

UNTERSUCHUNG VON
SUPRAMOLEKULAREN WECHSELWIRKUNGEN
AN SYSTEMEN DES
SUPER-BERLINER-BLAU TYP

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DES FACHBEREICHS CHEMIE
DER UNIVERSITÄT HAMBURG

vorgelegt von
Rolf Eckhardt
aus Hamburg

HAMBURG 2002

Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer danke ich für die gute und konstruktive Betreuung dieser Dissertation, sowie für die wissenschaftliche und darüber hinausführende, aufrichtige Mentorenschaft.

Auch danke ich Prof. Dr. R.K. Harris, P. Avalle, Frau Nicola A. und Herrn David C. Apperley von der University of Durham/England für die Messungen der Festkörper-NMR-Spektren und deren Diskussion, die die Aussagekraft der vorliegenden Arbeit in wesentlichen Teilen unterstrichen haben.

Prof. Dr. U. Behrens, Prof. Dr. J. Kopf, sowie P.D. Dr. F. Olbrich für ihre Unterstützung bei den Auswertungen der Einkristalldatensätze.

Außerdem bedanke ich mich recht herzlich bei Frau Sabine Samba und Frau Katrin Rechter für ihre Unterstützung bei präparativen sowie analytischen Arbeiten.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen des IAAC: Fr. I. Nevoigt (Röntgenservice); Fr. M. Heffter und Fr. B. Höpner (Raman- und UV/VIS-Service); Hrn. Dr. R. Lenk, Dr. F. Meyberg, Fr. H. Effinger und Fr. G. Graeske (Analytik); Frau U. Sazama (TG-DTA-Experimente); Hrn. T. Roth und Hrn. J. Köster (Glaswerkstatt); Hrn. H. Graeske (Lager AC); Herrn Dr. E.T.K. Haupt, Fr. U. Gralla, Fr. D. Loose, Hrn. Kühne und Fr. G. Eggers (NMR-Service).

Dr. T. Lankau und Dr. K. Kempe danke ich für die Durchführung der Mößbauer-Experimente.

Dr. B. Unrecht danke ich für seine Hilfe bei der Aufnahme des Massenspektrogramms. Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Fischer, sowie Dr. Eyck-M. Poll, Dr. Eric Siebel und Frau Dr. Annette Steudel danke ich für ihre weiterführenden und inspirierenden Diskussionen während allen Abschnitten dieser Arbeit. Dank auch an Dr. Marcus Rehbein und Hilka Hanika-Heidl für den guten fachlichen Austausch und Marcus darüber hinaus für seine Beiträge in Fragen der Computer Hard- und Software.

Im Laufe dieser Arbeit haben zahlreiche Praktikanten B-Teil-, Schwerpunkt- bzw. ISP-Praktika, sowie Lehrlinge in ihrem jeweiligen Ausbildungsabschnitt im AK Fischer verbracht und Teile der praktischen Arbeit für diese Dissertation durchgeführt. Ich möchte ihnen hiermit Danken! Namentlich sind es: Sandra Hirzberger, Melanie Junge, Asif Karim, Maike Möller und Felix Scheliga.

Meiner lieben Frau, Maresa Eckhardt, danke ich für ihre persönliche Unterstützung in allen Phasen der Arbeit.

Meinen Eltern, Roswitha und Klaus Eckhardt, danke ich ganz besonders für die großzügige Unterstützung während meines langjährigen Studiums.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis Februar 2002 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. R.D. Fischer angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. R.D. Fischer
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Kopf

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 25. März 2002

NIHIL AFFIRMO,
NIHILQUE AB NULLO CREDI VELIM,
NISI QUOD IPSI EVIDENS ET INVICTO RATIO PERSUADEBIT.

RENÉ DESCARTES^[1]

1	SUPER-BERLINERBLAU CHEMIE – EINE EINFÜHRUNG	1
1.1	<i>WAS MACHT BERLINERBLAU ZU SUPER-BERLINERBLAU?</i>	1
1.2	MODIFIZIERUNG DES ZENTRALATOMS DER CYANOMETALLATE	2
1.3	MODIFIZIERUNGEN DER SPACER	5
1.4	GÄSTE, TEMPLATE, STRUKTURDIRIGENTEN	6
1.4.1	<i>Gäste</i>	6
1.4.2	<i>Template</i>	7
1.4.3	<i>Strukturdirigenten</i>	7
2	MODIFIZIERUNGEN IM GITTER UND IHRE EXPERIMENTELLEN NACHWEISMETHODEN	8
2.1	MODIFIZIERUNGEN AM ZINN-SPACER.....	9
2.2	MODIFIZIERUNGEN DER CYANOMETALLAT-BAUSTEINE	12
2.3	ETABLIERTE, EXPERIMENTELLE NACHWEISMETHODEN ZUR STRUKTURBESTIMMUNG VON <i>SUPER-BERLINERBLAU-DERIVATEN</i>	13
2.3.1	<i>Die Infrarotspektroskopie</i>	14
2.3.2	<i>Die Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturaufklärung nach Rietveld.</i>	15
2.3.3	<i>Die Elementaranalyse</i>	15
2.3.4	<i>Die Festkörper-NMR-Spektroskopie</i>	16
2.3.5	<i>Die EXAFS-Untersuchung</i>	17
2.3.6	<i>Die thermische Analyse</i>	18
2.3.7	<i>Die Mößbauerspektroskopie</i>	18
2.3.8	<i>Bewertung der Untersuchungsmethoden</i>	19
2.3.9	<i>Die Einkristalldiffraktometrie</i>	19
2.4	ÜBER DIE GEWINNUNG VON EINKRISTALLEN	22
2.4.1	<i>Die Gas-Diffusions-Methode</i>	24
2.4.2	<i>Die Einfrier-Diffusions-Methode</i>	26
2.5	DISKUSSION	27
3	DIE HOMOLEPTISCHEN VERBINDUNGEN.....	28
3.1	DIE VERBINDUNG $[(\text{ME}_3\text{SN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (11)	30
3.2	DIE VERBINDUNG $[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (9)	36
3.3	DIE VERBINDUNG $[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (3).....	40
3.3.1	<i>Welche Funktion hat das Wasser im Kristallsystem?</i>	41
4	STRUKTURDIRIGIERENDE AGENZIEN.....	46
4.1	DIE AUSGANGSLAGE	47
4.2	DER VERSUCHSAUFBAU.....	48

4.3	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \frac{3}{2} \text{BPY} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (24), EIN SUPRAMOLEKULARES CHAMÄLEON	50
4.3.1	<i>IR-spektroskopische Untersuchungen</i>	57
4.3.2	<i>Thermische Untersuchungen</i>	58
4.3.3	<i>Diskussion</i>	60
4.4	DIE VERBINDUNG $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 4,4'\text{-BPY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (25): 4,4'-BIPYRIDIN ALS KONNEKTIVITÄTS-MULTIPLIKATOR	61
4.4.1	<i>Festkörper-NMR-Untersuchung der Kerne 119-Sn und 13-C</i>	64
4.4.2	<i>Ein Bildungsmechanismus über supramolekulare Zwischenstufen?</i>	66
4.4.3	<i>Thermische Analyse der Verbindungen 25 und 26</i>	67
4.4.4	<i>Bipyridin, Wasser und die Konnektivität</i>	68
4.5	CYANOFERRATE UNTER DEM EINFLUSS VON 4,4'-BIPYRIDIN	70
4.5.1	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (\text{bpy})]$ (22)	71
4.5.2	<i>Spektroskopische und XRD-Untersuchungen</i>	73
4.5.3	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$ (23)	78
4.5.4	<i>Das „nackte“ Me_3Sn^+-Ion</i>	80
4.6	$[(\text{NBU}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (28)	81
4.7	DISKUSSION	84
5	ZUSAMMENFASSUNG	91
6	SUMMARY	93
7	LISTE DER VERBINDUNGEN	95
8	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	96
9	EXPERIMENTELLER TEIL	97
9.1	VERWENDETE GERÄTE	97
9.1.1	<i>NMR-Messungen</i>	97
9.1.2	<i>Elementaranalytische Bestimmung</i>	98
9.1.3	<i>Thermische Analyse</i>	98
9.1.4	<i>Spektroskopische Messungen</i>	99
9.1.5	<i>Röntgendiffraktometrische Messungen</i>	99
9.2	DARSTELLUNG DER NICHT KÄUFLICHEN AUSGANGSPRODUKTE	100
9.2.1	<i>zum Kapitel Modifizierungen im Gitter</i>	100
9.2.2	<i>zum Kapitel homoleptische Verbindungen</i>	103
9.2.3	<i>zum Kapitel Strukturdirigierende Agenzien</i>	105

9.3	GEFAHRENHINWEISE.....	111
9.4	ENTSORGUNG	112
10	LITERATUR.....	113
11	ANHANG – KRISTALLDATENSÄTZE.....	118
11.1	$[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (3).....	118
11.2	$[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (9)	118
11.3	$[(\text{ME}_3\text{SN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (11)	119
11.4	$[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (4,4'\text{-BIPYRIDIN})]$ (22).....	120
11.5	$[(\text{ME}_3\text{SN})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-BIPYRIDIN})]$ (23).....	120
11.6	$[(\text{ME}_3\text{SN})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (4,4'\text{-BIPYRIDIN})]$ (24)	121
11.7	$[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-BIPYRIDIN})]$ (25).....	121
11.8	$[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \frac{1}{2} \text{PYRAZIN}]$ (26).....	122
11.9	$[(\text{ME}_3\text{SN})_2(\text{BU}_4\text{P})\text{Co}(\text{CN})_6]$ (28).....	122
11.10	$[(\text{ME}_3\text{SN})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{PYRIMIDIN}]$ (31)	123
12	PUBLIKATIONEN	124
12.1	VERÖFFENTLICHUNGEN	124
12.2	BEITRÄGE AUF WISSENSCHAFTLICHEN KONGRESSEN	124
13	CURRICULUM VITAE.....	126

1 Super-Berlinerblau Chemie – eine Einführung

Yünlü begann Anfang der 80er Jahre, Experimente mit Tris(cyclopentadienyl)-Uran(IV)-Verbindungen fortzusetzen [2]. Seine Zielsetzung war es, zu demonstrieren, dass es möglich ist, Organo-f-metallchemie auch in wässrigem Medium durchzuführen. Er konnte ebenso zeigen, dass man Cyanometallate mit Tris(cyclopentadienyl)-Uran(IV)-Kationen, aber besser noch mit Trimethylzinn-Kationen zu sogenannten *super*-Berlinerblau-Strukturen verknüpfen kann [3]. Pauling^[4] hatte nachgewiesen, dass in ähnlicher Weise wie Cp_3U^+ - bzw. Me_3Sn^+ -Ionen, Ag^+ -Kationen als verknüpfende Glieder fungieren können. Er prägte den Begriff des *super*-Berlinerblau. Zunächst war nicht klar, ob Yünlüs Systeme über Kanten und Ecken von Polyedern gebunden sind und - ähnlich dem Siliciumdioxid und dem Aluminiumoxid in Zeolithen - entsprechende Superkäfige ausbilden. Über den Analogschluß zu Pauling konnte jedoch von einem jeweils organylverbrückten mehrdimensionalen System ausgegangen werden.

1.1 Was macht Berlinerblau zu *super*-Berlinerblau?

Im Berlinerblau liegen abwechselnd Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen von Cyanid-Ionen verbrückt in einem nahezu ideal kubischen 3D-Netzwerk vor. Der Abstand zwischen zwei Eisenionen beträgt etwa 0,5 nm. Im *super*-Berlinerblau hingegen liegen zwischen den Metallionen *zwei* Cyanidionen, die von einem Spacer, wie oben beschrieben, zusammengehalten werden. Der Abstand zwischen den Metallionen erhöht sich durch diese zusätzliche Einheit auf ca. 1 nm. Bei einer Abstandsverdoppelung von einem „*super*“-System zu sprechen, mag auf den ersten Blick vielleicht übertrieben erscheinen, relativiert sich jedoch schnell, wenn man von einer Vernetzung der Metallzentren in alle Raumrichtungen ausgeht. Der theoretische Hohlraum, den man in einem Würfel von 8 Metallionen erhält, verachtfacht sich im Volumen, wenn man vom Berliner- auf das *super*-Berlinerblau-System übergeht. Mit einem Innenvolumen von ca. 1 nm^3 gelangt man zu Größenordnungen eines zeolithischen Superkäfigs, wie z.B. dem des Faujasits (siehe Abbildung 1.1).

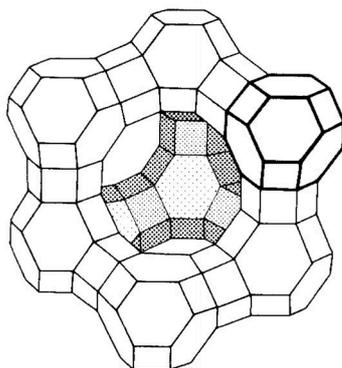


Abbildung 1.1: Das Faujasit, ein rein anorganischer Superkäfig^[5] ($\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2$) 10 Sodalith-Untereinheiten bauen über doppelte Sechsringe einen 3D-Käfig auf; der Innendurchmesser der Pore (12-Ring) beträgt etwa 900 pm^[54]

Seit Yünlüs Anfängen sind im Hamburger Arbeitskreis R.D. Fischer mit Diplom-, Doktor- und verschiedenen weiteren Forschungsarbeiten ca. 50 Mannjahre Forschung an oben genannten Systemen betrieben worden, eine Gelegenheit, die nunmehr als gesichert geltenden Ergebnisse an dieser Stelle zusammenzufassen.

Spätestens mit den ersten Kristallstrukturanalysen von Yünlüs Systemen wurde deutlich, dass es sich im Gegensatz zu Paulings Ag^+ -verknüpftem *super*-Berlinerblau nicht um mehrere sich gegenseitig durchdringende Netzwerke handelt^[6]. Das gab Grund zur Hoffnung, einen Prototyp von Hohlräumen zur Verfügung zu haben, welcher sich auf unterschiedlichste Weise funktionalisieren lässt. Die Stoßrichtungen der Forschung gingen dabei in mehrere Richtungen:

1.2 Modifizierung des Zentralatoms der Cyanometallate

Die zu verknüpfenden Einheiten können durch die Wahl eines entsprechenden Metallions linear (z.B. Au^{I}), quadratisch planar (z.B. $\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$)^{[7][8]}, tetraedrisch (z.B. $\text{Cu}^{\text{I}}, \text{Zn}^{\text{II}}$)^{[9][10]}, oktaedrisch (z.B. $\text{Fe}^{\text{II/III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Ir}^{\text{III}}$)^{[6][11][12]} oder quadratisch-antiprismatisch (z.B. $\text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$)^{[13][14]} koordiniert sein und entsprechend diesen geometrischen Vorgaben unterschiedliche Hohlräume generieren.

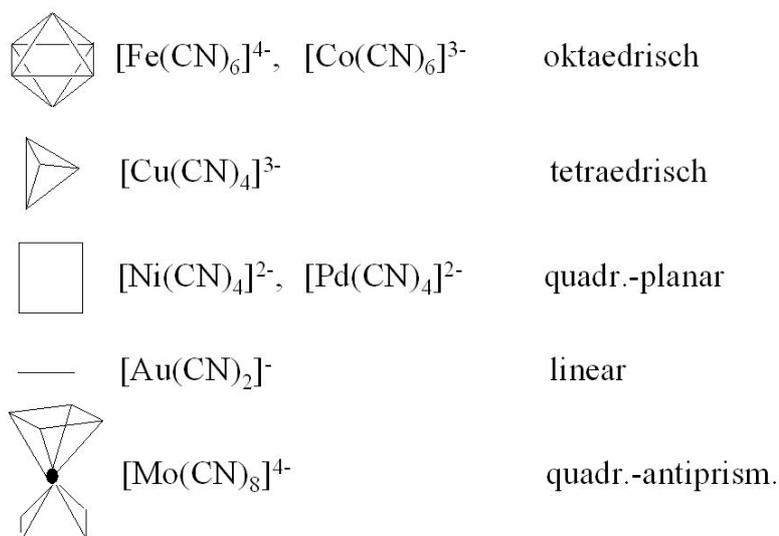
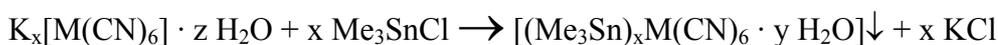


Abbildung 1.2: Verschiedene Cyanometallate geben eine Reihe von geometrischen Vorgaben zur Generierung unterschiedlichster Gittertypen

Die Verwendung unterschiedlicher Zentral-Metallionen führt selbstverständlich auch zu unterschiedlichen chemischen Reaktivitäten der Bausteine. Diese manifestieren sich in der Ladung der Netzwerke, in ihrem Redox-Verhalten sowie einfach in der unterschiedlichen Löslichkeit der resultierenden Koordinationspolymere.

Die unterschiedlichen Einflüsse der Bausteinladungen lassen sich am besten an den jeweils oktaedrisch koordinierten Hexacyanoferrat(II)- und Hexacyanocobaltat(III)-Ionen erläutern. Beide reagieren gemäß folgender Formel mit Trimethylzinn-Kationen in wässriger Lösung spontan zu Koordinationspolymeren.

Gleichung 1.1



(wenn $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$, dann $x = 3$; $y = z = 0$; wenn $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$, dann $x = y = 4$; $z = 2$)

Während sich beim Cobalt ein dreidimensional-vernetztes, ladungsneutrales Gitter ausbildet, da die drei möglichen Verknüpfungspunkte mit genau drei Trimethylzinn-Kationen vernetzt werden, bliebe bei der gleichen Reaktion bei gleicher Verknüpfung pro Formeleinheit eine negative Ladung übrig, wenn statt des Co(III)- ein Fe(II)-Ion im Zentrum der Oktaeder liegt (vgl. Abbildung 1.3). Da zum Ladungsausgleich am Fe(II)-

Ion ein zusätzliches Me_3Sn -Kation verbraucht wurde, blieb nun lange Zeit die Frage ungeklärt, ob sich ein "negatives" 3D-Netzwerk mit einem Me_3Sn^+ -Gast ausbildet, oder ob das vierte Me_3Sn -Kation ebenfalls an einem Cyanidstickstoff koordiniert ist und damit das Zustandekommen eines 3D-Netzwerks verhindert wird.

Bis zur Lösung dieser Strukturfrage mit Hilfe eines Einkristalls der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ durch Brimah^[15] war dieses Problem nur über indirekte Methoden wie die Beobachtung chemischer Abläufe bzw. spektroskopische Methoden zugänglich.

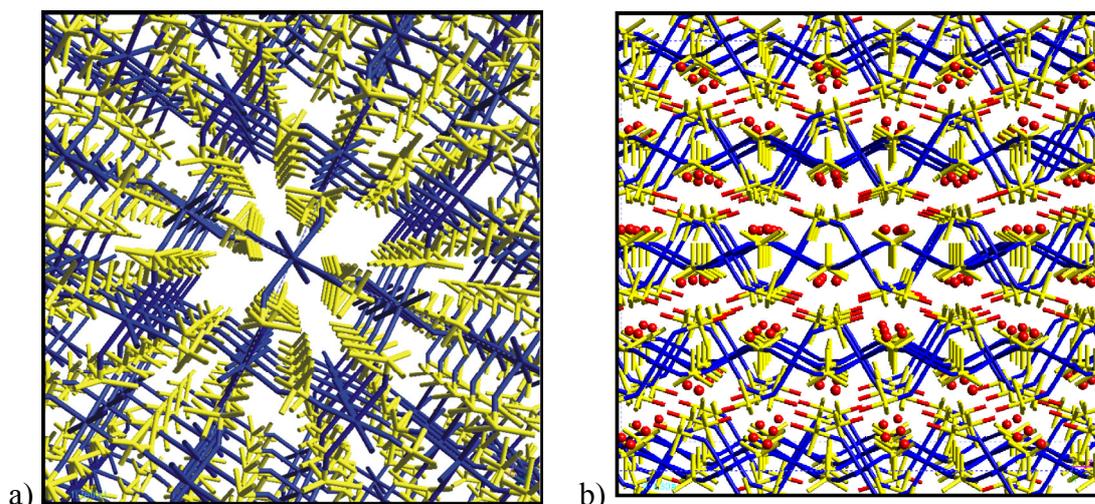


Abbildung 1.3: Der Einsatz von oktaedrischen Bausteinen kann in Abhängigkeit von der Ladung des Zentralmetallions vollkommen verschiedene Architekturen zur Folge haben: a) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6](4)$: Der Cyanocobaltat-Baustein (blau) wird vom Me_3Sn -Kation (gelb) 3D-vernetzt. [Blick entlang der Kanäle] b) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}](1)$: Der Cyanoferrat-Baustein bildet mit dem Me_3Sn -Kationen ein Schichtgitter aus. Der Zusammenhalt der Schichten wird über H-Brücken gewährleistet. (Sn-koordiniertes H_2O = rote Stäbe, „zeolithisches“ H_2O = rote Kugeln)

Mit dem Einsatz von Fe(III) statt Co(III) erhält man, bei Annahme eines analog verknüpften Gitters, ein Koordinationspolymer, dessen Metallzentrum sich schon unter mildesten Bedingungen zu Fe(II) reduzieren lässt^[16]. Das so negativierte Gitter kann man leicht mit einem entsprechend geeigneten Partner, der dabei oxidiert wird, beladen, d.h. die Hohlräume des Gitters werden von dieser oxidierten Spezies besetzt. Dieser Versuch konnte mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie Cobaltocen^[16], Pyrrol^[18] oder dem N,N'-Dimethyl-4,4'-Bipyridin⁺-Kation (Methylviologen⁺)^[19] reproduzierbar nachgewiesen werden.

Die unterschiedlichen Löslichkeiten der verschiedenen Koordinationspolymere machen sich an zwei Phänomenen bemerkbar. So gelingt es nur in Einzelfällen, sogenannte "legierte" Polymere darzustellen, in denen sich Cyanometallate unterschiedlicher Metallkerne abwechseln. Sowohl Yünlü^[3] als auch Rehbein^[20] konnte dies anhand ausführlicher Versuchsreihen feststellen. Legt man ein stöchiometrisches Verhältnis zweier Cyanometallate in Lösung vor und fällt diese mit Trimethylzinnchlorid, so erhält man meist das Gemisch zweier reiner Koordinationspolymere. (Eine wichtige Ausnahme stellt jedoch das System $[\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} // 3 \text{ Me}_3\text{Sn}^+$ dar.) Dieses zeigt sich zum Teil an den Röntgenpulver-Daten, an Anreicherungen der jeweils schwerer löslichen Komponente im Produktgemisch, sowie bei thermischen Untersuchungen.

Die signifikanten Unterschiede in den Löslichkeiten der Endprodukte führten zusätzlich dazu, dass zunächst nur Kristalle *relativ* leicht löslicher Produkte durch das langsame Eindampfen von Filtraten, die von Fällungsreaktionen übrigbehalten wurden, erhältlich und somit einer Einkristallstrukturanalyse zugänglich waren. Auf Grund dieser Tatsache konnten lange Zeit nur sporadisch Strukturen gelöst werden. Ein „flächendeckender“ Vergleich war nur über Analogschlüsse möglich. Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Methoden getestet, die die Gewinnung von Einkristallen zum Ziel hatten. So setzte schon Brimah organische Basen wie Dioxan^[21] oder Glykosylamid^[15] ein, um die Kristallisation zu verlangsamen. Dieses hatte aber stets zur Folge, dass, wenn sich Kristalle bildeten, die organischen Basen in der Regel mit in die Kristalle eingebaut wurden, und somit die Struktur des reinen Koordinationspolymers weiterhin im Verborgenen blieb. Im Kapitel "Die homoleptischen Verbindungen" wird dieses Thema anhand von repräsentativen Beispielen noch einmal aufgegriffen und mögliche Problemlösungen aufgezeigt.

Ein entscheidender Lösungsansatz war die Entwicklung neuer Kristallisationstechniken, die im Kapitel "Modifizierungen im Gitter" näher beschrieben werden.

1.3 Modifizierungen der Spacer

Benutzte Yünlü das Trimethylzinn-Kation zunächst nur als „Ersatz“ für sein eigentliches Untersuchungsobjekt Tricyclopentadienyl-Uran, so entwickelte sich dieser Baustein der neuartigen molekularen Gitter schnell zum Standardreagenz.

Die Ursache hierfür lag neben seinen günstigen chemischen Eigenschaften, wie seiner Luftstabilität und der guten Wasserlöslichkeit auch an der leichten Verfügbarkeit über den Chemikalienhandel. Wie das von Pauling eingesetzte Ag^+ hat auch das Me_3Sn^+ -Ion die Eigenschaft einer strikten Koordinationszahl zwei, so dass es im Gegensatz zu Übergangsmetall- und Lanthanoid-Ionen, die ebenfalls schwerlösliche Komplexe mit Cyanometallaten bilden, nur linear verbrückend wirken kann.

Durch den Platzbedarf der Methylgruppen wird zudem erschwert, dass sich ein Gitter ausbildet, in dem sich mehrere äquivalente Netzwerke durchdringen. Durch den Einsatz verschiedener Alkylreste am Zinn konnte eindrucksvoll gezeigt werden, wie der zunehmende Platzbedarf der Reste die ursprünglichen Gitter mehr und mehr verzerrt.^[3]

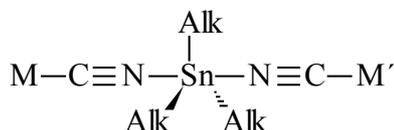


Abbildung 1.4: Schema einer Verbrückung zweier metallkoordinierter Cyanid-Liganden durch ein Trialkylzinn-Kation

Vor allem Siebel leistete auf diesem Gebiet Pionierarbeit^[22], aber auch von Jacobson und Mitarbeitern sind entsprechende Arbeiten bekannt^{[12][23][24]}. Durch den Einsatz von Trimethylblei-Ionen sowie „monomere“ bzw. propylen-verbrückte Dimethylzinn-Einheiten wurde versucht, die Strukturen der Polymere aufzuweiten, um eventuell zu noch grösseren Hohlräumen zu gelangen. Lombilla und Siebel gelang es, die Alkylzinngruppen mit heteroatomhaltigen Gruppen zu funktionalisieren, um einen „Anker“ in den Hohlräumen zu schaffen, an denen sich Gäste anknüpfen bzw. an denen selbst Reaktionen ablaufen können^[25].

1.4 Gäste, Template, Strukturdirigenten

Zur klaren Verständlichkeit dieses Abschnitts zunächst einige Definitionen:

1.4.1 Gäste

Unter „Gästen“ versteht man ganz allgemein Teilchen, die sich zwanglos in eine vorgegebene Wirtsmatrix einfügen. Die Matrix wird dabei im Idealfall gar nicht oder nur minimal verändert. Wie bereits im ersten Abschnitt dieses Kapitels erwähnt, war es anfangs ein dezidiertes Ziel, die Hohlräume in *super*-Berlinerblau-ähnlichen Koordinationspolymeren analog zu der sehr ausführlich erforschten Zeolithchemie zu nutzen. Durch die Einlagerung entsprechender Gäste sollten die Polymere zu Werkstoffen mit gezielt einstellbaren optischen, elektrischen oder katalytischen Eigenschaften werden. Die Versuche der Beladung der Hohlräume nahmen entsprechend früh einen erheblichen Stellenwert in der Erforschung dieser Stoffklasse ein. Eller^[26], Brandt^[27], Schwarz^[28], Nolte^[16] und auch Schütze^[29] waren auf der Suche nach funktionellen Wirt-Gast-Systemen. Wo es gelang, Wirt-Gastverbindungen strukturell aufzuklären, konnte jedoch immer auch eine Veränderung des ursprünglichen Gitters beobachtet werden.

Ein Kuriosum stellten Ergebnisse dar, die aus BET-Versuchen^a erhalten wurden. Mit dieser Methode lassen sich Innenvolumina von Festkörpern bestimmen. Hierbei wird ein Gas – in der Regel Stickstoff – in der Kälte auf die Probe gepresst und anschließend festgestellt, wieviel davon beim Erwärmen von diesem Feststoff wieder abgegeben wird.

Obwohl man ein theoretisches^b Innenvolumen von 1 nm^3 pro kristalliner Zelle errechnet hatte, gelang es nicht, diese Hohlräume mit einer auch nur annähernd äquivalenten Menge an Stickstoff-Molekülen zu beladen^c; und das, obwohl bereits Einlagerungen wesentlich grösserer Kationen wie z.B. Cobaltocenium, Tetrabutylammonium oder Methylviologen kristallographisch belegt worden waren. Ein Lösungsversuch dieses Dilemmas wird im Abschnitt "Strukturdirigierende Agenzien" versucht.

1.4.2 Template

Template - ein Terminus u.a. aus der Alumosilikat-Chemie - sind Teilchen - meist organische Moleküle - um die herum sich anorganische Matrices abscheiden sollen, und welche in der Regel in den resultierenden Feststoffen nach dem „Kalzinieren“ wohldefinierte Poren zurücklassen. Ein Templat wirkt vor allem über seinen Raumbedarf und damit über seine strukturelle Ausdehnung; die chemische Verknüpfung zur Überstruktur ist marginal und beschränkt sich auf Spezialfälle, in denen gezielt mit funktionalisierten Gruppen als Anker gearbeitet wird. Da sich durchweg alle *super-Berlinerblau*-Derivate auf Grund ihrer zu geringen thermischen Stabilität nicht für die Kalzination eignen, kam der Einsatz von Templaten im Sinne der Zeolithchemie nie in Betracht. Gleichwohl wurde aber ein nicht unerheblicher Einfluss klassischer "Template" auf die Strukturen der Koordinationspolymere beobachtet, allerdings nicht im strengen Sinne als Template, sondern eher als sogenannte *Strukturdirigenten*.

1.4.3 Strukturdirigenten

Strukturdirigenten sind Bausteine in supramolekularen Systemen, die in enger Wechselwirkung mit den übrigen strukturbildenden Teilchen stehen und deren Verknüpfung beeinflussen, ohne dass die äußere Form des Agens hierbei eine erkennbare Ordnung aufzeigen würde. Sie sind somit definitionsgemäß weiter gefasst, als die Template, aber enger als die Gäste.

^a BET = Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. [30]

^b ohne Berücksichtigung der Methylgruppen!

^c obgleich Ling sehr wohl die Einlagerung von NO_2 als N_2O_4 in die Gitter von **4** und **7** nachweisen konnte[31]

Als Supramoleküle bezeichnet man Überstrukturen, die sich aus der Zusammenlagerung verschiedener kleinerer Moleküle ergeben. Maßgeblich ist vor allem die Selbstorganisation der Teilchen, die über sogenannte schwache Wechselwirkungen wie koordinative, Wasserstoffbrücken- oder Van-der-Waals-Bindungen erfolgt. Die strukturbestimmende Wirkung über diese schwachen Wechselwirkung hat zur Folge, dass kleine Änderungen in der Reihenfolge des Einsatzes der Agenzien oder bei anderen äußeren Parametern zu signifikanten Unterschieden in der Wirkung dieser Dirigenten führen.

Siebel, Ibrahim, Soliman, Eller, Schwarz^{[32][33]} und Poll^[34] haben auf diesem Gebiet mit Tetraalkylammonium-Salzen sowie verschiedenen Bipyridinspezies erstaunliche Wirkungen auf die jeweils resultierenden Strukturen - zum Teil in Abhängigkeit von der Einsatzreihenfolge der Agenzien - aufgezeigt. Da es sich bei *super*-Berlinerblau-Derivaten durchweg um supramolekulare Systeme handelt, die per definitionem als selbstorganisierte Produkte auf Grund der Wechselwirkungen aller beteiligten Komponenten anzusehen sind, ist davon auszugehen, dass jedes Teilchen - also auch sogenannte "Gäste" - als wesentlicher Bestandteil eines Gesamtsystems zu betrachten ist.

Ein maßgeblicher Teil dieser Arbeit zeigt Beispiele, die den Schluss nahe legen, dass es sich bei Reaktionen mit oder in *super*-Berlinerblau-Derivaten immer um die Neueinstellung eines Gleichgewichts im Beisein eines neuen Bausteins handelt. Das Bild der funktionalisierbaren Matrix wird somit praktisch obsolet und muss vielmehr von dem Bild des *Gesamtsystems im Gleichgewicht* ersetzt werden, welches sich durch Verschiebung von Parametern neu ordnen oder modifizieren lässt.

2 Modifizierungen im Gitter und ihre experimentellen Nachweismethoden

Neben den Einlagerungsversuchen von Gästen in die supramolekularen Wirtsmatrices, die, wie zuvor beschrieben, zu nur schwer charakterisierbaren Verbindungen führten, wurden Versuche unternommen, die Gitterstrukturen selbst durch geeignete Eingriffe zu modifizieren bzw. auch zu funktionalisieren. Dem Experimentator stehen hierzu zwei denkbare Wege offen. Es gab bereits vielversprechende Experimente bei der gezielten chemischen Veränderung von Alkylzinnkationen, die über die Verknüpfungen von Cyano-Gruppen entscheidend am Aufbau der supramolekularen Architektur Teil haben.

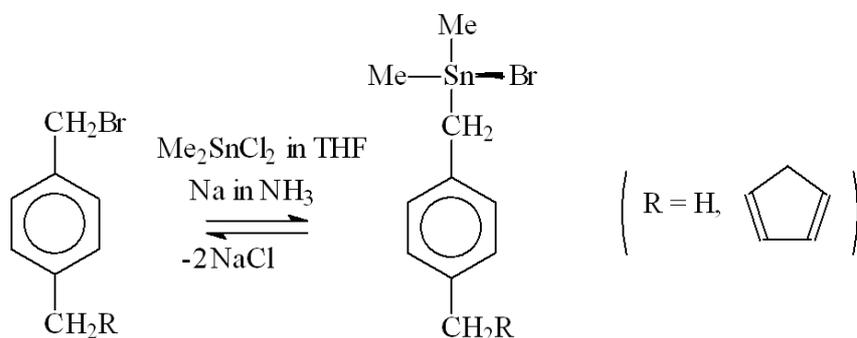
2.1 Modifizierungen am Zinn-Spacer

Schütze^[29] hat z.B. durch die Einführung einer Propylenkette zwischen zwei Dimethylzinn-Einheiten gezeigt, dass man neben den bis dahin üblichen einzähnigen Spacern durchaus auch zweizähnige darstellen und zur Fällung von Polymeren einsetzen kann. Lombilla und Siebel haben, aufbauend auf diesen Versuchen, Trialkylzinn-derivate dahingehend modifiziert, dass sie funktionale organische Gruppen am Zinn fixierten. Es gelang ihnen über die Zwischenstufe des äußerst reaktiven Dimethylzinnhydrids, organische Reste mit verschiedenen funktionellen Gruppen, wie z.B. Nitrilen, Alkoholen und Estern so fest an das Zinn zu binden, dass es eine Co-Fällung aus wässrigem Medium übersteht, ohne dabei hydrolysiert zu werden, und auch im Festkörper noch eindeutig identifizierbar ist. Sie konnten zeigen, dass die so funktionalisierten Zinnspacer durch Fällung mit geeigneten Cyanometallaten in den entstehenden Koordinationspolymeren immobilisiert sind und somit dem resultierenden Festkörper eine zuvor festgelegte Eigenschaft mitgegeben werden kann. An den im Idealfall in die Hohlräume der polymeren Strukturen hineinragenden organischen Gruppen sollte es nun möglich sein, gruppentypische chemische Umsetzungen an festen Phasen durchzuführen. Neben rein organischen Reaktionen sollten in den Hohlräumen Metallorganyle synthetisiert werden, die ihrerseits wieder als immobilisierte Katalysatoren für weitere chemische Umsetzungen gebraucht werden können.

Diese vielversprechenden Vorarbeiten führten zu einem Ansatz, in welchem versucht werden sollte, einen größeren organischen Liganden an einer Dimethylzinn-Einheit zu fixieren. Aus den Versuchen von Schütze, Siebel, Lombilla und Poll^[35] war bekannt, dass die Einschubreaktion eines Stannylens in eine bromorganische Verbindung der erfolgreichste Weg sein müsste.^[36]

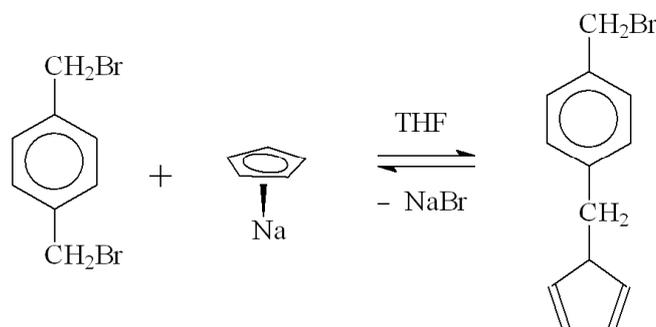
Im Verlauf der vorliegenden Arbeit gelang es in Zusammenarbeit mit E.-M. Poll, einen Benzylbromidrest über den oben beschriebenen Weg an ein Dimethylzinn-Fragment zu koppeln. Anders als von Siebel vorgeschlagen, war die gewählte Reaktionsführung nicht eine Umsetzung nach Grignard vom metallierten Phenyl ausgehend, sondern mit einem Benzylbromid in einer ammoniakalischen Natrium-Lösung unter Einwirkung von Dimethylstannyl.^[38] (siehe Gleichung 2.1)

Gleichung 2.1:



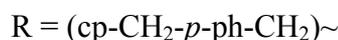
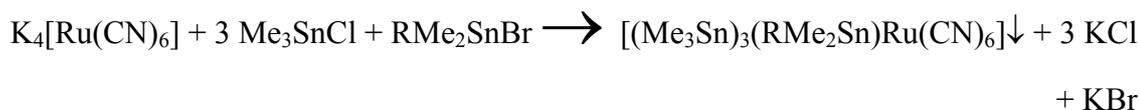
Durch eine zusätzliche chemische Modifizierung des Benzylbromids in der p-Stellung wurde nun versucht, auch größere „Ankermoleküle“ für später vorgesehene metallorganische Synthesen an fester Phase einzuführen (siehe Gleichung 2.2). Im Hinblick auf schon seit langem literaturbekannte und im großen technischen Maßstab eingesetzte homogene Katalysatoren für die Olefinpolymerisation auf Cyclopentadienyl-Metallat-Basis, wurde nun versucht, eine Cyclopentadienyleinheit am Benzylbromid zu fixieren.^[39]

Gleichung 2.2



Die Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von 44% in der Stannylierungsstufe, was etwa der aus der Literatur bekannten Erfahrung entspricht.^[37]

In Anbetracht des Ausfüllungsgrades der Hohlräume im Polymer wird das modifizierte Zinnorganyl in einer Verdünnung von 1:3 mit einem Überschuss an Trimethylzinnchlorid mit Hexacyanoruthenat als gitterbestimmendem Metallat zur Fällung gebracht (vgl. Gleichung 2.3). Nach 12-stündiger Reaktionsdauer wird ein gelbes Produkt erhalten, welches sowohl nach den IR-Ergebnissen, als auch anhand der Elementaranalysen sehr genau auf die Zielverbindung zutrifft, sich jedoch als vollkommen röntgenamorph erwies.

Gleichung 2.3

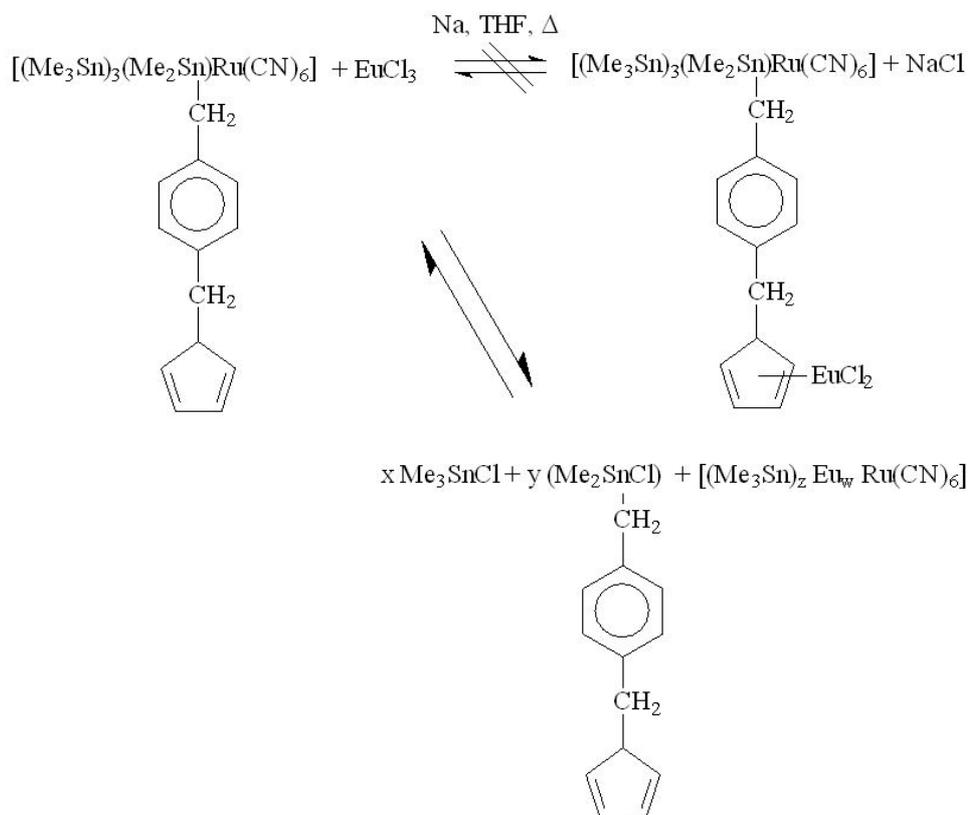
Die weitere Umsetzung dieses Produktes z.B. mit Tetrachlortitan oder verschiedenen Lanthanoidsalzen unter Bedingungen, die üblicherweise zu den Cyclopentadienyl-Komplexen führen^[40], ergibt in keinem Fall ein einheitliches Produkt. Bemerkenswert an diesen Versuchen ist, dass vor allem Lanthanoidionen in *größeren* Mengen in den Polymeren nachgewiesen wurden, als es ihrem stöchiometrisch berechneten Einsatz entsprach.

Dieses geht einher mit einem starken Rückgang des Zinnanteils im Polymer. Die Schlußfolgerung liegt nahe, dass die Lanthanoide in strikt sauerstofffreier Atmosphäre und aprotischen Lösemitteln in einer Festkörperreaktion einen Austausch mit den Cyanid-koordinierten Alkylzinn-Einheiten vollzogen haben. Ein Indiz dafür war schon vor Erhalt der Elementaranalyse ein sehr intensiver Geruch der Mutterlösungen nach Zinnorganyle. Für diese These spricht auch eine besondere Erhöhung der gemessenen Wellenzahlen der CN-Valenzschwingung im IR-Spektrum.

Die Ergebnisse widersprechen den Voraussagen von Siebel und Lombilla^[25], die eine ähnliche Austauschreaktion mit Bortrifluorid beobachtet hatten, welches planmäßig an einem Nitril-funktionalisierten Zinnorganyl andockte.

„Spannend“ sind diese Erkenntnisse nicht allein, weil eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass Lanthanoid-Verbindungen in der Lage sind, Zinnorganyle aus einer als sehr stabil angenommenen -N-Sn-N- Bindung zu vertreiben, sondern auch in Hinblick auf die prinzipiellen Bildungsmechanismen der Koordinationspolymere auf Basis von *super*-Berlinerblau.

Gleichung 2.4

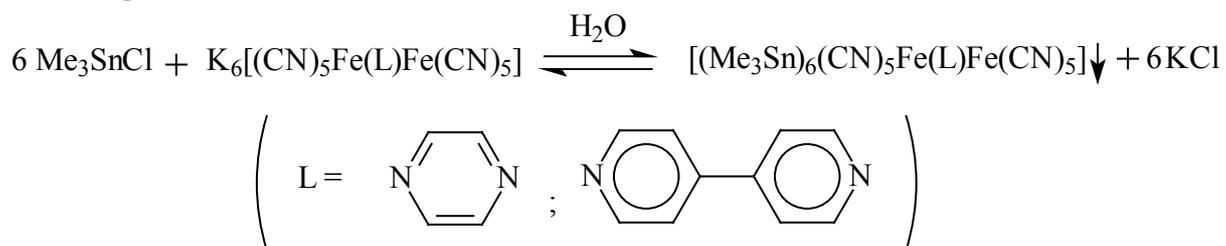


Die Angreifbarkeit der Sn-N-Bindung beschränkt sich keineswegs auf Lanthanoid-Ionen, wie das folgende Beispiel zeigt:

2.2 Modifizierungen der Cyanometallat-Bausteine

Neben der Modifizierung der Trialkylzinnspacer sind schon von Eller^[26], Tarhouni^[41] und Ibrahim^[42] auch Derivatisierungen am das Gitter aufbauenden Cyanometallat vorgenommen worden. Ausgegangen wurde hierbei von Aminopentacyanoferrat-Einheiten, in deren sechster Koordinationsstelle, eine anfangs vorhandene NH_3 -Einheit gegen aromatische N-Heterocyclen ersetzt worden war. Es wurden das Pyrazin und das 4,4'-Bipyridin eingesetzt, deren Gemeinsamkeit ist, dass sie zwei tertiäre N-Atome in para-Stellung zueinander besitzen. Die resultierenden Komplexe waren schon lange literaturbekannt^[43]. Neu war ihre Fällung mit Trimethylzinnchlorid aus wässriger Lösung (siehe Gleichung 2.5) als neuartige Koordinationspolymere mit Me_3Sn -Spacern.

