Systematische Strukturaufklärung an neuen Wirt-Gast-Systemen vom *super*-Berlinerblau Typ unter Einsatz einer neuen Kristallisationsmethode

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hilka Hanika-Heidl

aus Hamburg

Hamburg 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1999 bis Oktober 2003 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. R.D. Fischer angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. R.D. Fischer

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Burger

Tag der letzten Prüfung: 17.12.2003

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. R. D. Fischer danke ich für die Bereitstellung des Themas, für sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und damit verbunden für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Fischer mit Frau Kathrin Schierwater, sowie Dr. E.-M. Poll danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und den guten wissenschaftlichen Austausch. Bensonders danke ich hier Dr. R. Eckhardt. Für Rat und Tat bei Computer-Fragen danke ich Dr. M. Rehbein.

Für die fachliche Beratung bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse danke ich Prof. Dr. Behrens, priv. Doz. Dr. F. Olbrich und Prof. Dr. J. Kopf.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen des Institutes für Anorganische und Angewandte Chemie: Frau I. Nevoigt (Röntgenservice); Frau M. Heffter und Frau B. Höpner (Raman- und UV/VIS-Service); Frau G. Graeske (Analytik); Herrn T. Roth und Herrn J. Köster (Glaswerkstatt) und Herrn H. Graeske (AC Lager). Ferner danke ich Dr. B. Unrecht für die Aufname der Massenspektren.

Bei Frau Sabine Samba, Frau Katrin Rechter und Frau Silja Warelmann sowie meinem Schwerpunktpraktikanten Asif Karim möchte ich mich herzlich für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten bedanken.

Meiner Familie, insbesondere meinem Mann danke ich für seine persönliche Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit, meinen Eltern danke ich vorallem auch für die großzügige finanzielle Unterstützung während meines langjährigen Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Das *super*-Berlinerblau 2

1.1.1 Warum gerade *super*-Berlinerblau-Koordinationsverbindungen? . . 2

1.1.2 Welche Modifizierungen führen zu welchen Strukturänderungen? . 3

1.2 Kristallisationstechniken 5

2 Die homoleptischen Verbindungen **10**

2.1 Bis-(trimethylzinn)-tetracyanopalladat $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 11

2.2 Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoruthenat 18

2.3 Tetrakis-(trimethylzinn)-oktacyanomolybdat $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ 25

3 These und Durchführung **30**

3.1 Die Wirt-Koordinationsverbindungen 30

3.2 Die Gäste 30

3.3 Nomenklatur und Vorgehensweise 33

4 Ergebnisse **35**

4.1 Die Produkte der Reihenuntersuchung 35

4.2 Wirt-Gast-Verbindungen 42

4.2.1 Koordinationspolymere mit kationischen Kryptand-Gästen 42

4.2.1.1 Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr 43

4.2.1.2 Co*B*SnKr 45

4.2.1.3 Ru*Q*Sn, Sn*Q*Ru und Ru*Q*SnKr 52

4.2.1.4 Ru*Q*SnKr 52

4.2.2 Pyridylhaltige Koordinationspolymere 61

4.2.2.1 Ru*G*Sn, Sn*G*Ru und Ru*G*SnKr 61

4.2.2.2 Ru*G*SnKr 62
4.2.2.3 Mo*O*Sn, Sn*O*Mo und Mo*O*SnKr 67
4.2.2.4 Mo*O*SnKr 68
4.2.2.5 Co*O*Sn, Sn*O*Co und Co*O*SnKr 75
4.2.2.6 Co*O*SnKr 76
4.2.2.7 Ru*F*Sn, Sn*F*Ru, Ru*F*SnKr, Ru*F*SnFi und Sn*F*RuFi . . 83
4.2.2.8 Ru*F*SnKr 85
4.2.2.9 Ru*F*SnFi 95
4.3 Heteroleptische Verbindungen 107
4.3.1 Adamantoide Gitter 109
4.3.1.1 Cu*G*Sn, Sn*G*Cu, Cu*G*SnKr und Cu*G*SnFi 109
4.3.1.2 Cu*G*SnKr 110
4.3.1.3 Cu*G*SnFi 115
4.3.1.4 Diskussion von adamantoiden Strukturen 115
4.3.2 Die $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute als Grundbaustein 119
4.3.2.1 $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ 119
4.3.2.2 $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ 124
4.3.2.3 Bildung der Raute 129
4.3.3 Faltblattstruktur 132
4.3.3.1 $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$ 132

5 Experimenteller Teil 138
5.1 Analytische Methoden 138
5.1.1 Elementaranalysen 138
5.1.2 IR-Spektroskopie 138
5.1.3 Massenspektrometrie 138
5.1.4 Röntgenographische Methoden 138
5.1.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie 138
5.1.4.2 Kristallstrukturbestimmung 139
5.2 Präparativer Teil 139
5.2.1 Darstellung von $K_4[Ru(CN)_6]$ 140
5.2.2 Darstellung von $K_3[Cu(CN)_4]$ 141

5.2.3 Darstellung der Koordinationspolymere durch Co-Fällung 141
5.2.3.1 Mustervorschrift für Gast B, M und N 141
5.2.3.2 Mustervorschrift für Gast C, D, F, G, O, P und Q . . . 146
5.2.4 Darstellung der Koordinationspolymere durch Kristallisation . . . 154
5.2.4.1 Die Standard-Methode: 154
5.2.4.2 Die wässrige Gas-Diffusionsmethode: 155
5.3 Gefahrenhinweise, Sicherheitsratschläge und Entsorgung 160

6 Zusammenfassung 163

7 Summary 165

8 Verwendete Abkürzungen 167

9 Liste der Veröffentlichungen 169

10 Liste der präsentierten Poster 170

11 Verzeichnis der Kristallstrukturdaten 171

12 Literaturverzeichnis 186

Abbildungsverzeichnis

1.1 Unterschied zwischen Berlinerblau und *super*-Berlinerblau. 2

1.2 Beispiele für Cyanometallate 4

1.3 Versuchsaufbau der Gas-Diffusions-Methode nach Eckhardt 5

1.4 Massenspektren von Trimethylzinnchlorid 7

1.5 Versuchsaufbau der wässrigen Gas-Diffusions-Methode 8

2.1 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 12

2.2 Die kürzesten Abstände zwischen Palladium- und Zinnatomen 13

2.3 Fehlerhafte Interpretation der Schichten in $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 16

2.4 AB-Schichtfolge in $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 16

2.5 Pulverdiffraktogramme von $[(Me_3Sn)_2M(CN)_4]$ $M = Ni, Pd$ uund Pt . . . 17

2.6 AB-Schichtstruktur von $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ 18

2.7 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ 19

2.8 Grundbaustein-Viereck in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ 21

2.9 Wasserstoffbrücken in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ 22

2.10 Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des Ru(II)-Polymeres 24

2.11 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ 27

2.12 Kürzeste Mo-Mo-Abstände im dreidimensionalen Gitter 28

2.13 Grundbaustein-Viereck in $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ 29

4.1 Verwendete Kryptanden 42

4.2 IR-Spektren der Verbindungen Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr 44

4.3 Röntgenpulverdiffraktogramme von Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr . . . 44

4.4 Asymmetrischen Einheit von Co*B*SnKr 45

4.5 Aufbau von Co*B*SnKr 46

4.6 H-Brücken zwischen Kryptand und Polymerschichten in Co*B*SnK 47

4.7 H-Brücken zwischen den Polymerschichten in Co*B*SnKr 49

4.8 Röntgenpulverdiffraktogramme von Ru*Q*Sn, Sn*Q*Ru und Ru*Q*SnKr . . . 52
4.9 Asymmetrische Einheit von Ru*Q*SnKr 53
4.10 Koordinationsumgebung des Ru-Atom in Ru*Q*SnKr 54
4.11 Lage der Sn-Atome in Ru*Q*SnKr 54
4.12 Schichtfolge in RuQSnKr ($[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$) 56
4.13 Lage des $[C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$ in Ru*Q*SnKr zwischen den Ru-Polymerschichten 56
4.14 H-Brücken in $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$ 57
4.15 Drei unterschiedliche Konformationen der Kryptanden 59
4.16 Koordinationsumgebung der Kryptanden in Ru*Q*SnKr und in Co*B*SnKr . 60
4.17 Pulverdiffraktogramme von Ru*G*Sn, Sn*G*Ru und Ru*G*SnKr 61
4.18 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}(C_6H_4N_2)]$ . . . 62
4.19 AB-Schichtfolge im $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}(C_6H_4N_2)]$ 63
4.20 Schichtfolge in $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O \cdot \frac{3}{2}(bpy)]$ 64
4.21 Blick auf die gewellten Schichten in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}C_6H_4N_2]$ 66
4.22 Pulverdiffraktogramme Mo*O*Sn, Sn*O*Mo und Mo*O*SnKr 67
4.23 Potentielle Gäste für $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ 68
4.24 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ . . . 69
4.25 Blick auf die AB-Schichtstruktur von Mo*O*SnKr 70
4.26 Verknüpfung der Molybdänatome in Mo*O*SnKr 70
4.27 Winkelbeziehungen von direkt gebundenen Mo-Atomen in Mo*O*SnKr . . 74
4.28 AB-Schichtstruktur von Mo*O*SnKr 74
4.29 Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Co*O*SnKr, Sn*O*Co und Co*O*Sn 75
4.30 Asymmetrische Einheit von Co*O*SnKr 76
4.31 Aufbau der Wirt-Gast-Verbindung Co*O*SnKr 78
4.32 Wasserstoffbrücken in Co*O*SnKr 80
4.33 Mögliche Lagen der Protonen in der Kette I. 82
4.34 Pulverdiffraktogramme von Ru*F*SnFi, Sn*F*RuFi, Ru*F*SnKr und Ru*F*Sn . 84
4.35 IR-Spektren von Ru*F*SnFi, Sn*F*RuFi, Ru*F*SnKr, Ru*F*Sn und Sn*F*Ru . . 84
4.36 Reaktionsschema von 4-Mercaptopyridin 85
4.37 Asymmetrische Einheit von Ru*F*SnKr 86
4.38 AB-Schichtstruktur von Ru*F*SnKr 87
4.39 Grundbaustein-Viereck in Ru*F*SnKr. 88

4.40 Umgebung der Ru-Zentralatome 90
4.41 H-Brücken in RuFSnKr 91
4.42 Asymmetrische Einheit von RuFSnFi 96
4.43 Tautomere des Gastes F 97
4.44 Gittertypen der Ru-Polymere 98
4.45 Zick-Zack-Schichten des RuFSnFis 100
4.46 CH$\cdots$N-Brücken in RuFSnFi 101
4.47 Grundbaustein-Viereck in RuFSnFi. 102
4.48 Verwendete heterocyclische organische Basen 108
4.49 Pulverdiffraktogramme von CuGSn, SnGCu, CuGSnKr und CuGSnFi . . 109
4.50 Asymmetrischen Einheit von $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ 110
4.51 Aufbau der dreidimensionalen Struktur von CuGSnKr 111
4.52 Tetracyclus der adamantanoiden Käfigstruktur von CuGSnKr 112
4.53 Adamantanoide Gitter 116
4.54 Grundbaustein-Raute 119
4.55 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ 120
4.56 Macrozyclus bestehend aus 24 Atomen mit vier Rauten 121
4.57 Schichten der Verbindung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$ 122
4.58 Raumansichten der Verbindung $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ 122
4.59 Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ 125
4.60 Lage der Schichten in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ 125
4.61 Verknüpfung der Bänder in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ 126
4.62 Ansicht der Vergleichsverbindung $[Cu_2(CN)_2(dpe)]$ 128
4.63 Modell zur Bildung der Raute 129
4.64 Asymmetrische Einheit von $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$ 132
4.65 Ausschnitt von $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$ als Kalottenmodelldarstellung 133
4.66 Faltblattstruktur von $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$ 134
4.67 Abstand der Cu-Atome zwischen benachbarten Faltblattschichten 134
4.68 Beispiele einiger Verbindungen mit Faltblattstruktur 136
4.69 Aufbau der Faltblattstruktur 137
6.1 Wässrigen Gas-Diffusions-Methode 163
6.2 $\{Cu_2{}^{I}(\mu\text{-}CN)_2\}$-Raute 164

7.1 Aqueous-vapour-diffusion method 165
7.2 $\{Cu_2{}^{I}(\mu\text{-}CN)_2\}$-rhomb 166

Tabellenverzeichnis

1.1 Vergleich der Signale in den Massenspektren von Me_3SnCl und Me_3SnOH 6

2.1 Homoleptische Koordinationspolymere des *super*-Berlinerblau-Typs . . . 10

2.2 Abstände in $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und in $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 13

2.3 Bindungslängen in $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und in $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 15

2.4 Winkel in $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und in $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ 15

2.5 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel im Ru-, Fe- und Os-Polymer . 20

2.6 Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck 20

2.7 Vergleich der H-Brückenlängen im Ru(II)-, Fe(II)- und Os(II)-Polymer . 23

2.8 Zellparameter von $[(Me_3Sn)_4M(CN)_8]$ mit M = Mo und W 26

2.9 Vergleich einiger Abstände und Winkel in $[(Me_3Sn)_4M(CN)_8]$ 26

2.10 Winkel in $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ 28

3.1 Eingesetzte Gäste mit deren Abkürzungen, Summen- und Strukturformel 31

4.1 Dargestellte Cobaltpolymere 36

4.2 Dargestellte Eisenpolymere 37

4.3 Dargestellte Molybdänpolymere 38

4.4 Dargestellte Kupferpolymere 39

4.5 Dargestellte Rutheniumpolymere 40

4.6 Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von Co*B*SnKr 47

4.7 Liste der Wasserstoffbrücken in Co*B*SnKr 50

4.8 Bindungslängen und Winkel in Co*B*SnKr 51

4.9 Winkel in Ru*Q*SnKr 55

4.10 Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von Ru*Q*SnKr 55

4.11 Vergleich der Ru-Atomabstände zwei benachbarten Schichten in Ru*Q*SnKr 57

4.12 Bindungslängen in Ru*Q*SnKr 58

4.13 Bindungslängen im Kryptand [2.2.2] und in Ru*Q*SnKr 59

4.14 Bindungslängen in verschiedenen Kalium-Kryptaten 60
4.15 Abstände und Winkel in Ru*G*SnKr 65
4.16 Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von Ru*G*SnKr 66
4.17 Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Mo-Atomen in Mo*O*SnKr . 71
4.18 Die Konnektivität in Mo*O*SnKr 71
4.19 Winkel und Abstände in Mobipy und Mo*O*SnKr 72
4.20 Bindungslängen und Winkel in Co*O*SnKr 79
4.21 H-Brücken in Co*O*SnKr 79
4.22 N$\cdots$O- und O$\cdots$O-Abstände in Co*O*SnKr 81
4.23 Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von Ru*F*SnKr 88
4.24 Bindungslängen und Winkel in Ru*F*SnKr 89
4.25 Länge und Winkel der H-Brücken in Ru*F*SnKr 90
4.27 C-S-C-Winkel in 4-4'-Dipyridylsulfid-Verbindungen 91
4.26 Beispiele für längere Sn-N-Bindungen 92
4.28 Ausgewählte IR-Banden von Ru*F*Sn, Sn*F*Ru, und Ru*F*SnKr 93
4.29 IR- bzw. Raman-spektroskopische Daten einiger Verbindungen 94
4.30 Länge und Winkel der H-Brücken in Ru*F*SnFi 99
4.31 Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von Ru*F*SnFi 102
4.32 Bindungslängen in Ru*F*SnFi 103
4.33 Winkel in Ru*F*SnFi 103
4.34 Sn-S-Bindungslängen in vierfach koordinierten Sn-Verbindungen 105
4.35 Beispiele längerer Sn-S-Bindungslängen 106
4.36 S-C- und C-N-Bindungslängen einiger ausgewählter Verbindungen 106
4.37 Winkel und Abstände im Tetracyclus von $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ . . . 113
4.38 Winkel und Abstände in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ 114
4.39 Vergleich der Bindungslängen in kupferhaltigen Koordinationspolymeren 114
4.40 Cu-($\cdots$)-Cu-Abstände im Tetracyclus 117
4.41 Cu-($\cdots$)-Cu-Abstände zwischen benachbarten Netzwerken 118
4.42 Winkel und Abstände in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ 123
4.43 Abstände in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ & $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ 127
4.44 Winkel in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ und $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ 128
4.45 Abstände und Winkel in μ-(CN)-verbrückten Rauten 130

4.46 Winkel vergleichbarer Faltblatt-Verbindungen 133
4.47 Winkel und Abstände in [Cu(CN) · (bpd)] 135
4.48 Cu-Abstände vergleichbarer Faltblatt-Verbindungen 137
5.1 Nach der Standard-Methode erhaltene Kristalle 154
5.2 Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge 161
6.1 Eingesetzte Gäste 164
7.1 Guests used 166
11.1 Verzeichnis der aufgeklärten Kristallstrukturen 171
11.2 Kristalldaten von Co*B*SnKr 172
11.3 Kristalldaten von Cu*G*SnKr 173
11.4 Kristalldaten von mepd 174
11.5 Kristalldaten von Mo*G*SnKr 175
11.6 Kristalldaten von Mo*O*SnKr 176
11.7 Kristalldaten von Co*O*SnKr 177
11.8 Kristalldaten von Ru*F*SnKr 178
11.9 Kristalldaten von Ru*F*SnFi 179
11.10 Kristalldaten von Ru*G*SnKr 180
11.11 Kristalldaten von Ru*N*SnKr 181
11.12 Kristalldaten von Ru*Q*SnKr 182
11.13 Kristalldaten von 103a 183
11.14 Kristalldaten von 104a 184
11.15 Kristalldaten von 107a 185

1 Einleitung

Im Unterschied zur molekularen Chemie, die vorwiegend durch kovalente Bindungen von Atomen chrakterisiert ist, basiert die supramolekulare Chemie auf intermolekularen Wechselwirkungen. Diese führen zu Molekülaggregaten. Die supramolekulare Chemie entwickelte sich nach Verleihung des Nobelpreises 1987 an Lehn[1], Cram und Pedersen explosionsartig. Die schnelle Weiterentwicklung des Gebiets macht eine exakte Definition der „supramolekularen Chemie“ schwierig, da die Übergänge zu anderen Bereichen der Chemie fließend sind. Im Allgemeinen werden in der supramolekularen Chemie die durch Zusammenlagerung von Molekülen entstandenen Molekülverbände hinsichtlich ihrer Eigenschaften, Funktionen und Anwendungen untersucht. Von besonderem Interesse sind die dabei auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen, die zur „Selbstorganisation“ der Strukturen führen. Supramolekulare Strukturen können sowohl in Lösung als auch als Feststoff vorliegen. Die Aufmerksamkeit gilt vor allem den als Feststoffen vorliegenden supramolekularen Verbindungen, da hieraus neue molekulare Materialien entwickelt werden können. Ein Teilgebiet der supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit den Wirt-Gast-Verbindungen. Dies sind Einschlussverbindungen, bei denen eine oder mehrere Gastkomponenten in eine hohlraumhaltige Wirtsverbindung ohne Beteiligung von kovalenten Bindungen eingelagert wird. Kristalline Gittereinschlussverbindungen, bei denen mehrere Moleküle der Wirtsverbindung extramolekulare Hohlräume bilden, in welche die Gastverbindung eingelagert wird, nennt man Clathrate[2]. Dabei können die Gäste in schon vorhandene Hohlräume eingelagert werden oder bei der Kristallisation erst geeignete Lücken im Wirtsgitter induzieren. Das Ziel ist letztendlich, maßgeschneiderte Wirtsverbindungen zu synthetisieren, um diese als Ionentauscher, Katalysatoren, Molekularsiebe usw. zu verwenden. In dieser Arbeit wurden Koordinationsverbindungen vom *super*-Berlinerblau-Typ als Wirtsgitter eingesetzt.

1.1 Das *super*-Berlinerblau

1.1.1 Warum gerade *super*-Berlinerblau-Koordinationsverbindungen?

Die Struktur von Berlinerblau besteht aus einem nahezu idealen, kubischen, dreidimensionalen Netzwerk. Auf den Eckpunkten liegen abwechselnd Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen, die über Cyanid-Ionen verbrückt sind. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Eisenionen beträgt ca. 0,5 nm (vgl. Abb. 1.1). Wird in der linearen Fe^{2+}-C-N-Fe^{3+}-N-C-Fe^{2+}-Kette das Fe^{3+}-Ion durch ein anderes kationisches Fragment vom Typ R_3E^+ (mit R= Me, Et, Pr, Bu, Ph und E = Pb, Sn, U) ausgetauscht, erhält man organometallische, polymere Cyanide der allgemeinen Form $[(R_3Sn)_xM(CN)_y]$ (x = 2,3,4; y = 4,6,8; M = z.B. Pd^{2+},Co^{3+}, Ru^{2+}, Mo^{4+} und Cu^{1+}). Charakteristisches Strukturelement sind die trigonal-bipyramidalen N-SnR_3-N-Brücken.

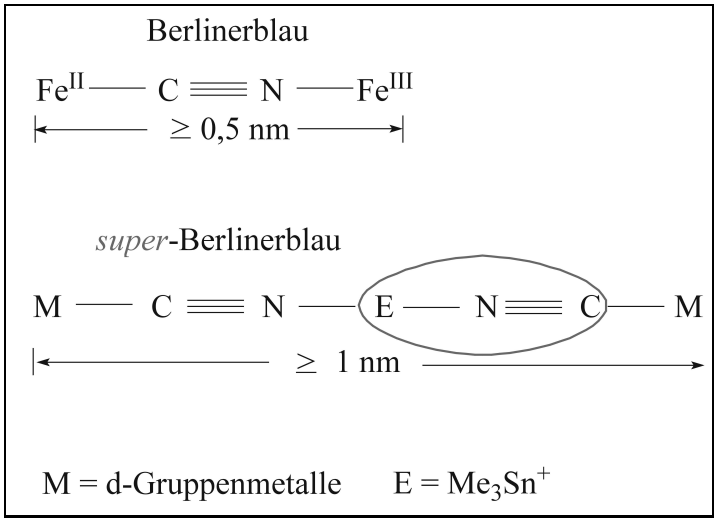


Abb. 1.1: Unterschied zwischen Berlinerblau und *super*-Berlinerblau.

Durch den Austausch verdoppelt sich der Abstand zwischen zwei benachbarten Eisenionen auf 1 nm; bezogen auf den Rauminhalt erhält man ein Innenvolumen von 1 nm^3. Diese Größenordnung findet sich auch in zeolithischen Superkäfigen wie z.B. dem Faujasit wieder, die sich bereits heute vielfältiger Anwedungen erfreuen. Durch den Einbau von organometallischen Spacern wie z.B. Me_3Sn-Kationen in Koordinationspolymere ergeben sich Netzwerke mit außergewöhnlich großen Hohlräumen. Dies und die äußerst einfache

Darstellungsweise (vgl. Kap. 5.2.3) prädestiniert das *super*-Berlinerblau als Ausgangsbasis für die nachfolgenden Untersuchungen.

1.1.2 Welche Modifizierungen führen zu welchen Strukturänderungen?

Eine gewisse Strukturvielfalt ergibt sich zum einen durch den Einsatz verschiedener Metallcyanidfragmente (so lassen sich ein-, zwei-, und dreidimensionale Koordinationspolymere herstellen) und zum anderen durch Variation des Spacers. In der vorliegenden Arbeit wurde in allen Verbindungen das Me_3Sn-Kation als Spacer eingesetzt und verschiedene Cyanometallate als Modifikationselemente verwendet. Abbildung 1.2 zeigt eine Auswahl von Cyanometallaten mit ihren räumlichen Strukturen. Je nach eingesetztem Cyanid können die gitteraufbauenden Einheiten linear (z.B. Au^{1+}), trigonal planar (z.B. Cu^{1+}), tetraedrisch (z.B. Cu^{1+}, Zn^{2+}), quadratisch-planar (z.B. Ni^{2+}, Pd^{2+}), oktaedrisch (z.B. $Fe^{2+/3+}$, Co^{3+}, Ru^{2+}, Ir^{3+}) oder quadratisch-antiprismatisch (z.B. Mo^{+4}, W^{4+}) koordiniert sein und so zu verschiedenen Gittertypen und damit zu variablen Hohlräumen führen. Aber nicht nur allein die Koordination des Zentral-Metallkations beeinflusst den Gitteraufbau, sondern auch seine Oxidationszahl. Dies soll am Beispiel der Fe^{2+}- und Co^{3+}-Polymere – beide Koordinationspolymere werden aus oktaedrisch koordinierten Cyanometallat-Einheiten aufgebaut – verdeutlicht werden. Das Co^{3+}-Koordinationspolymer vom Berlinerblau-Typ bildet ein ladungsneutrales, dreidimensional vernetztes Gitter aus[3, 4]. Zum Ladungsausgleich sind für jedes der oktaedrisch koordinierten Co^{3+}-Ionen, das von sechs Cyanid-Ionen umgeben ist, drei Me_3Sn^+-Einheiten notwendig. Über die verbleibenden drei Koordinationsstellen erfolgt die Vernetzung in allen drei Raumrichtungen. Anders sieht es beim Fe^{2+}-Polymer aus. Hier werden zum Ladungsausgleich vier Me_3Sn^+-Einheiten benötigt. Somit gibt es nur noch zwei „freie“ Vernetzungsstellen und es bildet sich eine Schichtstruktur aus. Aus diesem Grund wurden verschiedene Cyanometallate mit gleicher Koordinationsumgebung eingesetzt. Die wirtsgitter-bildenden *super*-Berlinerblau-Verbindungen sind alle polymer. Sie sind nur unter Zersetzung in ihre Ausgangsstoffe im Alkalischen (pH-Wert > 9) löslich. Zur Charakterisierung eignen sich somit nur Festkörpermethoden, wie z.B. die Röntgenpulverdiffraktometrie, die Elementaranalyse, die Infrarotspektroskopie oder

die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Keine der genannten Methoden ist für sich allein in der Lage, alle strukturellen Fragen zu klären. Erst die Kombination aus mehreren Methoden ermöglicht eine vollständige Beschreibung der Verhältnisse.

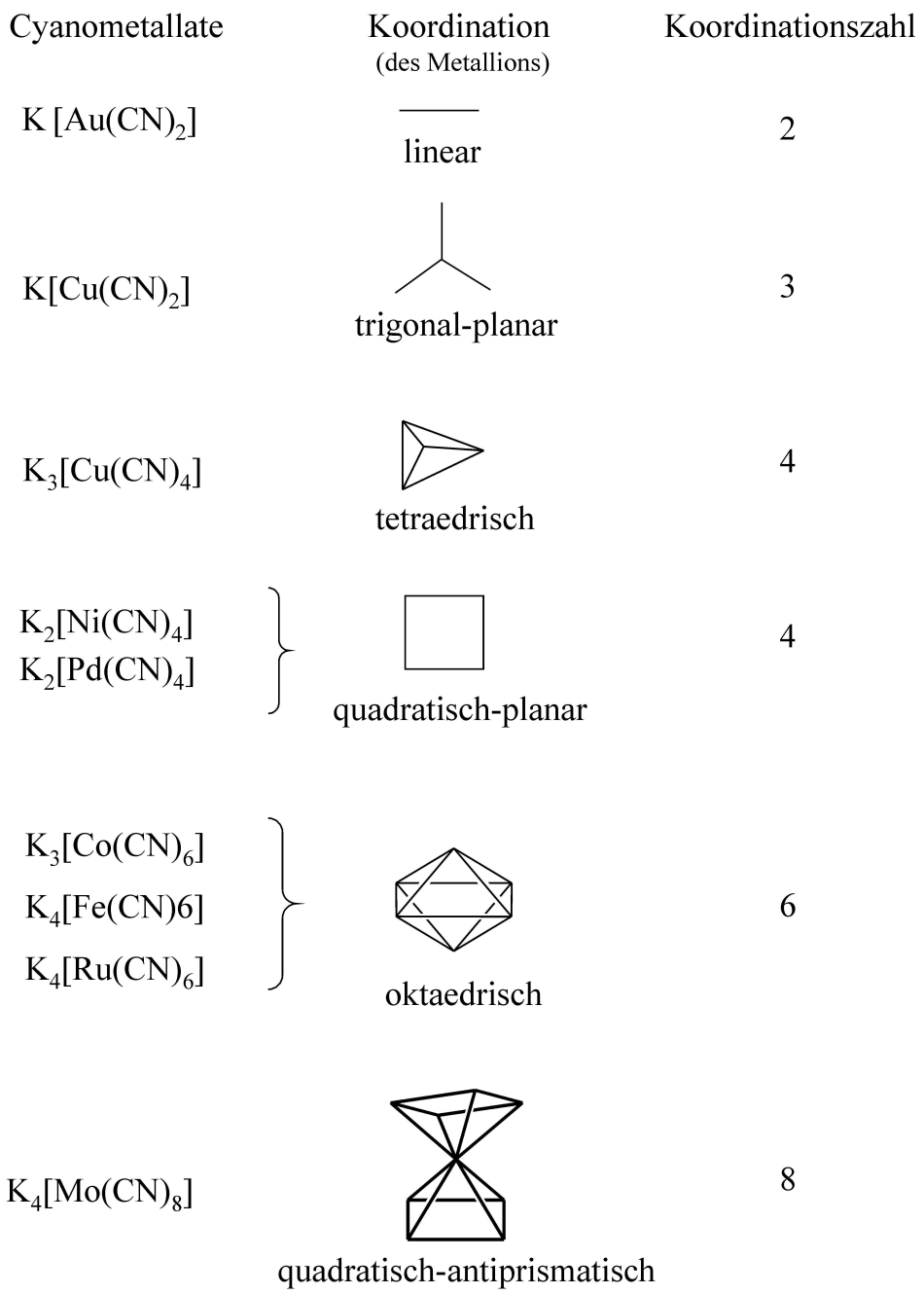


Abb. 1.2: Beispiele für Cyanometallate mit zugehöriger Koordinationszahl und sich daraus ergebenden räumlichen Strukturen.

Die Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung konnte nicht als Standardmethode eingesetzt werden, da der Erhalt von Einkristallen bis dato eher zufällig und

abhängig vom eingesetzten Cyanometallat war. Dies sollte sich mit einer neuen Kristallisationsmethode ändern.

1.2 Kristallisationstechniken

Im Allgemeinen scheiden sich Kristalle aus gesättigten Lösungen ab, die eine zeitlang sich selbst überlassen werden. Im Falle der Koordinationspolymere des *super*-Berlinerblau-Typs heißt das, dass nach der Fällung des Hauptproduktes das Filtrat stehen gelassen wird, damit sich die Kristalle bilden können. Da aber die meisten dieser Koordinationspolymere sehr kleine Löslichkeitsprodukte besitzen, reicht die noch verbleibende Stoffmenge nicht zur Bildung von Kristallen aus. So war der Erhalt von Einkristallen bis vor kurzem extrem schwierig. Eckhardt entwickelte eine neue Kristallisationstechnik, die sogenannte Gas-Diffusions-Methode[5]:
Ein flüchtiger Reaktand, das Trimethylzinnchlorid, diffundiert aus der Gasphase in eine wässrige Cyanometallat-Lösung. Der Versuchsaufbau wird in Abbildung 1.3 gezeigt. Nach dieser Methode konnten eine Reihe von schon als kristalliner Bulk bekannten *super*-Berlinerblau-Verbindungen, sowie auch einige neue Koordinationspolymere, als Einkristalle dargestellt werden. Doch auch mit dieser Methode gelang es bei einigen *super*-Berlinerblau-Polymeren nicht, Einkristalle zu erzeugen.

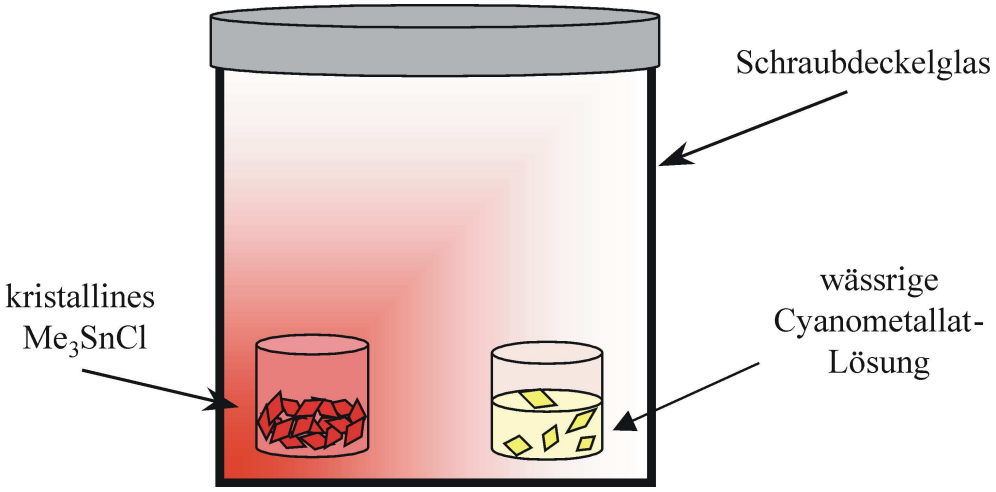


Abb. 1.3: Versuchsaufbau der Gas-Diffusions-Methode nach Eckhardt.

Um diese Verfahren in einer Reihenuntersuchung verwenden zu können, musste im Vorfeld geklärt werden, ob das eingesetzte Trimethylzinnchlorid tatsächlich aus einer wässri-

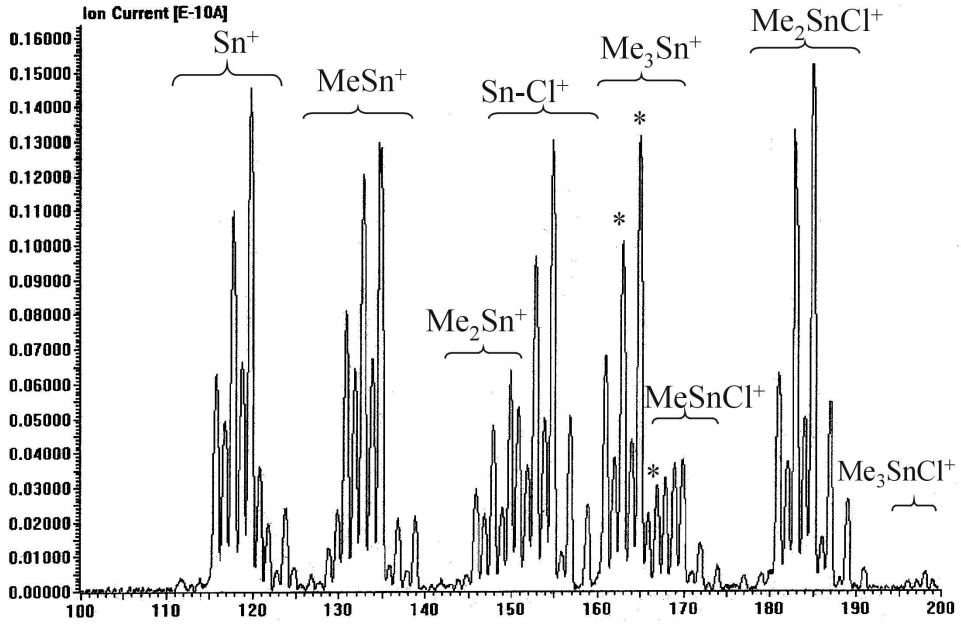
gen Lösung heraus sublimieren kann. Hierzu wurde ein Massenspektrum vom Gasraum über kristallinem und in Wasser gelöstem Trimethylzinnchlorid aufgenommen (siehe Abb. 1.4). Da die Massenspektren der Gasphasen über festem und in Wasser gelöstem Me_3SnCl identisch sind (vgl. Abb. 1.4) verflüchtigt sich in beiden Fällen dieselbe Verbindung. Es könnte jedoch sein, dass sich in der wässrigen Lösung das ebenfalls leicht flüchtige Trimethylzinnhydroxid gebildet hat und daraus sublimiert. Tabelle 1.1 zeigt die nach der Literatur [6, 7] zu erwartenden Ionenfragmente für das Trimethylzinnchlorid und das Trimethylzinnhydroxid, sowie die experimentell ermittelten Signale. Da die, für das Tri-

Tab. 1.1: Vergleich der charakteristischen Signale in den Massenspektren von Me_3SnCl und Me_3SnOH mit den experimentell ermittelten Signalen. Es sind die Massen aufgeführt, die ^{120}Sn, ^{35}Cl bzw. ^{16}O enthalten. Ionenfragmente, die zur Identifizierung herangezogen wurden, sind fett hervorgehoben worden.

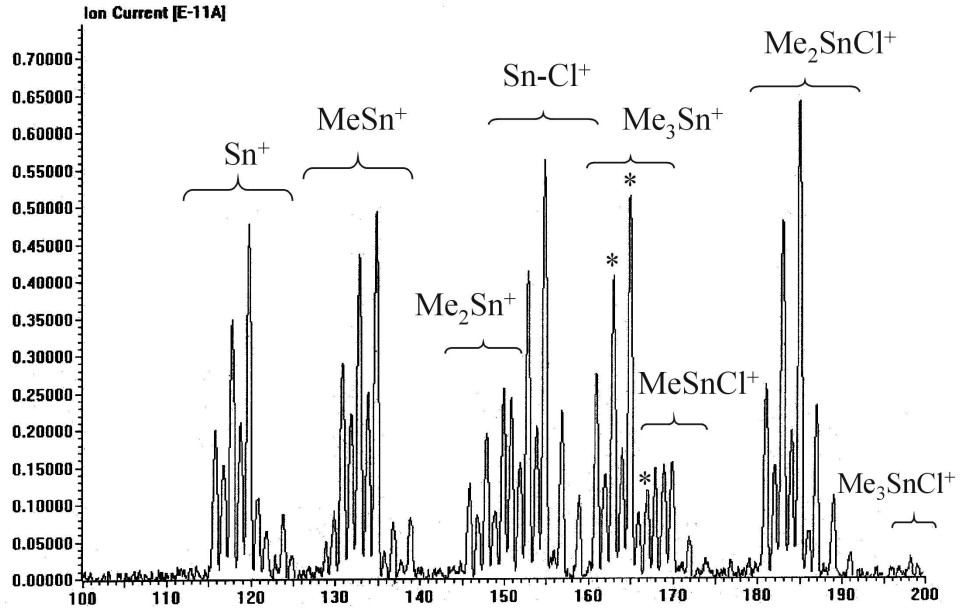
Me_3SnCl[6]		Me_3SnOH[7]		exp. Me_3SnCl	
Fragmente	Masse	Fragmente	Masse	Fragmente	Masse
$[Me_3SnCl]^+$	200	$[Me_3SnOSnMe_2]^+$	331	$[Me_3SnCl]^+$	200
$[Me_2SnCl]^+$	185	$[Me_2SnOSnMe]^+$	301	$[Me_2SnCl]^+$	185
$[MeSnCl]^+$	170	$[MeSnOSn]^+$	271	$[MeSnCl]^+$	170
$[SnCl]^+$	155	**$[Me_2SnOH]^+$**	176	$[SnCl]^+$	155
$[Me_3Sn]^+$	165	$[Me_3Sn]^+$	165	$[Me_3Sn]^+$	165
$[Me_2SnH]^+$	151	$[Me_2SnH]^+$	151	$[Me_2SnH]^+$	151
$[Me_2Sn]^+$	150	$[Me_2Sn]^+$	150	$[Me_2Sn]^+$	150
$[MeSn]^+$	135	$[MeSn]^+$	135	$[MeSn]^+$	135
$[CH_2Sn]^+$	134	$[MeSnH_2]^+$	137	$[CH_2Sn]^+$	134
$[SnH]^+$	121	$[SnH]^+$	121	$[SnH]^+$	121
$[Sn]^+$	120	$[Sn]^+$	120	$[Sn]^+$	120

methylzinnhydroxid wesentlichen, charakteristischen Peaks außerhalb des $\frac{m}{e}$-Messbereich des verwendeten Massenspektrometers liegen, kann die Abwesenheit von Trimethylzinnhydroxid nur durch eine konkrete Betrachtung der in dem aufgenommenen Messbereich vorkommenden Peaks und deren Isotopen-Verteilung bewiesen werden. Hierzu wird das Ionenfragment $[Me_2SnOH]^+$ genauer im Hinblick auf die angesprochene Isotopenverteilung betrachtet. Das **Fehlen** des für das Trimethylzinnhydroxid typischen Isotopenmusters für dieses Fragment zeigt eindeutig, dass kein Me_3SnOH vorliegt.

Für dieses Ion ergäbe sich mit ^{116}Sn eine Masse von 163, mit ^{118}Sn von 165 und mit ^{120}Sn von 167. Alle drei Massen sind zwar im Spektrum zu finden (in Abb. 1.4 mit einem Stern markierte Peaks), aber die relativen Isotopenhäufikeiten stehen nicht in den richtigen Verhältnissen. Das Signal mit der Masse 167 müsste das größte



(a) Massenspektrum des Gasraumes über kristallinem Me_3SnCl.



(b) Spektrum des Gasraumes einer gesättigten, wässrigen Lösung von Me_3SnCl.

Im Gegensatz zu Reinelementen sind bei Massenspektren von Elementen mit mehreren Isotopen Peaks für alle Ionen („Isotopomere“) im Verhältnis ihres Vorkommens zu sehen. Die Komplexität der Massenspektren ergibt sich aus der Isotopenverteilung des Chlors bzw. des Zinns. Das Chlor besitzt die beiden Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl mit einer relativen Häufigkeit von (75,77 %) und (24,23 %). Von den zehn Isotopen des Zinns sind die häufigsten Isotope, das Zinn ^{116}Sn (14,7 %), ^{118}Sn (24,3%) und ^{120}Sn (32,4 %)

Abb. 1.4: Massenspektren von Trimethylzinnchlorid. Die Massen 163, 165 und 167 sind mit einem * gekennzeichnet.

der drei Signale sein und nicht, wie hier zu finden, das kleinste. Die sublimierte Verbindung kann nun eindeutig aufgrund der gefundenen Fragmente, die identisch mit den erwarteten Ionenfragmenten des Me_3SnCl sind (siehe Tab. 1.1 - charakteristische Signale sind fett dargestellt), als Trimethylzinnchlorid identifiziert werden. Werden trimethylzinnhaltige Lösungen, wie zum Beispiel die Filtrate der gewonnenen Koordinationspolymere, längere Zeit offen stehen gelassen, kann davon ausgegangen werden, dass das Trimethylzinnchlorid aus der wässrigen Lösung „verdampft“ und zur Kristallisation nicht mehr zu Verfügung steht. Neben der Tatsache, dass die Koordinationsverbindungen sehr kleine Löslichkeitsprodukte besitzen, erklärt dies die Schwierigkeit, ausreichend dimensionierte Kristalle aus den Filtraten zu erhalten. Somit ist auch zu erklären, dass die so erhaltenen Kristalle nicht zwangsläufig mit dem Bulkmaterial bzw. den Kristallen, die nach der Gas-Diffusions-Methode erhalten wurden, übereinstimmen. Andererseits kann durch diese Erkenntnis das Trimethylzinnchlorid auch in gelöster Form in der Gas-Diffusionsmethode eingesetzt werden. Hierdurch wird eine weitere Verlangsamung des Prozesses erreicht, da die Sublimation der Kristalle schneller vonstatten geht als die Diffusion aus der wässrigen Lösung. In Kombination mit Reaktionstemperaturen unter 4 °C führt dies zur Bildung von Einkristallen wie z.B. des $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$, die zuvor nicht erhalten werden konnten. Diese Methode wird im folgenden als „wässrige Gas-Diffusions-Methode“ bezeichnet.

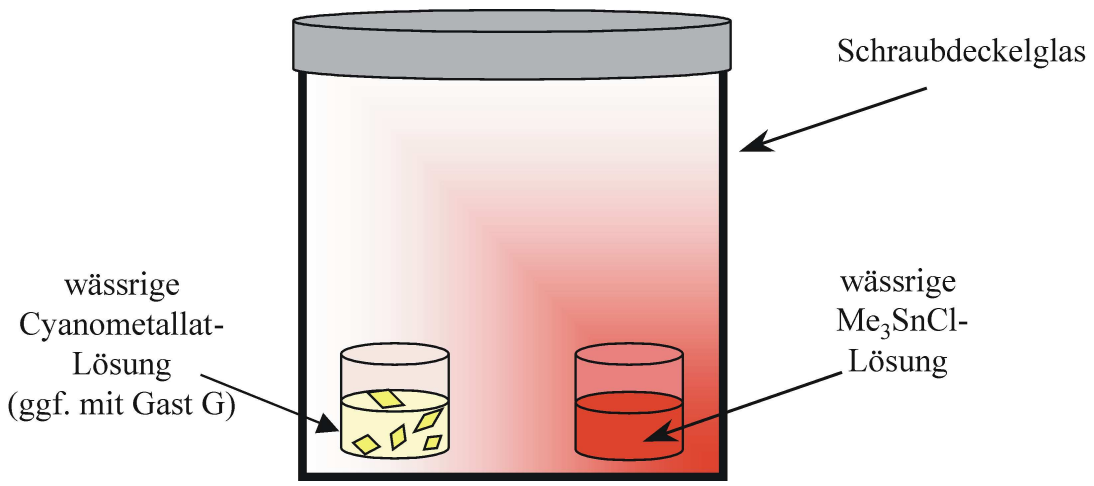


Abb. 1.5: Versuchsaufbau der wässrigen Gas-Diffusions-Methode.

Früher war die gezielte Züchtung von Einkristallen und damit gesicherte Aussagen über die vorliegende Struktur der Verbindung zufällig; gleiche Strukturen konnten nur anhand identischer XRDs identifiziert werden. Mit Hilfe dieser neuen Kristallisationsmethode ist nun eine systematische, strukturelle Untersuchung von Wirt-Gast-Verbindungen des *super*-Berlinerblau-Typs möglich.

Im nachfolgenden Kapitel werden die so dargestellten homoleptischen Verbindungen näher beschrieben.

2 Die homoleptischen Verbindungen

Komplexe, die aus einer Zentraleinheit und nur einer Ligandenart aufgebaut sind, werden in der Koordinationschemie „homoleptisch“ genannt. Danach werden die *super*-Berlinerblau-Verbindungen, die nur aus Cyanometallat als Zentraleinheit und Trimethylzinnkationen als „Brückenligand“ bestehen, als homoleptisch bezeichnet. Koordinationspolymere, die irgendwelche Gäste im Wirtsgitter enthalten, sind somit heteroleptische Verbindungen. Bei den dargestellten homoleptischen Koordinationspolymeren ist in der 8. Gruppe ein Sonderfall zu beobachten, der darin besteht, dass die stabile Kristallstruktur nur durch das Vorhandensein von Wasser erhalten bleibt. In diesem Fall kann die Verbindung nicht getrocknet werden, da sonst die Kristallstruktur zerstört wird. Somit muss jetzt die homoleptische Verbindung um den Bestandteil Wasser erweitert werden. Dies führt zu der „Sonderstruktur“ $[(Me_3Sn)_4M(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ mit M = Fe^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}.

Tab. 2.1: Alle zur Zeit bekannten homoleptischen Koordinationspolymere des *super*-Berlinerblau-Typs.

6.Gruppe	8.Gruppe	9.Gruppe	10.Gruppe	11.Gruppe
$[(L_4M(CN)_8]$	$[(L_4M(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	$[L_3M(CN)_6]$	$[L_2M(CN)_4]$	a) $[L_3M(CN)_4]$ b) $[LM(CN)_2]$
M = Cr (-)	M = Fe ($\triangle^{[8]}$)	M = Co ($\triangle^{[4]}$)	M = Ni ($\triangle^{[5]}$)	a) M = Cu (?)
M = Mo ($\surd$)	M = Ru ($\surd$)	M = Rh (?)	M = Pd ($\surd$)	b) M = Ag (?)
M = W ($\triangle^{[5]}$)	M = Os ($\triangle^{[5]}$)	M = Ir (?)	M = Pt (?)	b) M = Au

L = $(CH_3)_3Sn^+$
? = Verbindungen konnten bis lang nur als mikrokristalliner Bulk erhalten werden.
- = Vom Cr und den Elementen der 7. Gruppe sind bislang keine Polymere bekannt.
$\triangle$ = Struktur bereits bekannt.
$\surd$ = Struktur konnte im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden.

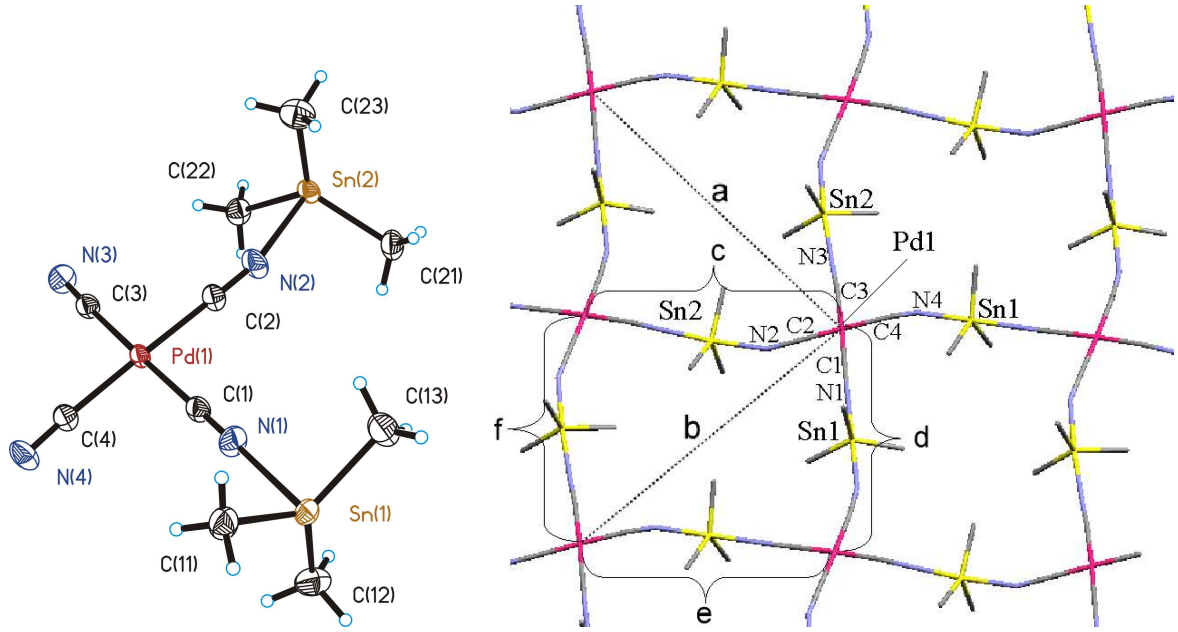
Die Struktur des Polymers $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ wurde 1991 von Behrens et al.[8] veröffentlicht. Zu diesem Zeitpunkt galt diese Verbindung noch nicht als homoleptisch.

Zehn Jahre später gelang es Eckhardt[5], mittels einer neuen Kristallisationstechnik Einkristalle der Verbindung $[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ darzustellen. Durch Modifikation der von Eckhardt verwendeten Kristallisationstechnik gelang es im Rahmen dieser Arbeit, Einkristalle der noch fehlenden, homologen Ruthenium-Verbindung zu züchten. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht aller zur Zeit bekannten homoleptischen Koordinationspolymere des *super*-Berlinerblau-Typs. Hierbei ist zu erwarten, dass die Strukturen der Polymere innerhalb einer homologen Reihe isostrukturell sind. Die Darstellung der Einkristalle von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ und damit die Lösung ihrer Stukturen machte den Vergleich innerhalb der Gruppe 6 und 10 erst möglich. Damit bestätigte sich die Annahme, dass die Verbindungen innerhalb einer Gruppe alle isostrukturell sind.

2.1 Bis-(trimethylzinn)-tetracyanopalladat(II) $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$

Die *super*-Berlinerblau-Koordinationspolymere der 11. Gruppe konnten bislang nur als mikrokristalliner Bulk erhalten werden. Somit sind die Pd- und Pt-Verbindungen die einfachsten *super*-Berlinerblau-Koordinationspolymere, von denen eine Kristallstrukturanalyse vorliegt. 1980 wurden die homologen Pd- und Pt-Verbindungen das erste Mal von Uson et al.[9,10] beschrieben. Die erhaltenen Verbindungen waren sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Diese Tatsache und die quadratisch-planare Koordination von Pd(II) bzw. Pt(II) führten dazu, dass Uson et al. für die Polymere eine unendliche, zweidimensionale Struktur voraussagte, ohne eine Einkristallstrukturanalyse vorzulegen. Auch Yünlü konnte 1983 die homologe Ni-Verbindung nur als mikrokristallinen Bulk herstellen[11]. Erst 20 Jahre später gelang es Eckhardt, Einkristalle von der Ni-Verbindung[5] zu erhalten und damit die Struktur dieses Polymers aufzuklären. Die Schwierigkeiten, Einkristalle von diesen Verbindungen darzustellen, liegen in der stark zu Fehlordnungen neigenden Natur der Verbindungen. Es scheint so, als ob sich die Tendenz zur Fehlordnung in den Kristallen mit steigender Masse des Zentralatoms verstärkt. Von einer Neigung zur Fehlordnung in dieser Verbindungsklasse berichteten auch schon Soliman[12] und Niu[13]. Zu Beginn dieser Arbeit waren die homoleptischen Strukturen von $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ und $[(Me_3Sn)_2Pt(CN)_4]$ noch unbekannt.

Mit Hilfe der wässrigen Gas-Diffusions-Methode (vergleiche dazu Abschnitt 1.2) gelang es nun, Einkristalle von $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ zu züchten und so die Struktur zu lösen. Auffällig bei dieser Verbindung ist, dass die asymmetrische Einheit wie bei vielen Mole-



(a) (b)

Abb. 2.1: $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ a) Schwingungsellipsoid-Darstellung der asymmetrische Einheit (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswarscheinlichkeit). b) Schichtaufsicht. Diagonale a = 1682,6 pm und Diaganale b = 1339,8 pm. Seitenlänge c = f = 1071,4 pm und d = e = 1080,0 pm

külverbindungen genau die Summenformel der Struktur abbildet. Wie schon Eckhardt für die homologe Ni-Verbindung fand, sind die Schichten aus „verdrillten“ Vierecken aufgebaut (siehe Abb. 2.1). Die Seiten bestehen aus verbrückenden Dicyano-Trimethylzinn-Einheiten, wobei jeweils zwei Seiten nahezu linear verknüpft sind mit einem Winkel von 179,1(2)° (Sn1-N1-C1) und 175,9(2)° (Sn2-N3-C3). Die anderen beiden Seiten zeigen dagegen starke Abweichungen von der Linearität mit Winkeln von 162,3(2)° (Sn1-N4-C4) und 157,7(2)° (Sn2-N2-C2). Das von den Zentralatomen aufgespannte Viereck ist fast quadratisch, da die Winkel zwischen den C-Atomen und dem Zentralatom (C-Pd-C) jeweils fast 90° betragen (vgl. Tab. 2.4) und die Seitenlängen mit 1080,0 pm bzw. 1071,4 pm nahezu identisch sind (vgl. Abb. 2.1(b)). Im Ni-Polymer sind fast die gleichen Winkel und Abstände zu finden, was die Ähnlichkeit der Strukturen beweist.

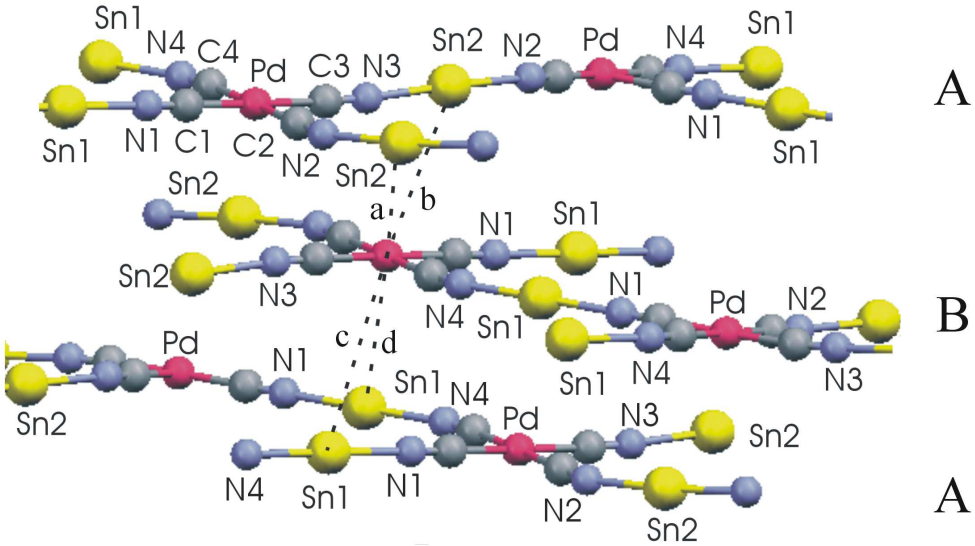


Abb. 2.2: Die kürzesten Abstände zwischen Palladium- und Zinnatomen zweier benachbarter Schichten betragen: a = 669,0 pm, b = 446,6 pm, c = 631,2 pm und d = 465,7 pm.

Auch im Pd-Koordinationspolymer findet sich eine wiederkehrende Schichtfolge, die als AB-Schichtfolge bezeichnet werden kann (siehe Abb. 2.2). Betrachtet man die kürzesten Abstände zwischen dem Metallatom Palladium und den Zinnatomen der nächsten benachbarten Schichten, so betragen die Abstände a = 669,0 pm, b = 446,6 pm, c = 631,2 pm und d = 465,7 pm. Vergleicht man diese mit denen im Ni-Polymer (siehe Tab. 2.2) sind die Schichten im Pd-Polymer minimal dichter gepackt als im Ni-Polymer – die große Ähnlichkeit der Strukturen lässt sich jedoch nicht leugnen.

Tab. 2.2: Abstände in $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und in $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ jeweils zwischen zwei Schichten.

$[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$		$[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$	
kürzeste Ni···Sn-Abstände [pm]		kürzeste Pd···Sn-Abstände [pm]	
a	670,0	a	669,0
b	450,9	b	446,6
c	628,3	c	631,2
d	468,2	d	465,7
Schichtabstand [pm]		Schichtabstand [pm]	
minimal	410	minimal	400
maximal	420	maximal	420

In Abbildung 2.1(b) blickt man von oben auf eine Schicht. Sie besteht aus quadratisch-planaren [$Pd(CN)_4$]-Einheiten, die über trigonal-bipyramidale (Me_3Sn)-Einheiten verbrückt sind. Legt man durch die Zentralatome einer Schicht der Ni-Verbindung eine Ebene und misst den Abstand der einzelnen Schichten voneinander, so sind alle Schichten in einem einheitlichen mittleren Abstand von 415 pm angeordnet. Der mittlere Abstand muss deswegen genommen werden, da die Zentralatome einer Schicht nicht alle in einer Ebene liegen. Hieraus erklären sich die in Tabelle 2.2 angegebenen minimalen und maximalen Abstände. Auch in der Pd-Verbindung sind ähnliche Verhältnisse zu finden. Hier beträgt der mittlere Abstand 410 pm. Sowohl die Bindungslängen, als auch die Bindungswinkel in den homoleptischen Ni- und Pd-Polymeren liegen im erwarteten Bereich für diese Koordinationsverbindungen und zeigen weiter keine Auffälligkeiten. Somit zeigt sich, dass die Pd-Verbindung doch isostrukturell zur homologen Ni-Verbindung ist. Sie besitzt keine abweichende Struktur, wie dies anhand von Pulverdiffraktogramm-Daten vermutet wurde[14]. Die für die Ni-Verbindung beschriebene 4-Schichten-Folge konnte so nicht bestätigt werden, sondern es wurden in beiden Fällen nur zwei aufeinander folgende Schichten gefunden. Es kann jedoch leicht nachvollzogen werden, wie die Annahme über vier-Schichten erfolgte. Dies liegt an der Art, wie eine Referenzebene in das Kristallgitter gelegt wird. Legt man die Referenzebene in einem Winkel ungleich 90° zu den Schichten, so kann man zu den falschen Schlußfolgerungen kommen. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 2.3. Hierbei wurden bewusst andere Winkel gewählt, wodurch man entweder auf vier-Schichten oder aber auf sieben-Schichten kommt (es ist ebenfalls die Normale eingezeichnet). Mit Hilfe der senkrecht auf den Schichten stehenden Ebene kann man bei der Pd-Verbindung erkennen, dass eine identische Raumanordnung der Grundschicht (A) erst nach 16 weiteren Schichten erfolgt. Eine weitere Gefahrenquelle besteht darin, dass die Kristallstruktur aus einer falschen Richtung betrachtet wird. Auch dies kann zu falschen Schlussfolgerungen führen. Es muss also darauf geachtet werden, dass die geringste Anzahl von Ebenen gefunden wird. Dies ist in der Abbildung 2.4 dargestellt. Somit baut sich das Kristallgitter beider Homologen nur aus zwei gegeneinander verschobenen Schichten auf.

Tab. 2.3: Ein Vergleich der Bindungslängen im $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und im $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$.

$[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$		$[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$	
Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]
Sn1-N1	233,8(5)	Sn1-N1	235,3(2)
Sn1-N4	235,0(6)	Sn1-N4	232,8(2)
Sn2-N2	234,7(5)	Sn2-N2	234,2(2)
Sn2-N3	232,4(5)	Sn2-N3	234,7(2)
Sn1-C11	212,0(7)	Sn1-C11	211,3(3)
Sn1-C12	210,9(7)	Sn1-C12	213,2(3)
Sn1-C13	211,1(7)	Sn1-C13	212,6(3)
Sn2-C21	212,4(7)	Sn2-C21	210,6(3)
Sn2-C22	210,5(7)	Sn2-C22	211,3(3)
Sn2-C23	212,7(7)	Sn2-C23	210,7(3)

Tab. 2.4: Ein Vergleich der Winkel im $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und im $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$.

$[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$		$[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$	
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1-Sn1-N4	178,94(19)	N1-Sn1-N4	179,28(9)
N2-Sn2-N3	175,25(19)	N2-Sn2-N3	175,40(9)
Sn1-N1-C1	179,6(5)	Sn1-N1-C1	179,1(2)
Sn1-N4-C4	160,9(5)	Sn1-N4-C4	162,3(2)
Sn2-N2-C2	157,3(5)	Sn2-N2-C2	157,7(2)
Sn2-N3-C3	175,3(5)	Sn2-N3-C3	175,9(2)
N1-Sn1-C11	89,7	N1-Sn1-C11	85,12(10)
N1-Sn1-C12	89,7	N1-Sn1-C12	91,16(11)
N1-Sn1-C13	89,7	N1-Sn1-C13	89,85(10)
N2-Sn2-C21	88,9	N2-Sn2-C21	89,62(11)
N2-Sn2-C22	88,9	N2-Sn2-C22	90,12(10)
N2-Sn2-C23	88,9	N2-Sn2-C23	89,58(10)
C1-Ni1-C2	89,98	C1-Pd1-C2	90,20(11)
C3-Ni1-C2	88,91	C3-Pd1-C2	88,39(11)
C1-Ni1-C4	89,50	C1-Pd1-C4	88,15(11)
C3-Ni1-C4	93,71	C3-Pd1-C4	93,27(11)

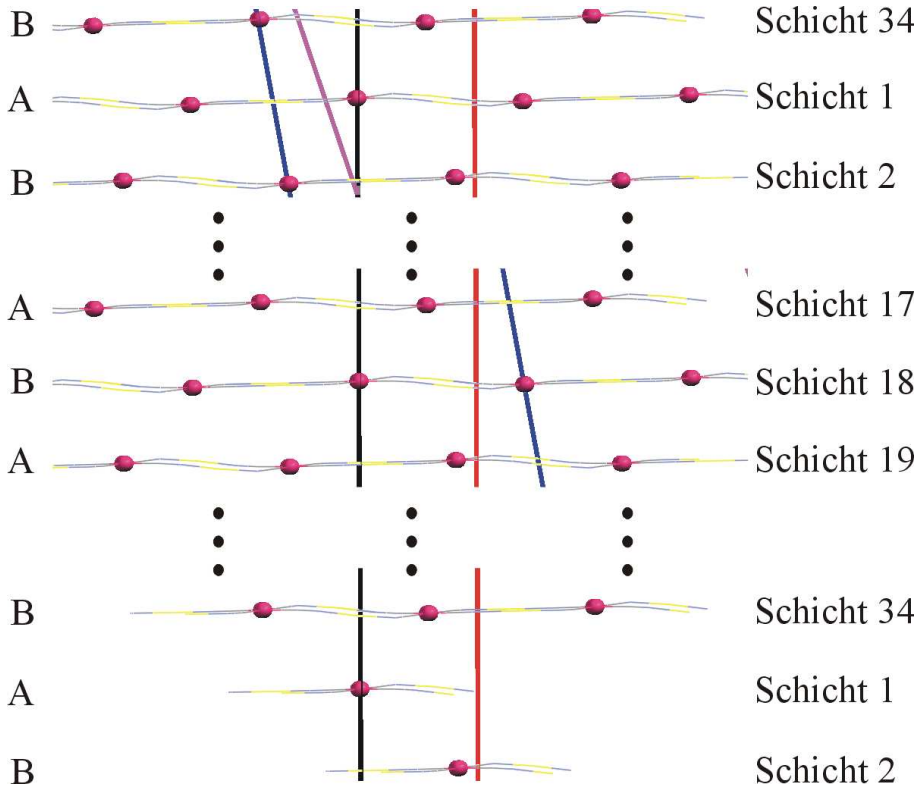


Abb. 2.3: Fehlerhafte Interpretation der Wiederholungsschichten im Kristallgitter von [$(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4$] aufgrund der ungünstig gewählten Blickrichtung (hier: b-Achse der Elementarzelle).

