

## 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  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  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*.

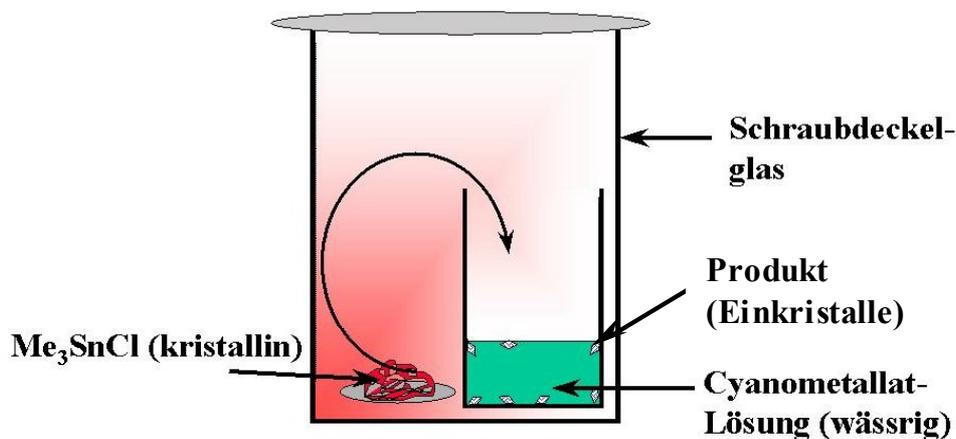


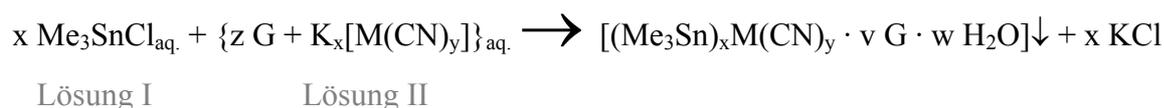
Abbildung 5.1: Einkristallzüchtung durch Verdampfen von kristallinem Trimethylzinnchlorid neben einer Cyanometallat-Lösung

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**).

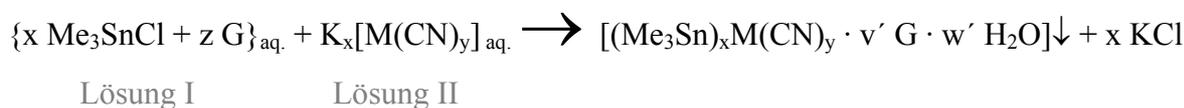
Im vierten Kapitel werden die Wechselwirkungen strukturdirigierender Agenzien mit Derivaten des *super*-Berlinerblaus untersucht. Der Hauptteil beschäftigt sich hierbei mit der Einwirkung von 4,4'-Bipyridin und Pyrazin auf schon bestehende, sowie auf sich erst bildende Gitter. Trotz zahlreicher Gemeinsamkeiten 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←OH<sub>2</sub>-Koordination.

Hierbei konnten erstmals die Verbindungen [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O · <sup>3</sup>/<sub>2</sub> (4,4'-Bipyridin)] (**22**), [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub> · 4 H<sub>2</sub>O · (4,4'-Bipyridin)] (**23**), [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O · <sup>3</sup>/<sub>2</sub> (4,4'-Bipyridin)] (**24**), [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub> · 2 H<sub>2</sub>O · (4,4'-Bipyridin)] (**25**) und [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>8</sub> · L] (**26**, L= Pyrazin; **31**, L= <sup>1</sup>/<sub>2</sub> 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  $[\text{M}(\text{CN})_x]$ -Anionen zum polymeren Endprodukt weiter reagiert.

Das Bu<sub>4</sub>P<sup>+</sup>-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 Cerius<sup>2</sup>, die zur Zeit der ersten röntgenographischen Strukturaufklärung der Verbindung **33** noch nicht zur Verfügung gestanden hatte.