Gleichung 2.5



Die jeweils tiefroten Polymere wiesen Eigenschaften auf, die sich sowohl von den Edukten als auch von bis dahin präparierten Wirt-Gast-Systemen mit den jeweiligen Heterocyclen als Gäste unterschieden. Nicht nur in der Farbe, sondern auch im Festkörper-NMR, Röntgenpulverdiffraktogramm und IR wurde deutlich, dass es sich um neue Produkte handeln musste. Auch die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung:



¹¹⁹Sn-Festkörper-NMR-Untersuchungen zufolge sollte hier mindestens ein Zinn-Atom *nicht verbrückend* zwischen zwei Cyanid-Stickstoffen koordiniert sein, was auf ein Stanna-Isonitril, wahrscheinlicher noch auf eine, wassertragende Trimethylzinneinheit am terminalen Cyanid-N-Atom schließen lässt.^[44] ^dZu welcher Struktur sich die eingesetzten Bausteine im Kristall-Gitter letztendlich zusammensetzen, blieb jedoch trotz verschiedener Versuche unbekannt.

Nach diesem Ausflug in zwei Problemstellungen bei der gezielten Abwandlung von kristallinen Netzwerken liegt es nahe, die zur Lösung der hier anfallenden Strukturprobleme zur Verfügung stehenden Methoden näher zu beschreiben und ihre Vor- und Nachteile gegeneinander abzuwägen.

2.3 Etablierte, experimentelle Nachweismethoden zur Strukturbestimmung von *super-Berlinerblau-Derivaten*

Ohne die Diskussion vorweg zu nehmen: Es gibt keine singuläre Methode, die alle strukturellen Fragen mit *einer* Messung beantworten kann; deshalb ist unbedingt zu überlegen, welche *Kombinationen* von etablierten Methoden zur Lösung der wichtigsten Fragen am aussichtsreichsten erscheinen sollten.

^d vergleiche auch Abschnitt 4.5.1 „ $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3/2 (\text{bpy})]$ (22)“

Eines der größten Probleme bei der strukturellen und mechanistischen Aufklärung der *super*-Berlinerblau-Chemie war, dass es keinen universell einsetzbaren Weg gab, Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu bekommen. Die Präparation dieser Kristalle war in der Vergangenheit eher sporadisch und extrem System-abhängig. Grundsätzlich kristallisieren Systeme mit größerem Löslichkeitsprodukt leichter, als solche mit kleinerem. So waren die ersten strukturell bekannten Koordinationspolymere Derivate des Tris(trimethylzinn)hexacyanocobaltats, welches nur aus relativ konzentrierten Lösungen seiner Edukte ausfällt. Ein Ansatz, auch von verwandten polymeren Systemen Kristalle zu erhalten, war, den Lösungen Substanzen zuzusetzen, die ihrerseits koordinative Bindungen zu den Zinnorganyleen aufbauen konnten, ohne mit diesen aus der Lösung ausgefällt zu werden. Es boten sich hier sauerstoffhaltige organische Verbindungen wie Dioxan, THF oder Ethylenglykol an, die mit ihren koordinativen Eigenschaften zwar ein spontanes Ausfallen des Koordinationspolymers verhinderten, wider Erwarten jedoch in der Regel mit eingebaut wurden.

Mit üblichen festkörperchemischen Analysemethoden ist es nur möglich, Teilaspekte einer Gesamtstruktur zu beleuchten. Im nun folgenden Abschnitt werden die wichtigsten zur Strukturaufklärung von Koordinationspolymeren des *super*-Berlinerblau-Typs angewandten Techniken vorgestellt und ihre spezielle Bedeutung skizziert.

2.3.1 Die Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie eignet sich hervorragend dazu, einzelne funktionelle Gruppen innerhalb einer Festkörperprobe nachzuweisen. Anhand der Verschiebung der CN-Valenzschwingungsfrequenz kann man beispielsweise Rückschlüsse auf die CN-Verbrückung, die Oxidationszahl des jeweiligen Zentralatoms sowie der lokalen Symmetrie einer $M(CN)_x$ -Einheit ziehen. Man erkennt ebenfalls die Methylpendel- sowie deren Valenzschwingungen beim Einbau von Trimethylzinneinheiten. Die Schwingungen, die man von eventuellen Gästen beobachtet, geben in der Regel wenig Aufschluss darüber, ob es sich um *eingelagerte* oder *angelagerte* Gäste handelt. Ein „Gast“, der sich relativ sicher mit dieser Methode nachweisen lässt, ist Wasser, das häufig in gebundener Form oder auch zeolitisch in *super*-Berlinerblau-Derivaten vorkommt^e.

^e Leider aber auch häufig im KBr, was eine mögliche Fehlerquelle darstellt.

2.3.2 Die Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturaufklärung nach Rietveld

Auch die Röntgenpulverdiffraktometrie, die sich als eine sehr zuverlässige Untersuchungsmethode für kristalline Pulver herausgestellt hat, hat ihre Grenzen. Abgesehen vom Erkennen ideal kubischer, hexagonaler etc. Gitter, die in unserer Chemie praktisch nicht vorkommen, läßt diese Methode keine direkte Aussage über die Anordnung der Moleküle in den supramolekularen Strukturen zu. Ansätze von Poll, Pulverproben mit Hilfe einer Rietveld-Rechnung strukturell zu lösen, scheiterten, da es dem verwendeten Programm nicht möglich war Leichtatome, wie Kohlenstoff oder Stickstoff, zwischen den Gitterpunkten der Schweratome zu lokalisieren. Es stand kein Diffraktometer zur Verfügung, das Diffraktogramme in genügender Auflösung aufnehmen konnte. Dieser gerätebedingt mangelhafte Datensatz machte eine Fixierung der Rahmenparameter unmöglich.

Die Methode ist hingegen hervorragend dazu geeignet, die strukturelle Identität zweier Verbindungen zu ermitteln bzw. auszuschließen. Röntgenpulverdiffraktogramme lassen sich wie Fingerabdrücke miteinander vergleichen und geben somit sehr schnell und zuverlässig Auskunft, ob es sich bei zwei Proben um isostrukturelle Feststoffe handelt, ohne zunächst Aufschluss über die absolute Struktur zu erhalten. Da die Diffraktogramme ausschließlich im Reflexionsverfahren aufgenommen wurden, liegt eine mögliche Fehlerquelle dieser Methode in der Probenvorbereitung: So sind anfangs durch Fehler beim Homogenisieren und Auftragen der Proben auf den Probenträger immer wieder Ungleichheiten von eigentlich isostrukturellen Proben verursacht worden, da z.B. eine bestimmte Vorzugsrichtung der entsprechenden Kristallite gefunden wurde. Gründliches Homogenisieren und gleichmäßiges Auftragen des Pulvers auf den Probenträger ist die *Achillesferse* dieser Methode und muss unbedingt sorgfältig geschehen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden!

2.3.3 Die Elementaranalyse

Die Elementaranalyse kann im Idealfall die vermutete Summenformel einer Verbindung untermauern oder in Frage stellen. Sie ist ein unverzichtbarer Beleg zur Abrundung scheinbar schon gesicherter Ergebnisse, jedoch keine Quelle struktureller Informationen. Die Sauerstoff-Analyse ist demgegenüber – neben der MS-unterstützten

Thermogravimetrie - häufig der einzig verlässliche^f Nachweis von Wasser in den Koordinationspolymeren.

2.3.4 Die Festkörper-NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-Studien von Proben des *super*-Berlinerblau-Typs unter Anwendung der Kreuzpolarisation (CP), sowie der Rotation der Probe im Magischen Winkel (MAS), lässt mehr Erkenntnis gewinnen, als die Information der puren Anwesenheit bestimmter funktioneller Gruppen. Sie ist zudem die hier einzig *mögliche* NMR-gestützte Untersuchungsmethode, da eine Auflösung der Polymere immer mit einer Zerstörung der zu erforschenden Strukturen einher geht.

Mit der Betrachtung der Kerne ^{119}Sn und ^{15}N hat man direkten Einblick auf die Verknüpfungspunkte der supramolekularen Struktur. Anhand der Anzahl und der chemischen Verschiebung der beobachteten Signale kann leicht geschlossen werden, ob es sich bei den Koordinationspolymeren um ein-, zwei- oder dreidimensionale Verknüpfungen handelt. Eine O-Sn-O Brücke ist leicht von einer N-Sn-N oder gar N-Sn-O Überbrückung zu unterscheiden (vgl. Abschnitt 4.4.1, S.63). Das hat signifikante Auswirkungen auf die Gesamtarchitektur des Gitters. Untersuchungen des Kerns ^{13}C unter variablen Messtemperaturen lassen eine erhebliche Beweglichkeit der Gitterbausteine im Festkörper erkennen. So konnte früh nachgewiesen werden, dass es sich bei einer N-Sn-N Brücke durchaus nicht um eine starre Achse handelt. Die Rotation der Methylgruppen um das Zinnatom lässt sich verbindungsabhängig erst bei einer Temperatur von -20 bis -60°C „einfrieren“^{[16] [22][26]}. Die Kreuzpolarisation (CP) macht es zudem möglich, die Integrale der Signale miteinander zu vergleichen und somit relative Anteile der Gruppen zu bestimmen. Dies ist eine Option, die bei der Messung im gelösten Zustand wenn überhaupt, dann nur unter erheblichem Aufwand zu erreichen ist, da man hier an eine physikalische Grenze stößt: die langsame Relaxationszeit des Spins des Kohlenstoffkerns nach dem 90° -Puls im Magnetfeld des NMR-Gerätes. Die Methode ist selbst bei Vorliegen von Einkristallen einer Verbindung interessant, da ihr Erkenntnisgewinn noch über die reine Bestimmung der Struktur hinausgeht. So konnten Fehler bei der Einkristallstrukturanalyse wie z.B. das Nichterkennen einer polymeren Überstruktur oder das Rechnen in einer falschen Raumgruppe durch Unstimmigkeiten, die sich mit den Festkörper-NMR-Befunden ergaben,

^f H_2O kann zwar auch mit der IR-Spektroskopie (s.o.) gut nachgewiesen werden, hier kam es in der Vergangenheit häufig zu Fehlinterpretationen auf Grund mangelhaft getrocknetem KBr.

geklärt werden^g. Die physikalischen Grenzen des CP-MAS-NMR liegen z.Zt. noch bei der Vermessung paramagnetischer Proben, da durch die Wechselwirkungen der Magnetfelder miteinander teilweise erhebliche Peakverbreiterungen beobachtet werden.^[45]

2.3.5 Die EXAFS-Untersuchung

Die EXAFS^h-Technik hat sich in den letzten Jahren, Dank mehrerer Messtermine am Strahl X des HASYLAB am Deutschen Elektronen Synkrotron (DESY), als aussage-reiche Methode zur Untersuchung unserer supramolekularen Festkörper bewährt. Bei dieser Technik werden mittels Synchrotronstrahlung spezifischer Energie kernnahe Elektronen aus den Atomhüllen der gitteraufbauenden Schweratome angeregt bzw. emittiert. Die so entstehenden „Lücken“ werden von anderen Elektronen der Atomhülle aufgefüllt. Hierbei wird Röntgenstrahlung emittiert, wobei Interferenz zwischen der absorbierten und der z.T. an Nachbaratomen reflektierten, emittierten Strahlung zustande kommt. Aus der Art der dadurch erzeugten Streustrahlung, die sich in der Oszillation der aufgenommenen Signalflanke widerspiegelt, lassen sich Erkenntnisse auf die chemische Umgebung des beobachteten Atoms ziehen. Vor allem Informationen über die Zahl und die Entfernung benachbarter Atome lassen sich so erhalten. Auf Grund der sehr komplizierten Auswertung ist es allerdings notwendig, dem Auswertungsprogramm bestimmte Parameter für die erwartete Struktur vorzugeben, d.h. um überhaupt ein chemisch sinnvolles Ergebnis zu erhalten ist es unabdingbar, schon gewisse gesicherte Vorstellungen von einer möglichen Struktur zu haben. Es ist geradezu essenziell, dass Daten aus Einkristallstrukturanalysen ähnlicher Verbindungen vorliegen, um eine reale Chance mit der richtigen Auswahl der Lösungsparameter zu haben. Aus diesem Grund, sowie angesichts des erheblichen technischen Aufwands eignet sich EXAFS sicher nicht für Routinevermessungen von Pulverproben, es bildet jedoch eine hilfreiche und somit unverzichtbare Methode zur Bestimmung von Proben, die beispielsweise durch thermische Zersetzung strukturbekannter Koordinationspolymere erzeugt worden sind.(vgl. Rehbein^[20])

^g vergleiche auch Kapitel 3.1 Seite 30; das Problem mit der Verbindung [n-But₄N{(Me₃Sn)₂OH}{Ni(CN)₄}]₂

^h EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure

2.3.6 Die thermische Analyse

Die thermische Analyse in Verbindung mit einer massenspektroskopischen Untersuchung der flüchtigen Zersetzungsprodukte liefert einen sehr genauen Hinweis auf die thermische Stabilität der beobachteten Verbindungen und darüber hinaus über die Reihenfolge der abgehenden Molekülfragmente bei bestimmten Temperaturen. Hierüber lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsstärken jener Teile in der Gesamtstruktur ziehen. Der Einsatz der thermischen Analyse zur Bestimmung der Zersetzungsstufen der *super*-Berlinerblau-Derivate hat die früheren Untersuchungen, die mittels eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes und augenscheinlicher Bestimmung des Zersetzungspunktes durchgeführt wurden, vollständig ersetzt. Wie M. Rehbein an mehreren Verbindungen nachwies, musste die thermische Stabilität der allermeisten bis dahin untersuchten Proben teilweise stark nach unten korrigiert werden.^{[46][47]}

2.3.7 Die Mößbauerspektroskopie

Eine vergleichsweise sehr spezielle Methode der durchgeführten Festkörperuntersuchungen stellt die Mößbauerspektroskopie dar. Da im vorliegenden Fall ausschließlich eine Betrachtung der Kerne 57-Eisen und 119-Zinn möglich ist, sind bei Anwendung dieser Methode nur sehr eng umrissene Fragestellungen angebar. Eisen liegt in den zu untersuchenden Polymeren insgesamt nur mit etwa 6 Gewichtsprozenten vor, das Eisen-Isotop 57 nur mit 2% im natürlichen Eisen. In den Koordinationspolymeren liegt das Eisen zudem noch neben einem Zinnanteil von etwa 40% vor, welches zu einer starken Abschirmung der hier eingesetzten γ -Strahlung führt. Dieser Umstand macht es notwendig, mit sehr teuren, an 57-Fe angereichertem Koordinationspolymer zu arbeiten. Gerade für die Erforschung thermischer Prozesse, die nur zu pulverförmigen, häufig amorphen Proben führten, ist die Mößbauer-Methode ein denkbare Hilfsmittel, um Koordinationszahlen an den Metall-Kernen eindeutig nachzuweisen und somit Musterverbindungen hinreichend zu charakterisieren. Obgleich der Nutzen dieser Methode erkannt worden ist, und auch Proben mit 57-Fe-Anreicherung hergestellt werden konnten, liegen z.Z. auf Grund nicht endgültig geklärt technischer Fragen bei der Etablierung noch keine verwertbaren Befunde mit dieser Untersuchungsmethode vor. Im Arbeitskreis R.K. Harris laufen derzeit weiterführende Versuche hierzu.^[49]

2.3.8 Bewertung der Untersuchungsmethoden

Mit der Gesamtheit der oben genannten Methoden ist es möglich, sich ein relativ gutes Bild vom strukturellen Aufbau eines Koordinationspolymers zu machen. Für einfache Systeme, die sich aus zwei, maximal drei verschiedenen Bausteinen zusammensetzen, ist die wahrscheinliche Struktur der resultierenden Verbindung oft ableitbar. Kommen jedoch weitere strukturaktive Bestandteile wie z.B. Tetraalkylammoniumionen oder organische Basen wie Bipyridin oder Pyrazin mit ins Spiel, ist die neue Struktur vollkommen offen. Auch aus den vermeintlich vorgegebenen Formen der eingesetzten Cyanometallate lässt sich nur in Ausnahmefällen auf die Struktur des Koordinationspolymers übertragen. So kann das Hexacyanoferrat-Anion nach der Fällung mit dem Trimethylzinn-Kation in Abhängigkeit von der Ladung des Eisens und der Anwesenheit anderer „strukturaktiver“ Substanzen von dreidimensional vernetzt, über Schicht- bis hin zur Strangstruktur in nahezu jedem Gittertyp gefunden werden.

Doch: Was ist „strukturaktiv“? Wie muss ein reaktives Teilchen beschaffen sein, um eine Kristallstruktur nachhaltig zu beeinflussen?

Schwarz, Eller und Brimah haben nachgewiesen, dass bestimmte „Gäste“ in Koordinationspolymere eingelagert werden können. Poll^[50] und Siebel^[22] hatten erste Hinweise dafür, dass die gleichen Gäste mit den gleichen Cyanometallaten durchaus verschiedene Kristallgitter bilden und zwar ganz offensichtlich in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen.

Die sich zwangsläufig aufdrängende Fragestellung war nun:

Wie genau müssen die schwachen Wechselwirkungen, die ordnende Kraft der supra-molekularen Chemie, wirken, um ein definiertes Gitter entstehen zu lassen und wie kann diese Ordnung gezielt gesteuert werden?

Eine Vertiefung dieser Problemstellungen mit möglichen Lösungsvorschlägen ist im Kapitel 4 „Strukturdirigierende Agenzien“ gegeben.

2.3.9 Die Einkristalldiffraktometrie

Neben allen oben genannten Untersuchungsmethoden muss es möglich sein, von einer Vielzahl von Struktursystemen flächendeckend - und nicht wie bislang sporadisch - Kristalle zu erhalten, um diese im direkten Vergleich miteinander zu bewerten und die Bindungsmechanismen zu untersuchen.

So wie ein optisches Gitter das sichtbare Licht, kann ein Kristallgitter Röntgenstrahlung beugen. Das von Laue 1912 erstmals entdeckte Phänomen beruht auf der Wellennatur der Röntgenstrahlung und deren Eigenschaft, mit Bereichen von periodisch wechselnder

Elektronendichte unterschiedlich wechselwirken zu können^[48]. Die Bindungen der Atome untereinander spannen ein Gitter auf, welches bei Bestrahlung mit monochromatischer Röntgenstrahlung Interferenzmuster erzeugt. In beiden Fällen gilt die Braggsche-Gleichung, auf deren Grundlage es möglich ist, aus dem entstehenden Interferenzmuster das Gitter des Kristalls zurückzurechnen.

Braggsche Gleichung:
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\vartheta$$

(n = Ordnung des Reflexes; λ = Wellenlänge; d = Netzebenenabstand;
 ϑ = Beugungswinkel)^[48]

Unterstützt wird diese Zurückrechnung der Interferenzmuster auf die Kristallstruktur heute von sehr leistungsfähigen Strukturanalyse- sowie Visualisierungsprogrammen. Im vorliegenden Fall wurden die Programme SHELXTL (für Windows) und Cerius² verwendet. Die Anwendung von Cerius² auf alte Datensätze führte zum Teil zu kompletten Neubewertungen von vermeintlich strukturbekanntem Verbindungen.

2.3.9.1 Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (1,4'\text{-Dioxan})]$ (**33**)

Ein Beispiel hierfür bildet das schon von Brimah dargestellte $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (1,4'\text{-Dioxan})]$ (**33**), von dem auch bereits eine Strukturanalyse veröffentlicht worden ist.^[21] Brimah erkannte in **33** ein Schichtsystem, bei dem die Dioxan-Moleküle von aus der Schicht oben und unten herausragenden, hydratisierten Me_3Sn^+ -Einheiten innerhalb der Schicht fixiert werden (vgl. Abbildung 2.1). Das Dioxan-Molekül liegt dabei tatsächlich in den Hohlräumen einer mittleren Schicht und wird von H_2O -Molekülen, die jeweils von terminalen Trimethylzinn-Einheiten der darüber- und darunterliegenden Schicht koordiniert sind, festgehalten (vgl. auch Abbildung 2.3 und Abbildung 2.1). Über diese H_2O -koordinierten Dioxane werden die Schichten also zu 3-dimensionalen Strukturen vernetzt, so dass ein System von zwei sich durchdringenden, äquivalenten Gittern entsteht. In den Abschnitten 3.3.1 sowie 4.3 werden Systeme vorgestellt, die ebenfalls als vernetzte Schichtgitter angesehen werden können.

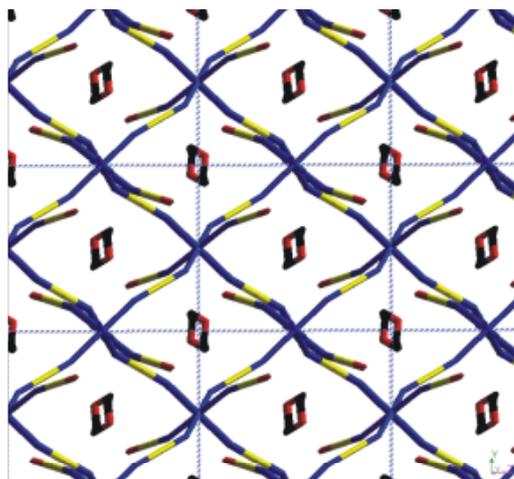


Abbildung 2.1: Sicht auf eine Schicht des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Dioxan} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (33); die hydratisierten Me_3Sn -Einheiten erkannte man zunächst mit Dioxanmolekülen der gleichen Schicht verknüpft; zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Methylgruppen an den Me_3Sn^+ verzichtet

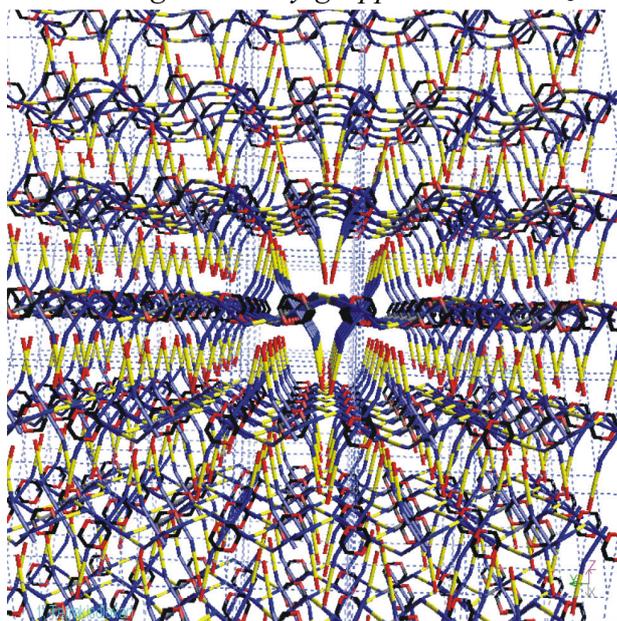


Abbildung 2.2: Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 1,4\text{-Dioxan}]$ (33): Das jeweils in einer Schicht liegende Dioxan-Molekül wird hingegen über Wasserstoffbrücken von der darüber- und der darunterliegenden Schicht fixiert (siehe auch Abbildung 2.3); zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Methylgruppen der Me_3Sn -Einheiten in der Darstellung weggelassen

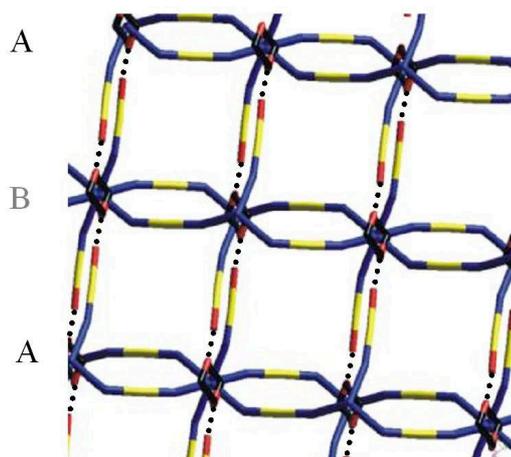


Abbildung 2.3: Die vergrößerte Ansicht des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Dioxan} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (33) verdeutlicht, dass je zwei übernächste Schichten durch eine $-\text{CN}-\text{Sn}(\text{Me}_3)\text{O}(\text{H})-\text{H} \cdots \text{Dioxan} \cdots \text{H}-\text{O}(\text{H})\text{Sn}(\text{Me}_3)\text{NC}$ -Brücke miteinander verknüpft sind; analog den *bpy*-Molekülen in 24 (vgl. 4.3, S.50) liegen die Dioxan-Moleküle, welche die Schichten A verknüpfen in der Ebene der Schicht B; die $\text{SnOH}-\text{H} \cdots \text{O}(\text{Dioxan})$ -Brücken werden von gepunkteten Linien symbolisiert; projektionsbedingt sind die Dioxan-Moleküle vor bzw. hinter der Papierebene angeordnet, so dass der falsche Eindruck der Dioxanring würde sich um das Zentralatom schlingen; zur besseren Übersicht wurde wiederum auf die Darstellung der Methylgruppen an den Me_3Sn^+ -Ionen verzichtet

2.4 Über die Gewinnung von Einkristallen

Die Kunst der Kristallisation ist es, einen spontan ablaufenden schnellen Prozess so weit zu verlangsamen, dass statt eines mikrokristallinen Pulvers ein auch makroskopisch handhabbarer, möglichst idealer Einkristall entsteht, der zur röntgenographischen Vermessung geeignet ist. Hierbei gibt es mehrere Konzepte, deren Vor- und Nachteile an dieser Stelle kurz erläutert werden sollen.

Die einfachste Methode, einen Kristall zu erhalten ist, nach einer durchgeführten Fällung das Filtrat vom Niederschlag abzutrennen, es separat hinzustellen und zu warten, bis sich aus dieser gesättigten Lösung weiteres polymeres Material in Form von Kristallen ausscheidet. Dies setzt voraus, dass nach der Fällung der Hauptmenge des Produktes nennenswerte Eduktmengen in Lösung verblieben sind. Bei den allermeisten Systemen des *super*-Berlinerblau-Typs ist das nicht der Fall, da die entstehenden Koordinationspolymere ein ausgesprochen kleines Löslichkeitsprodukt besitzen. Zudem muss bei längerem Stehen der Trimethylzinn-haltigen Lösung davon ausgegangen

werden, dass dieses quantitativ aus der wässrigen Lösung heraus „verdampft“ ist und somit nicht mehr zur Bildung eines kristallinen Produktes zur Verfügung steht.

Mittels gezielter massenspektrometrischer Untersuchungen des Gasraums über einer wässrigen Trimethylzinnchlorid-Lösung konnte im Rahmen dieser Arbeit eindeutig nachgewiesen werden, dass Trimethylzinnchlorid tatsächlich daraus verdampfen kann. Die ebenfalls denkbare, auch sehr flüchtige Erscheinungsform Trimethylzinn-hydroxid konnte auf diesem Wege eindeutig ausgeschlossen werden, da diese Verbindung zu ihrer Bildung wahrscheinlich ein besonders basisches Medium benötigt.

Der Versuch lief wie folgt ab: Eine konzentrierte wässrige Me_3SnCl -Lösung wurde so mit einem dazu geeigneten Massenspektrometer kombiniert, dass eine Probe aus dem Gasraum über der Lösung mit einem hohen Vakuum abgesaugt wurde. Zur Identifizierung der wichtigsten Signalgruppen des resultierenden Spektrums halfen die natürlichen Isotopenverteilungen von Sn und Cl. Es ließen sich neben dem Molekülpeak eindeutig die Fragmente MeSn^+ , Me_2Sn^+ , Me_3Sn^+ , MeSnCl^+ und Me_2SnCl^+ nachweisen. Die Massenzuwächse zwischen den Fragmenten waren immer genau 15 (Me) bzw. 35/37 (Cl). Beim Auftreten der Massendifferenz 16 (OH) hätte es zu einer Überlagerung der Fragmente kommen müssen, die sich in einer Verschiebung des ansonsten sehr scharf abgebildeten Isotopenverhältnisses der Sn-Isotope widergespiegelt hätte. Somit konnte das Vorliegen von Me_3SnOH in der Gasphase ausgeschlossen werden.

Ein Konzept, auch schwerlösliche Koordinationspolymere in kristalliner Form zu erhalten, ist die bereits oben angedeutete Zugabe einer „Kristallisationsbremse“ zu einem Ansatz, aus dem ohne diese Zugabe spontan ein mikrokristallines Polymer ausfallen würde. Diese „Kristallisationsbremsen“ wirken derart, dass sie eine starke koordinative Bindung mit dem eingesetzten Trimethylzinn-Kation eingehen, ohne allerdings mit diesem aus der Lösung auszufallen.^[15] Es entsteht so in einer Konkurrenz-situation zwischen dem Cyanometallat und dem koordinierenden Agens ein Gleichgewicht, das nur zur Seite der polymeren Produkte verschoben werden kann, wenn diese aus der Lösung auskristallisieren.

Typische „Kristallisationsbremsen“ in der *super*-Berlinerblau-Chemie sind 1,4-Dioxan und Ethylenglykol, aber auch Kryptanden^[15]. Brimah gelang es, auf diese Weise eine Reihe von Kristallen zu erhalten, die jedoch alle den „Makel“ aufwiesen, dass sie nicht mehr das ursprünglich gesuchte „homoleptische“ Polymer bildeten, sondern Derivate von diesen in Form von Wirt-Gast-Verbindungen. Es hatte sich letztlich auch im

Kristallisationsprozess ein neues supramolekulares Gleichgewicht der Bausteine eingestellt.

Erste Versuche, die vor allem von Poll^[50] unternommen wurden, waren, die Komponenten einer Co-Fällung in einer Glasröhre durch permeable Schichten aus Agarose-Gel zu trennen, um das Ineinanderlaufen der Phasen zu verlangsamen. Er erhielt durchaus Kristalle, deren Isolierung aus der Agarose sich jedoch als nicht praktikabel erwies.

Aus der oben schon angesprochenen, prinzipiell seit langem bekannten Stoffeigenschaft des Trimethylzinnchlorids, leicht zu verdampfen, wurde nun im Rahmen dieser Arbeit eine effiziente Kristallisationsmethode entwickelt, die neben der einfachen Kristallisation ganzer bisher strukturell ungelöster Familien des *super*-Berlinerblau auch eine präparative Alternative zu den bislang üblichen Darstellungsmethoden dieser Verbindungen darstellte.

2.4.1 Die Gas-Diffusions-Methode

Jedem, der schon einmal mit Trimethylzinnchlorid gearbeitet hat, ist sicherlich der äusserst charakteristische und intensive Geruch dieser Verbindung vertraut. Auf Grund seiner Giftigkeit¹ ist es von entscheidender Bedeutung zu wissen, dass (parallel zum Geruch) auch ein beachtlicher Stofftransport des Trimethylzinnchlorid über den Gasraum erfolgt. Ein paar verschüttete Krümel dieser Substanz im Abzug sind nach kurzer Zeit verschwunden - wegsublimiert. Versuche in geschlossenen Gefäßen zeigen, dass es möglich ist, eine präparativ relevante Menge Trimethylzinnchlorid nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei 0°C - dort selbstverständlich mit entsprechender Verzögerung - zu verdampfen. Das Experiment zeigte, dass eine im Gasraum platzierte Lösung von Cyanometallaten so weit mit Trimethylzinnchlorid angereichert werden kann, dass Kristalle des Koordinationspolymers in großer Menge gewinnbar werden können. Die Stofftransportmechanismen verlaufen zunächst streng diffusionskontrolliert gemäß den Fick'schen Gesetzen.

1. Fick'sches Gesetz:

$$D = B \cdot k \cdot T$$

(D = Teilchenstromdichte; B = Proportionalitätskonstante „Beweglichkeit des Teilchens“ [$1/B = 6\pi\eta R$ (abgeleitet von Stokesschen Reibungsgesetz: R = Radius einer

¹ siehe Kapitel 9.3 Gefahrenhinweise

makroskopischen Kugel in einer Flüssigkeit; η = Viskosität der Flüssigkeit)]; $k \cdot T$ = Abhängigkeit von Medium und Temperatur [SI-Einheit = m^2/s)]^[48]

Treffen nun die ersten Me_3SnCl -Moleküle auf die Cyanometallat-Lösung, so lösen sie sich in dieser auf^j und beginnen, sich mit den anwesenden Komponenten zu supra-molekularen Strukturen zu ordnen. Auf diese Weise wird das Löslichkeitsprodukt des Koordinationspolymers nur sehr langsam überschritten. Es kristallisiert besonders regelmäßig aus.^[51] Über der Lösung entsteht somit ein Konzentrationsgradient des gasförmigen Me_3SnCl , der zur weiteren Verdampfung kristallinen Me_3SnCl s führt. Durch Variation der Temperatur, der Größe des Gasraums, sowie auch durch Auflösen von Me_3SnCl in Wasser hat man experimentelle Parameter, die Kristallisation weiter zu verlangsamen, um zu noch gleichmäßiger wachsenden Kristallen zu gelangen.

Als standardisierte Apparatur hat sich folgender Aufbau bewährt (siehe Abbildung 2.4): In ein dicht schließendes 500 ml Schraubdeckelglas werden kleine Gefäße mit halb-konzentrierten Cyanometallat-Lösungen und mit gegebenenfalls ebenso darin gelösten einzulagernden Gästen, hinein verbracht. Anschliessend wird ein offenes Glas mit kristallinem oder in Wasser gelöstem Trimethylzinnchlorid in einem 20 bis 30%igem Überschuss hinzu gestellt. Das „Übergefäß“ wird nun dicht verschlossen und bei Ansätzen, die außerhalb eines Abzuges ablaufen sollen, zusätzlich mit Parafilm abgedichtet, um ein Entweichen des sehr giftigen Me_3SnCl zu verhindern.

In Abhängigkeit der vorgegebenen Parameter erhält man in einem Zeitraum von 3 bis 30 Tagen röntgenographisch gut vermessbare Kristalle.

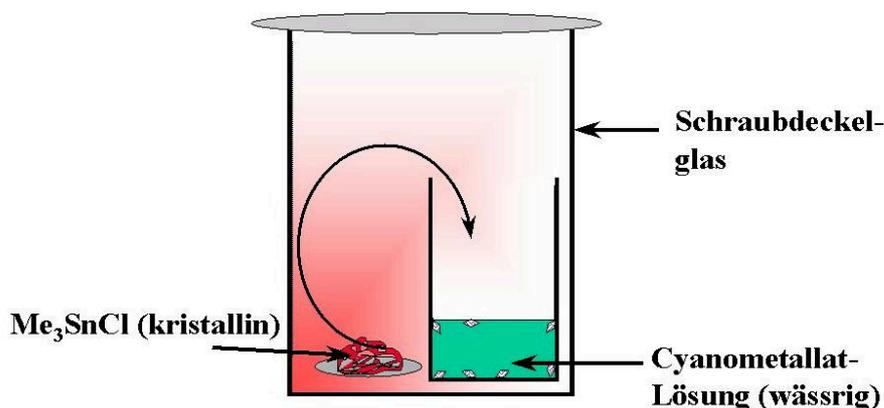


Abbildung 2.4: Einkristallzüchtung durch langsames Verdampfen von kristallinem Trimethylzinnchlorid neben einer Cyanometallat-Lösung

^j unter Bildung von $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ -Teilchen

Zu Recht stellt sich nun die Frage der „Universalität“ dieser Methode, die hier allein für Trimethylzinnchlorid entwickelt und optimiert wurde. Grundvoraussetzung ist die leichte Verdampfbarkeit mindestens einer Edukt-Komponente eines supramolekularen Systems. In der *super*-Berlinerblau-Chemie kommen - neben Me_3SnCl – Triethylzinnchlorid, sowie Trimethylbleichlorid in Frage. Zinnorganyle mit größeren Alkylresten haben bereits einen zu niedrigen Dampfdruck, um selbständig in einem annehmbaren Zeitraum von Tagen oder Wochen einen quantitativen Stofftransport zu bewerkstelligen. Mit „Schleppern“ d.h. leichter verdampfenden Lösungsmitteln mit koordinierenden Eigenschaften auf das Zinn wurde versucht, deren Dampfdruck zu erhöhen - bislang jedoch mit nur geringem Erfolg. Die allermeisten in den Kapiteln 3 und 4 beschriebenen Kristallstrukturen konnten von Kristallen erhalten werden, die nach der oben beschriebenen Methode gezüchtet worden waren.

2.4.2 Die Einfrier-Diffusions-Methode

Um auch das Problem der Kristallzüchtung von Verbindungen, die sich aus schwerer flüchtigen Komponenten zusammensetzen, experimentell handhabbar zu machen, war es notwendig, parallel eine zweite diffusionskontrollierte Kristallisationsmethode zu entwickeln. Wie bereits eingangs beschrieben, gab es Versuche, die Struktur der Gitter zu beeinflussen, indem man die verknüpfenden Zinnspacer modifizierte. Schütze^[29] und Poll^[50] haben umfangreiche Versuche mit dem Propylen-verbrückten, Siebel^[22] mit den unverbrückten Dimethylzinn-Einheiten gemacht. Auch gab es die bereits oben erwähnten Verbindungen aus der Klasse der Bipyridin- bzw. Pyrazin-verbrückten Pentacyanoferrate, deren Kristallisation auch über die Gas-Diffusions-Methode nicht erfolgte.

Die Kristallisationsmethode, die sich hier „bewährte“, entstand in Anlehnung an gebräuchliche Kristallisationsverfahren aus der organischen Chemie: Zwei Lösungen, die unterschiedliche Komponenten der gewünschten supramolekularen Verbindungen enthalten, werden in einem Gefäß eingefroren. Um beim Auftauen der Lösungen eine sofortige Reaktion zu vermeiden, werden zwischen den zwei Schichten der Lösungen Schichten des reinen Lösungsmittels eingefroren (siehe Abbildung 2.5). Beim Auftauen diffundieren beide Lösungen langsam ineinander. Das supramolekulare Polymer kristallisiert kontrolliert aus. Der apparative wie zeitliche Aufwand der Einfrier-Diffusions-Methode ist deutlich höher als der für die Gas-Diffusions-Methode. Ursächlich für den apparativen Mehraufwand ist vor allem, dass man für jeden Versuch ein

entsprechendes Dewar-Gefäß benötigt. Dieses belegt für die Zeit der Kristallisation einen festen Platz im Abzug, da sich ein gasdichtes Abschließen des Reaktionsgefäßes auf Grund der erheblichen Temperaturdifferenzen während des Versuchsverlaufes verbietet.

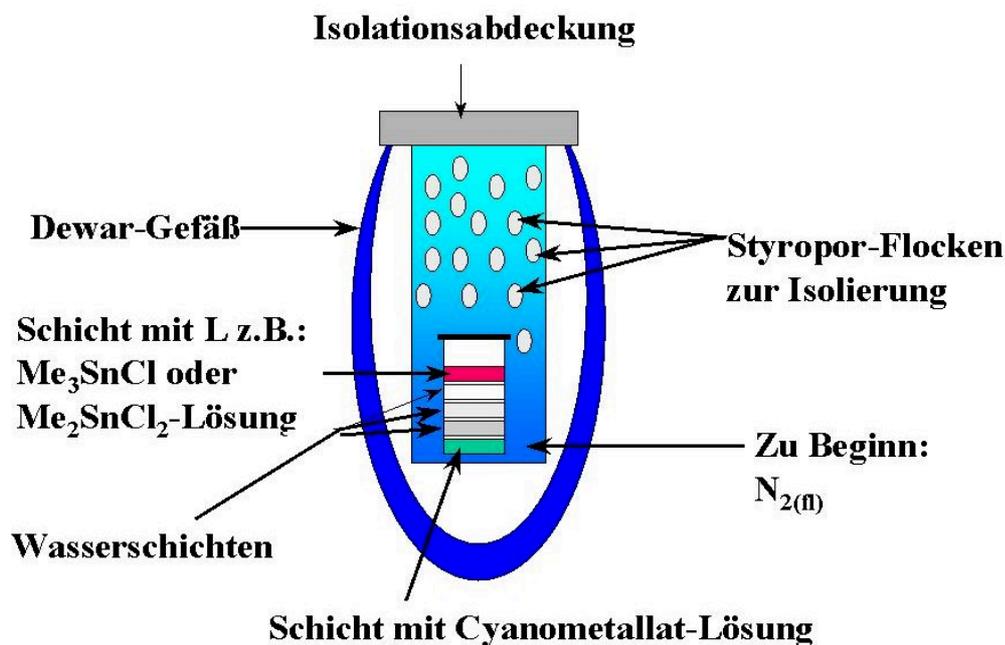


Abbildung 2.5: Einkristallzüchtung durch langsames ineinander Diffundieren der Reaktanden; diese befinden sich zu Beginn des Versuches in Lösungen, die zunächst durch Schichten des reinen Lösungsmittels (hier Wasser) getrennt sind; die Schichten sind zunächst eingefroren, beim Auftauen bildet sich diffusionsbedingt ein Stoffgradient; wird das Löslichkeitsprodukt der supramolekularen Verbindung überschritten, kristallisiert sie aus

2.5 Diskussion

Die Gesamtzahl der festkörperchemischen Untersuchungsmethoden, sowie die neuartigen Kristallisationsmethoden stellen ein sehr effizientes Werkzeug bei der Aufklärung lange ungeklärter Probleme im Zuge der Erforschung der kristallinen Architekturen von supramolekularen Netzwerken des *super*-Berlinerblau-Typs dar. Ein ausgeklügelter Einsatz der Methoden ermöglicht sogar erstmals ein „Screening“ der gesamten Substanzklasse, was die Einwirkung bestimmter Substanzen auf die Gitterstruktur der polymeren Verbindungen betrifft. Dank umfangreicher Datensammlung der letzten Jahre, kann ein neu erzeugtes Produkt über sein Fingerprint mittels IR-Spektroskopie, und wichtiger noch mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktogrammen, zügig und schlüssig auf Homologien bzw. Isostrukturalitäten mit bereits bekannten Verbindungen hin untersucht werden.

Die mittlerweile gute Zugänglichkeit von Einkristallen macht zudem eine strukturelle Aufklärung von bis dahin nicht bekannten Strukturen wahrscheinlich. Damit sind die Grundvoraussetzungen für das sogenannte „*Crystal Engineering*“ geschaffen, d.h. der gezielten Erzeugung vorherbestimmter, kristalliner Strukturen von supramolekularen Festkörpern. Um dieses *Crystal Engineering* jedoch optimal betreiben zu können, bedarf es noch einer gewissen Weiterführung der begonnenen Datensammlung. Mit der strukturellen Aufklärung der homoleptischen Systeme und besagter Möglichkeit des *Screening* wird es in Zukunft leichter sein, schnell Aussagen über Einwirkungen von veränderten Parametern auf Strukturen treffen zu können. Methoden wie z.B. die Festkörper-NMR- oder EXAFS-Spektroskopie werden auch weiterhin wichtige Bestandteile der Erforschung dieser Klasse bleiben, allein um systematische Fehler mit den anderen Methoden erkennen zu können. Gerade bei den ersten Kristallstrukturen, die von *super*-Berlinerblau-Systemen gelöst wurden, kam es immer wieder zu Fehlinterpretationen, die erst angesichts gewisser Unstimmigkeiten mit den Ergebnissen der Festkörper-NMR-Studie aufgedeckt werden konnten. Ein Beispiel hierfür wird im Abschnitt 3.1 dieser Arbeit vorgestellt.

3 Die homoleptischen Verbindungen

Die Nomenklatur der Koordinationschemie definiert homoleptische Verbindungen als Komplexe, die aus einer Zentraleinheit und nur *einer* Ligandenform aufgebaut sind. Im Falle der *super*-Berlinerblau-Verbindungen sind z.B. die Cyanometallate die Zentraleinheit und die Trimethylzinnkationen die verbrückenden „Liganden“. Im Sinne dieser Chemie sind homoleptische Verbindungen also solche Koordinationspolymere, die keinen Gast in ihrer Gittermatrix eingebaut haben. Sie stellten ein spezielles Problem bei der Strukturaufklärung der Verbindungen des *super*-Berlinerblau-Typs dar. Zum einen, weil lange keine geeignete Kristallisationsmethode zur Verfügung stand, um gezielt Einkristalle homoleptischer Verbindungen zu erzeugen, zum anderen, weil teilweise keine Klarheit darüber bestand, wie diese prinzipiell zusammengesetzt sein müssten. So lösten und veröffentlichten Behrens et al.^[52] die Struktur des Polymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (**1**), ohne anschließend davon auszugehen, dass dieses bereits die *quasi-homoleptische* Form dieser Verbindungsklasse ist. Diese Verbindung, obwohl definitionsgemäß nicht homoleptisch, kann im Sinne dieser speziellen Chemie doch als die homoleptische oder „gastfreie“ Form angenommen werden. Wie weitere Forschungen an Homologen dieser Verbindung mit Ru oder Os gezeigt haben, ist das Wasser viel mehr *integraler* Bestandteil des Gitters; also kein austauschbarer Gast. Auf Grund der Analyseergebnisse der Bulk-Produkte wurde eine Spezies postuliert, die

kein Wasser mehr enthielt. Untersuchungen von Rehbein mit der thermogravimetrischen Analyse, die dieses zumindest für das höhere homologe Os-Derivat stützte, zeigten, dass mit steigender Masse des Zentralatoms die Bestimmung von einzelnen Wassermolekülen zunehmend schwieriger wird. Eine ausführliche Beschreibung der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (**3**) wird im Laufe dieses Kapitels stattfinden, während das Homologe mit Ru (**2**) erfolgreich von H. Hanika-Heidl^[53] untersucht wurde und in dieser Arbeit nur am Rande behandelt wird.