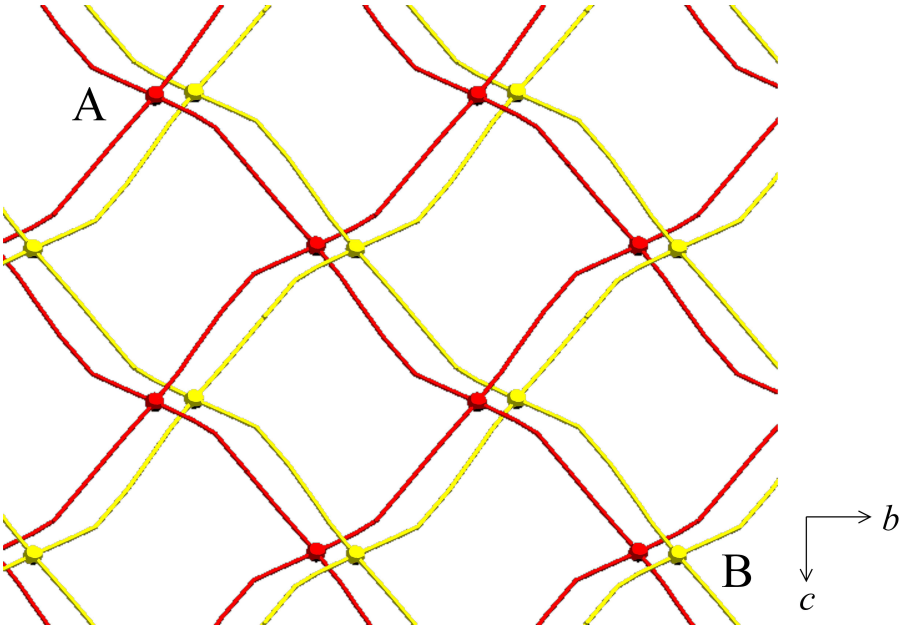


Abb. 2.4: AB-Schichtfolge in [$(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4$] Blickrichtung entlang der a-Achse auf die Schichten. Pd-Atome sind als Kugeln dargestellt.

Nach heutigem Stand ist davon auszugehen, dass alle drei Verbindungen (Pd, Ni, Pt) isostrukturell sind. Ein Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme aus Einkristallen des Ni- und Pd-Polymers mit dem Pulverdiffraktogramm des kristallinen Bulks der Pt-Verbindung untermauert diese Vermutung.

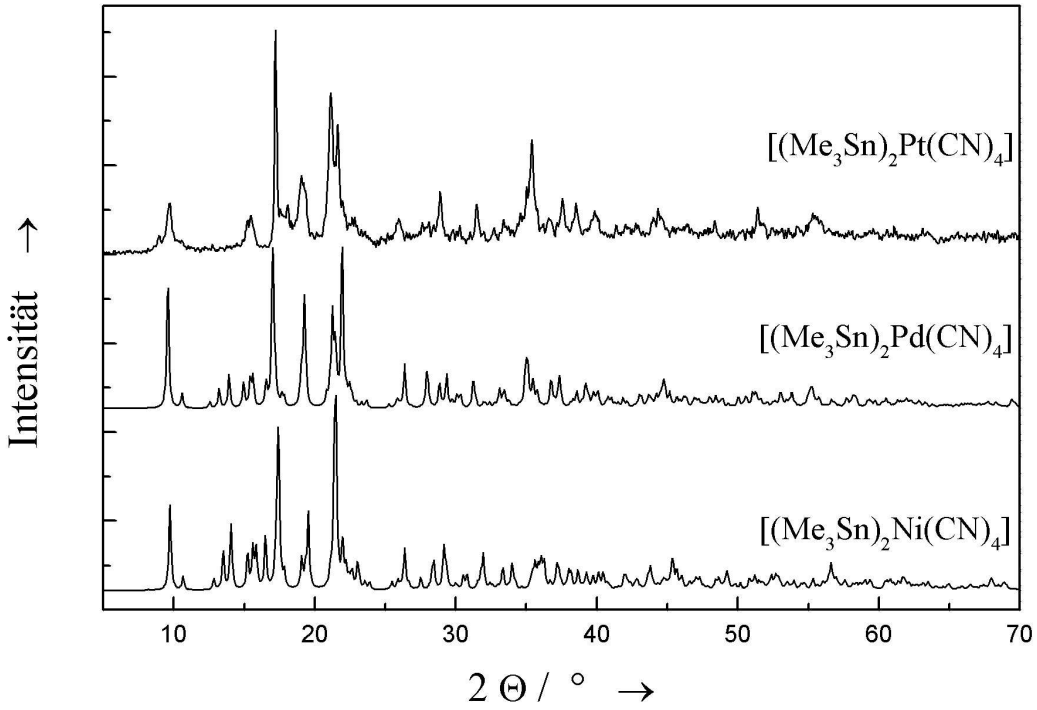


Abb. 2.5: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$ (berechnet aus Einkristalldaten), $[(Me_3Sn)_2Pt(CN)_4]$ (experimentell gewonnenes mikrokristallines Bulkmaterial) und $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ (berechnet aus Einkristalldaten)

2.2 Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoruthenat(II) $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6{\cdot}4H_2O]$

Die Substanzgruppe $[(Me_3Sn)_4M(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ mit M = Fe^{2+}, Ru^{2+} und Os^{2+} weist eine Besonderheit auf. Die homologe Fe-Verbindung wurde erstmals von Yünlü[11] 1983 als Bulk hergestellt. Die Struktur konnte schrittweise von Behrens et al.[8], Siebel[3] und Eckhardt[5] aufgeklärt werden. Das Ru-Polymer besitzt – wie auch das Fe-Polymer – eine AB-Schichtstruktur. Der kürzeste Ru· · ·Ru-Abstand zwischen zwei benachbarten Schichten A und B beträgt d = 1090,9 pm (siehe Abb. 2.6). Der Ebenenabstand zwischen A und B beträgt 920 pm. Innerhalb einer Ebene beträgt der Abstand zwischen den Zentralatomen 1049,8 pm; somit sind die terminal gebundenen Wassermoleküle der selben Ebene ca. 880 pm voneinander entfernt (vgl. e in Abb. 2.6).

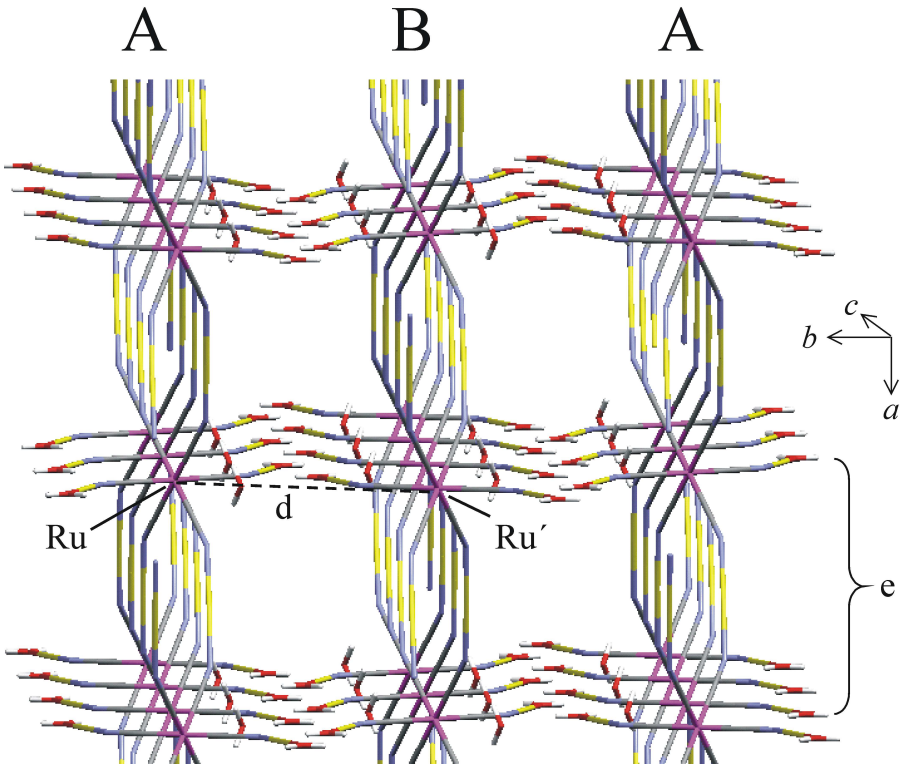
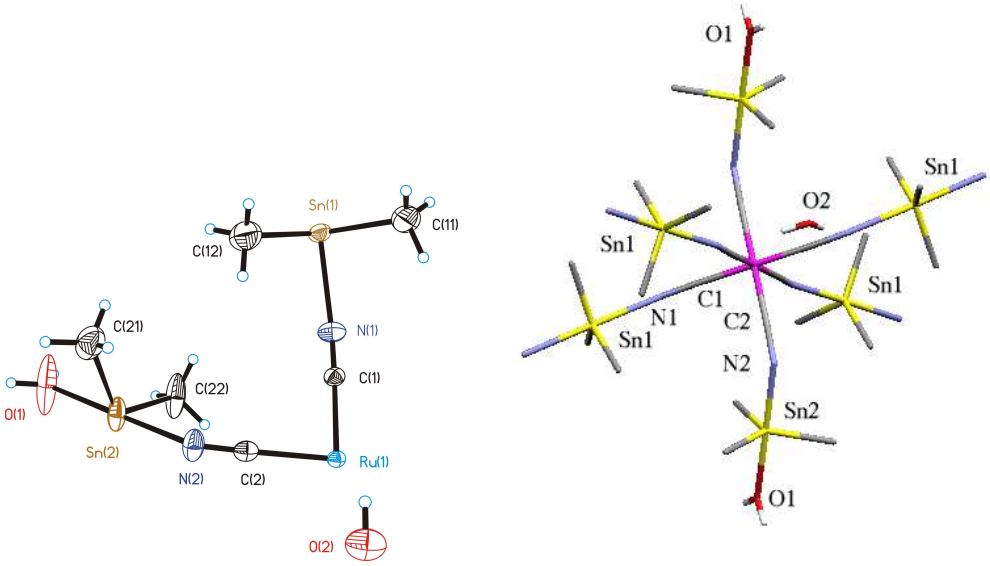


Abb. 2.6: AB-Schichtstruktur vom Ru-Polymer. Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Kürzester Ru· · ·Ru-Abstand d = 1090,9 pm. Abstand zwischen den terminal gebundenen Wassermolekülen e = 880 pm.

Wie aus der asymmetrischen Einheit zu erkennen ist (vgl. Abb. 2.7(a)), gibt es zwei verschiedene trigonal-bipyramidal koordinierte Sn-Atome. An das Sn(2)-Atom ist ein Was-

sermolekül O(1) terminal koordiniert. Das zweite Sn(1)-Atom ist über eine NC-Brücke an das Ru-Atom gebunden. Das Ru-Atom ist sechsfach koordiniert. Die Bindungen über (CN-Me_3Sn(1)-NC) bilden eine unendliche Schicht (A/B) aus, während die Verknüpfungsfolge über (CN-Me_3Sn(2)) terminiert ist (siehe Abb. 2.7(b)).



(a) (b)

Abb. 2.7: (a) Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b) oktaedrische Koordinationsumgebung eines Ru-Atom (zur Vereinfachung wurden die Methylgruppen an den Sn-Atomen sowie die freien Wassermoleküle nicht dargestellt).

Die terminalen Sn-Einheiten stehen trans zueinander (vgl. Abb. 2.7(b)). Legt man durch alle Stickstoffatome einer Schicht eine Ebene, so fällt auf, dass die Sn(1)-Atome paarweise marginal ober- bzw. unterhalb dieser Ebene liegen. Die Achsen der oktaedrischen Koordinationsumgebung werden durch die Sn-NC-Fragmente gebildet. Diese Achsen sind nicht-ideal, da deren Winkel nicht 180° betragen (vgl. Tab. 2.5).

Vergleicht man die Bindungslängen der einzelnen Homologen dieser Gruppe mit einander, so weichen diese lediglich in der direkten Umgebung des Zentralatoms signifikant voneinander ab. Alle übrigen Bindungslängen sind annähernd gleich. Auch bei den Winkeln ist die Übereinstimmung verifizierbar.

Wie schon bei der 11. Gruppe sind auch hier die einzelnen Schichten aus deformierten Vierecken aufgebaut, die nur durch die Verdrehung der Kanten von einem idealen Qua-

Tab. 2.5: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel im Ru(II)-, Fe(II)- und Os(II)-Polymer. #: symmetrieverwandtes Atom.

$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$		$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$		$[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	
Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]
Ru-C1	201,5(3)	Fe-C1	188,6(6)	Os-C1	202,6(3)
Sn1-N1	231,6(3)	Sn1-N1	228,1(7)	Sn1-N1	231,0(3)
C1-N1	115,7(4)	C1-N1	115,9(9)	C1-N1	115,9(4))
Ru-C2	201,7(5))	Fe-C2	189,8(4)	Os-C2	201,5(5)
Sn2-N2	228,8(4)	Sn2-N2	232,0(4)	Sn2-N2	228,8(4)
Sn2-O1	231,8(4)	Sn1-O1	235,0(7)	Sn2-O1	231,7(5)
C2-N2	116,3(6)	C2-N2	116,0(6)	C2-N2	117,0(6)
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-N1-Sn1	154,4(3)	C2-N2-Sn2	155,4(5)	C1-N1-Sn1	153,8(3)
N1-C1-Ru	178,0(3)	C2-N2-Fe	178,1(5)	N1-C1-Os	178,1(3)
N1-Sn1-N1#	178,78(15)	N2-Sn2-N2#	178,7(2)	N1-Sn1-N1#	178,8(2)
C11-Sn1-N1	89,03(13)	C5-Sn1-N2	91,5(2)	C11-Sn1-N1	89,4(9)
C12-Sn1-N1	89,39(7)	C6-Sn1-N2	89,4(1)	C12-Sn1-N1	89,4(1)
C2-N2-Sn2	142,2(4)	C1-N1-Sn1	155,4(5)	C2-N2-Sn2	140,8(4)
N2-C2-Ru	176,0(4)	C1-N1-Fe	178,1(5)	N2-C2-Os	177,2(4)
N2-Sn2-O1	178,85(16)	C1-Sn1-O1	178,9(3)	N2-Sn2-O1	178,7(2)
C21-Sn2-N2	92,87(13)	C3-Sn1-N1	91,3(3)	C21-Sn2-N2	90,5(2)
C22-Sn2-N2	90,81(18)	C4-Sn1-N1	93,8(3)	C22-Sn2-N2	92,6(2)
C21-Sn2-O1	87,68(14)	C3-Sn1-O1	87,6(3)	C21-Sn2-O1	88,2(2)
C22-Sn2-O1	88,04(19)	C4-Sn1-O1	86,7(3)	C22-Sn2-O1	88,1(2)
C1-Ru-C2	88,45(13)	C1-Fe-C2	88,7(2)	C1-Os-C2	88,3(1)

Tab. 2.6: Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck (vgl. Abb. 2.8).

Winkel [°]		Seitenlänge c [pm] (für alle vier Seiten gleich)	Diagonalen [pm]
α,γ	90,98(14)	1049,79(9)	a = 1174,44(10)
β,δ	89,02(14)		b = 1740,37(14)

drat abweichen. Die Eckwinkel (siehe Tab. 2.6) sind annähernd 90° und die Kantenlängen sind alle gleich. Die zwei ungleichen Diagonalen belegen deutlich die Abweichung vom Quadrat (Verdrehung in der Ebene) mit 1740,37 pm und 1174,44 pm (siehe Tab. 2.6). Die Benennung der Atome und deren Anordnung sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

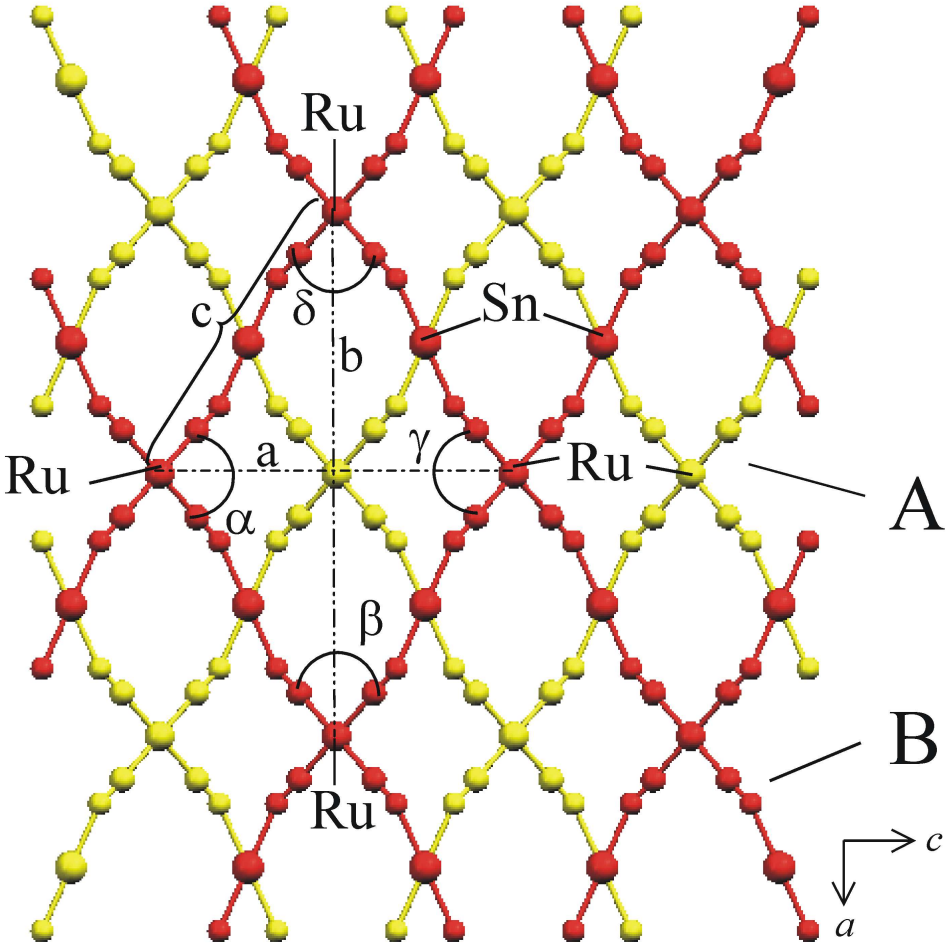


Abb. 2.8: Über CN-Me_3Sn(1)-NC-Einheiten verbrückt, bilden jeweils vier Ru-Atome Parallelogramme mit den Diagonalen a = 1740,37(14) pm und b = 1174,44(10) pm und einer Seitenlänge von 1049,79(9) pm. Diesen Parallelogramme bauen die Schichten A und B auf. Die terminalen H_2O(1)-Sn(2)Me_3-CN-Gruppen wurden nicht mit dargestellt.

Die Abstände zwischen den Schichten werden zum einen bestimmt durch die Entfernung der terminalen Wassermoleküle vom Zentralatom und zum anderen durch die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken. Zur Verdeutlichung kann Abbildung 2.9 herangezogen werden.

Die Sn-koordinierten Wassermoleküle (in Abb. 2.9 O(1)) sitzen in einer Ebene zwischen

den Schichten A und B. Die Verknüpfung der Schichten ist durch die Wasserstoffbrücken $H2_{EbeneB}$-$N2_{EbeneA}$ (Abstand 206(3) pm - vgl. 2.9) gegeben. Senkrecht zu diesen liegen zwei weitere sogenannt zeolithische Wassermoleküle (in Abb. 2.9 O(2)); sie werden nur durch Wasserstoffbrücken gebunden. Der Begriff zeolithisches Wasser ist irreführend. Er bedeutet, dass dieses Wasser nicht am Strukturaufbau beteiligt ist. Dagegen sprechen aber die gefundenen Wasserstoffbrücken H(3) zu den Cyanid-Stickstoff-Atomen N(1) der gleichen Schicht (siehe Abb. 2.9). Das enthaltene „freie“ Wasser ist somit kein zeolithisches Wasser, wie von Behrens et al.[8] vermutet und als solches bezeichnet wurde, sondern trägt zum Aufbau der Struktur bei. Dies erklärt auch, warum sich die Verbindung beim Trocknen zersetzt, siehe unten.

Die Besonderheit dieser Substanzgruppe liegt nun gerade darin, dass diese erweitert-homoleptischen Polymere Wassermoleküle als Strukturbaustein enthalten.

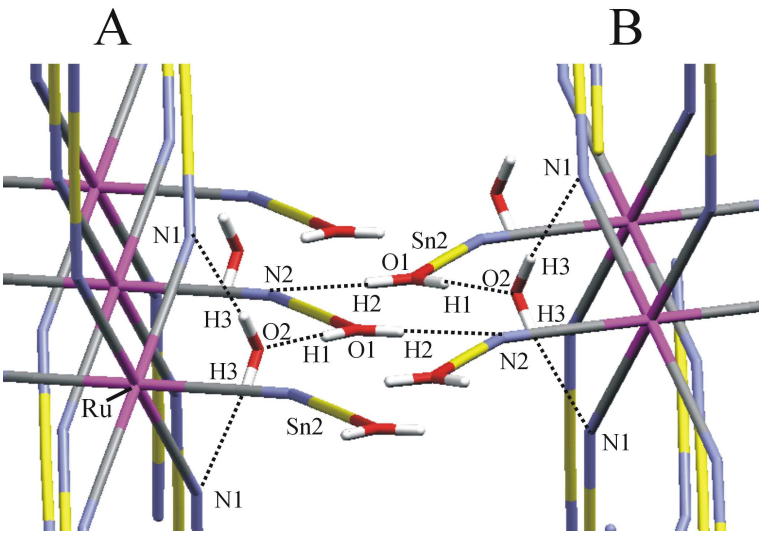


Abb. 2.9: Wasserstoffbrücken im homoleptischen Ru(II)-Polymer. Zur besseren Übersicht sind die Methylgruppen an den Zinn-Atomen nicht abgebildet.

Wie auch schon von Behrens et al.[8] für die homologe Fe(II)-Verbindung gefunden, wird das strukturbestimmende Wasser O(2) über eine relativ kurze H-Brücke an das Sn-gebundene Wasser O(1) angelagert. Die einzelnen Abstände und Winkel sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Da im Fe-Polymer nur das H1 und H2 am O(1) direkt lokalisiert werden konnte, wurde aufgrund der gefundenen Strukturparameter nur vermutet, dass jedes N-Atom im Fe(II)-Polymer in eine diskrete O-H$\cdots$N-Wasserstoffbindung einbezogen ist. Diese Vermutung konnte nun mit der vorliegenden Strukturanalyse bestätigt werden.

Tab. 2.7: Vergleichende Betrachtung der H-Brückenlängen und der zugehörigen Winkel im Ru(II)-, Fe(II)- und Os(II)-Polymer.

$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$		$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$		$[(Me_3Sn)_4Os(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	
Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]
H1 ···O2	178(4)	H1 ···O2	171,0(11)	H1B ···O2	170(5)
H2 ···N2	206(3)			H1A ···N2	190(14)
H3 ···N1	223(3)	H2 ···N1	205,0(8)	H2A ···N1	221(6)
O1 ···O2	261,4(6)	O1 ···O2	262,8(11)	O1 ···O2	261,5(7)
O1 ···N2	290,0(6)	O1 ···N1	297,2(8)	O1 ···N2	290,0(8)
O2 ···N1	306,4(4)	O2 ···N2	305,2(8)	O2 ···N1	305,2(4)
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1-H1···O2	175(4)			O1-H1B···O2	153(9)
O1-H2···N2	173(4)			O1-H1A···N2	168(11)
O2-H3···N1	172(3)			O2-H2A···N1	163(5)
O1-O2-N1	132,54(8)	O1-O2-N1	132,11(10)	O1-O2-N2	134,7(2)
O2-O1-N2	102,04(16)	O2-O1-N2	102,7(7)	O2-O1-N1	120,0(4)

Von der analogen homoleptischen Fe(II)-Verbindung $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ ist die Empfindlichkeit der Kristalle gegen Lösungsmittelverluste bekannt[4]. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man ein Pulver der Zusammensetzung $[(Me_3Sn)_4$ $Fe(CN)_6$ $\cdot 2H_2O]$. Die Thermolyse des $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O]$ an Luft wurde von Rehbein durchgeführt[15]; er konnte zeigen, dass bereits in der ersten von drei Zersetzungsstufen beide Kristallwassermoleküle abgegeben wurden. Dabei sind die Röntgenpulverdiffraktogramme des homoleptischen Ausgangspolymers mit dem der ersten Zersetzungsstufe identisch. Dadurch wurde bislang immer davon ausgegangen, dass der Verlust der Wassermoleküle keinen Einfluß auf die Kristallstruktur hat. Zur Aufnahme des Röntgenpulverdiffraktogramms vom homoleptischen Ru(II)-Polymer wurden die nach der wässrigen Gas-Diffusionsmethode erhaltenen Kristalle nur an der Luft getrocknet und pulverisiert. Erstaunlicher Weise ist dieses gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm nicht identisch mit dem Pulverdiffraktrogramm, welches aus den Einkristalldaten simuliert wurde (siehe Abb. 2.10). Dagegen sind die gemessenen XRDs der auf zwei unterschiedlichen Wegen (nach der wässrigen Gas-Diffusionsmethode und durch Co-Fällung) erhaltenen Verbindungen gleich (vgl. Abb. 2.10). Dieses zeigt, dass es bereits bei Raumtemperatur zum Verlust von zwei der vier Wassermoleküle kommt und die vermessenen Pulver bereits die Zusammensetzung $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O]$

aufwiesen. Im Gegensatz zum simulierten Pulverdiffraktogramm, dem die Kristalldaten von $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ zugrunde liegen, erkennt man hier eine andere Struktur. Dies ist der erste Beweis dafür, dass die beiden Wassermoleküle, die bei der Trocknung abgegeben wurden, entscheidenden Einfluss auf die Kristallstruktur haben. Es konnte bis jetzt für die Substanzfamilie $[(Me_3Sn)_4M(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ mit M = Fe(II), Ru(II) und Os(II) keine Strukturänderung beim Kristallwasserverlust festgestellt werden, wie dies für alle bisher bekannten homoleptischen Koordinationspolymere dieser Klasse auch angenommen wurde. Dies liegt jedoch daran, dass alle gemessenen Proben bereits die zwei entscheidenden Kristallwasser abgegeben hatten.

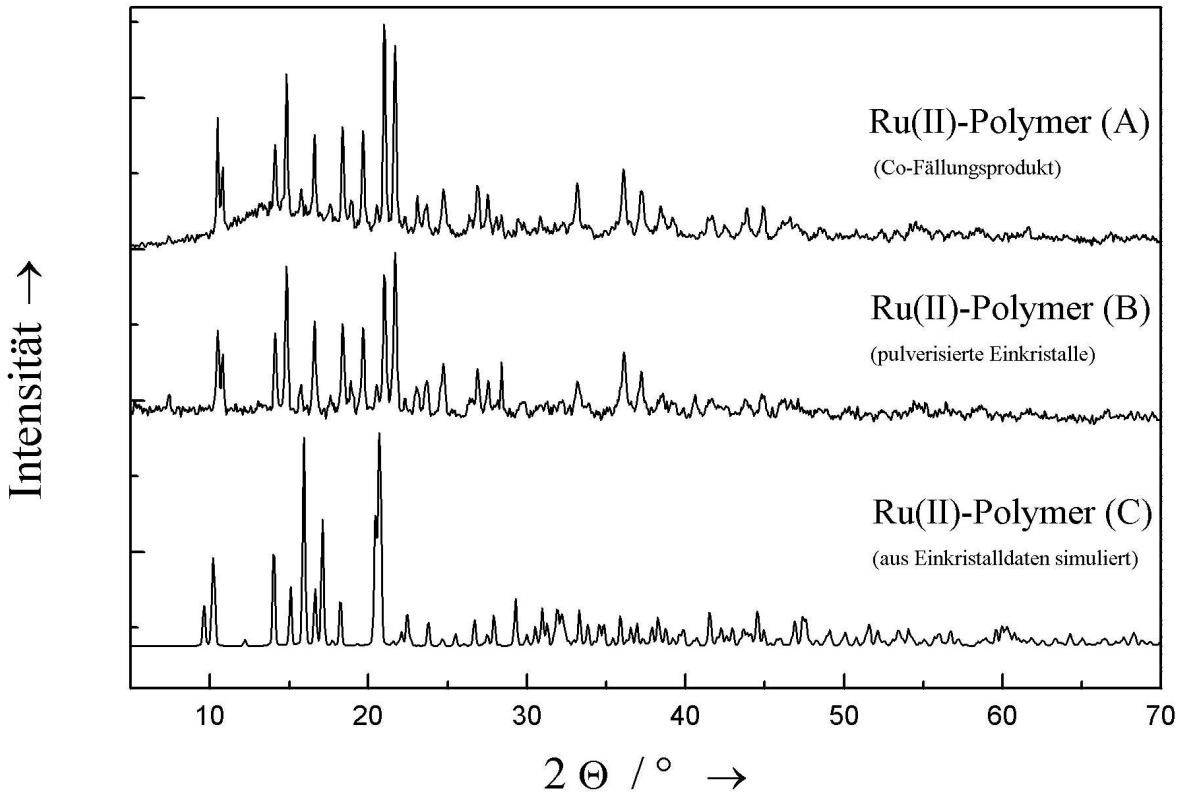


Abb. 2.10: Vergleich der experimentell gewonnenen Röntgenpulverdiffraktogramme des Ru(II)-Polymers (A) durch Co-Fällung erhaltenes Produkt[15]); (B) nach der wässrigen Gas-Diffusionsmethode erhaltenes einkristallines Material, (C) aus kristallographischen Daten von Ru(II)-Polymer (B) berechnetes XRD.

2.3 Tetrakis-(trimethylzinn)-oktacyanomolybdat $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$

In der Verbindungsklasse $[(Me_3Sn)_4M(CN)_8]$ mit M = Metalle der 6. Gruppe gibt es derzeit nur zwei bekannte homoleptische Polymere, das $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und das $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$. Von dem 3. Metall der Gruppe (Chrom) liegen bisher keine stabilen Octacyanochromate vor.
Abhängig vom vorliegenden Gegenion kann die Struktur des $[Mo(CN)_8]^{4-}$-Ions dodekaedrisch (z.B. $K_4[Mo(CN)_8]$) oder quadratisch-antiprismatisch (z.B. $H_4[W(CN)_8]$) sein[16]. Aus den beiden Formen können dreidimensionale Gitter aufgebaut werden. Vorangegangene Versuche, Einkristalle dieser homoleptischen Verbindungen zu züchten, waren wenig erfolgreich. Es zeigte sich dabei eine gewisse Luftempfindlichkeit bei der Darstellung von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$, da statt dieser auch Verbindungen vom Typ $[(Me_3Sn)_2MoO_4]$ erhalten wurden[17]. Lu et al.[18] führten die Synthese nun unter Luftausschluß durch. Dazu wurde in einem Schlenkrohr eine in THF gelöste Trimethylzinn-Verbindung in eine wässrige $K_4[Mo(CN)_8]$-Lösung eindiffundiert. Die so erhaltenen Kristalle enthalten THF und sind somit nicht streng (s.o.) homoleptisch. Mittels der wässrigen Gas-Diffusions-Methode gelang es im Rahmen dieser Arbeit, Kristalle für eine Strukturanalyse herzustellen, die lösungsmittelfrei sind. Ein Vergleich von $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$ [5] und $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8 \cdot nTHF]$ [18] zeigt kaum strukturelle Unterschiede. Die Vermutung liegt nahe, dass die gleichen Verhältnisse auch bei den analogen Mo-Verbindungen anzutreffen sind. Alle vier Verbindungen $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$, $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot nTHF]$, $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$ und $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8 \cdot nTHF]$ besitzen die gleiche Raumgruppe $I422$ und ähnliche Zellparameter. Durch die hohe Symmetrie der Raumgruppe stellt sich die asymmetrische Einheit äußerst einfach dar (siehe Abb. 2.11(a)). Bei einem direkten Vergleich der Zellparameter (siehe Tab. 2.8) zeigt sich eine leicht aufgeweitete Zelle für die THF-haltigen Verbindungen, was auf einen höheren Raumbedarf des Gastes hindeutet. Die leicht aufgeweiteten Bindungsabstände der Koordinationspolymere mit THF stehen damit in Einklang (vgl. Tab. 2.9).

Tab. 2.8: Vergleich der Zellparameter in [pm].

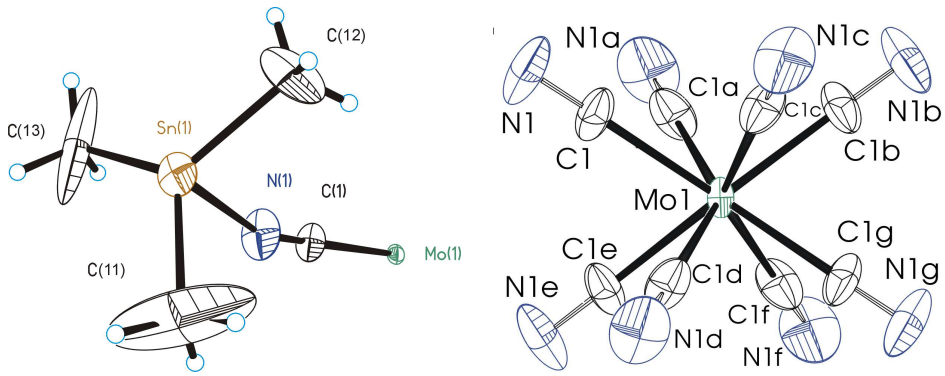
	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8] \cdot nTHF$
$a = b$	1299,0(3)	1319,1(2)
c	1161,07(4)	1144,8(2)
	$[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$	$[(Me_3Sn)_4W(CN)_8] \cdot nTHF$
$a = b$	1297,48(12)	1318,2(2)
c	1138,16(16)	1144,8(2)

Tab. 2.9: Im Vergleich einige Abstände in [pm] und Winkel in [°].

	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8] \cdot nTHF$
Sn-N-Abstand	233,0(4)	233,5(5)
Sn-N-C-Winkel	162,2(5)	163,7(5)
	$[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$	$[(Me_3Sn)_4W(CN)_8] \cdot nTHF$
Sn-N-Abstand	227,4(10)	232(1)
Sn-N-C-Winkel	159,6(11)	166,0(9)

Lu et al. fanden für die THF-haltige W-Spezies eine CN-Valenzschwingung bei 2141 cm^{-1} und für die Mo-Verbindung bei 2143 cm^{-1}. Für das THF-freie W-Koordinationspolymer liegt die CN-Valenzschwingung dagegen bei 2123 cm^{-1} und im homoleptischen Mo-Polymer bei 2146 cm^{-1}. Für beide THF-haltige Polymere wurde eine schwache Absorption in Form einer Schulter bei 2105 cm^{-1} gefunden. In der streng homoleptischen Mo-Verbindung findet eine weitere Absorption bei 2102 cm^{-1} statt, die aber deutlich stärker und besser aufgelöst ist, so dass nicht mehr von einer Schulter gesprochen werden kann. Somit zeigt sich auch im IR-Spektrum die quadratisch antiprismatische (D_{4d}) Koordination des Mo^{4+}-Metallions.

Auf Grund der Kenntnis der Kristallstruktur ist es möglich, die räumlichen Verhältnisse von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ genau zu beschreiben. Hierbei zeigt sich, dass die Koordinatioinsumgebung des Mo^{4+}-Metallions wieder quadratisch-antiprismatisch ist (siehe Abb. 2.11).



(a) (b)

Abb. 2.11: (a) Asymmetrische Einheit von [$(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8$].
(b) quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung des Mo^{4+}-Metallion.

Die Winkel zwischen den Pyramidenkanten betragen jeweils 72,36(19)°. Der Öffnungswinkel der Pyramidendiagonalen beträgt jeweils 113,21(18)°. Die beiden Pyramiden sind vollkommen symmetrisch und stehen um ca. 36,18° verdreht aufeinander. Die einzelnen Zentralatome sind in allen Bindungsrichtungen über eine CN-Sn-NC-Brücke verbunden. Der Winkel zwischen C-N-Sn sowie Sn-N-C dieser Brücke weicht vom Idealwert für die Achse einer trigonal-bipyramidalen Form (= 180°) ab und beträgt 162,2(5)°. Der Winkel der naheliegenden Pyramidenkanten zueinander ist minimal unterschiedlich [79,12(19)° zu 78,98(19)°]. Die Werte selbst sind für alle Kantenbeziehungen identisch (siehe Tab. 2.10). Daraus folgt, dass die Ebenen, die z.B. durch die vier Sn-Atome jeder Pyramide gebildet werden, parallel zueinander verlaufen. Betrachtet man die über die CN-Me_3Sn-NC-Brücken direkt gebundenen Mo-Zentralatome untereinander, so haben diese für alle Koordinationsstellen den gleichen Abstand (1086,63(4) pm). Die kürzesten Abstände zwischen nicht direkt gebundenen Zentralatomen ergeben sich zu a = 1837,1 pm, b = 1161,1 pm, c = 1299,0 pm und d = 1742,3 pm (vgl. Abb. 2.12 und 2.13(b)). Wie auch in den Gruppen 8 und 11 ist auch diese Kristallstruktur aus Vierecken aufgebaut, deren Eckpunkte durch die Mo(IV)-Zentralatome gebildet werden. Im Gegensatz zu den beiden anderen Gruppen liegen hier jedoch nicht zweidimensionale Schichten vor, sondern die Ausbildung ist dreidimensional. In Abbildung 2.13 sind die Ebenen durch Buchstaben bzw. unterschiedlich farbig gekennzeichnet. Hierbei sind die

Tab. 2.10: Winkel innerhalb der quadratisch-antiprismatischen Koordinationsumgebung in $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$(vgl. Abb. 2.11(b)).

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-Mo1-C1b	113,21(18)		
C1a-Mo1-C1c	113,21(18)	C1c-Mo1-C1g	78,98(19)
C1d-Mo1-C1f	113,21(18)	C1-Mo1-C1c	72,36(19)
C1e-Mo1-C1g	113,21(18)	C1-Mo1-C1a	72,36(19)
C1-Mo1-C1e	79,12(19)	C1a-Mo1-C1b	72,36(19)
C1-Mo1-C1d	78,98(19)	C1b-Mo1-C1c	72,36(19)
C1a-Mo1-C1e	78,98(19)	C1d-Mo1-C1e	72,36(19)
C1a-Mo1-C1f	79,12(19)	C1d-Mo1-C1g	72,36(19)
C1b-Mo1-C1f	78,98(19)	C1e-Mo1-C1f	72,36(19)
C1b-Mo1-C1g	79,12(19)	C1f-Mo1-C1g	72,36(19)
C1c-Mo1-C1d	79,12(19)	C1b-Mo1-C1d	142,9(2)

Diagonalen der Vierecke für vier Ebenen identisch (A = rot, E = blau, B = rosa und D = grün: c = 1299,0 pm; d = 1742,3 pm – vgl. 2.13(b)). Für die beiden anderen sind auch deren Diagonalen gleich (türkis und lila : a = 1837,1 pm; b = 1161,1 pm – vgl. Abb. 2.12), diese unterscheiden sich jedoch von den anderen Diagonalen.

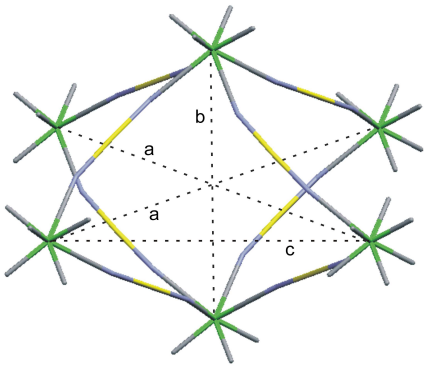
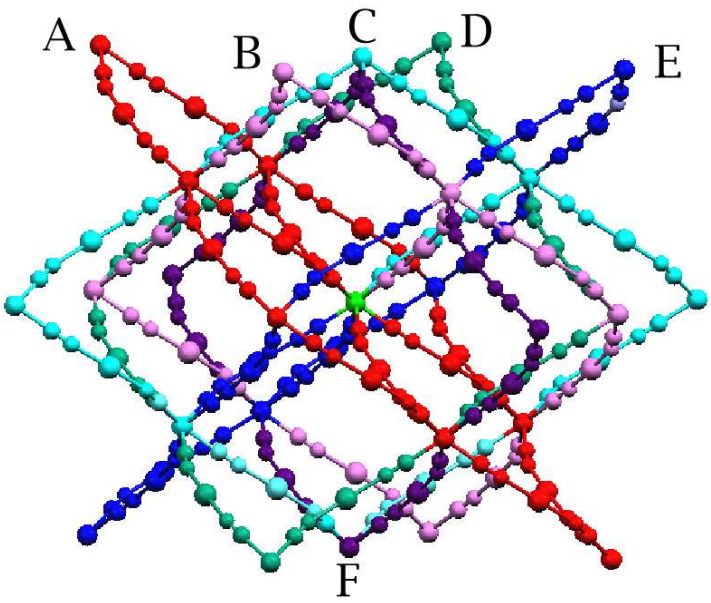
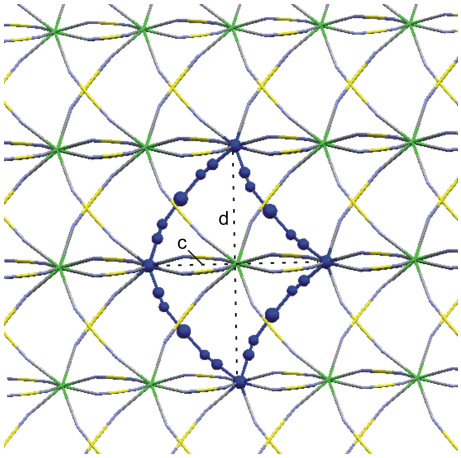


Abb. 2.12: Die kürzesten Mo···Mo-Abstände im dreidimensionalen Gitter. a = 1837,1 pm, b = 1161,1 pm und c = 1299,0 pm. Man beachte, dass sechs Mo-Atome einen Oktaeder aufspannen, dessen äquatoriale „Kanten“ fehlen.

Legt man durch die Zentralatome einer Raumrichtung Ebenen, so verlaufen diese parallel zueinander im Abstand von 870(4) pm. Auch diese Charakteristik ist für alle Raumrichtungen gleich (siehe Abb. 2.13(a)). In der Gesamtbetrachtung ergibt sich ein dreidimensionales, hochsymmetrisches Raumgitter.



(a)



(b)

Abb. 2.13: Auch die Struktur des homoleptischen Mo-Polymers wird aus Vierecken aufgebaut.
(a) Verknüpfung der „Vierecke“ zu Schichten [A = rot, B = rosa, C = türkis, D = grün, E = blau, F = lila].
(b) Blick entlang der Winkelhalbierenden zwischen der a- und c-Achse der Elementarzelle (Kugeldarstellung des Vierecks einer der 4 gleichen Ebenen). Die Diagonalen betragen c = 1299,0 pm und d = 1742,3 pm. Die dazugehörigen Winkel innerhalb des „Vierecke“ betragen 72,36(19)°, 142,85(2)°, 72,36(19)° und 78,98(19)°. In den türkis und lila markierten Schichten sind die Diagonalen 1161,1 pm und 1837,1 pm lang und die Winkel betragen 113,21(18)°, 79,12(19)°, 113,21(18)° und 79,12(19)°.

3 These und Durchführung

Ziel der Arbeit ist es, die Abhängigkeiten der Endprodukte von den eingesetzten homoleptischen Systemen, den jeweiligen Gastverbindungen und von der Art des gewählten Darstellungsweges zu untersuchen. Aufgrund der geringen Erkenntnisse auf dem Gebiet des „crystal engineerings“ wurde versucht, über größere Messreihen ein breites Spektrum von Einflussgrößen zu untersuchen. Dabei wurden fünf verschiedene Cyanometallate als „vorgelegte“ Wirtsgitter sowie 12 organische Verbindungen als potenzielle Gäste in jeder Kombination untersucht.

3.1 Die Wirt-Koordinationsverbindungen

Im vorangegangenen Kapitel wurden drei potenzielle Wirtsgitter vom *super*-Berinerblau-Typ ausgiebig besprochen. Des weiteren wurden die homoleptischen Koordinationspolymere Fe^{2+}, Co^{3+} und Cu^{1+} vom gleichen Typ verwendet. Das Fe^{2+}-Polymer ist in seinem Aufbau analog dem schon beschriebenen Ru-Polymer. Vom homoleptischen Cu-Polymer konnten noch keine Einkristalle erhalten werden. Auf Grund von elementaranalytischen Untersuchungen wird die Zusammensetzung $[(Me_3Sn)_3Cu(CN)_4]$ unterstellt[19]. Die Struktur des Co-Polymers wurde bereits in der Einleitung vorgestellt.

3.2 Die Gäste

Ein bekannter Vertreter für Koordinationsverbindungen ist das 4,4'-Bipyridin. Es ist aufgrund seiner Fähigkeit σ- und π-Bindungen zum Zentralion auszubilden in der Lage, Koordinationsverbindungen mit Metallen fast aller Gruppen des Periodensystems einzugehen. Dabei wirkt diese 2-zähnige Base ausschließlich metallverbrückend und nicht wie andere Vertreter dieser Klasse chelatisierend. So verwundert es nicht weiter, dass das 4,4'-Bipyridin und seine Abkömmlinge ein geeigneter, molekularer Grundbaustein für Supramoleküle sind. Im Arbeitskreis Fischer wurde dieses Bipyridin bereits mit Erfolg eingesetzt[5, 19].

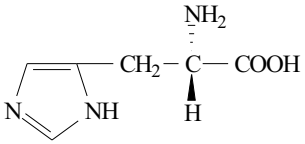
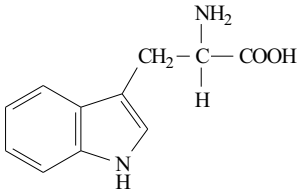
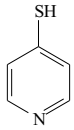
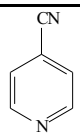
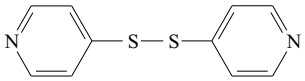
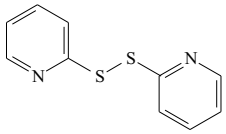
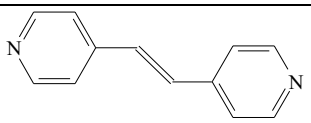
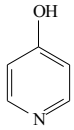
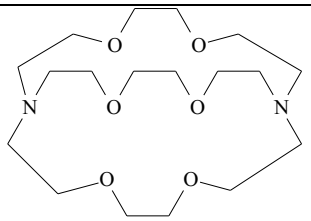
Bei der Auswahl der Gäste wurden folgende Eigenschaften zugrunde gelegt:

- alle Gäste sollten mindestens einen hetero-Aromaten besitzen,
- unterschiedliche Länge des Gesamtmoleküls,
- Einsatz verschieder funktioneller Gruppen.

Da bereits Brimah[20] die Aktivität von Kryptanden in Bezug auf die Ausbildung supramolekularer Koordinationsverbindungen vermutet hatte, wurden auch zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse eingesetzt.

Tab. 3.1: Aufstellung der insgesamt eingesetzten potenziellen Gäste mit deren Abkürzungen, Summen- und Strukturformel (hier nicht geordnet nach Verbindungsklassen - Auswahl der Abkürzungen willkürlich).

Abk.	Name	Summenformel	Strukturformel
A	(-)-N-Methylephedrin	$C_{11}H_{17}NO$	
B	5,6-14,15-Dibenzo-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diaza-bicyclo[8.8.8]hexacosan (Kryptand $[2_B.2_B.2]$)	$C_{26}H_{36}N_2O_6$	
C	Adenosin-5'-diphosphat (Dinatriumsalz)	$C_{10}H_{13}N_5Na_2O_{10}P_2$	

Abk.	Name	Summenformel	Strukturformel
D	(L)-Histidin	$C_6H_9N_3O_2$	
E	Tryptophan	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	
F	4-Mercaptopyridin	C_5H_5NS	
G	4-Pyridinnitril	$C_6H_4N_2$	
M	4,4'-Dithio-dipyridin	$C_{10}H_8N_2S_2$	
N	2,2'-Dithiodipyridin	$C_{10}H_8N_2S_2$	
O	trans-1,2-Di-(-4-pyridyl)ethylen	$C_{12}H_{10}N_2$	
P	4-Pyridinol	C_5H_5NO	
Q	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diaza-bicyclo[8.8.8]hexacosan (Kryptand[2.2.2])	$C_{18}H_{36}N_2O_6$	

3.3 Nomenklatur und Vorgehensweise

Zur besseren Übersicht der Ergebnisse hat sich die folgende Kurzschreibweise bei der Bezeichnung der darzustellenden Polymere bewährt:
Das eingesetzte Metallcyanid wird in der Kurzform durch das Zentralatom des entsprechenden Cyanokomplexes benannt. So wird zum Beispiel für das eingesetzte Kaliumhexacyanocobaltat nur „**Co**“ geschrieben. Die dort als Gast fungierende Verbindung wird durch einen kursiv gehaltenen Buchstaben ***A-Q*** repräsentiert (vgl. Tab. 3.1: A = (-)-N-Methylephedrin). Schließlich wird der eingesetzte Spacer, das Trimethylzinnchlorid, durch die Kurzschreibweise **Sn** symbolisiert. Somit erhält man Kurzformen wie z.B. **Co*A*Sn**.
Aufgrund der Vermutung, dass das zu erwartende Produkt auch eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der zwei Darstellungsschritte zeigen könnte, wurden zwei präparative Vorgehensweisen beschritten. Im ersten Weg wurden die beiden Komponenten (Co, A) gelöst und zusammen 10 Minuten lang gerührt. Zu diesem Gemisch wurde anschließend die Fällungskomponente (Sn) zugegeben und das Produkt filtriert. Die Darstellung erfolgte somit gemäß der Gleichung:

$$\left\{\mathrm{K_x[M(CN)_y] + zG}\right\}_{\mathrm{aq}} + \mathrm{xMe_3SnCl} \rightleftharpoons \left[\mathrm{(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O}\right]\Big\downarrow + \mathrm{xKCl}\ (\mathbf{1})$$

Kurzform: CoASn

Der zweite Weg (Spacer in Lösung mit Gast für 10 Minuten rühren und anschließende Fällung mittels Metallcyanid) wird ebenfalls durch eine Kurzform beschrieben. Diese lautet dann **Sn*A*Co**. Somit stellt die Reihenfolge der Kurzbezeichnungen den Reaktionsweg dar. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet:

$$\left\{\mathrm{xMe_3SnCl + zG}\right\}_{\mathrm{aq}} + \mathrm{K_x[M(CN)_y]} \rightleftharpoons \left[\mathrm{(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O}\right]\Big\downarrow + \mathrm{xKCl}\ (\mathbf{2})$$

Kurzform: SnACo

In den beiden Gleichungen können die einzelnen Variablen (x, y, z, v und w) verschiedene Werte annehmen:

x	=	3, 4
y	=	4, 6, 8
z	=	$\frac{3}{2}$
v	=	0, 1, $\frac{3}{2}$
w	=	0, 2, 3 und > 3
M	=	Co, Cu, Fe, Mo, Pd, und Ru
G	=	Gäste siehe Tabelle 3.1

Da sich Kristalle nicht nur in den eigentlichen Kristallansätzen gebildet haben, sondern gelegentlich auch im Filtrat zu finden waren, wird eine weitere Kurzform eingeführt:

Co*A*SnKr bezeichnet Kristalle aus dem Kristallansatz mit den Komponenten Cyanocobaltat, Gast *A* und Trimethylzinnchlorid (nach der wässrigen Gas-Diffusions-Methode).

Co*A*SnFi bezeichnet Kristalle, die sich in dem Filtrat Co*A*Sn der Bulk-Darstellung gebildet haben.

Sn*A*CoFi bezeichnet somit Kristalle, die sich in dem Filtrat Sn*A*Co gebildet haben.

Die umgekehrte Darstellungsreihenfolge Sn*A*CoKr gibt es nicht (vgl. Abschnitt 1.2, da nur das Trimethylzinnchlorid sublimiert, nicht aber die eingesetzten Cyanometallate. Fehlt die Angabe von „Kr“ bzw. „Fi“ in der Kurzform, dann ist das jeweilige Bulk-Produkt gemeint.

4 Ergebnisse

4.1 Die Produkte der Reihenuntersuchung

Im nachfolgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der im vorherigen Kapitel näher beschriebenen „Reihenuntersuchung“ in tabellarischer Form wiedergegeben. Dazu wurden die Umsetzungen mit einem Cyanometallat und allen Gästen, sowie die dabei entstandenen Produkte und ihre Charkterisierung jeweils in einer Tabelle zusammengefasst. Zusätzlich wurden auch die Verbindungen mit aufgenommen, die durch Kristallisation aus dem Reaktionsfiltrat entstanden. Für die einzelnen Reaktionen bzw. Reaktionswege stehen die bereits eingeführten Kürzel (vgl. Abschnitt 3.3). Der kursiv dargestellte Großbuchstabe symbolisiert den eingesetzten Gast (vgl. Tab. 3.1). Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte jeweils mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Elementaranalyse (CHN), Infrarotspektroskopie (IR) und – wo möglich – durch Einkristalldiffraktometrie (Strukt.-Anal.). Die unten gezeigten Tabellen stellen eine Gesamtübersicht der Reihenuntersuchung dar. In den weiteren Diskussionen werden jedoch nur noch die Verbindungen betrachtet, bei denen die Gäste tatsächlich zu einer neuen Kristallstruktur führten. Da die CHN-Analysen bei manchen Ansätzen auf Mischungen von mehreren Produkten hindeuteten (diese sind in der nachfolgenden Tabelle mit einem mix als Ergebnis gekennzeichnet) wurde auf eine weitere Charakterisierung dieser Produkte verzichtet. Es soll hier nur festgehalten werden, dass diese Ergebnisse im Zuge des screenings erhalten wurden. Ansätze, bei denen kein Produkt dargestellt werden konnte, sind in der Tabelle mit einem * gekennzeichnet. Es gibt Einträgen in der Tabelle, die eine Strukturformel ausweisen obwohl dafür keine Kristallstrukturanalyse möglich war. Für diese Strukturformeln wurden Erkenntnisse von ähnlichen Verbindungen der gleichen Gruppe herangezogen, bei denen die Kristallstrukturanalyse erstellt werden konnte. So wurden zum Beispiel für die Ansätze der Koordinationspolymere FeQSn, SnQFe, FeQSnKr die Ergebnisse von der Kristallstrukturbestimmung von RuQSnKr zu Grunde gelegt. Dies liegt nahe, da die korrespondierenden homoleptischen Verbindungen analoge Strukturen aufweisen. Somit sollten die resultierenden Wirt-Gast-Verbindungen gleiche Strukturen bzw. Zusammensetzungen zeigen. Bei der Angabe der Formeln wurden die am besten mit der CHN-Analyse übereinstimmenden Ergebnisse notiert.

Tab. 4.1: Übersicht der bei der Umsetzung mit $K_3[Co(CN)_6]$, Me_3SnCl und den Gästen (A bis Q) entstandenen Verbindungen.

Ansätze	Ergebnis	Nachweis	siehe Seite
CoASn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnACo	"	IR, XRD, CHN	
CoASnKr	"	XRD	
CoBSn	$[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}$	IR, CHN	43
SnBCo	$\cdot 2\ [C_{26}H_{38}N_2O_6]^{2+} \cdot 12H_2O$	IR, CHN	
CoBSnKr		Strukt.-Anal.	45
CoCSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnCCo	*		
CoCSnKr	mix		
CoDSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnDCo	"	IR, XRD, CHN	
CoDSnKr	"	XRD, CHN	
CoESn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnECo	"	IR, XRD, CHN	
CoESnKr	"	XRD, CHN	
CoFSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnFCo	"	IR, XRD, CHN	
CoFSnKr	mix		
CoFSnFi	mix		
CoGSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnGCo	"	IR, XRD, CHN	
CoGSnKr	mix		
CoGSnFi	$K_3[Co(CN)_6]$	CHN	154
CoMSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6\ (C_{10}C_8N_2S_2)\cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
SnMCo	"	IR, XRD, CHN	
CoMSnKr	mix		
CoNSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}C_8N_2S_2)]$	IR, XRD, CHN	
SnNCo	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{5}{2}(C_{10}C_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
CoNSnKr	mix		
CoOSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}C_{10}N_2)]$	IR, XRD, CHN	
SnOCo	"	IR, XRD, CHN	
CoOSnKr	$\{\ [(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)]^+_\infty\ [Co(CN)_6]^{3-}[(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)_2H]^{2+} \cdot 2\ C_{12}H_{10}N_2 \cdot 10\ H_2O\ \}$	Strukt.-Anal.	76
CoPSn	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$	IR, XRD, CHN	
SnPCo	"	IR, XRD, CHN	
CoPSnKr	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot 2(C_5H_5NO) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
CoPSnFi	"	IR, XRD, CHN	154
SnPCoFi	"	IR, XRD, CHN	"
CoQSn	*		
SnQCo	*		
CoQSnKr	mix		

* kein Feststoff isolierbar
mix Produktmischung

Tab. 4.2: Übersicht der bei der Umsetzung mit $K_4[Fe(CN)_6]$, Me_3SnCl und den Gästen (A bis Q) entstandenen Verbindungen.

Ansätze	Ergebnis	Nachweis	siehe Seite
FeASn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	IR, XRD, CHN	
SnAFe	"	IR, XRD, CHN	
FeASnKr	"	Strukt.-Anal.	
FeBSn	mix		
SnBFe	mix		
FeBSnKr	mix		
FeCSn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	IR, CHN	
SnCFe	"	IR, CHN	
FeCSnKr	"	Strukt.-Anal.	
FeDSn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	IR, CHN	
SnDFe	"	IR, CHN	
FeDSnKr	"	Strukt.-Anal.	
FeESn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	IR, XRD, CHN	
SnEFe	"	IR, XRD, CHN	
FeESnKr	"	Strukt.-Anal.	
FeFSn	mix		
SnFFe	mix		
FeFSnKr	mix		
FeGSn	mix		
SnGFe	mix		
FeGSnKr	mix		
FeMSn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot H_2O]$	IR, XRD, CHN	
SnMFe	"	IR, XRD, CHN	
FeMSnKr	"	IR, CHN	
FeNSn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
SnNFe	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
FeNSnKr	$*$		
FeOSn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{12}H_{10}N_2)]$	IR, CHN	
SnOFe	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}H_{10}N_2) \cdot H_2O]$	IR, CHN	
FeOSnKr	mix		
FePSn	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6\ 4H_2O]$	IR, CHN	
SnPFe	"	IR, CHN	
FePSnKr	"	IR, CHN	
FeQSn	mix		
SnQFe	mix		
FeQSnKr	$\{[(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6\ H_2O]^-[C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+\}$	IR, CHN	

$*$ kein Feststoff isolierbar
mix Produktmischung

Tab. 4.3: Übersicht der bei der Umsetzung mit $K_4[Mo(CN)_8]$, Me_3SnCl und den Gästen (A bis Q) entstandenen Verbindungen.

Ansätze	Ergebnis	Nachweis	siehe Seite
Mo*A*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*A*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*A*SnKr	"	IR, XRD, CHN	
Mo*B*Sn	mix		
Sn*B*Mo	mix		
Mo*B*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot (C_{26}H_{36}N_2O_6) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
Mo*C*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*C*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*C*SnKr	"	XRD	
Mo*D*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*D*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*D*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	XRD	
Mo*E*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*E*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*E*SnKr	"	XRD	
Mo*F*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*F*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*F*SnKr	"	Strukt.-Anal.	
Mo*G*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD	
Sn*G*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*G*SnKr	"	Strukt.-Anal.	25
Mo*M*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{1}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
Sn*M*Mo	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
Mo*M*SnKr	*		
Mo*N*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{1}{2}(C_{10}H_8N_2S_2)]$	IR, XRD, CHN	
Sn*N*Mo	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$	IR, XRD, CHN	
Mo*N*SnKr	*		
Mo*O*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{1}{2}(C_{12}H_{10}N_2) \cdot 2H_2O]$	CHN	67
Sn*O*Mo	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot (C_{12}H_{10}N_2) \cdot 2H_2O]$	CHN, XRD	"
Mo*O*SnKr	"	Strukt.-Anal.	68
Mo*P*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*P*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*P*SnKr	"	IR, XRD, CHN	
Mo*Q*Sn	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	IR, XRD, CHN	
Sn*Q*Mo	"	IR, XRD, CHN	
Mo*Q*SnKr	"	IR, XRD, CHN	

$*$ kein Feststoff isolierbar
mix Produktmischung

Tab. 4.4: Übersicht der bei der Umsetzung mit $K_3[Cu(CN)_4]$, Me_3SnCl und den Gästen (A bis Q) entstandenen Verbindungen.

Ansätze	Ergebnis	Nachweis	siehe Seite
Cu*A*Sn	*		
Sn*A*Cu	*		
Cu*A*SnKr	*		
Cu*B*Sn	△		
Sn*B*Cu	△		
Cu*B*SnKr	△		
Cu*C*Sn	*		
Sn*C*Cu	*		
Cu*C*SnKr	*		
Cu*D*Sn	*		
Sn*D*Cu	*		
Cu*D*SnKr	*		
Cu*E*Sn	mix		
Sn*E*Cu	mix		
Cu*E*SnKr	mix		
Cu*F*Sn	mix		
Sn*F*Cu	mix		
Cu*F*SnKr	mix		
Cu*G*Sn	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (C_6H_4N_2)]$	IR, XRD, CHN	109
Sn*G*Cu	″	IR, XRD, CHN	″
Cu*G*SnKr	″	Strukt.-Anal.	110
Cu*G*SnFi	$[Cu(CN)(C_6H_4N_2)]$	Strukt.-Anal.	154
Cu*M*Sn	mix		
Sn*M*Cu	mix		
Cu*M*SnKr	mix		
Cu*N*Sn	mix		
Sn*N*Cu	mix		
Cu*N*SnKr	mix		
Cu*O*Sn	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{3}{2}\ C_{12}H_{10}N_2]$	CHN	
Sn*O*Cu	″	CHN	
Cu*O*SnKr	*		
Cu*P*Sn	*		
Sn*P*Cu	*		
Cu*P*SnKr	*		
Cu*Q*Sn	mix		
Sn*Q*Cu	mix		
Cu*Q*SnKr	mix		

∗ kein Feststoff isolierbar
△ Die erhaltenen Produkte wurden zu weiteren kristallographischen Untersuchungen Herrn Prof. Abdul Brimah überlassen
mix Produktmischung

Tab. 4.5: Übersicht der bei der Umsetzung mit $K_4[Ru(CN)_6]$, Me_3SnCl und den Gästen (*A* bis *Q*) entstandenen Verbindungen.

Ansätze	Ergebnis	Nachweis	siehe Seite
Ru*A*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	IR, XRD, CHN	
Sn*A*Ru	"	IR, XRD	
Ru*A*SnKr	mix		
Ru*B*Sn	-		
Sn*B*Ru	-		
Ru*B*SnKr	mix		
Ru*C*Sn	-		
Sn*C*Ru	-		
Ru*C*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	Strukt.-Anal.	
Ru*D*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	XRD, CHN	
Sn*D*Ru	"	XRD, CHN	
Ru*D*SnKr	"	XRD	
Ru*E*Sn	-		
Sn*E*Ru	-		
Ru*E*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	Strukt.-Anal.	
Ru*F*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot (C_5H_5NS)]$	CHN	83
Sn*F*Ru	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot (C_5H_5NS)]$	CHN	"
Ru*F*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot$ $0{,}8\ C_{10}H_8N_2S \cdot 0{,}2\ C_{10}H_8N_2S_2]$	Strukt.-Anal.	85
Ru*F*SnFi	$[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot (C_5H_5NS)]^-$ $[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$	Strukt.-Anal.	95 u. 154
Sn*F*RuFi	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot$ $0{,}2\ C_{10}H_8N_2S \cdot 0{,}8\ C_{10}H_8N_2S_2]$	XRD, IR	83 u. 154
Ru*G*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot (C_6H_4N_2)]$	XRD, CHN	61
Sn*G*Ru	"	XRD, CHN	"
Ru*G*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot (C_6H_4N_2)]$	Strukt.-Anal.	62
Ru*M*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot (C_{10}H_8N_2S_2)]$	IR, CHN	
Sn*M*Ru	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}\ (C_{10}H_8N_2S_2)]$	IR, XRD, CHN	
Ru*M*SnKr	$*$		
Ru*N*Sn	$*$		
Sn*N*Ru	$*$		
Ru*N*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	Strukt.-Anal.	18
Ru*O*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}\ C_{12}H_{10}N_2]$	IR, XRD, CHN	
Sn*O*Ru	"	IR, XRD, CHN	
Ru*O*SnKr	mix		
Ru*P*Sn	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	IR, XRD, CHN	
Sn*P*Ru	"	IR, XRD, CHN	
Ru*P*SnKr	"	Strukt.-Anal.	
Ru*Q*Sn	$\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot H_2O]^-[C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+\}$	IR, CHN	52
Sn*Q*Ru	"	IR, CHN	"
Ru*Q*SnKr	"	Strukt.-Anal.	52

$*$ kein Feststoff isolierbar
mix: Produktmischung
- Aufgrund der Ergebnisse aus den Kristallansätzen (Bildung des homoleptischen Koordinationspolymers) wurden diese Co-Fällungsreaktionen nicht durchgeführt

Anhand der Reihenuntersuchung kann festgestellt werden, dass es prinzipiell zu drei „Produkten“ mit Untergruppen kommt:

Typ I. Der Gast und das vorgegebene (homoleptische) Wirtsgitter reagieren in keiner Weise. Dies erkennt man daran, dass im entstehenden Kristall bzw. Bulk keine Veränderung gegenüber dem potenziellen Wirtsgitter festzustellen ist. Auch wird der Gast nicht in das bestehende Gitter eingelagert. Daraus folgt, dass mit dieser Kombination keine neuen Verbindungen entstehen.

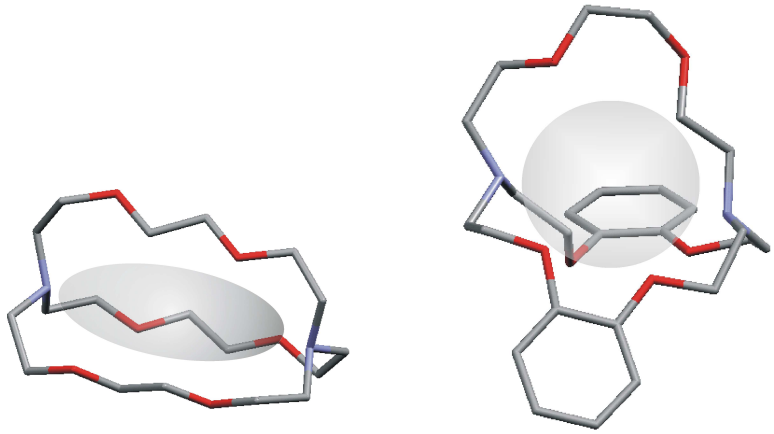
Typ II. Die als Gast eingesetzte Komponente lagert sich in bestehende Hohlräume der Wirtsverbindung ein (Wirt-Gast-Verbindung). Dies kann bedeuten, dass das Wirtsgitter tatsächlich unverändert bleibt (wenn der Gast aufgrund seiner geringen Größe in diese Hohlräume passt), oder dass das Wirtsgitter in seiner räumlichen Struktur verändert wird. Hierbei werden die Winkel der Bindungen so verändert, dass Hohlräume entstehen, in die der Gast hinein passt. Es gibt aber auch den Fall, dass der Gast Teile der Gitterstruktur des Wirtes „sprengt“ damit er in die dann entstehenden Lücken passt. Dies führt z.B. dazu, dass die dreidimensionale Wirtsgitterstruktur zu einer Schichtstruktur umgewandelt wird.