Tabelle 3.1: Liste aller zur Zeit bekannten homoleptischen Koordinationspolymere des super-Berlinerblau-Typs; vom Cr sowie den Elementen der 7. Gruppe sind bislang keine Polymere bekannt^[29]; Verbindungen mit einem ? sind bereits als mikrokristalliner Bulk erhalten worden, Kristalle für die XSA liegen z.Z. noch nicht vor

Gruppe 6	Gruppe 7	Gruppe 8	Gruppe 9	Gruppe 10	Gruppe 11
$[\text{L}_4\text{M}(\text{CN})_8]$	unbekannt	$[\text{L}_4\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{L}_3\text{M}(\text{CN})_6]$	$[\text{L}_2\text{M}(\text{CN})_4]$	$[\text{L}_3\text{M}(\text{CN})_4]^a$ $[\text{LM}(\text{CN})_2]^b$
M = Cr (unbekannt)	-----	M = Fe (1) 	M = Co (4) 	M = Ni (13) 	a: M = Cu (34) 
M = Mo (7) 	-----	M = Ru (2) 	M = Rh ?	M = Pd (14) 	b: M = Ag ?
M = W (9) 	-----	M = Os (3) 	M = Ir ?	M = Pt (15) ?	b: M = Au ?

- L** Me_3Sn^+
-  Struktur zu Beginn dieser Arbeit bekannt (^[10] für **34** bzw. ^[15] für **1**, **4**)
-  Struktur im Zuge dieser Arbeit gelöst
-  Struktur mit Hilfe der Gasdiffusions-Methode von H. Hanika-Heidl gelöst
- ?** Struktur z.Z. noch unbekannt (Stand Nov. 2001)

Im Folgenden werden drei homoleptische Verbindungen mit ihren spezifischen Problemstellungen behandelt. Alle Einkristalle, die zur Aufklärung der Strukturen benötigt wurden, wurden mit der Methode der Einkondensation von Trimethylzinnchlorid in die jeweiligen Cyanometallat-Lösungen gewonnen.

3.1 Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**11**)

Eines der einfachsten homoleptischen Koordinationspolymere des *super*-Berlinerblau-Typs war $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ mit $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$, welches 1980 erstmals von Uson et al.^{[7][8]} beschrieben wurde. Uson ging, ohne eine Einkristallstrukturanalyse vorzulegen, davon aus, dass es sich bei diesen Verbindungen um Schichtverbindungen handeln *müsse*. Yünlü gelang es 1983, auch das Homologe mit Ni als mikrokristallines Bulkmaterial herzustellen und eindeutig zu charakterisieren.^[3] Jedoch auch ihm gelang es nicht, von dieser Verbindung einen Einkristall zu erhalten. Erst Soliman et al.^[55] gelang es gut 10 Jahre später, ein Tetrabutylammonium-Ionen enthaltendes Derivat des Ni-Polymers zu erhalten. Er lieferte eine detaillierte Beschreibung der Nahordnung dieser Verbindung, die er als 16-gliedrigen, negativ geladenen Ring folgenden Typs beschrieb: $[-(\text{CN})\text{Ni}-\text{CN}-\text{Sn}(\text{Me})_3-\text{OH}-\text{Sn}(\text{Me})_3-\text{NC}-]_2^-$ (**12**) (siehe Abbildung 3.1).

Die Tetrabutylammonium-Ionen fungierten dabei als Gegenionen zu den anionischen Ringen. Bemerkenswert ist darin der bis dahin längste beobachtete Sn-N Abstand der Klasse der *super*-Berlinerblau-Polymere. Mit 253 pm übertrifft dieser den bis dahin beobachteten Durchschnittsabstand um gut 20 pm (siehe auch Abschnitt 4.7).

Soliman et al. erkannten nicht, dass sie es mit einer *polymeren* Schichtstruktur zu tun hatten. Umfangreiche Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben allerdings eine kristallographische Diskrepanz zwischen den gefundenen Ergebnissen und der vermeintlichen asymmetrischen Einheit. Erst eine neuerliche Einkristallstrukturanalyse von Kopf et al.^[56] gab 1998 Gewissheit, dass es sich beim anionischen Teil der zuvor beschriebenen Verbindung um ein System aus unendlich ausgedehnten Schichten handelte.

Die homoleptische Verbindung des Ni-Polymers war damit jedoch immer noch nicht erschöpfend im Sinne einer Schichtstruktur aufgeklärt. Jacobson et al.^[57] veröffentlichten demgegenüber 1999 eine Arbeit, in der sie ein Derivat der Formel $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 0,8 \text{ MeCN} \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}]$ (**13**) beschrieben. Die sterisch sehr anspruchsvollen Phenylreste verhindern hier die Ausbildung eines Schichtsystems. Jacobson beschreibt das Gitter als NbO-analoges Netz (siehe Abbildung 3.2), in dem alternierende, über Ph_3Sn^+ -Ionen verbrückte $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -Einheiten jeweils um 90° zueinander verdreht sind, und in dessen große Hohlräume stark fehlgeordnete $[\text{Ph}_3\text{SnOH}]_3$ -Einheiten (zusammen mit den Lösungsmitteln Wasser und Acetonitril) eingebaut sind.

Die bemerkenswert langen Sn-N Abstände, die Soliman gefunden hatte, ließen sich nicht auf diese Verbindung übertragen: Sie waren im Gegenteil mit 225 pm vergleichsweise kurz. In einer abschließenden Betrachtung wurde allerdings wieder postuliert, dass die homologen Verbindungen mit Alk = Butyl oder Ethyl unendliche Schichtstrukturen ausbilden, wie sie auch schon von Uson für das Pt- und Pd-Homologe angenommen worden waren.

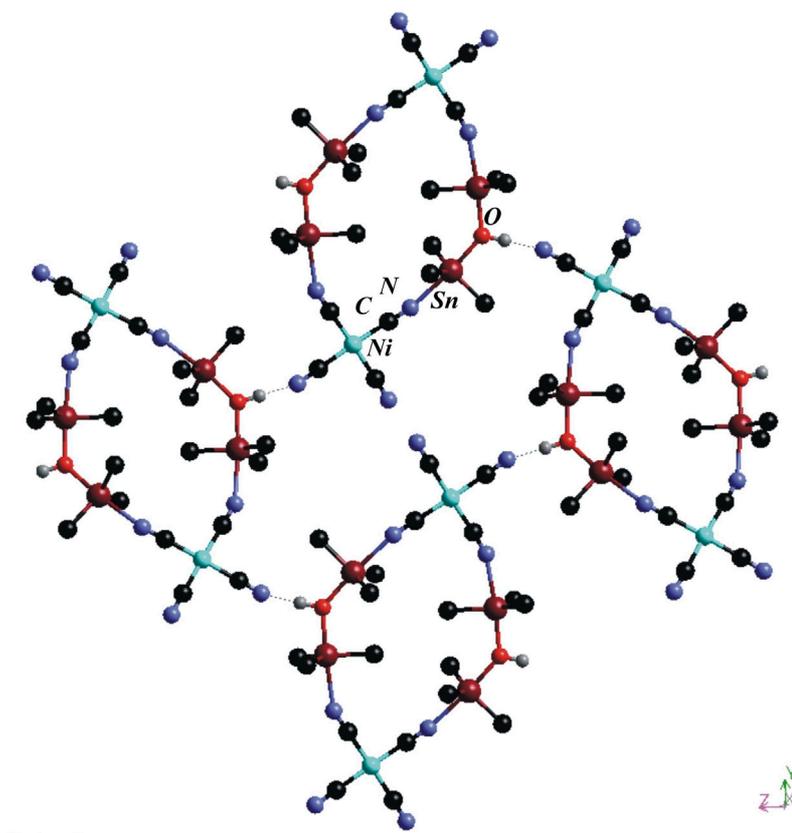


Abbildung 3.1: Struktur von $[n\text{-Bu}_4\text{N}\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{OH}\}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_2^{56}$ (12): Vier16-gliedrige Ringe, die über $\text{OH}\cdots\text{NC}$ -Brücken miteinander verknüpft sind, bilden einen Ausschnitt aus einer unendlichen Schicht. Die $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ -Ionen sind nicht mit abgebildet

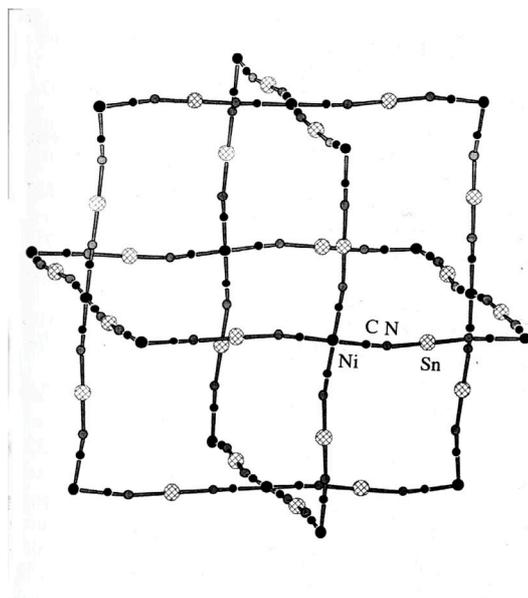


Abbildung 3.2: Aufbauschema der Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 0,8 \text{ MeCN} \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}]$ (**13**); zur besseren Übersicht wurden hier die Ph-Gruppen am Sn sowie die Gäste weggelassen; in einem NbO-Gitter würde das Nb die Positionen des Ni und das O die des Sn einnehmen

Die Präparation von Einkristallen und der Strukturanalyse der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**11**) gelang erst im Verlauf der vorliegenden Arbeit.^[58] Wiederum kam die zuvor beschriebene Methode^k der Einkondensation von Trimethylzinnchlorid in eine halbgesättigte, wässrige Lösung von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ zum Einsatz. Da eine Versuchsdurchführung bei Raumtemperatur allerdings stets zu verzwilligten Kristallen führte, wurde eine Variante bei 4°C Umgebungstemperatur gewählt, um den Kristallisationsprozess noch weiter zu verlangsamen. Die schon von Soliman^[55] und Jacobson^[57] beschriebene Neigung dieser Verbindungsklasse zu Fehlordnungen im Kristall konnten damit leidvoll bestätigt werden. Nach wenigen Tagen konnten grünlich-gelbe Kristalle der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ isoliert und erstmals erfolgreich röntgenographisch untersucht werden.

Wie bereits mehrfach vermutet worden war^l, handelt es sich bei $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**11**) tatsächlich um eine polymere Struktur aus unendlich ausgedehnten Schichten. Nicht vorausgesagt worden war, dass die Schichten *keine* regelmässige „Karostruktur“ aufweisen, sondern dass die Ni_4 -Quadrate (vgl. Abbildung 3.3), die man erhalten würde, wenn man vier quadratisch planare $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einheiten linear miteinander verbrückt,

^k siehe Kapitel 2.2.1

^l von Uson et al. sowie Jacobson et al.

doch erheblich verzerrt sind. Dies liegt nicht an einer nicht-linearen Verbrückung des Trimethylzinnbausteins, sondern daran, dass das Zinnatom sich aus der Atomfolge C-N-Sn z.T. erheblich herausdreht. Während die Verknüpfungen Sn2-N3-C3 sowie Sn1-N1-C1 mit 175° bzw. 180° linear sind, findet man bei Sn1-N4-C4 und Sn2-N2-C2 mit 161° bzw. 157° von 180° stark abweichende Winkel (siehe Abbildung 3.3 sowie Tabelle 3.2). Die Sn-N Abstände liegen mit ≈ 233 pm in einem sehr „normalen“ Bereich (vgl. Tabelle 3.2) für homoleptische Koordinationspolymere des *super*-Berlinerblau-Typs. Weder die extreme Dehnung, wie bei Soliman^[55], noch die starke Verkürzung, wie bei Jacobson^[57], konnten hier beobachtet werden. Ebenfalls nicht vorausgesagt werden konnte die tatsächlich vorliegende Schichtenpackung.

Erst bei genauerer Betrachtung eines grösseren Strukturausschnittes ergab sich, dass die Schichten sich im Sinne regelmässig wiederkehrender ABCDA·· Schichtabfolgen zusammen lagern (siehe Abbildung 3.5). Der kürzeste Abstand eines Nickelatoms mit einem Zinnatom der nächsten Schicht beträgt: Ni··Sn2 450,9 pm, Ni··Sn1' 468,2 pm, Ni··Sn1 628,3 pm und Ni··Sn2' 670,0 pm.

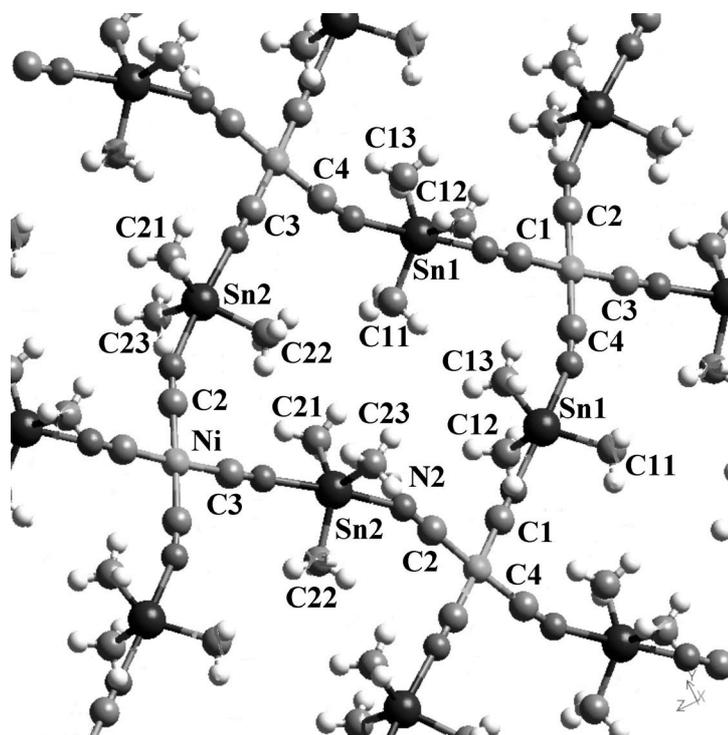


Abbildung 3.3: Aufsicht auf eine Schicht des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Polymers (**11**); ein Ni_4 -„Karo“ ist vollständig abgebildet

Tabelle 3.2: Ausgewählte Abstände und Winkel im Polymer $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ (siehe auch Abbildung 3.4):

<i>Sn1-N1</i>	233,8(5) pm	N1-Sn1-N4	178,94(19)°
Sn1-N4	235,0(6) pm	N2-Sn2-N3	175,25(19)°
Sn2-N2	234,7(5) pm		
Sn2-N3	232,4(5) pm	Sn1-N1-C1	179,6(5)°
		Sn1-N4-C4	160,9(5)°
Sn1-C11	212,0(7) pm	Sn2-N2-C2	157,3(5)°
Sn1-C12	210,9(7) pm	Sn2-N3-C3	175,3(5)°
Sn1-C13	211,1 (7) pm		
Sn2-C21	212,4(7) pm	N1-Sn1-C1 ^a	89,7°
Sn2-C22	210,5(7) pm	N2-Sn2-C2 ^a	88,9°
Sn2-C23	212,7(7) pm		

^a) i = 1, 2 und 3

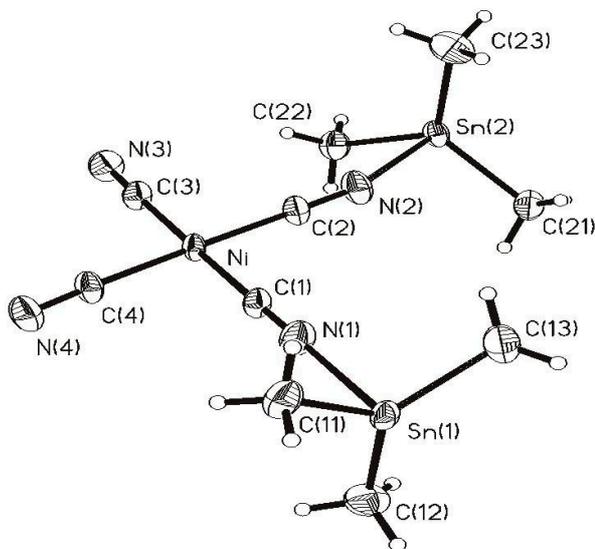


Abbildung 3.4: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ (**11**)

Die Packung der Schichten ist extrem dicht. Schaut man sich im Vergleich dazu den Abstand der Ni-Atome im klassischen Hofmann-Clathrat $[trans-Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot C_6H_6]$ an, so findet man dort einen Ni...Ni-Abstand von 827,7 pm.

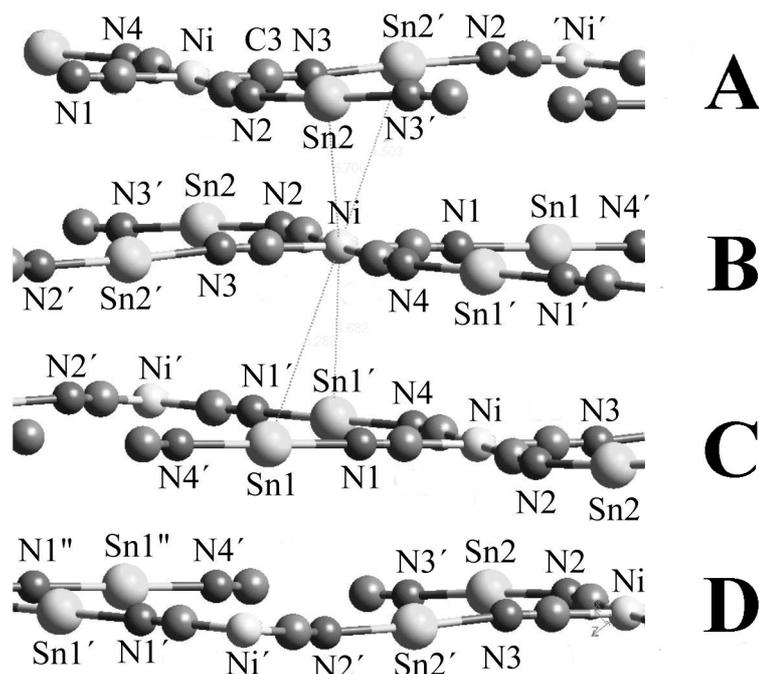


Abbildung 3.5: Die Schichtfolge im $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Gitter (**11**); die kürzesten Abstände der Metallatome zweier Schichten sind:
 $\text{Ni}\cdots\text{Sn}2$ 450,9 pm, $\text{Ni}\cdots\text{Sn}1'$ 468,2 pm, $\text{Ni}\cdots\text{Sn}1$ 628,3 pm und
 $\text{Ni}\cdots\text{Sn}2'$ 670,0 pm

Vergleicht man die nun bekannte Struktur von **11** mit Daten, die schon vor langer Zeit mit dem mikrokristallinen Bulk dieser Verbindung aufgenommen wurden, ergeben sich gute Übereinstimmungen: Schütze^[29] hatte für die $\nu(\text{CN})$ -Schwingung ein Signal im IR-Spektrum bei 2154 cm^{-1} gemessen und der erwarteten Symmetrie (E_u) zugeordnet, die zwei im Raman erwarteten Signale für quadratisch planare Symmetrie (A_{1g} und B_{1g}) fand er bei 2179 und 2167 cm^{-1} .

Auch die Ergebnisse der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchung korrelieren sehr gut mit den nun gefundenen Strukturdaten. Die für den Sn-119 Kern zu erwartenden (vgl. Abbildung 3.4) *zwei* Signale erscheinen bei -67 und -71 ppm . Die erwarteten vier Signale für das Cyanid-C liegen im ^{13}C -Spektrum als zwei Dubletts bei 124 und 128 ppm . Die sechs Methyl-C-Atome liefern demgegenüber (bei RT) nur *ein* Signal bei 0.4 ppm .

Der Vergleich des aus den Einkristalldaten berechneten XRDs mit dem experimentellen XRD des Bulkmaterials beweist zusätzlich eine identische Struktur. Eine Diskrepanz zu den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der homologen Pd-Verbindung, die zunächst angenommen wurde^[58], kann nach heutigem Datenstand nicht mehr aufreht erhalten werden, so dass davon auszugehen ist, dass auch die höheren Homologen des Ni-

Polymers, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ $\text{M} = \text{Pd}$ (**14**), Pt (**15**), isostrukturell zu diesem sind.^[60] Einkristalle konnten inzwischen von Hanika-Heidl für die Palladium-haltige Verbindung erhalten und die Struktur gelöst werden. Die Visualisierung mit dem Programm Cerius bestätigte die oben aufgestellte These^m (vergl. Abbildung 3.6). Bemerkenswert sind diese Ergebnisse auch deshalb, da sich die Tendenz zur Ausbildung fehlgeordneter Kristalle mit zunehmender Masse des Zentralatoms zu verstärken scheint, was eine weitere Modifizierung der Kristallisationstechnik durch Hanika-Heidl nötig machte. Rückschlüsse auf die letzte noch ungelöste Struktur, der Platin-haltigen Verbindung, sind nur mit Hilfe der vergleichenden Röntgenpulverdiffraktometrie möglich.

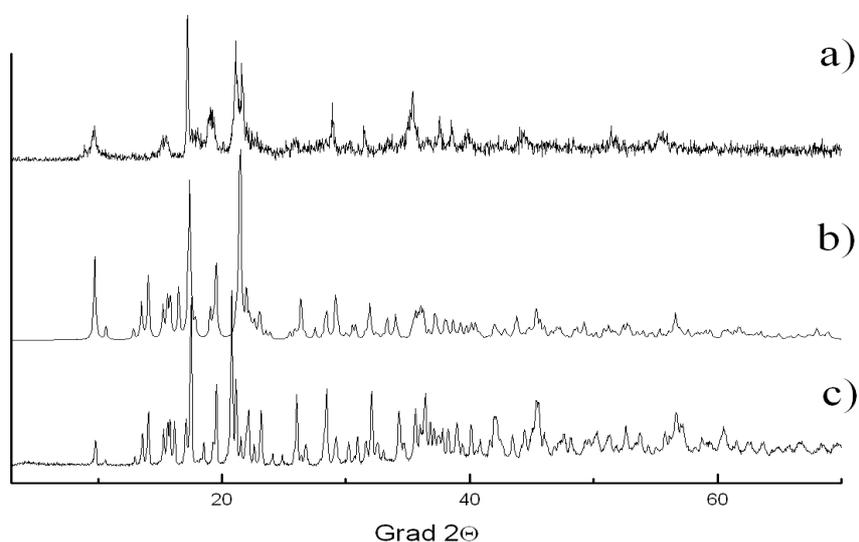
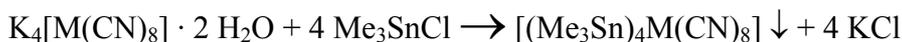


Abbildung 3.6: Röntgenpulverdiffraktogramme im Vergleich a) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (gemessen), b) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (aus kristallographischen Daten errechnet), c) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (gemessen)

3.2 Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (**9**)

Die Problemlage für die Verbindungsklasse $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_8]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gestalteten sich von Beginn an anders. Das leichteste Homologe mit Chrom als Zentralatom ist nicht darstellbar, da keine stabilen *Octacyanochromate* bekannt sind. Die schwereren Homologen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sind durch Co-Fällung ihrer Cyanometallate mit Trimethylzinnchlorid aus wässriger Lösung leicht darstellbar (Gleichung 3.1).

^m des planaren Aufbaus der Pd- und Pt-homologen, siehe auch Uson et al. und Niu et al.

Gleichung 3.1

In Analogie zu erfolgreichen Experimenten im Fall von Cobalt- bzw. Kupfer-haltigen Koordinationspolymeren^[9,14] wurde nun versucht, aus der Mutterlauge Einkristalle der Mo bzw. W haltigen Verbindungen zu erhalten. Statt des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ kristallisierte aus der Lösung jedoch die ebenfalls bekannte Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ ^[61]. Das Auftreten dieses unerwarteten Oxidationsprodukts legt nahe, dass eine Kristallisation der gewünschten Verbindungen unter Sauerstoffausschluss erfolgen muss. Behrens et al.^[61] konnten jedoch nicht klären, welcher Mechanismus dieser Oxidation zu Grunde liegt. Anhand von IR-Messungen des Eduktes $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, welches durch reduzierende Cyanierung aus MoO_3 dargestellt worden war, konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Oxomolybdat(VI) nicht um Verunreinigungen aus der Darstellung des Cyanomolybdats(IV) handelte. Es fanden sich weder im IR- noch im Raman-Spektrum Hinweise auf Mo-O Schwingungen im eingesetzten $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

1995 veröffentlichten Lu et al.^[13] eine alternative Methode zur Darstellung von Einkristallen der Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_8]$ mit $\text{M} = \text{Mo}$ und W . Sie ließen unter Luftausschluss eine Trimethylzinnchlorid-Lösung in THF^n in eine wässrige $\text{K}_4[\text{M}(\text{CN})_8]$ -Lösung diffundieren und erhielten so Einkristalle, welche allerdings nicht als ideal homoleptische Verbindungen angesehen werden konnten, da sie variable Mengen an fehlgeordneten THF-Molekülen enthielten. Das THF scheint jedoch auf die Struktur des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_8]$ -Wirtsystems keinen signifikanten Einfluss zu haben. Die von Lu gefundene Struktur korreliert hervorragend mit Ergebnissen von Festkörper-NMR-Untersuchungen, die schon zuvor im Arbeitskreis Harris an entsprechenden Bulkprodukten des Hamburger Arbeitskreises vorgenommen worden waren^[51]. Die quadratisch-antiprismatische (und nicht kubische) Konfiguration der $\text{M}(\text{CN})_8$ -Fragmente macht es überhaupt erst möglich, dass die Verbindungen mit Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden können, da sie im kubischen Fall auf Grund der Präsenz zweier d-Elektronen im doppelt besetzten e_g -Orbitalpaar paramagnetisch sein müssten. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR bzw. Raman) hingegen hatten zuvor die Annahme einer kubischen Symmetrie nahe gelegt.^[14]

Nach der Gas-Diffusionsmethode (vgl. Abschnitt 2.4.1) gelang indessen die Darstellung eines Einkristalls für die XRA des gastfreien **9**.

Tabelle 3.3: Vergleich von Kristalldaten des gastfreien $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (**9**) mit denen des THF haltigen W-Polymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{ THF}$ (**10**)

Verbindung:	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{ THF}^\circ$
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Sn}_4\text{W}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_2\text{Sn}_4\text{W}$
Molmasse:	1047,18 g/mol	1191,49 g/mol
Messtemperatur:	153K	223K
Kristallsystem:	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe:	<i>I</i> 422	<i>I</i> 422
Zellparameter:	$a = b = 1297,48(12) \text{ pm}$	$a = b = 1318,2 (2) \text{ pm}$
	$c = 1138,16(16) \text{ pm}$	$c = 1143,4 (2) \text{ pm}$
Z:	2	2
Zellvolumen:	$1916,0(4) 10^6 \text{ pm}^3$	$1987,2(7) 10^6 \text{ pm}^3$
Berechnete Dichte:	$1,815 \text{ Mg/m}^3$	$1,99 \text{ Mg/m}^3$
R1/wR2 [$I > 2\sigma$]:	0,050/0,1273	0,0386/0,0372

Der Vergleich der Kristalldatensätze der Wolframverbindungen ohne und mit THF zeigt trotz kleinerer Abweichungen in der Dichte oder im Zellvolumen gute Übereinstimmung. Eine etwas aufgeweitete Zelle und ein geringfügig höheres spezifisches Gewicht deuten bei Lu's Verbindung auf den höheren Raumanspruch des Gastes im W-Polymer hin.

ⁿ THF = Tetrahydrofuran

^o Formel idealisiert

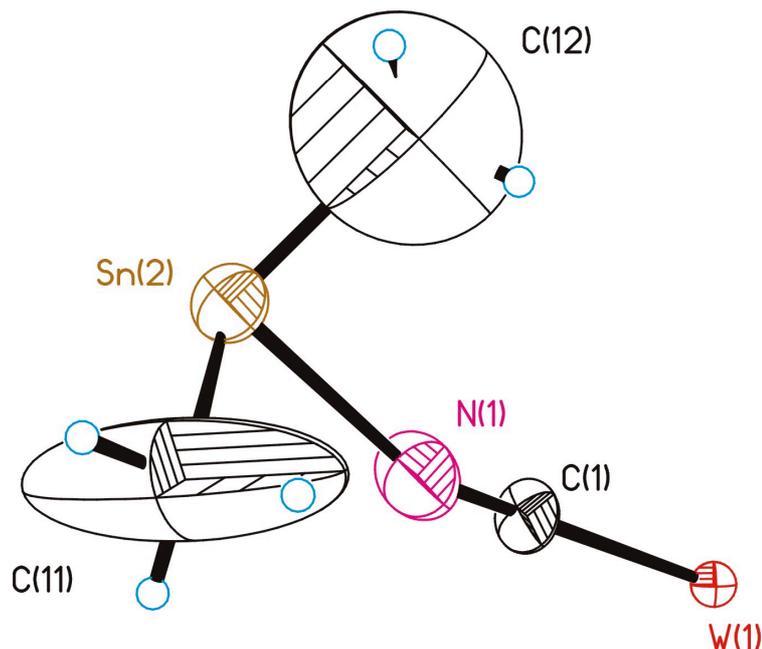


Abbildung 3.7: Asymmetrische Einheit von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (**9**); die großen Schwingungsellipsoide der Methylkohlenstoffe weisen auf eine Fehlordnung der Methylgruppen hin

Im direkten Vergleich sind die Bindungsabstände in der THF-haltigen Verbindung leicht aufgeweitet und der Bindungswinkel zwischen Sn-N-C ist signifikant gestreckt. Beides ein Hinweis auf den Platzanspruch der Gäste. Lu beschreibt für die THF-haltige W-Spezies eine Rotverschiebung der CN Valenzschwingung auf 2123 cm^{-1} , gegenüber 2141 cm^{-1} im vorliegenden gastfreiem Fall. Die hier nahe liegende Deutung, dass eine Erhöhung der Wellenzahl eine Schwächung und damit Verlängerung der Sn-N-Bindung zur Folge hat, kann anhand der kristallographischen Daten nicht gestützt werden.

Vergleiche der Röntgenpulverdiffraktogramme des gastfreien Produktes mit dem simulierten XRD der THF-haltigen Verbindungen, zeigen deutlich, dass beide Spezies im Wesentlichen isostrukturell sind (vgl. auch Abschnitt 4.4).

Tabelle 3.4: Auflistung der wichtigsten Abstände und Winkel von **9** und **10** im Vergleich

Verbindung:	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{ THF}^{[13]}$
Sn-N Abstand	227,4(10) pm	232,0(1) pm
Sn-N-C Winkel	159,6(11)°	166,0(9)°

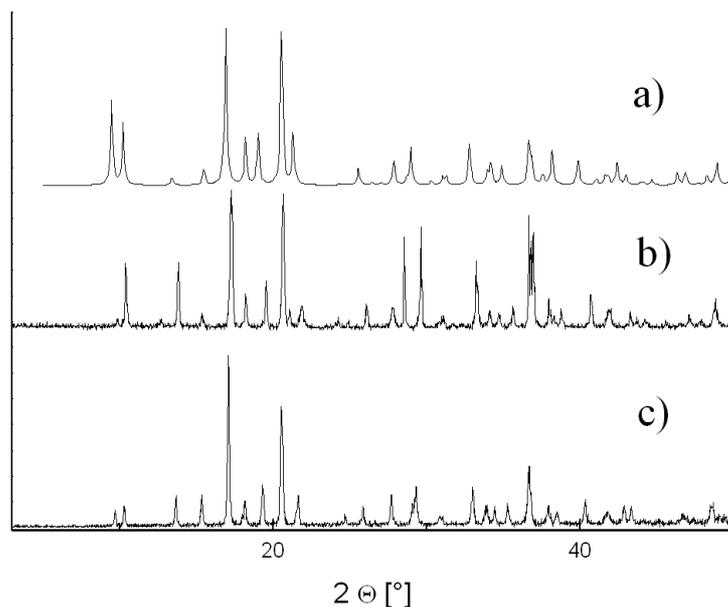


Abbildung 3.8: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme a) von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{ THF}$ (sim. aus kristallographischen Daten)^[12], b) von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (exp., fein zermahlene Einkristalle), c) von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (exp., mikrokristallines Bulkmaterial)

Aus der sehr guten Übereinstimmung zwischen den XRDs des zerriebenen Einkristalls und dem Bulk aus der Kofällung lässt wiederum auf eine sehr enge strukturelle Verwandtschaft beider Verbindungen schließen. Auch hier ist es von Interesse, die nun bekannte asymmetrische Einheit der Struktur (Abbildung 3.7) mit den schon früher aufgenommenen Festkörper-NMR-Spektren von Bulkmaterial zu vergleichen^[14]. Die sehr einfache asymmetrische Einheit lässt ein sehr einfaches NMR-Spektrum erwarten, und tatsächlich findet man erwartungsgemäß nur ein Signal der Kerne ^{119}Sn bei -111 ppm und eines für das N-Atom im Cyanid bei -117 ppm. Im ^{13}C -Spektrum zeigen sich zwei Signale. Eines für die Methylgruppen bei 0.2 ppm und eines für das Cyanid-C bei 140 ppm.^[51] Bei RT rotiert folglich die Me_3Sn -Gruppe schnell (auf der NMR-Zeitskala) um die N-Sn-N-Achse.

3.3 Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (3)

Diese Verbindung stellt zusammen mit ihren Eisen- bzw. Ruthenium-Homologen nahezu eine Schlüsselverbindung der *super*-Berlinerblau-Chemie dar. Das Eisen-Homologe wurde 1983 von Yünlü^[3] das erste Mal beschrieben, und seine Struktur von Behrens et al.^[52] 1991 veröffentlicht. Sie ist wohl die am intensivsten untersuchte Ver-

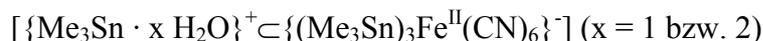
bindung des Arbeitskreises Fischer überhaupt und auch die am besten aufgeklärte. Nahezu alle Mitarbeiter dieses Arbeitskreises, die sich mit *super*-Berlinerblau-Derivaten während ihrer Doktorarbeit beschäftigten, haben Aufgaben bearbeitet, die auch diesen Polymertyp berühren. Doch wie eingangs erwähnt, ist bis heute nicht klar, welches die homoleptische Form dieser Verbindung ist. Vieles spricht dafür, anzunehmen, dass es sich bei der Verbindung mit 4 Kristallwasser pro Formeleinheit um die homoleptische handelt. Seitdem Kristalle des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ erhalten worden waren, war auch bekannt, dass diese an der Luft sehr schnell verwittern, was unmittelbar auf den Verlust von Kristallwasser zurückzuführen ist. Wie schon von Brimah^[15] erkannt und von Siebel^[22] bestätigt wurde, kommt diesem Kristallwasser eine existenzielle Bedeutung für den Aufbau des Kristallgitters zu. Ohne dieses ist der Zusammenhalt des Kristallverbandes nicht mehr gewährleistet, und dieser geht in eine mikrokristalline Blättchenstruktur über. Trocknung kommt somit der Zersetzung unter milden Bedingungen gleich.

3.3.1 Welche Funktion hat das Wasser im Kristallsystem?

Siebel hat die Bedeutung des Wassers in der Struktur des klassischen Berlinerblaus eingehend kommentiert^[22]. Die Funktion des Wassers beschränkt sich hier auf die Besetzung freier Koordinationsstellen an den Eisen(II/III)ionen.

Eine sehr wichtige Erkenntnis der letzten Jahre gilt der enormen Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Architektur der *super*-Berlinerblau-Derivate. Annähernd alle Wirt-Gast-Systeme dieser Klasse stabilisieren sich durch diese Bindungsart (oder alternativ durch van-der-Waals Wechselwirkungen). Mehr und mehr wird deutlich, dass der Aufbau dieser schwachen Wechselwirkungen durchaus auch die treibende Kraft beim Entstehen von Wirt-Gast-Systemen des *super*-Berlinerblau-Typs ist. In den homoleptischen Verbindungen dieses Typs stellen schwache Wechselwirkungen hingegen eher die Ausnahme dar. In der Regel kommt auf je zwei Cyanid-Stickstoffe pro Formeleinheit ein verbrückendes Trialkylzinn- bzw. blei-Kation; außer bei der Verbindungsklasse $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}; \mathbf{1-3}$). Aus Gründen des Ladungsausgleiches kommt es hier zu einem "überzähligen" Trimethylzinn-Kation. Den drei negativen Ladungen des Hexacyanocobaltat-Bausteins stehen drei positive Ladungen der Trimethylzinn-Kationen entgegen, die eine dreidimensionale Vernetzung desselben ermöglichen. Der vierfach negativ geladene Hexacyanoferrat(II)-Baustein, der die gleiche Anzahl an Verknüpfungspunkten wie das Cobaltanaloge hat, braucht als Gegenladung vier Trimethylzinn-Kationen; eines mehr als es für eine Cobaltanaloge Vernetzung benötigte. Bevor die Struktur aufgeklärt war,

vermutete man, dass sich auch hier ein 3D-Netzwerk mit formal negativer Ladung ausbildete, in dessen Hohlräumen schwach gebundene Me_3Sn^+ -Moleküle liegen:



Eine solche Struktur ist durchaus denkbar und wurde in ähnlicher Form von Lu et al.^[13] für das $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 0,8 \text{ MeCN} \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}]$ (**13**) auch so gefunden. Ein Argument dafür war die beobachtete, leichte Austauschbarkeit eines Trimethylzinn-Kations gegen verschiedene kationische Gäste wie Methylviologen^[19], Cobaltocenium^[17] oder Tetraalkylammonium^[62]. Diese Vermutungen standen jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen der Festkörper-NMR-Spektroskopie, sowie schließlich auch zu denen der Kristallstrukturanalyse.

In der Veröffentlichung von Behrens et al.^[52] wurde 1991 beschrieben, dass zwei Wassermoleküle an zwei anderenfalls terminalen Trimethylzinn-Gruppen koordinieren und über Wasserstoffbrücken eine Verknüpfung zu einem zinngebundenen Cyanidstickstoff des nächsten 2D-Netzwerks herstellen. Die zwei anderen Wassermoleküle sehen bei flüchtiger Betrachtung fehlgeordnet aus. Bei genauerer Untersuchung findet man jedoch auch hier Abstände in Bereichen von Wasserstoffbrücken, die zum einen ebenfalls zum bereits zinnkoordinierten Wasser hindeuten, zur anderen Seite jedoch eine schwache Wechselwirkung mit einem verbrückenden Cyanidstickstoff eingehen. Es handelt sich hierbei offensichtlich um eine verbrückende Wechselwirkung innerhalb einer Schicht, vom O2-Atom des „zeolitischen“ Wassers zum N1-Atom einer Cyanidgruppe der „eigenen“ Schicht.

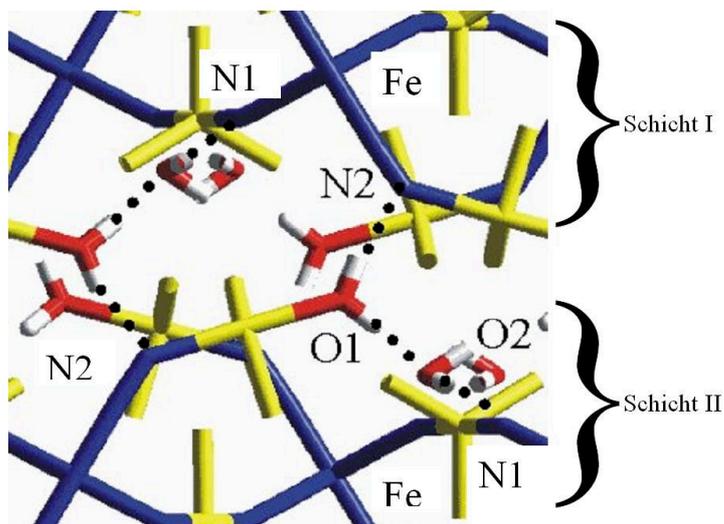


Abbildung 3.9: Lage der Wassermoleküle im $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ -Gitter ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$); für **3**: $\text{O}2 \cdots \text{N}1' 305,2(7) \text{ pm}$, $\text{O}1 \cdots \text{N}2' 290,0(8) \text{ pm}$, $\text{N}2 \cdots \text{H}1' 190,0(6) \text{ pm}$, $\text{O}1 \cdots \text{O}2 325,0(8) \text{ pm}$

Wie man aus der Abbildung 3.9 entnehmen kann, werden über das O1-Atom eines Wassers H-Brücken zu zwei verschiedenen Bindungspartnern, über das O2-Atom des zweiten Wassers jedoch nur eine H-Brücke geknüpft. Dieses schwächer gebundene Wasser ist es, welches vermutlich schon bei leichtem Erwärmen der Verbindung, beim Anlegen eines Vakuums bei Raumtemperatur oder auch nur bei längerem Stehen an der Luft das Kristallgitter verlässt. Die Veränderungen im resultierenden Gitter sind signifikant und bereits Anfang der 90er Jahre von Brimah anhand eines Vergleiches der chemischen Verschiebung der 119-Sn-Lagen im Festkörper-NMR der Verbindung **1** beschrieben worden.^[15] Während sie im Fall des Tetrahydrats bei -107 und -29 ppm für das 119-Sn-Atom lagen, findet man nach dem Trocknen für das dann vorliegende Dihydrat bzw. die wasserfreie Verbindung „**1**“ chemische Verschiebungen von -108 und +46 ppm. Da man bei analogen Versuchen mit der Verbindung **3** chemische Verschiebungen von -94 und +46 gefunden hat^[59], ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine dehydratisierte Form der Verbindung **3** handelte, was im übrigen schon seinerzeit auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalysen angenommen worden war. In der Veröffentlichung von Behrens et al.^[61] wird das nicht zinnkoordinierte Wasser „zeolithisches Wasser“ genannt, was impliziert, dass dieses nicht zum Aufbau der Kristallarchitektur benötigt wird (vergl. mit Berlinerblau, siehe oben). Verbindung **1** wird zudem als „Derivat“ der Einlagerungsverbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4 \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (1,4'\text{-Dioxan})]$ (**33**)^[73] betrachtet, in der die Stelle des Dioxans von zwei Wassermolekülen eingenommen wird. Nach heutigem Erkenntnisstand ist dieser Homologenschluß falsch, da das Dioxan nicht über das Wasser der gleichen, sondern über das einer darüber- und einer darunter liegenden Schicht gebunden ist (siehe Abbildung 2.2 auf S. 21).

Trotz des enormen Massezuwachses vom Eisen zum Osmium, sind sowohl die kristallographischen Fundamentaldaten, die typischen Abstände, als auch die Winkel derart ähnlich, dass man beinahe annehmen könnte, zweimal den gleichen Datensatz vor sich zu haben (unter Vernachlässigung der doch signifikant erhöhten Dichte des Os-Derivats)!

Um die Ähnlichkeit der homologen Verbindungen **1** und **3** zu verdeutlichen, sind in Tabelle 3.6 die röntgenographischen Daten beider Verbindungen zum Vergleich aufgetragen.

Tabelle 3.5: Vergleich der aus Einkristallstrukturanalysen erhaltenen Daten von $[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$ und $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$ ^[15]

Verbindung:	$[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$ ^[15]
Molmasse:	1077,58 g/mol	939,13 g/mol
Messtemperatur:	153K	295K
Kristallsystem:	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>cmca</i>	<i>cmca</i>
Zellparameter:	$a = 1742,26(7)$ pm	$a = 1706,4$ (2) pm
	$b = 1842,32(8)$ pm	$b = 1853,4(2)$ pm
	$c = 1173,17(5)$ pm	$c = 1158,6$ (1) pm
Z:	4	4
Zellvolumen:	$3765,6(3) \cdot 10^6$ pm ³	$3664,0(1) \cdot 10^6$ pm ³
Berechnete Dichte:	1,901 Mg/m ³	1,70 Mg/m ³
R1/wR2 [$I > 2\sigma$]:	0,0365/0,0939	0,054/0,059
F(000):	2024	2010

k.A. = keine Angaben

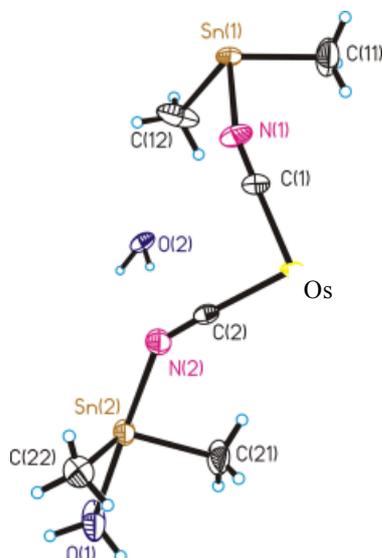


Abbildung 3.10: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$ (3), während die H-Atome der Methylgruppen nur an die C-Atome herangerechnet wurden, sind die der Wassermoleküle tatsächlich gefunden worden

Tabelle 3.6: Die wichtigsten Abstände und Winkel von $[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$ (3) und $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$ (1) im Vergleich

Verbindung: $[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4 H_2O]$		$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4 H_2O]^a$	
Os1-C1 202,6(3) pm	C1-N1-Sn1 153,8(3)°	Fe1-C1 189,8(4) pm	C1-N1-Sn1 155,4(5)°
Sn1-N1 231,0(3) pm	N1-C1-Os1 178,1(3)°	Sn1-N1 232,0(4) pm	N1-C1-Fe1 178,1(5)°
C1-N1 115,9(4) pm	N1-Sn1-N1' 178,8(2)°	C1-N1 116,0(6) pm	N1-Sn1-N1' 178,7(2)°
	C11-Sn1-N1 89,4(9)°		C11-Sn1-N1 91,5(2)°
	C12-Sn1-N1 89,4(1)°		C12-Sn1-N1 89,4(1)°
Os1-C2 201,5(5) pm	C2-N2-Sn2 140,8(4)°	Fe1-C2 188,6(6) pm	C2-N2-Sn2 141,7(6)°
Sn2-N2 228,8(4) pm	N2-C2-Os1 177,2(4)°	Sn2-N2 228,1(7) pm	N2-C2-Fe1 177,2(6)°
Sn2-O1 231,7(5) pm	N2-Sn2-O1 178,7(2)°	Sn2-O1 235,0(7) pm	N2-Sn2-O1 178,9(3)°
C2-N2 117,0(6) pm	C21-Sn2-N2 90,5(2)°	C2-N2 115,9(9) pm	C21-Sn2-N2 91,3(3)°
	C22-Sn2-N2 92,6(2)°		C22-Sn2-N2 93,8(3)°
	C21-Sn2-O1 88,2(2)°		C21-Sn2-O1 87,6(3)°
	C22-Sn2-O1 88,1(2)°		C22-Sn2-O1 86,7(3)°
	C1-Os1-C2 88,3(1)°		C1-Fe1-C2 88,7(2)°
O2.....N1' 305,2(7)pm		O2..N1' 305,2(8) pm	
O1.....N2 290,0(8) pm		O1..N2 297,2(8) pm	
N2....H1 190,0(6) pm		N2..H1 205,0(8) pm	
O1.....O2 325,0(8) pm			
H1B...O2 210,0(8) pm			

a = Die Daten wurden der Literatur [15] entnommen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Namensgebung der Atome der Literaturdaten an die der eigenen angepasst.

Die oben beschriebenen Problemstellungen betreffen eine Forschungsarbeit von insgesamt gut 20 Jahren. Eines der Hauptprobleme war es, flächendeckend, d.h. von je einer gewünschten homologen Familie, Kristalle zur Strukturbestimmung zu erhalten. Der lange Zeitraum wurde selbstverständlich auch genutzt, um über andere Festkörperuntersuchungsmethoden möglichst viele Details der jeweiligen Strukturen aufzuklären. Hierbei wurden wichtige Methoden, wie die Festkörper-NMR-Spektroskopie oder die

Röntgenpulverdiffraktometrie für die Erforschung der Klasse der *super*-Berlinerblau-Derivate etabliert.

Um die Leistungsfähigkeit der neuen Einkristallzüchtungsmethode hervorzuheben, sei erwähnt, dass innerhalb eines Jahres alle drei oben röntgenographisch erfolgreich untersuchten Kristalle gezüchtet und auch ihre Strukturen gelöst wurden. Darüber hinaus bildete der Einsatz modernster Visualisierungsmethoden, zum Teil auch auf alte Datensätze, überraschende, neue Erkenntnisse in Hinblick auf ihre dreidimensionale Struktur. Die richtige Einordnung der Lage des 1,4-Dioxans in der Verbindung **33**, gelang bei der neuerlichen Visualisierung der Daten der Veröffentlichung von Adam et al.^[21] aus dem Jahr 1990 mit dem - damals noch nicht verfügbaren - Programm Cerius². (siehe auch Abschnitt 2.3.9.1, S.20)

4 Strukturdirigierende Agenzien

In den ersten Kapiteln dieser Arbeit wurden die Bausteine des *super*-Berlinerblau Systems und deren viele Variationsmöglichkeiten, des weiteren die Vor- und Nachteile der uns zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden, so wie einige Problemstellungen anhand ausgewählter homoleptischer Verbindungen beschrieben. Es folgt nun die Beschreibung komplizierterer supramolekularer Systeme des *super*-Berlinerblau-Typs.

Rein mathematisch betrachtet sollte das nun zu beschreibende Problem eine triviale Lösung haben, da sich die Zahl der Variablen (d.h. der Komponenten) nur um eine – von drei auf vier - erhöht. Die chemische Realität hält, wie im Folgenden noch zu zeigen ist, allerdings eine große Anzahl von Überraschungen bereit. Die Vorhersagbarkeit von Strukturen im Sinne des *Crystal Engineering* ist, wie sich zeigen wird, nicht im Ansatz gegeben. Doch offenbart sich aus der Vielzahl der Strukturen ein Grundprinzip, das sogar einiges über die Bildungsmechanismen dieser Systeme verrät. Neben dem Einsatz einer vierten Komponente außer Cyanometallat, Me₃Sn-Spacer und Wasser, wurde erstmals mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit optimierten Technik der Einkristallgewinnung ein kompletter Scan über alle bislang bekannten Vertreter der *super*-Berlinerblau-Familie durchgeführt^q. Die hohe Erfolgsquote dieser Kristallzüchtungsmethode erlaubte es, in relativ kurzer Zeit direkt Produkte einer Klasse, die als Bulk aus der Co-Fällung gemäß Gleichung 4.2 (S.49) gewonnen worden waren, anhand ihrer Einkristallstrukturanalysen zu vergleichen. Dieser systematische Scan über Stoffklassen, die nach althergebrachten Methoden nur sehr zufällig kristallisieren,

^q (siehe auch Tabelle 3.1 auf Seite 29)

macht es erstmals möglich, quasi kombinatorische und damit standardisierte Verfahren über den Gesamtbereich der bislang bekannten *super*-Berlinerblau-Verbindungen anzuwenden.

Untersuchungen auf die Wechselwirkung mit potentiellen Gästen konnten in der Vergangenheit nur mit sehr ausgesuchten, d.h. gut kristallisierenden Systemen vorgenommen werden. Andere Strukturösungen gelangen nur sporadisch anhand rein zufällig erhaltener Kristalle.

Zur besseren Übersichtlichkeit an dieser Stelle eine kurze Gliederung dieses Kapitels: Ein „historischer“ Abriss wird zunächst die Beweggründe der Auswahl genau dieses Systems erläutern. Es folgt eine Beschreibung des daraus resultierenden Versuchsaufbaus. Anschließend werden Ergebnisse beispielhaft vorgestellt und in einem abschließenden Resümee diskutiert.

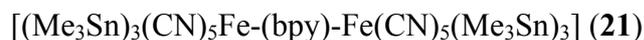
4.1 Die Ausgangslage

Die Ausgangslage resultierte aus einem Versuch, der bereits im Abschnitt 2.4.2 des Kapitels „Modifizierungen im Gitter“ kurz beschrieben wurde. Das ursprüngliche Ziel war es, das zuvor schon von Eller^[26], Ibrahim^[42] und Tarhouni^[41] verwendete System mit dem Gitterbaustein $[(\text{CN})_5\text{Fe-L-Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ mit $\text{L} = 4,4'$ -Bipyridin bzw. Pyrazin strukturell zu lösen. Angesichts dieses sterisch besonders anspruchsvollen Bausteins erhoffte man sich ein Koordinationspolymer mit besonders großen Hohlräumen. Dass die Fällung mit Trimethylzinnchlorid (gemäß Gleichung 4.2) zu einem einheitlichen, kristallinen Produkt der Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}\text{L}]$ führt, haben umfangreiche Untersuchungen an diesem System zweifelsfrei bewiesen.

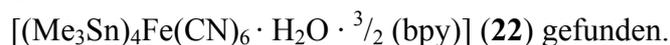
Da es hier jedoch nicht gelang, Kristalle mittels der Gas-Diffusions-Methode^f zu erhalten, wurde die sogenannte Schichtfrier-Methode^g angewandt, die tatsächlich, neben einer Vielzahl mikrokristalliner und amorpher Nebenprodukte, Einkristalle für eine erfolgreiche röntgenographische Untersuchung zugänglich machte.

Die Lösung dieser Strukturdaten brachte ein unerwartetes Ergebnis:

Statt einer Verbindung mit der erwarteten Formel



wurde eine Verbindung mit der Formel



Erstaunlich hierbei ist vor allem das Vorhandensein von *Hexacyanoferrat*(II)-Einheiten, obwohl ausschließlich *Pentacyanoferrat*(II)-Einheiten - durch Bipyridin verknüpft – eingesetzt worden waren. Im Laufe der 6-wöchigen Kristallisationszeit (unter sehr

^f siehe Abschnitt 2.4.1

milden Bedingungen) hat offensichtlich partiell eine Umwandlung in diesen stabileren Baustein stattgefunden. Ein weiteres Kuriosum ist, dass der erhaltene Kristall auch nicht isomorph mit dem früher erhaltenen, strukturell nicht geklärten, mikrokristallinen Bulk ist, den man erhält, wenn man eine Co-Fällung nach Gleichung 4.2 (S.49) durchführt.

Was nun folgte, war der Versuch der alternativen Darstellung eines Bulkmaterials, welches sich anhand von Röntgenpulveruntersuchungen als isomorph mit dem oben erhaltenen Kristall erweisen sollte. Hierzu wurden Hexa- wie Pentacyanoferrat-Einheiten mit 4,4'-Bipyridin auf sehr unterschiedliche Art und Weise miteinander vermischt, in verschiedenen Medien gerührt und auch wochenlang am Rückfluß bzw. in Autoklaven erhitzt. Das Ergebnis war eine Vielzahl von Produkten, die sich weder mit dem Bulk $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{bpy})-\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Me}_3\text{Sn})_3]$ (**21**) noch mit dem Kristall $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2}(\text{bpy})]$ (**22**) als isomorph erwiesen. Stattdessen wurden viele verschiedene Verbindungen erhalten, die mangels vermessbarer Einkristalle allerdings strukturell nicht aufklärbar bleiben.

Angesichts der Vielzahl der erhaltenen Produkte bei Konstanthaltung der eingesetzten Komponenten, resultierte die Idee, auch die bis dahin unberücksichtigte – da als insignifikant betrachtete - Abhängigkeit der *Zugabereihenfolge* der Einzelkomponenten näher zu untersuchen.

4.2 Der Versuchsaufbau

Da eine Varianz der Produkte erst nach der Einführung der Komponente L (mit L = 4,4'-Bipyridin bzw. Pyrazin) auftrat, lag es nahe, deren Einfluss auf das System näher zu untersuchen. 4,4'-Bipyridin (bpy) ist ein besonders häufig verwendeter Baustein in supramolekularen Netzwerken. Ausschlaggebend dafür ist die große Bindungsflexibilität dieser Verbindung: Es sind sowohl Netzwerke bekannt, bei denen die Bipyridine verschiedene Bindungszentren nur über mittelbare Verknüpfungen beispielsweise über Wasserstoffbrücken verbinden^[64], sowie Fälle, bei denen die Bipyridine direkt am jeweiligen Metall koordinieren^{[63][65][66][68][74]} und diese miteinander vernetzen. Aufsätze von Hagrman et al.^[67] und Iwamoto^[70] zeigen an unterschiedlichen Beispielen von Koordinationspolymeren eindrucksvoll, welche Vielfalt an Verknüpfungsarten mit Bipyridin möglich sind.

Auch in der *super*-Berlinerblau-Chemie sind Beispiele für den Einbau verschiedener Bipyridin-Derivate und daraus resultierende Netzwerke bekannt. Ibrahim et al.^[10] und Siebel et al.^[71] beschrieben ein Kupfer-haltiges Koordinationspolymer mit 4,4'-Bipyri-

^s siehe Abschnitt 2.4.2

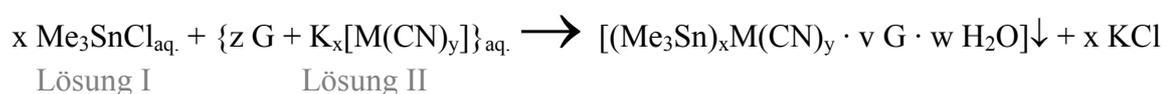
din, das am Cu(I)-Ion koordiniert mit folgender Formel $[\text{CuCN} \cdot \text{Me}_3\text{SnCN} \cdot 0.5 \text{ bpy}]$ **(35)**.

Der Einbau von Methylviologen-Kationen bzw. von 4,4'-Bipyridin hingegen durch Eller^[26] bzw. Tarhouni^[41] in verschiedene Ru- und Fe-haltige Koordinationspolymere, kann eher als Erzeugung eines neuartigen Wirt-Gast-Systems betrachtet werden, denn als die Ausbildung eines neuen Vernetzungstyps[†].

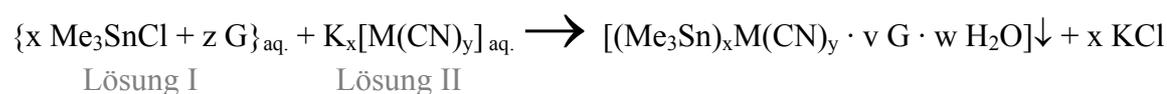
Um Vergleichbarkeit mit anderen schon bekannten Systemen zu erhalten, wurden neben Hexacyanoferrat(II) auch die entsprechenden Ruthenat(II)-, Cobaltat(III)-, Molybdat(IV)- und Nikkolat(II)-Derivate auf Analogien untersucht.

Gemäß der Gleichung 4.1: bzw. Gleichung 4.2 wurden die Komponenten zusammengegeben:

Gleichung 4.1:



Gleichung 4.2



mit $x = 2, 3, 4$; $y = 4, 6, 8$; $z = \frac{3}{2}$; $v = 0, 1, \frac{3}{2}$; $w = 0, 2, 3$ und größer;
G = Pyrazin, 4,4'-Bipyridin; M = Fe(II), Ru(II), Co(III), Mo(IV), Ni(II)

Zu jeder Kombination eingesetzter Komponenten wurde parallel ein Kristallansatz nach dem Gas-Diffusionsverfahren vorbereitet, der analog zu Gleichung 4.2 ablief, allerdings mit dem Unterschied, dass das Trimethylzinnchlorid nicht in wässriger Lösung zugegeben wurde, sondern neben einer entsprechenden Gast-Cyanometallat-Lösung als kristalliner Feststoff und somit auch partiell in einem gemeinsamen Gasraum vorlag.^u

Die mikrokristallinen Produkte aus den Co-Fällungen wurden nach dem Trocknen routinemäßig IR-spektroskopisch und mit dem Röntgenpulverdiffraktometer vermessen, und die prozentualen Anteile der leichten Elemente (C,H,N) elementaranalytisch bestimmt.

Außer im Fall des Cyanonikkolat- und des Cyanoruthenat-Systems konnten hier - nach der oben beschriebenen Methode – für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

[†] wobei bei Tarhouni z.Z. noch keine Strukturaufklärung vorliegt

^u siehe Abbildung 2.4: Einkristallzüchtung durch langsames Verdampfen von kristallinem Trimethylzinnchlorid neben einer Cyanometallat-Lösung S.25

Die alle Ansätze verbindende Gemeinsamkeit ist die nur mäßige Reaktivität von Pyrazin (pyz) gegenüber dem 4,4'-Bipyridin (bpy), was mit einer fehlenden Neigung zum Ausbau von Wasserstoffbrückenbindungen bei Pyrazin erklärbar sein könnte. Der Aufbau von Strukturen, deren herausragende Merkmale auf Wasserstoffbrücken-gestützten Architekturen basieren, die maßgeblich für die jeweiligen supramolekularen Verknüpfungen verantwortlich zeichnen, und die daraus resultierende Vielfalt, bildet das spannendste Ergebnis dieser Versuchsreihe.

4.3 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \frac{3}{2} \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (24), ein supramolekulares Chamäleon

Seit Eller et al.^[19] ist bekannt, dass dreidimensionale Netzwerke des *super*-Berlinerblau-Typs – in seinem Beispiel das $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6]^-$ - große Gäste – wie z.B. formal ein halbes Methylviologen-Dikation – in seine supramolekulare Matrix einschließen kann. Da das $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6]^-$ isostrukturell zu dem $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ sein sollte, und das Methylviologen-Kation nur zweifach N-methyliertes bpy darstellt, ist es durchaus vorstellbar, dass $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ formal ein halbes bpy bzw. angesichts der großen Neigung von bpy, N \cdots HX-Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, das bpy-Dihydrat $\{\text{HO}-\text{H}\cdots\text{bpy}\cdots\text{H}-\text{OH}\}$, in sein Gitter mit aufnehmen kann.

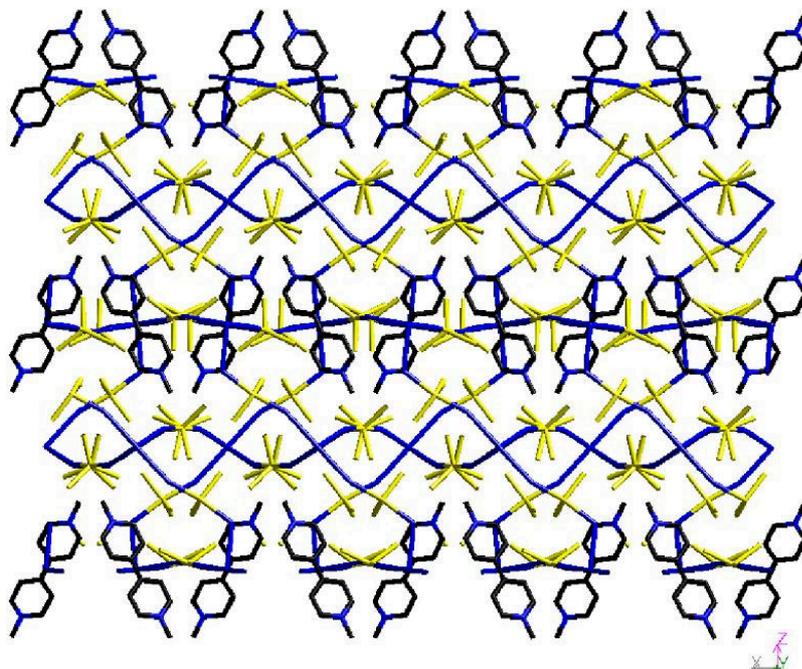
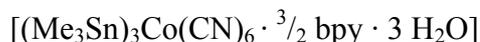


Abbildung 4.1: Struktur des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6]^- \cdot \frac{1}{2} \text{MV}^{2+}$ **32**; das Methylviologen-Kation liegt eingebettet in eine 3-dimensionale anionische Wirtsmatrix^[19]

Aus einer Lösung, aus der zuvor ein mikrokristallines Bulk des Co-Polymers nach Gleichung 4.1: gefällt und abfiltriert worden war, kristallisierte nach 12 bis 36 Stunden ein Feststoff von folgender Zusammensetzung:



Dieses kristalline Produkt, dessen XRD nicht identisch mit dem des zuvor aus dem gleichen Ansatz gefällten *Bulk* ist, enthält dreimal soviel an „Gastmenge“, wie ursprünglich (s.o.) erwartet worden war! Dass diese neue Verbindung nicht mehr isostrukturell zum $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} \text{MV}^{2+}]$ ist, belegte zunächst der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme und anschließend auch die Strukturanalyse des Einkristalls. Man findet im Kristall zwei, chemisch nicht äquivalente Bipyridinmoleküle im Massenverhältnis bpy^{A} zu bpy^{B} von 1:2. Alle Bipyridine sind über ihr N-Atom durch Wasserstoffbrücken an Wassermoleküle gebunden, die wiederum in unterschiedlicher Weise mit der umgebenden Matrix verankert sind.

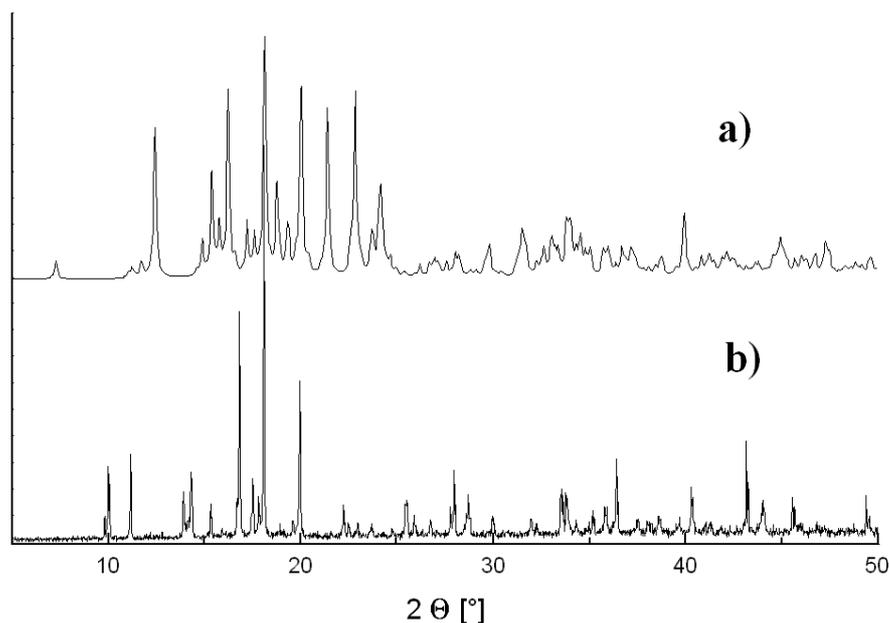
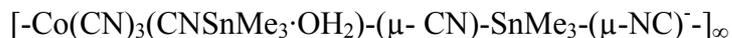


Abbildung 4.2: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von a) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} \text{MV}^{2+}]$ (32) (simuliert) und b) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \frac{3}{2} \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (24) (gemessen)

Der größere Anteil des Bipyridins (bpy^{B}) hängt dabei an Wassermolekülen, welche ihrerseits koordinativ an Me_3Sn -Kationen gebunden sind; jedes Kation trägt zwei Wassermoleküle und kommt je einmal pro Formeleinheit vor. Das zweite – nicht

Bipyridin-gebundene – Wasserstoffatom des $[(\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2)]$ -Kations koordiniert (ebenfalls über Wasserstoffbrücken) an einem freien Cyanid-N-Atomen einer unendlichen, negativ-geladenen Zick-Zack-Kette (Abbildung 4.3) die ihrerseits nach folgendem Muster aufgebaut ist:



Wie aus dem Schema ersichtlich ist, trägt diese Kette je zu gleichen Teilen ein zwischen zwei Cyanid-N-Atomen verbrückendes Me_3Sn -Molekül und ein Me_3Sn -Fragment, das von einer Seite an ein Cyanid-N-Atom, von der anderen Seite am O-Atom eines (dritten) H_2O -Moleküls koordiniert ist.

Das hydratisierte Zinnatom ist wiederum über eine Wasserstoffbrücke (H^{A}) mit einem benachbarten, nicht verbrückenden Cyanid-N-Atom ($\text{N}3'$) verbunden. Die negativ geladenen Ketten (vgl. Abbildung 4.3) werden somit zu Schichten verknüpft.

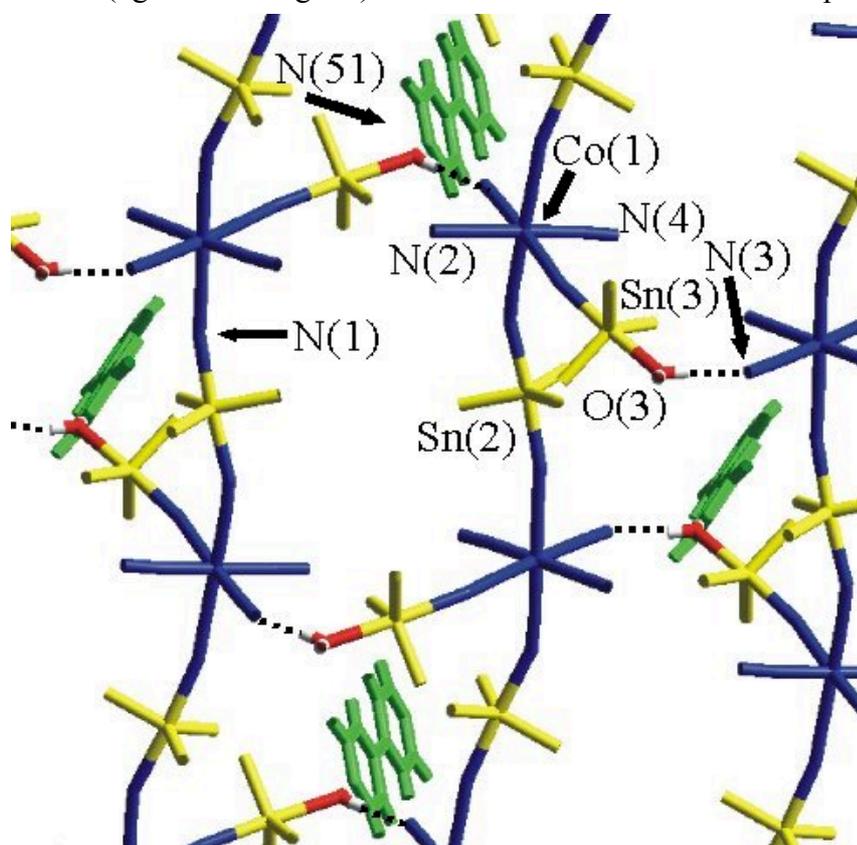


Abbildung 4.3: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \frac{3}{2} \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (**24**); Unendliche Zick-Zack-Ketten (vertikal verlaufend) sind über hydratisierte Trimethylzinn-Einheiten durch Wasserstoffbrücken (gestrichelt) zu Schichten verknüpft

Jede dieser Schichten ist über eine weitere Wasserstoffbrücke (H^{B}), die ebenfalls vom Sn-koordinierten H_2O -Molekül ausgeht, mit einem bpy-N-Atom (bpy^{A}) aus der jeweils übernächsten Schicht verbunden (siehe Abbildung 4.4). Damit ergibt sich folgerichtig,

dass es sich bei diesem Gitter um eine Struktur aus zwei sich gegenseitig durchdringenden, 3D-Netzwerken handelt. Das Phänomen mehrerer sich gegenseitig durchdringender 3D-Netzwerke ist nicht ungewöhnlich in der super-Berlinerblau-Chemie und konnte das erste mal von Siebel für die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{SCN})_6]$ (**6**) sowie im Verlauf dieser Arbeit für das Wirt-Gast-System $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Dioxan}]$ (**33**) beschrieben werden (siehe auch Abschnitt 2.3.9.1 auf S.20).

Im Fall der Verbindung **24** findet zusätzlich jedoch auch eine „unmittelbare“ Verknüpfung zweier benachbarter Schichten statt. Der Bipyridin-Baustein bpy^{B} bildet mit dem (O2)-Atom des $[(\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2)]$ -Kations über Wasserstoffbrücken-Bindungen eine ebenfalls unendliche, jedoch *positiv* geladene Zick-Zack-Kette. H-Atome dieser Kette sind hierbei immer abwechselnd an eine von zwei benachbarten Schichten koordiniert.

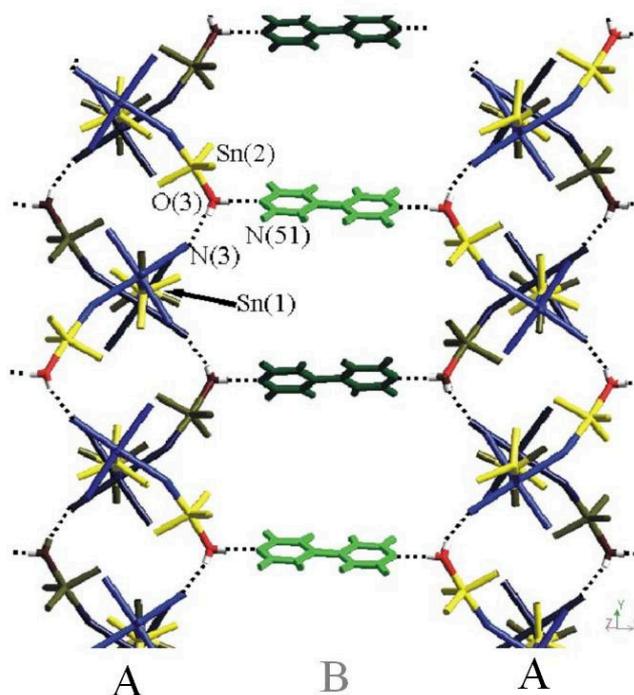


Abbildung 4.4: Struktur eines Teils von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 3/2 \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (**24**); terminale, hydratisierte Trimethylzinneinheiten verknüpfen über bpy -Moleküle jeweils übernächste Schichten miteinander (A). Die mittlere Schicht (B) wurde hier - der besseren Übersicht halber - weggelassen; ebenfalls fehlt hier die Kette aus $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2^+$ - und bpy^{B} -Einheiten

Die Verknüpfung mit den negativ geladenen Schichten findet über das Sauerstoffatom (O1) der kationischen Kette statt, das über Wasserstoffbrücken jeweils mit den terminalen Cyanid-Stickstoffen N2 und N4 verbunden ist.

Da doppelt so viele (bpy^{B}) – wie bpy^{A} -Bausteine vorhanden sind, existieren tatsächlich zwei gegenläufige, kationische Zick-Zack-Bänder, dadurch wird erreicht, dass kein zunächst terminales Cyanid-Stickstoffatom unkoordiniert bleibt.

Wenn man nun vom ursprünglichen Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ ausgeht, dessen Architektur wohl bekannt ist^[6], stellt man fest, dass drei von dessen ursprünglich sechs $\text{Sn}\leftarrow\text{N}$ -Bindungen gebrochen und durch drei $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Bindungen „kompensiert“ wurden. Zusätzlich sind noch insgesamt sechs Wasserstoffbrücken ausgebildet worden. Energetisch scheint dieser Aufbau äußerst günstig für dieses Wirt-Gast-System zu sein, da das gleiche Produkt im Laufe der praktischen Arbeiten auch auf zwei weiteren, unabhängigen Wegen dargestellt werden konnte. Zum einen über den Kristallansatz nach der Gas-Diffusionsmethode, aber auch durch Suspendieren von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ in einer wässrigen Bipyridin-Lösung. Das Polymer löst sich hierbei zunächst nahezu vollständig auf, um nach einigen Tagen als $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \frac{3}{2} \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wieder auszukristallisieren.

Dem Bipyridin kommt bei dieser Reaktion wohl eine Schlüsselrolle zu, da ein Analogversuch mit dem chemisch scheinbar sehr ähnlichen Pyrazin zu keiner Veränderung des eingesetzten Polymers führte.

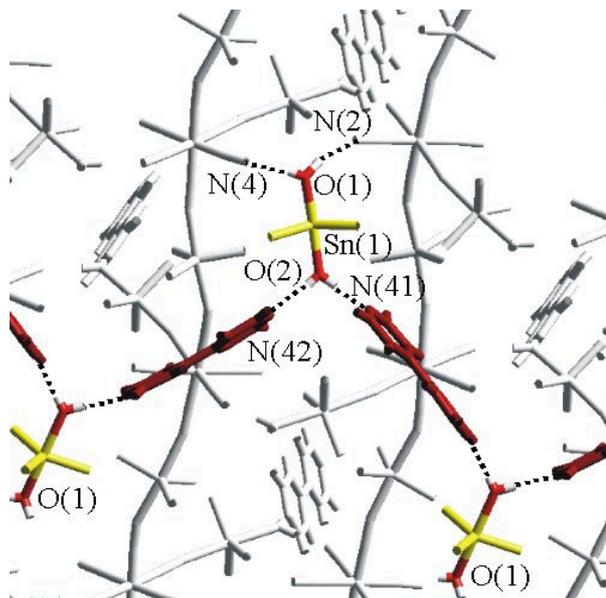


Abbildung 4.5: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \frac{3}{2} \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**23**); jedes $[(\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH})_2)_2]$ -Kation ist über Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) an bpy^{B} -Moleküle und an die freien Cyanidstickstoffe (N2 und N4) zweier unendlicher, negativ geladener Zick-Zack-Ketten (vertikal verlaufend) koordiniert; das obere O1-Atom bindet hierbei über seine H-Brücken an die Schicht unterhalb der Papierebene, während die beiden unteren O1-Atome an die (nicht wiedergegebene) Schicht oberhalb der Zeichenebene binden; somit verknüpft die **kationische** Zick-Zack-Kette unmittelbar benachbarte Schichten; die gegenläufig zur gezeigten Kette verlaufende zweite Zick-Zack-Kette ist ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt

Tabelle 4.1: $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2} bpy \cdot 3 H_2O]$ (23); Abstände [pm] und Winkel [°] der sechs strukturbestimmenden Wasserstoffbrücken

	d(N...O)	d(N...H)	O-H-N Winkel
CN(3)···O(3)	268.2(9)	196.8(8)	158(8)
CN(2)···O(1)	269.9(14)	198.3(6)	169(1)
CN(4)···O(1)	270.6(17)	180.5(10)	163(4)
(bpy ^A)N(41)···O(2)	274.9(3)	211.8(6)	168(9)
(bpy ^A)N(42)···O(2)	272.0(2)	187.5(11)	168(3)
(bpy ^B)N(51)···O(3)	268.3(8)	184.5(8)	176(7)

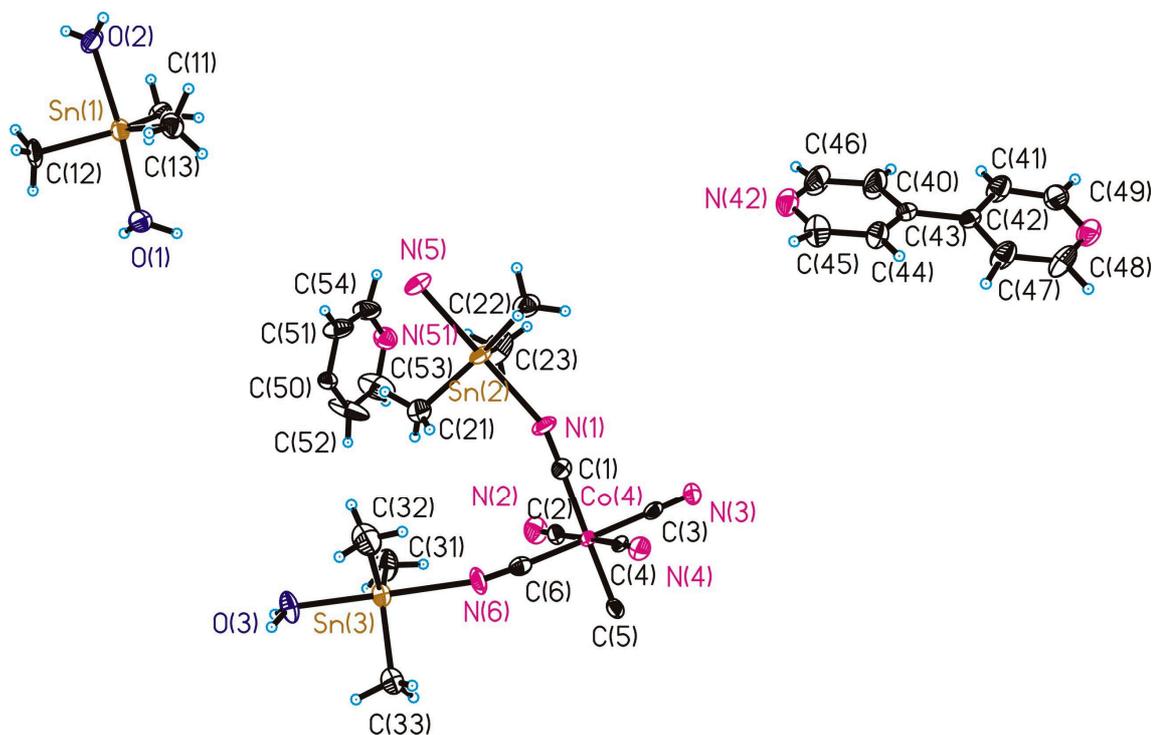


Abbildung 4.6: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2} bpy \cdot 3 H_2O]$ (23), das Verhältnis von bpy^B zu bpy^A (2:1) wird in diesem Bild augenscheinlich

Auch die Reaktionszeit hat eine entscheidene Bedeutung, da es nicht gelang, ein isostrukturelles Produkt der oben beschriebenen Verbindung durch eine (rasch erfolgende) Co-Fällung als Bulk darzustellen.

Die Bestimmung der Strukturen der gemäß den Gleichungen 4.1 und 4.2 erzeugten Bulkprodukte gelingt bislang nur mit Hilfe von Analogieschlüssen zu isomorphen,

strukturbekanntem Produkten. Als geeignete Indikatoren eignen sich besonders – wie auch schon im Abschnitt 2.3.2 des Kapitel „Modifizierungen im Gitter“ beschrieben – die Methoden Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, sowie die Elementaranalyse.

Obwohl im Fall beider Produkte mit der IR-Spektroskopie charakteristische Schwingungen des Bipyridins gefunden werden, erweisen sie sich nicht als isomorph zueinander. Aus den Elementaranalysen läßt sich für das Produkt, das nach Gleichung 4.1: erhalten wurde, die Formel $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} \text{bpy}]$ (**29**), für das nach Gleichung 4.2 dargestellte die Formel $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{bpy} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (**30**) berechnen. Die Verbindung **29** drängt förmlich nach einem Vergleich mit dem bereits eingangs erwähnten $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} \text{MV}^{2+}]$, und tatsächlich ist auch eine Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiffraktogramme nicht abzustreiten (vgl. Abbildung 4.7), was auf eine ähnliche Morphologie der beiden Verbindungen schließen lässt. Zum Vergleich ist hier auch das Röntgenpulverdiagramm der ebenfalls dreidimensional vernetzten Struktur des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]^{[6]}$ aufgetragen.

Eine Isomorphie von **30** mit der strukturbekanntem Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{bpy} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]^{\text{v}}$ konnte anhand von Röntgenpulverdaten nicht bestätigt werden. Die tatsächliche Struktur dieser Spezies bleibt deshalb zunächst noch im Dunkeln.

^v vgl. Abschnitt 4.5.3 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$ (23)

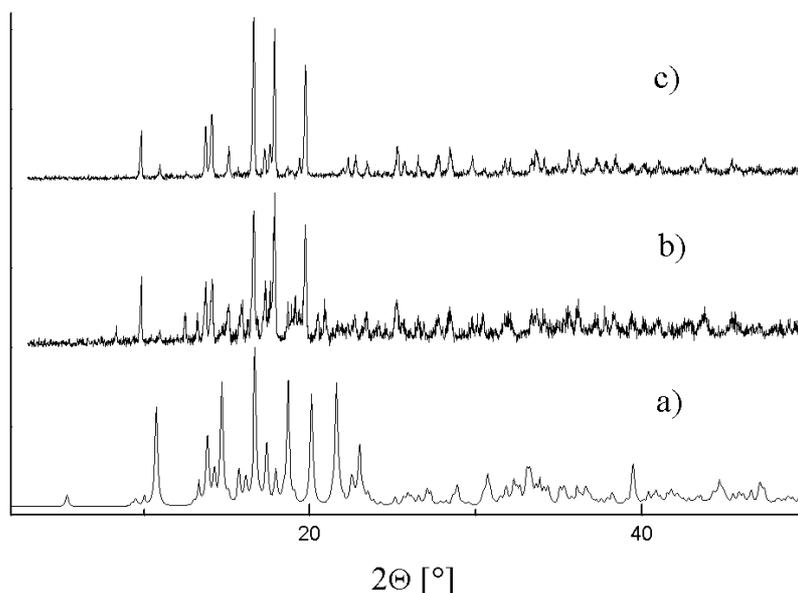


Abbildung 4.7: a) Röntgenpulverdiagramm von $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot \frac{1}{2} MV^{2+}]$ **32** (sim.),
b) Röntgenpulverdiagramm von $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{1}{2} bpy]$ **29** (exp.),
c) Röntgenpulverdiagramm von $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$ **4** (exp.)

4.3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die sichere Zuordnung einzelner Schwingungen des Bipyridins zu gemessenen Signalen erweist sich als schwierig, da nahezu alle charakteristischen Schwingungen im sogenannten *Fingerprint*-Bereich des Spektrums liegen (siehe auch Tabelle 4.2). Die Auswertung beschränkt sich deshalb auf den Vergleich der *Fingerprints* des freien und des gebundenen Bipyridins.

Während bei **24** und **29** nahezu alle Schwingungen der Referenzmessung wiederzufinden sind, treten in der Verbindung **30** nur noch die stärksten Banden in Erscheinung. Das Signal bei 3025 cm^{-1} fällt in den Koordinationspolymeren mit einer starken Wasserbande zusammen. Das bei 806 cm^{-1} ist nur noch bei der Verbindung **24** als Schulter der noch stärkeren Methylpendelschwingung zu erkennen. Die Signale bei 609 cm^{-1} , 569 cm^{-1} sowie 497 cm^{-1} treten in den polymeren Verbindungen gar nicht mehr auf. Die leichte Blauverschiebung der Bipyridinsignale in den Koordinationspolymeren kann auf Wechselwirkungen mit der koordinierenden Matrix zurückgeführt werden.

Tabelle 4.2: Infrarot- bzw. Raman-spektroskopische Daten der bpy-haltigen Verbindungen **24**, **29** und **30** im Vergleich mit der homoleptischen Verbindung **4**^w

Verbindung	29	30	24	4
$\nu(\text{CN})$ gemessen [cm^{-1}]	2078s 2090s (Ra), 2102s (Ra), 2146s (Ra)	2153vs 2131s.	2158vs 2155 (Ra), 2171 (Ra)	2158s, 2168s, 2195s (Ra), 2180s (Ra)
$\nu(\text{CN})$ Literatur [cm^{-1}]	2000 – 2200 vs	2000 – 2200 vs	2000 – 2200 vs	2000 – 2200 vs
$\nu(\text{Sn-C})$ gemessen [cm^{-1}]	555m 504m (Ra), 517m (Ra), 547w (Ra)	553s	553s 518m (Ra), 552m (Ra)	554s 556w (Ra), 524s (Ra)
$\nu(\text{Sn-C})$ Literatur [cm^{-1}]	600-500	600-500	600-500	600-500
Pendel (C-H) gef. [cm^{-1}]	788m	791s	800s	794s
Pendel (C-H) Lit. [cm^{-1}]	788-800	788-800	788-800	788-800
Gast gemessen [cm^{-1}]	1605m, 1536w, 1413m, 1220m, 1067w, 1044w, 1005w	1598s 1536m, 1409s, 1218m, 1066s, 1042w, 992w	1598s, 1537m, 1410s, 1218m, 1066s, 1042w, 992w	-----
Referenzmessung von 4,4'-Bipyridin [cm^{-1}]		3025s 1588s 1531m, 1406s, 1219m, 1075s, 1038w, 989w 806s 608s, 569w, 497m		

s = stark, m = mittel, w = schwach

4.3.2 Thermische Untersuchungen

Für alle Cobaltpolymere mit Bipyridin liegen Ergebnisse thermischer Analysen vor. Die strukturbekannte Verbindung **24** zerfällt beim Erwärmen in 3 Stufen (bei 90°C, 140°C und 260°C). Ab 330°C tritt bis 500°C keine Veränderung des Gewichtes mehr ein. Gemessen am Startgewicht verliert die Verbindung nacheinander 4,2%, 19,2% und 28,9% an Masse. Die massenspektroskopische Untersuchung der Zersetzungsprodukte zeigt eine starke Bande der Masse 18 um 100°C und eine schwächere bei 320° und 340°C. Diese weist auf eine Wasserabgabe hin. Die zweite Stufe könnte sowohl eine Abgabe von einem Me_3SnCN ($\cong 19,1\%$) bedeuten oder von 1,25 Bipyridin-Molekülen ($\cong 19,6\%$). Das kontinuierlich aufgenommene Massenspektrum zeigt erst bei 330°C je einen starken Peak bei den Massen 15 und 26, welche der Masse des Methyl-Kations bzw. der eines Cyanid-Kations entsprechen. Beide zusammen sind schlüssige Indizien für eine Me_3SnCN -Abgabe, die somit erst in der dritten Zersetzungsstufe anzunehmen ist. In der zweiten Zersetzungsstufe findet sich kein Hinweis auf Fragmente des

^w **4** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 \text{Co}(\text{CN})_6]$, **24** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 \text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \frac{3}{2} \text{bpy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$, **29** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 \text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} \text{bpy}]$,
30 = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 \text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{bpy} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$

Bipyridins. Untersucht man jedoch den Rückstand *vor* der dritten Zersetzungsstufe, so findet man infrarotspektroskopisch ein Bipyridin-freies Produkt. Die Messung eines Röntgenpulverdiagramms belegt eindeutig die strukturelle Identität dieses Produktes mit der homoleptischen Verbindung **4**. Der Befund wird von der elementaranalytischen Untersuchung bestätigt. Obwohl bislang kein flüchtiges Bipyridin nachgewiesen werden konnte, kann man sicher davon ausgehen, dass die Verbindung **24** in zwei Schritten bei 90° und 140°C nicht nur sein Wasser und Bipyridin abgibt, sondern darüber hinaus in einer Festkörperumlagerung aus der oben beschriebenen Schichtstruktur eine dreidimensional vernetzte Struktur übergeht. Da die Verbindung **24** u.a. durch Suspension der Verbindung **4** in einer wässrigen Bipyridin-Lösung erhalten werden kann, ist somit zu erwarten, dass ein Reaktionszyklus, bestehend aus der nasschemischen Aufnahme und der thermischen Wiederabgabe von Bipyridin/Wasser, ausgehend von der Verbindung **4** möglich ist.