Typ III. Der verwendete Gast wird zu einem Strukturbestandteil des „neu“ entstehenden Gesamtgitters (heteroleptische Verbindung). Die bei diesem Produkt eingesetzten Wirtsverbindungen lagen schon als Schichtstruktur vor, wodurch auch die Kristalle der Gesamtverbindung wieder eine Schichtstruktur aufwiesen. Es bilden sich jedoch auch Raumstrukturen, bei denen der Gast sowohl integraler Bestandteil des neu entstandenen Gitters, als auch in die neu entstandenen Hohlräume eingelagert ist (vgl. Abb. 4.20)[5].

4.2 Wirt-Gast-Verbindungen

4.2.1 Metallorganische Koordinationspolymere mit kationischen Kryptand-Gästen

Die bei der Reihenuntersuchung als Gast eingesetzten Kryptanden (Kryptand [2.2.2] und Kryptand [2_B.2_B.2] - siehe Abb. 4.1) sind bicyclische Aminopolyether, die in der Lage sind, Kationen zu komplexieren. Aufgrund von Ion-Dipol-Wechselwirkungen bilden sich starke Komplexe aus; diese nennt man Kryptate[1]. Kryptanden werden unter anderem zur Trennung von Kationengemischen und zur selektiven Extraktion bestimmter Elemente aus Salzlösungen eingesetzt. Zur Benennung der Kryptanden hat sich eine eigene Nomenklatur durchgesetzt. Diese wird im Folgenden erläutert, um die nachfolgend weiter verwendete Kurzbezeichnung zu erklären.



(a) Kryptand [2.2.2][21]
Gast B

(b) Kryptand [2_B.2_B.2][22]
Gast Q

Abb. 4.1: Die verwendeten Kryptanden

Nach der Familienbezeichnung „Kryptand“ wird die Anzahl der Donoratome in jeder Brücke in eckigen Klammern und durch Punkte getrennt aufgeführt (bei bicyclischen Systemen liegen drei dieser Brücken vor). Tiefgestellt werden die Abkürzungen der Substituenten geschrieben (im Fall von Gast B steht das tiefgestellte $_B$ für die Benzo-Gruppe). Diese Kurzbezeichnung ist nur mit einer Strukturformel eindeutig. Ihr Vorzug

[1]Bei der Betrachtung von ungebundenen, bicyclischen Aminopolyethern spricht man von **Kryptanden** während die Bezeichnung **Kryptat** bei Verbindungen verwendet wird, in denen ein Kryptand ein Kation umschließt und damit komplexiert

zeigt sich allerdings beim Vergleich mit dem IUPAC-Namen. Dieser IUPAC-Name lautet zum Beispiel für Kryptand $[2_B.2_B.2]$: 5,6-14,15-Dibenzo-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diaza-bicyclo[8.8.8]hexacosan. Daher wird nachfolgend der Übersichtlichkeit wegen die Kurzform verwendet.

Aus früheren Untersuchungen weiss man, dass bevorzugt kationische Gäste wie $[CoCp_2]^{+}$[23], $[FeCp_2]^{+}$, Et_4N^{+}[24] etc. in die polymeren Berlinerblau-Wirstsgitter eingelagert werden können. Die Neigung der Kryptanden, mit Kationen vor allem der Alkali- und Erdalkalimetalle kationische Komplexionen zu bilden, macht diese so interessant. Es stellte sich hier die Frage, ob auch Kationen mit großen räumlichen Ausmaßen wie zum Beispiel das Kalium-Kryptat **Kryptat [2.2.2] · K** in das *super*-Berlinerblau-Wirstsgitter eingelagert werden können. Versuche von Brimah mit den beiden auch hier eingesetzten Kryptanden an Cu(I)-Polymeren liessen eine gewisse Weselwirkung zwischen diesen vermuten.

4.2.1.1 Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr

Die mit dem eingesetzten Gast B (Kryptand $[2_B.2_B.2]$) als Bulk erhaltenen Verbindungen Co*B*Sn und Sn*B*Co wurden an der Luft getrocknet. Anschließend wurden IR-Spektren, Röntgenpulverdiffraktogramme und Elementaranalysen angefertigt. Die Ergebnisse der Elementaranalysen war für alle drei Verbindungen (Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr) unterschiedlich. Dagegen sind die charakteristischen Schwingungsbanden des Kryptanden $[2_B.2_B.2]$ in allen drei IR-Spektren zu finden (vgl. Abb. 4.2). Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme. Für das Pulverdiffraktogramm von Co*B*SnKr (in Bild als **gemessen** bezeichnet) wurden Einkristalle dieser Verbingung pulverisiert, auf einen Siliciumeinkristallträger gebracht und vermessen (die aus der Kristallstrukturbestimmung von Co*B*SnKr erhaltenen Daten dienten als Grundlage für die Berechnung des mit Co*B*SnKr **simuliert** bezeichnete Diffraktogramms). Das gemessene Diffraktogramm wies erstaunlicherweise eher auf eine amorphe Struktur hin. Daher scheint diese Verbindung extrem empfindlich gegenüber Wasserverlusten zu sein, weshalb die Trocknung an Luft vermutlich schon zur Zerstörung des Kristallgitters führte.

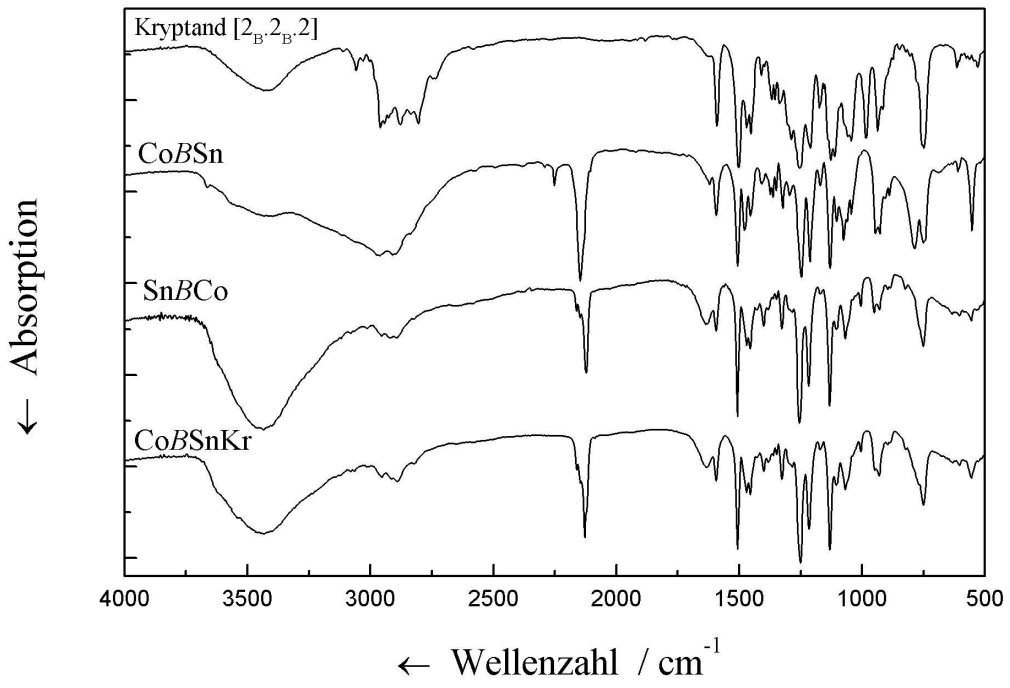


Abb. 4.2: IR-Spektren der Verbindungen Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr im Vergleich mit dem Spektrum des Gastes *B*.

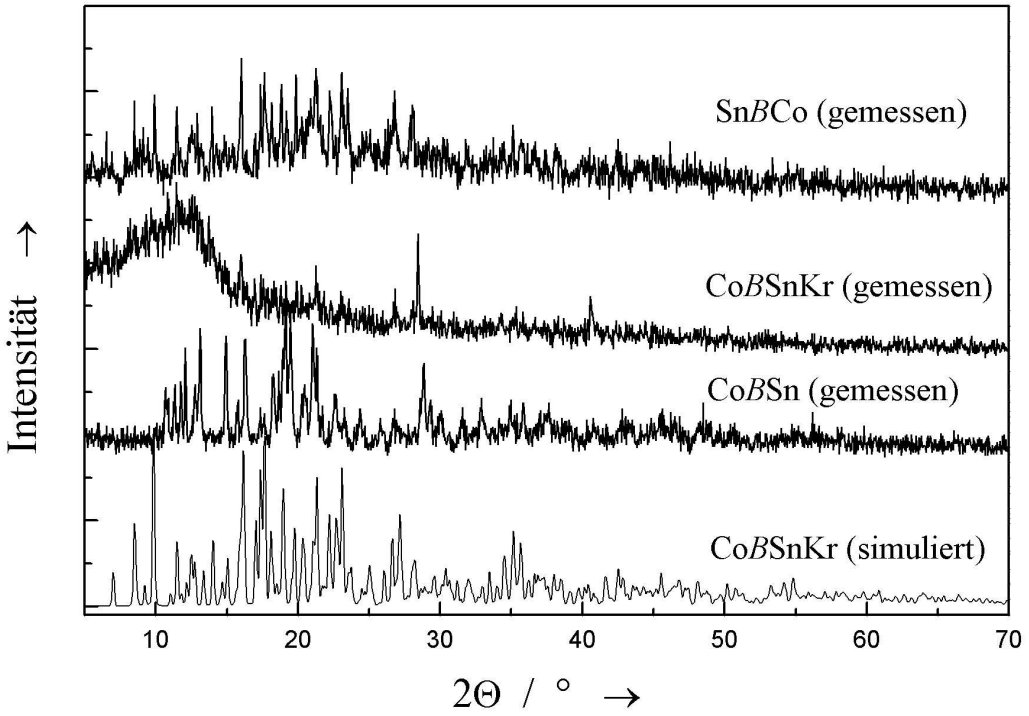


Abb. 4.3: Darstellung der experimentell ermittelten Röntgenpulverdiffraktogramme von Co*B*Sn, Sn*B*Co und Co*B*SnKr sowie des aus Kristalldaten berechneten Diffraktogramms von Co*B*SnKr (simuliert).

4.2.1.2 Co*B*SnKr $[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}2[C_{26}H_{38}N_2O_6]^{2+} \cdot 12H_2O$

Nach ca. zwei Wochen bildeten sich farblose, quaderförmige Kristalle, die zur Strukturbestimmung geeignet waren. In Abbildung 4.4 ist die asymmetrische Einheit der Verbindung dargestellt. Erwartungsgemäß hat sich eine Wirt-Gast-Verbindung mit einem kationischen Gast gebildet. Erstaunlicher Weise wird das Kation jedoch nicht durch das erwartete Kalium-Kryptat, sondern durch den zweifach protonierten Gast *B* dargestellt. Es hat sich durch Protonierung der beiden Stickstoffatome (N1, N2) ein bicyclisches Ammonium-Ion gebildet, in dessen Hohlraum sich ein Wassermolekül (H121, O12, H122) eingelagert hat. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unterschiedlich koordi-

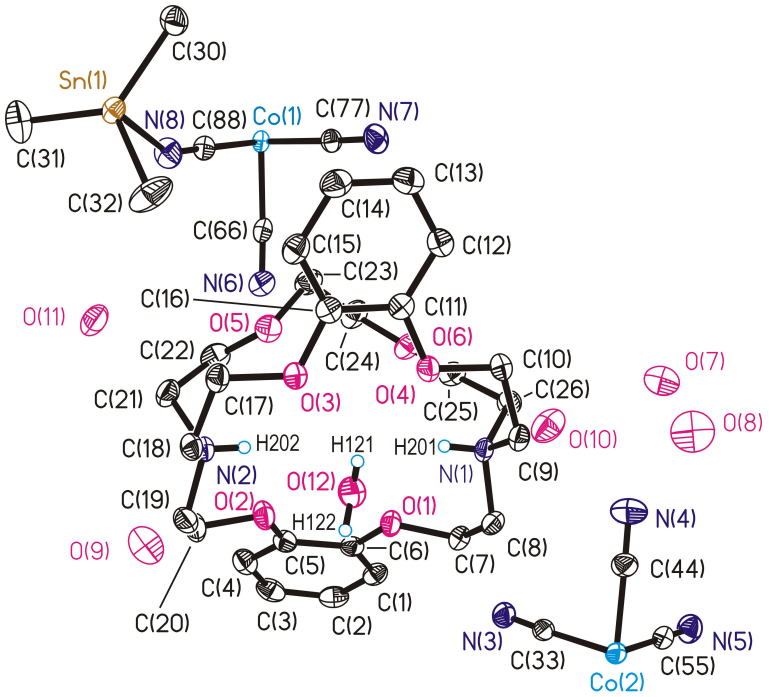
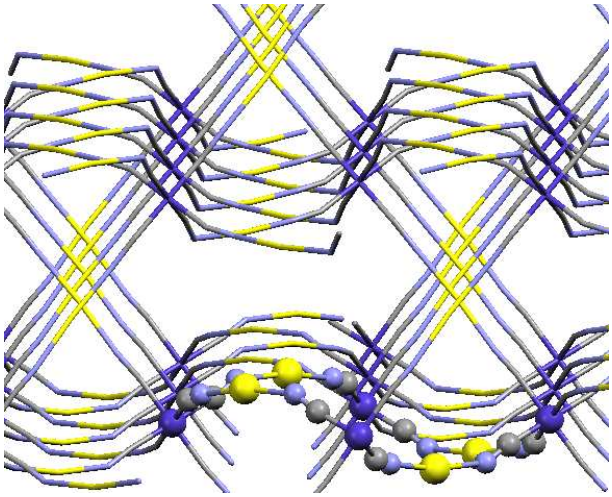


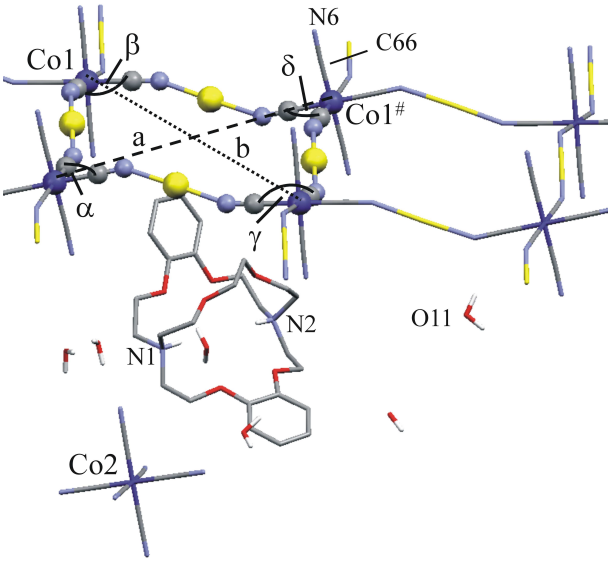
Abb. 4.4: Darstellung der asymmetrischen Einheit von Co*B*SnKr, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswarscheinlichkeit.

nierte Co-Atome, die kristallographisch unterscheidbar sind. Das Co1-Atom ist sechsfach von Cyano-Gruppen koordiniert. Zwei von diesen Gruppen sind terminal. Die anderen vier Cyano-Gruppen sind weiter über Trimethylzinn-Gruppen gebunden welche trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Das Co2-Atom ist ebenfalls sechsfach koordiniert, wobei dieses ausschließlich terminale Cyano-Gruppen besitzt. Die zum Vergleich betrachtete homoleptische Verbindung $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$ bildet ein dreidimensionales Gitter aus. Dieses Gitter ist in Bild 4.5(a) dargestellt. Entfernt man formal ein $(Me_3Sn)^+$ -Fragment

aus dem homoleptischen Polymer $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$, dann fehlt eine räumliche Verknüpfungsstelle, und das dreidimensionale Gitter geht nun in eine negativ geladene zweidimensionale Schicht über, wie es hier in Co*B*SnKr zu finden ist (vergleiche Abb. 4.5(b)). Die Schicht in Co*B*SnKr besteht aus $[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]$ -Einheiten, die zu Rauten ver-



(a) $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$



(b) Co*B*SnKr

Abb. 4.5: Strukturvergleich der homoleptischen Co- und Wirt-Gast-Verbindung (Atome der strukturbildende Rauten sind in Kugelform hervorgehoben).

knüpft sind. Die Seiten der Rauten sind aus CN-Sn-NC-Ketten aufgebaut und die Ecken von Co-Atomen besetzt. Jedes Co-Atom trägt zwei terminale CN-Gruppen, die senk-

recht zur Netzebene stehen. Die Rauten, welche die Schichten aufbauen, sind gegnüber den analogen Rauten der homoleptischen Verbindung größer und aufgeweitet. Dies belegen die Werte für die Diagonalen a = 1325,6 pm und b = 1608,2 pm (vgl. Abb. 4.5). Im Vergleich dazu ist deren Länge im homoleptischen Co-Polymer nur a = 1294,1 pm und b = 1466,4 pm. In Tabelle 4.6 ist eine Gegenüberstellung der Winkel und Abstände der schichtbildenden Rauten im homoleptischen Polymer und der Wirt-Gast-Verbindung dargestellt.

Tab. 4.6: Vergleich der Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$ und Co*B*SnKr (Benennungen siehe Abb. 4.5).

Verbindung	Winkel [°]	Seitenlänge [pm]	Diagonalen [pm]
Co*B*SnKr	α, δ= 89,54(11) β, γ = 90,46(11)	Co1-Co1$^{\#}$ 1042,05(3)	a = 1325,62(4) b = 1608,18(5)
Co-Polymer	α, δ = 89,2(5) β, γ = 90,8(5)	Co1-Co1$^{\#}$ 977,9	a = 1294,1 b = 1466,4

Der zweifach am Brücken-Stickstoff protonierte Kryptand $[2_B.2_B.2]$ sitzt mit einer seiner Benzogruppen direkt über der Masche der Polymerschicht, so dass es zur Ausbildung von H-Brücken zwischen dem Kryptanden $[2_B.2_B.2]$ und der Polymerschicht kommt (vergleiche Abb. 4.6).

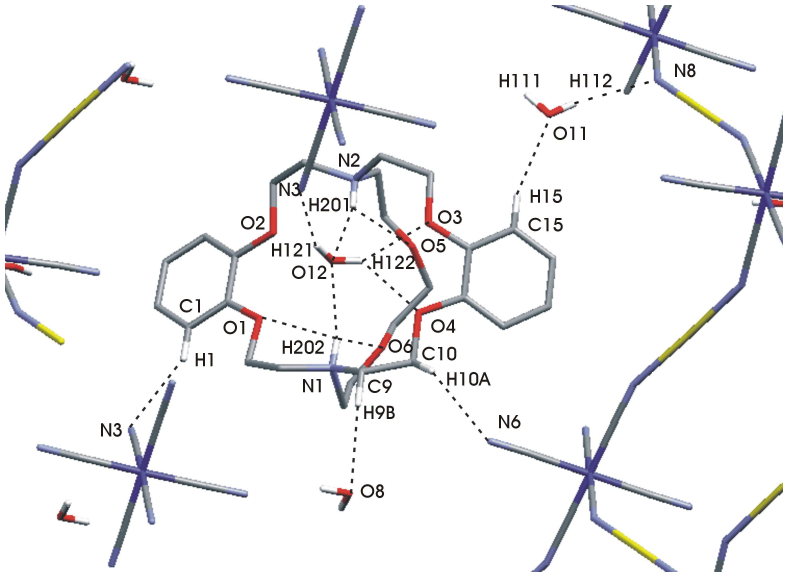
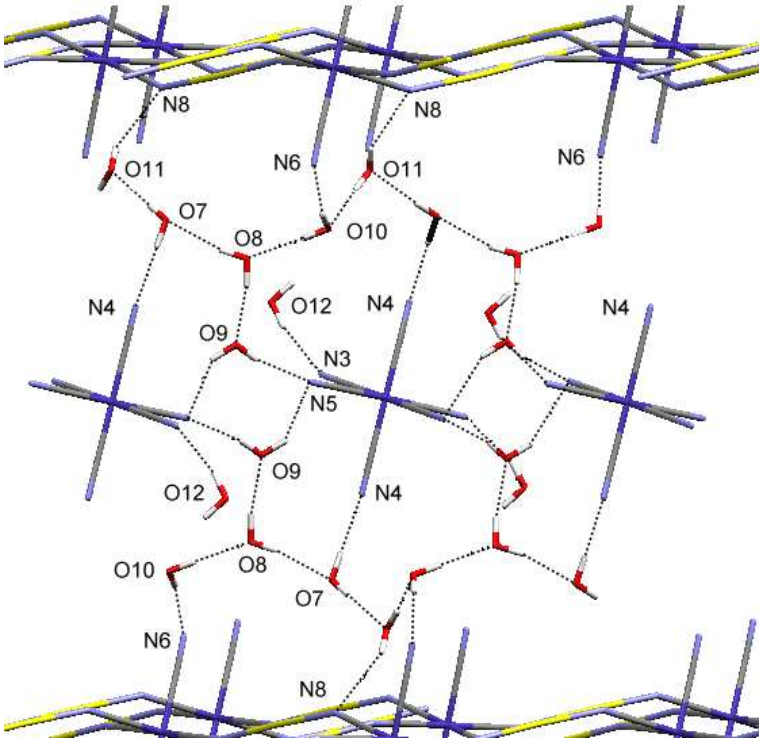
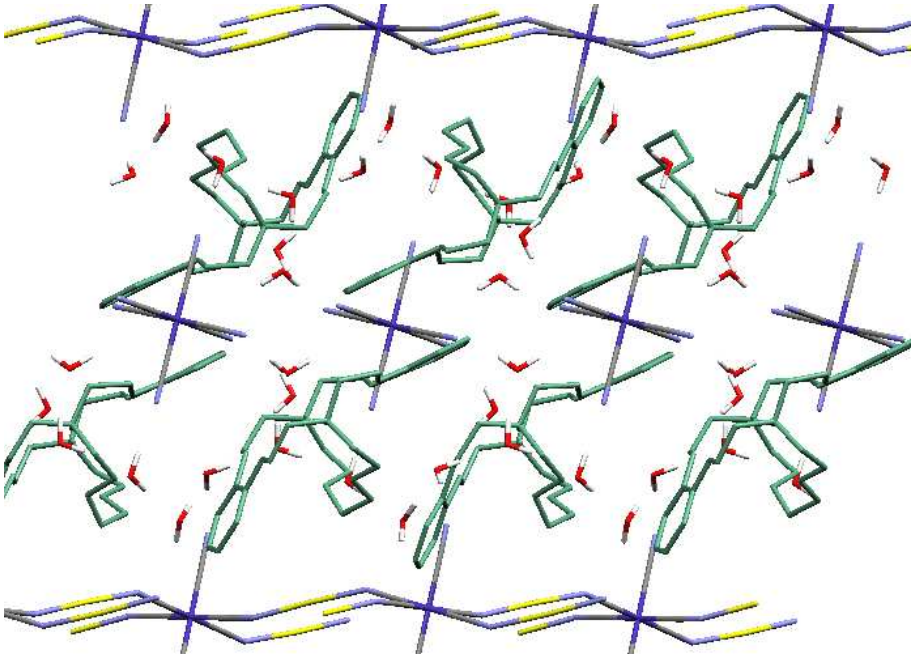


Abb. 4.6: H-Brücken zwischen Kryptand $[2_B.2_B.2]$ und der polymeren Schicht in Co*B*SnKr

Jeder Raute können zwei Kryptand[$2_B.2_B.2$]-Moleküle zugeordnet werden; eines auf der Vorderseite und eines auf der Rückseite der polymeren Schicht. In der Mitte zwischen zwei Polymer- und zwei Kryptandschichten liegen „freie“ Hexacyanocobaltat-Ionen. Letztendlich strukturbestimmend sind aber die 12 Wassermoleküle (siehe Abb. 4.7(a)). Sie verknüpfen die Polymerschichten untereinander. Bei der nachfolgenden Beschreibung werden zur Vereinfachung nur die Sauerstoffatome zur Bezeichnung der entsprechenden Wassermoleküle genannt. Sechs dieser H_2O-Moleküle (O7, O7', O9, O9', O12, O12') umgeben als Hydrat-Wasser das $[Co(CN)_6]^{3-}$ -„Gastanion“ . Daneben befinden sich weitere sechs Wassermoleküle (O8, O8', O10, O10', O11, O11') zwischen den Polymerschichten. Die kürzeste Verbindung zweier Polymerschichten besteht aus sechs Wasserstoffbrücken vom N8-Atom der ersten Polymerschicht über die Wassermoleküle O11 und O7 zum N4-Atom des Hexacyanocobaltat-Ions. Vom N4'-Atom des gleichen Ions über die Wasser O7'- und O11'-Atome an das N8'-Atom der zweiten Polymerschicht. Neben dieser besteht eine weitere Verknüpfung der beiden Polymerschichten über das N6-Atom der ersten Polymerschicht zu den Wassern O10, O8 und O9 und damit zum N5-Atom des Hexacyanocobaltat-Ions. Von diesem N5-Atom erfolgt die Verbrückung über die Wasser O9', O8' und O10' zum N6'-Atom der zweiten Polymerschicht. Untereinander werden diese beiden Verknüpfungspfade durch die beiden Wasserstoffbrücken der Wasser O11 und O10 sowie O7 und O8 koordiniert. Dies gilt analog für die symmetrisch an der zweiten Polymerschicht befindlichen Wassermoleküle O11', O10', O7' und O8'. Die Fixierung der Hexacyanocobaltat-Ionen erfolgt ebenfalls über Wasserstoffbrücken. Hierbei ist das Wasser O9 beteiligt. Auch der Kryptand [$2_B.2_B.2$] wird über Wasserstoffbrücken an die Polymerschicht fixiert. Dabei gibt es eine direkte Wasserstoffbrücke zwischen dem H10A-Atom des Kryptanden und dem N6-Atom der terminalen Cyano-Gruppe der Poylmerschicht, sowei eine indirekte Wasserstoffbrücke über das H15-Atom des Kryptanden zum O11 an das N8-Atom der gebundenen Cyano-Gruppe der gleichen Polymerschicht. Auch zwischen den Hexacyanocobaltat-Ionen und den Kryptanden bestehen direkte und indirekte Wasserstoffbrücken (siehe Abb. 4.7 und Tab. 4.7). Damit ist klar, dass die Kristallstruktur als solche maßgeblich durch die verbrückenden Wassermoleküle stabilisiert wird. Dies erklärt auch die Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber Wasserverlusten. Eine Trocknung der Verbindung kommt damit tatsächlich einer Zersetzung gleich, wie dies im vorhergehenden Abschnitt vermutet wurde.



(a)



(b)

Abb. 4.7: $[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}2[C_{26}H_{38}N_2O_6]^{2+} \cdot 12H_2O$ (a) zeigt die Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerschichten. Der Übersichtlichkeit wegen sind die protonierten Kryptand $[2_B.2_B.2]$ Gäste weggelassen worden. (b) Analoge Darstellung zu (a) hier nun mit den Kryptand $[2_B.2_B.2]$-Molekülen

Die Abstände der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 4.7 angegeben.

Tab. 4.7: Liste der Wasserstoffbrücken [pm] in Co*B*SnKr (vgl. Abb. 4.6 und Abb. 4.7).

Donor-H-Aceptor	H-A	D-A	Donor-H-Aceptor	H-A	D-A
O7-H71 · · ·O11	197(3)	280,5			
O7-H72 · · ·N4	202(2)	285,2(4)			
O8-H81 · · ·O9	187,9(17)	270,7(5)	N2 -H201 · · ·O5	250(3)	279,8(3)
O8-H82 · · ·O7	197(2)	277,6(4)	N2 -H201 · · ·O12	229(3)	295,8(3)
O9-H91 · · ·N5	276(2)		N1 -H202 · · ·O1	255(3)	286,1(3)
O9-H92 · · ·N5	196(4)	279,8(4)	N1 -H202 · · ·O6	235(3)	271,5(3)
O10-H101 · · ·O8	190(3)	271,9(5)	N1 -H202 · · ·O12	239(3)	306,0(3)
O10-H102 · · ·N6	206(7)	286,5(5)			
O11-H111 · · ·O10	191(4)	274,0(5)			
O11-H112 · · ·N8	248(4)	324,7(5)	C1 -H1 · · ·N3	250,53	334,8(4)
O12-H121 · · ·N3	222(3)	300,9(4)	C9 -H9B · · ·O8	256,49	353,1(5)
O12-H122 · · ·O3	222(3)	292,0(3)	C10-10A · · ·N6	260,72	327,1(4)
O12-H122 · · ·O4	221(3)	287,4(3)	C15-H15 · · ·O11	248,10	340,5(4)

Zusätzlich zur vorausgegangenen Betrachtung der Kristallstruktur ist die Beobachtung der Modifikation des eingesetzten Kryptanden $[2_B.2_B.2]$ interessant. Durch die Protonierung des Gastes muss korrekterweise von einem Kaptapinand gesprochen werden, da es sich nunmehr um ein macrocyclisches Ammoniumion handelt. Im kristallinen Zustand liegt der Kryptand $[2_B.2_B.2]$[22] in der endo-endo-Konformation[1] vor. Wie in Abb. 4.4 zu sehen ist, hat sich daran auch bei dem Kaptapinand nichts geändert. Betrachtet man dagegen die Lage der Phenylringe bezüglich der Ether-Brücke, so steht einer davon im Kryptanden $[2_B.2_B.2]$ cis und der andere trans (vgl. Abb. 4.1(b) auf Seite 42), während sie im Kaptapinand beide cis zur Brücke stehen (vgl. Abb. 4.7(b)).

Beim Vergleich der vorliegenden Verbindung mit anderen *super*-Berlinerblau-Koordinationspolymeren sind keine Auffälligkeiten festzustellen. Die Bindungslängen und Winkel in der Co-Polymerschicht liegen durchaus im typischen Bereich. In Tabelle 4.8 sind einige ausgewählte Abstände und Winkel im direkten Vergleich mit den Werten vom homoleptischen Co-Polymer zusammengestellt.

[1]Die Bezeichnungen endo und exo beziehen sich bei Kryptanden auf die Stellung der freien Elektronenpaare an den Brückenkopf-N-Atomen[25]. Danach bedeutet eine endo-endo Konformation, dass sich die beiden freien Elektronenpaare innerhalb des Kryptanden-Hohlraums befinden (Vergleich Abb. 4.15).

Tab. 4.8: Einige ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Co*B*SnKr im Vergleich zum homoleptischen Co-Polymer.

Atome	Co*B*SnKr Bindungslängen [pm]	Atome	Co-Polymer Bindungslängen [pm]
N7-Sn1	229,7(2)	N1-Sn1	229,8(11)
N8-Sn1	235,4(2)	N2-Sn1	237,1(12)
C33-N3	115,9(4)	C1-N1	116,1(12)
C66-N6	113,9(4)	C2-N2	115,4(13)
C77-N7	114,6(3)	C3-N3	115,4(13)
Co1-C88	187,2(3)	C1-Co	185,7(10)
Co2-C55	189,1(3)	N3-Sn1	234,5(11)
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N7-Sn1-N8	177,48(9)	N1-Sn2-N1'	180,0(2)
C77-N7-Sn1	160,1(2)	N2-Sn1-N3	173,8(4)
C88-N8-Sn1	151,4(2)	C1-N1-Sn2	175,8(10)
N6-C66-Co1	177,5(3)	C2-N2-Sn1	156,1(10)
N5-C55-Co2	178,8(3)	C3-N3-Sn1	149,7(10)

4.2.1.3 RuQSn, SnQRu und RuQSnKr

Der hier eingesetzte Gast Q ist der Kryptand [2.2.2]. Ein Vergleich der durch Co-Fällung erhaltenen Bulk-Verbindungen RuQSn und SnQRu mit der nach der wässrigen Gas-Diffusions-Methode erhaltenen, kristallinen Verbindung RuQSnKr hinsichtlich ihrer Strukturen war mittels XRD nicht möglich, da die erhaltenen Bulkmaterialien röntgenarmorph sind (vgl. Abb. 4.8). Somit blieb nur der Vergleich der dem Gast zugeordneten

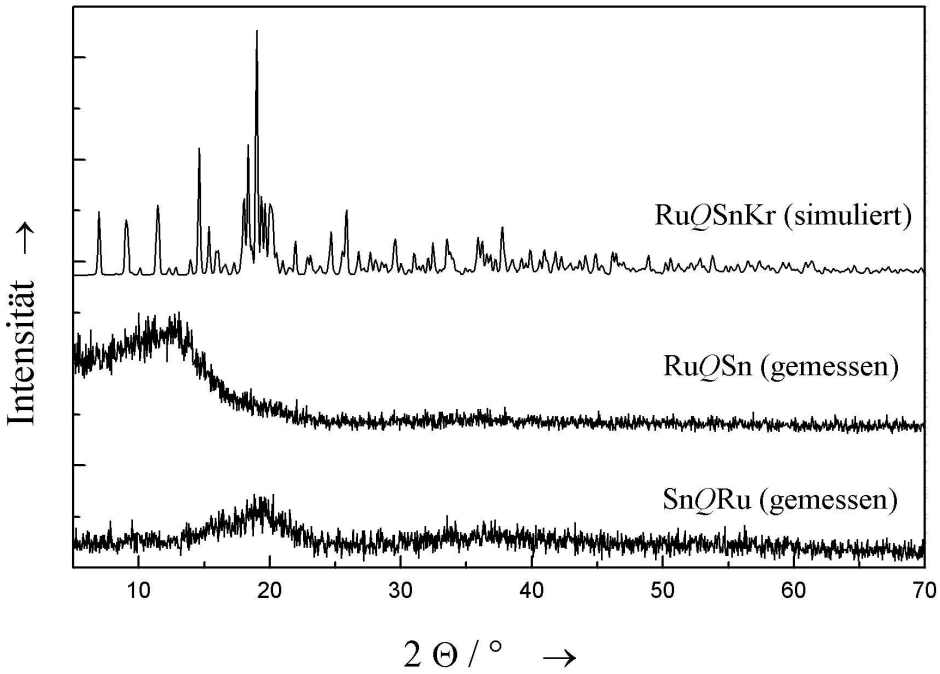


Abb. 4.8: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von RuQSn (Bulkprodukt), SnQRu (Bulkprodukt) und RuQSnKr (aus den Kristalldaten der Verbindung berechnet).

Schwingungsbanden mit den gefundenen in den IR-Spektren der drei Verbindungen. Die Schwingungsbanden des Gastes (2875 cm^{-1}, 2817 cm^{-1}, 1355 cm^{-1}, 1298 cm^{-1}, 1261 cm^{-1}, 1133 cm^{-1}, 1105 cm^{-1}, 951 cm^{-1} und 933 cm^{-1}) sind sowohl in den IR-Spektren der Bulk-Verbindungen RuQSn und SnQRu, als auch in dem von RuQSnKr zu finden. Aber erst der Vergleich ihrer Elementaranalyse-Ergebnisse zeigt die identische Zusammensetzung aller drei Verbindungen.

4.2.1.4 RuQSnKr $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$

Nach fünf Tagen konnten farblose Plättchen isoliert und anschließend erfolgreich vermessen werden. In Abbildung 4.9 ist die asymmetrische Einheit des neuen Koordi-

nationspolymers dargestellt. Der eingesetzte Gast Q hat hierbei reagiert und liegt in dieser Verbindung ($[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$) als Komplex-Kation vor. Dies bestätigt das für diese Verbindungsklasse bekannte, typische Verhalten[26]. Das

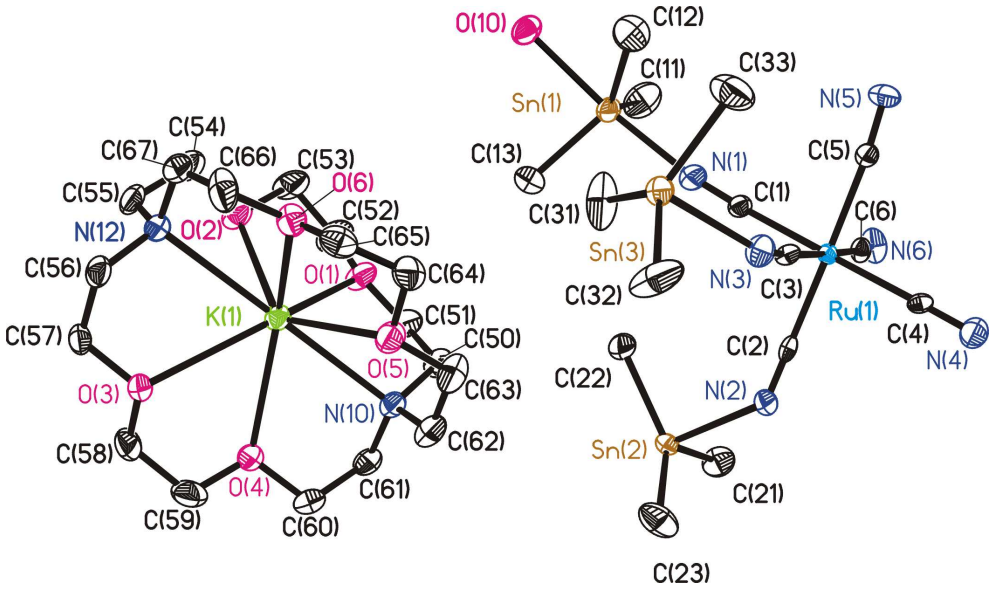
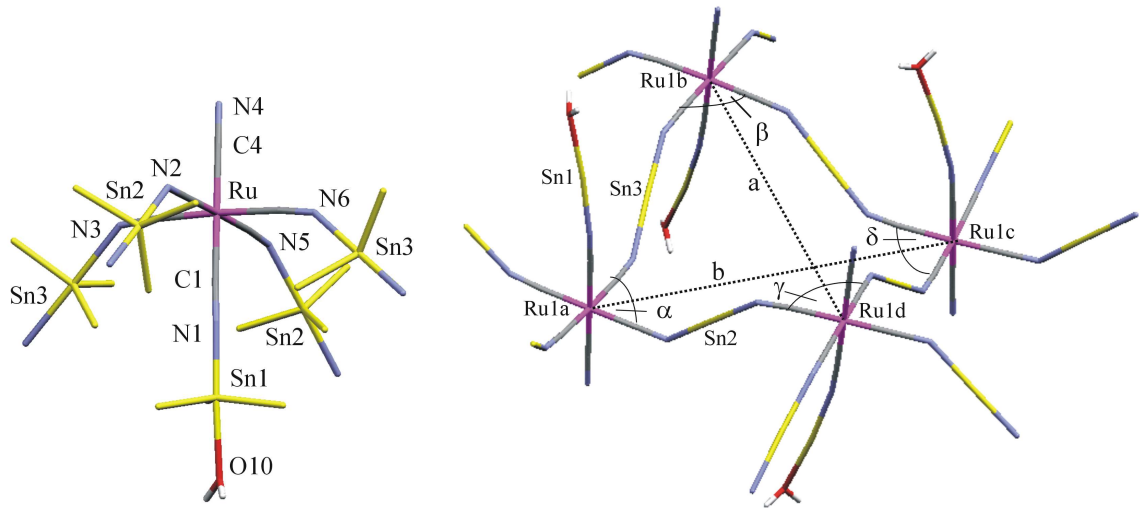


Abb. 4.9: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$.

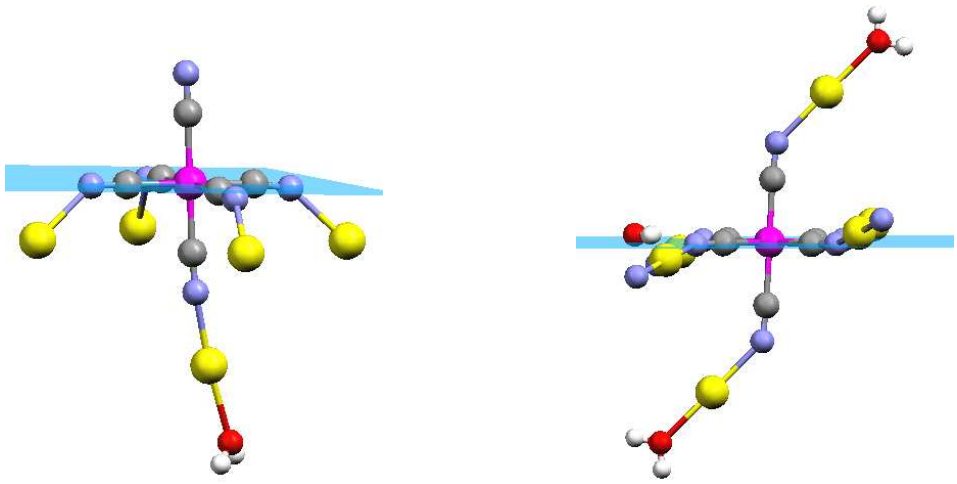
Ruthenium-Atom ist analog zum homoleptischen Ru-Polymer sechsfach von kohlenstoffgebundenen Cyano-Brücken koordiniert, die hier aber nur fünfmal über ihr N-Atom an eine Trimethylzinn-Gruppe gebunden sind. Die sechste Cyano-Bindung (C4-N4) bleibt „frei“ und bildet eine terminale Gruppe (vgl. Abb. 4.10(a)). Auch in RuQSnKr gibt es zwei trans-ständige terminale Positionen wie in der homoleptischen Verbindung, allerdings werden diese hier nicht von zwei CN-Me_3SnOH_2-Einheit sondern von der „freien“ CN-Gruppe und von einer CN-Me_3SnOH_2-Einheit besetzt (vgl. Abb. 4.10(a)). Beim homoleptischen Ru-Polymer liegen die N-Atome der Cyano-Gruppen mit dem Ru-Atom in einer Ebene. Die vier Sn-Atome sind paarweise knapp ober- und unterhalb dieser Ebene angeordnet (vgl. Abb 4.11(b)). Auch beim RuQSnKr befindet sich das Ru-Atom mit den N-Atomen der CN-Gruppen in einer Ebene. Die Lage der vier Sn-Atome hat sich aber drastisch geändert.



(a) Koordinationsumgebung des Ru-Atoms

(b) Verknüpfung zur Schicht

Abb. 4.10: Grundbaustein der Struktur RuQSnKr



(a) Lage der Sn-Atome in RuQSnKr

(b) Lage der Sn-Atome in RuNKr

Abb. 4.11: Lage der Sn-Atome im homoleptischen Ausgangspolymer und in RuQSnKr.

Die vier Zinn-Atome liegen bezüglich der Ru-CN-Ebene alle auf einer Seite (vgl. Abb. 4.11(a)). Dies resultiert aus der starken Abweichung der C-N-Sn-Winkel vom Idealwert von 180° (siehe Tab. 4.9). Auf der gegenüberliegenden Seite dieser Ebene befindet sich die terminale Cyano-Gruppe. Die Trimethylzinn-Cyanid-Bindungen haben die Form ei-

Tab. 4.9: Ausgewählte Winkel in Ru*Q*SnKr zur Benennung vgl. Abb. 4.9 und Abb. 4.14. $^{\#}$: symmetrieverwandtes Atom.

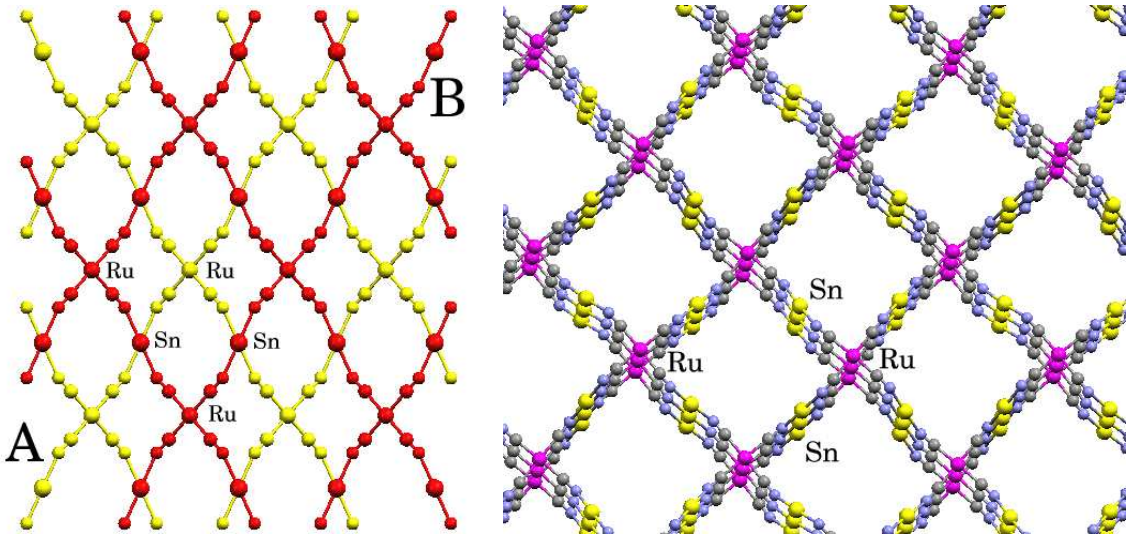
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-Ru-C4	179,3(2)	N1-Sn1-O10	174,75(17)
C1-N1-Sn1	169,9(4)	N2-Sn2-N5$^{\#}$	179,15(17)
C2-N2-Sn2	137,5(4)	N6$^{\#}$-Sn3-N3	177,97(16)
C3-N3-Sn3	142,3(4)	N10-K1-N12	179,34(12)
C5-N5-Sn2$^{\#}$	144,1(4)	O10-H10-O3	167(4)
C6-N6-Sn3$^{\#}$	146,0(3)	O10-H11-N4	161(4)

nes geöffneten Regenschirms (vgl. Abb. 4.10(a)). Abbildung 4.10(b) zeigt die weitere Verknüpfung dieser Einheiten zu unendlichen Schichten, welche aus Rauten bestehen. Die Winkel, Seitenlängen und Diagonalen einer Raute sind in Tabelle 4.10 zusammengestellt. Ein Vergleich mit dem homoleptischen Ru-Polymer zeigt einen ähnlichen, aber

Tab. 4.10: Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck (vgl. Abb 4.10(b)).

Winkel [°]	Seitenlänge [pm]		Diagonalen [pm]
α = 91,13(16)	Ru1a-Ru1b	1037,51(6)	a = 1406,02(8)
β = 89,77(16)	Ru1b-Ru1c	1022,45(7)	
δ = 89,84(16)	Ru1c-Ru1d	1037,51(6)	b = 1353,04(8)
γ = 89,19(16)	Ru1d-Ru1a	1022,45(7)	

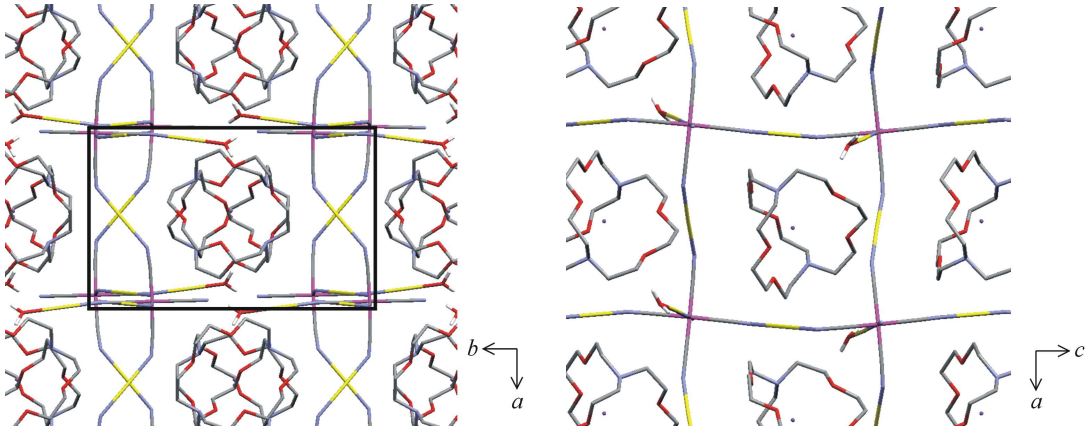
nicht gleichen Schichtaufbau. So handelt es sich bei der homoleptischen Form um eine AB-Schichtstruktur (vgl. Abb. 4.12(a)). In Ru*Q*SnKr wiederholen sich dagegen identische Schichten, die in Richtung der *b*-Achse der Elementarzelle exakt übereinander liegen. Um dies besser zu erkennen, verläuft die Blickrichtung in Abbildung 4.12(b) nicht genau entlang der *b*-Achse, sondern leicht geneigt. Die Schichten bestehen formal aus einem negativ geladenen, polymeren Wirtsgitter $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot H_2O]^-$ in das der nun kationische Gast $[C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$ eingelagert ist (vgl. Abb. 4.13). Anders als in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen, vergleichbaren Verbindung Co*B*SnKr ist hier kein Wassermolekül im Hohlraum des Gastes eingelagert, sondern ein Kalium-Kation. Somit ist der Gast in dieser Verbindung nur einfach positiv, während er im Co*B*SnKr als Diammoniumion vorliegt. Obwohl das Kalium-Kryptat einen Durchmesser von 1000 pm besitzt, hat sich der Schichtabstand (Ru$\cdots$Ru-Abstand zwischen Ru-Atomen benach-



(a) AB-Schichtfolge (homoleptisches Ru(II)-Polymer)

(b) Schichtfolge in RuQSnKr (Gast Q wurde nicht dargestellt)

Abb. 4.12: Blick auf die Schichten jeweils entlang der b-Achse der Elementarzellen. Die terminalen Gruppen sind in beiden Fällen nicht dargestellt.



(a) Blick entlang der c-Achse der Elementarzelle

(b) Blick entlang der b-Achse der Elementarzelle

Abb. 4.13: Lage des $[C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$ -Ions zwischen den Polymerschichten.

Tab. 4.11: Vergleich der Ru-Atomabstände zwischen zwei benachbarten Schichten im homoleptischen Ru(II)-Polymer und in der Verbindung Ru*Q*SnKr.

Verbindung	Ru*Q*SnKr	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$
Schichtabstand Ru···Ru	1270,7 pm	1090,9 pm
Diagonale a	a = 1406,02(8) pm	a = 1740,37(14) pm
Diagonale b	b = 1353,04(8) pm	b = 1174,44(10) pm
Form	Parallelogramm	Quadrad

barter Schichten) nur um 179,8 pm gegenüber dem Schichtabstand im homoleptischen Ru-Polymer geändert (vgl. Tab. 4.11). Möglich wird dies durch die ungewöhnliche Lage der Trimethylzinn-Gruppen –Regenschirmform–. Die terminalen Cyano-Gruppen liegen wie auch im homoleptischen Ru-Polymer zwischen den Schichten und verknüpfen diese über Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk (vgl. Abb. 4.14). Das am

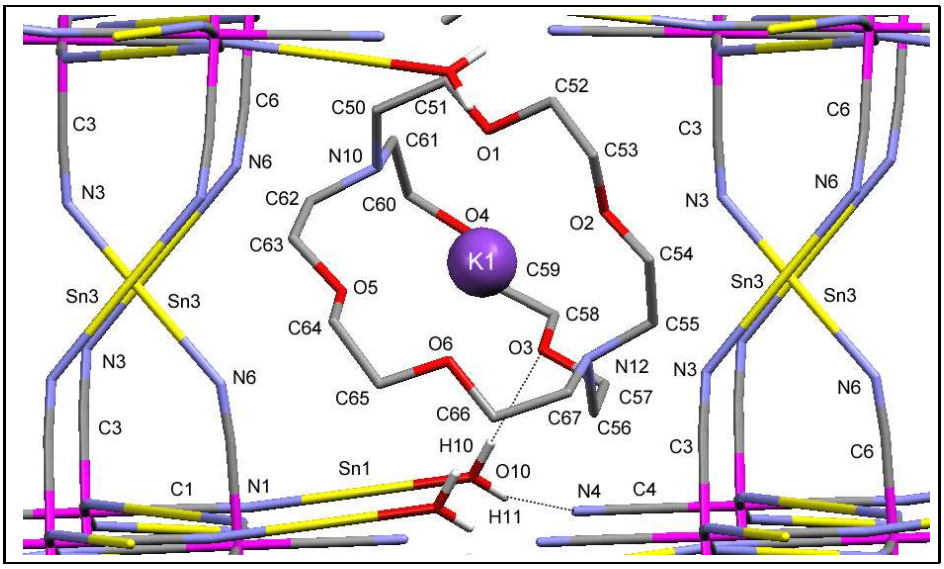


Abb. 4.14: Wasserstoffbrücken in $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$

Sn-Atom koordinierte Wasser (H10, O10, H11) bildet zwei Wasserstoffbrücken aus (vgl. Tab. 4.12). Die mit 187(3) pm etwas kürzere H-Brücke wird zum N4-Atom der terminalen Cyanidgruppe der nächsten Schicht ausgebildet. Die längere H-Brücke (214(3) pm) führt zum Sauerstoffatom O3 im Kalium-Kryptat. Das Kalium-Kryptat wird von weiteren C-H···N-Brücken zwischen den Schichten fixiert. In Tabelle 4.12 sind nur die C···N-Abstände aufgeführt, die kleiner als 355 pm sind, da die längeren Brücken eher keinen Einfluß auf die Struktur haben. Wie in Abbildung 4.10(b) zu sehen ist, alterniert die Lage

Tab. 4.12: Ausgewählte Abstände in RuQSnKr. $^{\#}$: symmetrieverwandtes Atom.

Atome	Abstand [pm]	H-Brücken	Abstand [pm]
		OH···X	X = O,N
Ru-C1	202,2(4)	H10···O3	214(3)
C1-N1	115,4(5)	H11···N4	187(3)
N1-Sn1	222,2(4)	O10···O3	296,5(5)
N2-Sn2	228,9(4)	O10···N4	268,0(6)
N3-Sn3	232,7(3)	CH···N	
N5-Sn2$^{\#}$	229,6(4)	C60···N6	352,5(7)
N6-Sn3$^{\#}$	230,6(4)	C57···N5	350,4(7)
Sn1-O1	240,2(4)	C56···N5	346,9(6)
N10-K1	286,9(4)	C60-H60B···N6	296,0(7)
N12-K1	288,2(4)	C56-H56A···N5	265,8(7)
		C53-H53B···N2	296,2(7)

der koordinierten Wassermoleküle mit derjenigen der terminalen Cyanidgruppe. Damit ergeben sich auch für das Kalium-Kryptat zwei Lagen im Gitter (siehe Abb. 4.13(a)). Somit wurde der zweidimensionale Schichtaufbau der homoleptischen Verbindung durch die Einlagerung des Kryptanden zu einem dreidimensionalen Netzwerk umgebaut.

Die Elementaranalyse bestätigt die Stöchiometrie des $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6K]^+$. Damit kann die für die Verbindung RuQSnKr ermittelte Struktur auch auf die Bulk-Verbindungen RuQSn und SnQRu übertragen werden.

Der eingesetzte Gast Q ist der am leichtesten zugängliche und daher der am besten charakterisierte Kryptand. Eine für viele Kryptanden typische Konformation ist eine annähernde D_3-Symmetrie, wobei die dreizählige Drehachse durch die beiden N-Atome und das K-Atom geht. Ganz allgemein können macrobicyclische Systeme vom Typ [k.l.m] (für k,l,m ≥ 6), die über Stickstoffatome verbrückt sind (wie z.B. der eingesetzte Gast Q), in verschiedenen Konformationen auftreten. Die einsamen Elektronenpaare der N-Atome können beide außerhalb oder innerhalb des von den Brücken geschaffenen Hohlraums liegen; ebenso kann sich eines innerhalb und eines außerhalb befinden (vgl. Abb. 4.15). In Lösung werden diese Formen durch rasche Stickstoff-Inversion ineinander überführt. In kristalliner Form liegt der Kryptand [2.2.2] in der endo-endo-Konformation vor.[21] Auch in allen Kryptaten liegt das macrocyclische System in endo-endo-Konformation vor.[27] In dieser Konformation sind beide N-Atome in der Lage, sich an der Komplexbildung

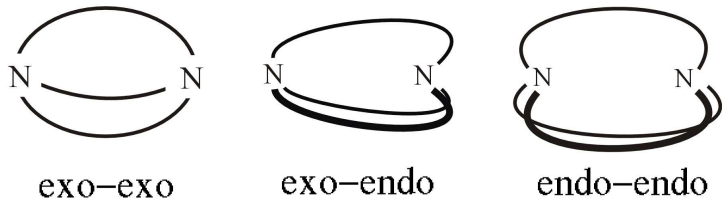


Abb. 4.15: Makrobicyclische Systeme können in drei unterschiedlichen Konformationen auftreten.

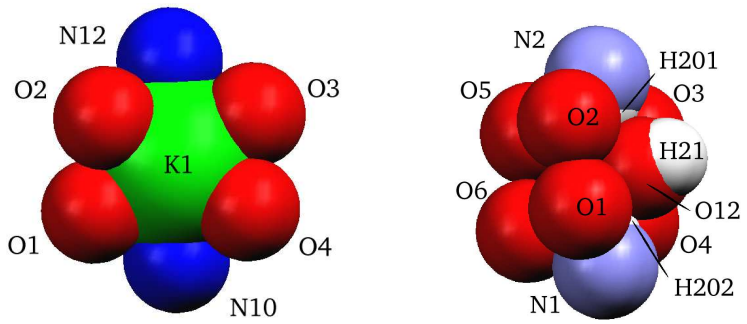
zu beteiligen. Der Hohlraum des Kryptanden [2.2.2] hat eine elipsoide Form (siehe Abb. 4.1(a) auf Seite 42); bei der Komplexierung mit dem Kaliumion zum Kryptat geht dieser in eine kugelförmige Gestalt über. Dies zeigt sich auch in dem unterschiedlichen N···N-Abstand bei sonst kaum differierenden Bindungslängen. Im Kalium-Kryptat in Ru*Q*SnKr beträgt der N···N-Abstand nur 575,0 pm, im Kryptanden [2.2.2][21] dagegen 687,1 pm (vgl. Tab. 4.13).

Tab. 4.13: Bindungslängen [pm] im Kryptanden [2.2.2][21] und in Ru*Q*SnKr.

Abstand	Ru*Q*SnKr	Kryptand [2.2.2]
C-C	148,4 - 151,9	147,3 - 151,6
C-O	140,0 - 143,4	137,4 - 142,4
C-N	145,7 - 147,9	144,3 - 147,0
N···N	575,0	687,1
Torsionswinkel		
O-C-C-O_1	-58,6	-175
O-C-C-O_2	-61,1	-178
O-C-C-O_3	-65,0	179

Die Kryptate, vor allem diejenigen mit den Alkalimetallionen, werden symmetrischer als der zugrunde liegende Kryptand und haben annähernd eine D_3-Symmetrie. Durch die Einlagerung des Kalium-Kations liegen nun geänderte Torsionswinkel der zentralen O-C-C-O-Bindungen vor (vgl. Tab. 4.13). Damit werden alle O-Atome so orientiert, dass sie in Richtung des Hohlraums zeigen (vgl. Abb. 4.14), was zur Erhöhung der Komplexstabilität und zur Ausbildung der kugelförmigen Gestalt des gesamten Kalium-Komplexes führt.

Abbildung 4.16 zeigt die unmittelbaren Koordinationsumgebungen der beiden Verbindungen Ru*Q*SnKr und Co*B*SnKr. Im Gegensatz zum Kaliumion im Kryptat sitzt das



(a) RuQSnKr (b) CoBSnKr

Abb. 4.16: Kalottenmodell der unmittelbaren Koordinationsumgebung
(a) des Kaliums im Kryptanden [2.2.2] in RuQSnKr
(b) des Wassermoleküls im Kryptanden [2_B.2_B.2] in CoBSnKr.

Wassermolekül (im Bild durch das Sauerstoffatom O12 und das Wasserstoffatom H21 repräsentiert) nicht zentral, sondern leicht außerhalb des Hohlraums.

Ein Vergleich der Bindungslängen und Winkel (vgl. Tab. 4.14) in verschiedenen Kalium-Kryptat-Verbindungen zeigt, dass sich die Bindungslängen und Winkel nicht signifikant ändern, und somit das Gegenion keinen maßgeblichen Einfluß auf die Bindungverhältnisse im Macrocyclus hat.

Tab. 4.14: Vergleich der Sauerstoff-Kalium- und Stickstoff-Kalium-Abstände [pm], sowie der N-K-N-Winkel [°] in RuQSnKr, mit denen in weiteren Kalium-Kryptat-haltigen Verbindungen. [$KC_{18}H_{36}N_2O_6$] = kry.

Atome	RuQSnKr Abstand	Atome	$[kry]_2[Cu_4I_6]$ [28] Abstand	$[kry]_2[Hg_2I_6]$ [28] Abstand	[kry]I [29] Abstand
K1-O1	278,2(3)		277,1(9)	277(2)	277,6(4)
K1-O2	288,0(3)		278,3(9)	277(2)	278,9(6)
K1-O3	292,6(3)		278,4(12)	279(2)	279,0(5)
K1-O4	286,0(4)	K_x-O_y	281,4(12)	281(2)	-
K1-O5	286,8(3)		282,9(11)	284(2)	-
K1-O6	286,7(3)		287,0(9)	286(2)	-
K1-N10	286,9(4)	K_x-N_y	291,6(12)	292(2)	287,4(4)
K1-N12	288,2(4)		291,8(13)	299(3)	
Atome	Winkel	Atome	Winkel	Winkel	Winkel
N10-K1-N12	179,35(12)	N_x-K1-N_y	177,7(5)	179,2(8)	-

4.2.2 Pyridylhaltige Koordinationspolymere

Als pyridylhaltige Komponenten wurden das 4-Pyridinnitril (Gast G), das 4-Mercaptopyridin (Gast F) und das trans-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen (Gast O) eigesetzt. Die Gäste wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, ob und welchen Einfluß die funktionelle Gruppe am Pyridyl hat.

4.2.2.1 Ru*G*Sn, Sn*G*Ru und Ru*G*SnKr

Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Bulk-Verbindungen Ru*G*Sn und Sn*G*Ru weist auf gleiche Strukturen hin. Auch die Elementaranalyse ergibt identische Zusammensetzungen für beide Bulk-Verbindungen. Das aus den Kristalldaten simulierte Diffraktogramm weicht jedoch leicht von den beiden gemessenen ab. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die Struktur der Einkristallverbindung nicht die gleiche ist wie die der im Bulk befindlichen Verbindung.

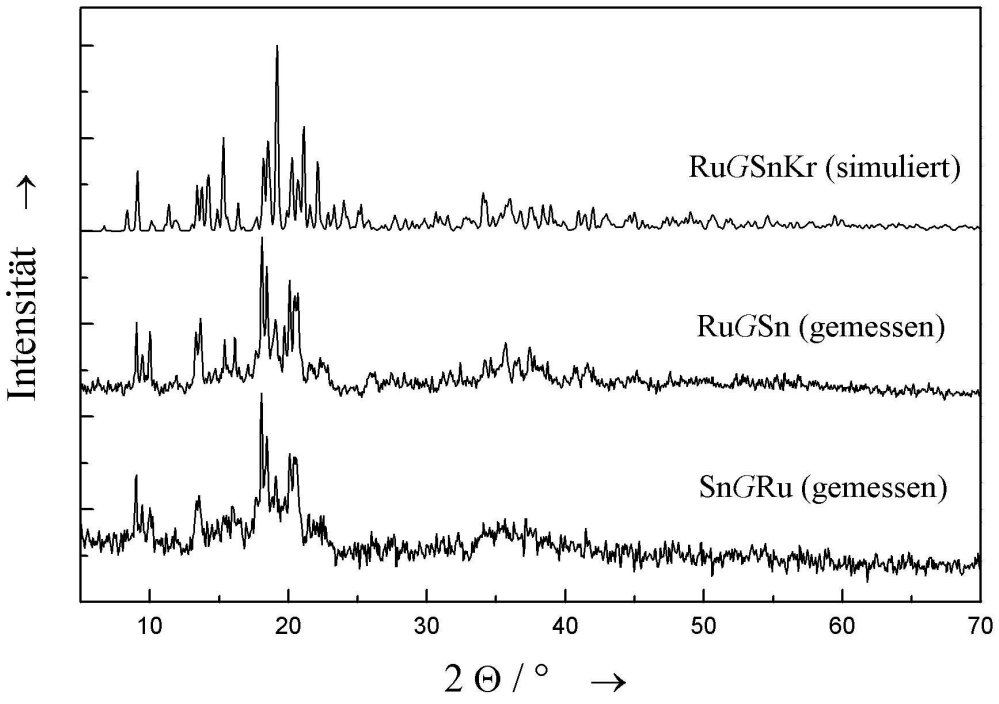


Abb. 4.17: Vergleichende Betrachtung der Pulverdiffraktogramme von Ru*G*Sn, Sn*G*Ru und Ru*G*SnKr.

4.2.2.2 Ru*G*SnKr $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}(C_6H_4N_2)]$

Nach ca. sechs Wochen konnten farblose Einkristalle isoliert und eine Strukturbestimmung durchgeführt werden. Abbildung 4.18 zeigt die asymmetrische Einheit der neuen Verbindung. Das Ru-Atom trägt im Unterschied zum homoleptischen Ru-Polymer zwei *cis*-orientierte Cyano-Liganden mit $SnMe_3OH_2$-Einheiten, von denen einer fehlgeordnet ist. Wie auch im homoleptischen Ru-Polymer kommt es zur Ausbildung einer AB-Schichtstruktur. Der Zusammenhalt innerhalb dieser festgebundenen Schichten (sie-

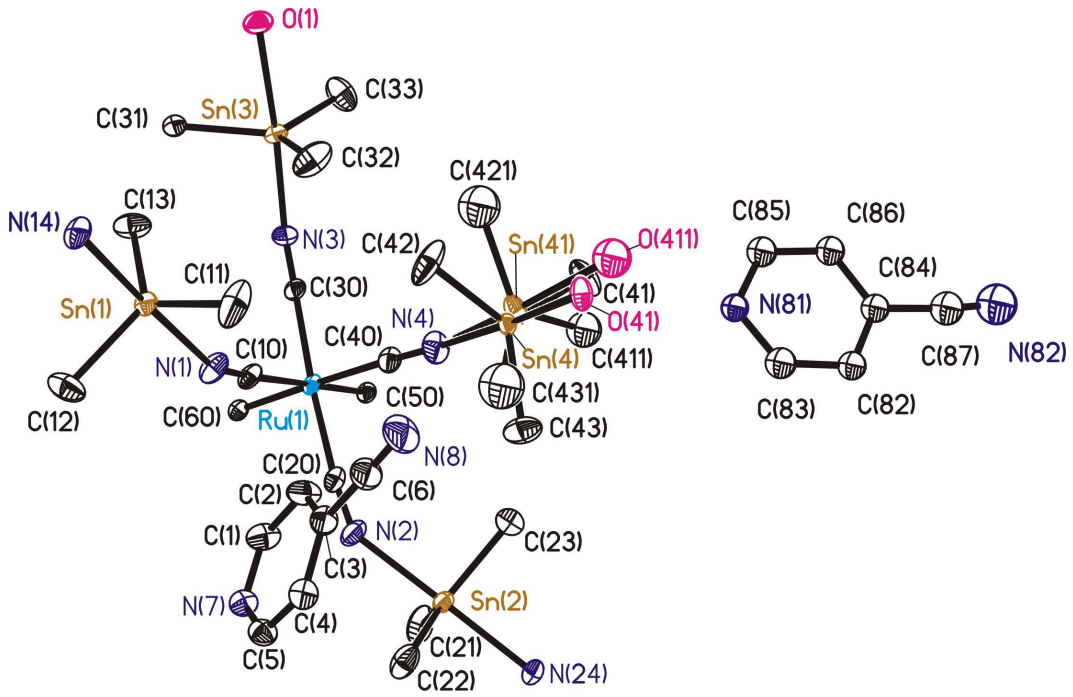


Abb. 4.18: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2\ H_2O \cdot \frac{3}{2}\ (C_6H_4N_2)]$.

he Abb. 4.21) erfolgt auschließlich über CN-Sn-NC-Brücken (vgl. Tab. 4.17 auf Seite 71, Typ I). Bei der Verküpfung der Schichten untereinander unterscheidet man zwei Fälle: Zum einen verknüpft ein fehlgeordnetes 4-Pyridinnitril cpy^A zwei ebenfalls fehlgeordnete $SnMe_3OH_2$-Gruppen zweier benachbarter Schichten (A,B). Zum anderen verbinden lokalisierte $(cpy^B)N\cdots H\text{-}O(Sn\cdot\cdot)\text{-}H\cdots N(cpy^B)$-Wasserstoffbrücken zwei nicht fehlgeordnete $SnMe_3OH_2$-Einheiten zweier gleicher Schichten (A,A oder B,B); dabei kommt es zur Ausbildung einer unendlichen Zickzack-Kette, innerhalb welcher jedes Wassermolekül eine H-Brücke zum Nitril-N-Atom und eine H-Brücke zum Pyridyl-N-Atom des cpy^B eingeht (vgl. Abb. 4.19). Damit sind die cpy^B Moleküle ein wesentlicher Bestandteil eines dreidimensionalen Netzwerks, während die cpy^A Moleküle als schwach verknüpfender

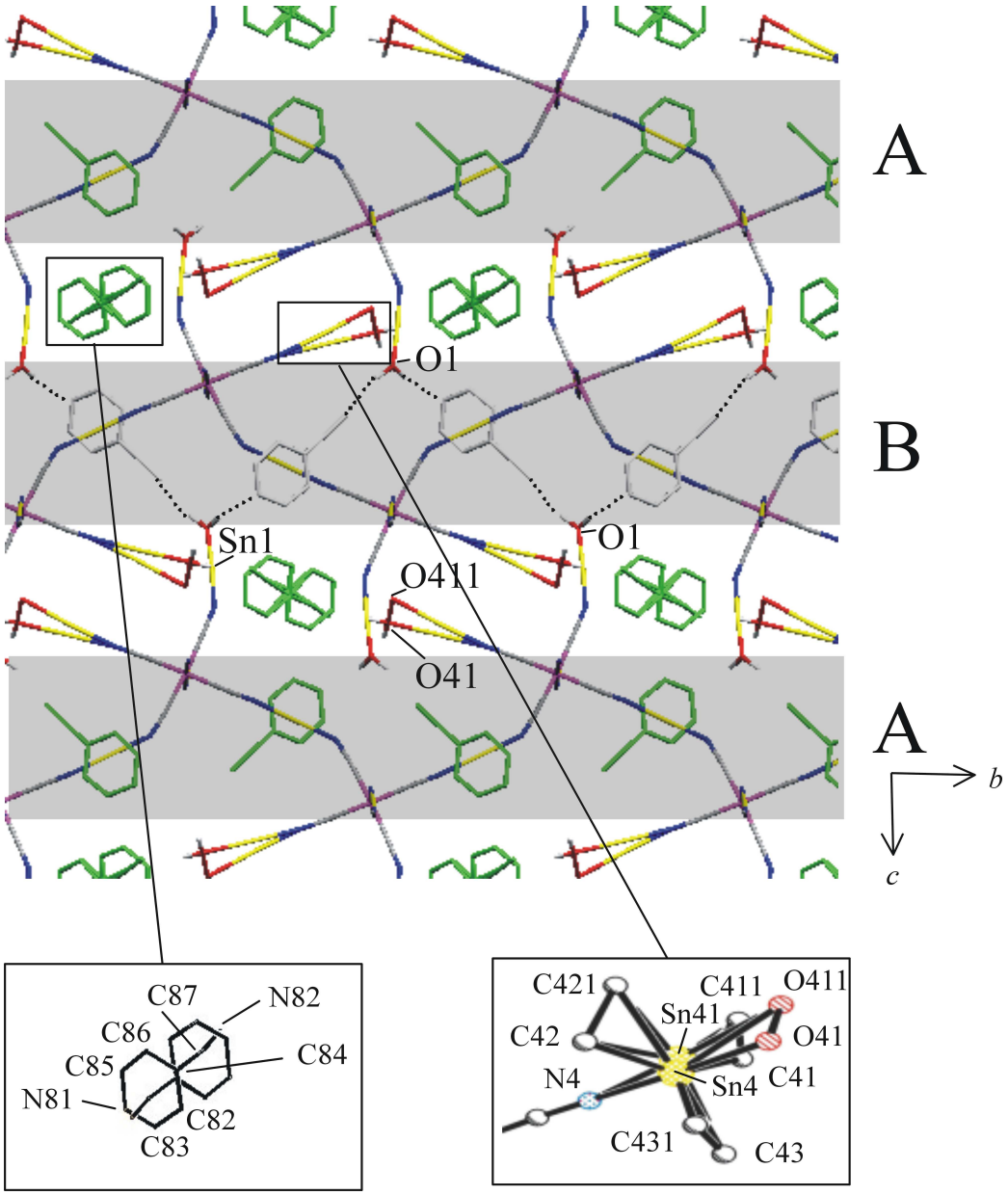


Abb. 4.19: AB-Schichtfolge im $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}(C_6H_4N_2)]$. Zur besseren Übersicht wurden die Methyl-Gruppen an den Zinn-Atomen nicht mit gezeichnet. Die gestrichelten Linie stellt exemplarisch die Wasserstoffbrücken zwischen zwei gleichen Schichten (hier A,A) dar. Fehlgeordneten Teile wurden nochmals vergößert abgebildet.

Gast anzusehen sind. Vergleicht man die Verbindung $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O \cdot \frac{3}{2}(bpy)]$ [30] (Abb. 4.20) mit der Verbindung $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}(C_6H_4N_2)]$ (Abb. 4.19), so fallen die ähnlichen Zickzack-Ketten auf. Wie auch in Ru*G*SnKr werden gleiche Schichten (A,A oder B,B) über Wasserstoffbrücken der Art CN-SnO(H)H· · ·N7(L)N8· · · H(H)OSn-NC- (hier: L = bpy) zusammengehalten. Anders als in Ru*G*SnKr

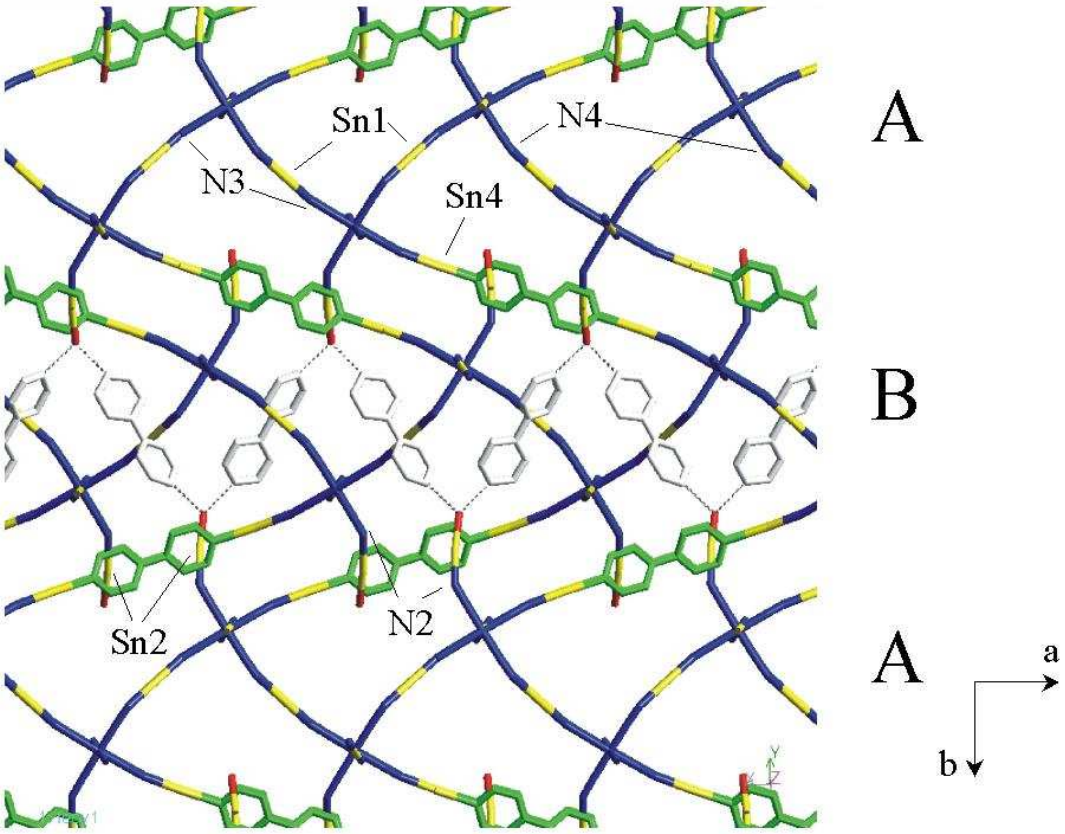


Abb. 4.20: AB-Schichtfolge in $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O \cdot \frac{3}{2}(bpy)]$.

werden in $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O \cdot \frac{3}{2}(bpy)]$ benachbarte Schichten (A,B) über CN-Sn-N(bpy)N-Sn-NC-Brücken verbunden. Die Länge der Wasserstoffbrücken sind sowohl in $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O \cdot \frac{3}{2}(bpy)]$, als auch in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}C_6H_4N_2]$ mit einer Ausnahme (O41$\cdots$N82 vgl. Tab. 4.15) kürzer als im homoleptischen Ru-Polymer (vgl. Tab. 2.7 auf Seite 23). In Ru*G*SnKr befindet sich neben diesen O-H$\cdots$N-Brücken noch eine kurze C-H$\cdots$N- Brücke, zwischen H85 (Phenylwasserstoff-Atom) und N14 (Cyanid-N-Atom der Schicht). Die Bindungslängen und Winkel in Ru*G*SnKr zeigen keine Abweichungen von den bisher ermittelten Werten für solche Koordinationsverbindungen. In Tabelle 4.15 sind einige Bindungslängen und Winkel dieser Verbindung aufgeführt.

Abbildung 4.21 zeigt einen genaueren Blick auf die Zickzack-Schichten. Auch hier bestehen die Schichten wieder aus verknüpften Vierecken (wie dies schon im homoleptischen Polymer zu beobachten ist), die aus Ru-Atomen verbrückt über -CN-SnMe$_3$-NC-Einheiten aufgebaut sind. Vergleicht man die Diagonalen a = 1170 pm und b = 1749 pm

Tab. 4.15: Einige ausgewählte Abstände und Winkel in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}C_6H_4N_2]$.

Atome	Abstände [pm]	Atome	Winkel [°]
Ru1-C10	202,8(3)	N1-C10-Ru1	176,5(3)
C6-N8	114,2(5)	C10-N1-Sn1	157,2(3)
N1-C10	115,3(4)	N14-Sn1-N1	177,72(12)
N1-Sn1	232,4(3)	N3-Sn3-O1	171,56(12)
N3-Sn3	220,3(3)	N4-Sn4-O41	173,50(13)
Sn1-C11	209,8(4)	N8-C6-C3	177,9(5)
Sn3-O1	244,7(3)	C40-N4-Sn4	164,5(3)
Wasserstoffbrücken			
Atome	H-Brücken [pm]	Atome	Winkel [°]
H1A···N8	205(3)	O1-H1A···N8	161(3)
H1B···N7	242(3)	O1-H1B···N7	102(2)
H2A···N81	200(3)	O41-H2A···N81	168(3)
H2A···N82	209(2)	O41-H2A···N82	170(4)
H2B···O1	216(3)	O41-H2B···O1	162(3)
H85···N14	253(5)	C85-H85···N14	168(5)
O···N-Abstand			
Atome	Abstand [pm]	Verbindung	
O1-N8	286,2(5)	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}C_6H_4N_2]$	
O1-N7	272,0(4)		
O41-N81	282,2(8)		
O41-N82	291,7(13)		
O1-N8	270,2(6)	$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O \cdot \frac{3}{2}(bpy)]$	
O1-N7	273,1(5)		

mit denen im homoleptischen Ru-Polymere (vgl. Tab. 4.16) so haben sich diese nur geringfügig geändert. Betrachtet man jedoch die Seitenlängen und die Winkel der Vierecken, so kann man erkennen, dass sich das Viereck der homoleptischen Verbindung von einem Quadrat zu einem Parallelogramm (oder Raute) in der Verbindung Ru*G*SnKr entwickelt hat.

Tab. 4.16: Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck von Ru*G*SnKr und der homoleptischen Verbindung (vgl. Abb. 2.8 auf Seite 21 und Abb. 4.21).

Verbindung	Winkel [°]		Seitenlänge c [pm]	Diagonalen [pm]
homol. Ru-Polymer	α,γ	90,98(14)	1049,79(9)	a = 1174,44
	β,δ	89,02(14)	(für alle vier Seiten gleich)	b = 1740,37
Ru*G*SnKr	α	86,66		
	β	92,21	c = 1070,9	a = 1170,0
	δ	93,43	d = 1033,9	b = 1749,4
	γ	86,10		

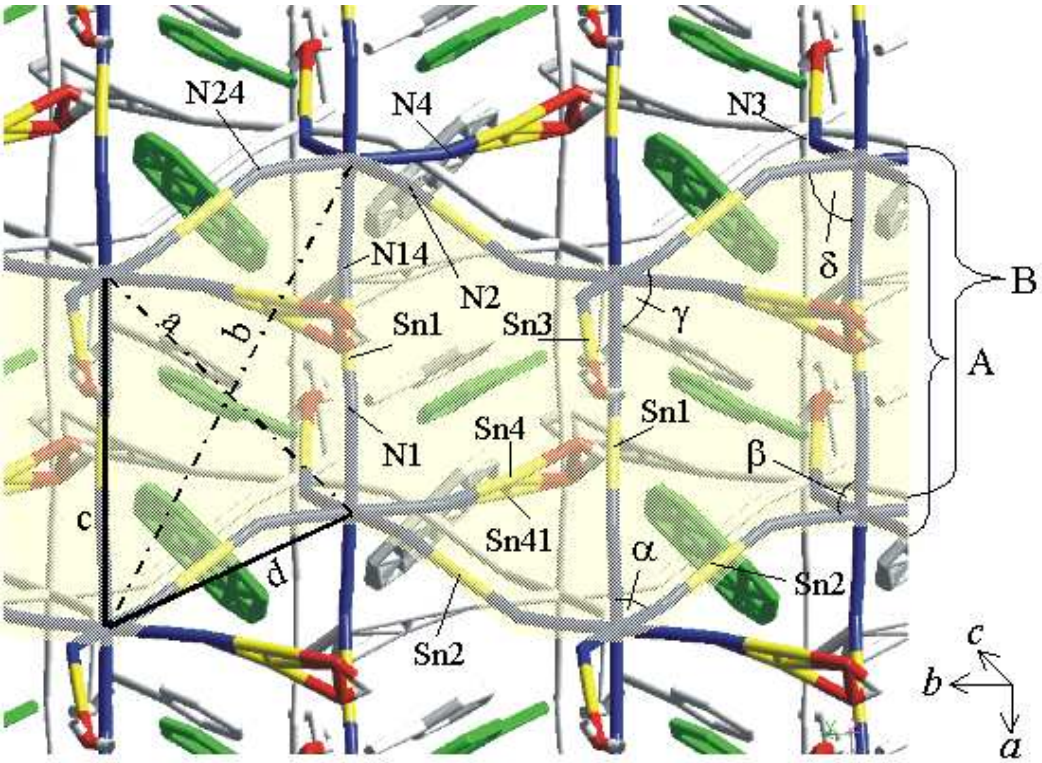


Abb. 4.21: Blick auf die gewellten Schichten im $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}C_6H_4N_2]$, aufgebaut aus Ru-Atomen, die über -CN-$SnMe_3$-NC-Einheiten verbrückt sind. Schicht A liegt im Vordergrund und Schicht B, schattiert dargestellt, liegt dahinter. Die Methyl-Gruppen an den Zinn-Atomen wurden nicht dargestellt. α= 86,66°, β= 92,21°, γ= 86,10° und δ= 93,43°. Die Diagonalen betragen a = 1170,0 pm und b = 1749,4 pm. Die Seitenlängen c = 1070,9 pm und d = 1033,9 pm.

4.2.2.3 Mo*O*Sn, Sn*O*Mo und Mo*O*SnKr

Ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Mo*O*Sn, Sn*O*Mo und Mo*O*SnKr (*O* = 1,2 Di(4-pyridyl)ethylen; Kurzformen hier *O* bzw. dpe) zeigt, dass das simulierte Mo*O*SnKr bis auf den mit einem Stern gekennzeichneten Peak identisch mit dem gemessenen XRD der Bulk-Verbindungen Sn*O*Mo ist (vgl. Abb.4.22). Das gemesse-

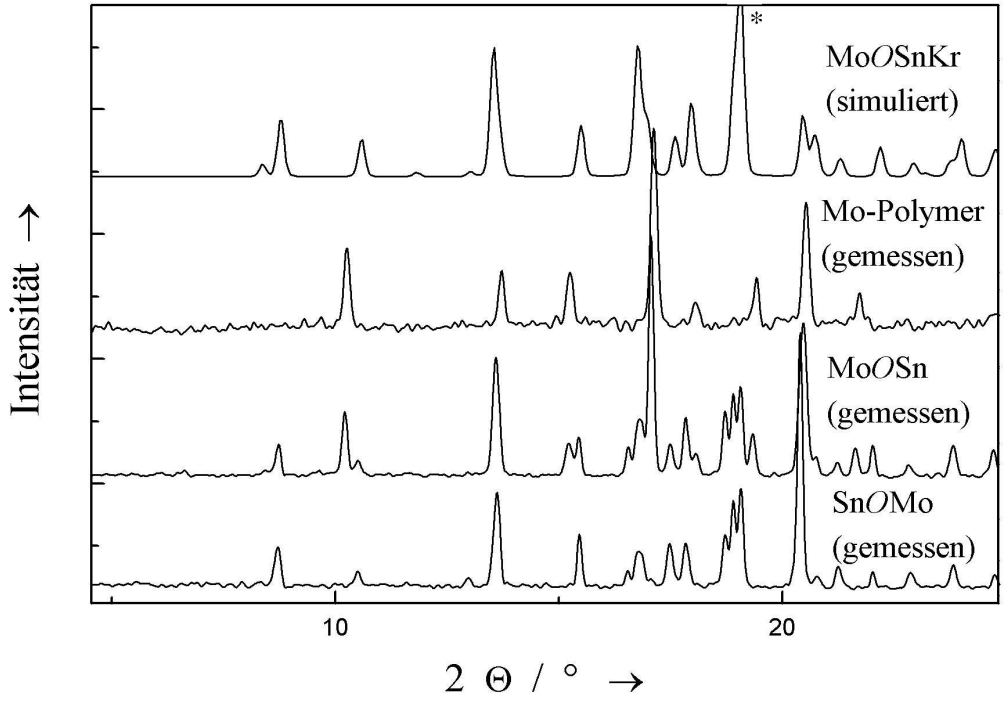


Abb. 4.22: Ausschnitte der Röntgenpulverdiffraktogramme von Mo*O*SnKr, Mo-Polymer ($[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$) , Mo*O*Sn und Sn*O*Mo. *: Peak ist nur im simulierten Pulverdiffraktogramm von Mo*O*SnKr zufinden.

ne XRD dieses Bulks (Sn*O*Mo) ist jedoch nicht identisch mit dem XRD des Bulks der Verbindung Mo*O*Sn. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass das Pulverdiffraktogramm von Mo*O*Sn eine Überlagerung der Pulverdiffraktogramme von Sn*O*Mo und der homoleptischen Verbindung $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ (in der Abbildung als Mo-Polymer bezeichnet) ist. Die Auswertungen der IR-Spektren brachten diesbezüglich keine neuen Erkenntnisse, da diese für alle drei Verbindungen Mo*O*Sn, Sn*O*Mo und Mo*O*SnKr identisch und neben den Banden des Koordinationspolymers nur die charakteristischen Banden des Gasten zu finden sind. Anhand der Elementaranalyse der Verbindung Sn*O*Mo (Bulk) bestätigt sich die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung von Mo*O*SnKr mit $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$. Auch das elementa-

ranalytische Ergebnis vom Bulk Mo*O*Sn (eine 50% Mischung von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$) stimmt mit den Ergebnissen aus der XRD-Betrachtung überein.

4.2.2.4 Mo*O*SnKr $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$

Lange Zeit waren von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ nur Wirt-Gast-Verbindungen mit THF[18] und Pyrazin[5] bekannt. Hierbei veränderten die Gäste das ursprüngliche, homoleptische Gitter nicht. Die Gäste wurden in den vorhandenen Hohlräumen des Wirtsgitters eingelagert. Zahlreiche Versuche mit anderen Gästen ergaben sehr häufig den Fall, dass der potentielle Gast nicht mit in das vorhandene Gitter eingebaut wurde, sondern sich nur das reine homoleptische Koordinationspolymer ausbildete (vgl. Tab. 4.3 auf Seite 38). $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ galt wegen dieser Ergebnisse lange als nicht geeignet zur Bildung neuer, modifizierter Wirt-Gast-Verbindungen. Auch der Einsatz von 4-Pyridinnitril (= Gast *G* in Tab. 3.1 auf Seite 31) änderte diese Tatsache nicht (vgl. Abb. 4.23). Es entstand auf allen drei Versuchswegen[2] (vgl. Abschnitt 3.3 auf Seite 33) nur das homoleptische Polymer $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$. Bis zu Beginn dieser Arbeit gab es nur eine

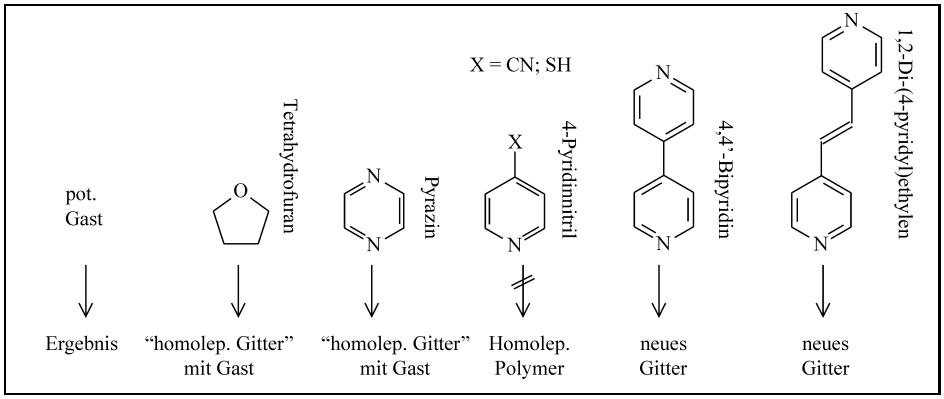


Abb. 4.23: Potentielle Gäste, die mit $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ Wirt-Gast-Verbindungen bilden sollten und die erhaltenen Ergebnisse.

Wirt-Gast-Verbindung von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und 4,4'-Bipyridin (bpy)[30] mit neuer Kristallgitterstruktur. Hierbei stellt $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ das Wirtsgitter das durch den Gast entscheidend verändert wurde. Da sich die Gäste THF und Pyrazin in das Wirtsgitter einlagerten, das 4-Pyridinnitril keine Verbindung einging und das 4,4'-Bipyridin

[2]Die im Kapitel 2.3 beschriebene Verbindung wurde aus dem Kristallisationsansatz mit dem Gast *G* erhalten. $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ konnte auf diesem Wege auch ohne Gast nur aus $K_4[Mo(CN)_8]$ und Me_3SnCl erhalten werden.

eine Modifikation des Wirtsgitters bewirkte, liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung von Wirt-Gast-Verbindungen unter anderem von der Größe der Gäste bestimmt wird. Es stellte sich die Frage, wie es sich mit einer ähnlichen Gastverbindung, die um ca. 200 pm länger ist, verhält. Hierfür wurde statt des 4,4'-Bipyridins das 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen (= Gast *O* in Tab. 3.1, Seite 31) verwendet (vgl. Abb. 4.23).

Im Gegensatz zur dreidimensionalen Raumstruktur von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$, in der alle Mo-Atome über -CN-Sn-NC- Brücken (Typ I in Tab. 4.17) verknüpft sind, wurde bei der neu gewonnenen Verbindung $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ eine AB-Schichtstruktur mit verschiedenartig verknüpften Mo-Atomen festgestellt (siehe Tab. 4.17). Die Mo-Atome sind weiterhin quadratisch-antiprismatisch koordiniert (vgl. Abb. 4.24 (b)) sie besitzen aber im Gegensatz zum homoleptischen Mo(IV)-Polymer zwei terminale Cyano-Gruppen, zwei $(Me_3)Sn$-Einheiten, die terminale Wassermoleküle tragen und vier Me_3Sn-Einheiten, die vier der acht benachbarten Molybdänatome direkt über -CN-Sn-NC- Brücken (Typ I) verknüpfen. Ausgehend vom Mo*-Atom (vgl.

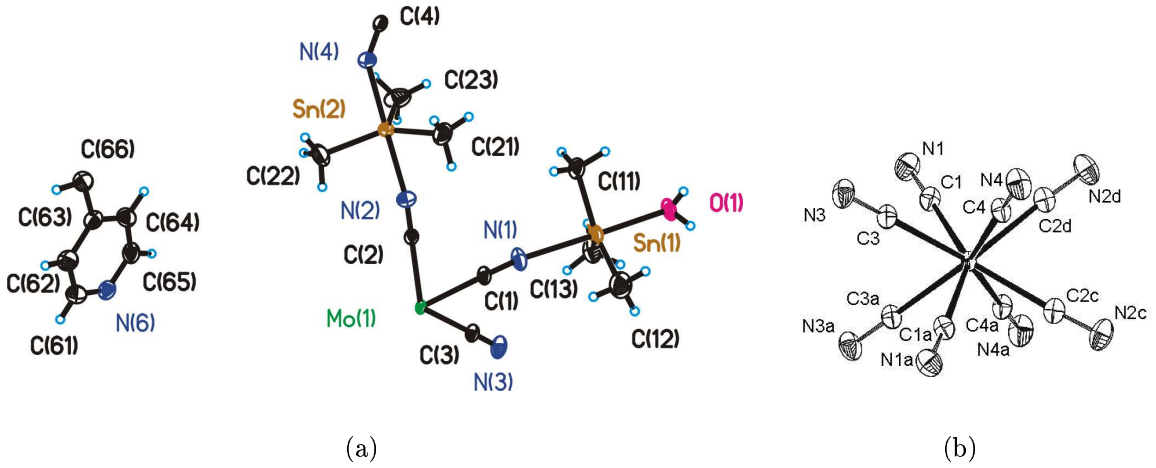


Abb. 4.24: (a) Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswarscheinlichkeit. (b) quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung des Mo^{4+}-Metallion.

Abb. 4.28) werden so die Atome Mo1, Mo2, Mo3 und Mo4 direkt gebunden; übertragen auf die Fläche entsteht dabei ein gewelltes Netzwerk in einer Raumebene (vgl. Abb. 4.25). Zwischen Mo* und den Mo6- und Mo7-Atomen erfolgt die Bindung (vgl. Abb. 4.25) über den Typ II (vgl. Tab. 4.17). Damit ergeben sich acht Verbrückungen (vgl. Abb. 4.26) mit sechs verschiedenen Mo-Atomen. Weitere Vernetzungen erkennt

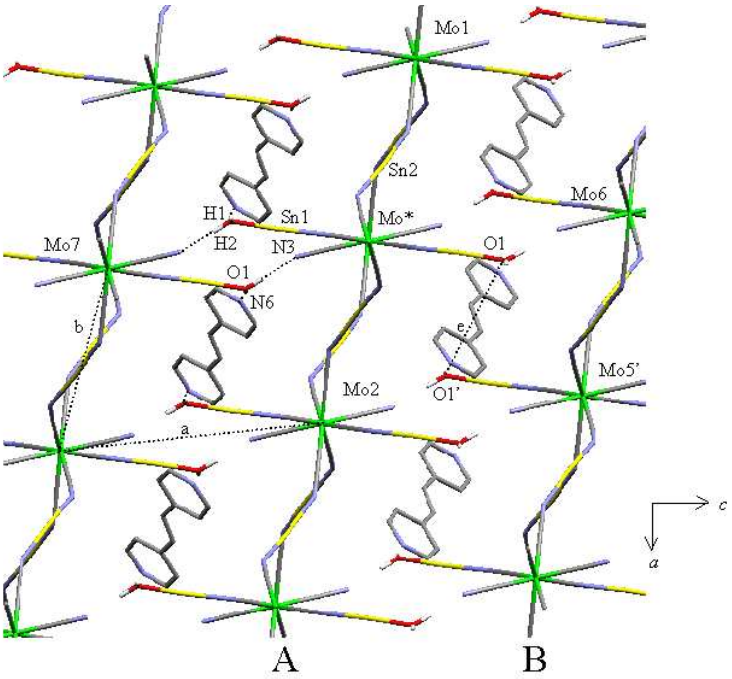


Abb. 4.25: Blick auf die AB-Schichtstruktur von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$. Zur besser Übersichtlichkeit wurden die Methyl-Gruppen an den Zinnatomen weggelassen. Schichtabstand a = 1170,94(3) pm, Kantenlänge b = 1050,92(3) pm und Abstand zwischen O1 und O1' e = 1462,2(3) pm.

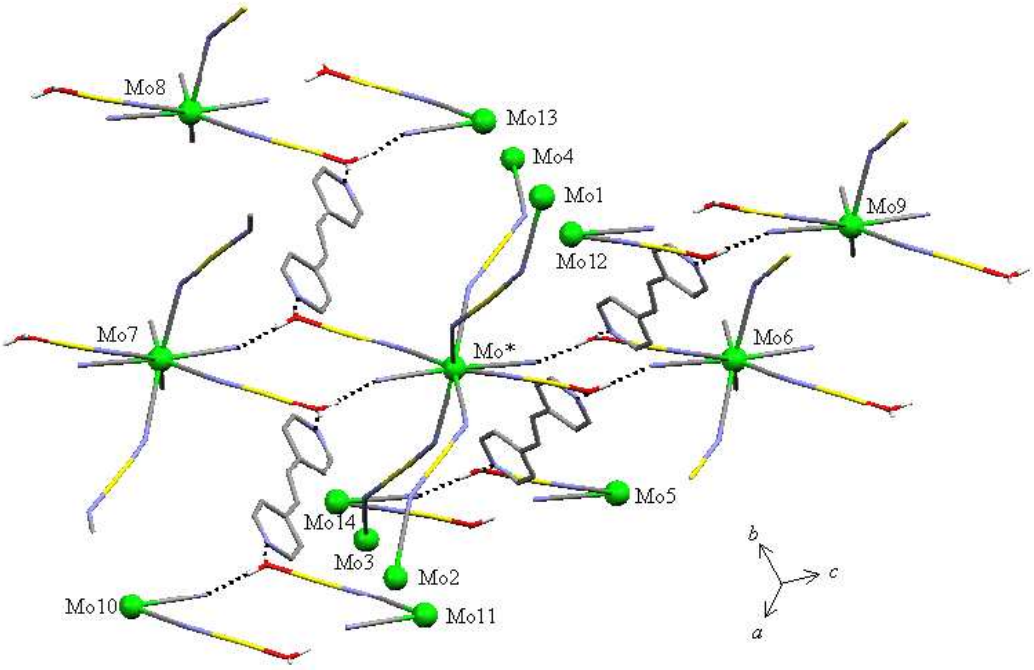


Abb. 4.26: Alle Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen Mo-Atomen ausgehend von dem mit Mo* bezeichneten Molybdän-Atom. Es sind insgesamt 14 anderen Mo-Atomen beteiligt.

Tab. 4.17: Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Mo-Atomen in $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$. Die Methyl-Gruppen am Zinn-Atom wurden nicht mit aufgeführt und für den Gast 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen steht die Abkürzung dpe.

Verknüfpung	Typ
-CN-Sn-NC-	I
-CN· · ·HO(H)Sn-NC-	II
-CN-Sn(H)OH· · ·N-(dpe)-N· · ·HO(H)Sn-NC-	III
-CN· · ·HO(Sn··)H· · ·N-(dpe)-N· · ·HO(H)Sn-NC-	IV
-CN-Sn(H)OH· · ·N-(dpe)-N· · ·HO(Sn··)H· · ·NC-	V
-CN· · ·HO(Sn··)H· · ·N-(dpe)-N· · ·HO(Sn··)H· · ·NC-	VI

man, wenn das 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit in die Betrachtung einbezogen wird (vgl. Tab. 4.17 Typ III bis Typ VI).

In Tabelle 4.18 sind zu jedem Verknüpfungstyp neben der Anzahl der enthaltenen Wasserstoffbrücken, die mit dem Mo*-Atom verbundenen Molybdänatome (vgl. Abb 4.26) und die sich daraus ergebende Konnektivität angegeben. Der Begriff Konnektivität darf nicht verwechselt werden mit der Koordinationszahl einer Komplexverbindung. Gehen mehrere Verknüpfungen von einem Atom zum gleichen Atom, so werden diese nur als <u>eine</u> Verknüpfung (vgl. [31]) gewertet, und man spricht in diesem Fall von der Konnektivität von eins. Durch die räumliche Ausdehnung des Gastes und dessen Fähigkeit, die terminalen Wassermoleküle zu binden, ergibt sich für die Verbindung $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ eine maximale Konnektivität von 14, sofern alle

Tab. 4.18: Zusammenhang zwischen Verbrückungsarten und Konnektivität in der Verbindung $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$

Verknüfpungstyp	Anzahl der H-Brücken	Mo-Atome	Konnektivität
I	0	Mo1, Mo2, Mo3, Mo4	4
II	1	Mo6, Mo7	+2 = 6
III	2	Mo5, Mo8	+2 = 8
IV	3	Mo11, Mo12	
V	3	Mo13, Mo14	+4 = 12
VI	4	Mo9, Mo10	+2 = 14

Verknüpfungstypen (auch diejenigen über vier Wasserstoff-Brücken [Typ VI]) berücksichtigt werden. Die terminalen Gabelungen der Wassermoleküle im Zusammenspiel mit dieser Art von Gästen machen die Kenngröße Konnektivität allerdings zu einer nicht eindeutigen Größe. Somit ist die Konnektivität im Bezug auf die *super*-Berlinerblau-Komplexverbindungen kein geeignetes Charakterisierungsmerkmal.

In Tabelle 4.19 sind zum Vergleich einige ausgewählte Bindungslängen, Winkel sowie

Tab. 4.19: Ausgewählte Winkel und Abstände der Verbindungen $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{10}H_8N_2]$ (Mobipy)[30], $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ (Mo*O*SnKr) und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ (Mo*G*SnKr).

	Mobipy	Mo*O*SnKr	Mo*G*SnKr
Bindungslängen [pm]			
Sn1-N1	231,7(4)	234,01(19)	233,0(4)
Sn1-O1	228,8(4)	224,87(16)	
Sn2-N2	233,9(5)	233,6(2)	
Sn2-N4	233,7(4)	233,0(2)	
Wasserstoffbrücken [pm]			
H1···N6(Gast)	200,8(3)	185,6(10)	
H2···N3(terminal)	198,3(3)	190(4)	
Abstände [pm]			
O1···N6(Gast)	276,0(3)	268,9(3)	
O1···N3(terminal)	277,7(3)	273,9(3)	
Schichtabstand a	1154	1170,94(3)	
Kantenlänge b	1046	1050,92(3)	1086,6
Diagonale c	1246	1360,26(4)	1299,0
Diagonale d	1680	1602,32(4)	1742,3
O1···O1' e	1262	1462,2(3)	
Winkel [°]			
C1-N1-Sn1	168,3(4)	162,42(17)	162,2(5)
C2-N2-Sn2	148,0(4)	147,92(19)	
C4-N4-Sn2	141,3(4)	145,32(18)	
N4-Sn2-N2	176,33(17)	175,14(8)	
N3(terminal)-O1-N6(Gast)	125,2(4)	117,00(10)	
Sn1-O1-N3(terminal)	113,4	118,94(10)	
Sn1-O1-N6(Gast)	120,93	116,74(9)	
Winkel im Viereck (vgl. Abb. 4.27)			
α	142,93	143,44(8)	142,9(2)
β	72,60	73,08(8)	72,36(19)
γ	77,49	75,36(9)	78,98(19)
δ	72,60	73,08(8)	72,36(19)

Abstände der Verbindungen $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$, $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{10}H_8N_2]$ und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ aufgeführt.

Abgesehen von den Gästen 4,4'-Bipyridin und 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit einem Längenunterschied von ca. 200 pm, zeigen sich auf den ersten Blick kaum strukturelle Unterschiede zwischen $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ (Mo*O*SnKr) und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{10}H_8N_2]$ (Mobipy)[30]. In $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ ist der Schichtabstand a zwischen den einzelnen Schichten A und B mit 1170,94(3) pm etwas größer als der in $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ mit 1154 pm. Betrachtet man dagegen in allen drei Verbindungen die Winkel an vier direkt gebundenen Mo-Atomen (vgl. Abb. 4.27), so unterscheiden sich die Winkel geringfügig. Allerdings sind die Kantenlängen b (vgl. Tab. 4.19) der einzelnen Vierecke mit 1046 pm für das Mobipy und 1050,92 pm für das Mo*O*SnKr merklich kürzer als der gefundene Wert (1086,6 pm) für das homoleptische Mo-Polymer. Beim Vergleich der Diagonalen c und d zeigt sich, dass die Strecke zwischen den weiter entfernten Mo-Atomen im Mo*O*SnKr gegenüber der im Mobipy und der im Mo-Polymer gestaucht ist (vgl. Abb. 4.27). Diese Tatsache und der etwas größere Schichtabstand a ermöglicht die Verankerung von 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen. Dagegen haben sich die Verhältnisse im Mobipy gleichmäßig gegenüber denen im homoleptischen Mo-Polymer geändert; die Mo-Atome sind in jeder Richtung enger zusammen. Ein weiterer Unterschied der drei Verbindungen liegt darin, wie weit die einzelnen A-B-Schichten gegeneinander verschoben sind. Betrachtet man die Strukturen aus der *c*-Richtung der Elementarzelle, so fällt bei der homoleptischen Verbindung auf, dass die Mo-Atome in *c*-Richtung direkt hintereinander liegen (dies ist auch einleuchtend, da das homoleptische Gitter isotrop ist). Blickt man nun aus der gleichen Richtung auf die A-B-Schichten der Wirt-Gast-Verbindungen, so stellt man fest, dass die Mo-Atome je einer Schicht gegeneinander um z = 320 pm bei Mobipy und z = 300 pm bei MoOSnKr verschoben sind. Trotz dieser Unterschiede kann man abschließend sagen, dass die Verbindung $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$ isostrukturell mit dem 4,4'-Bipyridin-haltigen Koordinationspolymer ist.

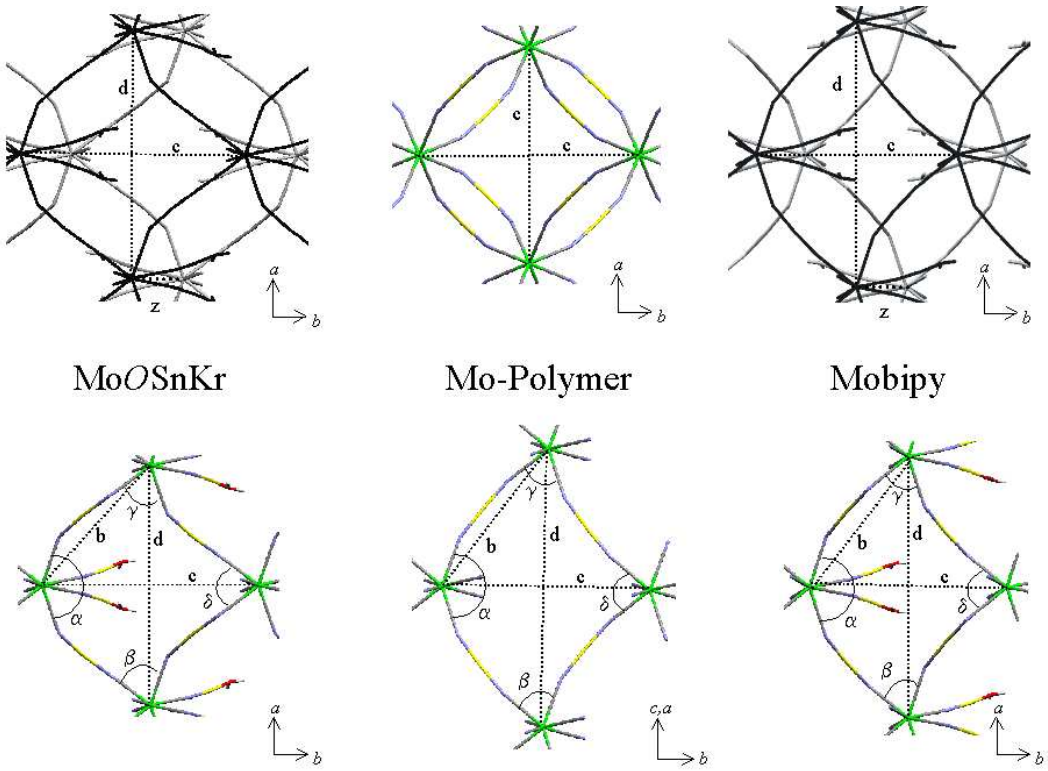


Abb. 4.27: Schematische Darstellung der Winkelbeziehungen von direkt gebundenen Mo-Atomen.

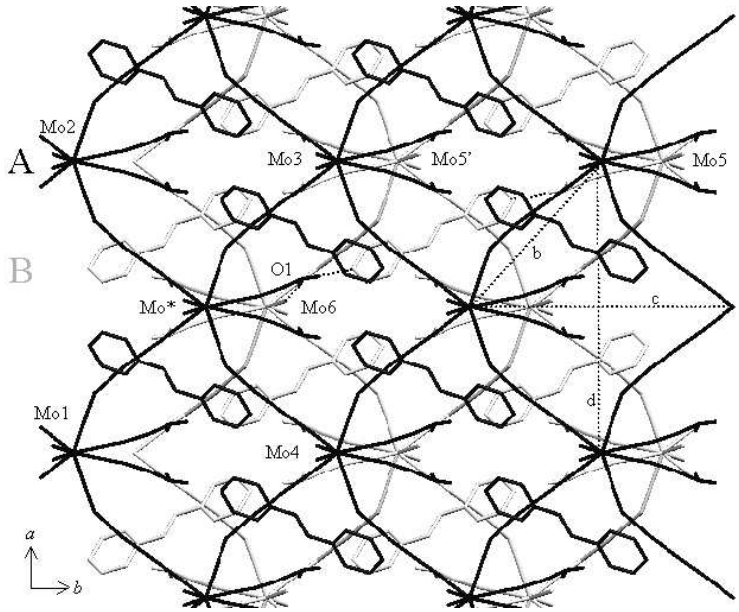


Abb. 4.28: Die Schicht A liegt im Vordergrund (schwarz dargestellt), Schicht B (weiß eingefärbt) liegt dahinter. Auch hier wurden die Methyl-Gruppen der Übersichtlichkeit wegen nicht mit gezeichnet. Diagonale c = 1360,26(4) pm, Diagonale d = 1602,32(4) pm und Kantenlänge b = 1050,92(3) pm.

4.2.2.5 Co*O*Sn, Sn*O*Co und Co*O*SnKr

Um Rückschlüsse auf die Struktur zu erhalten, wurden die Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte Co*O*SnKr, Sn*O*Co und Co*O*Sn verglichen. Da das aus Kristalldaten simulierte Pulverdiffraktogramm identisch mit dem experimentell ermittelten ist, wurde in Abbildung 4.29 lediglich das simulierte wiedergegeben. Die Strukturen der Bulk-Verbindungen Sn*O*Co und Co*O*Sn sind identisch. Im Gegensatz dazu zeigt der Kristall von Co*O*SnKr eine abweichende Struktur. Die Elementaranalysen der Fällungsprodukte Sn*O*Co und Co*O*Sn bestätigen für diese eine andere Zusammensetzung ($[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}H_{10}N_2)]$) als für Co*O*SnKr (vgl. nächsten Abschnitt). Aus den IR-Spektren der erhaltenen Produkte kann nur feststellt werden, dass in allen drei Verbindungen der Gast *O* (das 1,2-Di(-4-pyridyl)ethylen [dpe]) enthalten ist.

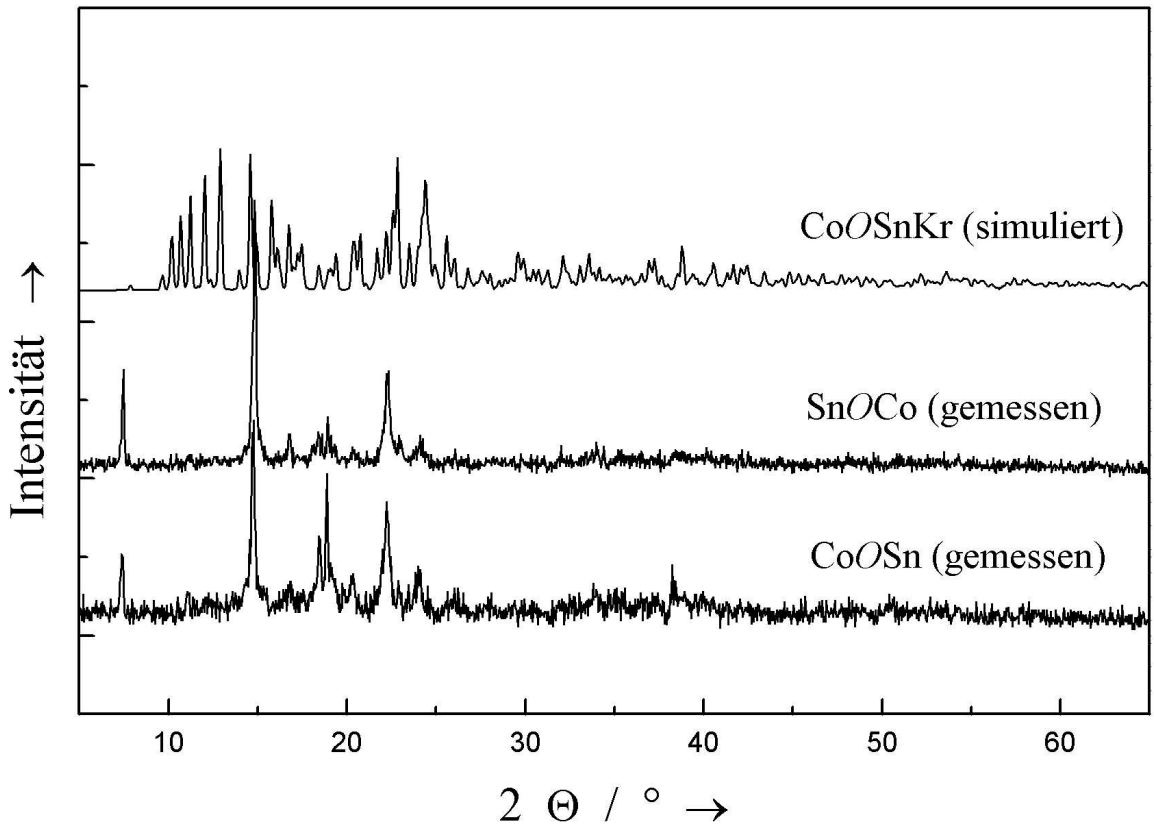


Abb. 4.29: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Co*O*SnKr (berechnet aus Kristalldaten), Sn*O*Co (experimentell ermittelt) und Co*O*Sn (experimentell ermittelt).

4.2.2.6 Co*O*SnKr [H(Me$_3$Sn)$_2$ {Co(CN)$_6$} (dpe)$_5$ 10H$_2$O]

Die asymmetrische Einheit, der nach der wässrigen Gas-Diffusions-Methode erhaltenen Verbindung Co*O*SnKr ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Hierbei erkennt man, dass sich die neue Verbindung formal aus vier Komponenten zusammensetzt. Das als Gast *O* eingesetzte (1,2-Bis-(4-pyridyl)ethylen = dpe) bildet zwei verschiedene Addukte mit Trimethylzinn (in Abbildung 4.30 als „protoniertes Addukt“ bzw. „∞-Kette“ bezeichnet), und zusätzlich liegt es noch als „Gast“ im Kristall vor. Gewöhnlich reagiert das Trimethylzinn-Kation spontan mit dem Hexacyanocobaltat-Anion und bildet ein Koordinationspolymer der Typs [(Me$_3$Sn)$_x$Co(CN)$_y$]. In diesem Fall jedoch hat das eingesetzte Kalium-Hexacyanocobaltat nicht „koordinativ reagiert“ , sondern lediglich seine Kationen ausgetauscht. Da es hier in „freier“ Form vorliegt, zeigt es kaum Abweichungen von der idealen Oktaederform. Dies ist aber nur deshalb der Fall, weil genügend Freiraum um das Ion zur Verfügung steht. Ein Gegenbeispiel hierfür ist das ebenfalls „freie“ Hexacyanocobaltat in der Verbindung Co*B*SnKr, in der die Winkelbeziehungen deutlicher von der Idealform abweichen (vgl. Abschnitt 4.2.1.2 auf Seite 45). Das Wirtsgitter von

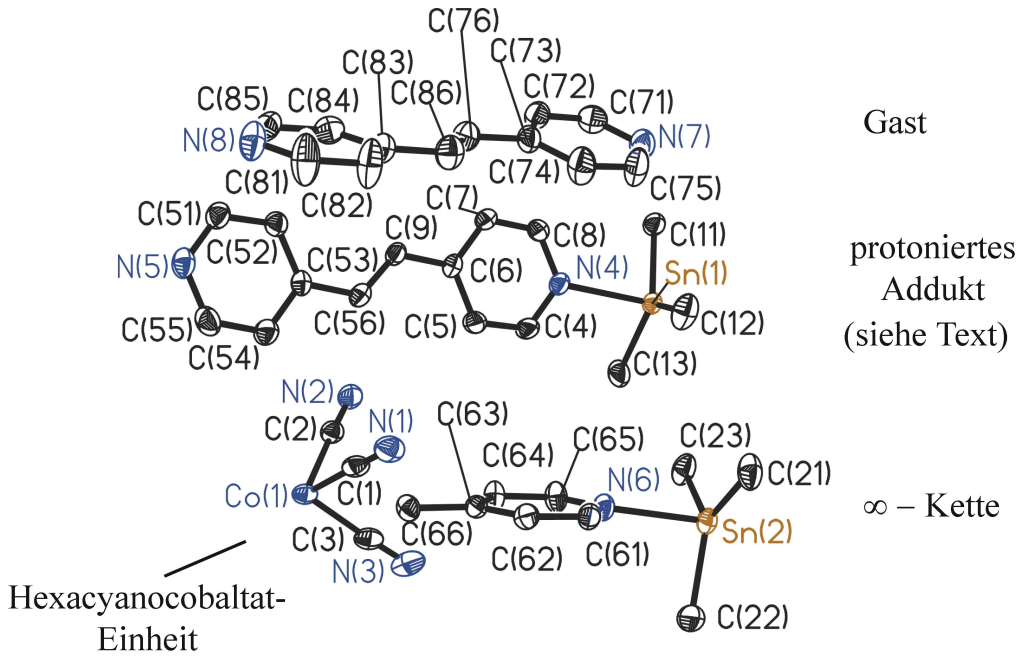
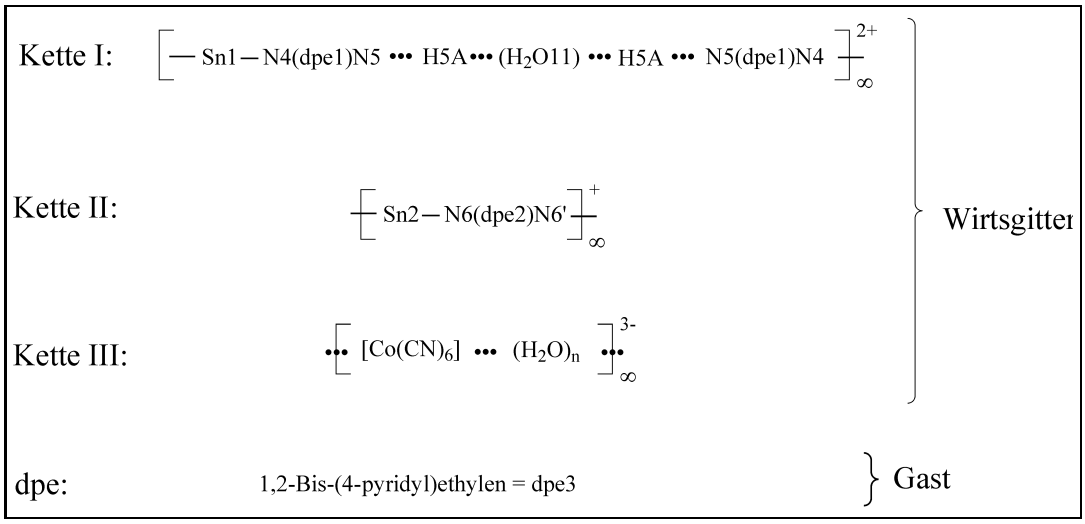


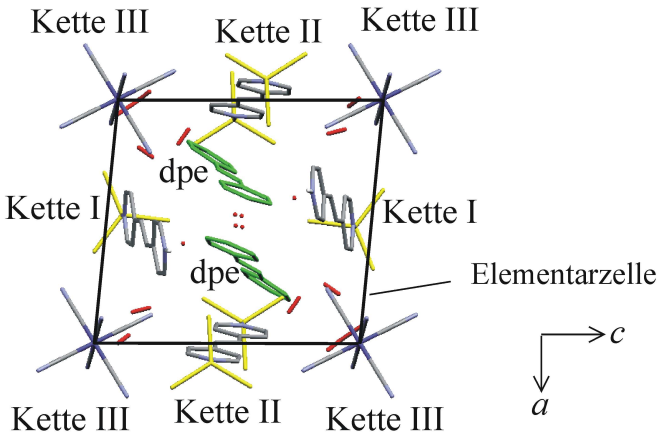
Abb. 4.30: Asymmetrische Einheit der Verbindung Co*O*SnKr. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind sowohl die H-Atome als auch die O-Atome der freien Wassermoleküle nicht mit dargestellt (hierfür siehe Abb. 4.32).

Co*O*SnKr, sofern man hier noch von einem Wirtsgitter im klassischen Sinn sprechen kann, besteht nicht wie sonst üblich aus einem Koordinationspolymer, sondern ist äußerst komplex aus drei verschiedenen Ionen aufgebaut. Diese Ionen bilden jeweils Ketten aus. Einfach positiv geladenen (dpe)-Me_3Sn-Fragmente sind hierbei zu unendlichen Ketten verbunden (vgl. Abb. 4.31(a) Kette II). Einfach protonierte {H(dpe)-Me_3Sn-(dpe)}-Dikationen (Kette I) sind wie die dreifach negativ geladenen Hexacyanocobaltat-Ionen (Kette III) über Wassermoleküle zu ebenfalls unendlichen Ketten verknüpft. Diese drei Ketten bilden über Wasserstoffbrücken das Wirtsgitter aus. Die Ketten verlaufen entlang der *b*-Achse der Elementarzelle (vgl. Abb. 4.31(b)). Betrachtet man die a-c-Ebene der Elementarzelle in Abbildung 4.31(b), so besetzen die Ionen der Ketten III die Eckpunkte der Elementarzelle. In Richtung der *c*-Achse alternieren die Ketten III mit den Ketten II. In Richtung der *a*-Achse treten die Ketten I an die Stelle der Ketten II. Der ladungsneutrale Gast *O*, reagiert hier zu zwei unterschiedlichen Kationen und wird damit Teil von zwei der drei am Gitteraufbau beteiligten Ionen. Zusätzlich hierzu ist das dpe als eigenständige Verbindung innerhalb des Gitters eingelagert. Somit handelt es sich bei dieser Struktur trotz des ungewöhnlichen Gitteraufbaus um ein echtes Wirt-Gast-System. Obwohl die axialen Positionen von den N-Atomen eines Pyridylringes besetzt werden und nicht wie in den zuvor diskutierten Verbindungen von Cyanid-Stickstoffatomen, liegt auch hier die Trimethylzinngruppe trigonal-bipyramidal koordiniert vor (der N-Sn-N-Winkel weicht mit 174° bzw. 173° allerdings merklich vom idealen Winkel von 180° ab). Neben dieser Verbindung sind nur zwei weitere Verbindungen (eine mit 4,4'-Bipyridin[32] und eine mit 4-Aminopyridin[33]) bekannt, in welchen die Trimethylzinngruppe ebenfalls trigonal-bipyramidal von Stickstoffatomen zweier Pyridylringe koordiniert ist.

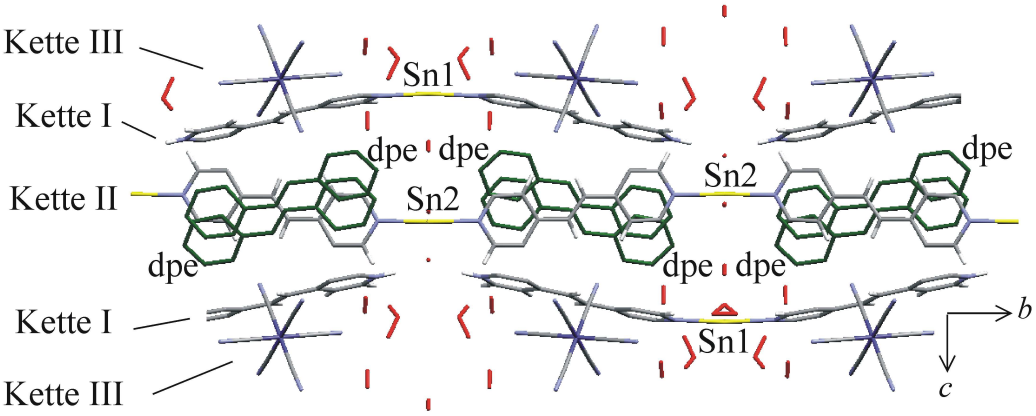
Bei der Betrachtung des Sn-N-Abstands zwischen dem Gast *O* und der Trimethylzinngruppe fällt auf, dass dieser im Vergleich zu den bisher bekannten Koordinationspolymeren (deren Werte von ~225 pm bis ~235 pm reichen[5][3]) mit 239 pm sehr groß ist. Dies liegt jedoch daran, dass das N-Atom in den zuvor diskutieren Verbindungen zu einer Cyanidgruppe gehört, während es hier Bestandteil eines Pyridylringes ist. Untersucht man also die entsprechenden Abstände in ähnlichen Verbindungen, so erkennt man, dass der Abstand von 239 pm eher zu den kürzeren dieser Art gehört (vgl. Tab. 4.26 auf Seite 92). In allen anderen erhaltenen Produkten ist die Trimethylzinn-Gruppe zumindest einmal an das Cyanometallat koordiniert und bildet mit diesem das Wirtsgitter. Hier ist



(a) Aufbau der Wirt-Gast-Verbindung.



(b) Lage der Ketten im Kristall. Blick entlang der b-Achse.



(c) Lage der Ketten im Kristall. Blick entlang der a-Achse der Elementarzelle. Die Me-Gruppen an den Sn-Atomen wurden hier nicht dargestellt.

Abb. 4.31: Strukturaufbau der Verbindung CoOSnKr.

Tab. 4.20: Bindungslängen und Winkel in Co*O*SnKr.

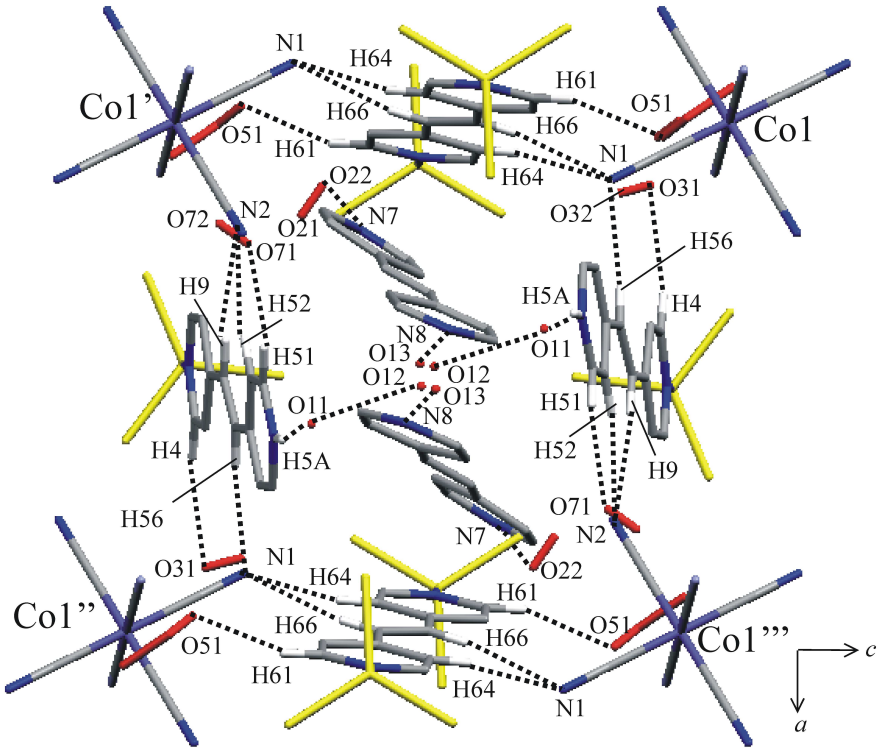
Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Co1-C1	189,1(3)	Co1-C1-N1	177,6(3)
Co1-C2	189,9(3)	C1-Co1-C2	89,08(12)
C1-N1	115,3(4)	C11-Sn1-C13	119,82(18)
Sn1-N4	239,0(2)	N4-Sn1-N4$^{\#}$	174,74(10)
Sn2-N6	239,0(2)	N6-Sn2-N6$^{\#}$	173,04(11)
Sn1-C11	210,6(4)	C11-Sn1-N4	92,07(5)
Sn2-C21	211,1(4)	C21-Sn2-N6	92,79(6)
C66-C66$^{\#}$	131,9(5)	C1$^{\#}$-Co1-C1	180,0(2)
C9-C56	132,1(4)	C2$^{\#}$-Co1-C2	180,0(3)
C76-C86	130,0(4)	C3-Co1-C3$^{\#}$	180,0(8)

$^{\#}$: symmetrieverwandtes Atom.

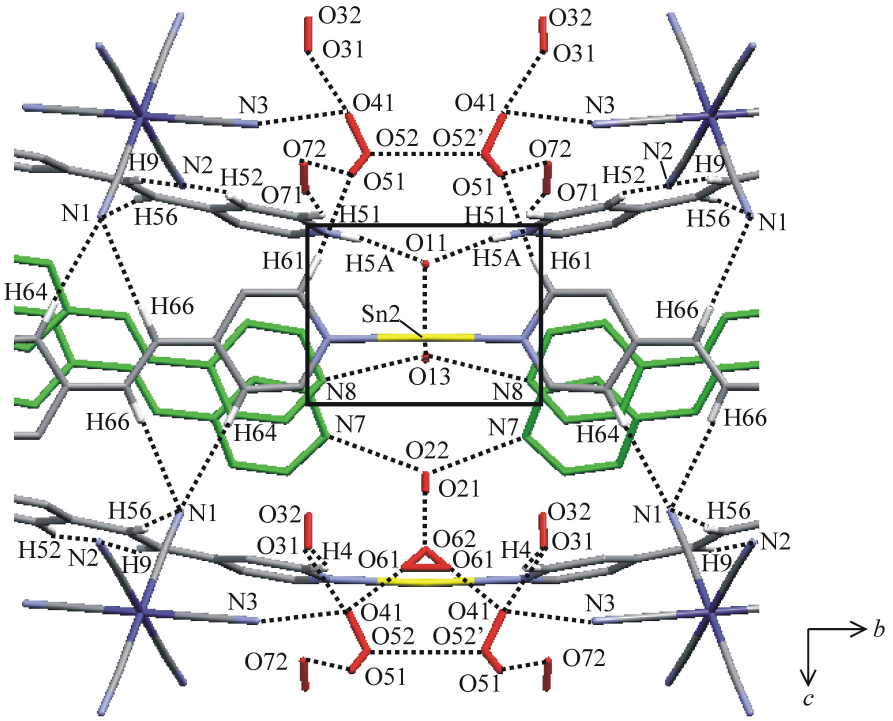
dies jedoch nicht der Fall. Das 1,2-Bis-(4-pyridyl)ethylen (dpe = *O*) scheint eine höhere Affinität zum Trimethylzinn-Kation zu haben als zum Cyanid-N-Atom von $[Co(CN)_6]^{3-}$. Über das konjugierte $\pi-$System von 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethylen kann die einfach positive Ladung des Trimetylzinn-Kations stabilisiert werden. In Abb. 4.32 sind die relevanten Wasserstoffbrücken dargestellt. Die Fixierung der Hexacyanocobaltate erfolgt zum einen über N1$\cdots$H64- und N1$\cdots$H66-Brücken an die unendlichen $\{(dpe)\text{-}Me_3Sn\}_\infty$-Ketten (Kette II) und zum anderen über N2$\cdots$H9-, N2$\cdots$H52- und N1$\cdots$H56-Brücken an die $\{H(dpe)\text{-}Me_3Sn\text{-}(dpe)\}$-Komponenten enthaltende Kette I. In der Abbildung wurde der Übersichtlichkeit wegen auf die Darstellung einer weiteren Elementarzelleneinheit verzichtet; daher erkennt man die N2-Verbrückungen an dem durch Symmetrie erzeugten Co1"'. Die Längen und Winkel der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 4.21 aufgeführt. Neben den C-H$\cdots$O-Brücken kommen hier auch C-H$\cdots$N-Brücken vor.