Tabelle 4.3: Thermische Zersetzungsstufen und mögliche Fragmente dieser Zersetzung im Fall der Verbindungen 24, 29 und 30

Verbindung	24	30	29
Molmasse [g/mol]	993,5	933,5	783,5
Zersetzung:			
Stufe 1 (Temp. Masseverlust in %)	90°C 4,2	120°C 2,8	250°C 18,5
Stufe 2 (Temp. Masseverlust in %)	140°C 19,2	290°C 7,7	300°C 8,3
Stufe 3 (Temp. Masseverlust in %)	260°C 28,9	-----	350°C 9,9
mögliche Fragmente ^x :			
Me (M = 15 g/mol)	1,5%	1,6%	1,9%
H ₂ O (M = 18 g/mol)	1,8%	1,9%	2,3%
CN (M = 26 g/mol)	2,6%	2,8%	3,3%
bpy (M = 156 g/mol)	15,7%	16,7%	19,9%
Me ₃ Sn (M = 163,5 g/mol)	16,5%	17,5%	20,9%

Die Auswertungen der Zersetzungsstufen der Verbindungen **29** und **30** gestalten sich deutlich schwieriger als die von **24**. Allein aus der Tatsache heraus, dass die Strukturen der Erstgenannten bislang unbekannt sind. Gemeinsam ist beiden Zersetzungen, dass in keiner Zersetzungsstufe die Verbindung **4** gebildet wird, was eine Umwandlung zur Verbindung **24** in einer wässrigen Bipyridin-Lösung ermöglichen würde.

Die Verbindung **29** zerfällt in drei Stufen bei 250°, 300° und 350°C und ist damit thermisch erheblich stabiler als die Verbindung **24**. Die massenspektroskopische Verfolgung dieser Zersetzung zeigt, dass das Gros des vorhandenen Wassers erst in der letzten Zersetzungsstufe bei etwa 370°C freigesetzt wird. Da Wasser jedoch gar nicht

^x Da die Ladung der Fragmente kein Untersuchungsgegenstand waren, sind jeweils nur die neutralen Teilchen benannt, ungeachtet der Tatsache, dass einige Spezies nur geladen auftreten können.

als strukturaufbauendes Element angenommen wird, handelt es sich hierbei wohl um eingeschlossene Lösungsmittel-Moleküle, die erst bei völliger Zersetzung ihrer Wirtsmatrix frei werden. Fragmente der Massen 27 (N-CH^+), 38 (N-C-C^+) und 40 (N-CH-CH^+), die austretenden Bipyridinteilchen zugeordnet werden können, erscheinen bei 280°C bzw. 320°C. Ebenfalls mögliche größere Fragment-Kationen können nicht detektiert werden. Bei 340°C können im Massenspektrometer Methyl-Kationen nachgewiesen werden. Methyl-Gruppen kommen in den Koordinationspolymeren ausschließlich in den Trimethylzinn-Spacern vor, deren Masse mit den gegebenen technischen Mitteln nicht detektierbar ist. Für das Zersetzungsmuster ergibt sich folgende wahrscheinliche Erklärung. Die Verbindung **29** zerfällt unter der Abgabe von Produktgemischen, die in variabler Zusammensetzung nach der ersten Stufe mehr bpy neben Me_3SnCN enthalten und bei der zweiten Stufe ein umgekehrtes Verhältnis dieser Fragmente. Nach der zweiten Zersetzungsstufe erhält man ein gelbes Produkt, das im IR-Spektrum keine charakteristischen Banden für das bpy zeigt und das zudem röntgenamorph ist.

Die Verbindung **30** gibt in einer ersten Zersetzungsstufe bei 120°C nur Wasser ab und in einer zweiten Stufe um 300°C abermals ein Gemisch aus bpy und Me_3Sn -Einheiten. Der zurückbleibende ebenfalls bpy-freie, röntgenamorphe und blaue Festkörper ist noch bis zu einer Temperatur von 500°C thermisch stabil.

4.3.3 Diskussion

Die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten der Bausteine in starker Abhängigkeit von zum Teil nur kleinen Änderungen der äußeren Parameter und die daraus resultierenden unterschiedlichen Produkte, legen den Vergleich mit einem chemischen „Chamäleon“ nahe. Dies lässt auf eine große Wandlungsfähigkeit der Verbindung **24** schließen. Schon unter relativ milden Bedingungen bei thermischer Behandlung gibt **24** sein gesamtes bpy ab und wandelt sich von einem Schichtsystem zum 3D-vernetzten System der Verbindung **4**. Unter den noch mildereren Bedingungen einer wässrigen bpy-Lösung nimmt **4** wieder bpy auf und wandelt sich in Verbindung **24** zurück. Auch wenn für **29** und **30** zur Zeit noch keine derartigen Umwandlungen beobachtet werden konnten, ist allein ihr Auftreten ein Zeichen der „Reaktion“ auf Änderung nur *eines* „Parameters“: der Reihenfolge der Zusammengabe ihrer Bausteine!

Ein generelles Problem, das bei der Auswertung der thermogravimetrischen Analysen auftrat, ist die Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen gemessenen Masseverlusten und der vermutlich austretenden Teilchen. Um die genaue Ursache für die Abweichungen zwischen Theorie und Praxis (um ca. 1-3%) aufzuklären, bedürfte es weiterer Experimente unter modifizierten Reaktionsbedingungen, sowie eine umfassende

Analyse aller auftretenden Zwischenprodukte, was den Rahmen dieser Arbeit mit Sicherheit gesprengt hätte.

4.4 Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (25): 4,4'-Bipyridin als Konnektivitäts-Multiplikator

Schon der vorhergehende Abschnitt hat gezeigt, dass nach Einführung von 4,4'-Bipyridin als zusätzlicher Baustein die Zahl der zur Verfügung stehenden Verknüpfungspunkte im supramolekularen Koordinationspolymer signifikant ansteigt. Im eben beschriebenen Fall von **24** führte dies zu einem thermodynamisch besonders stabilen Produkt, obgleich hier die Aktivierungsenergie angesichts von Zersetzungstemperaturen von 90 bzw. 140°C deutlich niedriger sein sollte als im nun folgenden Fall.

Bei der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (**7**) handelt es sich - ähnlich der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (**4**) - um eine 3-dimensional vernetzte Struktur^[13] mit einer thermischen Stabilität bis 335°C (**4** bis 360°C). Die Löslichkeit in Wasser ist jedoch entschieden kleiner als die von **4**, da aus der Mutterlösung einer Co-Fällung niemals Einkristalle erhalten werden konnten. Bislang ist von der Verbindung **7** keine Wirt-Gastverbindung bekannt, in welcher der Gast die kristalline Struktur des Wirts nennenswert modifizieren konnte (siehe auch Kapitel 3: „Die homoleptischen Verbindungen“). Aus diesem Grunde galt **7** lange als nicht zugänglich für die Bildung von Wirt-Gast-Systemen. Um so erstaunlicher war es, dass bei den nach Gleichung 4.1 und 4.2 durchgeführten Co-Fällungen (mit $G = \text{bpy}$) zwei unterschiedliche mikrokristalline Bulk-Produkte erhalten werden konnten, von denen eines Bipyridin enthielt und das andere nicht. Das eine nach Gleichung 4.2 dargestellte Produkt erwies sich als frei von bpy und somit als identisch mit der bereits bekannten Verbindung **7**, während das andere nach Gleichung 4.1 dargestellte eine Bipyridin-haltige Verbindung von zunächst unbekannter Struktur war.

Ein parallel durchgeführter Kristallisationsansatz nach dem Gas-Diffusionsverfahren lieferte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des bpy-haltigen Produkts. Röntgenographisch gefunden wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$, die auch die elementaranalytischen Ergebnisse des Bulkprodukts entsprachen. Auf Grund der Strukturanalyse liegen zwei Arten von Trimethylzinn-Einheiten vor (2:2). Die eine ($\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{A}}$) verbrückt jeweils zwei Cyanid-Stickstoffe miteinander und spannt so eine unendliche, gewellte Schicht auf. Die andere Trimethylzinn-Einheit ($\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{B}}$) hingegen koordiniert an nur *einem* Cyanid-Stickstoff und trägt zur Absättigung der fünften Koordinationsstelle ein H_2O -Molekül.

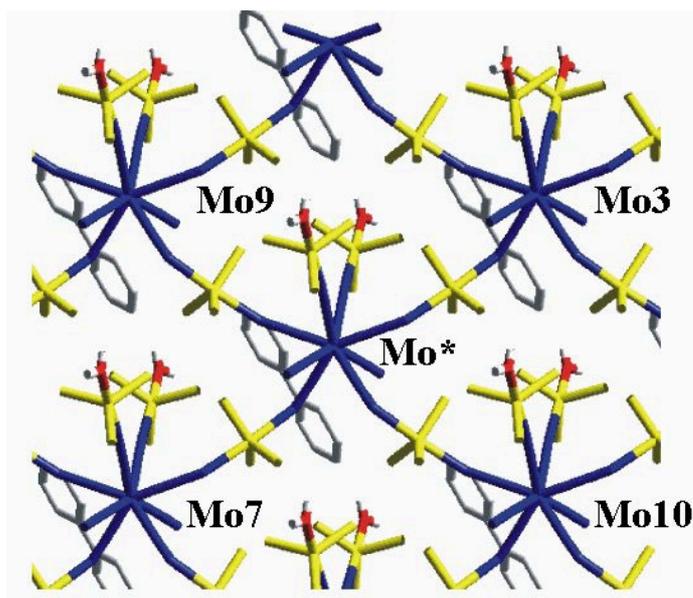


Abbildung 4.8: Blick auf eine Schicht des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (25); hydratisierte Me_3Sn -Einheiten ragen aus der Papierebene nach oben und unten heraus und verknüpfen die Schichten über $(\text{Me}_3) \text{Sn}-\text{O}(\text{H})-\text{H} \cdots \text{N}(\text{bpy})\text{N} \cdots \text{H}-\text{O}(\text{H})-\text{Sn}(\text{Me}_3)$ -Brücken; die Schichten sind so gepackt, dass die jeweils folgende Schicht gegenüber der ersten um 90° gedreht sind, jedoch die jeweils übernächsten Schichten zueinander auf Deckung liegen^y

Die jeweils hydratisierten, terminalen $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{B}}$ -Einheiten ragen je nach oben und unten aus der Schicht (Papierebene in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10) heraus. Das Sn-koordinierte Wassermolekül bildet mit seinen zwei Wasserstoffatomen je eine H-Brückenbindung zu einem terminalen Cyanid-Stickstoff der jeweils darüber- bzw. darunterliegenden Schicht, und zu einem N-Atom des Bipyridinmoleküls aus. Das Bipyridin wird somit durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Schichten fixiert (Abbildung 4.10) und trägt daher zum Zusammenhalt der Schichten mit bei^z.

^y ABAB-Packungsprinzip wobei A gegen B um 90° gedreht ist und AA' und BB' auf Deckung liegen

^z vgl. auch mit $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} \text{MV}^{2+}]$ in Abschnitt 4.3

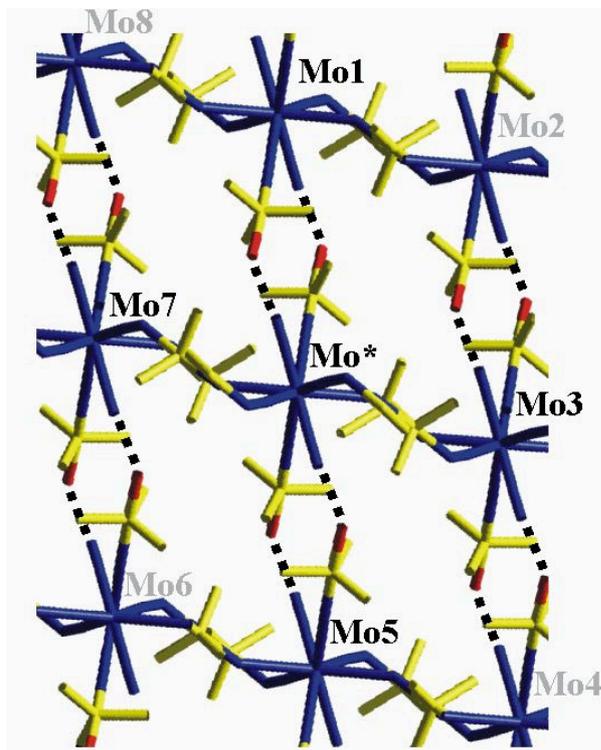


Abbildung 4.9: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 4.4'\text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (25); während die $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{A}}$ -Einheiten zwei Cyanid-Stickstoffe miteinander verknüpfen, tragen die $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{B}}$ -Bausteine jeweils ein H_2O -Molekül (Darstellung ohne bpy)

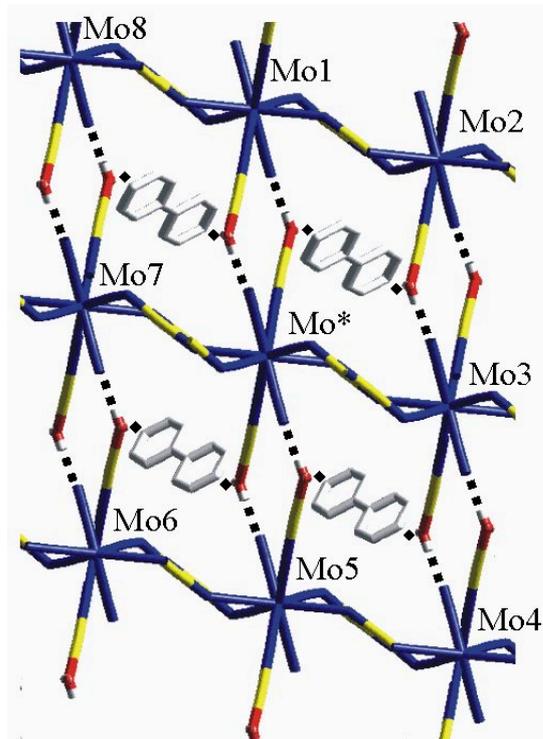


Abbildung 4.10: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 4.4'\text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (25); die Verknüpfung benachbarter Schichten wird über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasser und einem terminalen Cyanid-Stickstoff, sowie dem selben Wassermolekül und einem Stickstoff des Bipyridins gewährleistet; (die Me-Gruppen am Zinn wurden hier weggelassen, H-Brücken = gestrichelt)

4.4.1 Festkörper-NMR-Untersuchung der Kerne ^{119}Sn und ^{13}C

Das NMR-Spektrum von **25** (Abbildung 4.11) zeigt erwartungsgemäß (siehe Abbildung 4.12) zwei Signale des ^{119}Sn . Eines für den verbrückenden Zinnspacer $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{A}}$ bei -90 ppm und eines für das terminale Trimethylzinn $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{B}}$ bei -50 ppm. Der Vergleich mit Koordinationspolymeren, die ebenfalls terminale *und* verbrückende Me_3Sn -Einheiten enthalten, zeigt eine verhältnismäßig kleine Änderung der chemischen Verschiebung bei **25**. Die schon mehrfach genannte Verbindung **33** mit Fe^{II} als Zentralatom und Dioxan als Gitterbaustein (vgl. Abschnitt 2.3.9.1) zeigt ^{119}Sn -Signale bei -73 und -136 ppm^[73]. Bei gastfreien Koordinationspolymeren mit Fe^{II} bzw. Os^{II} -Ionen als Zentralatom finden sich *shifts* bei $+46$ und -108 ppm bzw. $+26$ und -108 ppm.^[61]

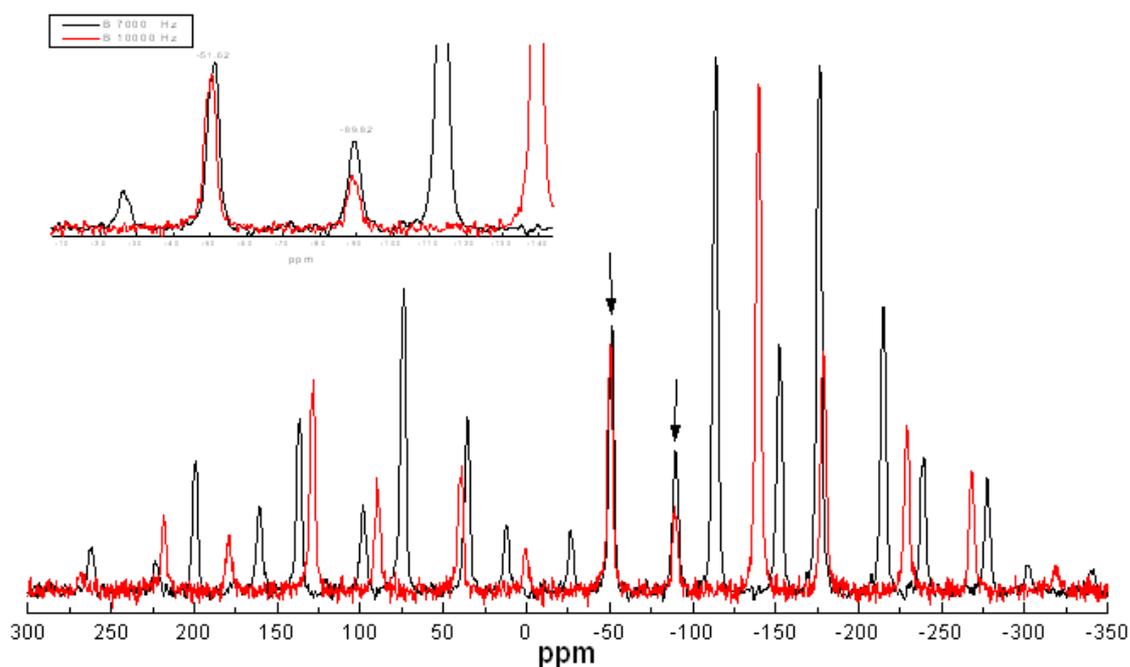


Abbildung 4.11: ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektrum des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (**25**); Das Spektrum wurde bei zwei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten vermessen, um aus der Vielzahl der Rotationsseitenbanden das tatsächliche Signal (sog. centre band) zu erkennen (durch Pfeile markiert)

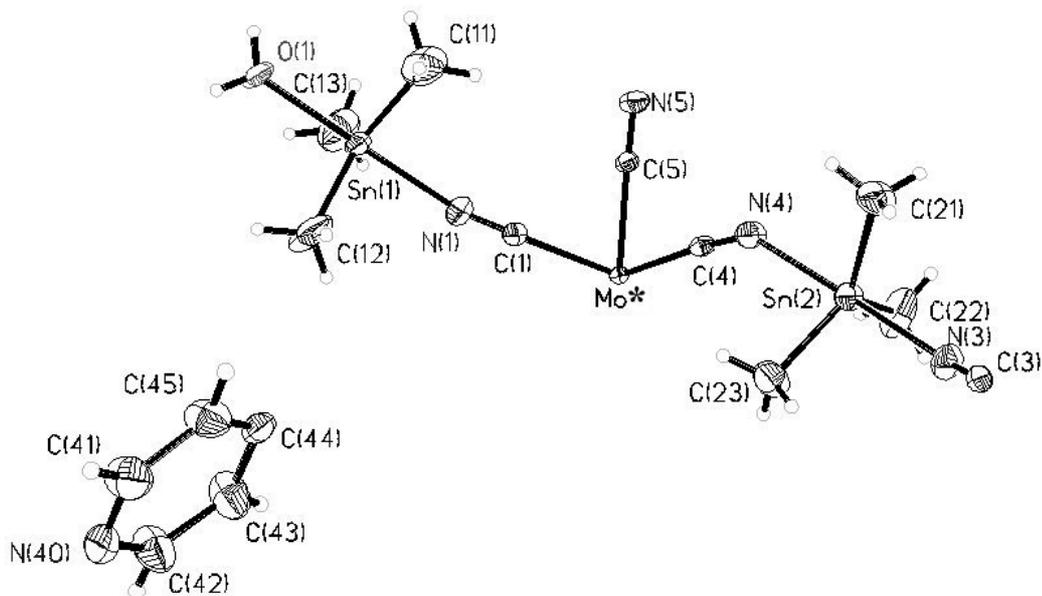


Abbildung 4.12: Asymmetrische Einheit von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (25)

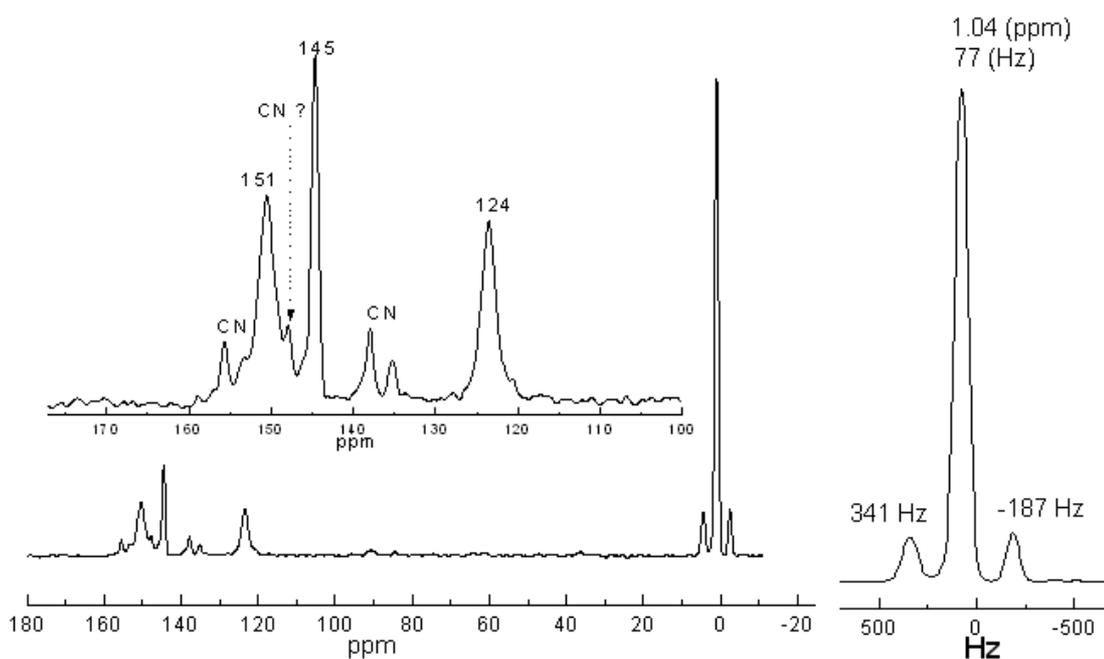


Abbildung 4.13: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$; deutlich sieht man neben den Signalen der Methyl- und Cyanidgruppen des Polymers auch die Signale des bpy

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt – wie erwartet^{aa} – drei Signale für die drei unterschiedlichen C-Atome im bpy bei 124, 145 und 151 ppm. Die Methylkohlenstoffe der Me_3Sn -Gruppen liefern nur eine scharfe Bande bei ca. 1 ppm, obgleich sie an zwei

chemisch nicht äquivalente Sn-Atomen gebunden sind. Ein Grund dafür kann nicht allein die - bereits häufig für diese Systeme beschriebene - Rotation der Methylgruppen um die N-Sn-N bzw. N-Sn-O-Achse sein, da dann für die Methylkohlenstoffatome eines Sn-Atoms je ein Peak zu erwarten wäre. Eine Aufspaltung in insgesamt 6 Signale müsste sich mit einer Messung bei tiefer Temperatur nachweisen lassen, die bislang jedoch nicht erfolgte.

Zunächst unerklärbar bleibt die Aufspaltung des Cyanid-C-Signals in drei Dubletts (vgl. Abbildung 4.13).

4.4.2 Ein Bildungsmechanismus über supramolekulare Zwischenstufen?

Es drängt sich nun die Frage auf, welche Mechanismen beim Einbau des Bipyridins in die polymeren Strukturen wirken. Während $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ sich in einer wässrigen Bipyridin-Lösung auflöst^{bb}, bleibt $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ unter gleichen Bedingungen strukturell erhalten. Mehr noch: aus einer Lösung, die nebeneinander $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und 4,4'-Bipyridin enthält, fällt bei der Zugabe einer wässrigen Trimethylzinnchlorid-Lösung nur reines $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ aus. Erst wenn man das Bipyridin vor dem Fällungsschritt eine Weile mit Trimethylzinn „reagieren“ läßt, kommt es bei anschließender Zugabe einer $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Lösung zur Ausfällung des Produktes $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$.

Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass sich offensichtlich ein wasserlösliches, supramolekulares Vorprodukt bilden muss, welches mit der Cyanomolybdat-Lösung zu dem letztlich schwerlöslichen Produkt weiterreagiert. Einen Hinweis auf die Existenz solcher supramolekularen Verbindungen liefert eine von Poll^[50] beschriebene und strukturell aufgeklärte Modellverbindung mit der Formel $[\mu-(\text{CH}_2)_3(\text{SnMe}_2\text{Br})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2,2'\text{-bpy}]^{\text{cc}}$ (siehe Abbildung 4.14). Auch hier liegt die Verknüpfung je eines Bipyridin-N-Atoms mit einem Zinnorganyl über eine Wasserstoffbrücke vor und keine direkte N→Sn Wechselwirkung.

Führt man die oben beschriebenen Versuche mit Pyrazin statt mit Bipyridin unter den gleichen Bedingungen durch, kommt man - unabhängig vom Weg - stets zum gleichen Produkt $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{Pyrazin}] \{ x = 0, y = 0.5; \text{vgl. Abschnitt 11.8} \}$ (**26**). Dieses ist isostrukturell mit der gastfreien Verbindung^{dd}, obwohl eindeutige Hinweise auf die Einlagerung von Pyrazin vorliegen. Sowohl die Elementaranalyse, IR-Spektren, als auch die thermogravimetrischen Untersuchungen bestätigten diese Annahme. Nach der Elementaranalyse liegt im Polymer - neben 3 bis 4 Wasser-

^{aa} Erwartungsbereich: 124, 136, 150 ppm [82]

^{bb} vgl. Abschnitt 4.3.3 auf Seite 60

^{cc} weitere Beispiele analoger Verbindungen vgl. Bajue et al.^[66]

molekülen – ein Molekül Pyrazin vor. Im IR-Spektrum sind charakteristische Schwingung des Pyrazins zu sehen (vgl. Tabelle 4.4) jedoch von weit schwächerer Intensität, als bei der entsprechenden Einlagerung von Bipyridin zu beobachten.

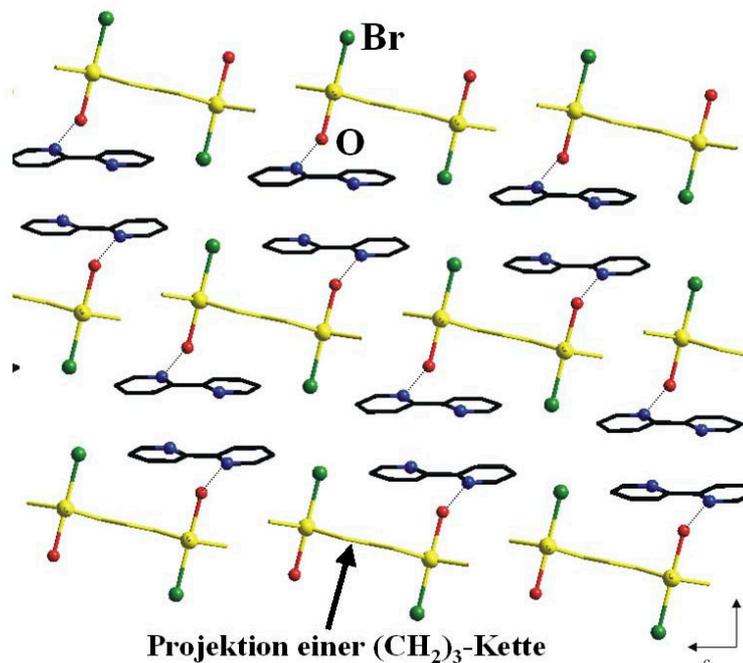


Abbildung 4.14: Auch im $[\mu\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{(SnMe}_2\text{Br)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2,2'\text{-bpy}]$ liegt eine Verbrückung von Bipyridin mit einem Zinnalkyl vor, so dass dieses als analoges Modell zu einer denkbaren supramolekularen Vorstruktur zwischen $\text{Me}_3\text{Sn(H}_2\text{O)}_2$ und 4,4'-Bipyridin dienen kann^[50]

4.4.3 Thermische Analyse der Verbindungen 25 und 26

Bei der thermischen Analyse unterscheiden sich die Bipyridin- und die Pyrazin-haltigen Produkte signifikant. Die Ersteren verlieren ab 160°C kontinuierlich an Masse, bis sie sich in einer zweiten Stufe ab 270°C weiter zersetzt. Der Masseverlust bis 260°C beträgt 16,7%, das rechnerisch sowohl den Verlust von zwei Wasser- und einem Bipyridinmolekül bedeuten könnte, als auch den Verlust eines Me_3SnCN -Moleküls.

Zwei Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich bei dem frei gewordenen Teilchen um ein Me_3SnCN -Molekül handelt. Zum einen findet man bei der TG-MS-Untersuchung der Zersetzung keine typischen Fragmente des Bipyridins, die bei Massen von 18, 29, 30, 38, 40 und 78 g/mol liegen müssten^[82]. Stattdessen findet man ein Fragment der Masse 26, welches eher für Cyanid spricht. Ein weiterer Gesamtmasseverlust um 2% zwischen 260 und 270°C spricht für eine weitere Cyanid-Abgabe in diesem Bereich.

^{dd} analog zu der von Niu et al.[23] beschriebenen Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo(CN)}_8 \cdot n \text{ THF}]$ (**8**)

Ein Trimethylzinn-Fragment wäre unter den gegebenen Untersuchungsbedingungen nicht sichtbar. Abwesenheit der erwarteten Bipyridinfragmente bleibt ein indirekter Nachweis.

Die Pyrazin-haltige Verbindung bleibt bis 310°C stabil und zersetzt sich ab dann^{ec} mit einer schlagartigen Freisetzung des eingeschlossenen Pyrazins. Die Identifizierung der jeweils freigesetzten Partikel erfolgte mittels kontinuierlicher massenspektroskopischer Untersuchung. Für die Pyrimidin-haltige Verbindung **31** ist ein ähnlicher Zersetzungsweg zu erwarten, zur Zeit wurde in diesem Fall jedoch noch kein TG-DTA-Experiment durchgeführt. Im Gegensatz zu $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (4,4'\text{-Bipyridin})]$ (**24**), nach dessen thermischer Behandlung bis 270°C $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (**4**) als Rückstand verbleibt (vgl. Abschnitt 4.3.1), welches in einer wässrigen Bipyridinlösung abermals zu **24** reagiert, ist die Zusammensetzung des aus **25** entstandenen Rückstandes noch unklar. Sicher ist nur, dass es sich bei dem Rückstand der Zersetzung nicht um die Verbindung **7** handelt. In Tabelle 4.4 sind die Infrarot-spektroskopischen Daten der Verbindungen **25**, **26** und **31** im Vergleich mit der homoleptischen Verbindung **7** aufgetragen.

4.4.4 Bipyridin, Wasser und die Konnektivität

Die sog. Konnektivität^[72] ist in supramolekularen Gittern ein Maß der Verknüpfung der einzelnen Bausteinzentren miteinander. Im klassischen Berlinerblau beispielsweise ist jedes Fe-Ion von sechs CN-Ionen umgeben, welche Brücken zu sechs anderen Fe-Ionen schlagen. Jedes Fe-Ion ist somit mit sechs anderen Fe-Ionen verbrückt und hat die Konnektivität sechs. Wells klassifizierte die Topologie vernetzter Festkörper in seinem Buch „Drei-Dimensionale Netzwerke und Polyeder“^[72] und setzte die Schwerpunkte vor allem auf Systeme mit 3- und 4-fachen Konnektivitäten, wie sie üblicher Weise in Zeolithen anzutreffen sind. Aber auch die Konnektivität sechs ist in supramolekularen Netzwerken relativ häufig anzutreffen; Berlinerblau ist hierfür nur eines der prominenteren Beispiele, andere sind $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$) oder $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}$) (vgl. Abbildung 1.3, Seite 4).

^{ec} analog zum pyz-freien System **7**

Tabelle 4.4: Infrarot-spektroskopische Daten der bpy-haltigen Verbindungen **25**, **26** und **31** im Vergleich mit der homoleptischen Verbindung **7**^{ff}

Verbindung	7	25	26	31
v(CN) gemessen [cm ⁻¹]	2146s 2126s	2131s	2145s	2146s
v(CN) Literatur [cm ⁻¹]	2000 – 2200 s	2000 – 2200 s	2000 – 2200 s	2000 – 2200 s
Sn-C gemessen [cm ⁻¹]	555s	558s	556s	556s
Sn-C Literatur [cm ⁻¹]	600-550	600-550	600-550	600-550
Pendel (C-H) gef. [cm ⁻¹]	797m	794s	791s	796
Pendel (C-H) Lit. [cm ⁻¹]	788-800	788-800	788-800	788-800
Gast gemessen [cm ⁻¹]	-----	1595s 1534m, 1406s 1217m, 1064m, 794s, 619s	1413m 1151w 1022w 791m	1568s, 1396s, 1197m, 1150s, 1067s, 729s
Gast Referenz [1/cm]	(bpy): 3025s 1588s 1531m, 1406s, 1219m, 1075s, 1038w, 989w 806s 608s, 569w, 497m	(pyz): 1491w, 1415s, 1150s 1129w, 1066m, 1022s, 798s	(pym): 1568s, 1466m, 1397s, 1226m, 1158s, 1070s, 990m, 721s	

s = stark, m = mittel, w = schwach

Die Konnektivitäten 7 und 8 sind in supramolekularen Netzwerken äußerst selten anzutreffen und wurden erst kürzlich von Long et al.^[77] mit dem System $\infty^3[\text{La(III)}\{\mu_2\text{-bpdo}\}_4^{3+}]$ (bpdo = 4,4'-Bipyridin-N,N'-dioxid) als mutmaßlich erste Beispiele realisiert. Dem steht entgegen, dass bereits seit Lu et al.^[13] die polymeren, metallorganischen Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_8 \cdot x \text{ THF}]$ (M = Mo⁴⁺, x = 1.61; W⁴⁺, x = 1.08) eindeutig die hohe Konnektivität von acht aufweisen.^{gg} Betrachtet man nun die Verknüpfungsarten innerhalb der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4 \text{Mo} (\text{CN})_8 \cdot \text{bpy} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$, kommt man zu folgendem Ergebnis:

Von jedem Molybdänatom (z.B. Mo* in Abbildung 4.8, Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10) gehen vier koordinative einfache Verknüpfungen der Art – CNSn(Me₃)NC- (a) aus, sowie je zwei doppelte Verknüpfungen der Art – CNSn(Me₃)O(H)-H··NC- (b), die jeweils zwei mal über H₂O-koodiniertes Zinnatom ausgehen und ebenfalls zweimal an terminale Cyanid-Stickstoffe am Molybdän andocken. Da die Verknüpfungen der Bindungsart (b) nach der Wells-Konvention als Paare gerechnet werden, kommt man zu einer Konnektivität von 6. Zieht man allerdings

^{ff} **7** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$, **25** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot (\text{bpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, **26** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot (\text{pyz})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]$, **31** = $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot (\text{pym})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]$ (x und y sind variabel und von der jeweiligen pyz bzw. pym-Konzentration abhängig)

^{gg} vergleiche auch Abschnitt 3.2

in die Betrachtung der Verknüpfungsarten auch das Bipyridin mit ein, so ergeben sich zwei weitere Möglichkeiten von Brücken:

(c) $-\text{CNSn}(\text{Me}_3)\text{O}(\text{H})-\text{H}\cdots\text{N}(\text{bpy})\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}(\text{H})\text{Sn}(\text{Me}_3)\text{NC}-$ und

(d) $-\text{CN}\cdots\text{H}-\text{O}(\text{SnMe}_3)-\text{H}\cdots\text{N}(\text{bpy})\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}(\text{SnMe}_3)-\text{H}\cdots\text{NC}-$

Jedes hydratisierte Zinnatom baut über eine Gabelung (am O-Atom) drei verschiedene Verknüpfungsarten im supramolekularen Gitter auf (vgl. Abbildung 4.10). Addiert man nun die Verknüpfungen auf – unter der Berücksichtigung, dass pro Mo-Atom zwei hydratisierte Trimethylzinn-Einheiten vorliegen – so kommt im Sinne des Wells'schen Systems sogar eine maximale $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Konnektivität von 10 zustande.

Die Konnektivität stellt somit eine schwierige, nicht eindeutig fassbare Größe dar, gerade die *super*-Berlinerblau-Chemie hält Verbindungen bereit, die keine eindeutige Konnektivität besitzen: Die erst im folgenden Abschnitt 4.5 beschriebene Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} \text{bpy}]$ (**22**) beispielsweise trägt das Fe^{II} -Ion die seltene Konnektivität 7 (siehe *Fea/ Feb* in Abbildung 4.16 auf Seite 74).

Das lineare 4,4'-Bipyridinmolekül ist selbst noch kein Konnektivitätsmultiplikator, erst auf Grund seiner ausgeprägten Fähigkeit zur Ausbildung von H-Brücken treten potentielle Verzweigungsmöglichkeiten auf. Koordiniertes H_2O alleine, wie es häufiger mal in *super*-Berlinerblau-Derivaten vorkommt, erhöht die Konnektivität nicht, da ihm die räumliche Ausdehnung zur Verknüpfung weit entfernter Zentren fehlt.

4.5 Cyanoferrate unter dem Einfluss von 4,4'-Bipyridin

Mit den *Cyanoferraten* kommen wir abschließend auf die Ausgangsfragestellung zurück, ob es möglich sei, die generellen Prinzipien der Einlagerung von 4,4'-Bipyridin so weit zu erfassen, dass es gelingt, aus der gezielten Auswahl der Edukte und der Einstellung der Reaktionsbedingungen ein bestimmtes Produkt strukturell vorherzusagen. Um dieser sicherlich entscheidenden Diskussion möglichst viele Argumente zu liefern, folgt zunächst die Beschreibung der im Fall von Cyanoferraten bei Reaktion mit 4,4'-Bipyridin gefundenen Strukturen.

Von Strukturen (in der Mehrzahl) zu sprechen, macht hier Sinn, da neben dem Eisen(II)- auch das Eisen(III)-Derivat eingesetzt wurde. Die unterschiedliche Komplexladung bei gleichbleibender Anzahl von Cyano-Liganden führt schon bei den jeweiligen homoleptischen Verbindungen zu grundlegend anderen Strukturen. Schon Yünlü war diese Tatsache bereits Anfang der 80er Jahre bekannt. Während es Brimah gelang die

Struktur des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (**1**) aufzuklären, gelang die strukturelle Bestimmung des Fe(III)-Derivats (**5**) bislang nur durch den Analogschluss^{hh} zum $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (**4**), welches ebenfalls von Brimah aufgeklärt wurde. Bei **1** handelt es sich um eine Schichtstruktur, bei **5** hingegen um eine dreidimensional vernetzte Struktur (vgl. Abbildung 1.3 auf Seite 4).

Auf Grund dieser offensichtlichen Unterschiede bereits bei den homoleptischen Verbindungen macht es wenig Sinn, die Derivate mit 4,4'-Bipyridin der Verbindungen **1** und **5** miteinander zu vergleichen. Wie sich in der nun folgenden Beschreibung der Reaktionen und Strukturen zeigt, scheinen beide Verbindungen **1** und **5** vollkommen unterschiedlichen Reaktions- und Strukturbildungsmechanismen zu unterliegen, die diese Trennung rechtfertigt.

4.5.1 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3/2 (\text{bpy})]$ (**22**)

Die Problemlage, die sich mit der für **22** gefundenen Struktur ergibt, wurde ja bereits eingehend im Kapitel 2 „Modifizierungen im Gitter“, sowie in der Beschreibung der Ausgangslage zu Beginn dieses Kapitels ausgeführt. Aus einer wässrigen Lösung von $\text{K}_6[\text{Fe-L-Fe}(\text{CN})_{10}]$ (L = bpy) und Trimethylzinnchlorid fiel – neben einer großen Menge undefinierbaren Produktes – die tiefroteⁱⁱ Verbindung **22** aus. Jeder Versuch, ein isostrukturelles Bulk dieser Verbindung durch Co-Fällung zu erzeugen schlug fehl. Der einzige direkte Zugang zu dieser Verbindung gelingt allerdings mit der Gas-Diffusions-Methode (vgl. 2.4.1 Seite 24), wenn auch bislang nur in geringer Ausbeute. Legt man nun $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ neben 4,4'-Bipyridin in wässriger Lösung vor und lässt langsam Trimethylzinnchlorid in die Lösung einkondensieren, erhält man nach einigen Tagen bis Wochen rotes, kristallines $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3/2 (\text{bpy})]$ (**22**).

Was im Vergleich zu allen anderen bipyridinhaltigen Derivaten des *super*-Berlinerblau-Typs sofort ins Auge fällt ist, dass nicht - wie üblich - pro Bipyridin-Stickstoff ein Molekül Wasser vorhanden ist. Das heisst folglich, dass mindestens eine halbe Bipyridineinheit pro Formel nicht über Wasserstoffbrückenbindungen in die supramolekulare Struktur eingebunden sein kann (vgl. Abbildung 4.15).

^{hh} über den Vergleich der XRDs beider Verbindungen, mit der Gas-Diffusions-Methode konnte, trotz mehrfacher Änderung der Parameter nur verzwilligte Kristalle erhalten werden.

ⁱⁱ Die intensive Färbung ist im Vergleich zu den Verbindungen **24** und **25** ungewöhnlich und kann am ehesten mit dem formalen Auftreten eines $[\text{Me}_3\text{Sn-bpy-SnMe}_3]^{2+}$ -Fragments erklärt werden, das als Derivat des intensiv gefärbten $[\text{Me-bpy-Me}]^{2+}$ -Ions (=MV²⁺) angesehen werden kann.

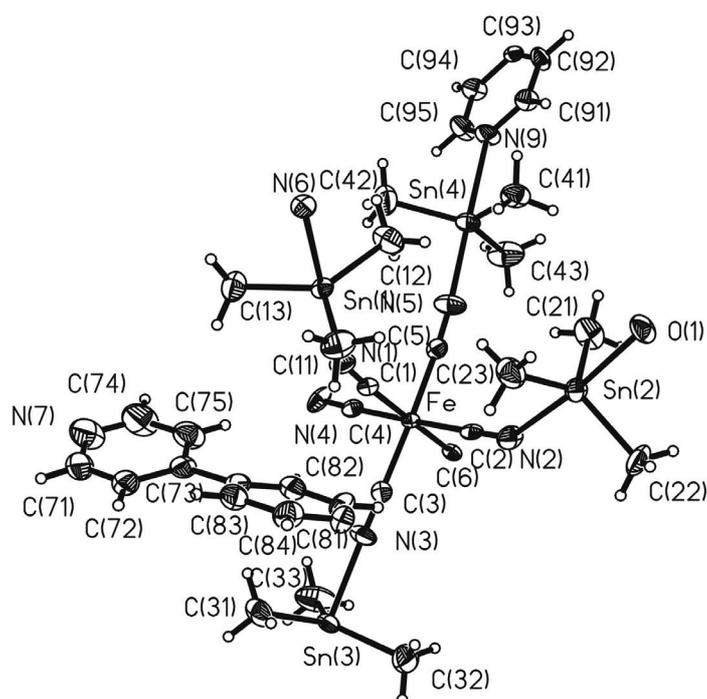


Abbildung 4.15: Asymmetrische Einheit von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2}(\text{bpy})]$ (22); bpy^{A} ist mit 90er Nummern, bpy^{B} mit 70er und 80er Nummern benannt; es fällt aus, dass das bpy^{A} mit dem N(9) direkt an das Sn(4) koordiniert

Und tatsächlich: Ein Drittel aller Bipyridine (bpy^{A}) im Molekül verknüpft zwei Trimethylzinn-Einheiten koordinativ miteinander. Die Struktur baut sich letztlich aus Strängen auf, die jeweils vier Hexacyanoferrat-Knoten umfassen. Der Aufbau eines halben Stranges sieht folgendermaßen aus:



am gewellten Spiegelstrich – also in der Mitte des Bipyridins (bpy^{A}) - befindet sich eine Spiegelebene, so dass beide Enden eines vollständigen Stranges aus H_2O -koordinierten Trimethylzinn-Einheiten bestehen. Parallel verlaufende Stränge sind miteinander über Cyanid-Stickstoffe, die verbrückend an Trimethylzinn koordinieren, verknüpft. Jeder der vier Hexacyanoferrat-Knotenpunkte bildet über N-Sn-N-Brücken eine Verknüpfung zu jeweils einem anderen Strang und zwar so, dass jeder dieser Knotenpunkte eines Stranges einen jeweils unterschiedlichen Knotenpunkt in einem weiteren Strang darstellt (vgl. Abbildung 4.16).