Tab. 4.21: Wasserstoffbrücken in Co*O*SnKr (H$\cdots$O- bzw. H$\cdots$N-Abstände).

Atome	H-Brücke [pm]	Atome	Winkel [°]
N5-H5A$\cdots$O11	180,24	N5-H5A-O11	162,41
C4-H4$\cdots$O31	250,22	C4-H4-O31	135,49
C9-H9$\cdots$N2	261,5	C9-H9-N2	174,0
C51-H51$\cdots$O71	237,62	C51-H51-O71	134,45
C52-H52$\cdots$N2	260,20	C52-H52-N2	171,25
C56-H56$\cdots$N1	256,7	C56-H56-N1	172,0
C61-H61$\cdots$O51	232,74	C61-H61-O51	160,28
C64-H64$\cdots$N1	247,16	C64-H64-N1	170,06
C66-H66$\cdots$N1	261,1	C66-H66-N1	172,3



(a) Blick entlang der b-Achse der Elementarzelle.



(b) Blick entlang der a-Achse der Elementarzelle (Ausschnitt für Abb. 4.33 auf Seite 82 durch Rechteck gekennzeichnet. Me-Gruppen an den Zinn-Atomen sind nicht dargestellt).

Abb. 4.32: Wasserstoffbrücken in CoOSnKr.

Für die zwischen den $[Co(CN)_6]^{3-}$-Ionen positionierten H_2O-Moleküle lag eine Fehlordnung im Kristall vor. Zur Berechnung der Kristallstruktur wurde die Fehlordnung der Sauerstoffatome durch ein Splitatom-Modell[34] beschrieben. Es gibt fünf Sauerstoffatome in der asymmetrischen Einheit (folgende O-Gruppen stellen je ein O-Atom dar: {O11, O12, O13}; {O31, O32}; {O41, O51, O52}; {O71, O72}; { $\frac{1}{2}${O21, O22}+$\frac{1}{2}${O61, O62} }) auf sieben verschiedenen Lagen. Für jedes fehlgeordnete Sauerstoffatom wurden zum einen die Anzahl der Lagen (zwei bis drei Lagen) und zum anderen der jeweilige Besetzungsfaktor (Summe der Besetzungsfaktoren gleich eins) ermittelt und verfeinert. Es konnten keine Wasserstoff-Atome an den Sauerstoffatomen lokalisiert werden. Aber aufgrund der gefundenen N$\cdots$O- und O$\cdots$O-Abstände (vgl. Tab. 4.22 und Abb. 4.32) kann von der Existenz weiterer Wasserstoffbrücken ausgegangen werden, die zur Verbrückung aller Kristall-Komponenten notwendig sind.

Tab. 4.22: N$\cdots$O- und O$\cdots$O-Abstände in Co*O*SnKr.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
N3$\cdots$O41	296,6	N7$\cdots$O21	279,0
N3$\cdots$O51	271,5	N7$\cdots$O22	276,6
N3$\cdots$O52	302,9	N8$\cdots$O12	289,8
O52$\cdots$O52'	287,4	N8$\cdots$O13	272,6
O31$\cdots$O41	207,0	O11$\cdots$O12	255,3
O32$\cdots$O41	277,8	O11$\cdots$O13	273,5
O51$\cdots$O72	288,0	O21$\cdots$O62	243,3
O51$\cdots$O71	322,7	O22$\cdots$O62	269,8
O41$\cdots$O61	187,3	O11$\cdots$O61	262,2
		O12$\cdots$O61	271,3

Aus der Röntgenstrukturanalyse des Kristalls geht die eindeutige Lage des Protons H5A am Stickstoffatom N5 des Pyridylringes in Kette I

Kette I: $\left[- \mathrm{Sn1} - \mathrm{N4(dpe1)N5} \cdots \mathrm{H5A} \cdots (\mathrm{H_2O11}) \cdots \mathrm{H5A} \cdots \mathrm{N5(dpe1)N4} \right]^{2+}_{\infty}$

$\vdots$

O13

nicht hervor, da hier nur die Summe aller Reflexe registriert wird. Abbildung 4.32(b) zeigt nur das Ergebnis der Überlagerung aller Reflexe und somit alle vorkommenden Lagen der Protonen. Es sind in der Kette jedoch grundsätzlich verschiedene Verteilungen möglich (vgl. Abb. 4.33). So wäre es denkbar, dass zwischen zwei Dikationen die Verbrückung

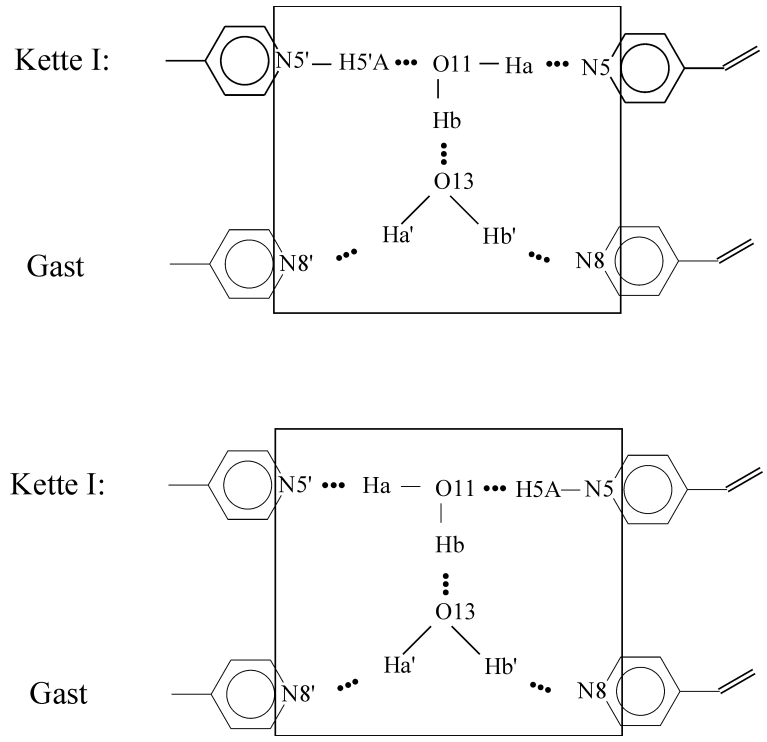


Abb. 4.33: Zwei mögliche Lagen (Momentaufnahmen) der Protonen in der Kette I.

über zwei vom Wasser gelieferte Protonen erfolgt, wobei hierbei dann an den jeweiligen Stickstoffatomen gerade keine Protonierung vorliegt. Berücksichtigt man hierbei jedoch die Lage des Wassers (O13, Ha', Hb'), welches den Gast zu einer Kette verbindet, so ist diese Konstellation unwahrscheinlich (vgl. Abb. 4.33). Ebenfalls ist es möglich, dass an dem einen Ende des Dikations die Protonierung zur Verbrückung mit dem Wasser dient, an dem anderen Ende dann die Verbrückung über das nicht protonierte Stickstoffatom erfolgt. Die zwei möglichen Ausprägungen dieser wohl zutreffenden Konstellation sind in Abbildung 4.33 dargestellt.

Das dpe als Gast liegt an zwei unterschiedlichen Positionen in den Hohlräumen des Kristallgitters und bildet – über Wassermoleküle verbrückt – zwei parallel verlaufende „Ketten“ aus. Die beteiligten Atome sind O22, N7 bzw. O13, N8 (vgl. Abb. 4.32(b)).

Die Verbindung Co*O*SnKr { [(Me_3Sn) ($C_{12}H_{10}N_2$)]$^{+}_{\infty}$ [$Co(CN)_6$]$^{3-}$ [(Me_3Sn) ($C_{12}H_{10}N_2$)$_2$H]$^{2+}$ · 2 $C_{12}H_{10}N_2$ · 10 H_2O } enthält überraschender Weise kein Koordinationspolymer vom Typ [$(Me_3Sn)_3Co(CN)_6$] mehr; auch nicht in modifizierter Form, wie es zum Beispiel in Verbindung Co*B*SnKr zu finden ist (vgl. Abschnitt 4.2.1.1 auf Seite 43). Damit stellt diese Verbindung eine interessante Ausnahme zu allen bisher gefundenen Kristallstrukturen dar.

4.2.2.7 Ru*F*Sn, Sn*F*Ru, Ru*F*SnKr, Ru*F*SnFi und Sn*F*RuFi

Im Gegensatz zu den meisten anderen Versuchsansätzen konnten hier Kristalle auch aus den jeweiligen Filtraten gewonnen werden. Hierbei wurde 4-Mercaptopyridin als Gast-Komponente eingesetzt. Die Kristalle aus dem Filtrat Ru*F*SnFi und dem Kristallansatz Ru*F*SnKr konnten als Einkristalle vermessen werden. Dagegen wurden aus dem Filtrat Sn*F*RuFi keine für die Einkristallanalyse verwertbaren Kristalle erhalten. Somit ist hierfür nur der Vergleich mittels XRD-Diffraktogrammen und IR-Spektren möglich. Um die verschiedenen Sachverhalte besser zu erläutern, wurden alle XRDs in einem Diagramm dargestellt (siehe Abb. 4.34). Für Ru*F*SnKr wurde zur besseren Verifikation das simulierte Diagramm eingesetzt; dieses ist mit dem gemessenen identisch. Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen Ru*F*SnKr und Sn*F*RuFi sind auch identisch. Somit kann darauf geschlossen werden, dass die Kristalle die gleiche Struktur haben. Durch die wesentlichen Abweichungen des Ru*F*SnFi kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur dieser Kristalle anders geartet ist. Das Pulverdiffraktogramm des Ru*F*Sn-Bulks weist auf eine dritte Struktur hin. In dem Diagramm ist das Pulverdiffraktogramm von Sn*M*Ru (mit M = 4,4'-Dipyridyldisulfid) ebenfalls dargestellt. Der Grund hierfür und die genauen Zusammenhänge werden am Ende des Abschnittes 4.2.2.8 erklärt. Ein Vergleich mit dem XRD des Bulks von Sn*F*Ru war nicht möglich, da dieses röntgenamorph ist.

Die IR-Spektren der beiden Bulk-Verbindungen sind identisch, stimmen aber mit keinem der drei anderen in Abbildung 4.35 dargestellten überein. Damit bestätigten die IR-Spektren den Befund einer Dritten Struktur. Aus den Elementaranalysen kann darauf geschlossen werden, dass sich für Sn*F*Ru folgende Summenformel ergibt: $(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot C_5H_5NS$. Somit ist das Verhältnis von Zentralatom zu Gast 1:1. Legt man diese Annahme auch für Ru*F*Sn zu Grunde, so ergibt sich ein Ru zu Gast-Verhältnis von 1:0,8. Die IR-Spektren der Verbindungen Ru*F*SnKr und Sn*F*RuFi sind unerwarteter Weise im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} unterschiedlich (siehe Abb. 4.35). Es besteht nun also ein Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie und den Erkenntnissen aus den IR-Spektren. Dieser vermeintliche Widerspruch wurde zunächst akzeptiert. Eine befriedigende Erklärung konnte jedoch ohne die Betrachtung der gelösten Kristallstruktur nicht gefunden werden (siehe nächster Abschnitt).

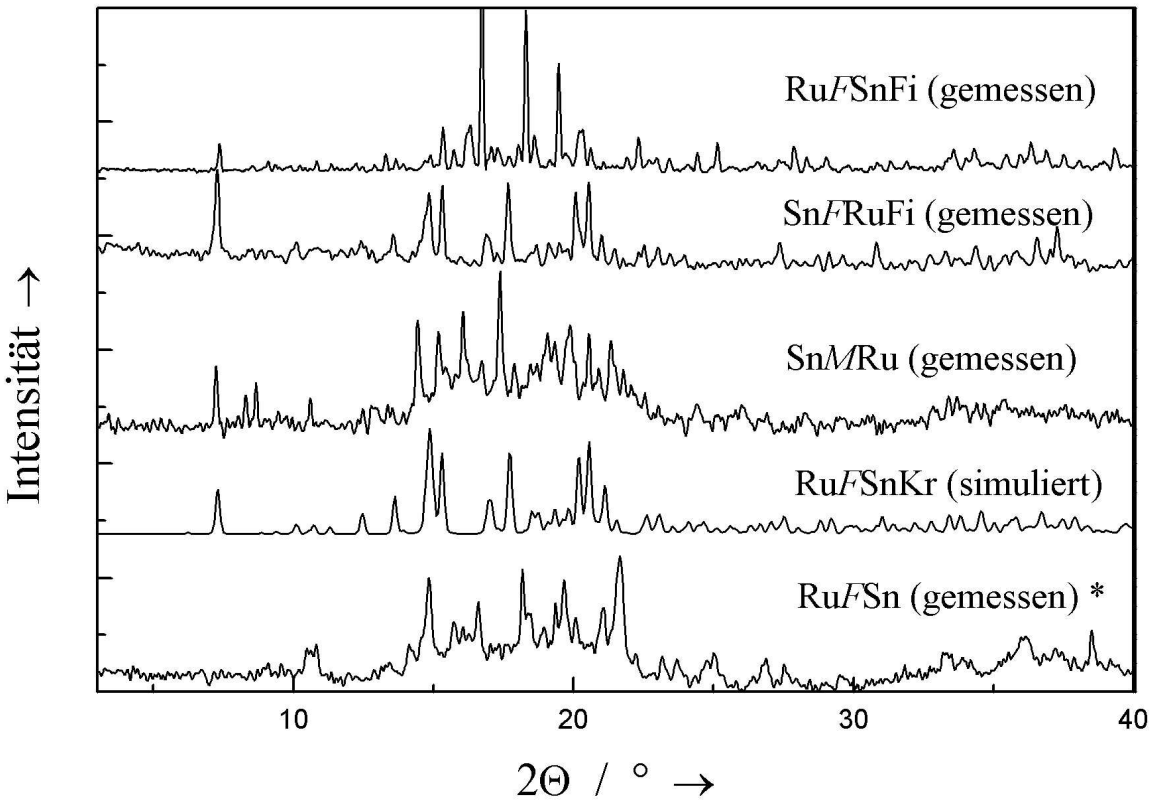


Abb. 4.34: Vergleichende Betrachtung der Pulverdiffraktogramme (Ausschnitte) von Ru*F*SnFi, Sn*F*RuFi, Sn*M*Ru, Ru*F*SnKr und Ru*F*Sn.
* Messzeit 4 Stunden - alle anderen 1 Stunde.

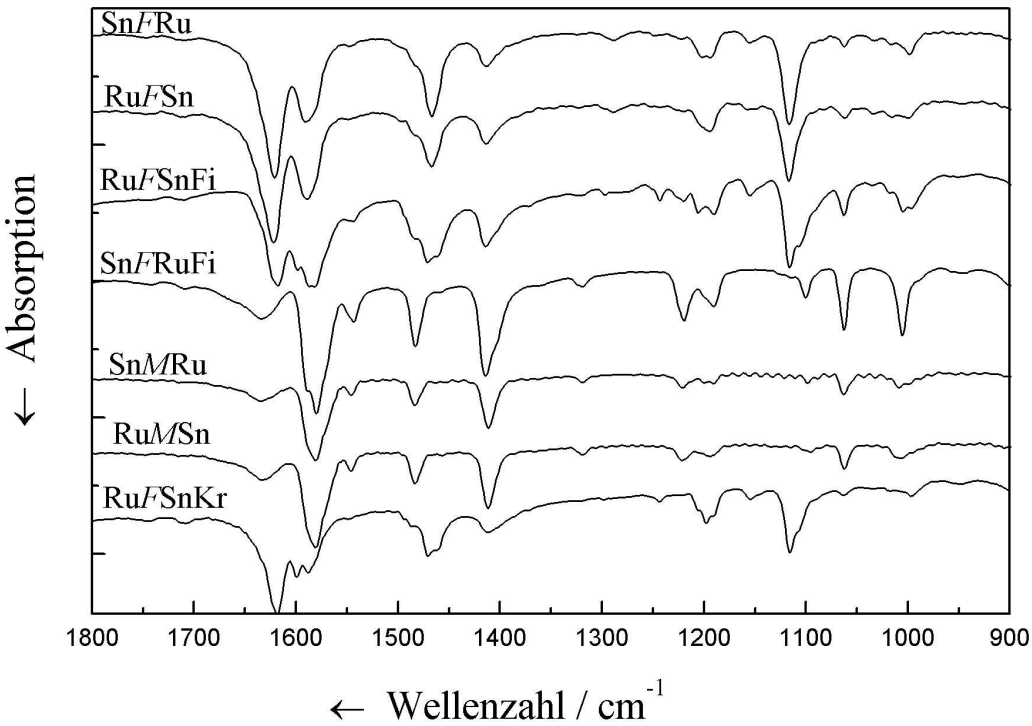


Abb. 4.35: Ausschnitte der IR-Spektren von Sn*F*Ru, Ru*F*Sn, Ru*F*SnFi, Sn*F*RuFi, Sn*M*Ru, Ru*M*Sn und Ru*F*SnKr.

4.2.2.8 Ru*F*SnKr $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8\ C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2\ C_{10}H_8N_2S_2]$

Bei diesem Ansatz wurde als Gastkomponente das 4-Mercaptopyridin (Gast *F*) eingesetzt. Nach ca. vier Wochen bildeten sich hellgelbe, verwertbare Einkristalle. Die entstandenen Kristalle enthielten überraschenderweise jedoch kein 4-Mercaptopyridin mehr, sondern *zwei* neue Derivate. Das 4-Mercaptopyridin musste also auch mit sich selbst reagiert haben. In Ru*F*SnKr findet man anstelle des eingesetzten Gastes sowohl 4,4'-Dipyridylsulfid als auch 4,4'-Dipyridyldisulfid. Eine mögliche Erklärung der Entstehung dieser beiden Sulfide ist in Abbildung 4.36 dargestellt. Das 4,4'-Dipyridyldisulfid entsteht unter milden Bedingungen durch Oxidation von 4-Mercaptopyridin mit Luftsauerstoff (siehe Gleichnung I in Abb. 4.36)[35]. Die notwendigen Voraussetzungen hierfür sind durch den Aufbau der Versuchsanordnung gegeben. Das 4,4'-Dipyridylsulfid entsteht wahrscheinlich nicht sofort, sondern es bilden sich in der wässrigen Lösung Zwischenprodukte nach Gleichung II in Abbildung 4.36. In der sauren Lösung kann sich nun das 4,4'-Dipyridylsulfid nach Gleichung III in Abbildung 4.36 bilden. Somit erklärt sich die Abwesenheit von 4-Mercaptopyridin.

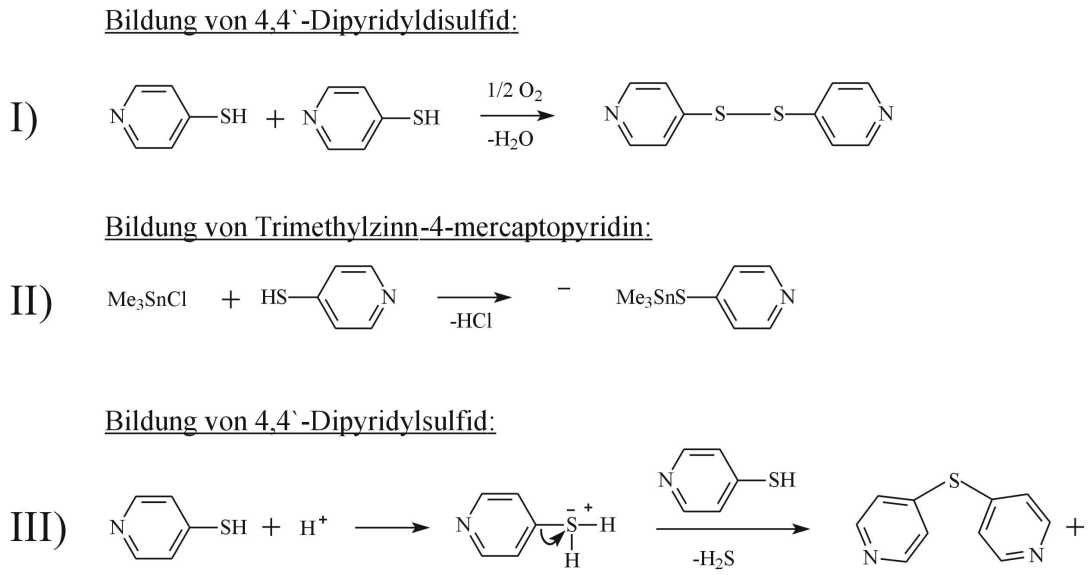


Abb. 4.36: Reaktionsschema von Gast *F* (4-Mercaptopyridin).

Das Lösen der Kristallstruktur führte zu folgender Summenformel:

$$[(Me_3Sn)_4Ru\ (CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2C_{10}H_8N_2S_2].$$

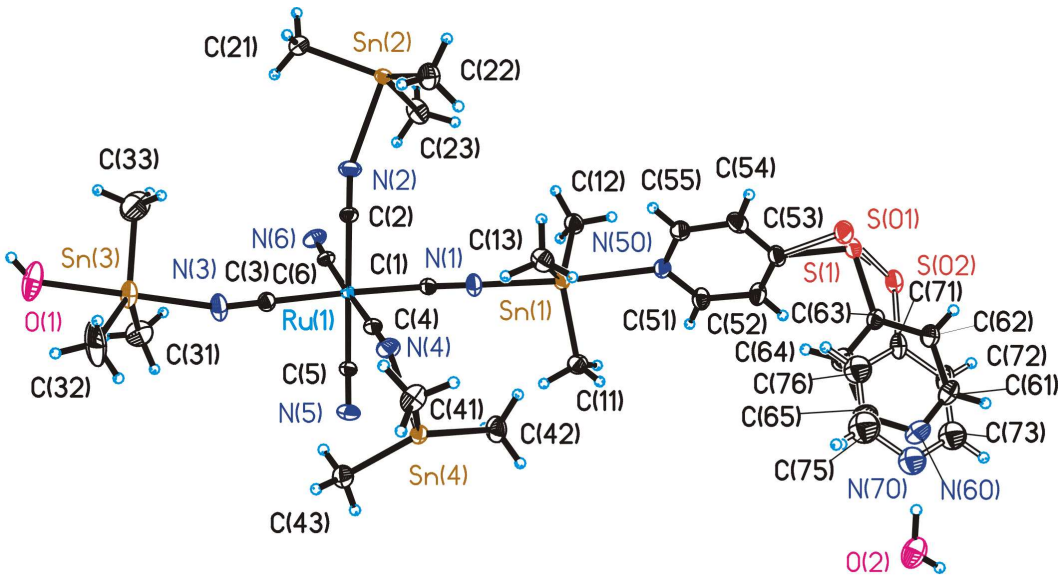


Abb. 4.37: Darstellung der asymmetrischen Einheit von Ru*F*SnKr $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2C_{10}H_8N_2S_2]$ (Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die asymmetrische Einheit zeigt eine Überlagerung der beiden Strukturdirigenten 4,4'-Dipyridylsulfid und 4,4'-Dipyridyldisulfid.

In der asymmetrischen Einheit (siehe Abb. 4.37) ist das Ru-Atom sechsfach mit Cyano-Gruppen koordiniert. Es gibt vier Trimethylzinn-Gruppen, die über diese Cyano-Gruppen an das Zentralatom gebunden sind. Zwei dieser Trimethylzinn-Gruppen sind nicht-terminal und bilden die Schichten des Kristalles aus. An einem der beiden terminalen Zinn-Atome findet sich ein Wassermolekül. Dies entspricht der Konstellation im homoleptischen Ausgangspolymer ($[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$). An dem anderen terminalen Zinn-Atom ist das 4,4'-Dipyridylsulfid bzw. 4,4'-Dipyridyldisulfid gebunden. Somit ist rein formal eines der terminal gebundenen Wassermoleküle der homoleptischen Verbindung durch das Sulfid bzw. Disulfid ersetzt worden. Die terminalen Zinn-Gruppen stehen immer noch, wie im homoleptischen Ausgangspolymer, trans zueinander. Somit wurde die A-B-Schichtstruktur des Wirtsgitters geometrisch erhalten und lediglich die Abstände der Schichten sowie die Winkel zwischen den Cyano- und Trimethylzinn-Gruppen zueinander verändert. In Abbildung 4.38 ist die Schichtstruktur der Verbindung dargestellt. Im Unterschied zum homoleptischen Koordinationspolymer liegen die einzelnen Ru-Atome einer Schicht nicht mehr auf einer Ebene, sondern hier ist jedes zweite Atom einer Schicht um 45 pm zu der Ebene versetzt. Betrachtet man

die Ebenen entlang der a-Achse der Elementarzelle, so erkennt man, dass die Ru-Atome nicht mehr horizontal auf einer Linie liegen wie dies im Ausgangspolymer der Fall war.

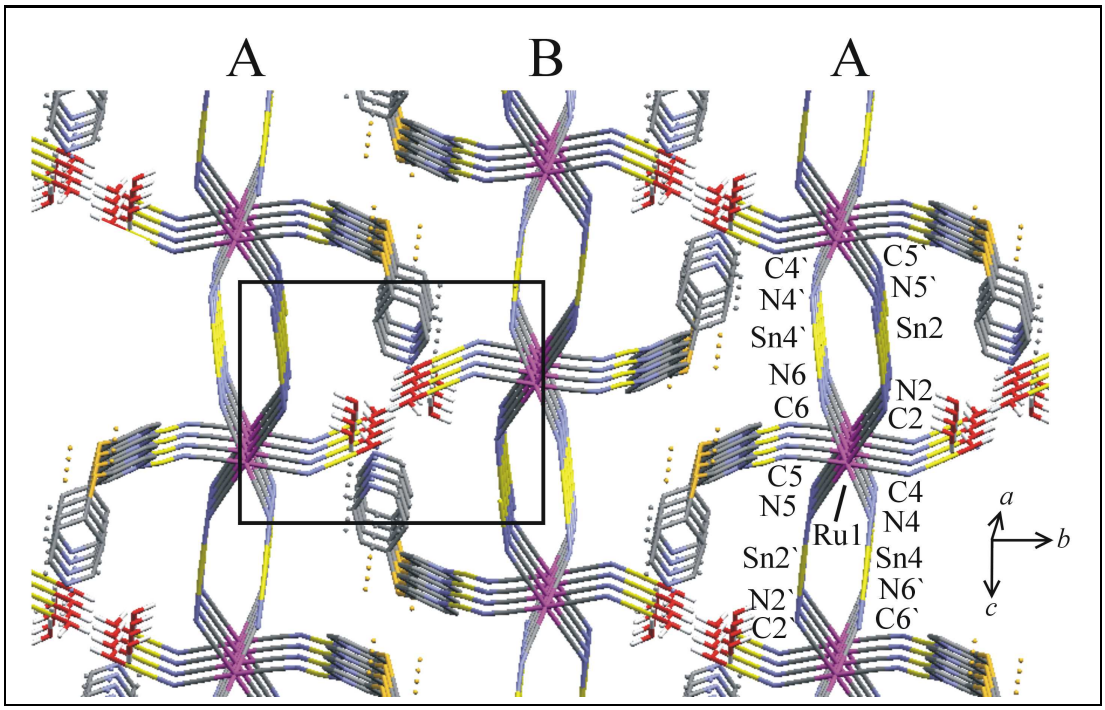


Abb. 4.38: Ausschnitt der AB-Schichtstruktur von RuFSnKr $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2C_{10}H_8N_2S_2]$. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Trimethyl-Gruppen an den Zinn-Atomen nicht mit dargestellt und die Lage der Atome des 4,4'-Dipyridyldisulfid nur als Punkte über dem 4,4'-Dipyridylsulfid angedeutet.

Der kürzeste Abstand eines Ru-Atoms der Schicht A und des nächstgelegenen Ru-Atoms der Schicht B ist somit ungleich dem Schichtabstand und beträgt 1366,8 pm (zum Vergleich: 1090,9 pm bei der homoleptischen Verbindung). Da in jeder Schicht jeweils zwei Ebenen durch die Ru-Atome gebildet werden, ergeben sich auch zwei Schichtabstände. Die enger zusammenliegenden Ru-Atome haben einen Schichtabstand von 1220 pm, die Ru-Atome welche die weiter auseinanderliegenden Ebenen bilden haben einen Schichtabstand von 1270 pm. Somit ergibt sich ein mittlerer Schichtabstand A-B von 1245 pm. Im homoleptischen Wirtsgitter lag der Schichtabstand A-B bei 1090,9 pm. Die einzelnen Schichten werden auch in dieser Verbindung aus den typischen Vierecken aufgebaut, welche auch die Grundbausteine der Wirtsverbindung sind. Die Diagonalabstände a=1028,82 pm und b=1763,09 pm (siehe Abb. 4.39 und Tab. 4.23) weichen deutlich von den korrespondierenden Abständen in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ ab (vgl. Tab. 2.6 auf Seite 20). Auch die Seitenlängen sind zwischen den beiden Verbindungen unterschiedlich.

Aus den quadratischen Vierecken (Seitenlänge=1049,79(9) pm) sind nun Parallelogramme (mit Seitenlänge$_{c,e}$=1010,25(4) und Seitenlänge$_{d,f}$=1033,07(4) pm) geworden.

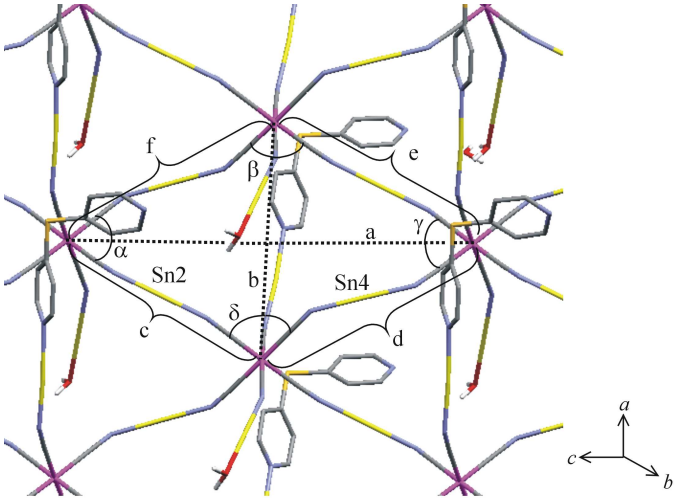


Abb. 4.39: Grundbaustein-Viereck in Ru*F*SnKr.

Tab. 4.23: Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck.

Winkel	[°]
α	88,88(11)
β	92,63(10)
γ	88,41(10)
δ	90,08(11)
Seitenlänge	**[pm]**
c	1010,25(4)
d	1033,07(4)
e	1010,25(4)
f	1033,07(4)
Diagonalen	**[pm]**
a = 1763,09(6)	
b = 1028,82(4)	

Durch die erhebliche Abweichung der Schichtformen zwischen dieser und der homoleptischen Verbindung liegt die Vermutung nahe, dass die Winkel der C-N-Sn-Fragmente deutlich unterschiedlich sein müssen. Betrachtet man jedoch die Winkel im Detail, so fällt auf, dass sich diese nur unwesentlich geändert haben (siehe Tab. 4.24).

Der Ursprung für die unterschiedliche Form der Schichten liegt also nicht in der Größe, sondern in der unterschiedlichen Orientierung der C-N-Sn-Winkel in Bezug auf die Ebene, welche durch die Cyanide gebildet wird die an den nicht-terminalen Sn-Atomen gebunden sind. In Ru*F*SnKr sind drei der vier Me_3Sn-Gruppen nach unten gerichtet, während in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ je zwei nach oben und nach unten ausgerichtet sind (vgl. Abb. 4.40). Somit kommt es bei dieser Verbindung trotz der ähnlichen Winkelbeziehungen zu einem Versatz der Ru-Atome einer Schicht, welche in der homoleptischen Verbindung alle auf gleicher Höhe liegen.

Wie man in Abbildung 4.41(a) sehen kann bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen H1' und O2, O2 und H2, H1 und O2' sowie zwischen O2' und H2' aus. Das terminale Wasser (H1', O1', H2') der Schicht B bildet keine singuläre Wasserstoffbrücke zur Schicht A aus, wie dies im homoleptischen Koordinationspolymer der Fall ist. Für die Schicht B gilt das gleiche. Vielmehr werden hier die Verbrückungen der Schichten über zwei

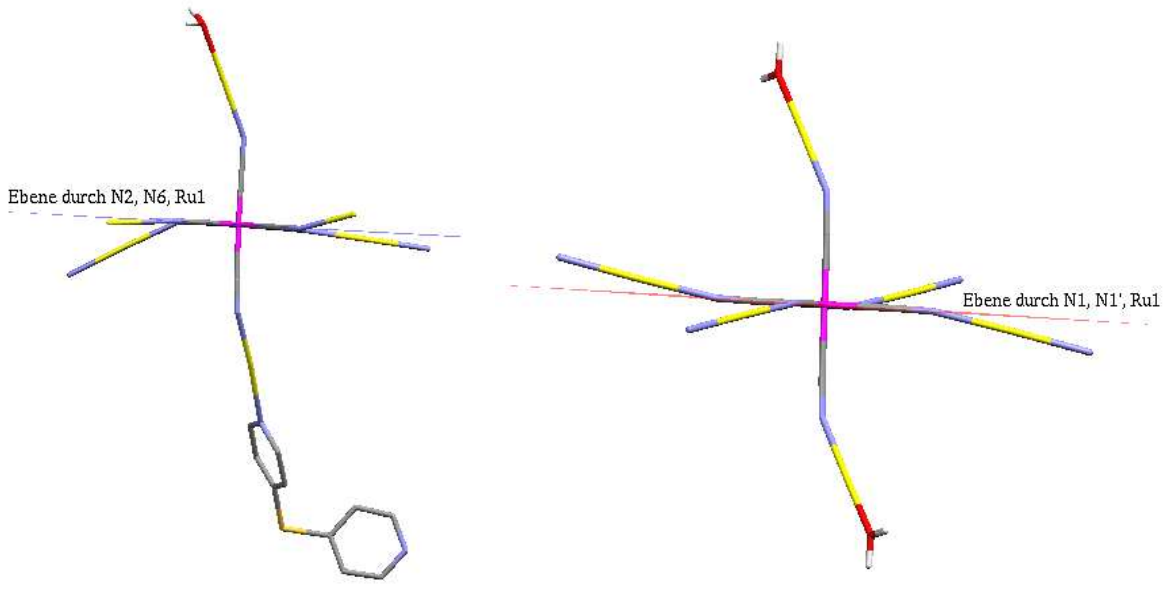
Tab. 4.24: Ru*F*SnKr; ausgewählte Bindungslängen und Winkel (vgl. Abb. 4.37).

Atome	Abstände [pm]	Atome	Winkel [°]
C53-S1	178,6(3)	C53-S1-C63	102,42(16)
S1-C63	177,0(4)	C53-S01-S02	96,2(3)
C53-S01	178,3(6)	S01-S02-C71	103,6(6)
S01-S02	203,9(9)	C54-C53-S1	122,0(2)
S02-C71	171,6(12)	C54-C53-S01	101,6(3)
Sn1-N50	249,9(2)	C52-C53-S1	119,0(2)
Sn3-O1	239,9(3)	C52-C53-S01	139,5(3)
Sn3-N3	220,0(3)	C64-C63-S1	123,2(4)
Sn1-N1	221,1(2)	C62-C63-S1	118,9(3)
Sn2-N2	237,0(2)	C76-C71-S02	127,0(9)
Sn4-N4	227,7(2)	C72-C71-S02	112,7(9)
Sn2-N5$^{\#}$	225,7(2)	C53-S02-S01-C71	-86,2(6)
Sn4-N6$^{\#}$	230,1(2)	C1-N1-Sn1	149,2(2)
C1-N1	115,7(3)	C2-N2-Sn2	144,2(2)
Ru1-C1	200,5(3)	C3-N3-Sn3	153,3(2)
Ru1-C2	201,4(2)	C4-N4-Sn4	146,1(2)
Sn1-C11	212,5(3)	C5-N5-Sn2$^{\#}$	157,6(3)
Sn2-C22	212,2(3)	C6-N6-Sn4$^{\#}$	154,2(2)
		N3-Sn3-O1	178,42(12)
		C1-N1-Sn1	154,4(3)*
		C2-N2-Sn2	142,2(4)*

$^{\#}$ = symmetrieverwandtes Atom
* Vergleichswinkel der homoleptischen Ru-Verbindung

aufeinander folgende Wasserstoffbrücken realisiert. Von H1', Teil der Schicht B, zu O2 des freien Wassers (H3, O2, H4) das nahe an der Schicht A gelegen ist, ergibt sich die **erste** Wasserstoffbrücke. Von H4 dieses freien Wassers zu N2 der Cyano-Gruppe der Schicht A bildet sich die **zweite** Wasserstoffbrücke aus. Des weiteren verbrückt dieses Wasser über H3 zu N60 bzw. N70 des Heterocyclus die Schicht B. Das H3' bildet eine Wasserstoffbrücke zum N60' bzw. N70' des Heterocyclus der Schicht A aus. Neben diesen O-H$\cdots$N-Brücken gibt es in dem Koordinationspolymer auch eine C-H$\cdots$N-Brücke zwischen H55 des Pyridyl-Rings und N6 der Cyano-Gruppe innerhalb der Schichten.

In Tabelle 4.25 sind die genauen Längen und Winkel der Brücken zusammengefasst. Die H-Brückenlängen weisen keine Besonderheiten auf, mit Ausnahme der relativ kurzen O2-H3$\cdots$N70-Brücke von 148,4 pm und einem spitzen Winkel von 136,88°.



(a) $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8C_8H_8N_2S \cdot .2C_8H_8N_2S_2]$

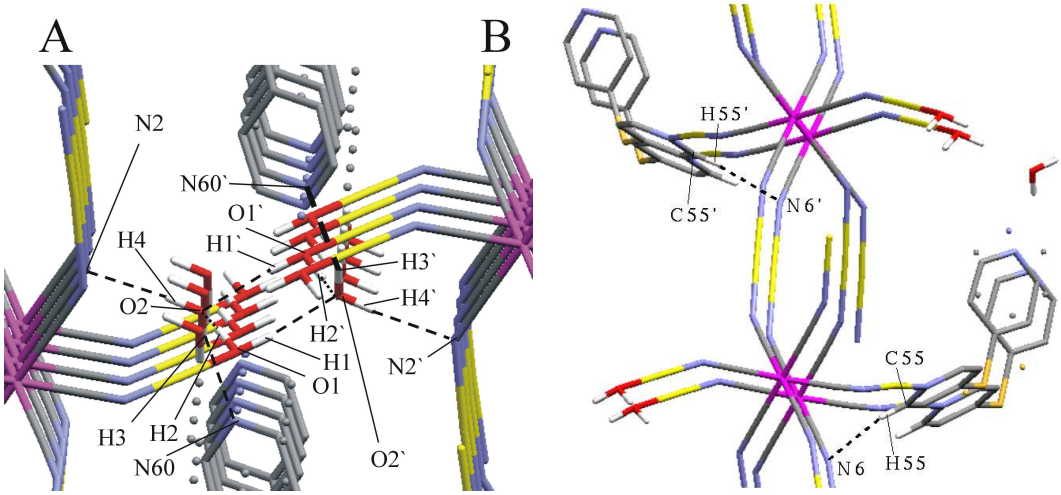
(b) $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$

Abb. 4.40: Ru-Zentralatome; Vergleich der Koordinationsumgebungen (in (a) wurde das 4,4'-Dipyridyldisulfid nicht dargestellt).

Tab. 4.25: Länge und Winkel der Wasserstoffbrücken in Ru*F*SnKr.

Donor-H$\cdots$Aceptor	Länge [pm]	Winkel [°]
O1-H1 $\cdots$O2	190(3)	170(4)
O1-H2 $\cdots$O2	205(5)	146(5)
O2-H3 $\cdots$N60	203(4)	148(6)
O2-H4 $\cdots$N2	212(3)	172(5)
O2-H3 $\cdots$N70	148,4	136,88
C55-H55 $\cdots$N6	259,07	139,92

Wie eingangs schon erwähnt (siehe Seite 86), ist der Heterocyclus an eine der terminalen Trimethylzinn-Gruppen gebunden. Die Länge dieser Bindung (Sn1-N50 = 249,9(9) pm) weicht deutlich nach unten von den üblichen Bindungslängen analoger Koordinationspolymere ab. In der Literatur sind aber durchaus auch längere Sn-N-Bindungsabstände bekannt, wie in Tabelle 4.26 zu sehen ist.



(a) H-Brücken zwischen den Schichten (vgl. Ausschnitt in Abb. 4.38)

(b) H-Brücken innerhalb einer Schicht

Abb. 4.41: Wasserstoffbrücken im Ru*F*SnKr. Die Methylgruppen an den Zinnatomen wurden der Übersicht halber nicht und die Atome der 4,4'-Dipyridyldisulfide nur als Ortspunkte eingezeichnet.

Neben der Bindungslänge zwischen dem Sulfid und dem Zinnatom des Koordinationspolymers ist auch der C-S-C-Winkel innerhalb des 4,4'-Dipyridylsulfids interessant. In ungebundener Form beträgt dieser auch „magic-angle“ genannte Winkel[39] $\sim$ 100°.

Tab. 4.27: Beispiele für den sogenannten „magic-angle“ (C-S-C-Winkel) in 4-4'-Dipyridylsulfid-Verbindungen.

Verbindungen	C-S-C-Winkel [°]
$[Co(Py_2S)_2(NCS)_2{\cdot}2H_2O]_n$ [39]	100,1(2)
$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6{\cdot}\ 2H_2O{\cdot}\ 0.8\ C_{10}H_8N_2S{\cdot}0.2\ C_{10}H_8N_2S_2]$	102,42(16)
$[Ag_3(NO_3)(Py_2S)_2{\cdot}2H_2O]$ [40]	104,4(4)
$[Co(Py_2S)_2Cl_2]_n$ [39]	104,4(3)
$[Ag_3(NO_3)(Py_2S)_2{\cdot}2H_2O]$ [40]	107,8(5)

Auch für das 4,4'-Dipyridyldisulfid gelten die oben gemachten Aussagen bezüglich der Sn-N-Bindung zum Koordinationspolymer, da der entsprechende Pyridylring bei beiden identisch ist. Der C-S-S-C-Torsionswinkel (-86,2°) des Disulfids in Ru*F*SnKr ist mit dem in $(C_{10}H_{10}N_2S_2)_2[Cu_2Cl_6](BF_4)_2$ [41] (-81,5°) und trans-[μ-bis-(4-pyridyl)disulfid]bis[bis{o-$(Me_2As)_2$-C_6H_4}ClRu]$^{2+}$ [42] (86,6°) vergleichbar.

Tab. 4.26: Einige Beispiele für Sn-N-Bindungen über 240 pm.

Verbindungen	Sn-N-Abstände [pm]
$[H_2(bpy)_3(Me_3Sn)_2(dimethylamid)_4]$[32]	242,9(5)**
$Me_3Sn(NCO)(OH)$[36]	243(7)
$[(Pen_4N)(Me_3Sn)_2(\mu\text{-OH})Ni(CN)_4]$[24]	253,7(5)*
$[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6{\cdot}H_2O{\cdot}\ \frac{3}{2}$4,4'bpy][30]	254,0(5)**
$[(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6{\cdot}4H_2O{\cdot}$4,4'bpy][5]	263,8(4)***
$[(\text{p-tolyl})_3SnBr]_2{\cdot}$ 4,4'bpy[37]	265,3(5)
$[(\text{p-tolyl})_3SnI]_2{\cdot}$ 4,4'bpy[37]	265,5(7)
$[(\text{p-tolyl})_3SnCl]_2{\cdot}$ 4,4'bpy[37]	266,8(3)
$Me_3Sn(NCO)(OH)$[36]	275(8)
(8-(Me_2N)-1-naphthyl)-Ph_3Sn[38]	284,1(7)
(8-(Me_2N)-1-naphthyl)-Ph_3Sn[38]	288,4(3)
(t-Bu)((-)-Menthyl))(8-(Me_2N)-1-naphthyl)-SnH[38]	288,5(3)
(t-Bu)((-)-Menthyl))(8-(Me_2N)-1-naphthyl)-SnH[38]	293,1(3)

* Sn···NC-Ni-Abstand
** Sn···N(bpy)-Abstand
*** Sn···NC-Fe-Abstand

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in der Verbindung $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6{\cdot}\ 2H_2O{\cdot}\ 0.8C_{10}H_8N_2S{\cdot}\ 0.2C_{10}H_8N_2S_2]$ der ursprüngliche Gast also nicht in die vorhandenen Hohlräume des Wirtsgitters eingelagert wurde, sondern dass aus ihm zwei unterschiedliche organische Sulfide entstanden sind. Das Sulfid bzw. Disulfid ersetzt formal ein H_2O-Molekül und wird dadurch zum Bestandteil der Schichtstruktur des Kristalls. Die Verbindung gehört somit eigentlich zur Gruppe der „heteroleptischen“ Verbindungen (Typ III; vgl. 4.1). Das hier diskutierte Produkt müsste formal im Abschnitt 4.3 beschrieben werden. Da es aber einen pyridylhaltigen Gast enthält, und die Erklärung der verschiedenen Produkte dieser Ansätze im Gesamtzusammenhang sinnvoller ist, wurde die Beschreibung hier vorgenommen.

Der im vorherigen Abschnitt angesprochene Widerspruch zwischen den praktisch identischen Pulverdiffraktogrammen und den voneinander abweichenden IR-Spektren der Verbindungen Ru*F*SnKr und Sn*F*RuFi lässt sich durch die Annahme unterschiedlicher

Tab. 4.28: Ausgewählte IR-Banden im Absorptionsbereich 900-1650 cm^{-1}.

Gast *F*	Gast *M*	Sn*F*RuFi	Ru*F*SnKr	Ru*F*Sn	Sn*F*Ru	Ru*F*SnFi	Ru*M*Sn	Sn*M*Ru
1609		1634	1618	1622	1621	1618		
		1580	1599	1589	1591	1598	1581	1581
			1588			1587		
						1582		
	1565	1543				1544	1546	1546
1459	1477	1483	1471	1467	1467	1471	1483	1484
	1400	1414	1412	1413	1413	1414	1412	1411
	1316	1319					1319	1319
				1288	1288	1297		
			1243			1243		
1278	1212	1219				1220	1221	1221
1198			1198			1206		
1152		1190		1194	1194	1190	1192	1192
1109			1155			1155		
1080	1088	1100	1116	1117	1116	1116	1099	1099
1042	1062	1063		1062	1062	1063	1062	1063
		1005				1005	1007	1009
989				998	998			
971								

Gast *F* = 4-Mercaptopyridin
Gast *M* = 4,4'-Dipyridyldisulfid

Sulfid- bzw. Disulfidkonzentrationen erklären. Während in der Verbindung Ru*F*SnKr ($[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6\cdot 2H_2O\cdot 0.8C_{10}H_8N_2S\cdot 0.2C_{10}H_8N_2S_2]$) laut Kristallstrukturbestimmung das 4,4'-Dipyridylsulfid zu 80% und das 4,4'-Dipyridyldisulfid zu 20% vorkommt, müssten die Verhältnisse in den aus dem Filtrat entstandenen Kristallen (Sn*F*RuFi) umgekehrt sein, bzw. ist hier von einem deutlichen Überschuss an 4,4'-Dipyridyldisulfid auszugehen. Diese Vermutung würde die unterschiedlichen IR-Spektren der beiden Verbindungen erklären. Ein weiters Indiz dafür ist auch die Identität der IR-Spektren von Sn*F*RuFi mit Ru*M*Sn und Sn*M*Ru (vgl. Abb. 4.35). In den beiden letzgenannten Verbindungen wurde das 4,4'-Dipyridyldisulfid als Gast eingesetzt und kann somit im IR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden.

Der höhere 4,4'-Dipyridyldisulfid-Anteil in Sn*F*RuFi ist insofern nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass schon der Sauerstoffanteil in der Luft ausreicht, um die Oxidation zum Disulfid zu ermöglichen. Das Filtrat wurde zur Kristallisation leicht abgedeckt und an einem hellen, gut belüfteten Ort aufbewahrt. Dadurch waren die milden Bedin-

Tab. 4.29: Auswahl einiger Infrarot(IR)- bzw. Raman(Ra)-Daten der neu dargestellten Koordinationspolymere. Die CN- und SnC-Valenzschwingungen sowie die CH-Deformationsschwingung sind in [cm^{-1}] angegeben.

Verbindung	ν(CN)		γ(CH)	ν(SnC)	
	IR	Ra		IR	Ra
Ru-Polymer	2084 2049		791	553	
Ru*F*Sn	2146 2071	2103 2147	791	554	517 550
Sn*F*Ru	2145 2071	2102 2146	790 721	554	519 550
Ru*F*SnKr	2084 2053	2035 2076 2088 2103 2145	792	554	519 550
Ru*F*SnFi	2137 2073		790 720	553	
Sn*F*RuFi	2144 2076		787 718	554	
Ru*M*Sn	2143 2071	2099 2145	790	555	520 551
Sn*M*Ru	2144 2071	2098 2144	791	554	520 550

Gast F = 4-Mercaptopyridin
Gast M = 4,4'-Dipyridyldisulfid

gungen für eine Sauerstoffoxidation über einen längeren Zeitraum gegeben[1]. Dagegen stand im Kristallansatz Ru*F*SnKr, der ein abgeschlossenes System darstellt, nur eine begrenzte Menge Sauerstoff für die Oxidation zur Verfügung. Der Kristallansatz wurde bei 4°C unter Ausschluß von Licht gelagert. Dies erklärt den geringeren Disulfidgehalt der Verbindung Ru*F*SnKr und die Unterschiede zwischen Ru*F*SnKr und Sn*F*RuFi in den IR-Spektren im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1000 cm^{-1}.

Im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} liegen C=C- und C=N-Valenzschwingungen der Aromaten bzw. der Pyridyl-Ringe[44]. Daher bietet sich die Betrachtung dieses Schwingungsbereiches besonders zur Charakterisierung an. Von 1225 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} schließt sich der Fingerprint-Bereich an, der sich nur für einen direkten Vergleich meh-

[1]Die lichtkatalysierte Oxidation von 4-Mercaptopyridin zu 4,4'-Dipyridyldisulfid mit Luftsauerstoff ist schon seit 1990 bekannt und im Dunkeln reversibel[43].

rerer Spektren eignet, um Identitäten festzustellen. Zwischen 742 cm^{-1} und 692 cm^{-1} finden sich Alkyl-S-Alkyl-Valenzschwingungen[45]. Dort kommt es zu Überlagerungen mit CH-Deformationsschwingungsbanden. Die im Bereich von 520 cm^{-1} bis 480 cm^{-1} liegenden S-S-Valenzschwingungen sind nur Raman-aktiv[45]. Die S-Sn-Valenzschwingungen für die Verbindung Me_3Sn-S-p(C_6H_4X) mit X = F und Cl liegen bei 384 cm^{-1} und somit außerhalb des aufgenommenen Messbereichs[45]. Die CN- und SnC- Valenzschwingungen, sowie die CH-Deformationsschwingungen (vgl. Tab. 4.29) der dargestellten Verbindungen unterscheiden sich kaum von denen der homoleptischen Form und eignen sich ebenfalls nicht zur Charakterisierung. Daher ist eine sinnvolle Betrachtung auf den Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 950 cm^{-1} eingeschränkt.

Durch die Reaktion von Mercaptopyridin (Gast F) in dem Kristallansatz RuFSnKr zu 4,4'-Dipyridylsulfid und 4,4'-Dipyridyldisulfid bot sich ein Vergleich mit den IR-Banden des reinen Gastes M (4,4'-Dipyridyldisulfid) und den bei der Umsetzung nach den Gleichungen **A** und **B** in Abschnitt 3.3 auf Seite 33 entstandenen Verbindungen an (siehe Tab. 4.5 auf Seite 40). Auf eine Schwingungszuordnung wurde verzichtet, da lediglich verifiziert werden sollte, ob der Gast M vorhanden ist. Bei der Betrachtung der IR-Banden von RuFSnKr und SnFRuFi mit denen der reinen Gast-Verbindung M sieht man deutlich, dass 4,4'-Dipyridyldisulfid in der Verbindung SnFRuFi vorhanden ist (siehe Tab. 4.28).

Da in SnFRuFi fast ausschließlich das 4,4'-Dipyridyldisulfid vorliegt, konnte man gleiche Kristallstrukturen von SnFRuFi und RuMSn bzw. SnMRu erwarten. Obwohl die IR-Spektren von RuMSn und SnMRu mit dem Spektrum von SnFRuFi identisch sind, zeigt sich beim Vergleich der Pulverdiffraktogramme von SnMRu und SnFRuFi, dass sich eine weitere Struktur gebildet haben muss (vgl. Abb. 4.34 auf Seite 84). Der XRD-Vergleich mit der Spezies RuMSn konnte nicht durchgeführt werden, da diese röntgenamorph ist.

4.2.2.9 RuFSnFi $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$

Im klaren Filtrat des Reaktionsansatzes RuFSn bildeten sich nach ca. sechs Wochen feine, gelbe Naden. Aufgrund der Form und der anderen Farbe konnte schon vermutet werden, dass es sich hier um eine neue Verbindung handeln dürfte, zumal die aus der wässrigen Gas-Diffusionsmethode erhaltenen Kristalle (RuFSnKr) alle von eher rhombischer Form und hellgelber Farbe waren. Durch die Analyse der Pulverdiffraktogramme

von RuFSnFi und RuFSnKr konnte diese Vermutung bestätigt werden (siehe Abb. 4.34 auf Seite 84). Auch der Vergleich der jeweiligen IR-Spektren bestätigte diese Vermutung (siehe Abb. 4.35 auf Seite 84 und Tab. 4.28 auf Seite 93). Letztlich brachte die Analyse der Kristallstruktur die Gewissheit, dass sich hier ein ganz neues Koordinationspolymer gebildet hatte. Erstmals liegt hier das Zinn-Atom der Me_3Sn-Gruppe nicht nur wie

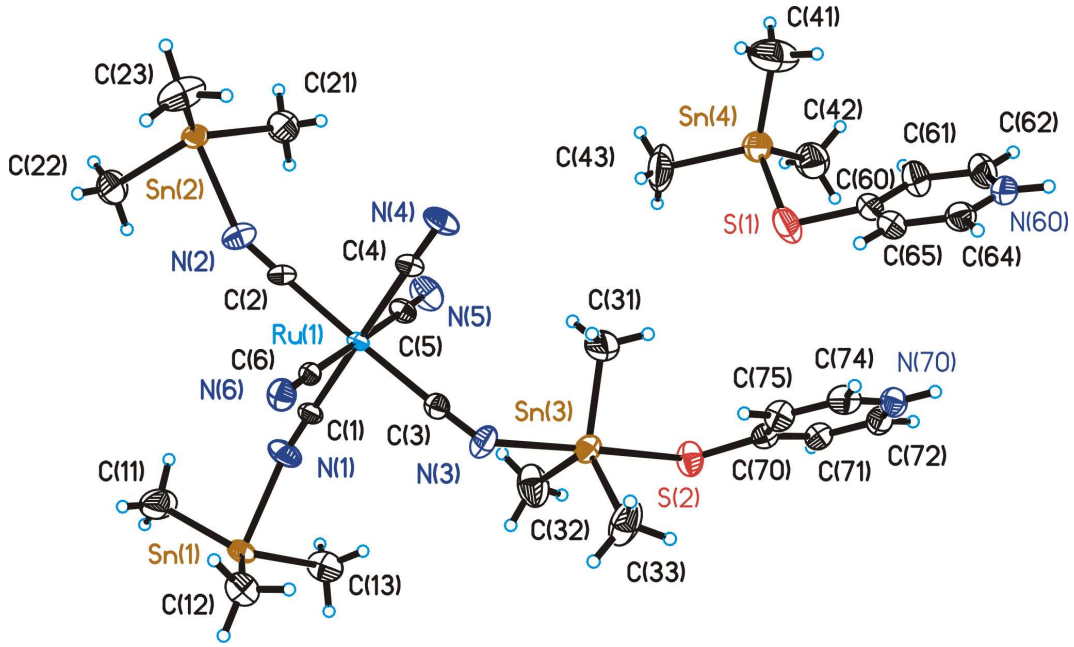


Abb. 4.42: Asymmetrische Einheit von RuFSnFi (Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

sonst in diesen Koordinationspolymeren üblich fünffach, sondern teilweise auch vierfach koordiniert vor. Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt vier dieser Gruppen, wobei die drei im Wirtsgitter enthaltenen Trimethylzinn-Gruppen trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Die im modifizierten Gast befindliche Gruppe, die in den Hohlräumen des Kristallgitters eingelagert ist, enthält das vierfach koordinierte Zinn-Atom (vgl. Abb. 4.42).

Als weitere Besonderheit ist festzustellen, dass im Gegensatz zu allen Ru-Koordinationspolymeren des *super*-Berlinerblau-Typs kein Wasser in der Kristallstruktur vorhanden ist. Außerdem findet sich hier eine terminale Cyanogruppe, wie sie auch schon in RuQSnKr und CoBSnKr vorlag. Im Gegensatz zu RuQSnKr ist die terminale Cyano-Gruppe nicht an ein H-Atom eines Wassermoleküls gebunden, sondern an ein H-Atom des „Gastes“. Der Gast F hat zwei mögliche, basische Koordinationsstellen: Zum einen das N-Atom im Pyridylring und zum anderen das S-Atom der Mercapto-Gruppe. In der

vorliegenden Verbindung koordiniert nur das Schwefelatom. Prinzipiell existiert der Gast in zwei tautomeren Formen (A = Thiol und B = Thion); diese sind in Abbildung 4.43 dargestellt. Im Kristall findet sich die Form B aus Abbildung 4.43, wie sie auch in wässriger Lösung überwiegend vorliegt.[46] Die in der Wirt-Gast-Verbindung eingelager-

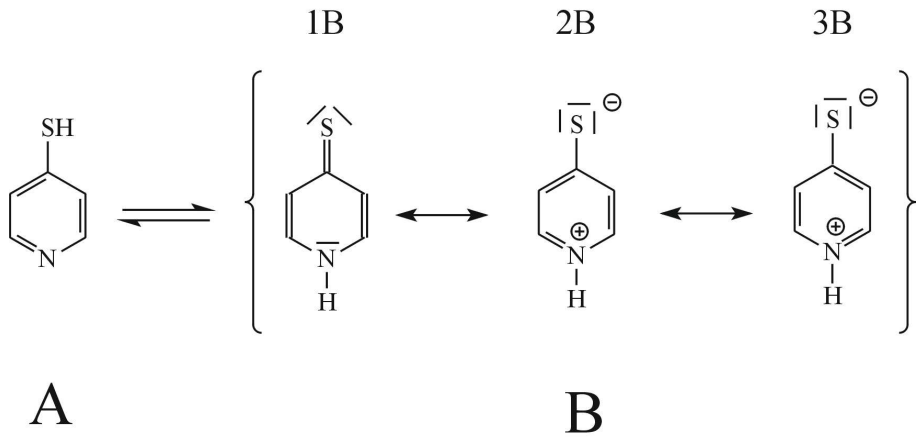


Abb. 4.43: Tautomere Formen des Mercaptopyridins. A = Thiolform und B = mesomeriestabilisierte Thionform.

te Komponente ist aus der Reaktion des Gastes mit Trimethylzinnchlorid entstanden[47] (siehe Reaktionsgleichung II in Abb. 4.36 auf Seite 85).

Vergleicht man die Orientierung der terminalen Gruppen von Ru*F*SnFi und Ru*F*SnKr, so stehen diese in der hier beschriebenen Verbindung cis zueinander, während sie in dem zuvor beschriebenen Polymer (Ru*F*SnKr) wie auch in der homoleptischen Verbindung ([$(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O$]) trans zueinander stehen. Aufgrund dieser Orientierung bilden sich stark zerklüftete Schichtstrukturen aus, wie sie vergleichbar auch in Ru*G*SnKr zu finden sind. Die Schichten werden von je zwei äquatorialen und zwei axialen μ-CN-Liganden des sechsfach koordinierten Ru-Atoms (vgl. Abb. 4.44(b)) gebildet.

Dies führt zur vorliegenden „zick-zack “-Schichtstruktur (vgl. Abb. 4.45(a)). Im homoleptischen Polymer, sowie in Ru*F*SnKr und Ru*Q*SnKr stehen dagegen nur die äquatorialen Positionen für eine Vernetzung zur Verfügung (vgl. Abb. 4.44(a) sowie Abb. 4.12 auf Seite 56 und Abb. 4.38 auf Seite 87). In Abbildung 4.45(a) blickt man von oben auf die „zick-zack“-Schichten A und B. In Blickrichtung (*a*-Achse der Elementarzelle) liegen unendliche (-Ru1-C1-N1-(Me_3)Sn1-N4-C4-Ru1'-)-Stränge. In Blickrichtung der *c*-Achse bestehen die Schichten aus terminierten (N6-C6-Ru1-C5-N5-(Me_3)Sn2-N2-C2-Ru1'-C3-N3-(Me_3)Sn3-S2-C_5H_5N)-Ketten, die ebenfalls unendliche Stränge in Blickrichtung der

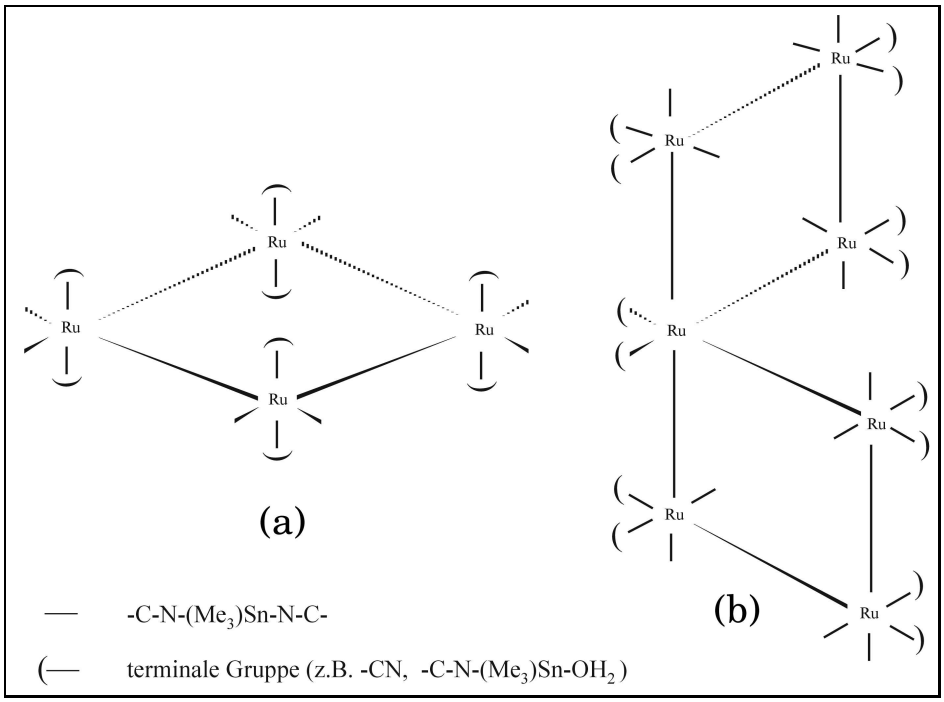


Abb. 4.44: Schichtaufbau
(a) im homoleptischen Ru-Polymer über **vier äquatoriale** Positionen
(b) im Ru*F*SnFi über **zwei äquatoriale** und **zwei axiale** Positonen.

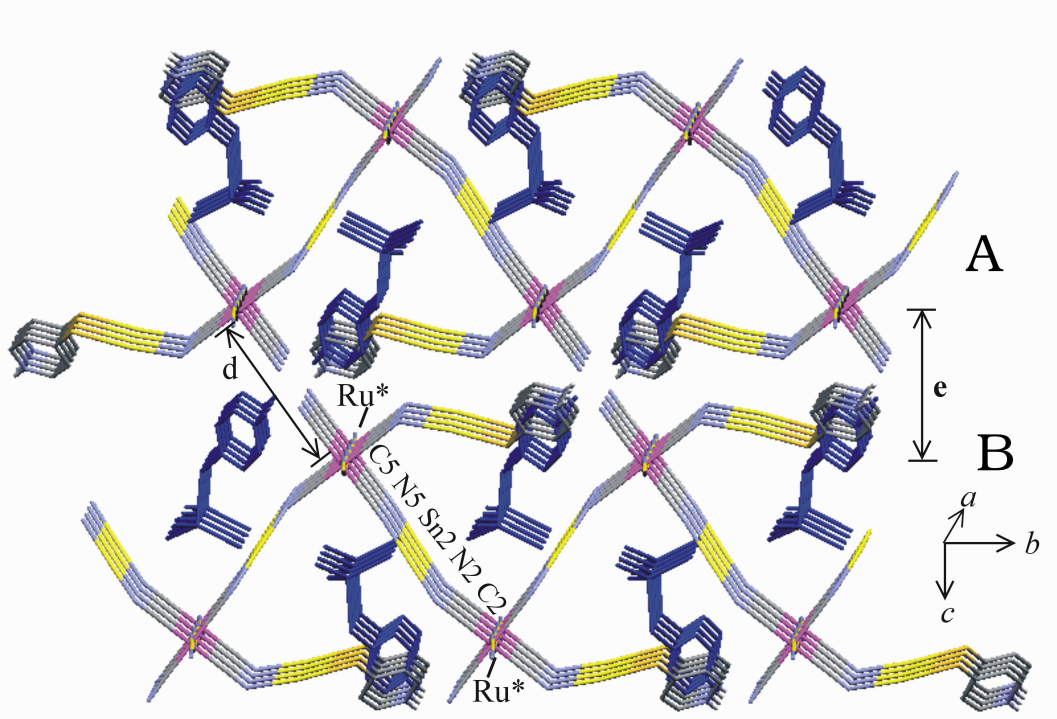
b-Achse ausbilden. Hierbei entsteht durch die äquatoriale Bindung der Zentralatome über die C5-N5-(Me_3)Sn2-N2-C2-Brücken die typische „zick-zack"-Struktur in diese Raumrichtung.

Die Verknüpfungen der Schichten A und B erfolgt über eine Wasserstoffbrücke. Diese bildet sich zwischen H70 des protonierten Trimethylzinn-Mercaptopyridin-Kations aus Schicht B und N6' (der terminale Stickstoff der Cyanogruppe) der Schicht A aus (vgl. Abb. 4.45(b)). Der im Kristallgitter eingelagerte Gast ist in einer Schicht in zwei verschiedenen Orientierungen zu finden. Denkt man sich eine Mittellinie in einer Schicht (A oder B) auf die man aus Richtung der *a*-Achse der Elementarzelle blickt, so liegt der modifizierte Gast einmal oberhalb dieser Linie (auf der Höhe der Gitter-Cyanogruppe) und ein weiteres mal unterhalb (vgl. Abb. 4.45(a)). Er ist dabei an der gedachten Linie gespiegelt und so weit in Richtung der *b*-Achse der Elementarzelle verschoben, dass er wieder auf der Höhe der Gitter-Cyanogruppe ausgerichtet ist. Die Bindung erfolgt jeweils von dem Wasserstoffatom an der zweiten Koordinationsstelle des protonierten Pyridylringes des Gastes zum terminalen Stickstoffatom der Gitterstruktur - H60',N6' in Schicht A und H60, N6 in Schicht B (vgl. Abb. 4.45(b)). Die Länge der Wasserstoffbindungen

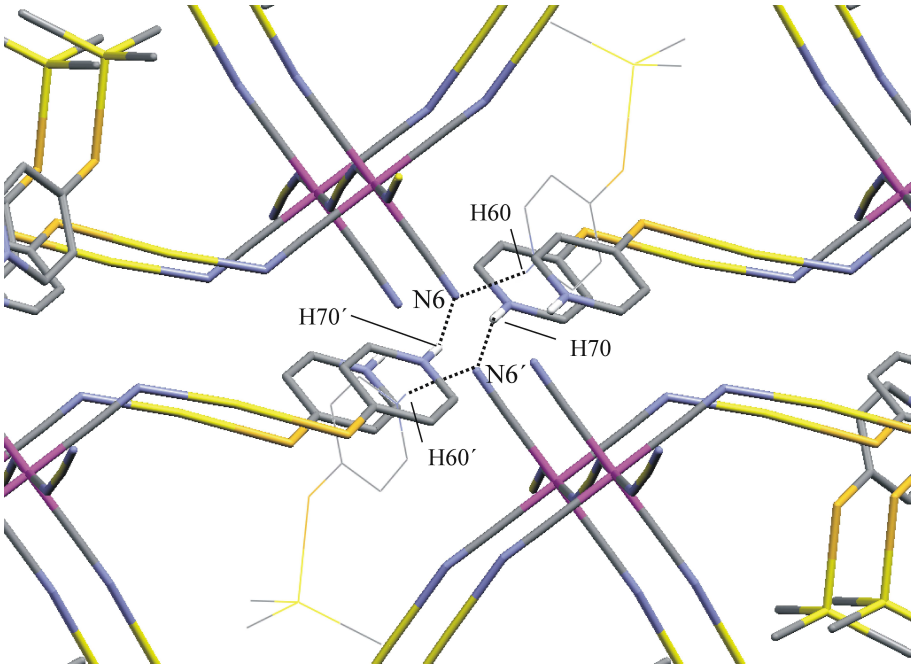
Tab. 4.30: Vergleich der C···N- bzw. N···N-Abstände in Ru*F*SnFi mit den analogen C···N-Abständen in ausgewählten Verbindungen.

Nr.	Verbindung	N-H···N-Brücken[1]	[pm]
1	$[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$ (Ru*F*SnFi)*	N60···N6[2]	285,8(6)
		N70···N6[3]	294,5(6)
		C-H···N-Brücken[1]	[pm]
		C62'···N2'	358,3(7)
		C71···N2	359,7(6)
		C72···N4	364,5(6)
		C74···N3	380,2(7)
		C65'···N3	387,1(6)
2	$[\{Me_2Sn(H_2O)\}_2\{Me_2Sn\}\{Co(CN)_6\}_2]$[3]	O-H···N-Brücken	[pm]
		$O(x_n)\cdots N(y_m)$	278,3(14)
			285,5(14)
			286,1(14)
			290,7(14)
3	$[(nBu_4N)(Me_3Sn)_2Fe(CN)_6\cdot H_2O]$[48]	C-H···N-Brücken	[pm]
		$C(x_n)\cdots N(y_m)$	316,51(7)
			317,87(7)
			318,83(7)
			329,90(8)
			342,98(8)
			358,72(8)
			384,04(9)
4	$[(Co(C_5H_5)_2(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]$[23]	C-H···N-Brücken	[pm]
		$C(x_n)\cdots N(y_m)$	341,22(7)
			357,22(7)
			368,27(7)
			377,93(7)
5	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6\cdot 4H_2O]$*	O-H···N-Brücken	[pm]
		$O(x_n)\cdots N(y_m)$	290,0(6)
			306,4(4)

[1] Zur Nummerierung vgl. Abb. 4.45(b) und (c) auf der Seite 100
[2] H60···N6 = 205,0(9) pm und N60-H60-N6 = 155,8(6)°
[3] H70···N6 = 211,1(9) pm und N70-H70-N6 = 163,2(6)°
* diese Arbeit



(a) Blick auf die „zick-zack"-Schichten A und B in $[(Me_3Sn)_3\ Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-$ $[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$. Ru*: in Blickrichtung liegen hier unendliche (-Ru1-C1-N1-(Me_3)Sn1-N4-C4-Ru1'-)-Ketten. Ru· · ·Ru-Abstand d = 956,0 pm.



(b) NH· · ·N(terminal)-Brücken in Ru*F*SnFi

Abb. 4.45: Struktur von Ru*F*SnFi. (a) Blick auf die Schichten A und B. (b) Vergrößerter Ausschnitt dieser Schichten sowie die schichtverknüpfenden H-Brücken.

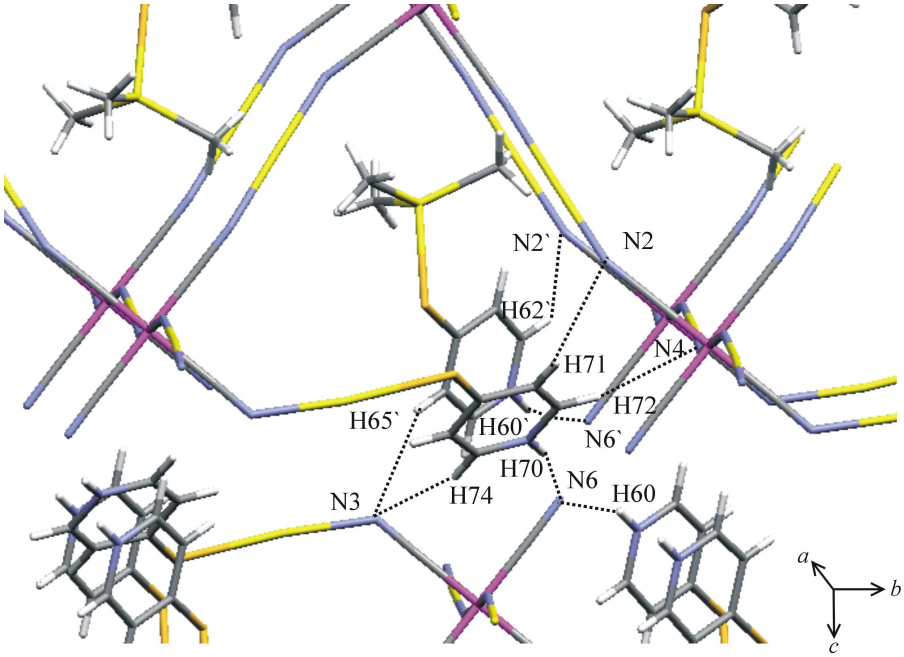


Abb. 4.46: CH···N-Brücken in Ru*F*SnFi.

steht in klarem Zusammenhang mit der strukturbestimmenden Wirkung dieser Art von Bindungen. Allgemein lässt sich feststellen, dass bei fast allen anionischen, supramolekularen Koordinationspolymeren zum Ladungsausgleich kationische Gäste eingelagert werden. Tabelle 4.30 zeigt einige Beispiele hierfür (sowie die Längen der Wasserstoffbrücken in diesen Verbindungen). Dort sind Hinweise auf weitere kurze, strukturbestimmende O-H···N-Brücken zu finden (Tab. 4.30 Nr. 2 und 3), die im Bereich von $<$ 300 pm liegen. Genauso wichtig sind aber auch die in Ru*F*SnFi gefundenen N-H···N-Brücken. Auch sie haben strukturdirigierende Wirkungen und ihre Längen sind mit denen der O-H···N-Brücken vergleichbar (vgl. Tab. 4.30). Diese Erkenntnis kann zur Charakterisierung der C-H···N-Bindungen genutzt werden, da sie, wenn sie strukturbestimmend sein sollen, ebenfalls kleiner als 300 pm sein müssen. Sind sie länger, so kann davon ausgegangen werden, dass ihr Einfluss auf die Kristallstruktur eher gering ist. Abbildung 4.45(a) zeigt neben der Schichtstruktur auch die Zusammenhänge der beiden Klassen von Wasserstoffbrücken. Auch hier liegen die Zentralatome auf gedachten Ebenen. Allerdings gibt es in jeder Schicht (A und B) zwei weit auseinanderliegende Ebenen, die jeweils von den zweiten Ru-Atomen (in Richtung der b-Achse der Elementarzelle) gebildet werden. Der kürzeste Ru···Ru-Abstand (in Abb. 4.45(a) mit **d** bezeichnet) zwischen zwei benachbarten Schichten A und B beträgt 956,0 pm und ist damit sehr viel kleiner

als im homoleptischen Ru-Polymer $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ mit 1090,9 pm. Auch der Ebenenabstand (kürzester Abstand zwischen zwei gedachten Ebenen, die jeweils aus den Ru-Atomen einer Schicht gebildet werden (in Abb. 4.45(a) mit **e** gekennzeichnet), von 670 pm zeigt, dass die Schichten A und B einander sehr viel näher sind als in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$, und doch unterscheiden sich beide Verbindungen kaum in ihren Dichten von 1,779 g/cm^3 und 1,740 g/cm^3 (vgl. Tab. 11.9 u. 11.11 auf Seite 179 u. 181).

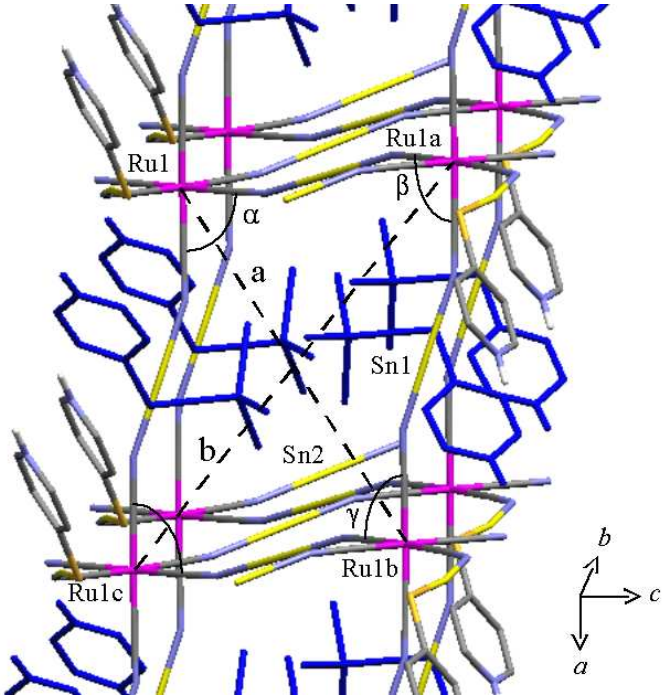


Abb. 4.47: Grundbaustein-Viereck in Ru*F*SnFi.

Tab. 4.31: Winkel und Abstände im Grundbaustein-Viereck.

Winkel	[°]
α	89,75(17)
β	89,06(17)
γ	91,29(17)
δ	88,42(17)
Seitenlänge	**[pm]**
Ru1-Ru1a	1071,6(3)
Ru1a-Ru1b	1077,9(3)
Ru1b-Ru1c	1071,6(3)
Ru1c-Ru1	1077,6(3)
Diagonalen	**[pm]**
a = 1322,4(4)	
b = 1694,6(5)	

Obwohl bei der hier beschriebenen Verbindung „zick-zack"-Schichten vorliegen, werden diese Schichten aus den, für die homoleptische Verbindung typischen, Vierecken aufgebaut. Unterschiede ergeben sich sowohl in der räumlichen Verknüpfung (vgl. dazu Abb. 4.44) der Grundbausteine, als auch hinsichtlich der Verhältnisse im Viereck (vgl. Tab. 4.31). So findet man in den Vierecken des Koordinationspolymers Ru*F*SnFi zwei unterschiedliche Seitenlängen (1071,6 pm und 1077,9 pm). Im Gegensatz dazu gibt es in $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ nur eine Seitenlänge (1049,8 pm). Aber auch die Diagonalabstände a = 1322,4 pm und b = 1694,6 pm sowie die Winkel haben sich gegenüber denen im homoleptischen Ru-Polymer (vgl. Tab. 2.6 auf Seite 20) geändert. Aus den quadratischen Vierecken sind Parallelogramme geworden. Allerdings ist dieses Parallelogramm nicht typisch für die vorliegenden „zick-zack"-Schichten; es konnte auch bei der zuvor

beschriebenen Verbindung Ru*F*SnKr beobachtet werden, die keine „zick-zack"-Struktur aufweist.

Tab. 4.32: Ru*F*SnFi; ausgewählte Bindungslängen (vgl. Abb. 4.42). # = symmetrieverwandtes Atom.

Gitter		(Gast *F*)-$SnMe_3$		(Gast *F*)-Gitter	
Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]
Ru1-C1	201,0(4)	Sn4-S1	246,49(19)	Sn3-S2	269,74(15)
C1-N1	115,6(6)	S1-C60	175,6(5)	S2-C70	170,6(5)
N1-Sn1	228,0(4)	C60-C65	137,2(7)	C70-C75	140,3(6)
N2-Sn2	231,4(4)	C60-C61	138,4(7)	C70-C71	141,0(6)
N3-Sn3	233,8(4)	C61-C62	137,4(7)	C71-C72	133,5(7)
Sn1-C11	208,8(6)	C62-N60	130,6(7)	C72-N70	133,1(7)
Sn1-C12	210,7(5)	N60-C64	131,6(6)	N70-C74	133,6(7)
Sn1-C13	212,1(5)	C64-C65	135,3(7)	C74-C75	134,1(7)
Sn1-N4#	231,6(5)	Sn4-C41	209,9(7)	Sn3-C31	209,6(6)
Sn2-N5#	230,8(5)	Sn4-C42	213,3(7)	Sn3-C32	206,4(6)
		Sn4-C43	209,3(6)	Sn3-C33	211,2(6)

Tab. 4.33: Ru*F*SnFi; ausgewählte Bindungswinkel. Die Atomnummerierung geht aus Abbildung 4.42 hervor. #: symmetrieverwandtes Atom.

Gitter		(Gast *F*)-$SnMe_3$		(Gast *F*)-Gitter	
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1-C1-Ru1	179,1(4)	C60-S1-Sn4	107,94(18)	C70-S2-Sn3	114,03(16)
C1-N1-Sn1	160,9(4)	C43-Sn4-C41	112,4(4)	N3-Sn3-S2	171,80(11)
C2-N2-Sn2	155,6(4)	C43-Sn4-C42	115,2(3)	C32-Sn3-C31	124,3(3)
C3-N3-Sn3	130,9(4)	C41-Sn4-C42	114,0(3)	C32-Sn3-C33	116,6(3)
N1-Sn1-N4#	177,30(15)	C41-Sn4-S1	101,8(2)	C31-Sn3-C33	118,8(3)
N5#-Sn2-N2	178,89(17)	C42-Sn4-S1	111,7(2)	C31-Sn3-S2	94,61(18)
C11-Sn1-C12	118,2(3)	C43-Sn4-S1	100,0(3)	C32-Sn3-S2	85,66(17)
C11-Sn1-C13	124,6(3)	C62-N60-C64	119,2(5)	C33-Sn3-S2	95,72(19)
C4-N4-Sn1#	161,8(4)	C2-N-C6*	121,5(4)*	C72-N70-C74	120,9(5)
C5-N5-Sn2#	164,6(4)				

* Vergleichswinkel in $[W(C_5H_5NS)(CO)_5]$[49]

Die Bindungslängen zwischen den Atomen, die den Grundbaustein bzw. die „zick-zack"-Schichten in Ru*F*SnFi bilden, sind mit denen im homoleptischen Ru-Koordinationspolymer vergleichbar und zeigen keine Besonderheiten (vgl. Tab. 4.32 Spalte „Gitter").

Betrachtet man dagegen den Gast F, das 4-Mercaptopyridin, in dieser Verbindung, so fallen zwei stark voneinander abweichende Sn-S-Abstände auf. Zum einen Sn4-S1 mit 246,49 pm am vierfach koordinierten Zinn-Atom und zum anderen Sn3-S2 mit 269,74 pm am fünffach koordinierten Zinn-Atom. Stellt man diese Bindungslängen jedoch vergleichbaren Verbindungen mit gleichen Koordinationsumgebungen der Zinn-Atome gegenüber, so liegen die gefundenen Abstände mit Rücksicht auf die unterschiedlichen Substituenten am Zinn-Atom im dafür üblichen Bereich (vgl. Tab. 4.34). Die strukturverwandte Verbindung **5** zeigt sogar eine nahzu identische Bindungslänge.

Der C-S-Sn-Winkel ist ebenfalls in den beiden Koordintationsumgebungen des Gastes unterschiedlich. Für ein vierfach koordiniertes Zinn-Atom beträgt der ideale Tetraederwinkel am Sn-Atom 109,5°. In dem vorliegenden vierfach koordinierten Zinn-Atom wurde ein Winkel von 107,94° gemessen. Die Abweichung von der Idealform ist somit minimal. In der Tabelle 4.34 sind zum Vergleich weit größere Abweichungen von der idealen tetraedrischen Form dargestellt. Bei dem fünffach koordinierten Zinn-Atom ist der Winkel mit 114,03° erheblich größer. Dies deutet darauf hin, dass sich hier der Anteil der sp^2-Hybridisierung des S-Atoms vergrößert hat. Dies steht im Einklang mit der kürzeren S2-C70-Bindungslänge, die ebenfalls auf einen höheren Mehrfachbindungsanteil hinweist.

Die ungewöhnlich lang erscheinende Sn3-S2-Bindung (269,74 pm) des an die „zick-zack"-Schichten gebundenen 4-Mercaptopyridins ist keine Besonderheit, wie der Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen (vgl. Tab. 4.35) zeigt. Im Gegenteil, es sind noch wesentlich längere Sn-S-Abstände, wie zum Beispiel im Triphenylzinnisocyanat mit 290,4 pm, bekannt.

Das im Gastkation vorliegende 4-Mercaptopyridin ist in der Verbindung RuFSnFi wie auch im Komplex $[W(C_5H_5NS)(CO)_5]$[49] in Form eines Thions gebunden (vgl. Abb. 4.43 Form B). In beiden Verbindungen sind die C-N-C-Winkel in den Pyridylringen (vgl. Tab. 4.33) größer als die analogen Winkel in Di-2-pyridyldisulfiden (116° bis 119°)[54]. Diese Aufweitung des Winkels deutet auf die Protonierung des Pyridylstickstoffatoms hin. Zum Vergleich beträgt der entsprechende C-N-C-Winkel in Pyridinhydrochlorid 128°[55]. Die Struktur des Thions wird durch mehrere mesomere Grenzformeln wiedergegeben (vgl. Abb. 4.43), die energetisch nicht äquivalent sind und so einen unterschiedlichen Beitrag zur tatsächlichen Struktur liefern. Diese Tatsache spiegelt sich in den unterschiedlichen S-C-Bindungslängen, die im 4-Mercaptopyridin-Teil gefunden werden, wider. In

Tab. 4.34: Vergleich der Sn-S- und der Sn-C(Phenyl- bzw. Methyl)-Bindungslängen und der C-S-Sn-Winkel in vierfach koordinierten Zinn-Verbindungen.

Nr.	Verbindungen	Sn-S [pm]	Sn-C [pm]	C-S-Sn-Winkel [°]
1	$[(Ph)_3Sn(C_6H_{12}O_2PS_2)]$[50]	243,6(3)	211,5(9) 210,6(8) 213,4(9)	
2	$[(Ph)_3Sn(C_4H_7OS_2)]$[51]	244,3(1)	214,8(3) 213,1(3) 213,4(3)	
3	$[(Ph)_3Sn(C_6H_6NS)]$[52]	243,6(2)	210,8(8) 212,4(8) 211,8(8)	
4	$[(Ph)_3Sn(SPh)]$[53]	242,1(1)	214,2(3) 213,9(3) 213,4(4)	
5	$[(Me)_3Sn(p\text{-}NO_2C_6H_4S)]$[a]	246,1	211,8 211,0 213,2	104,51
6	$[(Ph)_3Sn(C_5H_4NS)]$[b]	257,6	217,2 216,8 214,1	105,30
7	$\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-$ $[HNC_5H_4SSnMe_3]^+\}$ [*]	269,74(15) 246,49(19)		114,03(16) 107,94(18)

Ph = Phenyl-, Me = Methyl-
$(C_6H_{12}O_2PS_2)$ = 4,4,5,5-Tetramethyl-2-thioxo-1,3,2-dioxaphospholan-2-thiolato-Anion
$(C_4H_7OS_2)$ = *O*-Isopropyl- dithiocarbonato-*S*-Anion
(C_6H_6NS) = 2-Aminophenylsulfid
$(p\text{-}NO_2C_6H_4S)$ = 4-Nitrophenylthiolato-Ligand
(C_5H_4NS) = 4-Pyridylthiolato-Ligand
[a] Daten wurden mittels Mercury 1.0 ermittelt (CSD Referenz N° TECYAB)
[b] Daten wurden mittels Mercury 1.0 ermittelt (CSD Referenz N° TPSNMP)
[*] diese Arbeit

Tabelle 4.36 sind zum Vergleich die Bindungslängen der S-C-Einfachbindung (Thiol) und der S-C-Doppelbindung (Thion), sowie die weiterer Mercaptopyridin-Verbindungen aufgeführt. In $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$ gibt es auch zwei unterschiedliche S-C-Bindungen (siehe Tab. 4.32). Die mit 170,6 pm etwas kürzere S2-C70-Bindung besitzt somit einen höheren Doppelbindungsanteil (vgl. Abb. 4.43 Form 1B) als die etwas längere S1-C60-Bindung (175,6 pm) (vgl. Abb. 4.43 Form 2B und 3B). Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, erwartet man für die C-N-Bindung in 1B einen Einfachbindungs-Charakter und in 2B bzw. 3B einen Doppelbindungs-Charakter. Die-

se Erwartung wird durch die gefundenen C-N-Abstände im Pyridylring bestätigt (vgl. Tab. 4.36).

Tab. 4.35: Zum Vergleich einige Beispiele längerer Sn-S-Abstände in der Literatur.

Verbindungen	Sn-S [pm]
$[Ph_3SnNCS]_n$[56]	290,4(4)
$[Me_2Sn(Br)(CH_2)_2P(S)Ph_2]$[57]	287,2(2)
$[\ Ph_3Sn(OSPPh_2)]$[58]	278,5(3)
$[C_{48}H_{88}O_4SSi_6Sn]$[59]	265,1(4)
$[1,4\text{-}(Me_3SnSCN_4)_2C_6H_4\cdot\ 2\ MeOH]$[60]	260,7(2)

NCS = Isothiocyanat
$(CH_2)_2P(S)Ph_2$ = Ethyl-diphenylphosphin-sulfid
$(OSPPh_2)$ = Diphenylmonothiophosphinato
$[C_{48}H_{88}O_4SSi_6Sn]$ = 2-(2,4,6-tri(bis(Trimethylsilyl)methyl)phenyl)-3,4-dimethoxycarbonyl-2-(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-1,2-thiastannet
$[1,4\text{-}(Me_3SnSCN_4)_2C_6H_4\cdot\ 2\ MeOH\ ]$ = 1,1'-p-Phenyl-bis(5-(trimethyl(methanol)stannyl-sulfanyl)tetrazol)

Tab. 4.36: S-C- und C-N-Abstände im 4-Mercaptopyridin-Teil einiger, exemplarisch ausgewählter Verbindungen.

Verbindungen	S-C [pm]	C-N [pm]
Thiole[46]	181(2)	
$[(Ph)_3Sn(SPh)]$[53]	178,7(4)	-
$[(Ph)_3Sn(C_6H_6NS)]$[52]	176,0(9)	-
$[(Me)_3Sn(p\text{-}NO_2C_6H_4S)]$[a]	175,4	-
$[W(C_5H_5NS)(CO)_5]$[49]	171,9(4)	133,4(6) 135,2(6)
$[(Ph)_3Sn(C_5H_4NS)]$[b]	170,9	129,2 132,1
C_5H_5NS[46]	170,3(2)	134,6(3)
Thione[46]	166(4)	134,6(3)

(C_5H_5NS) = Pyridin-4(1*H*)-thion
[a] Daten wurden mittels Mercury 1.0 ermittelt (CSD Referenz N° TECYAB)
[b] Daten wurden mittels Mercury 1.0 ermittelt (CSD Referenz N° TPSNMP)

4.3 Heteroleptische Verbindungen - hier: kupferhaltige Koordinationspolymere

Bei der spontanen Selbstorganisation von Cyanocuprat, Trimethylzinnchlorid und einer zweizähnigen, heterocyclischen Base (siehe Abb. 4.48) treten bei den untersuchten Verbindungen zwischen Kupfer und heterocyclischer Base nur zwei Stöchiometrien auf. So findet man entweder ein Verhältnis von 1 : 1 (Kupfer zu heterocyclischer Base) oder von 2 : 1. Die jeweilige Zusammensetzung der entstandenen Koordinationspolymere wird durch die Formeln $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot Base]$ und $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot Base]$ wiedergegeben. Diese Formeln geben keine Auskunft über die Topologie der Verbindung. Dies wäre jedoch im vorliegenden Fall äußerst hilfreich, da es zu den hier untersuchten Verbindungen für die zwei Stöchiometrien drei verschiedene Strukturtypen gibt:

- <u>adamantoide Gitter</u>

  (z.B. $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$, vgl. Seite 110)

- <u>Struktur mit der $\{Cu_2(\mu_3\text{-}CN)_2\}$-Raute</u>

  (z.B. $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$, vgl. Seite 124)

- <u>Faltblattstruktur</u>

  (z.B. $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$,[3])

In der Festkörperschreibweise könnte man für $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2{\cdot}pyz] = {}^3_\infty[Cu^I\{\mu_2\text{-}Me_3Sn(NC)_2\}\{\mu_2\text{-}pyz\}]$ schreiben und für $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot cpy] = {}^3_\infty[Cu^I\{\mu_2\text{-}Me_3Sn(NC)_2\}\{\mu_2\text{-}cpy\}]$. Daran erkennt man, dass die Verbindungen eine dreidimensionale Struktur haben. Allerdings unterscheiden sich beide Koordinationspolymere auch in der Anzahl der sich durchdringenden Gitter, was durch diese Schreibweise nicht ersichtlich ist. Daran zeigt sich, dass auch die Festkörperschreibweise nicht eindeutig ist. Aus diesem Grund wird weiter die erstgenannte Nomenklatur verwendet. Die Strukturen der erhaltenen Produkte werden ohnehin im nachfolgenden Abschnitt ausführlich besprochen, so dass die gewählte Schreibweise eine untergeordnete Rolle spielt.

In Abbildung 4.48 ist eine Übersicht der mit Cyanocuprat umgesetzten heterocyclischen Basen zu sehen. Die Wahl der zweizähnigen, heterocyclischen Basen erfolgte in Anlehnung an die bereits im Arbeitskreis eingesetzten Basen. Ziel dieser Untersuchungsreihe

war es, zu erkennen, ob die Länge der Base Einfluss auf die sich bildende Struktur hat. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob man die entstehenden Strukturen anhand der gewonnenen Erkenntnisse voraussagen kann.

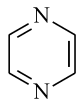
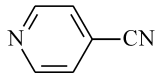
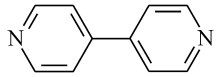
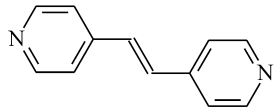
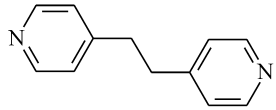
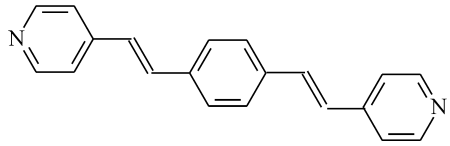
Name	Strukturformel
Pyrazin* (pyz)	
Pyrimidin* (pym)	
4-Pyridinnitril (cpy)	
4,4'-Bipyridin* (bpy)	
trans-4,4'-Dipyridylethylen (dpe)	
4,4'-Dipyridyl-1,2-ethan (dpeH)	
trans-(4,4'-Dipyridyl)-*p*-divinylbenzol (dpd)	

Abb. 4.48: Übersicht der verwendeten heterocyclischen Basen. Die mit einem Stern gekennzeichneten Basen (Pyrazin[61], Pyrimidin[3], 4,4'-Bipyridin[3,19]) wurden schon früher von Siebel eingesetzt.

4.3.1 Adamantoide Gitter

4.3.1.1 Cu*G*Sn, Sn*G*Cu, Cu*G*SnKr und Cu*G*SnFi

Bei dieser Versuchsreihe wurde 4-Pyridinnitril als potenzieller Gast eingesetzt. Neben den Fällungsprodukten Cu*G*Sn, Sn*G*Cu und den aus der wässrigen Gas-Diffusionsmethode erhaltenen Kristalle Cu*G*SnKr, konnten auch im Filtrat des Fällungsproduktes Cu*G*Sn Kristalle (Cu*G*SnFi) isoliert werden. Sowohl von Cu*G*SnKr, als auch von Cu*G*SnFi liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

Abbildung 4.49 zeigt die Pulverdiffraktogramme von Cu*G*Sn, Sn*G*Cu, Cu*G*SnKr und Cu*G*SnFi. Die Abkürzung sim. bedeutet, dass die so gekennzeichneten Pulverdiffrak-

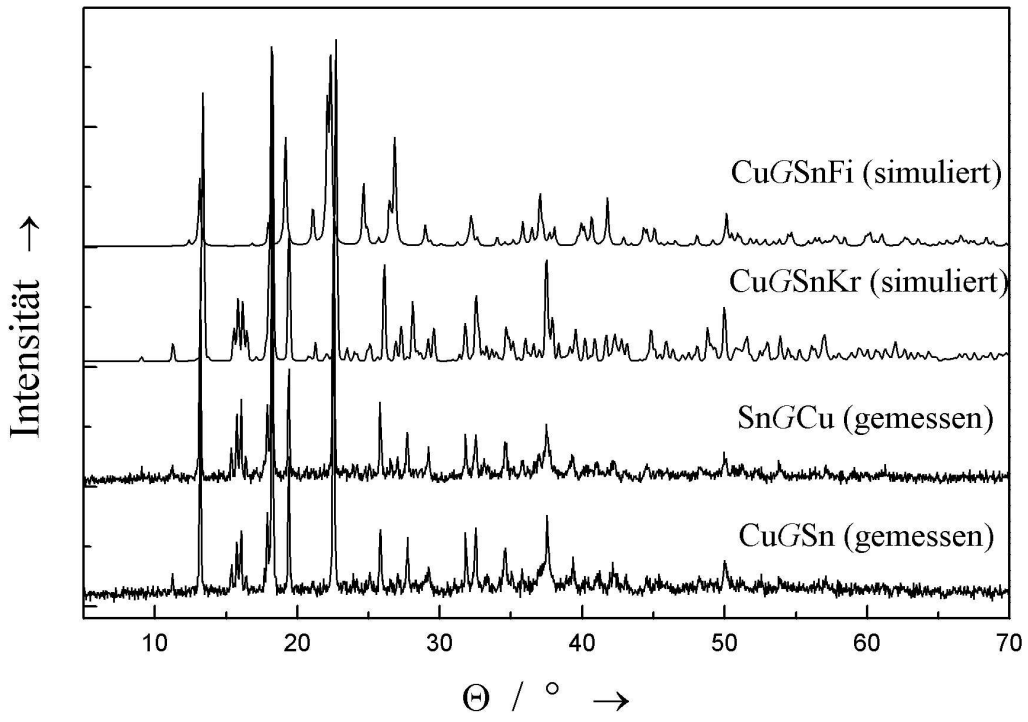


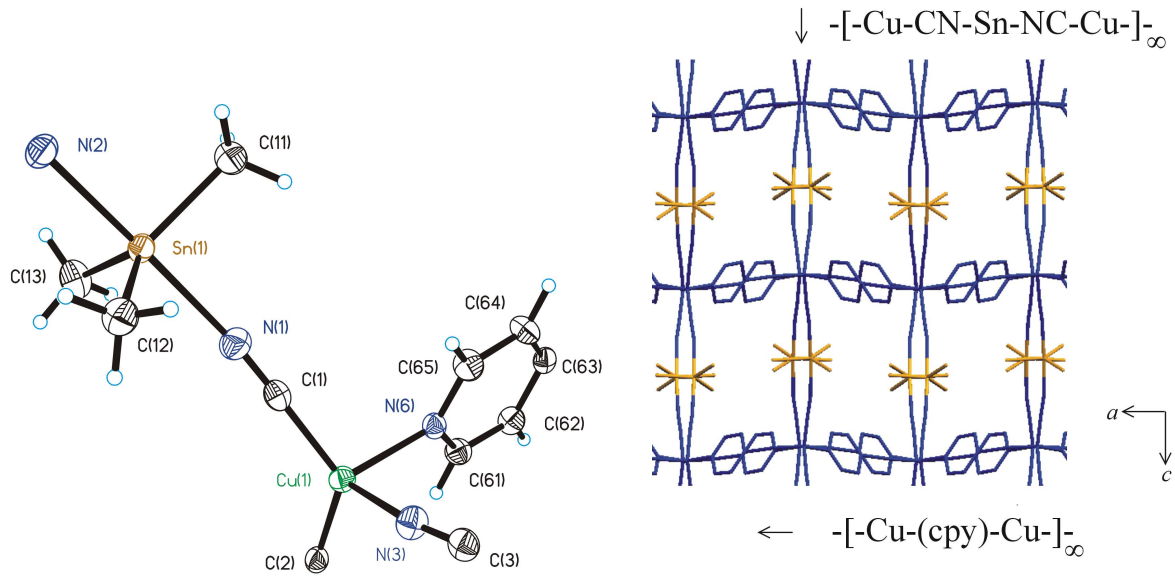
Abb. 4.49: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Cu*G*Sn (experimentell), Sn*G*Cu (experimentell), Cu*G*SnKr (simuliert - aus Einkristalldaten berechnet) und Cu*G*SnFi (simuliert - aus Einkristalldaten berechnet).

togramme aus den entsprechenden Kristalldaten berechnet, also simuliert wurden. Die experimentell ermittelten Diffraktogramme sind identisch mit den jeweils simulierten und wurden deshalb nicht mit abgebildet. Die Pulverdiffraktogramme der drei Verbindungen Cu*G*Sn, Sn*G*Cu und Cu*G*SnKr sind identisch. Es kann davon ausgegangen werden, dass in allen drei Fällen die gleiche Struktur vorliegt. Dagegen besitzt die Ver-

bindung Cu*G*SnFi eine davon abweichende Struktur. Dieses Ergebnis ist durchaus nicht ungewöhnlich und bestätigt schon früher gemachte Beobachtungen die zeigten, dass die aus den Filtraten gewonnenen Einkristalle nicht unbedingt die gleiche Zusammensetzung haben müssen wie die Fällungsprodukte. Obwohl es zwei unterschiedliche Strukturen gibt, zeigen alle vier IR-Spektren der Produkte die charakteristischen, aromatischen Valenzschwingungsbanden des 4-Pyridinnitril bei 1594 cm^{-1}, 1547 cm^{-1} und 1497 cm^{-1}, d.h. alle vier Produkte enthalten das 4-Pyridinnitril.

4.3.1.2 Cu*G*SnKr [$(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)$]

Innerhalb von fünf Tagen bildeten sich durch langsames Eindiffundieren von Me_3SnCl in eine wässrige Lösung von Cyanocuprat und 4-Pyridinnitril (Gast *G* - im weiteren **cpy** genannt) gelbe Plättchen der Zusammensetzung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$. Hier entspricht die asymmetrische Einheit (vgl. Abb. 4.50(a)) genau der Summenformel. Das



(a) Asymmetrische Einheit von Cu*G*SnKr. (C3-N3 = Nitrilgruppe des cpys).

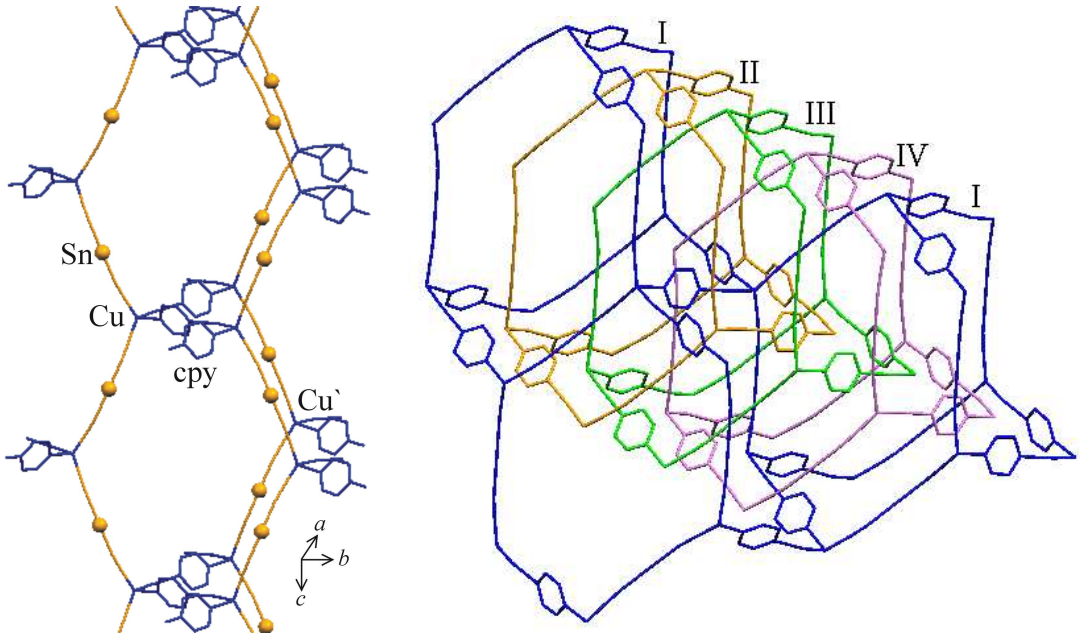
(b) Blick entlang der *b*-Achse der Elementarzelle.

Abb. 4.50: Details zu $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$. Zur Darstellung der asymmetrischen Einheit wurden thermische Schwingungsellipsoide mit einer 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewählt. Die räumliche Struktur wird aus zwei unendlichen Ketten aufgebaut.

Kupferatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und trägt neben zwei Cyano-Gruppen

zwei entgegengesetzt orientierte Pyridinnitrile. Zum erstenmal in der gesamten Reihenuntersuchung ist der potenzielle Gast direkt an das Zentralmetall gebunden und ist somit Bestandteil des Netzwerks. Das Sn-Atom der Trimethylzinn-Gruppe ist dagegen wieder nahezu trigonal bipyramidal koordiniert, wie bei fast allen bisher dargestellten *super*-Berlinerblau-Derivaten.

Die Struktur kann man sich formal aus nur zwei verschiedenen, unendlichen Ketten aufgebaut vorstellen (vgl. Abb. 4.50(b) und Abb. 4.51(a)).



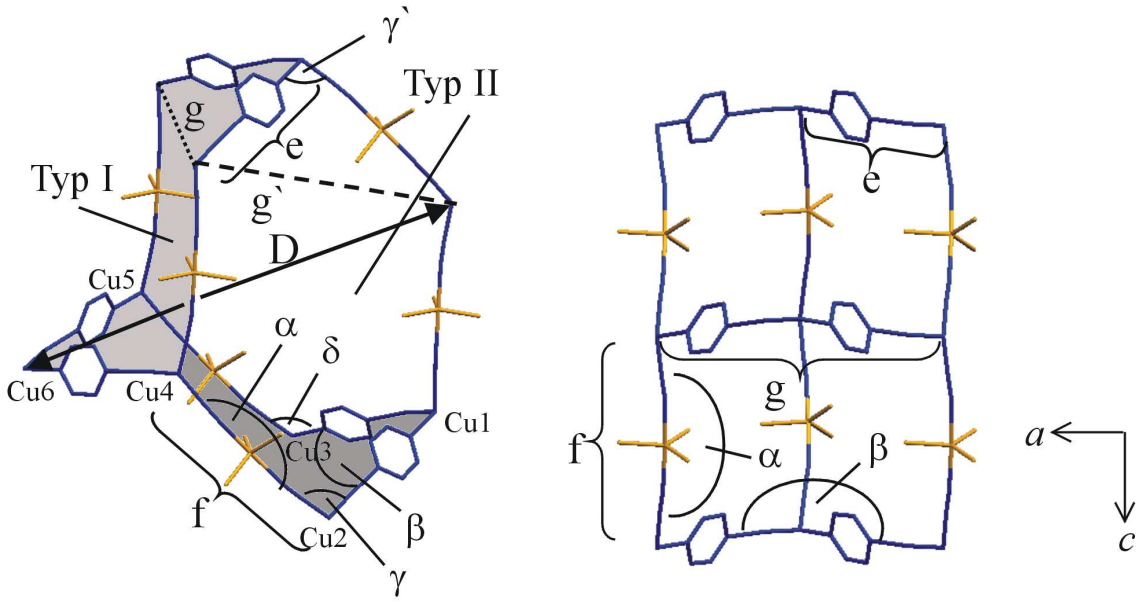
(a) räumliche Verknüpfung der zwei Kettenarten zu einem dreidimensionalen Netzwerk

(b) vier dieser in (a) abgebildeten, sich gegenseitig durchdringenden Netzwerke bilden die Struktur von Cu*G*SnKr

Abb. 4.51: Aufbau der dreidimensionalen Struktur von Cu*G*SnKr. Die Methyl-Gruppen an den Zinn-Atomen wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt

In Richtung der *a*-Achse der Elementarzelle verlaufen zickzack-förmige ┼ Cu-(cpy)-Cu ┼ -Ketten (vgl. Abb. 4.51(a)), in welchen das Pyridinnitril alternierend über das Pyridyl-Stickstoff-Atom N6 und das Cyano-Stickstoff-Atom N3 an die Kupferatome gebunden ist. In Richtung der *c*-Achse liegen ┼Cu-C1-N1-Sn(Me_3)-N2-C2-Cu┼-Ketten. Die Ketten sind so miteinander verknüpft, dass sich ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet. Hierbei gibt es vier unabhängige, sich durchdringende Netzwerke (vgl. Abb. 4.51). Diese Netzwerke bestehen aus zwei unterschiedlichen Cu_6-Ringen, die untereinander ver-

knüpft sind. In Abbildung 4.52(a) sind insgesamt vier dieser Cu_6-Ringe mit ihrer räumlichen Lage dargestellt. Die Kanten aller sesselförmigen Hexagone werden durch -C1-N1-Sn(Me_3)-N2-C2-Abschnitte bzw. cpy-Moleküle gebildet. Der Unterschied der beiden hexagonalen Ringtypen liegt in der Anzahl gleichartiger Kanten. In den im Bild 4.52(a) grau dargestellten, sesselförmigen Ringen (Typ I) bestehen vier Kanten aus den cpy-Molekülen und zwei aus den -C1-N1-Sn(Me_3)-N2-C2-Abschnitten, während in den nicht farbig hinterlegten Ringen (Typ II) nur zwei cpy-Moleküle und vier -C1-N1-Sn(Me_3)-N2-C2-Abschnitte vorhanden sind. Die sesselförmigen $\{Cu_6(cpy)_4(Me_3Sn)_2(CN)_4\}$- und $\{Cu_6(cpy)_2\ (Me_3Sn)_4(CN)_8\}$-Ringe sind zu einer adamantoiden Raumstruktur kondensiert.



(a) vier sesselförmige Cu_6-Ringe zu einer adamantoiden Struktur kondensiert.

(b) Blick entlang D (siehe (a)) .

Abb. 4.52: Tetracyclus der adamantoiden Käfigstruktur in zwei verschiedenen Perspektiven.

Die zwei unterschiedlichen Seiten der Cu_6-Ringe haben die Abstände e = 954,7 pm und f = 1069,8 pm (vgl. Abb. 4.52) und sind in beiden Ring-Typen identisch. Durch die differierende Anzahl gleichartiger Seiten ergeben sich je nach Ringtyp zwei verschiedene Abstände zwischen Cu1 und Cu4 sowie Cu4 und Cu5. Diese Abstände sind in Abbildung 4.52(a) an den korrespondierenden Stellen mit g bzw. g' gekennzeichnet. Sie zeigen den Abstand zwischen den parallel verlaufenden ┼Cu-C1-N1-Sn(Me_3)-N2-C2-

Cu┼-Ketten. Im $\{Cu_6(cpy)_4(Me_3Sn)_2(CN)_4\}$-Ring (Typ I) findet man einen Abstand g = 1325,0 pm und im $\{Cu_6(cpy)_2(Me_3Sn)_4(CN)_8\}$-Ring (Typ II) ist g' = 1579,2 pm. Auch die Cu-Winkelverhältnisse in den Cu_6-Ringen sind unterschiedlich. Mit $\beta = 87{,}89°$ ist der Cu2-Cu1-Cu3-Winkel im Cu-cpy-Cu-cpy-Cu-Fragment der Typ-I-Ringe relativ spitz. Im Vergleich dazu beträgt der analoge γ-Winkel in den Typ-II-Ringen (hier der Cu1-Cu2-Cu4-Winkel) 102,38°. Der Cu-Sn-Cu-Winkel α ist in allen Ringen gleich; mit 169,59° weicht dieser Winkel stark vom idealen Wert einer linearen Verknüpfung (180°) ab. In der bereits bekannten analogen Verbindung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$[3] liegt dagegen eine lineare Verknüpfung vor (vgl. Tab. 4.37, $\alpha = 180{,}0°$). In Tabelle 4.37 sind neben den schon erwähnten Abständen und Winkel die analogen Abstände und Winkel im Tetracyclus der zum Vergleich herangezogenen Verbindung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ aufgeführt.

Tab. 4.37: Winkel und Abstände im Tetracyclus von $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ und $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ (Bezeichnungen aus Abb. 4.52).

Abstände [pm]	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$
e	954,7	714,2
f	1069,8	1079,5
g	1325,0	1107,1
g'	1579,2	1390,7
Winkel [°]	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$
α	169,59°	180,0
β	87,89°	101,53
γ	102,38°	99,65
γ'	102,38°	115,12
δ	102,38°	115,12

Betrachtet man sich die Seitenlängen f beider Verbindungen, so weichen diese bei gleicher Verknüfpung (Cu-CN-Sn-NC-Cu) aufgrund der unterschiedlichen Cu-Sn-Cu-Winkel um ca. 10 pm voneinander ab. Der größere Abstand (g bzw. g') zwischen den parallelen ┼Cu-CN-Sn-NC-Cu┼-Ketten und die längere Seite e in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ ergibt sich aus den jeweils eingesetzten Basen, die sich unterscheiden. Das 4-Pyridinnitril ist um eine Cyano-Gruppe länger als das Pyrazin. In $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ sind sowohl alle Typ-I-Ringe als auch alle Typ-II-Ringe untereinander identisch. Auch in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ findet man identische Typ-I-Ringe (β-Winkel im Cu-pyz-Cu-

pyz-Cu-Fragment ist immer 101,53°). In den Typ-II-Ringen gibt es jedoch zwei unterschiedliche, spitze Winkel (γ und γ' vgl. Abb. 4.52(a)). Die Ringe selbst sind somit ebenfalls untereinander identisch, lediglich ihre Lage ist zueinander um 180° verdreht. Sie bauen gleichfalls unendliche, adamantoide Strukuren auf (hierbei liegen die Ring-II-Typen immer alternierend vor).

In Tabelle 4.38 sind einige ausgewählte Winkel und Abstände von $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ angegeben. Die Bindungslängen in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ liegen in dem für diese Verbindungen üblichen Bereich (vgl. Tab. 4.39). Die Winkel am Kupfer-Atom weichen zum Teil erheblich vom idealen Tetraederwinkel ab. Besonders auffällig ist der N_{cpy}-Cu-N_{cpy}-Winkel, der mit 93,81° fast einen rechten Winkel bildet. Der analoge N_{pyz}-Cu-N_{pyz}-Winkel in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ beträgt zum Vergleich 99,3° und zeigt ähnlich starke Abweichung vom idealen Wert (109,5°).

Tab. 4.38: Einige ausgewählte Winkel und Abstände in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$.

Atome	Bindungslägen [pm]	Atome	Winkel [°]
Cu1-C1	192,0(4)	C1-Cu1-N3	108,49(14)
Cu1-C2	192,0(4)	C2-Cu1-N3	110,07(14)
Cu1-N3	208,4(3)	C1-Cu1-N6	105,26(13)
Cu1-N6	213,7(3)	N3-Cu1-N6	93,81(11)
C1-N1	116,0(4)	N2-Sn1-N1	177,46(11)
C3-N3	114,1(4)	N1-C1-Cu1	177,4(3)
Sn1-N1	231,9(3)	C3-N3-Cu1	169,5(3)
Sn1-N2	229,6(3)	C11-Sn1-N2	91,56(13)
Sn1-C11	211,9(3)	C11-Sn1-C12	121,61(14)
Sn1-C12	212,2(4)	C13-Sn1-C12	118,25(15)
Sn1-C13	211,6(3)	C13-Sn1-C11	120,08(15)

Tab. 4.39: Vergleich der Cu-C-, Cu-N- und C-N-Bindungslängen in ähnlichen, kupferhaltigen Koordinationspolymeren.

Verbindung	Cu-C	Cu-N	C-N	Sn-N
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ [61]	192,8(4)	216,7(3)	113,9(5)	234,1(4)
$[Cu_2(CN)_2 \cdot (pyz)_2]$ [62]	192(2)	216(1)	112(3)	
$[Cu_3(CN)_3 \cdot (pyz)_2]$ [63]	191,9(6)	210,5(3)	114(1)	
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$*	192,0(4)	213,7(3)	114,1(4)	231,9(3)
$[Cu(CN) \cdot (cpy)]$ [64]	190,7(2)	212,2(2)	114,5(3)	

* diese Arbeit

4.3.1.3 Cu*G*SnFi [Cu(CN) · (cpy)]

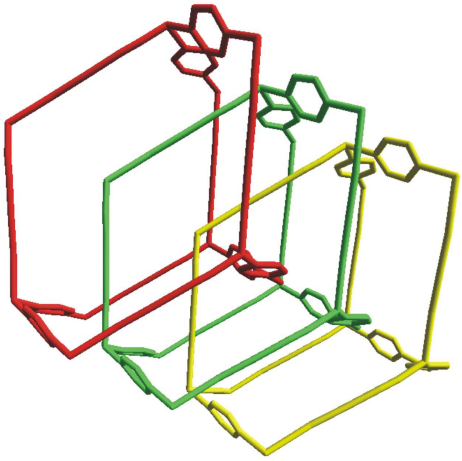
Nach vier Wochen wurden aus dem gelben Filtrat von Cu*G*Sn orangefarbene Kristalle isoliert. Schon die abweichende Farbe dieser Kristalle (Cu*G*SnKr besteht aus gelben Plättchen) ließ vermuten, dass es sich hierbei um eine andere Verbindung handelt. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte diese Vermutung; es hat sich das trimethylzinnfreie Koordinationspolymer [Cu(CN) · (cpy)] gebildet. Zur Kristallisation wurde das Filtrat an einem gut belüfteten Ort (vgl. Gefahrenhinweise von Me_3SnCl) aufbewahrt. Offensichtlich war nach vier Wochen, durch die leichte Flüchtigkeit des Me_3SnCl, dieses nicht mehr vorhanden und es bildete sich statt des Me_3Sn-haltigen ein Me_3Sn-freies Koordinationspolymer aus.

Die Struktur von [Cu(CN) · (cpy)] wurde erstmals von Cromer und Larson[64] gelöst. Die Kristalle wurden dabei durch Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten, wässrigen 4-Pyridinnitril-Lösung zu einer KCN-CuCN-Wasser-Lösung erhalten. Diese Autoren erkannten bereits, dass die Struktur aus drei unabhängigen, sich durchdringenden, dreidimensionalen Polymeren besteht. Bei genauerer Betrachtung (vgl. Abb. 4.53(d)) zeigt sich, dass es sich wie auch bei $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ um adamantoide Netzwerke handelt. Allerdings durchdringen sich hier nur drei Gitter. In Abbildung 4.53 sind weitere Beispiele von Strukturen mit adamantoiden Netzwerken aufgeführt.

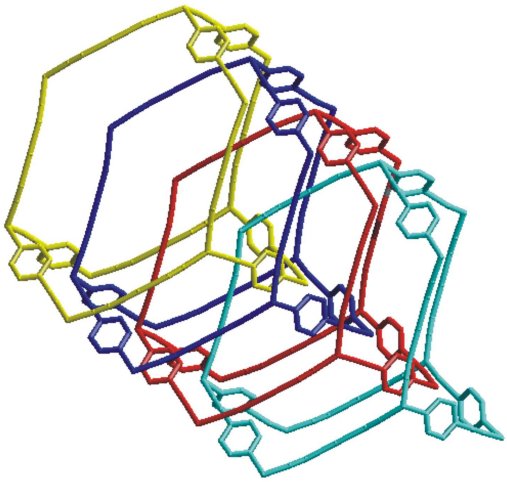
4.3.1.4 Diskussion von adamantoiden Strukturen

Vergleicht man die Me_3Sn-haltigen Verbindungen $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ (Abb.4.53(a)) und $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ (Abb.4.53(b)) jeweils mit den Me_3Sn-freien Koordinationsverbindungen $[Cu_2(CN)_2 \cdot (pyz)]$ (Abb. 4.53(c)) und [Cu(CN) · (cpy)] (Abb. 4.53(d)) so fällt auf, dass die Me_3Sn-freien Verbindungen um ein Netzwerk ärmer sind als die Me_3Sn-haltigen Polymere. D.h. durch die Entfernung des Me_3Sn-Spacers (eine Verkürzung des Cu···Cu-Abstandes) bei gleichbleibendem Cu-Heterocyclus-Cu-Abstand ist die Gitterdurchdringung um ein Gitter verringert. In Tabelle 4.40 sind die Seitenlängen (Cu···Cu-Abstände) der sesselförmigen Ringe in den Tetracyclen zum Vergleich aufgeführt.

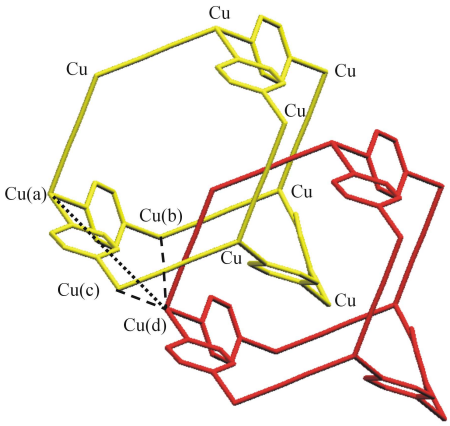
Wird dagegen der Abstand (Cu-Hetrocyclus-Cu) durch den Einsatz einer längeren Base wie in den Verbindungen $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ und $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$ vergrößert (bei nahezu gleicher (Cu-CN-Sn-NC-Cu)-Seitenlänge), so erhöht sich die Anzahl



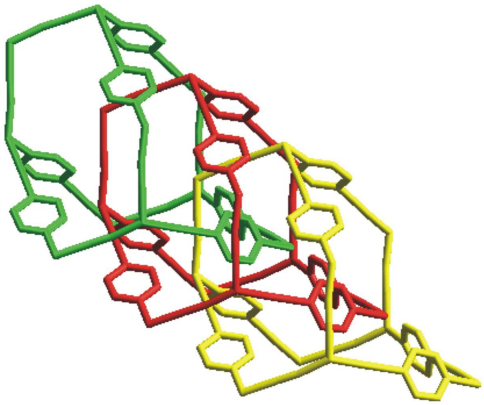
(a) $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ [61]



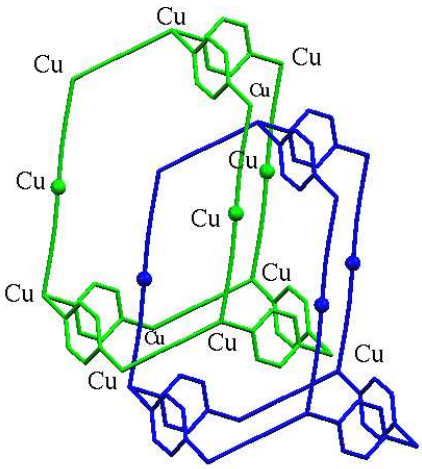
(b) $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$



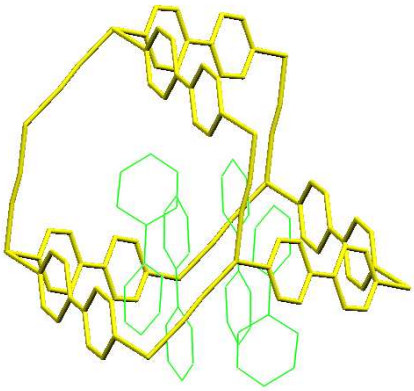
(c) $[Cu_2(CN)_2 \cdot (pyz)_2]$ [62]



(d) $[Cu(CN) \cdot (cpy)]$ [64]



(e) $[Cu_3(CN)_3 \cdot (pyz)_2]$ [63]



(f) $[Cu_2(CN)_2(bpy)_2 \cdot 4(bpy)]$ [65]

Abb. 4.53: Zur Besseren Übersichtlichkeit sind sowohl die H-Atome als auch die Me_3-Gruppen am Sn-Atom nicht mit dargestellt worden. Die Verbindungen (c), (d), (e) und (f) wurden mittels Mercury 1.1 neu visualisiert (Referenz N° DOQGEV, CYPYCU10, SUYFEX und MASMIC)

Tab. 4.40: Cu-(· · ·)-Cu-Abstände in [pm] im Tetracyclus

Verbindung	**Cu**-(X)-**Cu**	**Cu**-(CN)-**Cu**	**Cu**-(Base)-**Cu**
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ [61]	1079,5[a]	-	714,2
$[Cu_2(CN)_2 \cdot (pyz)_2]$ [62]	-	497,6	705,0
$[Cu_3(CN)_3 \cdot (pyz)_2]$ [63]	987,6[b]	500,2	702,0
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$*	1069,8[a]	-	954,7
$[Cu(CN) \cdot (cpy)]$ [64]	-	504,3	948,4
$[Cu_2(CN)_2(bpy)_2 \cdot 4(bpy)]$ [65]	-	496,0 499,3	1137,3 1139,0

[a]X = Cyanid-Me_3Sn-Cyanid
[b]X = Cyanid-Cu-Cyanid
* diese Arbeit

der sich durchdringenden Netzwerke um eins; von drei auf vier.

Allgemein kann man die These aufstellen, dass sich umso mehr Gitter durchdringen können, je größer die Cu-(· · ·)-Cu Abstände sind. Demnach müßte eine weitere Verlängerung des Heterocyclus zum Beispiel durch Verwendung von 4,4'-Bipyridin (bpy) die Anzahl der sich durchdringenden, adamantoiden Netzwerke weiter erhöhen. Siebel[3] erhielt jedoch bei der Umsetzung von Cyanocuprat/Me_3SnCl mit bpy eine Verbindung der Zusammensetzung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$, die keine adamantoide Gitterstruktur mehr besaß, sondern zum damaligen Zeitpunkt ein relativ neues Strukturelement aufwies (vgl. Abschnitt 4.3.2).

Eine Literaturrecherche zeigt, dass es je nach Darstellungsmethode und eingesetzter bpy-Menge viele, verschieden stöchiometrisch zusammengesetzte Cyanocuprat-bpy-Verbindungen gibt[63, 65]. Dieses gilt nicht nur für das bpy, sondern auch für andere Heterocyclen wie zum Beispiel für Pyrazin[62, 63]. In der Verbindung $[Cu_2(CN)_2(bpy)_2 \cdot 4(bpy)]$ [65] liegt tatsächlich eine adamantoide Gitterstruktur vor, allerdings durchdringen sich hier keine fünf Gitter wie erwartet, sondern es liegt genau ein Gitter vor, in dessen Hohlräumen zur Stabilisierung 4,4'-Bipyridin eingelagert ist. In $[Cu_2(CN)_2(bpy)_2 \cdot 4(bpy)]$ liegt ein stark verzerrtes, adamantoides Gerüst vor.

Mit *trans*-4,4'-Azopyridin ist eine Kupfer-Verbindung (das $[\{Cu(azpy)_2\}^+\{ClO_4\}]^-$) [66] bekannt, dessen Struktur sich aus fünf einander durchdringenden, unhbhängigen, ada-

mantoiden Netzwerken aufbaut. Diese Verbindung kann jedoch nicht mehr zu der hier diskutierten Gruppe von heteroleptischen Verbindungen gezählt werden, da es sich dabei um eine CN-freie Wirt-Gast-Verbindung mit kationischem Gitter handelt, das durch Anionen in den Hohlräumen stabilisiert wird.

Um die Auswirkungen der Gitteranzahl und der Abstände zueinander zu beleuchten, wurden die strukturellen Eigenschaften der verschiedenen Koordinationspolymere mit deren Dichten verglichen. In Tabelle 4.41 sind die Cu-(···)-Cu-Abstände zwischen benachbarten Netzwerken, sowie die kristallographischen Dichten der Verbindungen angegeben.

Tab. 4.41: Cu-(···)-Cu-Abstände zwischen benachbarten Netzwerken (vgl. Abb. 4.53(c)) und die Dichten der entsprechenden Koordinationspolymere.

Verbindung	Cu(a)···Cu(d) [pm]	Cu(b)···Cu(d)[a] [pm]	Dichte[b] [$\frac{g}{cm^3}$]	NF
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pyz)]$ [61]	638,1	584,2	1,804	3
$[Cu_2(CN)_2 \cdot (pyz)_2]$ [62]	620,8	603,6	1,770	2
$[Cu_3(CN)_3 \cdot (pyz)_2]$ [63]	558,5	539,3	1,998	2
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$*	560,6	702,6	1,758	4
$[Cu(CN) \cdot (cpy)]$ [64]	608,7	536,5	1,830	3

[a]Cu(b)···Cu(d) = Cu(c)···Cu(d)
[b]berechnete Dichte
NF = Anzahl der sich durchdringenden Netzwerke
* diese Arbeit

Mit 558,5 pm und 539,3 pm ist der Cu-(···)-Cu-Abstand in $[Cu_3(CN)_3 \cdot (pyz)_2]$ am kleinsten und obwohl sich nur zwei Gitter durchdringen, ist dies die Verbindung mit der größten Dichte. Die kleinste Dichte besitzt die Verbindung mit der größten Anzahl an sich durchdringenden Netzwerken: das $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (cpy)]$. Von allen bekannten Durchdringungsstrukturen bilden diejenigen auf Basis der adamantoiden Netze die größte Klasse. Es sind Verbindungen bekannt, in denen sich bis zu neun adamantoide Netzwerke[67] durchdringen können, wie in $[Ag(4,4'\text{-Biphenyldicarbonitril})_2](PF_6)$[67].

4.3.2 Die $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute als Grundbaustein

In dieser Arbeit wurden eine ganze Reihe von Verbindungen diskutiert, in welchen der Cyano-Ligand zwei Metallatome linear verbrückt (M-C≡N→M'); auch in der Literatur finden sich weitere Beispiele dafür[68]. So kann man hier sicherlich von einer gewöhnlichen Verbrückung für diese Art der Koordinationspolymere sprechen. Eine Besonderheit der Kupferverbindungen stellt die $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute dar, in der eine μ_2-CN -Verbrückung vorliegt (vgl. Abb. 4.54). Hierbei verbrückt das C-Atom der Cyano-Gruppe zwei Metalle. Für den isoelektronischen CO-Liganden ist diese Verbrückung über das C-Atom allerdings der Normalfall. In den nachfolgenden Fällen ist die $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute das Strukturmotiv der Kristalle. Galt dieses 1998 noch als ungewöhnlich, beweist die stetig wachsende Anzahl zwei- bzw. dreidimensionaler, supramolekularer Verbindungen mit diesem Grundbaustein[19, 63, 65, 69–78] das Gegenteil.

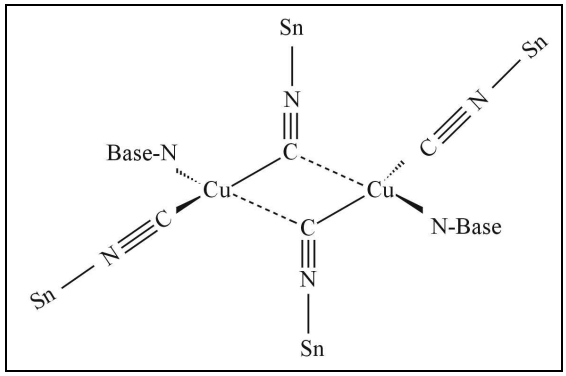


Abb. 4.54: Schematisierte Darstellung der $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute.

Das wiederholte Auftreten der $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute führt zur Frage, ob eventuell cuprophile Wechselwirkungen innerhalb dieses Bausteines die Ursache für die Existenz dieser Verbindungsfamilie sind.

4.3.2.1 $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$

Kristalle dieser Verbindung wurden nicht mittels der wässrigen Gas-Diffusionsmethode dargestellt, sondern unter Ausschluss von Licht durch Zugabe einer wässrigen $K_3[Cu(CN)_4]$-Lösung zu einer Lösung aus Me_3SnCl und 1,2-bis(4-pyridyl)ethan (dpeH) in heißem Acetonitril. Nach einigen Tagen bildeten sich in einer klaren Lösung weiße Kristalle.

Abbildung 4.55 zeigt die asymmetrische Einheit des neuen, kupferhaltigen Koordinationspolymers.