Die wassertragenden Trimethylzinn-Einheiten sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die N-Atome der häufiger vorhandenen Bipyridine (bpy^{B}) gebunden und somit über diese Bipyridinbrücken wieder mit den Enden weiterer Stränge. Das bpy^{B} hat im Gitter

keine direkte Aufbaufunktion, da die umgebende Struktur bereits dreidimensional vernetzt ist. Es fällt auf, dass bpy *einer* Sorte jeweils auch in *einer* Ebene des Gitters liegt. Obwohl es sich bei der Verbindung **22** eindeutig um eine 3D-vernetzte Struktur handelt, kann man Schichtfolgen benennen: In Schicht 1 findet man ausschließlich bpy^B, in Schicht 2 nur bpy^A (vgl. Abbildung 4.17).

Im Vergleich mit den Verbindungen **24** und **25** fällt bei **22** die Vielzahl der Verknüpfungen über die Me₃Sn-Einheit auf. Es gibt zwei Sorten von CN-Sn(Me₃)-NC-Spacern. Eine verknüpft zwei [Fe(CN)₆]-Bausteine innerhalb eines Stranges, die andere zwei Stränge miteinander. Daneben einen Spacer der Form CN-Sn(Me₃)-N(bpy), ebenso innerhalb eines Stranges. Hinzu kommt noch ein „terminales“ H₂O-Sn(Me₃)-NC, das über Wasserstoffbrücken durch zwei bpy's mit zwei weiteren Strängen verknüpft ist.

4.5.2 Spektroskopische und XRD-Untersuchungen

Der Versuch ein Bulkmaterial zu erhalten, welches die gleiche Zusammensetzung und Struktur wie der oben beschriebene Kristall der Verbindung **22** hat, war die Ausgangsfragestellung zu Beginn dieses Kapitels. Da nach wie vor kein einfacher und schneller Weg zu einem entsprechenden Bulk existiert, bleibt an dieser Stelle die Beschreibung der heute im entsprechenden Umfeld vorliegenden Erkenntnisse.

Tarhouni^[41] beschreibt Versuche, in denen er [(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆ · x H₂O] in einer Acetonitril-Lösung von bpy- bzw. pyz- suspendierte, die er über Nacht rühren ließ. Er beschreibt die Bildung eines grün-weißen (mit bpy) bzw. farblosen, mikrokristallinen Feststoffes der analytisch belegten Zusammensetzung [(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆ · L] (L = pyz (**22b**) bzw. bpy (**22c**)). Beide Produkte wurden Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht. Bemerkenswert waren vor allem die Signallagen der 119-Sn-NMR-Messung. Es konnten auch jeweils vier verschiedene Sn-Signale beobachtet werden, in Übereinstimmung mit der asymmetrischen Einheit von **22** (vgl. Abbildung 4.15).

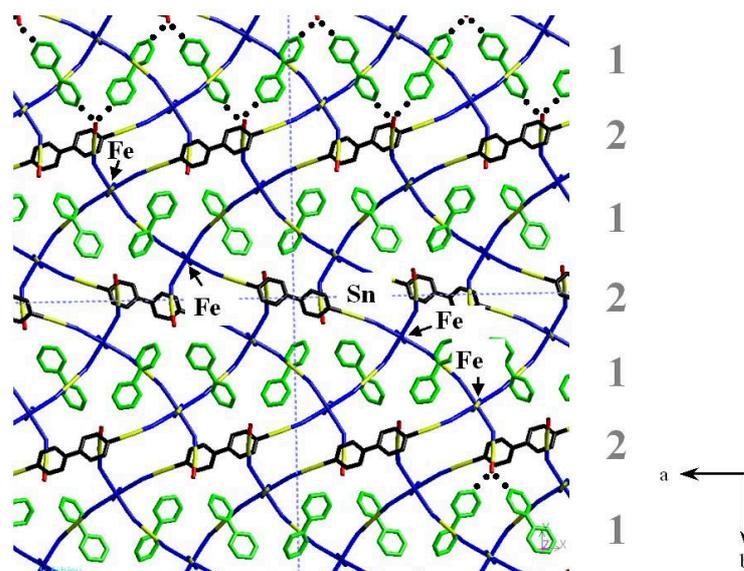


Abbildung 4.16: Ansicht entlang der c -Achse des $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3/2 (\text{bpy})]$ (22); ein Strang baut sich aus 4 Cyanoferrat-Bausteinen auf die über Me_3Sn -Brücken miteinander verknüpft sind; am Strangende befindet sich jeweils ein terminales Wasser, welches über Wasserstoffbrücken und zwei bpy^{B} -Einheiten weitere Verknüpfungen zu analogen Strängen ermöglicht (Strichelung nur exemplarisch); zur besseren Übersicht sind die Methylgruppen an den Sn-Atomen weggelassen

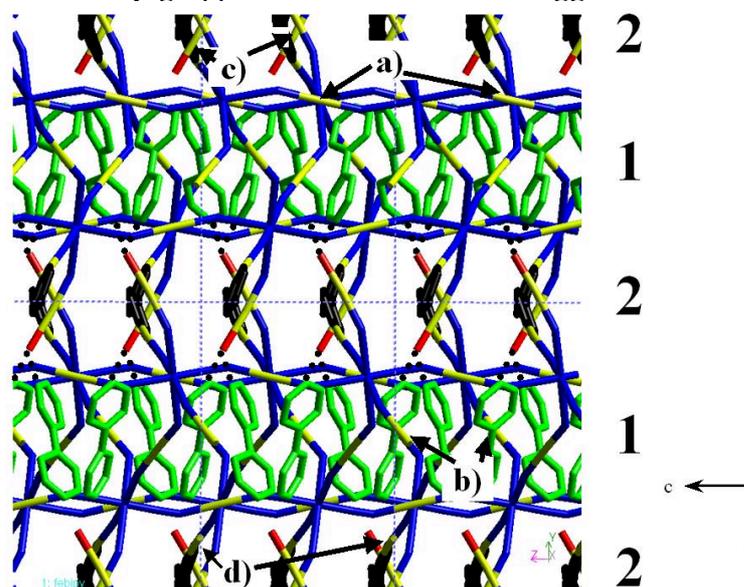


Abbildung 4.17: Ansicht entlang der a -Achse auf $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3/2 (\text{bpy})]$ (22); deutlich ist hier die schichtweise Einlagerung der verschiedenen bpy -Typen zu erkennen: bpy^{A} (schwarz) koordiniert an zwei Me_3Sn -Einheiten in Schicht 2, bpy^{B} (grün) ist nur über H-Brücken gebunden in Schicht 1; a) $\text{CN-Sn}(\text{Me}_3)\text{-NC}$ -Brücke vernetzt Stränge miteinander, b) $\text{CN-Sn}(\text{Me}_3)\text{-NC}$ -Brücke innerhalb eines Stranges, c) terminale $\text{H}_2\text{O-Sn}(\text{Me}_3)\text{-NC}$ -Einheit d) $\text{CN-Sn}(\text{Me}_3)\text{-N}(\text{H}_2\text{O})\text{-bpy}$ -Einheit innerhalb eines Stranges

Für das Produkt mit pyz lagen die Peaks bei -41 , -55 , -65 und -158 ppm, für das mit bpy bei -105 , -123 , -156 und -167 ppm. Abgesehen davon, dass hier doppelt so viele Signale erscheinen, ist die Signallage des ersten sehr ähnlich der Dioxan-haltigen Verbindung **33** mit -76 und -136 ppm.^[73]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche unternommen, um die Wirkung des bpy auf die Verbindung **1** weiter aufzuklären. Dabei wurde beobachtet, dass bei der Verwendung von trockenem Acetonitril keine Veränderung von **1** eintritt. Suspendiert man hingegen in einer wässrigen bpy-Lösung und erhitzt unter Rückfluss, färbt sich das weiterhin suspendierte Edukt von weiß nach dunkelgrün, um sich im weiteren Verlauf innerhalb weniger Stunden über eine gelbe Zwischenstufe zu einem rotbraunen, mikrokristallinen Produkt zu reagieren. Auch bei weiterem vierwöchigen Erhitzen verändert sich das Produkt nicht mehr. Gemäss der Elementaranalyse hat es die Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{bpy}]$ (**22a**).

Im Gegensatz zu den in den Abschnitten 4.3 und 4.4 beschriebenen Systemen lässt sich röntgenpulverdiffraktometrisch für das System mit Fe^{II} als Zentralatom und bpy keine signifikante Abhängigkeit der Produktbeschaffenheit von der Reihenfolge der Komponentenzugabe nachweisen (vgl. Abbildung 4.18).

Im IR-Spektrum scheint sich die Bulkverbindung **22a** auf den ersten Blick identisch mit der Verbindung **22** zu verhalten; erst die Spreizung der Bereiche der CN-Valenz- so wie der C-Sn-Valenzschwingungen offenbaren Unterschiede, die sich nur mit Änderungen der Verbrückungsarten bzw. der Symmetrie in der Umgebung des Fe-Atoms erklären lassen. Der Vergleich mit der von Eller^[26] beschriebenen Bulkverbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_6\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-bpy})(\text{CN})_{10}]$ (**21**) zeigt deutliche Unterschiede zu **22**, welches ebenfalls aus den Edukten $\text{K}_6[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\mu\text{-bpy})]$ und Me_3SnCl erhalten worden war (siehe Abbildung 4.19 so wie Abbildung 4.20).

Zusammenfassend lassen sich folgende Dinge über die Verbindung **22** experimentell belegen: Es gibt nach wie vor keinen einfachen Weg diese Verbindung in größeren Mengen als Bulk zu synthetisieren. Die Versuche der Modifizierungen der Versuchsreihenfolgen nach den Gleichungen 4.1 und 4.2 führten zu einander isostrukturellen Verbindungen (**22a**), die sich röntgenographisch jedoch von **22** deutlich unterscheiden. Die über eine Austauschreaktion von Tarhouni dargestellte Verbindung **22c**, scheint mit **22a** isostrukturell zu sein, hat jedoch eine abweichende Farbe sowie nur eine $\nu(\text{CN})$ -

Schwingung im IR-Spektrum. Interessant ist **22c** aus der Tatsache heraus, dass sie im ^{119}Sn -Festkörper-NMR vier Signale aufweist.

Dieses ist genau die Anzahl, die man für die vier verschiedenen Sn-Atome von **22** erwarten würde, während die homoleptische Verbindung **1** nur zwei verschiedene Sn-Atome mit 2 resultierenden Signalen im ^{119}Sn -NMR aufweist. Ziel muss es jetzt sein **22** – eventuell mit Hilfe der Gas-Diffusionsmethode – in größeren Mengen darzustellen, um weitere Messungen wie Festkörper-NMR oder auch thermische Analysen daran durchführen zu können.

Bemerkenswert an **22** ist, dass es sich hierbei um die einzige Verbindung der *super*-Berlinerblau-Familie handelt in der Sn-kordiniertes bpy auftritt. Als Folge daraus ergibt sich die relativ selten auftretene Konnektivität von 7 für das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Bauteilchen. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **22** sind am Ende dieses Kapitels in Tabelle 4.6 (S.86) zusammengefasst.

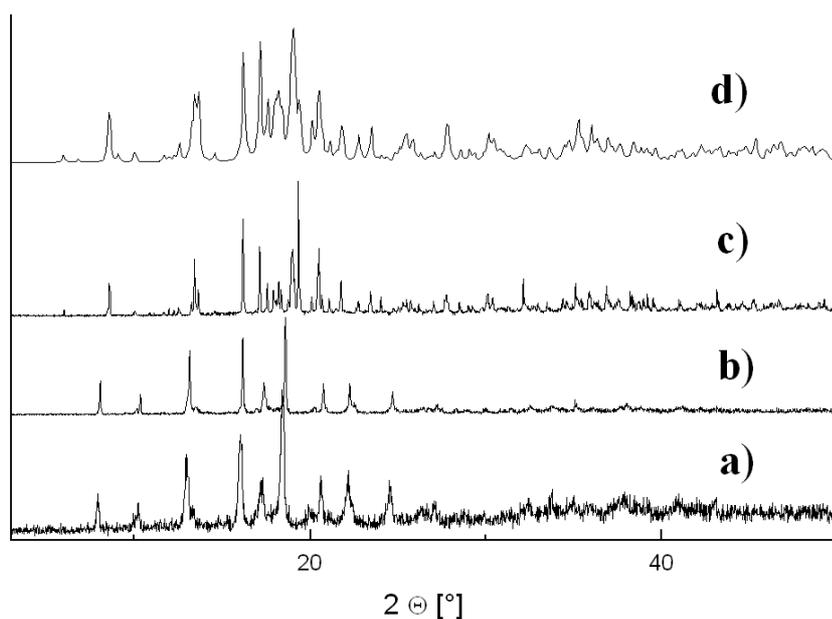


Abbildung 4.18: Vergleich der XRDs von bpy- und Fe^{II} -haltigen Bulkmaterialien mit **22**; a) Bulk (**22a**) nach Gleichung 4.2 gefällt, b) Bulk (**22a**) nach Gleichung 4.1 gefällt, c) simuliertes XRD aus Daten der Röntgenstrukturanalyse von **22** d) XRD eines fein zerriebenen Einkristalls von **22**, das XRD von Tarhounis Produkt **22c** ist identisch zu a)

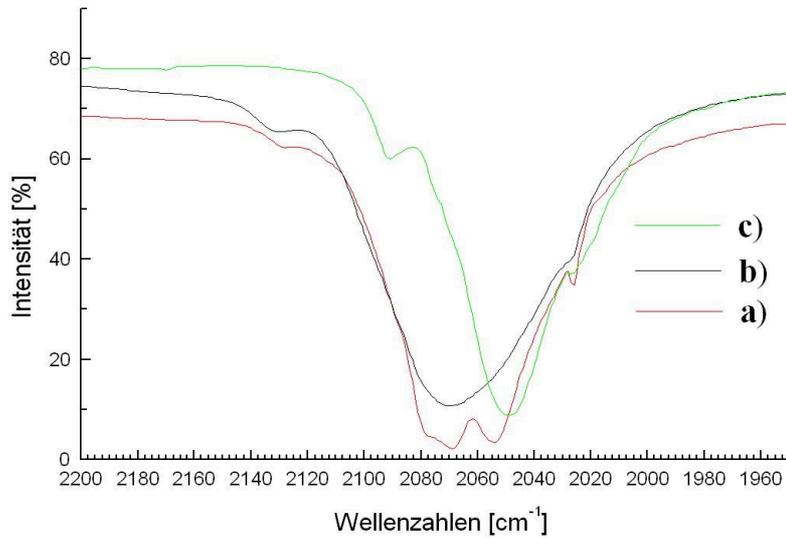


Abbildung 4.19: Vergleich der $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsbanden im IR der Verbindungen a) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2}(\text{bpy})]$ (**22**) $\nu(\text{CN})=2025, 2053, 2068, 2079$ und 2127 cm^{-1} ; b) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{bpy}]$ (**22a**) $\nu(\text{CN})=2025, 2058$ und 2131 cm^{-1} ; c) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_6\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-bpy})(\text{CN})_{10}]$ (**21**) $\nu(\text{CN})=2025, 2048$ und 2090 cm^{-1} (Tarhounis Produkt **22c**: $\nu(\text{CN})=2075 \text{ cm}^{-1}$ ^[41])

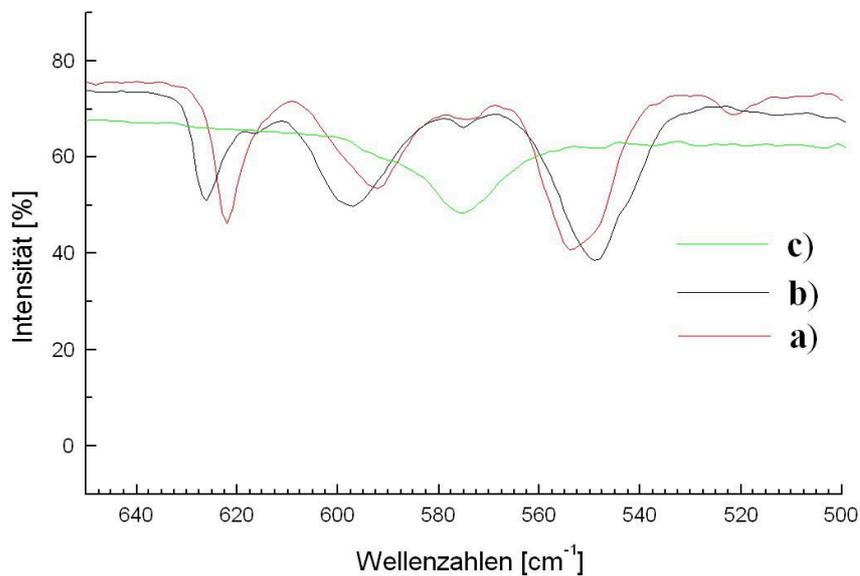


Abbildung 4.20: Vergleich der $\nu(\text{C-Sn})$ -Schwingungsbanden im IR der Verbindungen a) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2}(\text{bpy})]$ (**22**) $\nu(\text{C-Sn})=553$ und 592 cm^{-1} ; b) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{bpy}]$ (**22a**) $\nu(\text{C-Sn})=547$ und 598 cm^{-1} ; c) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_6\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-bpy})(\text{CN})_{10}]$ (**21**) $\nu(\text{C-Sn})=575 \text{ cm}^{-1}$; (Tarhounis Produkt **22c**: $\nu(\text{C-Sn})=552 \text{ cm}^{-1}$ ^[41])

4.5.3 [(Me₃Sn)₃Fe(CN)₆ · 4 H₂O · (4,4'-Bipyridin)] (23)

Die zum Cobaltanalogen (4) isostrukturelle, homoleptische Verbindung [(Me₃Sn)₃Fe(CN)₆] (5)^[6], löst sich – analog zu 4^{jj} – in einer wässrigen 4,4'-Bipyridinlösung auf, um nach einigen Tagen und langsamer Einengung des Lösungsmittels als ein bpy-haltiges Produkt (23) wieder auszukristallisieren. Dieses erweist sich jedoch als nicht isostrukturell mit seinem cobalthaltigen quasi-Homologen 24. Auch unterscheidet sich das H₂O:bpy-Verhältnis in 23 zu dem in 24.

Von drei Trimethylzinn-Einheiten sind zwei „terminal“ an das Cyanoferrat-Zentrum gebunden d.h. sie sind an einer Seite mit einem Cyanid-Stickstoff koordinativ verknüpft und tragen an ihrer freien Koordinationstelle ein Wassermolekül. Über das Wasser werden in Form von H-Brücken wieder auf zwei Wegen Verknüpfungen zu benachbarten Strängen aufgebaut. Es bilden sich somit *cis*-Fe(CN)₄(CNSnMe₃ · OH₂)₂-Einheiten, die sich einmal direkt über terminale Cyanid-N-Atome und einmal indirekt über bpy-Moleküle vernetzen. Es liegen nun die folgenden Brücken vor (vgl. Abbildung 4.23):

- 1) indirekt: -CN-(Me₃)Sn-O(H)-H···N(bpy)N···H-(H)O-Sn(Me₃)-NC-
- 2) direkt: -CN···H-(H)O(Me₃)Sn-CN-

Die in den allermeisten Verbindungen des *super*-Berlinerblau-Typs gewöhnlich dominierende Verknüpfungsart über -CN-Sn(Me₃)-NC-Brücken, spielt bei 23 nur eine untergeordnete Rolle und wird an späterer Stelle noch ausführlich diskutiert werden. Abermals tritt der schon bei der Verbindung 25 beschriebene „Konnektivitäts-Multiplikator-Effekt“ des bpy auf: Von jeder hydratisierten Me₃Sn-Einheit geht eine direkte Verknüpfung über H-Brücken zu terminalen Cyanid-N-Atomen benachbarter Fe-Zentren. Jedes Fe-Zentrum ist somit über eine doppelte Verknüpfung mit je zwei anderen Fe-Zentren verbunden (Konnektivität 2)^{kk}. Von der selben Me₃Sn-Einheit geht – ebenfalls über eine H-Brücke - eine indirekte Verknüpfung über ein bpy-Molekül zu einem anderen Fe-Zentrum. Das Wasser, welches die H-Brücke zum bpy aufbaut, ist immer auch an ein jeweils terminales N-Atom einer benachbarten CN-Gruppe gebunden, die – wie bereits oben erwähnt – jeweils doppelt für jedes Fe-Zentrum vorkommt. Somit ist jedes dieser Fe-Zentren über diese doppelte Verbrückung mit acht anderen Fe-Zentren verbunden, da von den 8 Zentren zwei doppelt verbrückt werden ergibt sich die Konnektivität 6.

^{jj} vgl. Abschnitt 4.3

^{kk} vgl. Abbildung 4.22 sowie Abbildung 4.23

Aus der Fläche ragen die zueinander *trans*-ständigen Cyanide heraus ($\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist in Abbildung 4.22 blau dargestellt), die eine zusätzlich Verknüpfung des vorliegenden dreidimensionalen Netzwerkes bewerkstelligen.

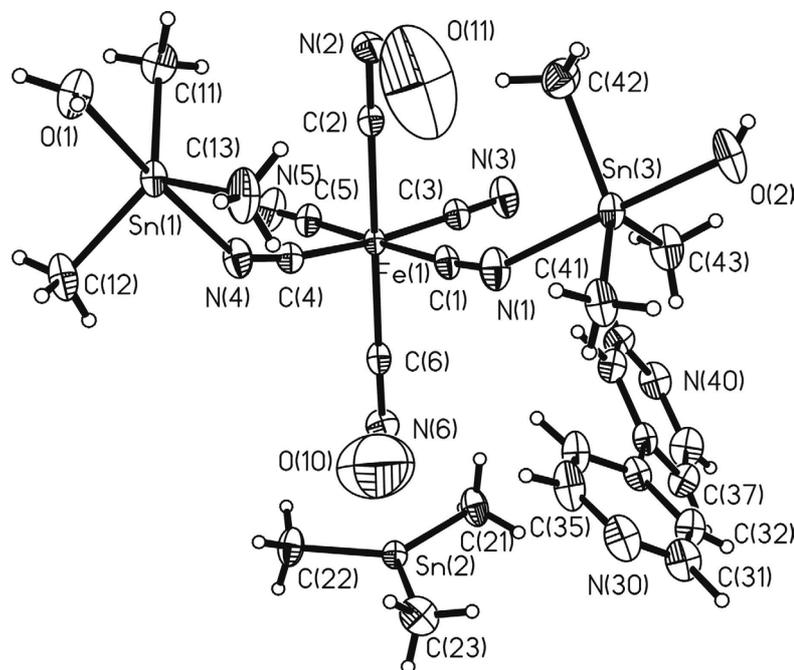


Abbildung 4.21: Asymmetrische Einheit von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{bpy})]$ (**23**), die vergleichsweise großen Schwingungsellipsoide von O10 und O11 sind auf starke Fehlorderungen des „zeolithischen“ Kristallwassers zurück zu führen; wichtige Winkel und Abstände sind in Tabelle 4.6 aufgelistet

Über schwache N(2)-Sn(Me₃)-N(6)-Brücken werden so die beschriebenen Stränge zu Netzwerken verbunden. Verglichen mit N-Sn-Abständen analoger Koordinationspolymere (~ 230 pm; vgl. Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6) sind diese mit 265 bzw. 263 pm ungewöhnlich lang. Die Bindungslänge macht die Verbindung **23** zu einem Grenzfall zwischen einem supramolekularen Koordinationspolymer und einem Ionen-Kristall (siehe Abbildung 4.22).

Zählt man nun die Verknüpfungen so findet man zwei innerhalb eines Stranges und 6 zu Fe-Zentren benachbarter Stränge, sowie 2 der letztgenannten über die –CN-Sn(Me₃)-NC-Brücken; hieraus ergibt sich eine Konnektivität von insgesamt 10.

Außerdem befindet sich in diesem Gitter ein Äquivalent von etwa zwei nicht lokalisierbaren, da stark fehlgeordneten Kristallwasser-Molekülen (O10 und O11 vgl. Abbildung 4.21). Diese sind als „zeolithisches“ Wasser anzusehen ohne lokalisierbare Bindung zu anderen Teilen des Kristallgitters.

Obleich der Hauptanteil der Vernetzung über sogenannte „Schwache Wechselwirkungen“ wie H-Brücken erfolgt, hat die Verbindung **23** eine erstaunliche thermische Stabilität. Das TG-DTA-Experiment an Luft zeigt eine Zersetzung in drei Stufen: Bei etwa 100°C verliert sie 1,13 % an Masse, was mit der Abgabe nur eines Teils des „zeolitischen“ Wassers erklärt werden kann, da laut Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse mehr Wasser vorhanden sein sollte. Zwischen 200°C und 240°C verliert **23** weitere 6,95 % ihrer Masse; da das Massenspektrometer in diesem Bereich kein Fragment messen konnte, und die Zwischenprodukte der Zersetzung auch nicht weiter untersucht wurden, bleibt zu vermuten, dass es sich bei diesem Massenverlust um eine nicht quantitative Abgabe der locker gebundenen Me₃Sn-Einheiten – als Me₃SnCN – handelte. Eine massive Zersetzung tritt zwischen 240 und 300°C ein, mit einem Gewichtsverlust von 37,6 % der Ausgangsmasse. Der Rückstand erleidet bei weiterem Erhitzen auf 500°C einen schleichenden Verlust von weiteren 2,55 %.

4.5.4 Das „nackte“ Me₃Sn⁺-Ion

Davies beschreibt in seinem Buch „*Organotin Chemistry*“^[80], dass das Auftreten eines freien, planaren Me₃Sn⁺-Ions in Festkörpern bislang noch nicht beobachtet werden konnte. In Lösung lässt sich dieses Teilchen mit Hilfe von 119-Sn-NMR-Spektroskopie sehr wohl nachweisen, allerdings nur in Gegenwart von extrem schwach koordinierenden Liganden (z.B. Chlorat-Ionen), die wiederum eine trigonal-bipyramidale Koordination am Zinn zur Folge haben, was im Grunde wieder gegen ein *freies* Me₃Sn⁺-Ion spricht. In Ermangelung von Belegen eines wirklich freien Me₃Sn⁺-Ions führt Davies eine Arbeit von Lambert et al.^[79] an. Dieser auf dem betreffenden Gebiet z. Zt. führenden Gruppe ist es zumindest gelungen, über die Einführung besonders sperriger, O-haltiger Liganden relativ lange Sn-Ligand-Abstände von 212 pm bzw. im Falle des [Bu₃Sn(OH₂)₂]⁺-Ions von 231 pm zu realisieren^{ll}. Diese bezeichnet Davies als *quasi-nackte* R₃Sn⁺-Ionen. Die in Verbindung **23** zu beobachtende Aufweitung der Sn-N-Abstände gegenüber den üblichen Wert von ca. 230 pm um maximal weitere 34 pm, bei gleichzeitigem Erhalt der Planarität des Me₃Sn⁺-Ions, übertrifft die literaturbekannten noch einmal signifikant, so dass im Fall von **23** von einem ersten nachgewiesenen Beispiel eines Kristall mit einem „wirklich“ freien Me₃Sn⁺-Ion als Gast gesprochen werden kann. Obwohl größere Mengen des Produktes **23** auf Grund der Darstellungsart leicht zugänglich sind, entfällt die Möglichkeit der Vermessung mit Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Grund dafür ist der Paramagnetismus des Fe^{III}-Kerns, der in der Messung zu einer starken Peakverbreiterung führen würde.

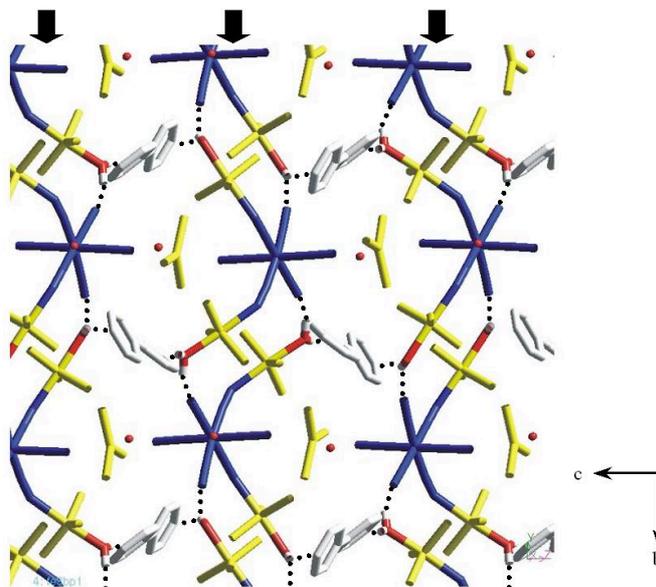


Abbildung 4.22: Ansicht der Stränge (in Pfeilrichtung) von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{bpy})]$ (**23**); Stränge von Me_3Sn -verbrückten $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^-$ Einheiten sind im Kristallgitter gegenläufig angeordnet; mit einem N-Sn-Abstand von 265 bzw. 263 pm sind die Brücken ungewöhnlich lang, so dass dieses Gitter als Grenzfall zwischen einem Ionen-Gitter und einer polymeren Struktur angesehen werden kann; (Punktierung = H-Brücken)

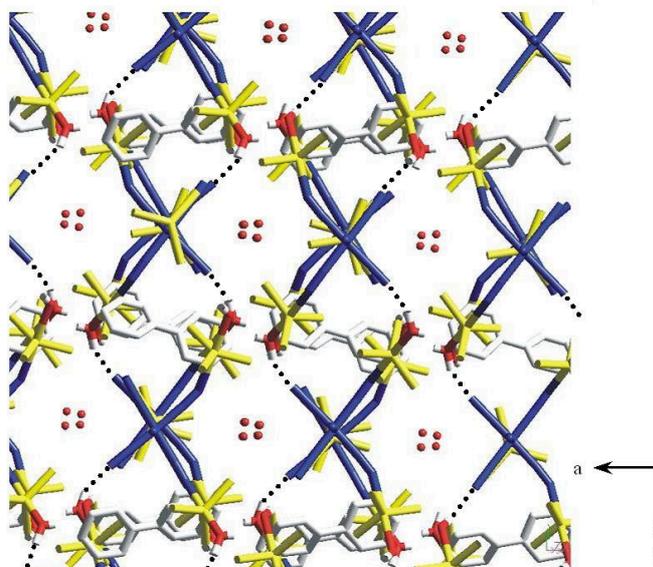


Abbildung 4.23: Aufsicht der Stränge von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{bpy})]$ (**23**); die gegenläufig angeordneten Stränge sind über H-Brücken 3-dimensional miteinander vernetzt (gestrichelt); in den Hohlräumen zwischen den Strängen befinden sich stark fehlgeordnete Wassermoleküle (rote Kugeln)

4.6 $[(\text{nBu}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**28**)

Ein Grundfragment mit einem sehr analogen Aufbau der Struktur wie in **23** erhält man, wenn man **4** in einer $n\text{-Bu}_4\text{P}^+$ -haltigen wässrigen Lösung suspendiert, statt in einer bpy-haltigen Lösung. Da das $n\text{-Bu}_4\text{P}^+$ -Teilchen eine positive Ladung trägt, muss es zum

¹¹ typisch sind $\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Abstände von unter 200 pm z.B. im Ph_3SnOH $\text{O} \cdots \text{Sn} = 190$ pm

Erhalt der Ladungsneutralität eine Me_3Sn^+ -Einheit ersetzen, so dass dem System nur *eine* hydratisierte Me_3Sn -Einheit bleibt, um H-Brücken zu benachbarten Co-Zentren zu knüpfen. (vgl. Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25)

Im Gegensatz zum bpy ist das $n\text{-Bu}_4\text{P}^+$ -Ion nicht zur Ausbildung signifikanter H-Brücken befähigt und liefert dem entsprechend keinen eigenen Bindungsbeitrag zum Aufbau des Gitters. Wenn Interaktionen zwischen dem Gast $n\text{-Bu}_4\text{P}^+$ und dem $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ Wirtsgitter bestehen, sind es eher wohl hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den n -Butyl-Ketten und den Methylresten der Me_3Sn -Gruppen. Beispielsweise konnten drei Abstände zwischen diesen Gruppen gefunden werden, die für Van-der-Waals-Wechselwirkungen typisch sind: 270 pm ($\text{H23A}\cdots\text{H63B}$), 294,4 pm ($\text{H11A}\cdots\text{H64B}$) und 301,0 pm ($\text{H23A}\cdots\text{H63A}$). Zu Beachten ist bei diesem Ergebnis jedoch, dass es sich bei den vermessenen Protonen um angerechnete und nicht um beobachtete H-Atome handelt.

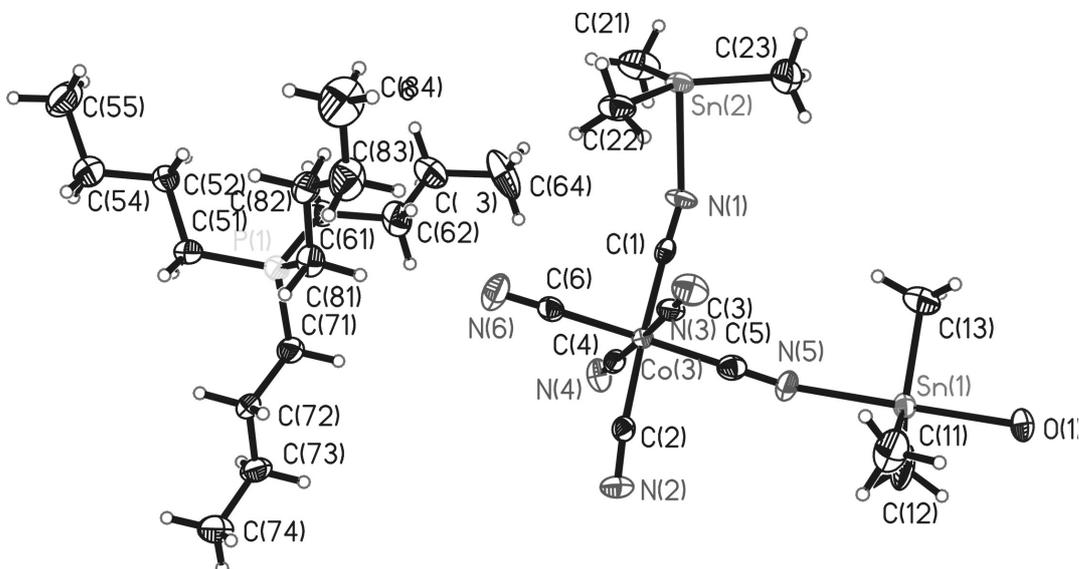


Abbildung 4.24: Asymmetrische Einheit von $[(n\text{-Bu}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**28**)

Aussagekräftiger ist hier die Angabe kürzester Abstände von real gefundenen Atomen: $\text{N4}\cdots\text{C52}$: 370 pm (5), $\text{N6}\cdots\text{C62}$: 342,4 pm (4), $\text{N6}\cdots\text{C81}$: 362,1 pm (5), $\text{N2}\cdots\text{C54}$: 387,2 pm (6), $\text{N2}\cdots\text{C82}$: 372,4 pm (4). Es handelt sich hierbei um schwache Wechselwirkungen zwischen Cyanid-N-Atomen und H-Atomen aus den Methylengruppen des Bu_4P^+ -Ions. Diese $-\text{CN}\cdots\text{H}(\text{H})\text{C}$ -Brücken haben sicherlich nur eine untergeordnete Bedeutung beim Aufbau des Polymeren Wirt-Gast-Systems – allein der ionische Beitrag zwischen dem Bu_4P^+ -Ion und der $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ -Kette wird um ein vielfaches größer sein. Für die Lage des Bu_4P^+ -Ions im Gitter sind diese schwachen H-Brücken von großer Bedeutung, was sich beispielsweise in einer sehr geringen Fehlordnung der Butyl-Ketten niederschlägt. $-\text{C}-\text{H}\cdots\text{NC}$ -Wechselwirkungen scheinen

typisch für die Einlagerung von R_4L^+ -Ionen ($R = \text{Bu}, \text{Pr}; L = \text{P}, \text{N}$) in *super*-Berlinerblau-Systeme zu sein, auch Poll^[50] und Schwarz^[28] berichteten bereits darüber.

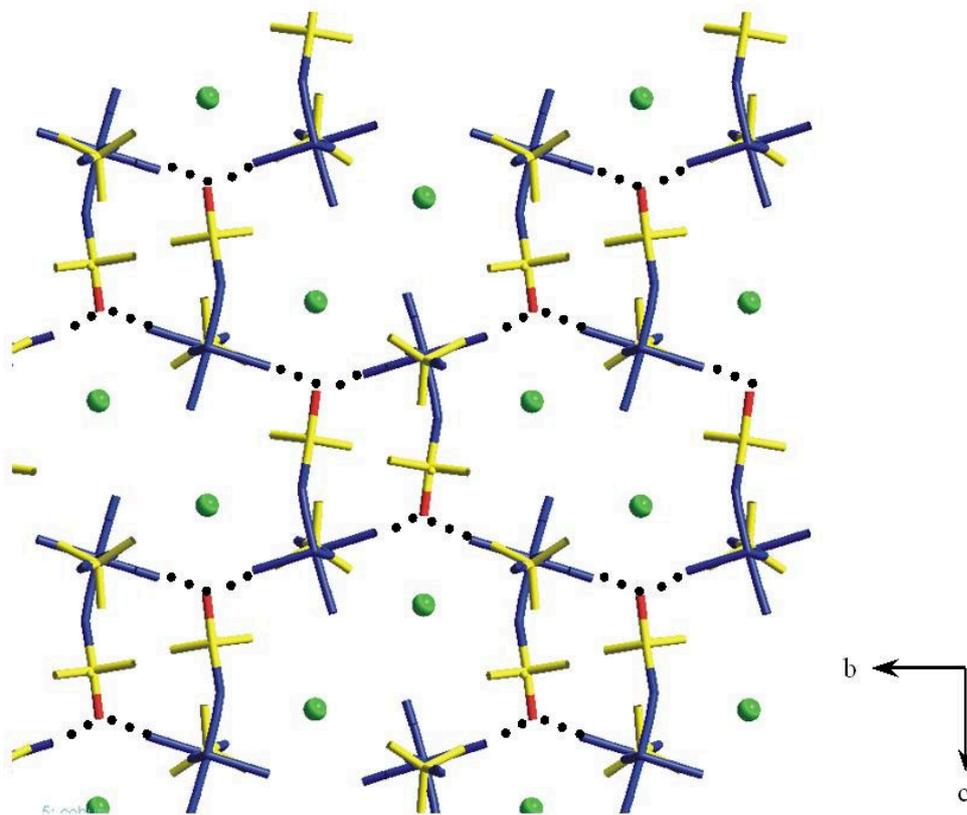


Abbildung 4.25: Sicht entlang der *a*-Achse auf $[(n\text{-Bu}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (**28**); H-Brücken verknüpfen hydratisierte Me_3Sn -Einheiten und terminale Cyano-N-Atome (gestrichelt); von den $n\text{-Bu}_4\text{P}^+$ -Ionen sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nur die P-Atome (Kugeln) dargestellt; senkrecht zur Zeichenebene werden die hier gezeigten 2-D-Schichten durch $-\text{CN}-\text{Sn}(\text{Me}_3)-\text{NC}$ -Brücken verknüpft, so dass senkrecht zur *b,c*-Ebene relativ weite Kanäle verlaufen, in welche terminale CN-Gruppen hineinragen

Analog zur Verbindung **23** sind *trans*-ständige Cyano-N-Atome der $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{CNSn}(\text{Me}_3)\text{OH}_2)]$ -Einheiten über Me_3Sn -Kationen verbrückt. Mit 235,5 bzw. 235,2 pm sind die Sn-N-Bindungen in **28** allerdings signifikant kürzer als bei der Verbindung **23**.

Sucht man vergleichbare Wirt-Gast-Systeme aus der Literatur, so stößt man sehr schnell auf das $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ -Teilchen, dessen Wirkung auf $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -Systeme mit ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Fe}$) sehr intensiv von Schwarz^[28] und Poll^[50] beforscht wurde. Suspendiert man die Verbindung **4** bzw. **5** in einer wässrigen $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ -haltigen Lösung kommt es zu analogen Reaktionen, wie für die Entstehung der Verbindung **28** beschrieben. In einem sogenannten *remodelling* Schritt wird auch ein Me_3Sn^+ -Ion des ursprünglichen Gitters unter strukturellem Umbau desselben gegen ein $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ -Teilchen ausgetauscht. Schwarz konnte röntgenographisch vermessbare Kristalle der zur Verbindung **28** quasi-

isomeren Verbindung $[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**28a**) erhalten und strukturell aufklären. Über die formal analoge Summenformel hinaus zeigt diese jedoch keine Isostrukturalität zu **28**. Das zeigt sich schon anhand der wesentlich komplexeren asymmetrischen Einheit, die im Gegensatz zu **28** in einer linearen und nicht in einer 3D-Struktur mündet. Dabei baut sich das Kristallgitter in beiden Fällen aus der gleichen Art Ketten auf: Typ1: $\text{Fe-CN-Sn}(\text{Me}_3)\text{-NC-Fe}'$ sowie

Typ2: $\text{Fe-CN}\cdots\text{H}(\text{H})\text{O-Sn}(\text{Me}_3)\text{-NC-Fe}'$

In Verbindung **28a** liegen die Ketten parallel zueinander. Zwei „Bauteile“ des Typs 2 sind miteinander durch eine $\text{-N-Sn}(\text{Me}_3)\text{-N}$ -Brücke verbunden, so dass zwei endständige Sn-koordinierte H_2O -Moleküle für H-Brücken zu terminalen Cyanid-N-Atomen der anderen Ketten zur Verfügung stehen. In der vorliegenden Verbindung **28** hingegen stehen beide Verkettungstypen streng orthogonal aufeinander, so dass Typ1 ausschließlich entlang der kristallographischen Achse a, Typ2 jedoch nur entlang der Achse b wirkt, während Typ2 selbst jedoch parallel zur Achse c liegt (vgl. Abbildung 4.25).

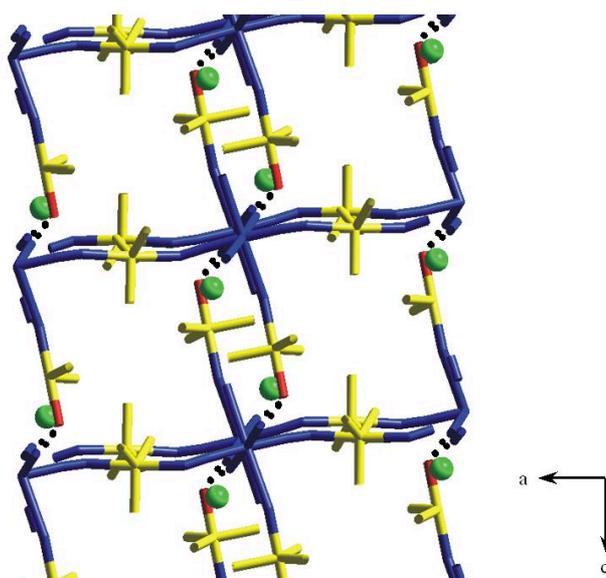


Abbildung 4.26: Sicht entlang der b-Achse des $[(n\text{-Bu}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (**28**); während eine Art Me_3Sn -Ionen trans-ständige Cyano-N-Atome koordinativ zu Ketten verknüpft, findet – analog zu **23** – eine Quervernetzung der Stränge über H-Brücken statt; $n\text{-Bu}_4\text{P}^+$ -Einheiten werden, zur besseren Übersicht, nur durch die Lagen der P-Atome dargestellt

4.7 Diskussion

Vergleicht man die Verknüpfungsmuster von **23** mit denen der Co-haltigen Verbindung **22** und der Mo-haltigen Verbindung **25**, zeigen sich deutliche Parallelen: Als Grundstruktur bilden sich koordinativ verknüpfte Stränge (bei **22** und **23** sowie **34**) bzw. Schichten (bei **25**) aus, die untereinander über H-Brücken 3-dimensional vernetzt sind.

Das bpy wirkt dabei offenbar in folgender Weise: Es solvatisiert unter Ausbildung von H-Brücken. Bei Anwesenheit von $\{\text{Me}_3\text{Sn}^+(\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Ionen scheinen diese zur Ausbildung von H-Brücken energetisch besonders bevorzugt zu sein, so dass sich ein löslicher Vorkomplex bildet, der anschließend erst mit den Cyanometallat-Komplexen weiterreagiert. Die Ausbildung dieses Vorkomplexes geschieht in einer Zeitskala von mehreren Minuten und steht bei Anwesenheit von Cyanometallat-Ionen in mehr oder weniger starker Konkurrenz mit der Bildung der Gast-freien Spezies. Nur so lässt sich eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der Reaktandenzugabe auf die Ausbildung des Produktes erklären.

Poll^[50] hat – wie in Abschnitt 4.3 beschrieben - eine schwerlösliche Form so eines (auch für das System 4,4'-Bipyridin/ Me_3Sn^+) denkbaren Zwischenproduktes isolieren und strukturell aufklären können.

Neben den immer wieder auftretenden, mehr oder weniger gewinkelten Verknüpfungsmustern –CN-Sn-NC- und –CN-Sn-OH₂, die für die meisten Verbindungen mit ähnlichen Bindungslängen einhergehen, zeigen sich Zentralatom-abhängige signifikante „Ausreisser“. So tritt in der Verbindung **22** eine -CN-Sn-N(bpy)N-Sn-NC-Brücke, bei **24** eine $\{\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2\}^+$ -Einheit oder bei **23** eine signifikant überdehnte –CN···Sn···NC-„Verknüpfung“ auf.(vgl. auch Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6) Vergleicht man die Winkelung der CN-Sn(Me₃)-NC-Spacer von homoleptischen sowie den Wirt-Gast-Verbindungen stellt man fest, dass die Anwesenheit eines Gastes nicht unbedingt eine Stauchung von linearen Spacern zur Folge hat. Ganz im Gegenteil: So treten in der *quasi*-homoleptischen Verbindung **3** stärkere Abweichungen der C-N-Sn-Winkel von 180° am CN-Sn(Me₃)-NC-Spacer auf als bei der Verbindung **22**, obwohl die Gast-freie Grundform von **22** – **1** – isostrukturell zu **3** ist. Viel mehr Einfluss auf die Linearität der Spacer, als die Anwesenheit von Gästen, scheint die Symmetrie am Sn-Atom so wie die dort wirkenden Bindungsstärken zu spielen. Die größten Abweichungen von 180° Winkeln beobachtet man an CN-Sn(Me₃)-O(H)-H···NC-Spacern. Hier wird das Sn-Atom zum einen nicht symmetrisch koordiniert, zum anderen sind Sn-O-Bindungen in der Regel kürzer als Sn-N-Bindungen. Die geradeste Kette bildet folgerichtig auch der CN-Sn(Me₃)-NC-Spacer der Verbindung **23** mit seiner symmetrischen Koordination am Sn-Atom und den außergewöhnlich schwachen Bindungen zu den Cyanid-N-Atomen.

Da die primären Verknüpfungselemente – die Cyanidionen – für alle „Zentralbauteile“ gleich sind, muss auch das jeweilige Zentral-Ion eine nicht unbedeutende Rolle bei der Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Reaktanden haben. Dafür spricht auch beispielsweise das unterschiedliche Verhalten des als analog geltenden Bausteine $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{+3}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+3}$ (vgl. Abschnitt 4.3 und 4.5.3).

Tabelle 4.5: Die Sn-N Abstände, sowie die C-N-Sn-Winkel der in Kapitel 3 beschriebenen homoleptischen Verbindungen

Verbindung/asymm.Einheit auf Seite (*)	Sn-N-Abstände [pm]	C-N-Sn Winkel [°]
3 (44)	Sn1-N1 231,0 (3)	C1-N1-Sn1 153,8 (3)
	Sn2-N2 228,8 (4)	C2-N2-Sn2 140,8 (4)
9 (39)	Sn-N1 227,3 (11)	C1-N1-Sn 159,6 (11)
	Sn-N2 227,6 (11)	C2-N2-Sn 160,9 (8)
11 (34)	Sn1-N1 233,8 (5)	C1-N1-Sn1 179,6 (5)
	Sn1-N4 235,0 (5)	C4-N4-Sn1 160,9 (5)
	Sn2-N2 234,7 (5)	C2-N2-Sn2 157,3 (5)
	Sn2-N3 232,4 (5)	C3-N3-Sn2 175,2 (5)

Ein herausragendes Merkmal aller neuartigen Wirt-Gast-Systeme ist die Vielfalt an sogenannten „Schwachen Wechselwirkungen“ innerhalb der Gitterarchitekturen (vgl. Tabelle 4.7). Die Beispiele des Kapitels 4 zeigen eindrucksvoll, wie vermeintlich „schwache Wechselwirkungen“ als stärker geltende kovalente Bindungen brechen oder im Vorfeld der Art umdirigieren, dass von der ursprünglichen Struktur kaum noch Elemente erhalten bleiben.

Tabelle 4.6: Die Sn-N und Sn-O Abstände, sowie die C-N-Sn-Winkel der in Kapitel beschriebenen Wirt-Gast-Verbindungen

Verbindung/asymm.Einheit auf Seite (*)	Sn-N- und Sn-O-Abstände [pm]	C-N-Sn Winkel [°]
22 (72)	Sn1-N1 233,3 (10)	C1-N1-Sn1 156,2 (5)
	Sn1-N6 233,6 (9)	C2-N2-Sn2 144,0 (6)
	Sn2-N2 224,2 (6)	C3-N3-Sn3 162,3 (6)
	Sn2-O1 211,7 (7)	C4-N4-Sn3 143,0 (6)
	Sn3-N3 228,5 (5)	
	Sn3-N4 232,9 (5)	
	Sn4-N5 220,9 (5)	
	Sn4-N9** 254,0 (5)	

Fortsetzung der Tabelle 4.6: Die Sn-N und Sn-O Abstände, sowie die C-N-Sn-Winkel der in Kapitel beschriebenen Wirt-Gast-Verbindungen

Verbindung/asymm.Einheit auf Seite (*)	Sn-N- und Sn-O-Abstände [pm]	C-N-Sn Winkel [°]
23 (79)	Sn1-N4 232,9 (3) Sn1-O1 220,2 (3) Sn2-N2 265,1 (4) Sn2-N6 263,8 (4) Sn3-N1 233,7 (3) Sn3-O2 223,9 (3)	C2-N2-Sn2 171,7 (9) C6-N6-Sn2 177,4 (13)
24 (55)	Sn1-O1 227,6 (5) Sn1-O2 226,5 (5) Sn2-N1 235,0 (5) Sn2-N5 234,6 (5) Sn3-N6 235,5 (5) Sn3-O3 225,3 (5)	C1-N1-Sn2 159,3 (5) C5-N5-Sn2 166,3 (5) C6-N6-Sn3 157,7 (5)
25 (65)	Sn1-N1 233,9 (5) Sn1-N2 233,7 (4) Sn2-N3 231,7 (4) Sn2-O1 228,8 (4)	C1-N1-Sn1 148,0 (4) C2-N2-Sn1 141,3 (4) C3-N3-Sn2 168,3 (4)
28 (82)	Sn1-N5 232,8 (5) Sn1-O1 226,9 (4) Sn2-N1 235,5 (5) Sn2-N2 235,2 (5)	C5-N5-Sn1 160,0 (5) C2-N2-Sn2 147,6 (5)

** = bpy

Da die Vielzahl der resultierenden Strukturen durch das Einwirken ein und desselben Bausteins bpy augenscheinlich ist, ist dieses nach der in Kapitel 1 gegebenen Definition kein Templat, sondern „nur“ ein Strukturdirigent, dessen Wirkung auf ein System sich zur Zeit nur sehr schwierig voraussagen lässt. Aber wenn man sich vergleichend natürliche Systeme wie zum Beispiel Proteine anschaut sind es auch dort die kovalenten Verknüpfungen, die die Matrix aufbauen, aber die schwachen Wechselwirkungen der prosthetischen Gruppen, die letztendlich die Wirkung in einem Enzym-Substrat-Komplex ausmachen.^[83]

Tabelle 4.7: Abstände und Winkel sogenannter Schwacher Wechselwirkungen der im Kapitel 4 beschriebenen Verbindungen

Verbindung/asymm.Einheit auf Seite (*)	H-Brücken bzw. Van-der-Waals-Abstände in [pm]	Winkel in [°]
22 (72)	N8···O1 270,2 (6) N7···O1 273,1 (5)	N8-O1-N7 95,7 (4)
23 (79)	O1···N5 265,3 (4) O1···N40 238,2 (4) H1B*···N5 171,6 (4) H1A*···N40 176,9 (4) O2···N3 277,8 (6) O2···N30 226,6 (5) H2A*···N3 212,8 (6)	N40-O1-N5 120,4 (7) N30-O2-N3 113,6 (6)
24 (55)	N2···O1 269,9 (14) N4···O1 270,6 (17) N2···H1A* 198,3 (6) N4···H1B* 180,5 (10) N41···O2 274,9 (3) N42···O2 272,0 (2) N41···H2A* 211,8 (6) N42···H2B* 187,5 (11) N3···O3 268,2 (9) N51···O3 268,3 (8) N3···H3A* 196,8 (8) N51···H3B* 184,5 (8)	
25 (65)	O1···N5 277,7 (3) O1···N40 276,0 (3) H1B*···N5 198,3 (3) H1A*···N40 200,8 (3)	N5-O1-N40 125,2 (4)

Fortsetzung von Tabelle 4.7: Abstände und Winkel sogenannter Schwacher Wechselwirkungen der im Kapitel 4 beschriebenen Verbindungen

Verbindung/asymm.Einheit auf Seite (*)	H-Brücken bzw. Van-der-Waals-Abstände in [pm]	Winkel in [°]
28 (82)	O1...N3 270,1 (5) O1...N4 273,1 (4) H11A...H64B* 294,4 (6) H23A...H63A* 301,0 (6) H23A...H63B* 270,1 (6) N4...C52 370,0 (5) N6...C62 342,4 (4) N6...C81 362,1 (5) N2...C54 387,2 (6) N2...C82 372,4 (4)	N3-O1-N4 109,0 (2)

* = H-Atome sind in den asymmetrischen Einheiten der Verbindungen nicht benannt, die Benennung leitet sich jedoch von den schwereren Atomen ab an denen sie gebunden sind

In Tabelle 4.8 sind zum Vergleich einige Sn-N-Abstände aus der Literatur aufgetragen, die verdeutlichen, dass auch die größten Schwankungen der Bindungslängen der *super*-Berlinerblau-Derivate sich durchaus in der Norm möglicher Abstände bewegen, die beispielsweise mit N-Atomen aus Amiden oder chelatisierenden N-haltigen Heterocyclen an Sn-Zentren auftreten können.

Tabelle 4.8: Literaturbeispiele extrem langer Sn-N-Bindungen

Literatur	Sn-N-Abstände [pm]	Verbindung
Bajue et al.[66]	Sn-N 266,8 (3) (x = Cl) Sn-N 265,3 (5) (x = Br) Sn-N 265,5 (7) (x = I)	(μ -X-Sn(tolyl) ₃) ₂ bpy für X = Cl, Br, I
Hall et al.[88]	Sn-N 243 (7) Sn-N 275 (8)	Me ₃ Sn(NCO) _{0.5} (OH) _{0.5}
Poll [50]	Sn-N 253,7 (5)	[(Pen ₄ N)(Me ₃ Sn) ₂ (μ -OH)Ni(CN) ₄]

Fortsetzung der Tabelle 4.8: Literaturbeispiele extrem langer Sn-N-Bindungen

Literatur	Sn-N-Abstände [pm]	Verbindung
Jastrzebski et al. [93]	Sn-N 284,1 (7) Sn-N 288,4 (3)	(8-(Me ₂ N)-1-naphthyl) Ph ₃ Sn
Jastrzebski et al. [93]	Sn-N 288,5 (3) Sn-N 293,1 (3)	(t-Bu)((-)-(Menthyl)) (8-(Me ₂ N)-1-naphthyl) SnH

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in vier Hauptteile unterteilt. Der erste beschreibt den Stand der Forschung an Derivaten von Verbindungen des *super*-Berlinerblau-Typs bis ca. Mitte 2000, sowie grundlegende Aufbauprinzipien. Im zweiten Teil werden Möglichkeiten beschrieben, wie diese grundlegenden Aufbauprinzipien weiter variiert werden können, und welche (instrumentellen) Analysemethoden der Festkörperchemie sich zu deren Strukturaufklärung im Laufe der Jahre etabliert haben. In diesem Kapitel werden auch neuartige Kristallisationstechniken (siehe Abbildung 5.1) beschrieben, die es erstmals ermöglichten, gezielt Klassen und Familien der *super*-Berlinerblau-Derivate „flächendeckend“ strukturell aufzuklären. In einem geschlossenen Gasraum wird neben einer Cyanometallat-Lösung (ggf. mit einem gelösten Strukturdirigent) kristallines Me_3SnCl vorgelegt, welches langsam verdampft.

Parallel dazu wurde ein „Schnelltest“ für mikrokristalline Pulver bestehend aus XRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalysen etabliert, der einen zügigen Vergleich neu erhaltener Produkte mit solchen bekannter Struktur ermöglichte. Somit steht - in dieser Art der Chemie – erstmals eine „Scanmethode“ zur Verfügung, die es ermöglicht, große Datenmengen neuer supramolekularer Produkte mit alten Daten abzugleichen und somit auf eventuelle Präferenzen bei deren Bildung zu stoßen. Das bislang unerreichte Fernziel ist das sogenannte „*Crystal Engineering*“ d.h. die *gezielte* Darstellung bestimmter Strukturen durch die geeignete Auswahl der Edukte, sowie der *Synthesebedingungen*.

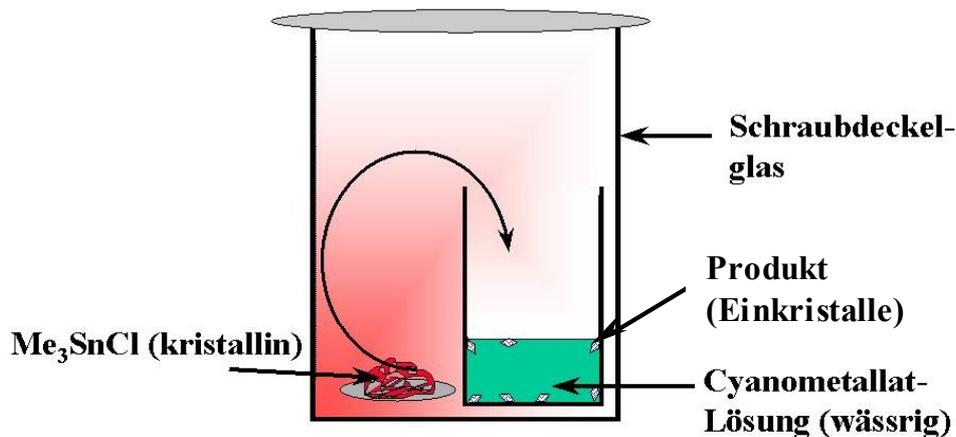


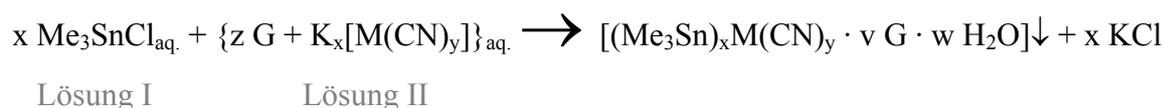
Abbildung 5.1: Einkristallzüchtung durch Verdampfen von kristallinem Trimethylzinnchlorid neben einer Cyanometallat-Lösung

In Kapitel 3 werden Strukturaufklärungen *homoleptischer* Systeme mit ihren spezifischen Problemen bei Strukturlösungsversuchen der Vergangenheit beschrieben. Diese sind Grund- und Referenzverbindungen für alle komplizierteren Wirt-Gast-Systeme. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die strukturelle Aufklärung der homoleptischen Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (**9**) und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**11**), sowie des *quasi*-homoleptischen $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (**3**).

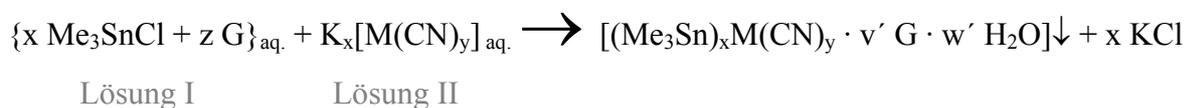
Im vierten Kapitel werden die Wechselwirkungen strukturdirigierender Agenzien mit Derivaten des *super*-Berlinerblaus untersucht. Der Hauptteil beschäftigt sich hierbei mit der Einwirkung von 4,4'-Bipyridin und Pyrazin auf schon bestehende, sowie auf sich erst bildende Gitter. Trotz zahlreicher Gemeinsamkeiten dieser beiden Heterocyclen ergeben sich grundlegende Unterschiede in ihrer Mitwirkung. Die stärkere Neigung des Bipyridins, H-Brücken auszubilden, führt bei zahlreichen Verbindungen zu einem Aufbruch vermeintlich stabiler koordinativer Sn←N-Bindungen zu Gunsten der Bildung sogenannter „schwacher Wechselwirkungen“ in Form von H-Brücken und Sn←OH₂-Koordination.

Hierbei konnten erstmals die Verbindungen [(Me₃Sn)₄Fe^{II}(CN)₆ · H₂O · ³/₂ (4,4'-Bipyridin)] (**22**), [(Me₃Sn)₃Fe^{III}(CN)₆ · 4 H₂O · (4,4'-Bipyridin)] (**23**), [(Me₃Sn)₃Co^{III}(CN)₆ · 3 H₂O · ³/₂ (4,4'-Bipyridin)] (**24**), [(Me₃Sn)₄Mo^{IV}(CN)₈ · 2 H₂O · (4,4'-Bipyridin)] (**25**) und [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈ · L] (**26**, L= Pyrazin; **31**, L= ¹/₂ Pyrimidin) dargestellt und strukturell aufgeklärt werden. Bei der Darstellung der einzelnen Verbindungen konnte zum Teil eine starke Abhängigkeit des Produktaufbaus von der *Reihenfolge* der Zusammengabe der Ausgangskomponenten beobachtet werden. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach Gleichung 5.1 bzw. 5.2:

Gleichung 5.1



Gleichung 5.2



mit $x = 2, 3, 4$; $y = 4, 6, 8$; $z = \frac{3}{2}$; $v = 0, 1, \frac{3}{2}$; $w = 0, 2, 3$ und größer;
G = z.B. Pyrazin, 4,4'-Bipyridin; M = Fe(II), Ru(II), Co(III), Mo(IV), Ni(II)

In Übereinstimmung mit Ergebnissen von E. Poll kann als Ursache für diese Abhängigkeit bei Umsetzung gemäß Gl. 5.2 die Bildung eines löslichen, supramolekularen Vorprodukts aus kationischen $\{\sim\text{H}(\text{HO})\text{-Sn}(\text{Me})_3\text{-(OH)H}\cdots\text{N}(\text{bpy})\text{N}\cdots\text{H}(\text{HO})\text{-Sn}(\text{Me})_3(\text{OH})\text{H}\sim\}$ -Ketten angenommen werden, die erst in einem zweiten Schritt mit [M(CN)_x]-Anionen zum polymeren Endprodukt weiter reagiert.

Das Bu₄P⁺-Ion bildet ein alternatives Beispiel für einen Strukturdirigenten, der ein schon ausgebildetes Gitter durch eine Ionenaustausch-Reaktion modifiziert. Auch das Dioxanmolekül ist als effizienter Strukturdirigent anzusehen, dessen Wirkung auf bereits altbekannte Strukturen neu bewertet werden muss. Wertvolle Dienste leistete hierbei stets die Software MSI Cerius², die zur Zeit der ersten röntgenographischen Strukturaufklärung der Verbindung **33** noch nicht zur Verfügung gestanden hatte.

6 Summary

This thesis contains four main sections. The first one describes the front of research on the architecture of important compounds of the *super*-Prussian-blue-type as reported until summer 2000. In the second part there is a detailed description of common possibilities to vary the lattice architectures of this compounds. There is also said what methods of modern instrumental analysis of solids have been established in this chemistry yet. A new technique to obtain single crystals has also been presented in this chapter. (see Fig. 1) Now, for the first time it has become possible to get single crystals for X-ray analyses for a wide range of compounds of the *super*-Prussian-blue-family.

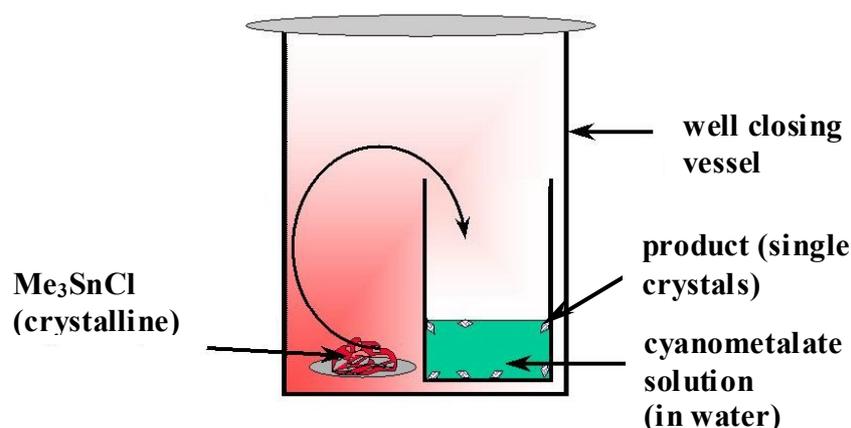


Figure 1: Evaporate crystalline Me_3SnCl next to a aqueous cyanometalate solution causes single crystals after a couple of days

The nature of new microcrystalline co-ordination polymers was unambiguously established by analytical methods such as IR-spectroscopy, elementary analyses and XRD. Now, there is convenient tool available for a rapid comparison of supramolecular samples and the establishment of their structures. In the future, it might be possible carry out genuine “*crystal engineering*”; i.e. to arrive at definite structures by setting proper educts at suitable reaction conditions.

In chapter 3 is a description of several typical problems is given that accompany the crystal structure determination of homoleptic compounds of the *super*-Prussian-blue-type. Most of these are reference compounds for more complicated host-guest-systems and have extensively been characterised by several analytical solid state chemistry methods. For many of them the exploration of the structure had failed because of the absence of single crystals in the past. During this thesis, however the structures of the compounds $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (**9**), $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**11**), and $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (**3**) could be solved.

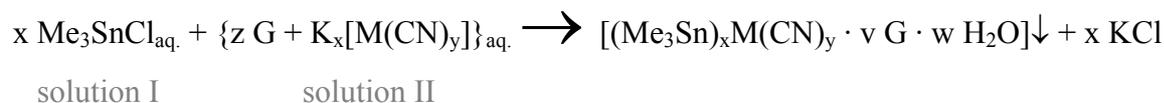
Chapter 4 describes the interaction between organic bases like e.g. 4,4'-bipyridine (bpy) or pyrazine (pyz) and initially homoleptic supramolecular lattices. The preference of 4,4'-bipyridine for making H-bonds renders it a powerful instrument for the understanding of supramolecular lattice building. Otherwise stable co-ordinative bondings between tin and nitrogen may be broken by bpy and will be substituted by a couple of so called "weak interactions", e.g. H-bonds as well as Sn←O coordination. The reason for this substitution can be seen in the formation of a soluble supramolecular intermediate containing H₂O, bpy and Me₃Sn⁺-ions to a potential cationic chain of the following type:



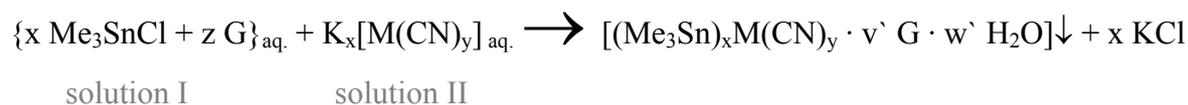
A similar product containing water, 2,2'-bipyridine and {Me₂BrSn(CH₂) SnBrMe₂} was recently described by E.-M. Poll.

The postulated supramolecular nascent state causes a strong correlation between the final composition and structure of products and the order in which the educts were brought together. One particular aim has been to explore this relationship and to solve the resulting structures of the products. Experiments were carried out according to the equations 6.1 and 6.2:

Equation 6.1:



Equation 6.2



with $x = 2, 3, 4$; $y = 4, 6, 8$; $z = 3/2$; $v = 0, 1, 3/2$; $w = 0, 2, 3$ and higher;

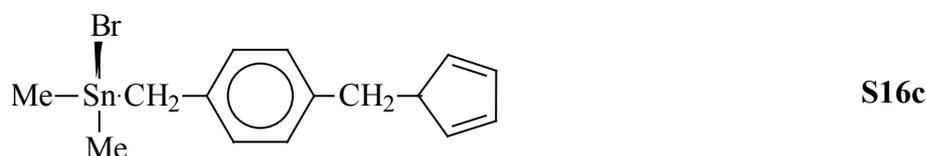
G = e.g. pyrazine, 4,4'-bipyridine; M = Fe(II), Ru(II), Co(III), Mo(IV), Ni(II)

During the course of this thesis, the structures of the compounds [(Me₃Sn)₄Fe^{II}(CN)₆ · H₂O · 3/2 (4,4'-bipyridine)] (**22**), [(Me₃Sn)₃Fe^{III}(CN)₆ · 4 H₂O · (4,4'-bipyridine)] (**23**), [(Me₃Sn)₃Co^{III}(CN)₆ · 3 H₂O · 3/2 (4,4'-bipyridine)] (**24**), [(Me₃Sn)₄Mo^{IV}(CN)₈ · 2 H₂O · (4,4'-bipyridine)] (**25**) and [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈ · L] (**26**, L = pyrazine; **31**, L = 1/2 pyrimidine) could be determined.

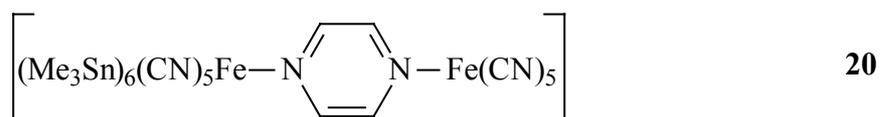
Another bpy-free coordination polymer that involves, like **23**, also a {*cis*-M(CN)₄(CNSnMe₃OH₂)₂} fragment (M = Co or Fe) was obtained by reacting the homoleptic polymer **4** with a (n-Bu)₄P⁺-salt: [(nBu₄P)(Me₃Sn)₂Co^{III}(CN)₆] (**28**). Making use of the powerful visualisation program CERIU², a more comprehensive insight into the (already published) supramolecular architecture of the system [(Me₃Sn)₄Fe^{II}(CN)₆ · 2 H₂O · 1,4-dioxane)] (**33**) was also obtained.

7 Liste der Verbindungen

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	1
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	2
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	3
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$	4
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{SCN})_6]$	6
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$	7
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot n \text{ THF}$	8
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$	9
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n \text{ THF}$	10
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$	11
$[\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnCN} \cdot (\text{nBu}_4\text{N})\text{OH}]$	12
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 0,8 \text{ MeCN} \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}]$	13
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$	14
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	15



$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 (\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{bz}-\text{CH}_2-\text{cp}) \text{Ru}(\text{CN})_6]$	16
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 (\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{bz}-\text{CH}_2-\text{cp}-\text{TiCl}_3) \text{Ru}(\text{CN})_6]$	17
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 (\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{bz}-\text{CH}_2-\text{cp}-\text{EuCl}_3) \text{Ru}(\text{CN})_6]$	18
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3 (\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{bz}-\text{CH}_2-\text{cp}-\text{TbCl}_3) \text{Ru}(\text{CN})_6]$	19



$\left[(\text{Me}_3\text{Sn})_6(\text{CN})_5\text{Fe}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{N}-\text{Fe}(\text{CN})_5 \right]$	21
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (4,4'\text{-Bipyridin})]$	22
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$	22a
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{Pyrazin})]$	22b
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$	22c
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$	23
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (4,4'\text{-Bipyridin})]$	24
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$	25
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{Pyrazin}]$	26
$[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	27
$[(n\text{-Bu}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	28
$[(n\text{-Bu}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	28a
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} (4,4'\text{-Bipyridin})]$	29
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$	30
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{Pyrimidin}]$	31
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot \frac{1}{2} (\text{Methylviologen})^{2+}]$	32
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (1,4'\text{-Dioxan})]$	33
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Cu}(\text{CN})_4]$	34
$[\text{CuCN} \cdot \text{Me}_3\text{SnCN} \cdot 0.5 (4,4'\text{-Bipyridin})]$	35

8 Abkürzungsverzeichnis

Me = Methyl-

Et = Ethyl-

Bu = Butyl-

THF = Tetrahydrofuran

bpy = 4,4'-Bipyridin

pyz = Pyrazin

pym = Pyrimidin

XRD = Röntgenpulverdiffraktometrie

XRA = Röntgenstrukturanalyse

NMR = Kernmagnetische Resonanz

ÖV = Ölpumpenvakuum

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Geräte

9.1.1 NMR-Messungen:

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Varian Unity Plus 300 MHz (^1H) Spektrometer in den Industrial Research Laboratories der Universität Durham (England) durchgeführt. Für ^{13}C - sowie ^{15}N - Messungen (Rotiergeschwindigkeit 1 bis 5 kHz) wurde ein DOTY „scientific“ 7mm Probenkopf mit Aluminiumoxid-Rotoren und KELL-F-Endkappen eingesetzt. Für Rotiergeschwindigkeiten bis zu 10 kHz bei ^{119}Sn – Messungen wurde ein DOTY „scientific“ 7mm „supersonic“ Probenkopf mit Siliciumnitrid Rotoren und vespel-Endkappen verwendet.

Als externe Standards wurden folgende Substanzen verwendet:

Für ^{13}C -Messungen: Adamantan als sekundärer Standard bei 38.4 ppm bezogen auf den Primärstandard Tetramethylsilan (0 ppm).

Für ^{15}N -Messungen: festes Ammoniumnitrat; wobei das Nitrat-Stickstoffsignal gleich 0 ppm gesetzt wird.

Für ^{119}Sn -Messungen: Tetracyclohexylzinn als sekundärer Standard bei -97.4 ppm bezogen auf den Primärstandard Tetramethylzinn (0 ppm).

Als Standard-Festkörper-NMR-Methoden wurden „magic angle spinning“ (MAS), „cross polarisation“ (CP) sowie Protonen- „high power decoupling“ angewandt.

NMR-Messungen von Lösungen wurden an einem Varian Gemini-200 BB (200 MHz ^1H) und an einem Bruker AM 360 MHz (^1H) vorgenommen.

Als interne Standards wurden verwendet:

Für ^1H Messungen: Tetramethylsilan (TMS) als Primärstandard auf 0 ppm gesetzt, das DOH Signal aus dem deuterierten Wasser als Sekundärstandard bei 4.83ppm.

9.1.2 Elementaranalytische Bestimmung

Zur Bestimmung der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte wurde ein Elementaranalysator der Firma Heraeus Typ CHN-O-Rapid verwendet.

Zur Bestimmung des Zinn- und Eisengehaltes mußte die Probe zunächst folgendem Aufschluß unterzogen werden:

50-100 mg Substanz wurden in einem Kjeldahl-Kolben mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 0.5 ml rauchender Salpetersäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Nach ca. einer Stunde war der Aufschluß beendet. Beim Aufteten brauner Dämpfe während der Verdünnung mit Wasser wurden sofort 10 ml konzentrierter Salzsäure hinzugefügt, um die Sn^{4+} Ionen in Lösung zu halten. Anschließend wurde abermals erwärmt, bis eine klare Lösung entstand.

Die Eisen - bzw. Zinnbestimmungen wurden in der Analytikabteilung des Institutes für Anorganische und Angewandte Chemie vorgenommen. Die Indizierung erfolgte photometrisch mit Ferroin zur Eisen- und Phenylflouren zur Zinnbestimmung.

Bestimmung weiterer Übergangsmetalle und Lanthanoide mit AAS:

Für die Atomabsorptionsspektroskopie werden 5 bis 30 mg in einem Kjehdahl-Kolben mit 6 ml rauchender, 37%iger HCl und 2 ml rauchender, 100%iger HNO_3 versetzt und nach dem Nachlassen der Reaktion langsam bis zum Sieden erhitzt. Treten keine nitrosen Gase mehr auf, so ist die Reaktion beendet. Die Aufschluslösung wird nach dem Erkalten in einen 50 oder 100 ml Messkolben gegeben und bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt. Die Bestimmung der Metalle erfolgt dann mittels ICP-AES auf einem Plasma 2000-Instrument der Firma Perkin Elmer.

9.1.3 Thermische Analyse:

Die kombinierte TG-DTA wurde mit einer Netzsch STA 409-Anlage durchgeführt. Die typische Probenmasse betrug 50 bis 200 mg. Diese wurden in offenen Aluminiumoxidtiegeln in dynamischer Atmosphäre von 300 bis 1000°C erhitzt. Die Durchflussgeschwindigkeit der Spülgase betrug 50 ml/min^{-1} , die Heizrate betrug 10 K/min^{-1} . Als Spülgase wurden Luft, Argon und H_2/N_2 (5:95 = v:v) verwendet.

9.1.4 Spektroskopische Messungen

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Perkin-Elmer (FT)-IR-1720 aufgenommen.

Raman-Messungen wurden an einem Spektrometer der Firma Jobin Yvon „Ramanor U1000“ vorgenommen. Farbige Proben wurden rotierend vermessen.

UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Cary 05 der Firma Varian ebenfalls als KBr-Preßling aufgenommen.

9.1.5 Röntgendiffraktometrische Messungen

Die Drehkristallaufnahmen zur Lösung der Kristallstrukturen erfolgten auf automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometern der Firmen Hilger und Watts (Y290), bzw (seit Dezember 2000) auf einem Bruker axs Smart-CCD Gerät mit Flächenzähler bei 153 K jeweils unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Graphitmonochromator. Die Strukturen wurden bis Sommer 2000 mit dem Siemens SHELXTL-93-Programm auf einem Micro Vax II-Rechner gelöst und verfeinert; anschließend wurden am selben Rechner mit SHELXTL XP-Programm die Schwarzweiß-Strukturbilder erstellt. Ab Sommer 2000 stand die Bruker SHELXTL Software für Windows zur Verfügung, welches auf einem handelsüblichen PC Pentium III 300 MHz installiert ist. Die Visualisierungen der Strukturen erfolgte mit dem Programm Cerius² V 4.0; mit dem Modul Diffraction-Crystal wurden die Simulationen der Pulverdiagramme aus den Kristalldaten errechnet.

Die Röntgenpulverdiagramme wurden bis Frühjahr 1998 nach dem Verfahren mit einem Philips PW 1050-Gerät (in Reflexion) aufgenommen. Ab diesem Zeitpunkt stand das Bruker Advance D8 Diffraktometer zur Verfügung, welches nach dem gleichen Verfahren arbeitet. Bestrahlt wurden die Proben in beiden Fällen mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung durch einen Ni -Filter.

Sonstiges:

Diese Arbeit wurde mit MS-Word 97 geschrieben^[92]. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Übergangsmetallcyanokomplexen^[86], spektroskopische Charakterisierungen^{[82][85]} sowie allgemeine Stoffkonstanten^[84] wurden entsprechenden Standardwerken entnommen.

9.2 Darstellung der nicht käuflichen Ausgangsprodukte:

9.2.1 zum Kapitel Modifizierungen im Gitter

9.2.1.1 Darstellung von α -Bromo- α' -cyclopentadien-*p*-xylol

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 2,14g(24,5mmol) Cyclopentadienylnatrium in 40 ml THF gelöst. Anschließend wurden zu der dunkelbraunen Lösung 6,36g (24,1mmol) α,α' -Dibrom-*p*-xylol in kleinen Portionen hinzugegeben. Das hellbraune Gemisch wurde noch ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingeengt. Es wurden 5,3g (21,4mmol) eines gelben Feststoffes erhalten. Das entspricht 88,63% d.Th., bezogen auf das) α,α' -Dibrom-*p*-xylol.

Charakterisierung mit NMR und IR:

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3/TMS): δ {ppm} = 2,58 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 4,47 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 7,37(s, 4H, 4* CH); 7,38 (s, 4H, 4* CH_{Ar}).

IR in [cm^{-1}]: $\nu(\text{CH})$: 2972 , 1923, 1085; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1689; $\nu_{\text{asym.}}(\text{C}-\text{C})$: 1512; $\nu_{\text{sym.}}(\text{C}-\text{C})$ 1228; $\delta(\text{-C-H})$ 1437, 1419; $\delta(\text{=C-H})$ 848, 751; $\nu(\text{-C-Br})$ 612.

{ ν = Valenzschwingung; δ = Deformationsschwingung}

9.2.1.2 Darstellung von α (Brom-dimethylstannyl), α' -cyclopentadien-*p*-xylol

Unter Schutzgas wurden 4,7g (21,4mmol) frisch sublimiertes Dimethylzinndichlorid in wenigen ml THF_{abs} gelöst und mit dem doppelten Verhältnis $\text{Toluol}_{\text{abs}}$ versetzt. Die Mischung wurde auf -80°C gekühlt und Ammoniak in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Nachdem ca. 250 ml Ammoniak einkondensiert waren, wurde auf etwa -35°C erwärmt und 1,1g (47,8mmol) Natrium hinzugegeben. In die nun tiefblaue Lösung wurden 5,3g(21,4mmol) α -Bromo- α' -cyclopentadien-*p*-xylol gegeben und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die blaue Färbung wechselte im Verlauf der Reaktion nach rot-braun. Abschließend wurde das Gemisch 65 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nun abfiltriert und in Vakuum eingeengt. Es wurden 3,74 g (9,4mmol) eines gelbroten Öls erhalten. Das entspricht 44,1% Ausbeute d. Th. an Rohprodukt. Von dem Rohprodukt wurde zur Charakterisierung lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen. Auf eine Reinigung konnte verzichtet werden, da im nächsten Schritt, der Fällung mit dem Cyanometallat, die Ausgangsverbindung nicht mitreagieren würde und somit leicht abzutrennen ist. Die Schwingung bei 613 Wellenzahlen ist eindeutig auf Reste des Edukts zurückzuführen.

IR in $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu(-\text{C}-\text{H})$: 2922, 2873, 1066; $\nu_{\text{asym.}}(-\text{C}-\text{C}-/\text{Ar.})$ 1513; $\delta(-\text{C}-\text{H})$ 1420; $\nu(-\text{C}-\text{C}-)$ 1229; $\pi(-\text{CH}_3)$ 788; $\nu(-\text{C}-\text{Br})$ 613; $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ 569.

(ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, π = Pendelschwingung)

9.2.1.3 Darstellung des Koordinationspolymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{bz}-\text{CH}_2-\text{cp})\text{Ru}(\text{CN})_6]$ (**16**)

1,54g(3,9mmol) des α (Brom-dimethylstannyl), α' -cyclopentadien-*p*-xylol Rohproduktes aus der Stannylierung wurden in einigen ml THF gelöst, anschließend zunächst mit einer wässrigen Lösung aus 2,32g (11,6mmol) Trimethylzinnchlorid versetzt und unter Rühren langsam mit einer wässrigen Lösung 1.61g (3,9mmol) Kaliumhexacyanoruthenat(II) vermengt. Es fiel sofort ein flockiger, gelber Niederschlag aus, der noch weitere 12 h in der Reaktionslösung bei RT gerührt wurde. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit einer Wasser/THF-Mischung (2:1) gewaschen und bei 50°C mehrere Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,42g (3,2mmol) eines gelben Feststoffes; das entspricht 82,81% d.Th. bezogen auf das Ruthenat. Der Feststoff war röntgenamorph, was entweder darauf schließen lässt, dass sich kein kristallines Gitter ausgebildet hat, oder aber ein sehr feinkristallines, welches sich nicht mit normalem XRD auflösen ließ. Neben dem XRD wurde das Produkt mit IR-Spektroskopie und umfangreichen Elementaranalysen charakterisiert.

IR in $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu(-\text{C}-\text{H})$: 2915, 1198, 1040; $\nu(\text{CN})$: 2068; $\delta(-\text{C}-\text{H})$: 1635; $\nu_{\text{asym.}}(-\text{C}-\text{C}-/\text{Ar.})$: 1513; $\delta(-\text{C}-\text{H})$: 1419; $\pi(-\text{CH}_3)$: 789; $\nu(\text{Sn}-\text{C})$: 553; $\nu(\text{Ru}-\text{C})$: 424.

(ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, π = Pendelschwingung)

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{RuSn}_4$:

	C	H	N	Sn	Ru
ber. [%]	33,81	4,26	7,89	44,56	9,49
gef. [%]	30,35	4,67	7,18	41,99 mit ICP	9,25 mit ICP

Die zu niedrigen N- und C-Werte deuten in Zusammenhang mit zu hohen H Werten auf Einlagerungen von Wasser hin; der zu niedrige Sn-Wert kann auf ausgefallenes SnO_2 aus der Aufschlusslösung zurückgeführt werden.

Umsetzung von **16** mit ErCl_3

Unter Schutzgas wurden 0,82g(0,8mmol) **16** in ca. 80 ml Acetonitril/THF (1:1/absolut) gegeben und mit 0,23g(0,8mmol) Erbium(III)chlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch

wurde 15 h bei RT gerührt und anschließend 4 h unter Rückfluss gekocht (60°C). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Acetonitril/THF_{abs.} gewaschen und im ÖV einige Stunden getrocknet. Es wurden 0,51g(0,4mmol) eines beigefarbenen Feststoffes erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

IR in [cm⁻¹]: ν(-OH): 3391; ν(-C-H) 2981, 1246, 1040; ν(CN): 2069; δ(-C-H): 1612, 1410; ν_{asym.}(-C-C-/Ar.): 1514; π(-CH₃): 792; ν(Sn-C): 554; ν(Ru-C) 426.

Erwartet worden war [(Me₃Sn)₃(Me₂Sn-CH₂-bz-CH₂-cp-ErCl₃) Ru (CN)₆]

C₃₀H₄₄N₆Cl₃ ErRuSn₄:

	C	H	N	Sn	Ru	Er
ber. [%]	27,64	3,48	6,45	36,42	7,75	12,83
gef. [%]	26,20	3,73	9,03	21,46 mit ICP	7,83 mit ICP	15,68 mit ICP

Umsetzung von **16** mit TiCl₄

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 0,78g (0,7mmol) **16** in ca. 70 ml THF_{abs.} suspendiert und unter Rühren mit 0,11 ml (≈0,19g/1mmol) Titan-tetrachlorid versetzt. Das orange Reaktionsgemisch wurde weitere 32 h bei RT gerührt und abschließen noch einmal 4 h unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF_{abs.} gewaschen und im ÖV getrocknet. Es wurden 0,42 g(0.3mmol) eines gelborangen Niederschlags erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit IR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse.

IR in [cm⁻¹]: ν(-C-H) 2977, 2885, 1047; ν(CN): 2101; δ(-C-H): 1615, 1460; ν_{asym.}(-C-C-/Ar.): 1513; δ(=C-H): 862, 829; π(-CH₃): 792; ν(Sn-C): 536; ν(Ru-C) 427; ν(Ti-Chlorid): 331.

Erwartet worden war [(Me₃Sn)₃(Me₂Sn-CH₂-bz-CH₂-cp-TiCl₃) Ru (CN)₆]

C₃₀H₄₄N₆Cl₃ RuSn₄Ti:

	C	H	N	Sn	Ru	Ti
ber. [%]	29,54	3,72	6,89	38,92	8,29	3,92
gef. [%]	36,99	4,79	11,64	3,03 mit ICP flock.Nd.	9,45 mit ICP	8,69 mit ICP

Umsetzung von **16** mit TbCl_3

Unter Schutzgas wurden 0,81g(0,8mmol) **16** in ca. 60 ml Acetonitril/THF (1:1/absolut) gegeben und mit 0,25g(0,9mmol) Terbium(III)chlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT gerührt und anschließend 5 h unter Rückfluss gekocht (60°C). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Acetonitril/THF_{abs.} gewaschen und im ÖV einige Stunden getrocknet. Es wurden 0,46g(0,4mmol) eines grauen Feststoffes erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit IR-Spektroskopie und Elementaranalysen.

IR in $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu(-\text{OH})$: 3391; $\nu(-\text{C}-\text{H})$ 2992, 1038; $\nu(\text{CN})$: 2079; $\delta(-\text{C}-\text{H})$: 1618, 1419; $\nu_{\text{asym.}}(-\text{C}-\text{C}-/\text{Ar.})$: 1515; $\pi(-\text{CH}_3)$: 791; $\nu(\text{Sn}-\text{C})$: 553; $\nu(\text{Ru}-\text{C})$ 430.

Erwartet worden war $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{bz}-\text{CH}_2-\text{cp}-\text{TbCl}_3)\text{Ru}(\text{CN})_6]$

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{RuSn}_4\text{Tb}$:

	C	H	N	Sn	Ru	Tb
ber. [%]	27,81	3,50	6,49	36,65	7,80	12,26
gef. [%]	26,95	3,93	8,50	13,13 mit ICP	6,04 mit ICP	14,15 mit ICP

9.2.2 zum Kapitel homoleptische Verbindungen

9.2.2.1 Kristallisationsansätze

Alle Kristallisationsansätze wurden, wenn nicht ausdrücklich im Einzelfall erwähnt, nach dem Gas-Diffusionsverfahren (siehe Kapitel „Modifizierungen im Gitter“) durchgeführt. Hierzu wurde das jeweilige Cyanometallat und gegebenenfalls ein einzulagerndes Gastmolekül in wässriger Lösung vorgelegt. In einem gut schließenden Gefäß wurde neben diese Lösung ein Glas mit Trimethylzinnchlorid (kristallin oder in wässriger Lösung) gestellt. Das Trimethylzinnchlorid verdampfte im Verlauf von wenigen Tagen bis Wochen in den Gasraum des Übergefäßes und wurde von der Cyanometallat-Lösung aufgenommen, in der sich entsprechende *super*-Berlinerblau-Koordinations-Polymere in kristalliner Form bildeten. Die Ansätze waren jeweils so berechnet, dass ca.150 mg Cyanometallat vorgelegt wurde. Da das Ziel eines Kristallansatzes – von Ausnahmen in speziellen Falllagen abgesehen – die Gewinnung eines zur Strukturanalyse geeigneten Einkristalls war, wurde von einer Bestimmung der Ausbeute generell abgesehen. Als geeignetes Übergefäß für die Kristallansätze, haben sich 500 ml Schraubglasflaschen für Pulver bewährt. Dort hinein passen maximal 3 Ansätze gleichzeitig, die jeweils in 10 ml Chemikalienflaschen für Pulver der Fa. Merck angesetzt waren. Alle angegebenen Trimethylzinnchlorid-Einwaagen sind stöchio-

metrisch berechnete Mengen. Im realen Ansatz ist ein 50-100%iger Überschuss eingesetzt worden, je nachdem, ob es ein Einzel- oder Mehrfachansatz war. Bei Mehrfachansätzen reduziert sich der Überschuss, da Verluste von Trimethylzinnchlorid im Gasraum nur einmal pro Ansatz anfallen.