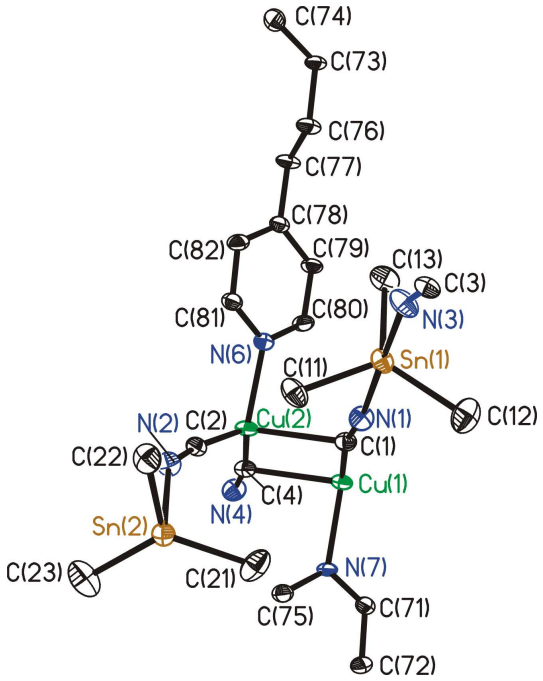
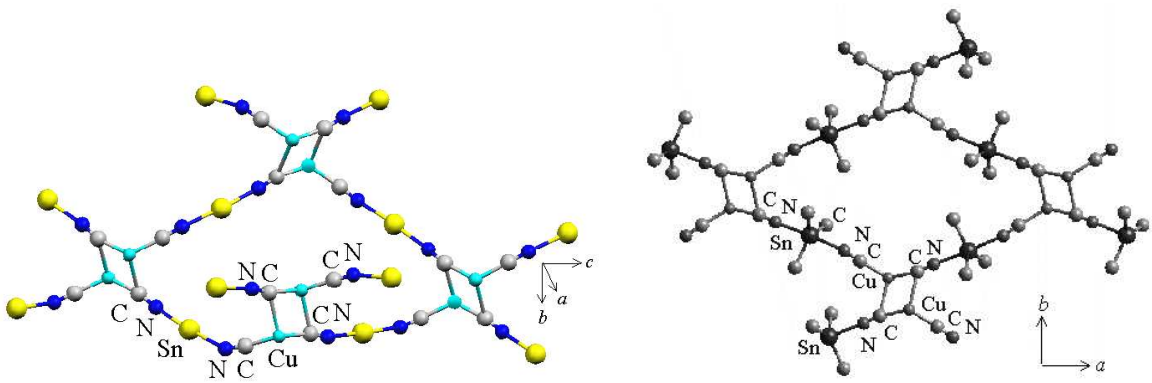


Abb. 4.55: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Summenformel $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ entspricht hier wieder genau der asymmetrischen Einheit. Dies ist bei Koordinationsverbindungen mit dreidimensional verknüpften Gruppen nicht zwingend notwendig. Die asymmetrische Einheit kann auch nur einen Bruchteil oder ein ganzzahliges Vielfaches der Formel enthalten. Die vorliegende Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Cu-Atome (Cu1, Cu2), die – über jeweils eine Cyano-Gruppe verbrückt – eine $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute bilden; das bereits erwähnte Strukturmotiv dieser Verbindungklasse. Neben diesen μ_2 gebundenen CN-Gruppen findet man in dieser Struktur auch die klassischen Cyano-Liganden, welche die Zinn- und Kupfer-Atome linear miteinander verknüpfen (vgl. Abb. 4.58). Es bilden sich dabei zwei unendliche (Cu1-C1-N1-Me_3Sn1-N3-C3-Cu1)- und (Cu2-C2-N2-Me_3Sn2-N4-C4-Cu2)-Ketten aus. Diese Ketten sind so mit den $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten verknüpft, dass sich Macrocyclen, bestehend aus 24 Atomen, ausbilden können (vgl. Abb. 4.56).

Ein Macrocyclus enthält vier der $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten sowie vier Trimethylzinn-Gruppen. Vergleicht man diesen Macrocyclus mit dem in der Verbindung $[(Me_3Sn)Cu$



(a) Macrocyclus in Verbindung $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$.

(b) Macrozyclus in Verbindung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$.

Abb. 4.56: Ein aus 24 Atomen aufgebauter Macrozyklus bildet den Grundbaustein in beiden Verbindungen, der vier $\{Cu_2(\mu_3\text{-}CN)_2\}$-Rauten enthält. In Abbildung (a) sind die Methylgruppen der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

$(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$, so besitzen diese zwar die gleiche Zusammensetzung, aber eine unterschiedliche Orientierung der $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten. In $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$ befinden sich alle vier $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten bezüglich des Macrocyclus in einer *exo*-Position (vgl. Abb 4.56(b)), dagegen ist eine der vier Rauten des $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ in *endo*-Position (vgl. Abb. 4.56(a)).

In $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$ bilden sich durch die *exo*-Position der Rauten in den Macrocyclen Schichten aus, die über 4,4'-Bipyridin zu Netzwerken verknüpft werden. Es ergeben sich zwei durchdringende Netzwerke (vgl. Abb. 4.57). In $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ entstehen aufgrund der *endo*-Position einer Raute keine unendlichen Schichten wie in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$, sondern es zeigen sich unendliche, in sich abgeschlossene Bänder (vgl. Abb. 4.58(b) und (c)) die sich in Richtung der b-Achse der Elementarzelle wiederholen.

Die in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ eingesetzte heterocyclische Base ist, wie auch schon in Cu*G*SnKr bzw. $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$, direkt am Kupfer-Atom koordiniert. Hier baut sie jedoch keine Gitter auf, sondern sie verbindet die jeweiligen Bänder in Richtung der a-Achse der Elementarzelle über (Cu1-(dpeH)-Cu2)-Ketten zu unendlichen Schichten (vgl. Abb. 4.58(a)). Somit ist sie auch hier wieder entscheidender Bestandteil der sich ausbildenden Netzwerk-Struktur.

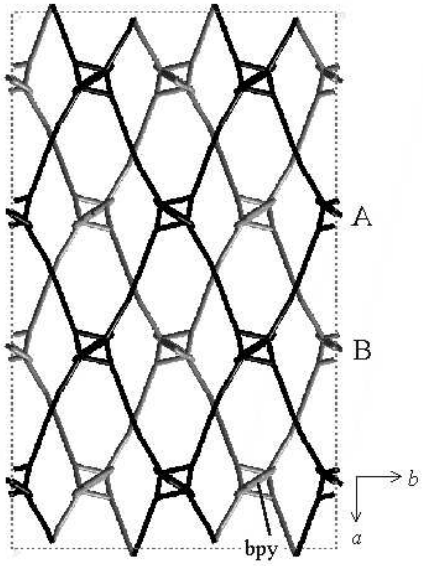


Abb. 4.57: Blick senkrecht auf die Schichten A und B der Verbindung $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$.

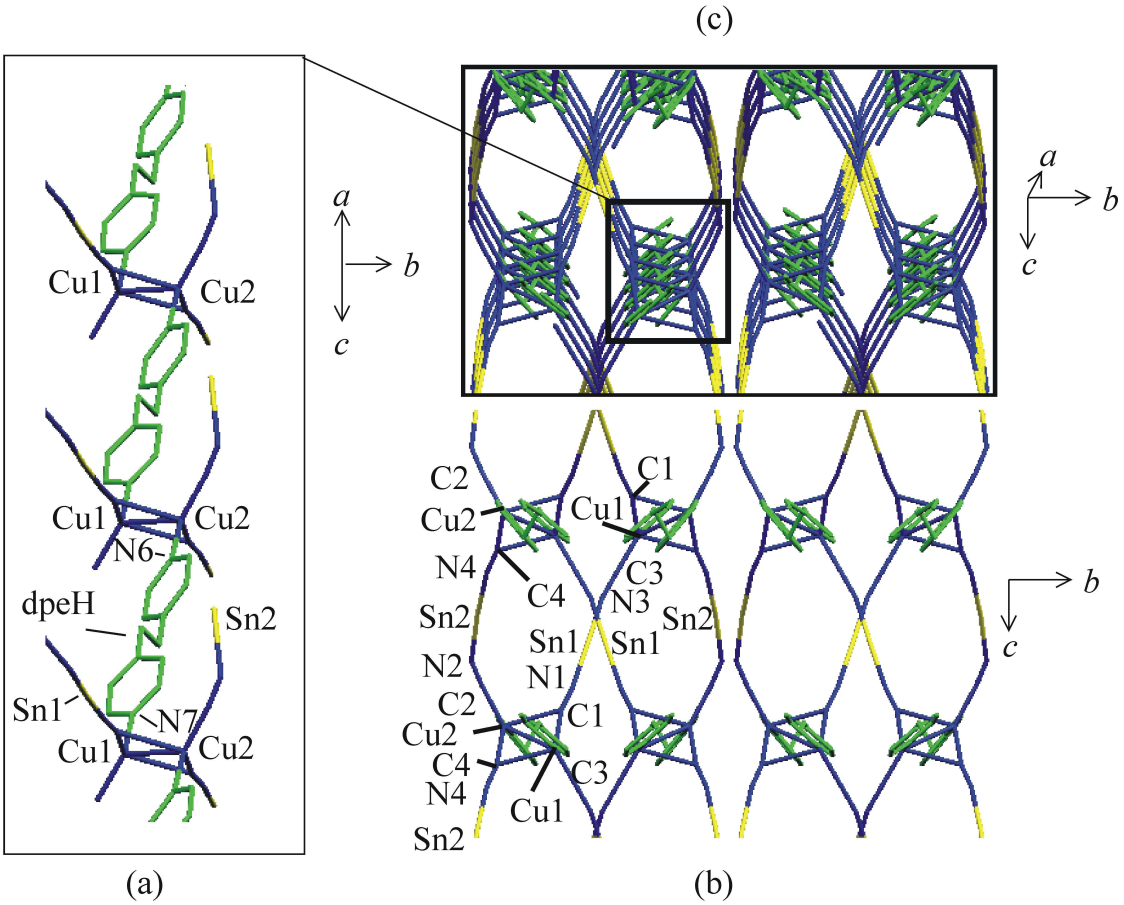


Abb. 4.58: Raumansichten der Verbindung $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$.
(a) Verknüpfung der Bänder über die Base.
(b) Bänder bestehend aus den Macrocyclen.
(c) unendliche Ausdehnung der verknüpften Bänder in Richtung der a-Achse der Elementarzelle.

Der eingesetzte Gast liegt in der Verbindung in einer gestaffelten Konformation vor. Dies ist für substituierte Alkane der stabilste, da energieärmste Zustand. Die beiden Pyridylringe sind leicht gegeneinander verdreht; der Torsionswinkel beträgt 11,38°. Die Gesamtlänge zwischen den beiden N-Atomen (N6, N7) der Pyridylringe ist mit 926,2 pm gegeben (vgl. Abb. 4.58(a)). Der C76-C77-C78-Winkel weicht mit 111,9(3)° minimal von dem C73-C76-C77-Winkel mit 111,6(3)° ab (vgl. Abb. 4.55). Diese Winkel weichen geringfügig von dem idealen Tetraederwinkel (109°) ab. Sie liegen jedoch im normalen Bereich, da auch das einfachste Alkan (Propan) einen C-C-C-Bindungswinkel von 112° besitzt. Die Aufweitung der Bindungswinkel begründet sich in den abstoßenden Kräften der benachbarten Bindungskomponenten. Die Einfachbindung C76-C77 hat eine Länge von 151,9(5) pm. In Tabelle 4.42 sind einige ausgesuchte Abstände und Winkel aufgeführt.

Tab. 4.42: Einige ausgewählte Winkel und Abstände in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$.

Atome	Bindungslänge [pm]	Atome	Winkel [°]
Cu1-C1	194,4(3)	Cu1-C1-Cu2	72,36(10)
Cu1-C3	191,9(3)	Cu1-C4-Cu2	72,55(10)
Cu1-C4	246,2(3)	C1-Cu1-C4	107,25(12)
Cu2-C1	246,1(3)	C3-Cu1-N6	113,20(12)
Cu2-C2	192,4(3)	C1-Cu2-C4	107,84(12)
Cu2-C4	192,8(3)	C1-Cu2-N7	88,93(10)
C1-N1	114,1(4)	C2-Cu2-N7	113,06(12)
C2-N2	115,5(4)	C2-Cu2-C4	124,73(13)
N1-Sn1	232,4(3)	C76-C77-C78	111,9(3)
N2-Sn2	236,1(3)	C73-C76-C77	111,6(3)
Cu1-N6	205,1(3)	Cu1-C4-N4	119,9(3)
Cu2-N7	205,1(3)	Cu2-C4-N4	167,3(3)
C76-C77	151,8(5)	Cu1-C1-N1	165,0(3)
		Cu2-C1-N1	122,1(3)
N6···N7	926,2	N1-Sn1-N3	176,39(11)
Cu1···Cu2	263,4	N2-Sn2-N4	175,20(11)
		C1-N1-Sn1	172,1(3)
		C2-N2-Sn2	147,6(3)

Beim Vergleich aller Bindungslängen mit bisher gefundenen *super*-Berlinerblau-Derivaten liegen diese im dafür üblichen Bereich. In all diesen Verbindungen ist das Trimethylzinn-Kation im $\{Me_3Sn(CN)_2\}$-Fragment trigonal bipyramidal über die

N-Atome in der Cyano-Gruppe koordiniert. Auch in der hier vorliegenden Struktur kann von einer solchen Anordnung der Atome ausgegangen werden, da für den analogen Sn-C(axial)-Abstand bei trigonal bipyramidaler Koordination ein deutlich kürzerer Abstand als 220 pm vorhanden sein müßte. Der hier gefundene Sn-X-Abstand (mit X=C oder N) beträgt 232,4 pm bzw. 236,1 pm und widerspricht somit einer Sn-C-Bindung. Legt man diese Erkenntnis zugrunde, ist das C-Atom der Cyano-Gruppe das verbrückende Element der typischen $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute. Bei der Betrachtung der Bindungslängen innerhalb der Raute fällt auf, dass die Cu1-C4-Bindung und die C1-Cu2-Bindung mit 246,2 pm bzw. 246,1 pm verhältnismäßig lang sind. Trotz dieser großen Distanz zwischen den Atomen kann von einer Wechselwirkung (Anziehung) ausgegangen werden, da – im Falle eines dreifach substituierten Cu-Atoms – dieses trigonal-planar wäre, während es in dieser Verbindung eine Abweichung von ca. 30° zu dieser Planarität aufweist. Die $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Raute ist nicht symmetrisch, da sie die Seitenlängen Cu1-C1=194,4 pm, Cu2-C1=246,1 pm, Cu1-C4=246,2 pm und Cu-C4=192,8 pm aufweist. Ebenso sind die Winkel innerhalb der Raute alle unterschiedlich (siehe Tab. 4.42).

4.3.2.2 $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$

Diese Verbindung wurde auf dem analogen Weg dargestellt wie das zuvor beschriebene $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$. Hierbei wurde unter Ausschluss von Licht eine wässrige $K_3[Cu(CN)_4]$-Lösung zu einer Lösung aus Me_3SnCl und Bis(4-pyridyl)-1,2-ethen (dpe) in heißem Acetonitril zugegeben. Nach zwei Wochen konnten sowohl gelbe Nadeln als auch orange Kristalle isoliert werden. Die orangen Kristalle lieferten bei der Vermessung keine auswertbaren Ergebnisse. Nur von den gelben Nadeln war eine Kristallstrukturbestimmung möglich. Abbildung 4.59 zeigt die asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)$. Auch in dieser Verbindung entspricht die asymmetrische Einheit der Summenformel.

Die sich bildende Struktur ist in allen wesentlichen Punkten analog zur zuvor beschriebenen Verbindung. Der Macrocyclus hat auch hier wieder eine der vier typischen $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten in endo-Positon und besteht ebenfalls aus 24 Atomen. In Abbildung 4.60(a) ist der Macrocyclus durch die Kugeldarstellung der Atome hervorgehoben. Des weiteren ist die Ansicht in Richtung der c-Achse der Elementarzelle dargestellt, um die Analogie der beiden Strukturen (diesmal aus einer anderen Blickrichtung) zu

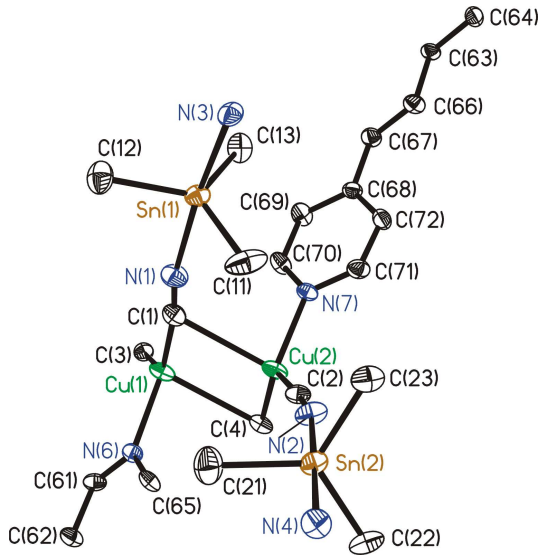
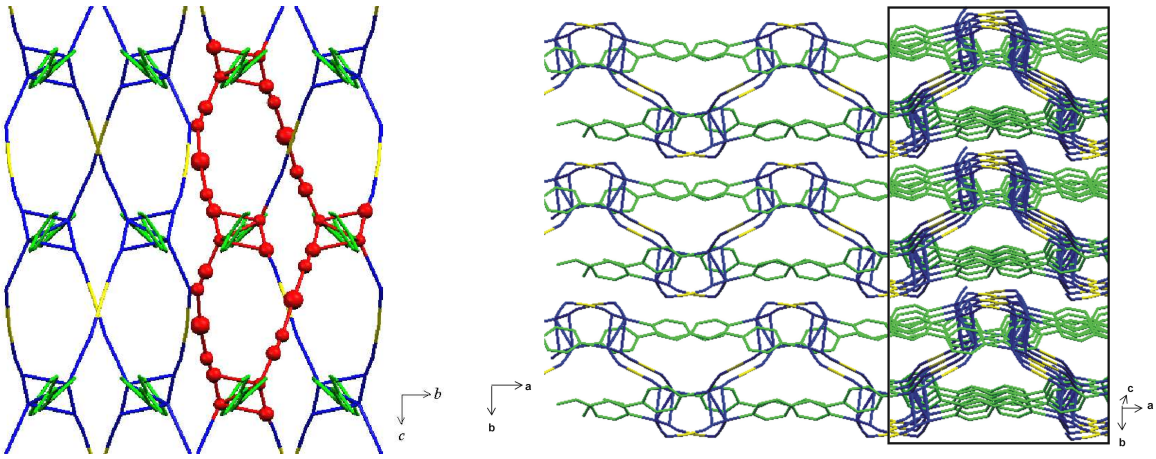


Abb. 4.59: Asymmetrische Einheit von $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

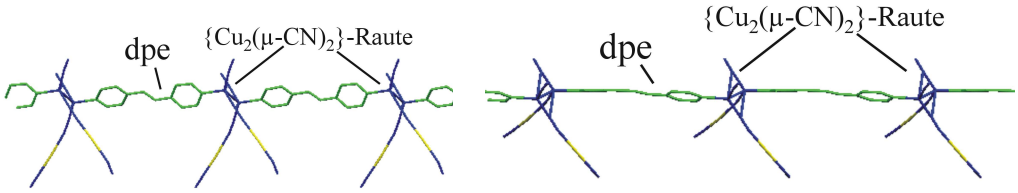


(a) Lage des Macrocycluses in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ (Kugeldarstellung).

(b) Blick auf die Schichten in Richtung der c-Achse.

Abb. 4.60: Schichtstruktur der Verbindung $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$.
(a) in Richtung der a-Achse.
(b) in Richtung der c-Achse.
Die Doppelstrangschichten werden von zwei mit einander verknüfpten Makrocyclen aufgebaut.

untermauern. Somit ergeben sich auch hier unendliche Bänder, die über die Base zu Schichten verkettet sind (vgl. Abb. 4.61). Lediglich der Abstand der einzelnen Bänder zueinander ist durch die differierende Gesamtlänge der heterocyclischen Base geringfügig länger. Dies ist auf den ersten Blick verwunderlich, da im dpeH eine Einfachbindung (C76-C77 = 151,8 pm) und hier eine kürzere Doppelbindung (C66-C67 = 133,1 pm) zwischen den Pyridylringen vorliegt. Die einfache Erklärung liegt in der unterschiedlichen Hybridisierung der Kohlenstoffatome (tetraedrisch im dpeH und trigonal-planar im dpe) und den damit vorgegebenen Bindungswinkeln. Einer der beiden Pyridylringe liegt in dpe fast in einer Ebene mit der Doppelbindung der C-Atome, der andere ist um ca. 16° zur Ebene des ersten Pyridylringes verdreht. Somit ergibt sich ein N6···N7-Abstand von 926,2 pm in dpeH und 938,6 pm in dpe (vgl. Abb. 4.58(a) und 4.61).



(a) Sicht entlang der *b*-Achse der Elementarzelle

(b) Sicht entlang der *b*-*c*-Achse der Elementarzelle

Abb. 4.61: Verknüpfung der Bänder in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ zu unendlichen Schichten über die eingesetzte Base.

Bemerkenswert beim Vergleich der beiden Strukturen $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ und $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ ist, dass obwohl sich die Länge der Basen (Abstände N6···N7) nur um 12 pm unterscheiden und die Bänderabstände genau um diesen Betrag differieren (die Basen verbinden ja gerade die Bänder untereinander), die Verhältnisse in den $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten deutlich unterscheiden (vgl. Tab. 4.43 und Tab. 4.44). Dies gilt sowohl für die absoluten Beträge der Kantenlängen der Rauten, als auch für die Abweichungen der Kantenpaare der Rauten. Dadurch ergibt sich auch ein abweichender Cu1···Cu2- sowie C1···C4-Abstand. Es fällt auf, dass der Unterschied in den Cu-Abständen der Rauten genau so groß ist wie der Unterschied zwischen den Basenlängen in den jeweiligen Verbindungen.

Wie eingangs erwähnt, ist die Bildung der Strukturen in der die $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten vorkommen, für die Cu-Verbindungen eine normale Erscheinung. Hierbei bilden sich

Tab. 4.43: Einige ausgewählte Abstände in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ und $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$. Die Atomnummerierung geht aus Abbildung 4.55 und Abbildung 4.59 hervor. $^{\#}$: symmetrieverwandtes Atom.

$[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$		$[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$	
Atome	Bindungslänge [pm]	Atome	Bindungslänge [pm]
Cu1-C3 $^{\#}$	191,9(3)	Cu1-C3	192,7(4)
Cu1-C1	194,4(3)	Cu1-C1	192,2(4)
Cu1-C4	246,2(3)	Cu1-C4	261,7(3)
Cu2-C1	246,1(3)	Cu2-C1	259,9(3)
Cu2-C2	192,4(3)	Cu2-C2	191,6(4)
Cu2-C4	192,8(3)	Cu2-C4	192,7(4)
C1-N1	114,1(4)	C1-N1	113,9(4)
C2-N2	115,5(4)	C2-N2	115,3(5)
N1-Sn1	232,4(3)	N1-Sn1	231,4(3)
N2-Sn2	236,1(3)	N2-Sn2	235,8(3)
Cu1-N7	205,1(3)	Cu1-N6	204,2(3)
Cu2-N6	205,1(3)	Cu2-N7	204,0(3)
C76-C77	151,9(4)	C66-C67	133,0(4)
Cu1$\cdots$Cu2	263,35(5)	Cu1$\cdots$Cu2	275,79(6)
N6$\cdots$N7	926,2	N6$\cdots$N7	938,6

durchaus verschiedene Macrocyclen aus, die aus unterschiedlich vielen Atomen bestehen. Ein weiteres Beispiel[63] für die Rautenbildung ist in Abbildung 4.62 dargestellt. Bemerkenswert ist hierbei, dass obwohl die gleiche Base als Spacer verwendet wird, sich in Abwesenheit von Me_3Sn-Einheiten eine ganz andere Kristallstruktur ausbildet. Man erkennt aber auch hier den Macrocyclus der aus 24 Atomen gebildet wird und vier der typischen Rauten besitzt, die wie in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{1}{2}(bpy)]$ alle in *exo*-Position zum Macrocyclus stehen. Auch hier besteht der Kristall aus zwei sich durchdringenden Netzwerken im Unterschied zu den in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ und $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ gefundenen Bändern (vgl. Abb. 4.58 und Abb. 4.60).

Tab. 4.44: Einige ausgewählte Winkel in $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$ und $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$. Die Atomnummerierung geht aus Abbildung 4.55 und Abbildung 4.59 hervor. Die mit $^{\#}$ gekennzeichneten Atome sind symmetrieverwandt.

$[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$		$[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$	
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cu1-C1-Cu2	72,36(10)	Cu1-C1-Cu2	73,45(11)
Cu1-C4-Cu2	72,55(10)	Cu1-C4-Cu2	72,95(10)
C1-Cu1-C4	107,25(12)	C1-Cu1-C4	106,53(12)
C3$^{\#}$-Cu1-N7	113,20(12)	C3-Cu1-N6	114,86(12)
C1-Cu2-C4	107,84(12)	C1-Cu2-C4	107,06(12)
C1-Cu2-N6	88,93(10)	C1-Cu2-N7	87,67(11)
C2-Cu2-N6	113,06(12)	C2-Cu2-N7	116,10(12)
C2-Cu2-C4	124,73(13)	C2-Cu2-C4	123,53(13)
Cu1-C4-N4	119,9(3)	Cu1-C4-N4$^{\#}$	117,9(3)
Cu2-C4-N4	167,3(3)	Cu2-C4-N4$^{\#}$	168,2(3)
Cu1-C1-N1	165,0(3)	Cu1-C1-N1	170,4(3)
Cu2-C1-N1	122,1(3)	Cu2-C1-N1	115,6(3)
N1-Sn1-N3	176,39(11)	N1-Sn1-N3	174,01(11)
N2-Sn2-N4$^{\#}$	175,20(11)	N2-Sn2-N4	176,52(12)
C1-N1-Sn1	172,1(3)	C1-N1-Sn1	168,1(3)
C2-N2-Sn2	147,6(3)	C2-N2-Sn2	166,8(3)

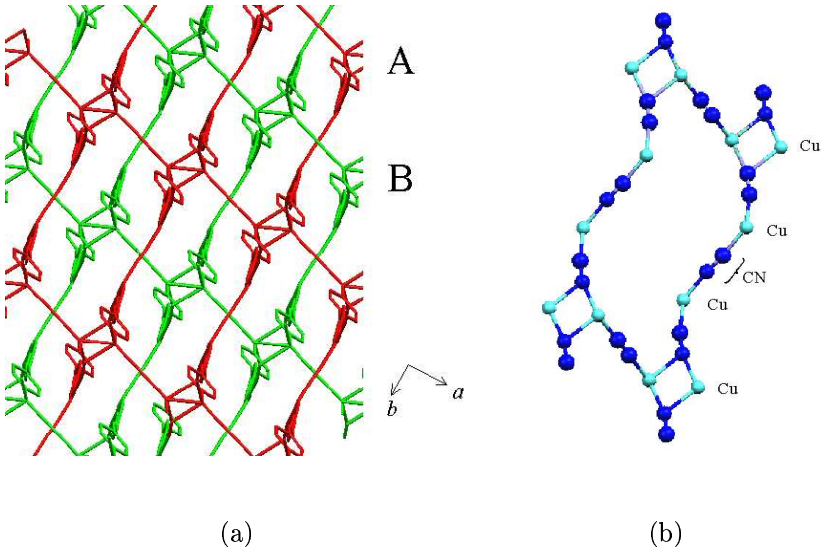


Abb. 4.62: Ansicht der Vergleichsverbindung $[Cu_2(CN)_2(dpe)]$.
(a) Blick auf die Schichten der Netzwerke.
(b) Makrozyclus bestehend aus 24 Atomen und vier Rauten.

4.3.2.3 Bildung der Raute

Zur Beantwortung der am Anfang dieses Abschnittes gestellten Frage, ob die Bildung der $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten in der Cuprophilie begründet liegt, kann man zwei Thesen vertreten. Eine davon besagt, dass die Cu-Atome eine gewisse Affinität zueinander aufweisen, die sich in der Ausbildung der $\{Cu_2(\mu_2\text{-}CN)_2\}$-Rauten manifestiert.
Die andere wird von Stocker[76] beschrieben. Hierbei erfolgt die Bildung der Raute so, dass sich zwei antiparallele Cu-C≡N-Gruppen während der Reaktion seitlichen annähern (vgl. Abb. 4.63). Vor Beginn der Annäherung enthalten diese Gruppen dreibin-

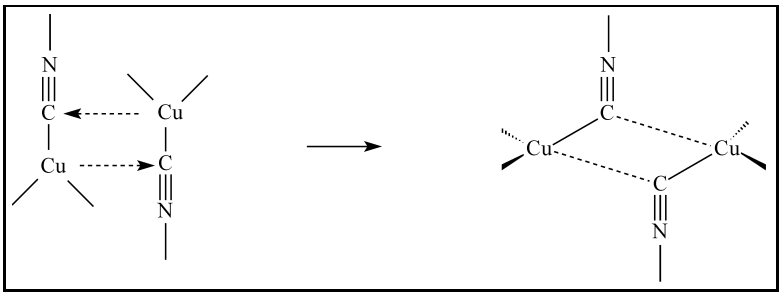
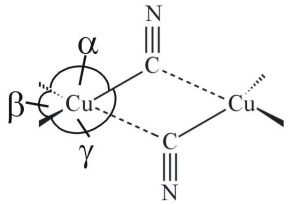


Abb. 4.63: Modell zur Bildung der Raute

dige Cu-Atome mit trigonal-planarer Ligandenanordnung. Die CN-Gruppe der vormals linearen Cu-C≡N-Einheit „biegt“ sich während der Annäherung vom Cu-Atom weg. Damit verlängert sich der vorhandene Cu-C Abstand und es kommt zur Ausbildung einer zusätzlichen Cu-C-Wechselwirkung. In der Raute sind die Cu-Atome nun annähernd tetraedrisch koordiniert. Den Übergang von der trigonal-planaren (Summe der Winkel am Cu-Atom = 360°) zur tetraedrischen Koordination (Summe der Winkel kleiner als 360°) erkennt man an der in allen Verbindungen vorhandenen Winkelsumme, die kleiner als 360° ist (vgl. Tab. 4.45).
Somit begründet die erste These die Bildung der Rauten durch die „**innere**“ cuprophile Wechselwirkung, während Stocker (Vertreter der zweiten These) die Bildung der Rauten durch die „**äußeren**“ Gegebenheiten verursacht ansieht.
Um eine eindeutige Aussage zu dieser Thematik geben zu können, wurden weitere Verbindungen mit den typischen Rauten innerhalb der Kristallstruktur durch eine Recherche in der “Cambridge Structural Database“ (CSD - http://www.ccdc.cam.ac.uk/) gesucht. Da jedoch nicht in jeder Struktur die Raute zu finden ist (bei vollsymmetrischen Rauten werden nur Teile von ihr dargestellt) wurde die Suche deshalb auf den allgemeinen Struk-

turbestandteil $\boxed{\text{Cu– C}\equiv\text{N}}$ erweitert und die erhaltenen 211 Verbindungen nach dem Strukturmotiv **{Cu$_2$(μ_2-CN)$_2$}-Raute** durchsucht. Die charakteristischen Längen und Winkel innerhalb des Strukturmotivs der Vergleichsverbindungen sind in Tabelle 4.45 aufgeführt.

Tab. 4.45: Abstände und Winkel in μ-(CN)-verbrückten Rauten.



Verbindungen[a]	Cu· · ·Cu [pm]	Cu-C [pm]	Cu- - -C [pm]	Cu-C-N [°]	$\sum\alpha,\beta,\gamma$ [°]
Cu-Metall[79]	255	-	-	-	-
[(CuCN)$_2$(tetmen)] [76]	230,7	196,7	215,1	155,8	320,63
	230,7	201,6	216,4	155,8	
CuCN · NH$_3$ [69]	241,7	209,0	212,9	146,7	
[Cu$_2$(CN)$_2$(bpy)] [63, 77]	248,4	193,6	236,3	163,4*	346,5
[Cu$_2$(CN)$_2$(dpe)] [63]	248,8	194,6	228,4	161,5*	346,04
[(CuCN)(phpip)] [76]	253,4	201,3	234,7	160,7	-
[Cu$_5$(CN)$_6$(dmf)$_4$] [71]	255,9	197,2*	232,6*	160,4*	-
[Cu$_2$(CN)$_2$(mpyr)] [77]	256,8	191,4	254,9	-	-
[Cu$_2$(CN)$_2$(2, 6 − dmp)] [63]	256,9	190,3	243,4*	172,0	347,1
[Cu$_2$(CN)$_2$(etpyr)] [63]	257,8	190,0*	245,0*	171,4*	348,72
[(CuCN)$_2$(pip)] [76]	258,1	201,1	222,1	151,2	341,99
[(Me$_3$Sn)Cu(CN)$_2$ · $\frac{1}{2}$(bpy)] [19]	262,4	193,6	237,4	167,8*	344,74
[(Me$_3$Sn)$_2$Cu$_2$(CN)$_4$ · (dpeH)]	263,4	194,4	246,2	165,0	350,01
	263,4	192,8	246,1	167,3	-
[Cu$_2$(CN)$_2$(2, 5 − dmp)] [63]	264,6	190,5	252,6	173,8	-
[CuCN]$_3$ · H$_2$O [70]	263,6	193,1	241,8	158,9	-
[(CuCN)$_2$(butda)] [76]	267,2	189,0	257,1	174,5	-
[(Me$_3$Sn)$_2$Cu$_2$(CN)$_4$ · (dpe)]	275,8	192,2	261,7	170,4	
	275,8	192,7	259,9	168,2	352,72

[a]**tetmen**: N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, **phpip**: N-Phenylpiperazin, **dmf**: N,N-Dimethylformamid, **dmp**: Di-methylpyrazin, **pip**: Piperazin, **bpy**: 4,4'-Bipyridin, **dpeH**: trans-1,2-Bis(4-pyridyl)etan, **butda**: 1,4-Butandiamin, **etpyr**: Ethylpyrazin, **mpyr**: Methylpyrazin und **dpe**: trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen

* Daten wurden mit Mercury 1.1 ermittelt(CSD Referenz N° SUYGEY, SUYGIC, DOLXOR, SUYGAU, SUYDEV und NUMRUI)

Aufgrund der gefundenen Ergebnisse ist die zweite These zur Bildung der Strukturmotive in den Cu-Koordinationspolymeren die wahrscheinlichste. In der Tabelle ist die Winkelsumme der am Cu-Atom koordinierten Komponenten mit aufgeführt. Hierbei sind nur die Winkel betrachtet, die im hypothetischen Monomer schon vor der Bildung der Raute existiert haben (vgl. Abb. 4.63 und Tab. 4.45). Dabei ist deutlich zu sehen, dass mit wachsendem Cu-Cu-Abstand die Abweichung von der trigonal-planaren Koordination immer mehr abnimmt. Somit ist der Ursprung der Rautenbildung eher in der äußeren Umgebung zu vermuten, da ansonsten die Abweichung hin zur tetraedrischen Koordination im allgemeinen ausgeprägter sein müsste. Die von den Anhängern der ersten These vertretene Affinität der Cu-Atome zueinander kann durch die gefundenen Verhältnisse nicht bestätigt werden.

4.3.3 Faltblattstruktur

4.3.3.1 [Cu(CN) · (bpd)]

Ein Vertreter der dritten Strukturgattung der Cu-Verbindungen stellt das [Cu(CN) · (bpd)] dar. Eine wässrige Lösung von $K_3[Cu(CN)_4]$ wurde zu einer Mischung aus Trimethylzinn in Acetonitril und dem durch Erhitzen in Acetonitril gelösten Bis-(4-pyridyl)-1,4-divinylbenzol gegeben. Aus der klaren, gelben Lösung bildeten sich nach 10 Tagen dunkelbraune Kristalle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 4.64 dargestellt.

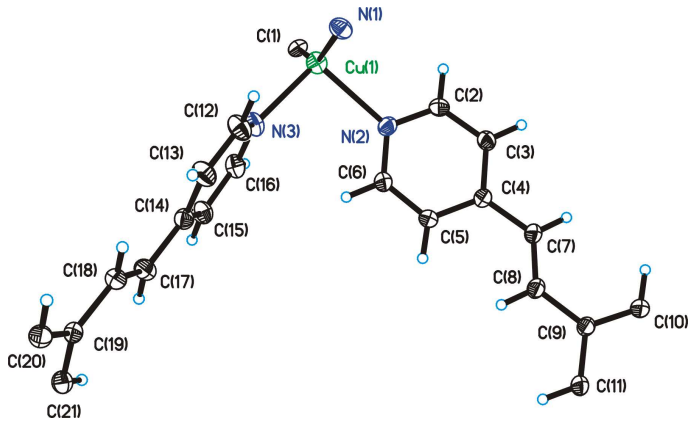


Abb. 4.64: Asymmetrische Einheit der Verbindung [Cu(CN) · (bpd)], Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es fällt auf, dass auch in dieser Verbindung wie schon in Cu*G*SnFi kein Trimethylzinn mehr in dem neuen Koordinationspolymer enthalten ist. Dies ist ein Nachteil der verwendeten Darstellungsmethode, da hierbei das leicht flüchtige Trimethylzinnchlorid in dem nicht abgeschlossenen Versuchsaufbau heraussublimieren kann.

Das Cu-Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der (N≡)C-Cu-N(≡C)-Winkel weicht mit 145,58° noch wesentlich stärker vom idealen Tetraederwinkel ab als der (Base)N-Cu-N(Base)-Winkel mit 94,82°. Auch die übrigen Cu-Winkel entsprechen nicht den Idealwinkeln (vgl. Tab. 4.47). Da diese Abweichung nicht ungewöhnlich ist, sind in Tabelle 4.46 weitere vergleichbare Faltblatt-Verbindungen und deren Winkel dargestellt.

Die Kristallstruktur von [Cu(CN) · (bpd)] ist aus zwei Ketten aufgebaut. Eine davon wird durch die Verbrückung der Cu-Atome über die eingesetzte Base (bpd) gebildet, die andere durch eine dazu orthogonal stehende Verbrückung der Cu-Atome über Cyano-Gruppen. Bemerkenswert ist bei bpd, dass alle drei Ringe trotz der Einfachbindung (und den damit gegebenen Freiheitsgraden) fast in einer Ebene liegen (Torsion um ca.

Tab. 4.46: Ausgewählte Winkel vergleichbarer Faltblatt-Verbindungen.

Verbindung	(Base)N-Cu-N(Base) Winkel [°]	(N≡)C-Cu-N(≡C) Winkel [°]	Literatur
$CuCN{\cdot}N_2H_4$	89,9	129,8	[80]
$[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$	90,1	131,7	[3]
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$	98,32	129,8	[3]
$[Cu(CN) \cdot (bpd)]$	94,83	145,59	diese Arbeit

12° Pyridyl- zu Phenylring und ca. -12° Phenyl- zu Pryidylring). Betrachtet man sich jedoch das Kalottenmodell dieses Teils der Struktur, so ist klar, dass der Trosionswinkel bei den gegebenen Bindungen nicht viel größer als eben diese 12° sein kann (vgl. Abb. 4.65), da sich sonst die Ringe durch die Zickzack-Struktur überschneiden würden. Hierdurch erklärt sich auch, warum die Basen jeweils abwechselnd die Cu-Atome annähernd orthogonal verbinden. Dies ist zum Beispiel in der vergleichbaren Struktur des $[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$[3] nicht der Fall; dort liegen die Cu-verbrückenden Basen einer Schicht in Richtung der a-Achse der Elementarzelle immer in der gleichen Ausrichtung parallel zueinander (vgl. Abb. 4.68(a)).

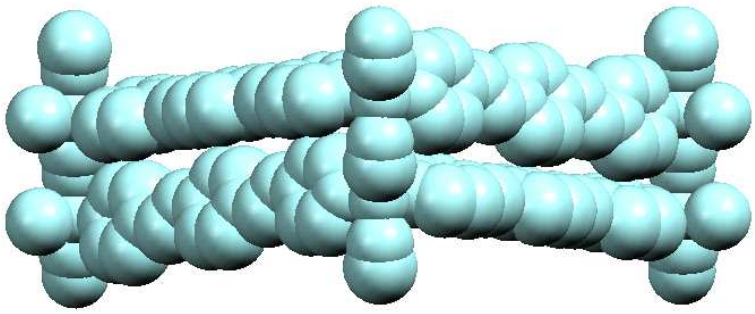


Abb. 4.65: Ausschnitt aus $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$ als Kalottenmodelldarstellung.

Durch den N3-Cu-N2-Winkel ergibt sich die bereits erwähnte Zickzack-Kette, die aufgrund der Verknüpfung der Cu-Atome durch die Cyano-Gruppen zur Faltblattstruktur in Richtung der b-Achse der Elementarzelle ausgebildet wird (vgl. Abb. 4.66). Diese Schichten wiederholen sich in Richtung der a-Achse in einem äquidistanten Abstand von d = 630 pm. In Richtung der c-Achse sind die einzelnen Schichten zueinander in zwei unterschiedlichen Abständen alternierend verschoben. Dies erkennt man an den

unterschiedlichen Abständen der Cu-Atome verschiedener, sukzessiver Schichten mit e = 647,1 pm und f = 724,6 pm (vgl. Abb. 4.67).

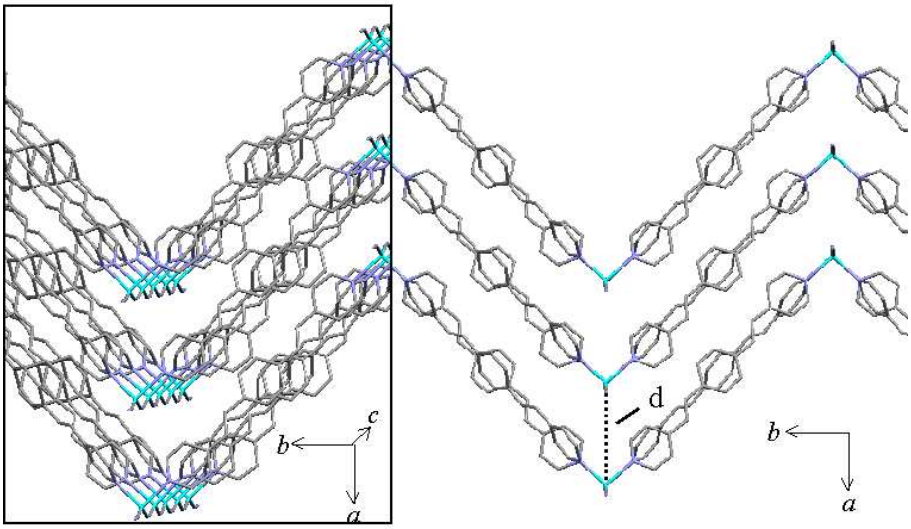


Abb. 4.66: Faltblattstruktur von [Cu(CN) · (bpd)].

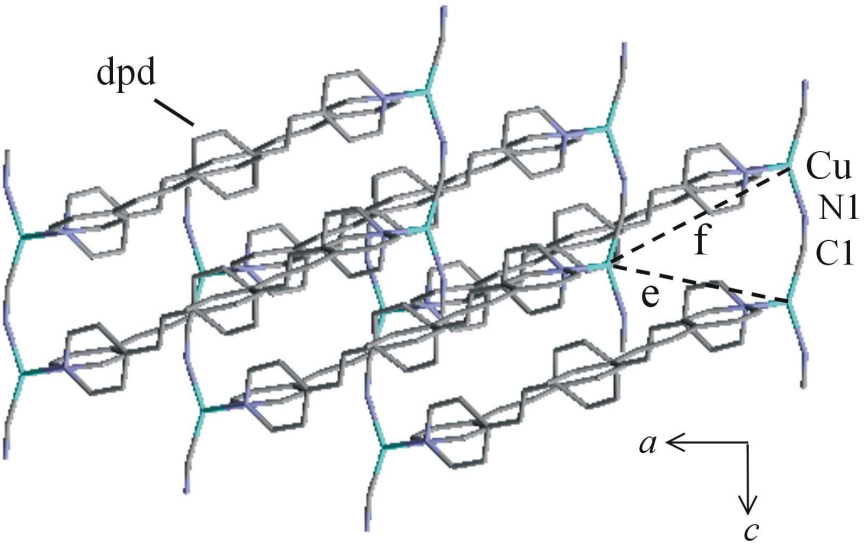


Abb. 4.67: Abstand der Cu-Atome zwischen benachbarten Faltblattschichten.

Der Schichtabstand in [Cu(CN) · (bpd)] beträgt d = 630 pm und ist damit deutlich geringer als in $[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$ [3] mit d_a = 700 pm, in welchem die Triethylzinngruppen als Abstandshalter fungieren. In $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$ [3] beträgt

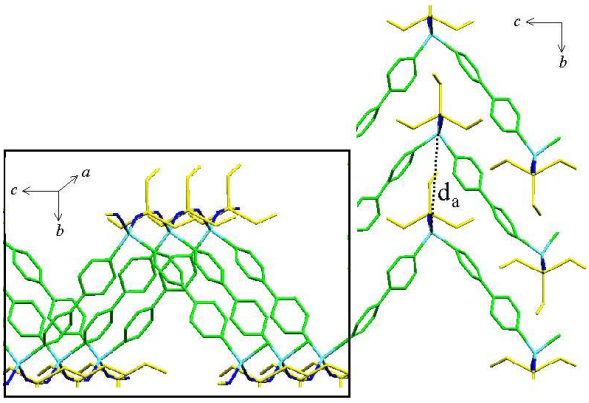
der Schichtabstand d_b = 650 pm und liegt zwischen den beiden ersten Werten. Ein Beispiel für einen extrem kurzen Schichtabstand (d_c = 430 pm) zeigt die Verbindung $[Cu_2(CN)_2 \cdot (dmpip)]$[76] (dmpip = 1,4-Dimethylpiperazin). Die Verbindungen $[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$, $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$ und $[Cu_2(CN)_2 \cdot (dmpip)]$ sind in Abbildung 4.68 neu visualisiert zusammengestellt.

In Tabelle 4.47 sind zur Übersicht einige ausgewählte Abstände und Winkel dargestellt.

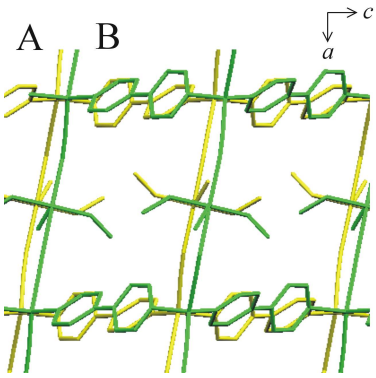
Tab. 4.47: Einige ausgewählte Winkel und Bindungslängen in $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$. #: symmetrieverwandtes Atom.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Cu1-C1	188,05(16)	C1-Cu1-N1	145,58(7)
Cu1-N1	194,14(14)	C1-Cu1-N3	108,74(5)
Cu1-N2	224,92(12)	C1-Cu1-N2	104,63(5)
Cu1-N3	217,26(12)	N1-Cu1-N3	96,24(5)
C1-N1#	115,4(2)	N1-Cu1-N2	96,19(5)
C7-C8	134,4(2)	N3-Cu1-N2	94,83(5)

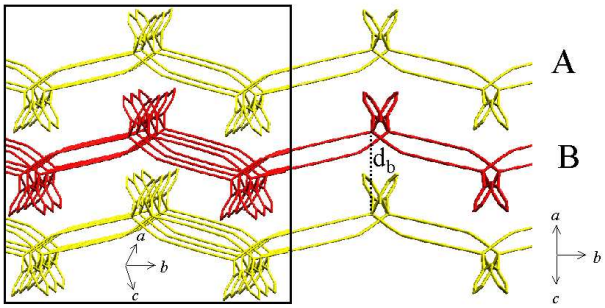
In den Schichten sind viereckige Ensembles aus Cu-Atome zu erkennen (vgl. Abb. 4.69). Diese Vierecke scheinen für die Faltblattstrukturen typisch zu sein, da sie in allen aufgeführten Verbindungen vorhanden sind. Dabei bilden die Cu-Atome die Eckpunkte der Vierecke. Liegen zwischen den Eckpunkten keine weiteren Cu-Atome, so bilden sich immer Faltblattstrukturen aus. Befinden sich zwischen den Eckpunkten jedoch Cu-Atome, so kommt es auf deren Koordination an. Liegen nur trigonal-planar koordinierte Cu-Atome vor, so bilden diese ebenfalls Vierecke aus und es kommt trotz des Cu_6-Ringes auch hierbei zur Ausbildung von Faltblattstrukturen (vgl. Abb. 4.68(f)). Liegt in dem Cu_6-Ring ein tetraedrisch koordiniertes Cu-Atom zwischen den Eckatomen, so bildet sich wie bei Cu*G*SnKr eine adamantoide Struktur aus (vgl. Abb. 4.52 auf Seite 112).



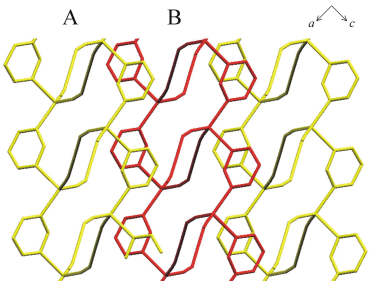
(a) Faltblattstruktur von $[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$.



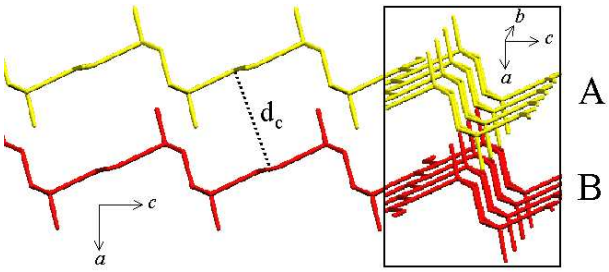
(b) Blick auf die A,B-Schichten in $[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$.



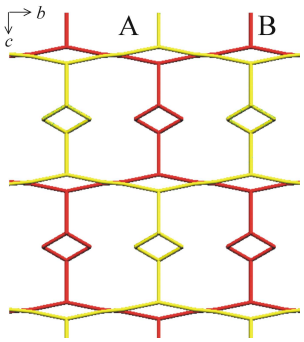
(c) Faltblattstruktur von $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$.



(d) Blick auf die A,B-Schichten in $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$.



(e) Faltblattstruktur von $[Cu_2(CN)_2(dmpip)]$.

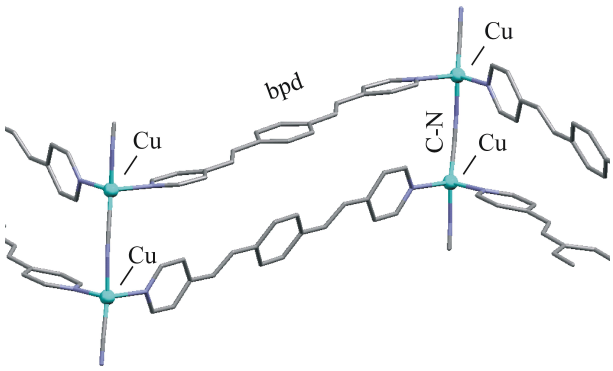


(f) Blick auf die A,B-Schichten in $[Cu_2\ (CN)_2(dmpip)]$.

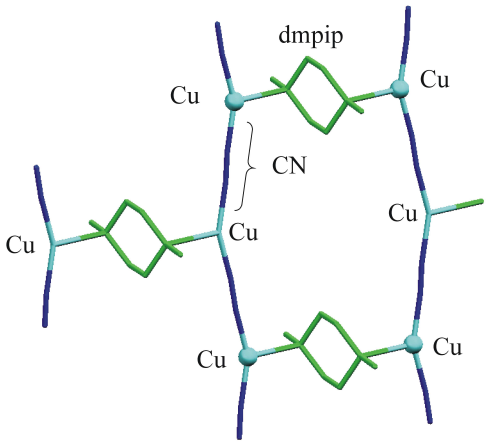
Abb. 4.68: Ausgewählte Beispiele einiger Verbindungen mit Faltblattstruktur. Die Visualisierung der Verbindungen erfolgte mittels Mercury 1.1 (Referenz N° 407643, 407656 und HIWHAW).

Tab. 4.48: Ausgewählte Cu-Abstände in den Maschen der Faltblatt-Schichten verschiedener Vergleichsstrukturen.

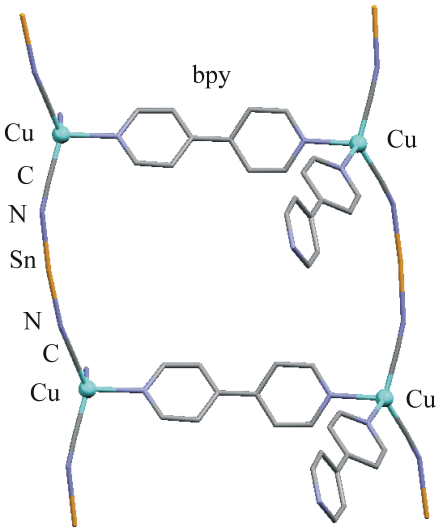
Verbindung	Cu-Base-Cu-Abstand [pm]	N(Base)N-Abstand [pm]	Cu-CN-X-Y-Cu-Abstand [pm]
$CuCN{\cdot}N_2H_4$	430	-	504 (X=0, Y=0)
$[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$	1138,2	711,4	1022,6 (X=Et_3Sn, Y=NC)
$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$	567,4	239,2	1048,8 (X=Me_3Sn, Y=NC)
$[Cu(CN) \cdot (bpd)]$	2047,4	1607,6	480,4 (X=0, Y=0)
$[Cu_2(CN)_2(dmpip)]$	599,7	288,2	963,1 (X=Cu, Y=CN)



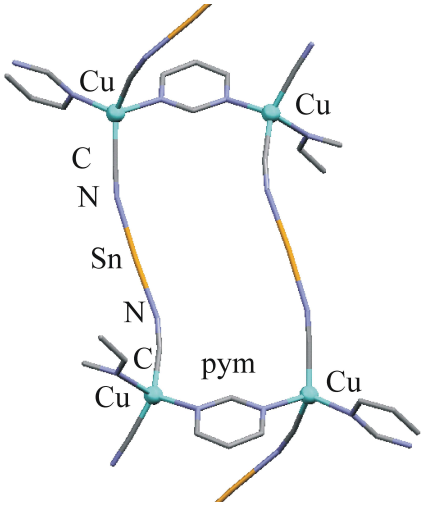
(a) $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$



(b) $[Cu_2(CN)_2(dmpip)]$



(c) $[(Et_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (bpy)]$



(d) $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (pym)]$

Abb. 4.69: Aufbau der Faltblattstrukturen

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytische Methoden

5.1.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Analytik-Service des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die Bestimmung der Elemente Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff erfolgte nach dem Prinzip der Verbrennungsanalyse unter Verwendung des Elementaranalysators CHN-O-Rapid der Firma Heraeus. Mit dem Programm ELEMENTARANALYSE 2.0[81] wurde der C, H, N-Gehalt sowie der S- und Metall-Gehalt berechnet.

5.1.2 IR-Spektroskopie

Die zu untersuchenden Proben waren Feststoffe und wurden als KBr-Pressling vermessen. Die Messung erfolgte an einem Fourier-Transform-Spektrometer1720 der Firma Perkin Elmar mit vier Scans pro Probe und einer gewählten Auflösung von 2 cm^{-1}. Die Ramanspektren wurden an einem Ramanor U1000 Spektrometer der Firma Jobin Yvon aufgenommen.

5.1.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde zur Feststellung einiger Sachverhalte bezüglich Diffusionen eingesetzt. Hierbei wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer QMS 200 Prisma ^{TM} der Firma Balzers Instruments eingesetzt. Mit diesem Gerät werden durch die unterschiedlichen Spannungsstärken die einzelnen Ionen der Verbindung nachgewiesen.

5.1.4 Röntgenographische Methoden

5.1.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme an einem Bruker Advance D8 Diffraktometer nach dem Bragg-Brentano Verfahren wurden Einkristallprobenträger verwendet. Die Proben wurden mit Cu-K_α durch einen Ni-Filter bestrahlt.

5.1.4.2 Kristallstrukturbestimmung

Mit dem Programm ANALYSE[82] wurde anhand des Molekulargewichts der Verbindung ihr Absorptionskoeffizient bestimmt. Dieser zeigt an, welche Strahlung für die Röntgenstrukturmessung verwendet werden muss. Alle Messungen wurden daraufhin mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (λ = 0,71073 Å) bei 150 K auf einem Bruker axs Smart mit Flächenzähler durchgeführt.
Zur Überprüfung der Symmetrie der gewählten Raumgruppe wurde das PC Programm ADDSYM (enthalten im Platon-Programmpaket[83]) verwendet. Bei allen Einkristalldaten wurde eine automatische Absorptionskorrektur durch Einsatz der integrierten Software SADABS[84] durchgeführt. Danach wurden die Strukturmodelle mittels direkter Methoden ermittelt. Diese wurden mit Hilfe des Programms SHELXL aus dem Programmpaket Bruker SHELXTL-NT V5.1 für Windows® verfeinert.
Zur Datenaufbereitung fanden folgende Computerprogramme Anwendung:

- SHELXTL-NT V5.1[85] (Programmpaket):
- XPREP Programm zur Raumgruppenbestimmung
- XS Programm zur Strukturlösung
- XL Programm zur Strukturverfeinerung
- XP Programm zur Strukturabbildung als Schwingungsellipsoide
- PLATON[83] Programmpaket zur Ermittlung von Bindungslängen und Bindungswinkel
- CERIUS^2 V4.0[86] Programmpaket zur Visualisierung der Strukturen. Die Simulation der Pulverdiagramme erfolgte mit dem Modul Diffraction-Crystal[87] des Programmpaketes
- MERCURY 1.1[88] Visualisierungsprogramm

5.2 Präparativer Teil

Alle eingesetzten Gäste, das Me_3SnCl und die Cyanometallate $K_3[Co(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[Mo(CN)_8]$ und $K_2[Pd(CN)_4]$ konnten käuflich von den Firmen Merck, Fluka und

Aldrich erworben werden. Die Verbindungen $K_4[Ru(CN)_6]$ und $K_3[Cu(CN)_4]$ wurden nach bekannten Methoden[89] hergestellt.

Für die Überlassung der kupferhaltigen Einkristalle $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$, $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$ und $[Cu(CN) \cdot (bpd)]$ danke ich S. El-din H. Etaiw, M. Sh. Ibrahim und A. S. Bader El-din (Chemistry Department, Faculty of Science, Tanta University, Tanta, Ägypten).

Neben den gewünschten Wirt-Gast-Koordinationspolymeren entstandenen bei einer Anzahl von verschiedenen Ansätzen der Reihenuntersuchung auch die homoleptischen Koordinationsverbindungen $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$, $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O]$, $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$. Da zum ersten Mal Einkristalle von $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ und $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ in den Kristallisationsansätzen Mo*G*SnKr und Ru*N*SnKr erhalten wurden, sind deren Versuchsdurchführungen im Abschnitt *Darstellung der Koordinationspolymere durch Kristallisation* exemplarisch aufgeführt.

Versuchsansätze, die keine Produkte bzw. Mischprodukte lieferten, wurden nicht weiter beschrieben.

5.2.1 Darstellung von $K_4[Ru(CN)_6]$

Bei der Darstellung von $K_4[Ru(CN)_6]$ wurde mittels Schlenk-Technik sauerstofffrei gearbeitet. Als Schutzgas wurde nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde verwendet. In 40 mL einer 0,21-M Brom-Wasser-Lösung wurde 1,0 g (3.8 mmol) $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$ gelöst. Die Zugabe von 2,5 g (45 mmol) KOH erfolgte nach 1 Minute, die Lösung färbte sich daraufhin dunkelbraun. Nach 10 Minuten wurden 10,0 g (153 mmol) KCN zur Lösung gegeben, anschließend wurde diese unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wechselte ihre Farbe, sie wurde erst grün und entfärbte sich langsam bis sie nach 90 Minuten vollkommen farblos war. Die klare, farblose Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Zugabe von 60 mL Methanol fiel spontan ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und zuerst mit 300 mL einer Mischung aus MeOH/Wasser im Verhältnis 1:1 alkalifrei, dann mit 30 mL abs. MeOH und abs. Diethylether gewaschen wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde wieder in 30 mL Wasser gelöst und durch Zugabe von 30 mL MeOH erneut ausgefällt, abfiltriert und mit abs. MeOH und abs. Diethylether gewaschen und 6 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,540 g (98%) bezogen auf $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$

Charakterisierung erfolgte mittels IR-Spertroskopie: 2110 sw, 2085 m, 2060 st, 2040 st, 550 m und 375 cm^{-1}

5.2.2 Darstellung von $K_3[Cu(CN)_4]$

Es wurden von 3,14 g (35,09 mmol) CuCN und 6,85 g (105,3 mmol) KCN 100 mL einer wässrigen Lösung hergestellt. Bei den nachfolgenden Umsetzungen mit $K_3[Cu(CN)_4]$ wurde im wässrigen Medium gearbeitet, daher wurde das $K_3[Cu(CN)_4]$ nicht isoliert, sondern so in Lösung eingesetzt.

5.2.3 Darstellung der Koordinationspolymere durch Co-Fällung

Die durch Co-Fällung erhaltenen Verbindungen wurden alle nach den bereits im Abschnitt 3.3 auf Seite 33 beschriebenen Gleichungen dargestellt:

Gleichung 1:

$$\left\{K_x[M(CN)_y] + zG\right\}_{aq} + xMe_3SnCl \rightleftharpoons \left[(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O\right]\Big\downarrow + xKCl$$

Gleichung 2:

$$\left\{xMe_3SnCl + zG\right\}_{aq} + K_x[M(CN)_y] \rightleftharpoons \left[(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O\right]\Big\downarrow + xKCl$$

5.2.3.1 Mustervorschrift für die Gäste *B*, *M* und *N*

Kryptand $[2_B.2_B.2]$ (B), 4,4'-Dithio-dipyridin (M) und 2,2'-Dithio-dipyridin (N)

Durchführung gemäß Gleichung 1:

150 mg (0,318 mmol) Kryptand $[2_B.2_B.2]$ wurden in einer 1:1 Mischung Wasser/Acetonitril gelöst und unter Rühren zu einer wässrigen Lösung aus 70 mg (0,212 mmol) $K_4Co(CN)_6$ gegeben. Nach 10 Minuten wurde diese Lösung mit 127 mg (0,636 mmol) Me_3SnCl in

Wasser gelöst versetzt. Dabei fiel das Koordinationspolymer spontan als weißer Feststoff aus. Nach weiteren 10 Minuten wurde der Niederschlag abfiltriert, 3 mal mit wenig Wasser gewaschen und über Nacht im Filter vorgetrocknet. Die eigentliche Trocknung erfolgte für 4 Stunden im Ölpumpenvakuum. Das Filtrat wurde abgedeckt und an einem gut belüfteten Ort aufbewahrt.

Durchführung gemäß Gleichung 2:

Unter Rühren wurden 150 mg (0,318 mmol) Kryptand $[2_B.2_B.2]$, die zuvor in einer 1:1 Mischung Wasser/Acetonitril gelöst wurden, zu 127 mg (0,636 mmol) Me_3SnCl (in Wasser gelöst) gegeben. Die Fällung des Koordinationspolymers erfolgte nach 10 Minuten durch die Zugabe einer wässrigen Lösung von 70 mg (0,212 mmol) $K_4Co(CN)_6$. Der Niederschlag wurde nach 10 Minuten abfiltriert, 2-3 mal mit Wasser gewaschen, über Nacht an der Laborluft vorgetrocknet und zum Schluss 4 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde abgedeckt aufbewahrt.