9.2.2.2 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**11**):

0,15 g (0,66mmol) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ wurden vorgelegt und mit 0,26 g (1,31mmol) Trimethylzinnchlorid bei 4°C zur Kristallisation gebracht.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NiSn}_2$:

11	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	24,49	3,70	11,42
gef.	24,38	3,86	11,22

9.2.2.3 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ (**9**):

0,15 g (0,27mmol) $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ wurden vorgelegt und mit 0,21 g (1,06mmol) Trimethylzinnchlorid bei RT zur Kristallisation gebracht.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Sn}_4\text{W}$:

9	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	22,93	3,47	10,70
gef.	21,30	3,24	9,81

Die schlechten Elementaranalysen scheinen abhängig vom Koordinationspolymer zu sein, da sie schon in der Veröffentlichung von Schütze et al.^[14] in ähnlichen Bereichen lag. Denkbar ist eine nicht bekannte Wechselwirkung der Substanz mit dem Analysegerät.

9.2.2.4 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ (**3**):

0,15 g (0,30mmol) $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ wurden vorgelegt und mit 0,24 g (1,20mmol) Trimethylzinnchlorid bei RT zur Kristallisation gebracht.

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_4\text{OsSn}_4$:

3	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	20,13	4,13	7,83
gef.	20,13	3,43	7,91

9.2.2.5 Darstellung von Kaliumhexacyanoosmat(II)

4,1g (62,96 mmol) KCN wurden in ca. 80 ml konditioniertem Wasser gelöst und anschließend unter Schutzgas mit 0,292g (0,985mmol) Osmium(III)chlorid versetzt. Es

wurde 24 Stunden im Rückfluss unter Schutzgas gekocht. Nach Beendigung der Umsetzung wurde, nach dem Erkalten des Ansatzes, mit 120ml Methanol gefällt. Der ausgefallene helle Feststoff wurde über eine Fritte abgesaugt und drei mal mit wenigen ml einer Methanol/Wasser-Mischung (3:2) gewaschen. Abschließend wurde er im ÖV einige Stunden getrocknet. Die Waschlösung war rot-braun gefärbt, was auf das Nebenprodukt Osmium(VIII)oxid hindeutete. Die Ausbeute an spektroskopisch, wie elementaranalytisch reinem Produkt betrug bei verschiedenen Ansätzen um 40% bezogen auf das OsO₃.

C₆N₆OsK₄:

	C	H	N
ber. [%]	21,59	3,62	8,39
gef. [%]	20,95	3,75	8,09

9.2.3 zum Kapitel Strukturdirigierende Agenzien

9.2.3.1 Kristallansätze (siehe auch 9.2.2.1)

9.2.3.2 Kristallisation von [(Me₃Sn)₃Co^{III}(CN)₆ · 3 H₂O · ³/₂ (4,4'-Bipyridin)] (**24**):

Die Kristallisation von **24** gelingt auf drei Wegen unabhängig von einander:

a) nach der Gasdiffusions-Methode:

0,15 g (0,69mmol) K₃[Co^{III}(CN)₆] und 0,164 g (1,04mmol) wurden vorgelegt und mit 0,41 g (2,07mmol) Trimethylzinnchlorid bei RT zur Kristallisation gebracht.

b) aus [(Me₃Sn)₃Co^{III}(CN)₆]:

0,1 g (0,14mmol) [(Me₃Sn)₃Co^{III}(CN)₆] werden in 50 ml einer wässrigen 4,4'-Bipyridin-Lösung (ca. 50 mg [0,32mmol] in 50 ml H₂O) gerührt, dabei löst sich das – ansonsten in Wasser schwerlösliche – Polymer fast vollständig auf. Die Lösung wird nach 2 stündiger Reaktionszeit filtriert und anschließend abgedeckt einige Tage stehen gelassen. Nach etwa 3 Tagen kristallisiert **24** aus der Lösung aus.

c) aus der Mutterlauge einer Co-Fällung:

Die Mutterlauge einer Co-Fällung nach Gleichung 4.2 wird einige Tage stehen gelassen. **24** kristallisiert nach 4-5Tagen aus

C₃₀H₄₅N₉CoO₃Sn₄:

24	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	36,22	4,56	12,67
gef.	36,45	4,45	12,94

9.2.3.3 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$ (**25**):

0,15 g (0,32mmol) $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ und 0,1 g (0,64 mmol) 4,4'-Bipyridin wurden vorgelegt und mit 0,19 g (0,96mmol) Trimethylzinnchlorid bei RT zur Kristallisation gebracht.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{MoO}_2\text{Sn}_4$:

25	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	31,29	4,20	12,16
gef.	31,56	4,23	12,02

9.2.3.4 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8 \cdot (\text{G})]$ G = 0.5 Pyrazin \cong **26**;

G = 1 Pyrimidin \cong **31**:

0,08 g (0,16mmol) $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ und 0,03 g (0,32mmol) Pyrazin bzw. Pyrimidin wurden vorgelegt und mit 0,06 g (0,32 mmol) Trimethylzinnchlorid bei RT zur Kristallisation gebracht.

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_9\text{MoSn}_4$:

26	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	26.36	3.93	12.81
gef.	26.85	3.93	12.57

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_9\text{MoSn}_4$:

31	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	34.84	4.61	11.08
gef.	34.60	4.38	11.46

9.2.3.5 Kristallisation von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2} (4,4'\text{-Bipyridin})]$ (**22**):

Kristalle von **22** können auf zwei von einander unabhängigen Wegen erhalten werden:

a) Kristallisation mit der Einfrier-Diffusions-Methode (siehe auch 2.4.2):

0,15 mg (0,2mmol) $\text{K}_6[\text{Fe}(\text{bpy})\text{-Fe}(\text{CN})_{10}]$ werden in 10 ml Wasser gelöst und anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren. Über diese erste Schicht werden 3 mal je 10 ml Wasser gegeben und ebenfalls nacheinander eingefroren. Als oberste Schicht werden 0,24 g (1,2mmol) Trimethylzinnchlorid in 5 ml Wasser gelöst und auch eingefroren. Der Ansatz wird in einem vorgekühlten Dewar, der zusätzlich wärmeisoliert ist, gegeben und über 2 bis 4 Wochen stehen gelassen. Neben einer Überzahl an nicht definiertem Produktgemisch findet man tief-rote nadelförmige Kristalle der Verbindung **22**.

b) Kristallisation nach der Gas-Diffusions-Methode:

0,15 g (0,37mmol) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$ werden mit 0,12 g (0,74mmol) 4,4'-Bipyridin vorgelegt und mit 0,3 g (1,5mmol) Trimethylzinnchlorid bei RT zur Kristallisation gebracht.

$C_{33}H_{52}N_9FeO_2Sn_4$:

22	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	31,29	4,20	12,16
gef.	31,56	4,23	12,02

9.2.3.6 Kristallisation von $[(Me_3Sn)_3Fe^{III}(CN)_6 \cdot 4 H_2O \cdot (4,4'-Bipyridin)]$ (**23**):

0,1 g (0,14mmol) $[(Me_3Sn)_3Fe^{III}(CN)_6]$ werden in 50 ml einer wässrigen 4,4'-Bipyridin-Lösung (ca. 50 mg [0,32mmol] in 50 ml H_2O) gerührt, dabei löst sich das – ansonsten in Wasser schwerlösliche - Polymer fast vollständig auf. Die Lösung wird nach 2 stündiger Reaktionszeit filtriert und anschließend abgedeckt einige Tage stehen gelassen. Nach etwa 3 Tagen kristallisiert **23** aus der Lösung aus.

$C_{25}H_{43}N_8FeO_4Sn_3$:

23	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	32,23	4,65	12,02
gef.	31,56	4,23	12,02

9.2.3.7 Darstellung von $[(n-Bu_4P)(Me_3Sn)_2Co^{III}(CN)_6 \cdot H_2O]$ (**28**)

0,1 g (0,14mmol) $[(Me_3Sn)_3Co^{III}(CN)_6]$ werden in 50 ml einer wässrigen *n*-Butylphosphoniumbromid-Lösung (ca. 50 mg [0,15mmol] in 50 ml H_2O) gerührt, dabei löst sich das – ansonsten in Wasser schwerlösliche - Polymer fast vollständig auf. Die Lösung wird nach 5 stündiger Reaktionszeit filtriert und anschließend abgedeckt einige Tage stehen gelassen. Nach etwa 3 - 5 Tagen kristallisiert **28** aus der Lösung aus.

$C_{28}H_{56}N_6CoOPSn_2$:

28	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	36,78	6,29	10,65
gef.	40,12	6,98	10,02

IR.Daten: $\nu(CN) = 2132, 2148, 2165$ und 2172 cm^{-1} , $\nu(C-Sn) = 555\text{ cm}^{-1}$

9.2.3.8 Darstellung von mikrokristallinen Koordinationspolymeren durch Co-Fällung:

Die in diesem Kapitel (4) beschriebenen Koordinationspolymere wurden alle gemäß folgenden Gleichungen 4.1 und 4.2 dargestellt:

Gleichung 4.1:



Gleichung 4.2



mit $x = 3, 4$; $y = 6, 8$; $z = 3/2$; $v = 0, 1, 3/2$; $w = 0, 2, 3$ und $<$;

$\text{G} = 4,4'$ -Bipyridin; $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{III}), \text{Mo}(\text{IV})$

Die jeweilige Reihenfolge der Zusammengabe ist entscheidend für das entsprechende Produkt und wird in Form der Gleichungsnummer angegeben. Nach der Fällung wurden alle Produkte filtriert mit Wasser 2-3 mal gewaschen und anschließend im ÖV getrocknet.

9.2.3.9 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 1/2 (4,4'$ -Bipyridin)] (**29**):

Nach Gleichung 4.1: 0,11 g (0,5mmol) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ werden mit 0,16 g (1,0mmol) 4,4'-Bipyridin in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,3 g (1,5mmol) Trimethylzinnchlorid zur Fällung gebracht. Man erhält 0,38 g (0,38mmol) **29**, das entspricht 76% d. Th..

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{CoSn}_3$:

29	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	30,62	3,98	12,49
gef.	30,92	4,30	12,09

9.2.3.10 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \cdot 4,4'$ -Bipyridin)] (**30**):

Nach Gleichung 4.2: 0,11 g (0,5mmol) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ werden in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,3 g (1,5mmol) Trimethylzinnchlorid und 0,16 g (1,0mmol) 4,4'-Bipyridin zur Fällung gebracht. Man erhält 0,4 g (0,43mmol) **30**, das entspricht 80% d. Th..



30	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	32,12	4,64	11,98
gef.	32,50	4,25	12,09

9.2.3.11 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (4,4'\text{-Bipyridin})]$ (**25**):

Nach Gleichung 4.1: 0,2 g (0,43mmol) $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ werden in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,35 g (1,74mmol) Trimethylzinnchlorid und 0,13 g (0,86mmol) 4,4'-Bipyridin zur Fällung gebracht. Man erhält 0,45 g (0,39mmol) **25**, das entspricht 91% d. Th..



25	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	31,29	4,20	12,16
gef.	31,28	4,40	12,16

9.2.3.12 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (**7**):

Nach Gleichung 4.2: 0,2 g (0,43mmol) $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ werden mit 0,13 g (0,86mmol) 4,4'-Bipyridin in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,35 g (1,74mmol) Trimethylzinnchlorid zur Fällung gebracht. Man erhält 0,4 g (0,42mmol) **29**, das entspricht 98% d. Th..



7	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	25,04	3,78	11,68
gef.	25,28	3,94	11,53

9.2.3.13 Darstellung von Kaliumoctacyanomolybdat(IV)^[86]:

7,5 g (52,0 mmol) MoO_3 werden mit 27,5 g (84,5 mmol) KCN vermengt und langsam unter Rühren und Kühlung 100 ml Wasser zugegeben. Die Lösung ändert dabei die Farbe in Gelb-Braun. Nach entfernen der Kühlung wird bis zur sauren Reaktion unter Rühren tropfenweise HCl zugegeben. Durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbad und durch einen Luftstrom wird die restliche Blausäure vertrieben. In der nun vorliegenden Lösung werden einige Gramm Aktivkohle suspendiert, um nicht umgesetzte Reste des Molybdates zu binden und nach einigen Minuten Rühren über einen Papierfilter filtriert. Anschließend wird das $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ durch Zugabe von Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 84% bezogen auf das MoO₃.

CHN-Analyse (C₈N₈K₄Mo):

	C	N	K	Mo
Ber. [%]	15,7	13,5	43,9	26,9
Gef. [%]	15,4	13,2	---	---

9.2.3.14 Darstellung von [(Me₃Sn)₄Fe^{II}(CN)₆ · 4,4'-Bipyridin] (**22a**):

Nach Gleichung 4.1: bzw. Gleichung 4.2: 0,11 g (0,46 mmol) K₄[Fe(CN)₆] werden in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,4 g (1,7 mmol) Trimethylzinnchlorid und 0,14 g (0,9 mmol) 4,4'-Bipyridin zur Fällung gebracht. Man erhält 0,4 g (0,39mmol) **22a**, das entspricht 75% d. Th..

C₂₈H₄₄N₈FeSn₄:

22a	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	32,86	4,33	10,95
gef.	32,56	4,23	10,02

9.3 Gefahrenhinweise

Chemikalie	R-Satz	S-Satz	Gefahrenzeichen
Trimethylzinnchlorid (CH ₃) ₃ SnCl	26/27/28	26-27-28.1-45	T ⁺
Dimethylzinn-dichlorid Me ₂ SnCl ₂ (vor Einsatz zu sublimieren!)	25-36/38	22-37/38	T
Triethylzinnchlorid Et ₃ SnCl	26/27/28	26-27-28.1-45	T ⁺
Tributylzinnchlorid Bu ₃ SnCl	21-25-36/38-42/23/25	35-36/37/39- 45	T
Kaliumhexa- Cyanoferrat(II) K ₄ [Fe(CN) ₆]	52/53	50.1-61	-----
Kaliumhexa- Cyanoferrat(III) K ₃ [Fe(CN) ₆]	-----	-----	-----
Kaliumhexacyano- ruthenat(II) K ₄ [Ru(CN) ₆]	32	22-24/25	T
Kaliumhexacyano- cobaltat(III) K ₃ [Co(CN) ₆]	23/24/25	45-26-22- 36/37/39	T
Kaliumcyanid KCN KCN ¹⁵	26/27/28-32	7-28.1-29-45	T ⁺
Kaliumhydroxid KOH	35	26-37/39-45	C
MolybdänVIoxid MoO ₃	36/37-45/20/22	22-25	X _n
Platincyamid Pt(CN) ₂	26/27/28-32	7-28-29-45	T
Palladiumcyanid Pd(CN) ₂	26/27/28-36/37/39-45	7-28-29-45	
OsmiumIIIchlorid OsCl ₃	36	26	X _i
Diethylether C ₄ H ₁₀ O	12-19	9-16-19-33	F
Magnesiumsulfat MgSO ₄	-----	-----	-----
Ammoniak-Gas NH ₃	10-23-34-50	9-16-26- 36/37/39-45- 61	T, N
Natrium Na	14/15-34	5.3-8-43.7-45	C, F

Chemikalie	R-Satz	S-Satz	Gefahrenzeichen
4,4'-Bipyridin $C_{10}H_8N_2$	25	22-24/25-37-45	T
Pyrazin C_5H_5N	11	16-22-24/25	F
Pyrimidin C_5H_5N	11	16-22-24/25	F
Acetonitril CH_3CN	11-23/24/25	16-27-44	T, F
Methanol CH_3OH	11-23/25	2-7-16-24	T, F

9.4 Entsorgung

Organische Abfalllösungen wurden in den jeweiligen Abfallbehältern für halogenierte bzw. nicht halogenierte Lösungsmittel, saure bzw. basische wässrige Lösungen in die jeweiligen Behälter für diese Abfälle entsorgt. Die *super*-Berlinerblau Derivate wurden bei pH 14 in Wasserstoffperoxid-haltiger wässriger Lösung bis fast zur Trockene gekocht. Die Reste wurden mit 98%iger Schwefelsäure neutralisiert, vorsichtig rauchende Salpetersäure hinzugefügt und erneut gekocht. Am Ende wurde mit Wasser verdünnt und die Schwermetall-haltige, saure Lösung als solche entsorgt. Zu Zwecken der Trocknung verwendete anorganische Salze wurden als Filter- und Aufsaugmassen entsorgt.

10 Literatur

- [1] Simonyi, K.; *Kulturgeschichte der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun-Frankfurt a.M., **1995**, S.222 Ursprung: Descartes, R.; *Institutio Philosophiae Principa*, **1644**. „Ich behaupte nichts und will niemanden etwas glauben machen, von dem er sich nicht augenscheinlich und unwiderleglich mit seiner eigenen Vernunft überzeugt hat.“
- [2] Adam, M.; Yünlü, K.; Fischer, R.D.; *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 387, C13-C16.
- [3] Yünlü, K.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1983**.
- [4] Pauling, L.; Pauling, P.; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1968**, 60, 362-367.
- [5] Hollemann, A.F.; Wiberg E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage **1985**, Berlin, New York, Walter de Gruyter, S. 777.
- [6] Yünlü, K.; Höck, N.; Fischer, R.D.; *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 863-864.
- [7] Uson, R.; Fornies, J.; Espinet, P.; Navarro, R.; Uson, M.A.; *Inorg. Chem. Acta.*, **1979**, 33, L103-L105.
- [8] Uson, R.; Fornies, J.; Uson, M.A.; Lalinde, E.; *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 185, 359-366.
- [9] Brimah, A.K.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 85-94.
- [10] Ibrahim, A.M.A.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3521-3525.
- [11] Siebel, E.; Fischer, R.D.; *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1987-1991.
- [12] Lu, J.; Harrison, W.T.A.; Jacobson, A.J.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4271-4273.
- [13] Lu, J.; Harrison, W.T.A.; Jacobson, A.J.; *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2759-2760.
- [14] Schütze, J.-U.; Eckhardt, R.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 534, 187-194.
- [15] Brimah, A.K.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**.
- [16] Nolte, U.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [17] Schwarz, P.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1311-1313.
- [18] Brandt, P.; Illgen, U.; Fischer, R.D.; Sanchez Martinez, E.; Diaz Calleja, R.; *Z. Naturforsch.*, **1993**, 48b, 1565-1573.

- [19] Eller, S.; Adam, M.; Fischer, R.D.; *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 1157-1159.
- [20] Rehbein, M.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.
- [21] Adam, M.; Brimah, A.K.; Fischer, R.D.; Xing-Fu, L.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1595-1597.
- [22] Siebel, E.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**.
- [23] Niu, T.; Lu, J.; Wang, X.; Korp, J.D.; Jacobson, A.J.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5324-5328.
- [24] Niu, T.; Jacobson, A.J.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5346-5350.
- [25] Lombilla, R.; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**.
- [26] Eller, S.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**.
- [27] Brandt, P.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**.
- [28] Schwarz, P.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1994**.
- [29] Schütze, J.-U.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [30] Atkins, P.W.; *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdruck, Wiley VCH, Weinheim, Basel; **1990**; S. 799.
- [31] Min, L.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.
- [32] Schwarz, P.; Eller, S.; Siebel, E.; Soliman, T.M.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1611-1614.
- [33] Schwarz, P.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 919-926.
- [34] Poll, E.-M.; Olbrich, F.; Samba, S.; Fischer, R.D.; Avalle, P.; Apperley, D.C.; Harris, R.K.; *Jour. Sol. State Chem.*, **2001**, *157*, 324-338.
- [35] Poll, E.-M.; Schütze, J.-U.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *621*, 254-260.
- [36] Poll, E.-M.; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1996**.
- [37] Makosza, M.; Grela, K.; *Synth. Comm.*, **1998**, *28(14)*, 2697-2702.
- [38] Bidd, B.; Whiting, D.; *Tetrahedron*, **1984**, *25*, 5949-5950.
- [39] Syper, A.; Mlochowsky, C.; *Synthesis*, **1984**, *9*, 747-752.
- [40] Guan, J.W.; persönliche Mitteilung.
- [41] Tarhouni, R.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [42] Ibrahim, M.S.; *Dissertation* Universitäten Tanta (Ägypten) und Hamburg, **1996**.
- [43] Felix, F.; Ludi, A.; *Inorg. Chem.*, **1978**, *7*, 1782-1784.
- [44] Fischer, R.D.; persönliche Mitteilung unveröffentl. Ergebnisse.
- [45] Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; Brimah, A.K.; Eller, S.; Fischer, R.D.; *Organomet.*, **1990**, *9*, 2672-2676.
- [46] Rehbein, M.; Eppele, M.; Fischer, R.D.; *Solide State Science*, **2000**, *2*, 473.

- [47] Rehbein, M.; Epple, M.; Fischer, R.D.; *Thermochimica Acta*, **2001**, im Druck.
- [48] Barrow, G.M.; Bearb.: Herzog, G.W.; *Physikalische Chemie* (Gesamtausgabe), 6. Ber. Aufl., **1984**, Bohmann Verlag, Wien / Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden.
- [49] Harris, R.K.; persönliche Mitteilung, **2001**.
- [50] Poll, E.-M.; *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [51] Eckhardt, R.; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1996**.
- [52] Behrens, U.; Brimah, A.K.; Fischer, R.D.; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *411*, 325-330.
- [53] Hanika-Heidl, H.; persönliche Mitteilung, **2001**.
- [54] Rössler, H.-J.; *Lehrbuch der Mineralogie*, Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, 5. unveränd. Aufl., Leipzig, **1991**, 398-399.
- [55] Soliman, T.M.; Etaiw, S.E.H.; Fendesak, G.; Fischer, R.D.; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *415*, C1-C5.
- [56] Siebel, E.; Fischer, R.D.; Kopf, J.; Davies, N.A.; Apperley, D.C.; Harris, R.K.; *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 346-349.
- [57] Niu, T.; Wang, X.; Jacobson, A.J.; *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2059-2062.
- [58] Eckhardt, R.; Fischer, R.D.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 433-435.
- [59] Eller, S.; Schwarz, P.; Brimah, A.K.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; *Organometallics*, **1993**, *12*, 3232-3240.
- [60] Niel, V.; Martinez-Agudo, J.M.; Munoz, M.C.; Gaspar, A.B.; Real, J.A.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838-3839.
- [61] Behrens, U.; Brimah, A.K.; Yünlü, K.; Fischer, R.D.; *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 117-119.
- [62] Poll, E.-M.; Samba, S.; Fischer, R.D.; Olbrich, F.; Davies, N.A.; Avalle, P.; Apperley, D.C.; Harris, R.K.; *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, 268-301.
- [63] Power, N.; Hennigar, T.L.; Zaworotko, M.J.; *Chem. Commun.*, **1998**, 595-596.
- [64] Zaworotko, M.J.; *Chem. Commun.* **2001**, 1-9.
- [65] Biradha, K.; Hongo, Y.; Fujita, M.; *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 4001-4003.
- [66] Bajue, S.A.; Bramwell, F.B.; Charles, M.A.; Cervantes-Lee, F.; Pannell, K.; *Inorg. Chem. Acta*, **1992**, *197*, 83-87.
- [67] Hagrman, P.J.; Hagrman, D.; Zubieta, J.; *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2798-2828.
- [68] Yaghi, O.M.; Li, H.; Groy, T.L.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4292-4293.

- [69] Ma, B.-Q.; Sun, H.-L.; Gao, S.; Xu, G.-X.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6247-6253.
- [70] Iwamoto, T.; *Compreh. Supramol. Chem.*, **1996**, *6*, 649-690.
- [71] Siebel, E.; Ibrahim, A.M.A.; Fischer, R.D.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2530-2532.
- [72] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.
- [73] Davies, N.A., *Master thesis*, Durham, **1989**.
- [74] Lu, J.; Paliwala, T.; Lim, S.C.; Yu, C.; Niu, T.; Jacobson, A.J.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 923-929.
- [75] Lu, J.; Yu, C.; Niu, T.; Paliwala, T.; Crisci, G.; Somosa, F.; Jacobson, A.J.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4637-4640.
- [76] Eckhardt, R.; Fischer, R.D.; *Angew. Chem.*, **2001**, in Veröffentlichung .
- [77] Long, D.-L.; Blake, A.J.; Champness, N.R.; Wilson, C.; Schröder, M.; *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2510-2513.
- [78] Aakeröy, C.B.; Beatty, A.M.; Helfrich, B.A.; *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 3340-3342.
- [79] Lambert, J.B.; Ciro, S.M.; Stern, C.L.; *J. Org.met. Chem.*, **1995**, *499*, 49-55.
- [80] Davies, A.G.; *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, Tokyo; **1997**.
- [81] Poll, E.-M.; Fischer, R.D.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 259-261.
- [82] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4.üb.Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [83] Böhm, H.-J.; Klebe, G.; Kubinyi, H.; *Wirkstoffdesign*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, Teil I: Grundlagen der Arzneimittelforschung: 5. Protein-Ligand Wechselwirkung.
- [84] Lide, D.R. (Editor in Chief); *Handbook of Chemistry and Physics*, 75. Aufl. Special Student Edition, CRC Press, London, Tokio, **1994**.
- [85] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K.; *Schwingungsfrequenzen Bd. I (Hauptgruppenelemente) und Bd. II (Nebengruppenelemente)*, VCH Verlag, Stuttgart, New York, **1981**.
- [86] Ford-Smith, M.H.; *The Chemistry of Complex Cyanides*, H.M. Stationery Office, London, **1964**.
- [87] Veith, M.; Reckenwald, O.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, *459*, 208.

-
- [88] Hall, J.B.; Britton, D.; *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 2133-2136.
- [89] Forder, R.A.; Sheldrick, G.M.; *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 21, 115-122.
- [90] Lambert, B.J.; Zhang, S.; Ciro, S.M.; *Organometalics*, **1994**, 13, 2430-2443.
- [91] Brianso, J.L.; Solans, X.; Vicente, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 169.
- [92] Nicol, N.; Albrecht, R.; *Wissenschaftliche Arbeiten schreiben mit Word*, Addison Werley Longman Verlag, München, **2000**.
- [93] Jastrzebski, J.T.B.H.; van Koten, G.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 241-290.

11 Anhang – Kristalldatensätze

Im Folgenden sind die wichtigsten kristallographischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturanalysen aufgelistet. Die vollständigen Datensätze sind als *special publication* im *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt (CCDC: 12 Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK; FAX: +44 1223 336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Deposit-Nummern sind für die jeweiligen Strukturen angegeben.

11.1 [(Me₃Sn)₄Os(CN)₆ · 4 H₂O] (3)

CCDC- nr.	174770
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₈ N ₆ O ₄ Os Sn ₄
Formula weight	1077.58
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Cmca</i>
Unit cell dimensions	a = 17.4226(7) Å alpha = 90° b = 18.4232(8) Å beta = 90° c = 11.7317(5) Å gamma = 90°
Volume	3765.6(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.901 Mg/ m ³
Absorption coefficient	6.004 mm ⁻¹
F(000)	2024
Crystal size	0,5 mm x 0,3 mm x 0,1 mm
Theta range for data collection	2.21 to 32.52°
Limiting indices	-26<=h<=22, -27<=k<=26, -17<=l<=14
Reflections collected / unique	26288 / 3504 [R(int) = 0.0644]
Completeness to theta =	32.52 99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3504 / 0 / 105
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0939
R indices (all data)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0963
Largest diff. peak and hole	5.963 and -2.103 e.Å ⁻³

11.2 [(Me₃Sn)₄W(CN)₈] (9)

CCDC- nr.	172804
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₆ N ₈ Sn ₄ W
Formula weight	1047.18
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, I422
Unit cell dimensions	a = 12.9748(12) Å alpha = 90°

	$b = 12.9748(12) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 11.3816(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1916.0(4) \AA^3	
Z, Calculated density	2, 1.815 Mg/ m^3	
Absorption coefficient	5.579 mm^{-1}	
F(000)	972	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.2 mm	
Theta range for data collection	2.22 to 30.25°	
Limiting indices	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected / unique	22745 / 1442 [R(int) = 0.1900]	
Completeness to theta =	30.25 99.4 %	
Absorption correction	Multiscan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1442 / 0 / 42	
Goodness-of-fit on F ²	1.215	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1222	
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1301	
Absolute structure parameter	- 0.01(2)	
Largest diff. peak and hole	2.459 and -1.705 e.Å ⁻³	

11.3 [(Me₃Sn)₂Ni(CN)₄] (11)

CCDC- nr.	144179	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ Ni Sn ₂	
Formula weight	490.37	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	$a = 10.745(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.116(7) \text{ \AA}$	$\beta = 91.26(3)^\circ$
	$c = 12.609(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1776.5(14) \AA^3	
Z, Calculated density	4, 1.833 Mg/ m^3	
Absorption coefficient	3.826 mm^{-1}	
F(000)	936	
Crystal size	0.8mm x 0.3mm x 0.2mm	
Theta range for data collection	2.45 to 30.07°	
Limiting indices	-2 ≤ h ≤ 15, -2 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	7142 / 5208 [R(int) = 0.0984]	
Completeness to theta =	30.07 96.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5208 / 0 / 162	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1334	
R indices (all data)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1427	
Extinction coefficient	0.0028(5)	
Largest diff. peak and hole	3.046 and -2.226 e.Å ⁻³	

11.4 [(Me₃Sn)₄Fe^{II}(CN)₆ · H₂O · ³/₂ (4,4'-Bipyridin)] (22)

CCDC- nr.	174769
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₈ Fe N ₉ O Sn ₄ ,
Formula weight	1117.41
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Fdd2</i>
Unit cell dimensions	a = 28.876(16) Å alpha = 90° b = 59.14(4) Å beta = 90° c = 10.498(6) Å gamma = 90°
Volume	17927(20) Å ³
Z, Calculated density	16, 1.656 Mg/ m ³
Absorption coefficient	2.548 mm ⁻¹
F(000)	8688
Crystal size	0.7mm x 0.3mm x 0.3mm
Theta range for data collection	2.31 to 25.07°
Limiting indices	-34<=h<=34, -70<=k<=70, -1<=l<=7
Reflections collected / unique	15508 / 3861 [R(int) = 0.0511]
Completeness to theta =	25.07 80.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3861 / 1 / 494
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0513
R indices (all data)	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0558
Absolute structure parameter	0.01(3)
Extinction coefficient	0.000011(7)
Largest diff. peak and hole	2.167 and -2.390 e.Å ⁻³

11.5 [(Me₃Sn)₃Fe^{III}(CN)₆ · 4 H₂O · (4,4'-Bipyridin)] (23)

CCDC- nr.	174771
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₈ Fe N ₈ O ₄ Sn ₃
Formula weight	926.55
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>
Unit cell dimensions	a = 10.4161(3) Å alpha = 90° b = 19.4120(6) Å beta = 99.4950(10)° c = 20.6695(7) Å gamma = 90°
Volume	4122.1(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.493 Mg/ m ³
Absorption coefficient	2.175 mm ⁻¹
F(000)	1808
Crystal size	0,05 mm x 0,3 mm x 0,4 mm
Theta range for data collection	1.45 to 35.99°
Limiting indices	-14<=h<=14, -27<=k<=26, -29<=l<=29
Reflections collected / unique	101040 / 12002 [R(int) = 0.0592]
Completeness to theta =	35.99 61.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12002 / 0 / 435

Goodness-of-fit on F^2	0.799
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0360$, $wR2 = 0.1053$
R indices (all data)	$R1 = 0.0498$, $wR2 = 0.1125$
Largest diff. peak and hole	1.691 and -1.697 e.Å ⁻³

11.6 [(Me₃Sn)₃Co^{III}(CN)₆ · 3 H₂O · ³/₂ (4,4'-Bipyridin)] (24)

CCDC- nr.	166200
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₅ Co N ₉ O ₃ Sn ₃
Formula weight	994.75
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 11.758(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.87(2)$ Å $\beta = 97.86(6)^\circ$ $c = 19.129(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4206(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.571 Mg/ m ³
Absorption coefficient	2.186 mm ⁻¹
F(000)	1956
Crystal size	0.8 x 0.5 x 0.4 mm
Theta range for data collection	2.41 to 25.05°
Limiting indices	$-5 \leq h \leq 14$, $-7 \leq k \leq 22$, $-22 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique	10923 / 7433 [$R(\text{int}) = 0.0250$]
Completeness to theta =	25.05 99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7433 / 0 / 496
Goodness-of-fit on F^2	1.050
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0356$, $wR2 = 0.0841$
R indices (all data)	$R1 = 0.0588$, $wR2 = 0.0924$
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.674 e.Å ⁻³

11.7 [(Me₃Sn)₄Mo^{IV}(CN)₈ · 2 H₂O · (4,4'-Bipyridin)] (25)

CCDC- nr.	172264
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₈ Mo N ₁₀ O ₂ Sn ₄
Formula weight	1151.48
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Unit cell dimensions	$a = 16.797(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.464(7)$ Å $\beta = 108.43(5)^\circ$ $c = 22.240(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4417(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.731 Mg/ m ³
Absorption coefficient	2.542 mm ⁻¹
F(000)	2224
Crystal size	0,4mm x 0,3 mm x 0,2 mm
Theta range for data collection	2.45 to 27.58°

Limiting indices	-1<=h<=15, -1<=k<=16, -28<=l<=27
Reflections collected / unique	5601 / 4464 [R(int) = 0.0302]
Completeness to theta =	27.58 87.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4464 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0855
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0904
Largest diff. peak and hole	1.263 and -1.549 e.Å ⁻³

11.8 [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈ · 1/2 Pyrazin] (26)

CCDC- nr.	172267
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₆ Mo N ₉ Sn ₄
Formula weight	1021.32
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, I 422
Unit cell dimensions	a = 13.0868(3) Å alpha = 90° b = 13.0868(3) Å beta = 90° c = 11.5785(4) Å gamma = 90°
Volume	1982.98(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.710 Mg/ m ³
Absorption coefficient	2.815 mm ⁻¹
F(000)	970
Crystal size	0,5 mm x 0,1 mm x 0,1 mm
Theta range for data collection	2.20 to 32.57°
Limiting indices	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	27104 / 1824 [R(int) = 0.0559]
Completeness to theta =	32.57 99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1824 / 0 / 51
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0716
R indices (all data)	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0727
Absolute structure parameter	-0.04(6)
Extinction coefficient	0.00011(15)
Largest diff. peak and hole	0.897 and -2.587 e.Å ⁻³

11.9 [(Me₃Sn)₂(Bu₄P)Co(CN)₆] (28)

CCDC- nr.	174768
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₄ Co N ₆ O P Sn ₂
Formula weight	818.05
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 10.2331(14) Å alpha = 90° b = 20.022(3) Å beta = 95.902(3)° c = 19.048(3) Å gamma = 90°

Volume	3882.0(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.400 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.767 mm ⁻¹
F(000)	1656
Crystal size	0,1 mm x 0,1 mm x 0,7 mm
Theta range for data collection	1.48 to 27.57°
Limiting indices	-13<=h<=13, -25<=k<=25, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	45908 / 8829 [R(int) = 0.1247]
Completeness to theta =	27.57 98.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8829 / 0 / 363
Goodness-of-fit on F ²	0.739
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1220
R indices (all data)	R1 = 0.1082, wR2 = 0.1503
Extinction coefficient	0.0012(4)
Largest diff. peak and hole	1.323 and -0.567 e.Å ⁻³

11.10 [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈ · Pyrimidin] (31)

CCDC- nr.	172266
Empirical formula	C ₂₄ H ₄₀ Mo N ₁₀ Sn ₄
Formula weight	1039.36
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, I 422
Unit cell dimensions	a = 13.0257(4) Å alpha = 90° b = 13.0257(4) Å beta = 90° c = 11.5728(5) Å gamma = 90°
Volume	1963.54(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.758 Mg/ m ³
Absorption coefficient	2.846 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size	0,3mm x 0,25 mm x 0,1 mm
Theta range for data collection	2.35 to 32.53°
Limiting indices	-19<=h<=19, -19<=k<=12, -15<=l<=17
Reflections collected / unique	14567 / 1807 [R(int) = 0.0461]
Completeness to theta =	32.53 99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1807 / 0 / 51
Goodness-of-fit on F ²	0.806
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0722
R indices (all data)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0754
Absolute structure parameter	0.00(6)
Extinction coefficient	0.00000(15)
Largest diff. peak and hole	1.248 and -0.910 e.Å ⁻³

12 Publikationen

12.1 Veröffentlichungen

- [1] Schütze, J.-U.; Eckhardt, R.; Fischer, R.D.; Apperley, D.C.; Davies, N.A.; Harris, R.K.; Novel organotin-funktionalized, polymeric transition metal cyanides: from Me_3Sn - to $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2$ spacers, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 534, 187-194.
- [2] Eckhardt, R.; Fischer, R.D.; Vapour pressure-controlled crystallization of $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$: a remote Hofmann-type coordination polymer, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 433-435.
- [3] Eckhardt, R.; Karim, A.; Molekülmodelle – aus Luft gebaut, *Nach. Chem.*, **2001**, 49, 478-480.
- [4] Eckhardt, R.; Hanika-Heidl, H.; Fischer, R.D.; Eight-connected coordination networks containing d-block metal ions as nodes, and linkages devoid of or with hydrogen bonds, *Angew. Chem.*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [5] Eckhardt, R.; Fischer, R.D.; $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy})]$: How does one formula unit of the organotin polymer accommodate 3 water and 1.5 bipyridine molecules?, *Angew. Chem.*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [6] Karim, A.; Eckhardt, R.; Molecules built of balloons – an uncommon, cheap and easy way of visualisation, *J. Chem. Educ.*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [7] Karim, A.; Eckhardt, R.; Advantages of using balloon models as a presentation technique in chemistry education, *J. Chem. Educ.*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

12.2 Beiträge auf wissenschaftlichen Kongressen

Mai 2001 VORTRAG auf der „13. E.-O.Fischer-Tagung“ in Blankensee bei Berlin

Titel: „Crystal Engineering von organozinnhaltigen *super*-Berlinerblau-Derivaten“

März 2001 VORTRAG auf dem Frühjahrssymposium der JungChemiker in Leipzig

Titel: „Fischer-Technik im Reagenzglas oder gezielte Darstellungen supramolekularer Systeme im Eintopfverfahren“

Oktober 2000 POSTER auf der DFG Status Tagung „Nanostrukturierte Wirt-Gastssysteme“ in Bonn. Titel: „Heterobimetallic hosts built up of R_3Sn^+ and $[\text{M}(\text{CN})_m]^{q-}$ units with or without guest molecules“

Oktober 2000 VORTRAG auf dem 3. Norddeutschen Doktoranden Kolloquium in Hamburg

Titel: „Die Entdeckung der Langsamkeit oder neuartige Methoden zur Einkristallzüchtung von supramolekularen Verbindungen am Beispiel des *super*-Berliner-Blau“

Oktober 2000 POSTER auf dem 3. Norddeutschen Doktoranden Kolloquium in Hamburg

Titel: „Supramolekulare Systeme aus Me_3Sn^+ , $[\text{M}(\text{CN})_n^-]$, 4,4'-Bipyridin- und H_2O -Bausteinen“

September 2000 POSTER auf dem JungChemiker Workshop 2000 in Hamburg

Titel: „Die Entdeckung der Langsamkeit oder neuartige Kristallisationsmethoden in der supramolekularen Chemie“

Oktober 1999: POSTER auf dem JungChemiker Workshop '99 in Paderborn

Titel: „Derivate des Berliner Blau als neue multifunktionale Werkstoffe?“

September 1999: POSTER auf dem DFG Statusseminar „*Nanostrukturierte Wirt-Gastssysteme*“ in Bonn. Titel: „Wechselwirkungen fluoreszierender Farbstoffe in nanoporösen polymeren Cyanometallaten“

April 1999: VORTRAG im Rahmen des Workshops „Neue Materialien mit sensorischen Eigenschaften: Cluster in porösen Matrizen und dünne Schichten organischer Halbleiter“ in Worbswede. Titel: „*Super-Berlinerblau-Derivate* als potentielle Sensormaterialien?“

EPILOG:

...

ZEIT: Wie ließe sich die Kluft zwischen Wissenschaft und Alltag überbrücken?

PRATCHETT: Das ist das zentrale Problem. ... Je gebildeter ein Wissenschaftler ist, desto bereitwilliger wird er zugeben, wie wenig er von seinem Forschungsgegenstand versteht.

ZEIT: Aber gibt es nicht einen Unterschied zwischen hoch und niedrig qualifiziertem Unverständnis?

PRATCHETT: Ich nenne es das „Lügen-für-Kinder“- Phänomen: Man erklärt die Welt in Geschichten, die nicht ganz stimmen, aber deren Wahrheitsgehalt fürs Erste ausreicht.

ZEIT: So kommt das Atommodell in die Schulbücher, in dem Elektronen wie Planeten um Atomkerne kreisen. Aber wer kann sich Materie vorstellen aus quantenmechanischen Wellenfunktionen?

PRATCHETT: Wahrscheinlich stellen sich die meisten Menschen Atome als umeinander kreisende Kügelchen vor, weil diese Metapher so eingängig ist, dass wir sie für den Gegenstand halten, den sie beschreiben soll. So gesehen ist der Unterschied zwischen der Scheibenwelt und einem Physikbuch, dass meine Romanwelt in sich logisch ist.

...

ZEIT: Machen halbwegs plausible Lügen glücklicher als gebildete Unwissenheit?

PRATCHETT: Ja, und das birgt eine große Gefahr. Denn aus der Grundskepsis schlagen jene Kapital, die Lügen für Geld feilbieten – heilende Kristalle oder Matratzen gegen Erdstrahlen. Niemand behauptet mehr, die Wissenschaft wisse alles. Aber sie weiß genug über vieles, um Humbug widerlegen zu können. Nur ist eben der Unterschied zwischen erklärenden Lügen und groben Unfug mitunter sehr subtil.

Auszug aus einem Gespräch von J. Scriba mit dem Autor Terry Pratchett über den Unterschied zwischen Forschung und Science-Fiktion:

Die Zeit, Nr.7, vom 07.02.2002; S. 24.

13 Curriculum Vitae

PERSÖNLICHE DATEN:

geboren am 02. August 1971 in Hamburg, verheiratet.

AUSBILDUNGSGANG:

- 12/97 - 02/02 Promotion am FB Chemie der Universität Hamburg.
Thema: „Untersuchung von supramolekularen Wechselwirkungen an Systemen des *super*-Berliner-Blau Typs“
- 01/97 - 10/97 Diplomarbeit am FB Chemie der Universität Hamburg.
Thema: „Darstellung neuer Wirt-Gast-Systeme auf der Grundlage von zinnorganischen Koordinationspolymeren“
- 10/91 - 10/96 Chemiestudium am FB Chemie der Universität Hamburg.
- 07/90 - 07/91 Grundwehrdienst in Flensburg und Neumünster.
- 08/81 - 06/90 Gymnasialabteilung der Heinrich-Hertz-Schule in Hamburg .
Abschluß: Abitur
- 08/77 - 07/81 Grundschule Poßmoorweg in Hamburg.

TÄTIGKEITEN:

- 04/98 - 09/01 Assistent des Geschäftsführenden Direktors des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie.
Aufgabenbereich: Administrative und budgetäre Belange des Instituts.
- 12/97 - 12/01 zeitweilige Mitarbeit im DFG-Schwerpunkt: *Nanostrukturierte Materialien*
- 02/94 - 10/97 Betreuung von fortgeschrittenen Lehramtskandidaten im Praktikum.
- 04/94 - 08/95 Betreuung von Nebenfachstudenten in einem Tutorium.

EHRENAMT UND HOBBIES:

- 10/99 - 04/01 Sprecher des GDCh-JungChemiker-Forums Hamburg
- 09/00 Organisation des „JungChemiker-Workshops 2000“
- 12/99 Mitglied des Organisationskomitees: „12. Tage der Seltenen Erden“
- seit 04/00 Mitentwicklung einer neuartigen Präsentations- und Visualisierungstechnik für Strukturmodelle

AUSLANDSAUFENTHALTE:

- 11/99 Forschungsaufenthalt an der Durham University (England)
- 09/95 - 01/96 Forschungspraktikum an der Durham University (England)

Titelbild:

Diamantgitter aus 15 Modellierballons gebaut von Asif Karim (Foto: R. Eckhardt)

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die genannten Hilfsmittel verwendet habe. Sie ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.