Co*B*Sn/Sn*B*Co: $\{[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}\cdot 2\ [C_{26}H_{38}N_2O_6]^{2+}\cdot 12H_2O\}$

Einwaagen : 70 mg (0,21 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 127 mg (0,64 mmol) Me_3SnCl;
150 mg (0,32 mmol) Gast *B*

Ausbeute : Co*B*Sn 185 mg (46%) bezogen auf $K_3[Co(CN)_6]$
Sn*B*Co 170 mg (42%)

CHN-Analyse:

Co*B*Sn

%	C	H	N
theor.	41,76	5,39	9,50
exp.	42,27	5,40	10,81

Sn*B*Co

%	C	H	N
theor.	41,76	5,39	9,50
exp.	43,77	6,73	9,47

IR:

Co*B*Sn ν_{CN}: 2147 cm^{-1} ν_{SnC}: 553 cm^{-1}

Sn*B*Co ν_{CN}: 2163, 2121 cm^{-1} ν_{SnC}: 557 cm^{-1}

Co*M*Sn/Sn*M*Co: $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 179 mg (0,54 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 323 mg (1,62 mmol) Me_3SnCl;
178 mg (0,81 mmol) Gast *M*

Ausbeute : Co*M*Sn 436 mg (84%) bezogen auf $K_3[Co(CN)_6]$
Sn*M*Co 397 mg (76%)

CHN-Analyse: Co*M*Sn

%	C	H	N	S
theor.	31,18	4,08	11,63	6,66
exp.	30,90	4,32	11,51	6,69

Sn*M*Co

%	C	H	N	S
theor.	31,18	4,08	11,63	6,66
exp.	31,03	4,23	11,49	6,93

IR: Co*M*Sn ν_{CN}: 2152, 2130 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}
Sn*M*Co ν_{CN}: 2151 cm^{-1} ν_{SnC}: 555 cm^{-1}

Fe*M*Sn/Sn*M*Fe: $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot H_2O]$

Einwaagen : 186 mg (0,46 mmol) $K_4[Fe(CN)_6]$; 366 mg (1,84 mmol) Me_3SnCl;
152 mg (0,69 mmol) Gast *M*

Ausbeute : Fe*M*Sn 230 mg (45%) bezogen auf $K_4[Fe(CN)_6]$
Sn*M*Fe 228 mg (45%)

CHN-Analyse: Fe*M*Sn

%	C	H	N	S
theor.	30,42	4,19	10,13	5,80
exp.	30,38	4,36	10,08	6,07

Sn*M*Fe

%	C	H	N	S
theor.	30,42	4,19	10,13	5,80
exp.	30,36	4,28	10,02	6,31

IR: Fe*M*Sn ν_{CN}: 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 550 cm^{-1}
Sn*M*Fe ν_{CN}: 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 550 cm^{-1}

Mo*M*Sn: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{1}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Sn*M*Mo: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 195 mg (0,42 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 338 mg (1,70 mmol) Me_3SnCl;
140 mg (0,64 mmol) Gast *M*

Ausbeute : Mo*M*Sn 371 mg (80%) bezogen auf $K_4[Mo(CN)_8]$
Sn*M*Mo 400 mg (78%)

CHN-Analyse: Mo*M*Sn

%	C	H	N	S
theor.	27,61	3,89	11,59	2,95
exp.	26,79	3,81	11,52	2,19

Sn*M*Mo

%	C	H	N	S
theor.	29,64	3,98	11,52	5,27
exp.	29,32	3,82	11,83	4,22

IR: Mo*M*Sn ν_{CN}: 2144 cm^{-1} ν_{SnC}: 555 cm^{-1}
Sn*M*Mo ν_{CN}: 2142 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Ru*M*Sn: $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Sn*M*Ru: $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 183 mg (0,44 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 352 mg (1,77 mmol) Me_3SnCl;
146 mg (0,66 mmol) Gast *M*

Ausbeute : Ru*M*Sn 210 mg (41%) bezogen auf $K_4[Ru(CN)_6]$
Sn*M*Ru 221 mg (39%)

CHN-Analyse: Ru*M*Sn

%	C	H	N	S
theor.	28,77	4,14	9,50	5,66
exp.	28,72	3,86	9,61	5,85

Sn*M*Ru

%	C	H	N	S
theor.	30,99	4,10	9,86	7,52
exp.	30,02	4,02	9,82	6,46

IR: Ru*M*Sn ν_{CN}: 2143, 2071 cm^{-1} ν_{SnC}: 555 cm^{-1}

	Sn*M*Ru	ν_{CN}: 2144, 2071 cm^{-1}	ν_{SnC}: 554 cm^{-1}
Raman:	Ru*M*Sn	ν_{CN}: 2099, 2145 cm^{-1}	ν_{SnC}: 520, 551 cm^{-1}
	Sn*M*Ru	ν_{CN}: 2098, 2144 cm^{-1}	ν_{SnC}: 520, 550 cm^{-1}

Co*N*Sn: $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}H_8N_2S_2)]$

Sn*N*Co: $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{5}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 179 mg (0,54 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 323 mg (1,62 mmol) Me_3SnCl;
178 mg (0,81 mmol) Gast *N*

Ausbeute : Co*N*Sn 355 mg (58%) bezogen auf $K_3[Co(CN)_6]$
Sn*N*Co 382 mg (55%)

CHN-Analyse: Co*N*Sn

%	C	H	N	S
theor.	34,75	3,79	12,15	9,28
exp.	34,53	3,87	12,19	9,07

Sn*N*Co

%	C	H	N	S
theor.	37,67	3,87	12,08	12,57
exp.	37,55	3,82	12,30	12,15

IR:	Co*N*Sn	ν_{CN}: 2159, 2129 cm^{-1}	ν_{SnC}: 554 cm^{-1}
	Sn*N*Co	ν_{CN}: 2159, 2129 cm^{-1}	ν_{SnC}: 554 cm^{-1}

Fe*N*Sn: $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Sn*N*Fe: $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 186 mg (0,46 mmol) $K_4[Fe(CN)_6]$; 366 mg (1,84 mmol) Me_3SnCl;
152 mg (0,69 mmol) Gast *N*

Ausbeute : Fe*N*Sn 355 mg (63%) bezogen auf $K_4[Fe(CN)_6]$
Sn*N*Fe 214 mg (41%)

CHN-Analyse: Fe*N*Sn

%	C	H	N	S
theor.	32,60	4,15	10,37	7,91
exp.	32,53	4,28	10,38	8,12

	%	C	H	N	S
Sn*N*Fe	theor.	29,93	4,31	9,97	5,71
	exp.	29,37	4,32	9,94	5,30

IR: Fe*N*Sn ν_{CN}: 2066 cm^{-1} ν_{SnC}: 552 cm^{-1}

Sn*N*Fe ν_{CN}: 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 552 cm^{-1}

Mo*N*Sn: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{1}{2}(C_{10}H_8N_2S_2)]$

Sn*N*Mo: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{3}{2}(C_{10}H_8N_2S_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 195 mg (0,42 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 338 mg (1,70 mmol) Me_3SnCl;
140 mg (0,64 mmol) Gast *N*

Ausbeute : Mo*N*Sn 397 mg (88%) bezogen auf $K_4[Mo(CN)_8]$
Sn*N*Mo 470 mg (84%)

CHN-Analyse:

	%	C	H	N	S
Mo*N*Sn	theor.	28,07	3,77	11,78	3,00
	exp.	28,40	3,83	11,70	3,53

	%	C	H	N	S
Sn*N*Mo	theor.	31,70	3,95	11,62	7,26
	exp.	31,67	3,89	11,92	6,79

IR: Mo*N*Sn ν_{CN}: 2142 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Sn*N*Mo ν_{CN}: 2141 cm^{-1} ν_{SnC}: 557 cm^{-1}

5.2.3.2 Mustervorschrift für Gast *C*, *D*, *F*, *G*, *O*, *P* und *Q*

Adenosin-5'-diphosphat Dinatriumsalz (*C*), (L)-Histidin (*D*), 4-4-Mercaptopyridin (*F*), 4-Pyridinnitril (*G*), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen (*O*), 4-Pyridinol (*P*) und Kryptand [2.2.2] (*Q*)

Durchführung gemäß Gleichung 1:

193 mg (0,580 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$ und 135 mg (0,870 mmol) (L)-Histidin wurden jeweis in Wasser gelöst und unter Rühren zusammengegeben. Zu dieser Lösung wurde nach 10

Minuten 347 mg (1,741 mmol) Me_3SnCl (in Wasser gelöst) gegeben. Es bildete sich sofort ein Niederschlag. Das Koordinationspolymer wurde nach weiteren 10 Minuten abfiltriert, 2 mal mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde abgedeckt aufbewahrt.

Durchführung gemäß Gleichung 2:

Unter Rühren wurden 347 mg (1,741 mmol) Me_3SnCl und 135 mg (0,870 mmol) (L)-Histidin jeweils in Wasser gelöst vereinigt. Diese Lösung wurde nach 10 Minuten mit einer wässrigen Lösung von 193 mg (0,580 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$ versetzt. Das sich spontan bildende Koordinationspolymer wurde nach 10 Minuten abfiltriert, 2 mal mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde abgedeckt aufbewahrt.

Fe*F*Sn/Sn*F*Fe: $\{[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6] \cdot \frac{1}{2}(C_5H_5NS)\}$

Einwaagen : 205 mg (0,51 mmol) $K_4[Fe(CN)_6]$; 404 mg (2,03 mmol) Me_3SnCl;
84 mg (0,76 mmol) Gast *F*

Ausbeute : Fe*F*Sn 310 mg (62%) bezogen auf $K_4[Fe(CN)_6]$
Sn*F*Fe 335 mg (67%)

CHN-Analyse:

	%	C	H	N	S
Fe*F*Sn	theor.	26,68	4,21	9,87	1,74
	exp.	26,96	4,38	9,81	2,30

	%	C	H	N	S
Sn*F*Fe	theor.	26,68	4,21	9,87	1,74
	exp.	26,75	4,49	9,87	2,06

IR:

Fe*F*Sn	ν_{CN}: 2071 cm^{-1}	ν_{SnC}: 552 cm^{-1}
Sn*F*Fe	ν_{CN}: 2075 cm^{-1}	ν_{SnC}: 552 cm^{-1}

Ru*F*Sn/Sn*F*Ru: $\{[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6] \cdot (C_5H_5NS)\}$

Einwaagen : 202 mg (0,49 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 389 mg (1,95 mmol) Me_3SnCl;
81 mg (0,73 mmol) Gast *F*

Ausbeute : Ru*F*Sn 199 mg (40%) bezogen auf $K_4[Ru(CN)_6]$
Sn*F*Ru 189 mg (38%)

CHN-Analyse: Ru*F*Sn

%	C	H	N	S
theor.	26,98	4,04	9,58	3,13
exp.	26,08	4,11	9,43	2,52

Sn*F*Ru

%	C	H	N	S
theor.	26,98	4,04	9,58	3,13
exp.	26,98	4,19	9,43	3,20

IR: Ru*F*Sn ν_{CN}: 2146, 2071 cm^{-1} ν_{SnC}: 554 cm^{-1}
Sn*F*Ru ν_{CN}: 2145, 2071 cm^{-1} ν_{SnC}: 554 cm^{-1}
Raman: Ru*F*Sn ν_{CN}: 2103, 2147 cm^{-1} ν_{SnC}: 517, 550 cm^{-1}
Sn*F*Ru ν_{CN}: 2102, 2146 cm^{-1} ν_{SnC}: 519, 550 cm^{-1}

Mo*G*Sn/Sn*G*Mo: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$

Einwaagen : 217 mg (0,47 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 375 mg (1,88 mmol) Me_3SnCl;
73 mg (0,71 mmol) Gast *G*

Ausbeute : Mo*G*Sn 386 mg (86%) bezogen auf $K_4[Mo(CN)_8]$
Sn*G*Mo 368 mg (82%)

CHN-Analyse: Mo*G*Sn

%	C	H	N
theor.	25,04	3,78	11,68
exp.	26,90	3,75	12,37

	%	C	H	N
Sn*G*Mo	theor.	25,04	3,78	11,68
	exp.	25,75	3,79	11,91

IR: Mo*G*Sn ν_{CN}: 2145 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Sn*G*Mo ν_{CN}: 2145 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Cu*G*Sn/Sn*G*Cu: $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (C_6H_4N_2)]$

Einwaagen : 187 mg (0,66 mmol) $K_3[Cu(CN)_4]$; 392 mg (0,96 mmol) Me_3SnCl; 102 mg (0,98 mmol) Gast *G*

Ausbeute : Cu*G*Sn 75 mg (30%) bezogen auf $K_3[Cu(CN)_4]$

Sn*G*Cu 70 mg (28%)

CHN-Analyse:

	%	C	H	N
Cu*G*Sn	theor.	34,45	3,41	14,61
	exp.	33,96	3,58	14,22

	%	C	H	N
Sn*G*Cu	theor.	34,45	3,41	14,61
	exp.	34,04	3,45	14,43

IR: Cu*G*Sn ν_{CN}: 2120, 2105 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Sn*G*Cu ν_{CN}: 2120, 2105 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Ru*G*Sn/Sn*G*Ru: $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot (C_6H_4N_2)]$

Einwaagen : 203 mg (0,49 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 392 mg (1,97 mmol) Me_3SnCl; 77 mg (0,74 mmol) Gast *G*

Ausbeute : Ru*G*Sn 311 mg (62%) bezogen auf $K_4[Ru(CN)_6]$

Sn*G*Ru 323 mg (65%)

CHN-Analyse:

	%	C	H	N
Ru*G*Sn	theor.	28,35	3,97	11,02
	exp.	28,32	3,71	10,85

	%	C	H	N
Sn*G*Ru	theor.	28,35	3,97	11,02
	exp.	28,35	3,81	10,91

IR: Ru*G*Sn ν_{CN}: 2147, 2081 cm^{-1} ν_{SnC}: 553 cm^{-1}

Sn*G*Ru ν_{CN}: 2147, 2081 cm^{-1} ν_{SnC}: 554 cm^{-1}

Co*O*Sn/Sn*O*Co: $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}H_{10}N_2)]$

Einwaagen : 187 mg (0,56 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 1336 mg (1,69 mmol) Me_3SnCl;
154 mg (0,84 mmol) Gast *O*

Ausbeute : Co*O*Sn 346 mg (63%) bezogen auf $K_3[Co(CN)_6]$
Sn*O*Co 373 mg (68%)

CHN-Analyse:

	%	C	H	N
Co*O*Sn	theor.	40,45	4,32	12,86
	exp.	39,02	4,45	12,88

	%	C	H	N
Sn*O*Co	theor.	40,45	4,32	12,86
	exp.	39,78	4,45	12,95

IR: Co*O*Sn ν_{CN}: 2152, 2130 cm^{-1} ν_{SnC}: 553 cm^{-1}

Sn*O*Co ν_{CN}: 2152, 2130 cm^{-1} ν_{SnC}: 553 cm^{-1}

Fe*O*Sn: $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{12}H_{10}N_2)]$

Sn*O*Fe: $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}H_{10}N_2) \cdot H_2O]$

Einwaagen : 192 mg (0,48 mmol) $K_4[Fe(CN)_6]$; 380 mg (1,91 mmol) Me_3SnCl;
130 mg (0,75 mmol) Gast *O*

Ausbeute : Fe*O*Sn 450 mg (89%) bezogen auf $K_4[Fe(CN)_6]$
Sn*O*Fe 497 mg (89%)

CHN-Analyse: Fe*O*Sn

%	C	H	N
theor.	34,33	4,42	10,67
exp.	34,38	4,29	10,57

Sn*O*Fe

%	C	H	N
theor.	37,61	4,56	10,96
exp.	37,04	4,40	10,78

IR: Fe*O*Sn ν_{CN}: 2129, 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 553 cm^{-1}

Sn*O*Fe ν_{CN}: 2130, 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 553 cm^{-1}

Mo*O*Sn: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot \frac{1}{2}(C_{12}H_{10}N_2) \cdot 2H_2O]$

Sn*O*Mo: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot (C_{12}H_{10}N_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 202 mg (0,44 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 349 mg (1,75 mmol) Me_3SnCl; 120 mg (0,66 mmol) Gast *O*

Ausbeute : Mo*O*Sn 371 mg (78%) bezogen auf $K_4[Mo(CN)_8]$

Sn*O*Mo 467 mg (90%)

CHN-Analyse: Mo*O*Sn

%	C	H	N
theor.	29,22	4,06	11,79
exp.	29,21	3,93	11,64

Sn*O*Mo

%	C	H	N
theor.	32,64	4,28	11,89
exp.	32,84	4,18	11,65

IR: Mo*O*Sn ν_{CN}: 2145, 2132 cm^{-1} ν_{SnC}: 556 cm^{-1}

Sn*O*Mo ν_{CN}: 2145, 2131 cm^{-1} ν_{SnC}: 555 cm^{-1}

Cu*O*Sn/Sn*O*Cu: $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}H_{10}N_2)]$

Einwaagen : 169 mg (0,59 mmol) $K_3[Cu(CN)_4]$; 356 mg (1,78 mmol) Me_3SnCl; 163 mg (0,98 mmol) Gast *O*

Ausbeute : Cu*O*Sn 288 mg (88%) bezogen auf $K_3[Cu(CN)_4]$

Sn*O*Cu 286 mg (88%)

CHN-Analyse: Cu*O*Sn

%	C	H	N
theor.	49,98	4,38	12,67
exp.	49,55	4,26	12,57

Sn*O*Cu

%	C	H	N
theor.	49,98	4,38	12,67
exp.	49,53	4,30	12,41

IR: Cu*O*Sn ν_{CN}: 2115, 2090 cm^{-1} ν_{SnC}: 551 cm^{-1}

Sn*O*Cu ν_{CN}: 2115, 2090 cm^{-1} ν_{SnC}: 551 cm^{-1}

Ru*O*Sn/Sn*O*Ru: $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot \frac{3}{2}(C_{12}H_{10}N_2)]$

Einwaagen : 189 mg (0,46 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 364 mg (1,83 mmol) Me_3SnCl;

125 mg (0,69 mmol) Gast *O*

Ausbeute : Ru*O*Sn 179 mg (33%) bezogen auf $K_4[Ru(CN)_6]$

Sn*O*Ru 185 mg (34%)

CHN-Analyse: Ru*O*Sn

%	C	H	N
theor.	36,46	4,34	10,63
exp.	36,25	4,22	10,55

Sn*O*Ru

%	C	H	N
theor.	36,46	4,34	10,63
exp.	36,55	4,25	10,28

IR: Ru*O*Sn ν_{CN}: 2140, 2070 cm^{-1} ν_{SnC}: 554 cm^{-1}

Sn*O*Ru ν_{CN}: 2143, 2070 cm^{-1} ν_{SnC}: 554 cm^{-1}

Ru*Q*Sn/Sn*Q*Ru: $\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot H_2O]^-[C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+\}$

Einwaagen : 128 mg (0,31 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 369 mg (1,99 mmol) Me_3SnCl;
175 mg (0,47 mmol) Gast *Q*

Ausbeute : Ru*Q*Sn 316 mg (86%) bezogen auf $K_4[Ru(CN)_6]$
Sn*Q*Ru 319 mg (87%)

CHN-Analyse: Ru*Q*Sn

%	C	H	N
theor.	33,52	5,54	9,48
exp.	33,45	4,90	9,23

Sn*Q*Ru

%	C	H	N
theor.	33,52	5,54	9,48
exp.	33,46	4,91	9,22

IR: Ru*Q*Sn ν_{CN}: 2142, 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 555 cm^{-1}
Sn*Q*Ru ν_{CN}: 2141, 2065 cm^{-1} ν_{SnC}: 555 cm^{-1}

5.2.4 Darstellung der Koordinationspolymere durch Kristallisation

5.2.4.1 Die Standard-Methode:

Zu diesem Zweck wurden die Filtrate, die nach der Filtration des Koordinationspolymeres erhalten wurden, aufbewahrt. Nach sechs bis acht Wochen konnten Kristalle in den Filtraten der Reaktionsansätze Co*G*Sn, Co*P*Sn, Ru*F*Sn, Sn*F*Ru und Cu*G*Sn isoliert werden.

Tab. 5.1: Nach der Standard-Methode erhaltene Kristalle.

Kürzel	Verbindung	CHN-Analyse	C	H	N	S
Co*G*SnFi	$K_3[Co(CN)_6]$	theor.:	21,68	-	25,28	
		exp.:	53,94	4,57	12,20	
Co*P*SnFi	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6\cdot 2(C_5H_5NO)\cdot 2H_2O]$	theor.:	32,19	4,43	12,01	
		exp.:	32,36	4,35	11,97	
Sn*P*CoFi	$[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6\cdot 2(C_5H_5NO)\cdot 2H_2O]$	theor.:	32,19	4,43	12,01	
		exp.:	32,49	4,39	12,01	
Ru*F*SnFi	$[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-$ $[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$	theor.:	29,63	4,09	9,88	5,65
		exp.:	29,47	4,23	10,01	4,69
Sn*F*RuFi	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_8N_2S_2]$	theor.:	28,77	4,14	9,59	5,49
		exp.:	27,06	4,17	9,65	2,36
Cu*G*SnFi	$[(CN)Cu(C_6H_4N_2)]$	theor.:	43,41	2,08	21,69	
		exp.:	43,74	2,17	21,55	

5.2.4.2 Die wässrige Gas-Diffusionsmethode:

Für den Kristallisationsansatz nach der Gas-Diffusionsmethode wurde das jeweilige Cyanometallat und gegebenenfalls ein einzulagernder Gast jeweils in Wasser bzw. Wasser/Acetonitril (siehe Abschnitt 1.2.1) gelöst und unter Rühren in einem 10 mL Becherglas zusammengegeben. Diese Lösung wurde in ein 500 mL Schraubglas für Pulver gestellt. Daneben wurde ein Gefäß mit einer wässrigen Me_3SnCl-Lösung gestellt. Das Schraubglas wurde anschließend gut verschlossen und bei 4 °C aufbewahrt. Nach wenigen Tagen bis Wochen konnten Einkristalle der Koordinationspolymere isoliert werden. (Mit dieser Methode konnten nur Kristalle nach Gleichung 1 erhalten werden.) Die Kristallisationsansätze wurden auf jweils 150 mg Cyanometallat berechnet. Die Gastverbindung wurde im Verhältnis 3:2 eingesetzt. Die Einwaage des Me_3SnCl erfolgte nach stöchiometrischen Berechnungen. Ziel war hier die Gewinnung von Einkristallen, daher wurde auf die Bestimmung der Ausbeute verzichtet.

Co*B*SnKr: $\{[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}\cdot 2\ [C_{26}H_{38}N_2O_6]^{2+}\cdot 12H_2O\}$

Einwaagen : 150 mg (0,45 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 270 mg (1,35 mmol) Me_3SnCl;
320 mg (0,68 mmol) Gast *B*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	41,76	5,39	9,50
exp.	36,09	4,66	10,42

Mo*B*SnKr $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8\cdot\ (C_{26}H_{36}N_2O_6)\cdot\ 2H_2O]$

Einwaagen : 150 mg (0,33 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 260 mg (1,30 mmol) Me_3SnCl;
231 mg (0,49 mmol) Gast *B*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	37,63	5,22	9,54
exp.	37,75	4,77	9,48

Ru*F*SnKr: $\{[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6]\cdot 2H_2O \cdot 0{,}8(C_{10}H_8N_2S)\cdot 0{,}2\ (C_{10}H_8N_2S_2)\}$

Einwaagen : 150 mg (0,36 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 289 mg (1,45 mmol) Me_3SnCl;
60 mg (0,54 mmol) Gast *F*

CHN-Analyse:

%	C	H	N	S
theor.	29,42	4,23	9,80	3,37
exp.	23,19	2,96	9,42	3,38

Raman: Ru*F*SnKr ν_{CN}: 2035, 2076, 2088, 2103,2145 cm^{-1}
ν_{SnC}: 519, 550 cm^{-1}

Mo*G*SnKr: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$

Einwaagen : 150 mg (0,33 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 260 mg (1,30 mmol) Me_3SnCl;
51 mg (0,49 mmol) Gast *G*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	25,04	3,78	11,68
exp.	25,28	3,94	11,53

Cu*G*SnKr: $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (C_6H_4N_2)]$

Einwaagen : 150 mg (0,53 mmol) $K_3[Cu(CN)_4]$; 315 mg (1,58 mmol) Me_3SnCl;
182 mg (0,79 mmol) Gast *G*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	34,45	3,41	14,61
exp.	34,82	3,69	14,68

Ru*G*SnKr: $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot H_2O \cdot (C_6H_4N_2)]$

Einwaagen : 150 mg (0,36 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 289 mg (1,45 mmol) Me_3SnCl;

57 mg (0,54 mmol) Gast *G*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	28,35	3,97	11,02
exp.	28,38	3,82	10,89

Fe*M*SnKr: $[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6 \cdot (C_{10}H_8N_2S_2)]$

Einwaagen : 150 mg (0,37 mmol) $K_4[Fe(CN)_6]$; 296 mg (1,48 mmol) Me_3SnCl; 123 mg (0,56 mmol) Gast *M*

CHN-Analyse:

%	C	H	N	S
theor.	30,92	4,08	10,30	5,90
exp.	30,79	4,06	10,18	5,91

Ru*N*SnKr: $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$

Einwaagen : 150 mg (0,36 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 289 mg (1,45 mmol) Me_3SnCl; 120 mg (0,54 mmol) Gast *N*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	23,69	3,98	9,21
exp.	23,83	3,86	9,12

Co*O*SnKr: $\{[(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)]^+_\infty\ [Co(CN)_6]^{3-}[(Me_3Sn)\ \ (C_{12}H_{10}N_2)_2H]^{2+}$ $\cdot 2\ C_{12}H_{10}N_2 \cdot 10\ H_2O\ \}$

Einwaagen : 150 mg (0,45 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 270 mg (1,35 mmol) Me_3SnCl; 123 mg (0,68 mmol) Gast *O*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	52,89	5,49	13,70
exp.	53,03	5,55	13,43

Mo*O*SnKr: $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot (C_{12}H_{10}N_2) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 150 mg (0,33 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$; 260 mg (1,30 mmol) Me_3SnCl;
89 mg (0,49 mmol) Gast *O*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	32,64	4,28	11,89
exp.	32,34	4,29	11,67

Co*P*SnKr: $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6 \cdot 2\ (C_5H_5NS) \cdot 2H_2O]$

Einwaagen : 150 mg (0,45 mmol) $K_3[Co(CN)_6]$; 270 mg (1,35 mmol) Me_3SnCl;
64 mg (0,68 mmol) Gast *P*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	32,19	4,43	12,01
exp.	32,26	4,30	12,00

Fe*Q*SnKr: $\{[(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6 \cdot H_2O]^-[C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+\}$

Einwaagen : 150 mg (0,37 mmol) $K_4[Fe(CN)_6]$; 296 mg (1,48 mmol) Me_3SnCl;
209 mg (0,56 mmol) Gast *Q*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	34,86	5,76	9,86
exp.	34,41	5,58	9,67

Ru*Q*SnKr: $\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot H_2O]^-[C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+\}$

Einwaagen : 150 mg (0,36 mmol) $K_4[Ru(CN)_6]$; 289 mg (1,45 mmol) Me_3SnCl;
205 mg (0,54 mmol) Gast *Q*

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	33,52	5,54	9,48
exp.	33,44	5,92	9,39

mepd: $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$

Einwaagen : 150 mg (0,28 mmol) $K_2[Pd(CN)_4]$; 112 mg (0,56 mmol) Me_3SnCl;

CHN-Analyse:

%	C	H	N
theor.	22,30	3,40	10,40
exp.	22,22	3,35	10,39

5.3 Gefahrenhinweise, Sicherheitsratschläge und Entsorgung von Laborchemikalien

Jeder Industrie- und Laborbetrieb ist nach dem Abfallgesetz (AbfG) verpflichtet, anfallende Chemikalien einer fachgerechten Entsorung zuzuführen. Neben einer Sammlung des Abfalls ist eine gezielte Trennung in dafür vorgeschriebene Behältnissen nötig. Bestimmte Chemikalien, wie Zinnorganyle und *super*-Berlinerblau-Koordinationspolymere müssen vor ihrer Abgabe an den Entsorger in eine inerte Form überführt werden.

Lösungsmittel

Flüssige, organische Chemikalien und Lösungsmittel wurden getrennt, nach halogenfrei bzw. halogeniert gesammelt und zur Entsorung abgegeben.

Säuren und Basen

Anfallende wäßrige Lösungen mit saurem bzw. basischem Charakter wurden in die für diese Abfälle vorgesehenen Behälter entsorgt.

***Super*-Berlinerblau Derivate**

Die *super*-Berlinerblau Derivate und Zinnorganyle wurden durch Lösung in Kalilauge zersetzt. Zur Neutralisierung der dabei entstehenden freien Cyanide wurde langsam mit 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt und erhitzt. Die Lösung wurde dabei fast bis zur Trockne eingedampft und nach dem Abkühlen vorsichtig in konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen. Nach wiederholtem Einengen wurden zu der abgekühlten Lösung mehrere mL rauchende Salpetersäure gegeben. Die Lösung wurde erneut erhitzt und solange auf Temperatur gehalten, bis keine nitrosen Gase mehr entwichen. Die metallorganischen Bestandteile wurden auf diese Weise zerstört und die Metalle in ihre anorganischen Salze überführt. Die Lösung wurde in den Sammelbehälter für saure Schwermetall-Lösungen entsorgt.

Tab. 5.2: Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge der verwendeten handelsüblichen Chemikalien

Chemikalie	Gef.Symb.	R-Sätze	S-Sätze
Acetonitril CH_3CN	T, F	11-23/24/25	16-27-45
ADP-Na_2 $C_{10}H_{13}N_5O_{10}P_2$	-	-	22-24/25
Brom Br_2	T^+, C	26-35	7/9-26-45
Diethylether $C_4H_{10}O$	F^+	12-19	9-16-29-33
2,2'-Dithio-dipyridin $C_{10}H_8N_2S_2$	X_i	36/37/38	22-24/25-26-36
1,2-Di-(-4-pyridyl)ethylen $C_{12}H_{10}N_2$	X_i	36/37/38	26-36
(L)-Histidin $C_6H_9N_3O_2$	-	-	-
Kalilauge KOH	C	35	26-37/39-45
Kaliumcyanid KCN	T^+	26/27/28-32	7-28-29-45
Kaliumhexacyanocobaltat(III) $K_3[Co(CN)_6]$	T	23/24/25	45-26-22-36/37/39
Kaliumhexacyanoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$	-	52/53	50.1-61
Kaliumhexacyanoruthenat(II) $K_4[Ru(CN)_6]$	T	32	22-24/25
Kryptofix®222 $C_{18}H_{36}N_2O_6$	-	-	-
Kryptofix®222BB $C_{26}H_{36}N_2O_6$	-	7	-
Kupfercyanid CuCN	T^+, N	26/27/28-32-50/53	27-28.1-29-45-60-61

ADP-Na_2 = Adenosin-5'-diphosphat Dinatriumsalz

Chemikalie	Gef.Symb.	R-Sätze	S-Sätze
4-Mercaptopyridin NC_5H_4SH	X_i	36/37/38	26-37/39
Methanol CH_3OH	X_n	36/37-45/20/22	22/25
(-)N-Methylephedrin $C_{11}H_{17}ON$	X_i	20/21/22-36/37/38	26-36
Molybdäntrioxid MoO_3	X_n	36/37-45/20/22	22/25
4-Pyridinnitril NC_5H_4CN	X_n	20/21/22	24/25
4-Pyridinol C_5H_5NO	X_i	36/37/38	-
Rutheniumtrichlorid-Trihydrat $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$	-	-	-
Salpetersäure, rauchend HNO_3	C, O	8-35	23-26-36-45
Salzsäure HCl	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure H_2SO_4	C	35	26-30-45
Trimethylzinnchlorid $(CH_3)_3SnCl$	T^+	26/27/28	26-27-28.1-45
(L)-Tryptophan $C_{11}H_{12}N_2O_2$	-	-	-

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von *super*-Berlinerblau Koordinationspolymeren des Typs $[(Me_3Sn)_xM(CN)_y]$ (x = 3, 4; y = 4, 6, 8 M = Co^{III}, Fe^{II}, Ru^{II}, Mo^{IV} und Cu^{I}) als Wirtsgitter mit M-CN→Sn←NC-M-Brücken und die Rolle heterocyclischer Verbindungen als potenzielle Gäste neuer Wirt-Gast-Verbindungen untersucht. Hierzu wurden die einzelnen Cyanometallate mit den möglichen Gästen G und Trimethylzinnchlorid auf drei unterschiedlichen Reaktionswegen umgesetzt:

1. Weg:

Cyanometallat und Gast wurden vorgelegt; Fällung erfolgte mittels Trimethylzinnchlorid

$$\left\{K_x[M(CN)_y] + zG\right\}_{aq} + xMe_3SnCl \rightleftharpoons \left[(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O\right]\Big\downarrow + xKCl$$

2. Weg:

Trimethylzinnchlorid und Gast wurden vorgelegt; Fällung erfolgte mittels Cyanometallat

$$\left\{xMe_3SnCl + zG\right\}_{aq} + K_x[M(CN)_y] \rightleftharpoons \left[(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O\right]\Big\downarrow + xKCl$$

3. Weg (erstmals systematisch eingesetzte „wässrige Gas-Diffusions-Methode“):

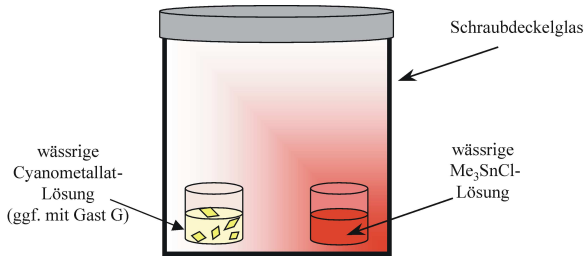


Abb. 6.1: Wässrigen Gas-Diffusions-Methode

Cyanometallat und Gast wurden vorgelegt; Fällung erfolgte durch „Verdampfen“ des Trimethylzinnchlorids aus der wässrigern Lösung in die Cyanometallat-Gast-Mischung

Die Etablierung der wässrigen Gas-Diffusions-Methode machte es nicht nur möglich erstmals Kristalle der „homoleptischen“ Koordinationsverbindungen $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ darzustellen, sondern es gelang damit auch die Synthese vieler Wirt-Gast-Systeme (bezüglich der Gäste siehe Tabelle 6.1) wie $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot G]$, $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot L]$ (L = O und R), $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot O]$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2\,H_2O \cdot 0.8\,C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2\,M]$, $\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot F]^-\ [HNC_5H_4SSnMe_3]^+\}$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2\,H_2O \cdot \frac{3}{2}\,G]$, $\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [Q \cdot K]^+\}$ und $\{[(Me_3Sn)_2Co\,(CN)_6]^-\ [Co(CN)_6]^{3-}\ 2[B{+}2H]^{2+} \cdot 12H_2O\}$. Somit beschränkt sich die Einkristallzüchtung nicht mehr nur auf bisher schon gut darstellbare Koordinationspolymere, sondern es können verschiedenste Cyanometallate mit einer Vielzahl unterschiedlicher Gäste kombiniert werden. Da-

mit ist der Weg für eine systematische Reihenuntersuchung frei. In Tabelle 6.1 sind die in dieser Arbeit umgesetzten Gäste aufgeführt. In zwei Fällen wurden Verbindungen erhalten ([Cu(CN)·*S*] und [Cu(CN)·*G*]), die keine Me_3Sn-Einheiten enthalten. Allgemein ist festzustellen, dass mit Ausnahme der beiden Kryptanden, vor allem heterocyclische Stickstoffbasen von stäbchenförmiger Gestalt erfolgreich eingesetzt werden konnten. Die Umsetzung mit Cyanocuprat(I) führte in keinem Fall zu einer Wirt-Gast-Verbindung; es entstand immer ein heteroleptisches Koordinationspolymer, in welchem die heterocyclische Base direkt am Kupferatom koordiniert ist. Dabei kann es zur Bildung eines besonderen Strukturmotivs, bestehend aus rautenförmigen $\{Cu_2{}^{I}(\mu\text{-}CN)_2\}$-Einheiten mit einer ungewöhnlichen Cyanid-Brücke, kommen (vgl. Abb. 6.2).

Tab. 6.1: Aufstellung und Syntheseergebnisse der eingesetzten Gäste.

Abk.	Name	Umsetzung
A	(-)-N-Methylephedrin	-
B	Kryptand $[2_B.2_B.2]$	+
C	Adenosin-5'-diphosphat ($2Na^+$)	-
D	(L)-Histidin	-
E	Tryptophan	-
F	4-Mercaptopyridin	+
G	4-Pyridinnitril	+, *
M	4,4'-Dithio-dipyridin	+
N	2,2'-Dithiodipyridin	-
O	trans-1,2-Di-(-4-pyridyl)ethylen	+
P	4-Pyridinol	-
Q	Kryptand [2.2.2]	+
R	trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	+
S	Bis-(4-pyridyl)-1,4-divinylbenzol	*

– : keine Produkt bzw. nicht zu idenifizierendes Produktgemisch oder nur das homoleptische Ausgangspolymer erhalten
+ : erfolgreiche Umsetzung – charakterisierbares *super*-Berlinerblau-Derivat erhalten
* : Produkt erhalten – aber es ist kein *super*-Berlinerblau-Derivat

Die homoleptischen Verbindungen $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ erwiesen sich als besonders geeignete Wirtsgitter. Mit den 14 neu aufgeklärten Strukturen sowie weiteren Erkenntnissen aus den Reihenuntersuchungen war es möglich, wichtige Impulse für ein systematisches *Crystal Engineering* (also das Vorhersagen von Ergebnissen durch die Kenntnis der Edukte und der Synthesebedingungen) zu geben. Hier bietet wohl die wässrige Gas-Diffusions-Methode das Mittel der Wahl für weitere erfolgreiche Forschung in dieser Richtung.

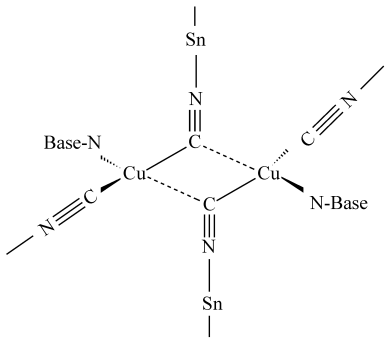


Abb. 6.2: $\{Cu_2{}^{I}(\mu\text{-}CN)_2\}$-Raute

7 Summary

In this thesis, the behaviour of *super*-Prussian-blue coordination polymers (of the basic type $[(Me_3Sn)_xM(CN)_y]$ (x = 3, 4; y = 4, 6, 8 M = Co^{III}, Fe^{II}, Ru^{II}, Mo^{IV} and Cu^{I}) as suitable hosts owing to M-CN→Sn←NC-M-connectivities has been investigated mainly for heterocyclic bases as potential guests G. The synthesis starting from cyanometallate, trimethyltin chloride and G (for details see table 7.1) made use of three approaches:

Method 1:

Cyanometallate and guest were mixed; the reaction was initiated by adding trimethyltin chloride

$$\left\{K_x[M(CN)_y] + zG\right\}_{aq} + xMe_3SnCl \rightleftharpoons \left[(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O\right]\Big\downarrow + xKCl$$

Method 2:

Trimethyltin chloride and guest were mixed; the reaction was initiated by adding cyanometallate

$$\left\{xMe_3SnCl + zG\right\}_{aq} + K_x[M(CN)_y] \rightleftharpoons \left[(Me_3Sn)_xM(CN)_y \cdot vG \cdot wH_2O\right]\Big\downarrow + xKCl$$

Method 3 (first systematic use of the " aqueous vapour-diffusion-method "):

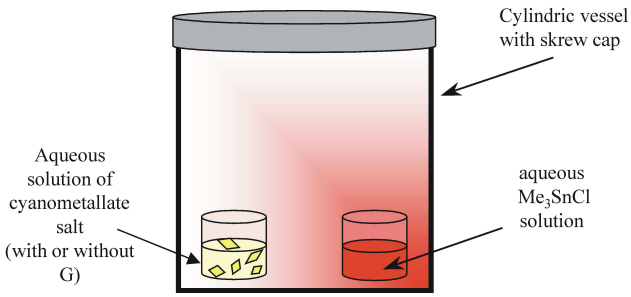


Figure 7.1: Aqueous-vapour-diffusion method

Cyanometallate and guest were mixed; the reaction is based upon the „evaporation“ of trimethyltin chloride from the aqueous solution into the cyanometallate/guest mixture

The " aqueous vapour-diffusion-method " has led for the first time to crystals of the " homoleptic " coordination compounds $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ and $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$. It is also appropriate for the synthesis of numerous novel host-guest systems such as $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot G]$, $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot L]$ (L = *O* and *R*), $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot O]$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2\ H_2O \cdot 0.8\ C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2\ M]$, $\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6 \cdot F]^-\ [HNC_5H_4SSnMe_3]^+\}$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2\ H_2O \cdot \frac{3}{2}\ G]$, $\{[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [Q \cdot K]^+\}$ and $\{[(Me_3Sn)_2Co\ (CN)_6]^-\ [Co(CN)_6]^{3-}\ 2[B{+}2H]^{2+} \cdot 12H_2O\}$ (see table 7.1 for the individual guests).

By using the " aqueous vapour-diffusion-method ", the generation of singlecrystals is no longer restricted to already known coordination polymers, but may successfully be expanded by combining other cyanometallates with new guests. Thus,

a first basis for a systematic screening has come available. In table 7.1 all potential guests used during this study are listed. Two of the resulting products, ([Cu(CN)·S] and [Cu(CN)·G]), do not contain Me_3Sn-units. It can be summarized that, with the exception of the two cryptands, mainly heterocyclic nitrogen bases of a rod-like shape can function as " cavity-filling " guest.

Table 7.1: List of potential guests.

abb.	name	result
A	(-)-N-methylephedrine	-
B	cryptand [$2_B.2_B.2$]	+
C	adenosin-5'-diphosphat ($2Na^+$)	-
D	(L)-histidine	-
E	tryptophane	-
F	4-mercaptopyridine	+
G	4-cyanopyridine	+, *
M	4,4'-dithio-dipyridine	+
N	2,2'-dithio-dipyridine	-
O	bis(4-pyridyl)-*trans*-ethene	+
P	4-pyridinol	-
Q	cryptand [2.2.2]	+
R	bis(4-pyridyl)-1,2-ethane	+
S	bis(4-pyridyl)-1,4-divinylbenzene	*

– : no product or product could not be identified
+ : successful synthesis – *super*-Prussian-blue-derivate could be characterized
* : successful synthesis – but it is no *super*-Prussion-blue-derivate

The application of cyanocuprate(I) did not afford any genuine host-guest-compounds; here the formation of heterocyclic coordination polymers is preferred, wherein the heterocyclic base is always coordinated to a (central) copper atom. Reactions involving cyanocuprate(I) provide a fair chance for the generation of a novel structural motif based upon rhomboic $\{Cu_2{}^{I}(\mu\text{-}CN)_2\}$-units with an unusual cyanidebridge (see fig. 7.2).

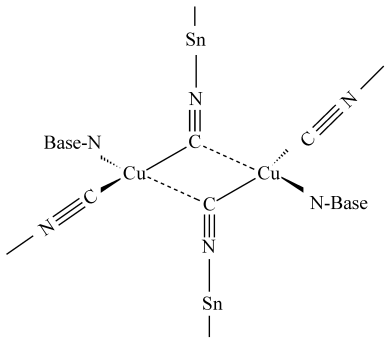


Figure 7.2: $\{Cu_2{}^{I}(\mu\text{-}CN)_2\}$-rhomb

The homoleptic compounds $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$, $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$ and $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$ have proved to be eligible host lattices. The results of 14 new structure analyses (as well as, some other features) imply a successful mass screening which can be expected to be a basis for real *crystal engineering* (i. e. the skills to *predict* the result of a synthesis from distinct educts under well-chosen conditions). Obviously the " aqueous vapour-diffusion-method " is a very promising tool for further succesful research in this field.

8 Verwendete Abkürzungen

Gast A	(-)N-Methylephedrin
Gast B	Kryptand $[2_B.2_B.2]$
Gast C	Adenosin-5'-diphosphat Dinatriumsalz
Gast D	(L)-Histidin
Gast E	(L)-Tryptophan
Gast F	4-Mercaptopyridin
Gast G bzw. (cpy)	4-Pyridinnitril
Gast M	4,4'-Dithio-dipyridin
Gast N	2,2'-Dithio-dipyridin
Gast O bzw. (dpe)	trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen
Gast P	4-Pyrindinol
Gast Q	Kryptand [2.2.2]
bpd	Bis-(4-pyridyl)-1,4-divinylbenzol
Bu	Butyl
butda	1,4-Butandiamin
bpy	4,4'-Bipyridin
Cp	Cyclopentadienyl
dmf	N,N-Dimethylformamid
dmpip	1,4-Dimethylpiperazin
dpe	trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen
dpeH	trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethan
etpyr	Ethylpyrazin
IR	Infrarotbereich
phpip	N-Phenylpiperazin
Me	Methyl
mpyr	Methylpyrazin
pip	Piperazin
pyz	Pyrazin
tetmen	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran

XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
Mobipy	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{10}H_8N_2]$

9 Liste der Veröffentlichungen

- R. Eckhardt, H. Hanika-Heidl, R. D. Fischer, Spontaneously organizing metal connectors as supramolecular structure directors of two- and three-dimensional organometallic assemblies, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1795

- K. Schierwater, H. Hanika-Heidl, M. Bollmann, R.D. Fischer, R.K. Harris, D.C. Apperley, Unusually structured organolanthanoid(III) dimers with two chiral, but not strictly equivalent, nitrogen-functionalized alkoxid bridges, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, im Druck

- R. D. Fischer, H. Hanika-Heidl, R. Eckhardt, Prussian Blue-Derived, organometallic coordination polymers with nanometer-sized cavities, in *Nanoporous Crystals*, Chap. 12, F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, Eds., Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2003**, 217-237

- H. Hanika-Heidl, S. El-din H. Etaiw, M. Sh. Ibrahim, A. S. Bader El-din, R.D. Fischer, New supramolecular organotin(IV)/-copper(I) cyanides containing the unique $\{Cu^{I}{}_2(\mu\text{-}CN)_2\}$ building block, *J. Organomet. Chem.*, im Druck

- H. Hanika-Heidl, R. D. Fischer, Encapsulation of the large potassium cryptate ion $[K{\cdot}222]^+$ by the super-Prussian blue framework $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6{}^-]$ in the presence of water *Micropor. Mesopor. Mater.*, Manuskript angenommen

- H. Hanika-Heidl, R. D. Fischer, Versatile reaction of the potential host system $[(Me_3Sn^{IV})_4Ru^{II}(CN)_6]_\infty$ with 4-thiopyridone/4-mercaptopyridine in water, *Inorg. Chim. Acta*, Manuskript eingereicht

- P. Avalle, R.K. Harris, H. Hanika-Heidl, R. D. Fischer, Magic angle spinning NMR spectra and re-examined crystal structure of trimethyltin cyanide, Manuskript fertiggestellt für *J. Mol. Struct.*

- K. Schierwater, H. Hanika-Heidl, R.D. Fischer, Access to, and first characterisation of, heterodinucleare complexes containing two different lanthaniod(III) ions in chemicaly equivalent envirnonments, *J. Organomet. Chem.*, Manuskript in Vorbereitung

10 Liste der auf wissenschaftlichen Veranstaltungen präsentierten Poster

- H. Hanika-Heidl, K. Schierwater, R.D. Fischer, *Zweikernige Organo-Metallkomplexe mit gleichen oder verschienenden Lanthanoiden*, 11. Tage der Seltenen Erden, **1998**, Köln
- H. Hanika-Heidl, K. Schierwater, R.D. Fischer, *Homobinucleare Organolanthanoid-Komplexe mit N,N-Dimethylaminobutanolat-Brücken*, 2. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, **1999**, Hamburg
- H. Hanika-Heidl, K. Schierwater, R.D. Fischer, *Keine Angst vor paramagnetischen* ^{1}*H-NMR-Proben*, 12. Tage der Seltenen Erden, **1999**, Hamburg
- H. Hanika-Heidl, K. Schierwater, R.D. Fischer, *Paramagnetische Verbindungen: NMR geht doch!*, GDCh-Jungchemiker-Workshop, **2000**, Hamburg
- H. Hanika-Heidl, K. Schierwater, R.D. Fischer, *NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen* , 3. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, **2000**, Hamburg
- H. Hanika-Heidl, R.D. Fischer, *Der Einsatz kombinatorischer Methoden bei der strukturellen Erforschung supramolekularer Verbindungen des super-Berlinerblau-Typs*, 4. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, *2001*, Hamburg

11 Verzeichnis der Kristallstrukturdaten

Die nachstehend aufgeführten kristallographischen Daten wurden mit der Software CIFTAB[90] zusammengestellt. Da dieses Programm alle Inforamtionen in internationaler Schreibweise (und damit auch in englischer Sprache) ausgibt, wurde auf eine Übersetzung verzichtet. Der besseren Übersicht halber wurden nur die wichtigsten Werte in den Tabellen zusammengestellt. Genauere Informationen sind im *Cambirdge Crystallographic Data Centre* hinterlegt (*CCDC: 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; FAX: +44 1223 336 033; e-mail: depositccdc.cam.ac.uk*)

Table 11.1: Verzeichnis der aufgeklärten Kristallstrukturen

Tabelle	Verbindung	Kurzform	Seite
11.2	$[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}$ $2[C_{26}H_{36}N_2O_6 + 2H]^{2+} \cdot 12H_2O$	Co*B*SnKr	172
11.3	$[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (C_6H_4N_2)]$	Cu*G*SnKr	173
11.4	$[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$	mepd	174
11.5	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$	Mo*G*SnKr	175
11.6	$[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$	Mo*O*SnKr	176
11.7	$\{ [(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)]^+_\infty$ $[Co(CN)_6]^{3-}[(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)_2H]^{2+}$ $\cdot 2\ C_{12}H_{10}N_2 \cdot 10\ H_2O\ \}$	Co*O*SnKr	177
11.8	$[(Me_3Sn)_4Ru\ \ (CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2C_{10}H_8N_2S_2]$	Ru*F*SnKr	178
11.9	$[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-\ [HNC_5H_4SSnMe_3]^+$	Ru*F*SnFi	179
11.10	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot \frac{3}{2}(C_6H_4N_2)]$	Ru*G*SnKr	180
11.11	$[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$	Ru*N*SnKr	181
11.12	$[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^- \cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+$	Ru*Q*SnKr	182
11.13	$[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$	103a	183
11.14	$[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$	104a	184
11.15	$[Cu(CN) \cdot (bpd)]$	107a	185

Table 11.2: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_2Co(CN)_6]^-[Co(CN)_6]^{3-}$ $2[C_{26}H_{36}N_2O_6 + 2H]^{2+} \cdot 12H_2O$

Identification code	cobkr CCDC 189481
Empirical formula	C_{70} H_{118} Co_2 N_{16} O_{24} Sn_2
Formula weight	1923.04
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 43.4867(13) Å α = 90°
	b = 13.2562(4) Å β = 106.8060(10)°
	c = 16.0818(5) Å γ = 90°
Volume	8874.7(5) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.439 g/cm^3
Absorption coefficient	1.001 mm^{-1}
$F(000)$	3984
Crystal size	0.7 x 0.3 x 0.2 mm
Theta range for data collection	0.98° to 32.54°
Limiting indices	-61≤h≤65, -19≤k≤19, -24≤l≤21
Reflections collected / unique	64159 / 15363 [R(int) = 0.0372]
Completeness to Θ =	32.54° 95.3%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	15363 / 18 / 575
Goodness-of-fit on F^2	0.961
Final R indices [I>2$\sigma(I)$]	R_1 = 0.0352, wR_2 = 0.0759
R indices (all data)	R_1 = 0.0548, wR_2 = 0.0887
Largest diff. peak and hole	1.406 and -0.501 e $Å^-3$

Table 11.3: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)Cu(CN)_2 \cdot (C_6H_4N_2)]$

Identification code	cugkr CCDC 207244
Empirical formula	C_{11} H_{13} Cu N_4 Sn
Formula weight	383.48
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, *Pbca*
Unit cell dimensions	a = 13.2501(11) Å α = 90°
	b = 11.2014(9) Å β = 90°
	c = 19.5229(15) Å γ = 90°
Volume	2897.6(4) $Å^3$
Z, Calculated density	8, 1.758 g/cm^3
Absorption coefficient	3.176 mm^{-1}
$F(000)$	1488
Crystal size	0.1 x 0.4 x 0.5 mm
Theta range for data collection	2.09° to 27.50°
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 17$, $-14 \leq k \leq 11$, $-25 \leq l \leq 24$
Reflections collected / unique	17873 / 3303 [R(int) = 0.0583]
Completeness to Θ =	27.50° 99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3303 / 0 / 157
Goodness-of-fit on F^2	0.854
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0298, wR_2 = 0.0519
R indices (all data)	R_1 = 0.0542, wR_2 = 0.0558
Largest diff. peak and hole	0.669 and -0.501 e $Å^{-3}$

Table 11.4: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_2Pd(CN)_4]$

Identification code	mepd CCDC 189479
Empirical formula	C_{10} H_{18} N_4 Pd Sn_2
Formula weight	538.06
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/c$
Unit cell dimensions	a = 10.7100(3) Å α = 90°
	b = 13.3985(3) Å β = 91.3040(10)°
	c = 12.7355(3) Å γ = 90°
Volume	1827.04(8) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.956 g/cm^3
Absorption coefficient	3.675 mm^{-1}
$F(000)$	1008
Crystal size	0.6 x 0.1 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.90° to 32.54°
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$
Reflections collected / unique	26455 / 6529 [R(int) = 0.0311]
Completeness to Θ =	32.54° 98.6%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6529 / 0 / 161
Goodness-of-fit on F^2	1.033
Final R indices [I>2σ(I)]	R_1 = 0.0285, wR_2 = 0.0572
R indices (all data)	R_1 = 0.0392, wR_2 = 0.0592
Extinction coefficient	0.00000(5)
Largest diff. peak and hole	1.178 and -0.748 e $Å^{-3}$

Table 11.5: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$

Identification code	mogkr CCDC 172265
Empirical formula	C_{20} H_{36} Mo N_8 Sn_4
Formula weight	959.27
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, I422
Unit cell dimensions	a = 12.9904(3) Å α = 90°
	b = 12.9904(3) Å β = 90°
	c = 11.6107(4) Å γ = 90°
Volume	1959.31(9) $Å^3$
Z, Calculated density	2, 1.626 g/cm^3
Absorption coefficient	2.843 mm^{-1}
$F(000)$	908
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.14° to 30.00°
Limiting indices	$-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	24044 / 1438 [R(int) = 0.0477]
Completeness to Θ =	30.00° 99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1438 / 6 / 54
Goodness-of-fit on F^2	1.096
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0334, wR_2 = 0.0804
R indices (all data)	R_1 = 0.0370, wR_2 = 0.0817
Absolute structure parameter	0.37(7)
Largest diff. peak and hole	1.356 and -0.854 e $Å^{-3}$

Table 11.6: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O \cdot C_{12}H_{10}N_2]$

Identification code	mookr CCDC 187720
Empirical formula	C_{32} H_{50} Mo N_{10} O_2 Sn_4
Formula weight	1177.52
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Unit cell dimensions	a = 16.0232(4) Å α = 90°
	b = 13.6026(3) Å β = 110.5370(10)°
	c = 22.5723(6) Å γ = 90°
Volume	4607.1(2) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.698 g/cm^3
Absorption coefficient	2.440 mm^{-1}
$F(000)$	2280
Crystal size	0.48 x 0.48 x 0.14 mm
Theta range for data collection	2.44° to 32.52°
Limiting indices	$-23 \leq h \leq 17$, $-20 \leq k \leq 16$, $-30 \leq l \leq 34$
Reflections collected / unique	33392 / 8208 [R(int) = 0.0387]
Completeness to Θ =	32.52° 98.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8208 / 6 / 256
Goodness-of-fit on F^2	1.058
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0328, wR_2 = 0.0848
R indices (all data)	R_1 = 0.0370, wR_2 = 0.0862
Largest diff. peak and hole	2.067 and -1.553 e $Å^{-3}$

Table 11.7: Crystal data and structure refinement for $\{[(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)]^+_\infty$ $[Co(CN)_6]^{3-}[(Me_3Sn)(C_{12}H_{10}N_2)_2H]^{2+} \cdot 2\ C_{12}H_{10}N_2 \cdot 10\ H_2O\ \}$

Identification code	cookr CCDC 216936
Empirical formula	$C_{72}\ H_{89}\ Co\ N_{16}\ O_{10}\ Sn_2$
Formula weight	1634.90
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/m
Unit cell dimensions	a = 11.2792(6) Å α = 90°
	b = 27.8458(14)Å β = 95.4360(10)°
	c = 12.2023(6) Å γ = 90°
Volume	3815.2(3) $Å^3$
Z, Calculated density	2, 1.423 g/cm^3
Absorption coefficient	0.931 mm^{-1}
$F(000)$	1680
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.5 mm
Theta range for data collection	1.83° to 27.50°
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14$, $-35 \leq k \leq 35$, $-15 \leq l \leq 15$
Reflections collected / unique	45958 / 8898 [R(int) = 0.0545]
Completeness to θ =	27.50 99.4%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8898 / 5 / 559
Goodness-of-fit on F^2	0.918
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0349, wR_2 = 0.0745
R indices (all data)	R_1 = 0.0566, wR_2 = 0.0789
Largest diff. peak and hole	0.747 and -0.288 $eÅ^{-3}$

Table 11.8: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2H_2O \cdot 0.8C_{10}H_8N_2S \cdot 0.2C_{10}H_8N_2S_2]$

Identification code	rufkr CCDC 189482
Empirical formula	C_{26} H_{48} N_8 O_2 Ru S Sn_4
Formula weight	1112.61
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/n$
Unit cell dimensions	a = 10.2882(3) Å α = 90°
	b = 24.4455(7) Å β = 91.4730(10)°
	c = 17.6309(5) Å γ = 90°
Volume	4432.7(2) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.667 g/cm^3
Absorption coefficient	2.632 mm^{-1}
$F(000)$	2144
Crystal size	0.7 x 0.2 x 0.2 mm
Theta range for data collection	2.31° to 32.00°
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 15$, $-36 \leq k \leq 36$, $-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	118158 / 15319 [R(int) = 0.0344]
Completeness to Θ =	32.00° 99.5%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	15319 / 6 / 466
Goodness-of-fit on F^2	1.156
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0308, wR_2 = 0.0711
R indices (all data)	R_1 = 0.0358, wR_2 = 0.0726
Largest diff. peak and hole	2.056 and -1.050 e $Å^{-3}$

Table 11.9: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6(C_5H_5NS)]^-$ $[HNC_5H_4SSnMe_3]^+$

Identification code	rufsn CCDC 189483
Empirical formula	C_{28} H_{46} N_8 Ru S_2 Sn_4
Formula weight	1134.68
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/n$
Unit cell dimensions	a = 10.779(3) Å α = 90°
	b = 13.439(4) Å β = 98.136(4)°
	c = 29.549(8) Å γ = 90°
Volume	4237.2(19) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.779 g/cm^3
Absorption coefficient	2.799 mm^{-1}
$F(000)$	2184
Crystal size	0.8 x 0.19 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.39° to 28.13°
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-39 \leq l \leq 39$
Reflections collected / unique	50605 / 9973 [R(int) = 0.0695]
Completeness to Θ =	28.13° 96.2%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9973 / 0 / 402
Goodness-of-fit on F^2	1.022
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0381, wR_2 = 0.0928
R indices (all data)	R_1 = 0.0496, wR_2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	1.055 and -1.194 e $Å^{-3}$

Table 11.10: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 2\ H_2O \cdot \frac{3}{2}\ (C_6H_4N_2)\ ]$

Identification code	rugkr CCDC 187721
Empirical formula	$C_{27}\ H_{46}\ N_9\ O_2\ Ru\ Sn_4$
Formula weight	1104.56
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/c$
Unit cell dimensions	a = 10.7088(4) Å α = 90°
	b = 15.5693(6) Å β = 98.6980(10)°
	c = 25.2554(10)Å γ = 90°
Volume	4162.4(3) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.763 g/cm^3
Absorption coefficient	2.754 mm^{-1}
$F(000)$	2124
Crystal size	0.6 mm x 0.25 mm x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.09° to 32.56°
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16$, $-23 \leq k \leq 23$, $-38 \leq l \leq 38$
Reflections collected / unique	110223 / 15082 [R(int) = 0.0481]
Completeness to Θ =	32.56° 99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	15082 / 24 / 438
Goodness-of-fit on F^2	1.007
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0373, wR_2 = 0.0858
R indices (all data)	R_1 = 0.0618, wR_2 = 0.0920
Largest diff. peak and hole	1.694 and -1.376 e $Å^{-3}$

Table 11.11: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_4Ru(CN)_6 \cdot 4H_2O]$

Identification code	runkr CCDC 189478
Empirical formula	C_{18} H_{44} N_6 O_4 Ru Sn_4
Formula weight	984.42
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, *Cmca*
Unit cell dimensions	a = 17.4037(14) Å α = 90°
	b = 18.3876(15) Å β = 90°
	c = 11.7444(9) Å γ = 90°
Volume	3758.4(5) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.740 g/cm^3
Absorption coefficient	3.040 mm^{-1}
$F(000)$	1880
Crystal size	0.41 x 0.12 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.34° to 28.02°
Limiting indices	$-22 \leq h \leq 22$, $-23 \leq k \leq 21$, $-14 \leq l \leq 13$
Reflections collected / unique	12104 / 2234 [R(int) = 0.0420]
Completeness to Θ =	28.02° 94.9%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2234 / 4 / 101
Goodness-of-fit on F^2	0.902
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0279, wR_2 = 0.0518
R indices (all data)	R_1 = 0.0396, wR_2 = 0.0538
Largest diff. peak and hole	0.973 and -0.511 e $Å^{-3}$

Table 11.12: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^-$ $\cdot H_2O \cdot [C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot K]^+$

Identification code	ruqkr CCDC 189480
Empirical formula	C_{33} H_{65} K N_8 O_7 Ru Sn_3
Formula weight	1182.17
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Pca2(1)$
Unit cell dimensions	a = 19.6714(9) Å α = 90°
	b = 12.7066(6)Å β = 90°
	c = 19.3392(9) Å γ = 90°
Volume	4834.0(4) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.624 g/cm^3
Absorption coefficient	1.971 mm^{-1}
$F(000)$	2352
Crystal size	0.5 x 0.43 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.60° to 32.53°
Limiting indices	$-29 \leq h \leq 29$, $-18 \leq k \leq 18$, $-29 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	67591 / 13234 [R(int) = 0.0598]
Completeness to Θ =	32.53° 99.2 %
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	13234 / 4 / 496
Goodness-of-fit on F^2	0.909
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0. wR_2 = 0.0670
R indices (all data)	R_1 = 0.0525, wR_2 = 0.0764
Absolute structure parameter	0.12(2)
Largest diff. peak and hole	1.393 and -0.910 e $Å^{-3}$

Table 11.13: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpeH)]$

Identification code	103a CCDC 207241
Empirical formula	C_{22} H_{30} Cu_2 N_6 Sn_2
Formula weight	742.98
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Pca2(1)$
Unit cell dimensions	a = 14.4166(11) Å α = 90°
	b = 10.8141(8) Å β = 90°
	c = 17.8373(13) Å γ = 90°
Volume	2780.9(4) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.775 g/cm^3
Absorption coefficient	3.304 mm^{-1}
$F(000)$	1448
Crystal size	0.36 x 0.31 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.88° to 32.57°
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 21$, $-16 \leq k \leq 16$, $-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	72913 / 10097 [R(int) = 0.0689]
Completeness to θ =	32.57 99.7%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10097 / 1 / 296
Goodness-of-fit on F^2	1.003
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0333, wR^2 = 0.0731
R indices (all data)	R_1 = 0.0365, wR^2 = 0.0738
Absolute structure parameter	0.414(12)
Largest diff. peak and hole	4.128 and -0.746 $eÅ^{-3}$

Table 11.14: Crystal data and structure refinement for $[(Me_3Sn)_2Cu_2(CN)_4 \cdot (dpe)]$

Identification code	104a CCDC 207242
Empirical formula	C_{22} H_{28} Cu_2 N_6 Sn_2
Formula weight	740.96
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Pca2(1)$
Unit cell dimensions	a = 14.4868(10) Å α = 90°
	b = 10.5419(7) Å β = 90°
	c = 18.0394(12) Å γ = 90°
Volume	2754.9(3) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.786 g/cm^3
Absorption coefficient	3.335 mm^{-1}
$F(000)$	1440
Crystal size	0.72 x 0.19 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.93° to 32.57°
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 21$, $-15 \leq k \leq 15$, $-24 \leq l \leq 27$
Reflections collected / unique	39044 / 9504 [R(int) = 0.0533]
Completeness to θ =	32.57 99.3%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9504 / 1 / 295
Goodness-of-fit on F^2	0.896
Final R indices $[I>2\sigma(I)]$	R_1 = 0.0349, wR^2 = 0.0599
R indices (all data)	R_1 = 0.0458, wR^2 = 0.0620
Absolute structure parameter	0.053(13)
Largest diff. peak and hole	1.555 and -1.062 $eÅ^{-3}$

Table 11.15: Crystal data and structure refinement for [Cu(CN) · (bpd)]

Identification code	107a CCDC 207243
Empirical formula	C_{21} H_{16} Cu N_3
Formula weight	373.91
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/c$
Unit cell dimensions	a = 6.4709(3) Å α = 90°
	b = 27.5229(13) Å β = 101.5450(10)°
	c = 9.6059(4) Å γ = 90°
Volume	1676.18(13) $Å^3$
Z, Calculated density	4, 1.482 g/cm^3
Absorption coefficient	1.310 mm^{-1}
$F(000)$	768
Crystal size	0.72 x 0.43 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.48° to 32.55°
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 8$, $-40 \leq k \leq 41$, $-14 \leq l \leq 11$
Reflections collected / unique	24408 / 5848 [R(int) = 0.0362]
Completeness to θ =	32.55 95.9%
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5848 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F^2	0.992
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0381, wR_2 = 0.1008
R indices (all data)	R_1 = 0.0509, wR_2 = 0.1099
Largest diff. peak and hole	0.732 and -0.377 $eÅ^{-3}$

Literaturverzeichnis

[1] J.-M. Lehn, *Acc.Chem.Res.*, **1978**, *11*, 49.

[2] H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 61.

[3] E. Siebel, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**.

[4] A.K. Brimah, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.

[5] R. Eckhardt, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.

[6] M. Gielen, G. Mayence, *J. Organometal. Chem.*, **1972**, *46*, 281.

[7] L. Gmelin, *Gmelin Handbook Organotin*, volume 11, Gmelin, **19**.

[8] U.Behrens, A.K.Brimah, R.D.Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *411*, 325–330.

[9] R. Uson, J. Fornies, P. Espinet, R. Navarro, M.A. Uson, *Inorg Chem Acta*, **1979**, *33*, L103–L105.

[10] R. Uson, J. Fornies, M.A. Uson, E. Lalinde, *J Organomet Chem*, **1980**, *185*, 359–366.

[11] K. Yünlü, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1983**.

[12] T..M. Soliman, S.E.H. Etaiw, G. Fendesak, R.D. Fischer, *J Organomet Chem*, **1991**, *415*, C1–C5.

[13] T. Niu, X. Wang, A.J. Jacobson, *Angew Chem*, **1999**, *111*, 2059–2062.

[14] R. Eckhardt, R.D. Fischer, *Inorg Chem Commun*, **2000**, *3*, 433–435.

[15] M. Rehbein, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.

[16] A. G. Sharpe, *in Comprehensive Coordination Chemistry*, volume 2, (Hrsg.: G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty), Pergamon, New York, **1987**, s. 11.

[17] U. Behrens, A.K. Brimah, K. Yünlü, R.D. Fischer, *Angew Chem*, **1993**, *105*, 117–119.

[18] J. Lu, W.T.A. Harrison, A.J. Jacobson, *Angew Chem*, **1995**, *107*, 2759–2760.

[19] A.M.A. Ibrahim, E. Siebel, R.D Fischer, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3521–3525.

[20] R. Hinck, *Schwerpunktarbeit*, **1992**, Hamburg.

[21] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1976**, *2*, 423–429.

[22] N.L. Ott, C.L. Barnes, R. W. Taylor, D. van der Helm, *Acta Cryst.*, **1982**, *B38*, 2277–2280.

[23] P. Schwarz, E. Siebel, R.D. Fischer, D.C. Apperley, N.A. Davies, R.K. Harris, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1311–1313.

[24] E.-M. Poll, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.

[25] H.E. Simmons, C.H. Parks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2428–2429.

[26] J.M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)*, **19739**, *16*, 1–69.

[27] B. Metz, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2094–2098.

[28] P. Kruse, *Dissertation*, Universität Berlin, **2001**.

[29] P. D. Moras, B. Metz, R. Weiss, *Acta Cryst*, **1973**, *B29*, 383–387.

[30] R. Eckhardt, H. Hanika-Heidl, R.D. Fischer, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1795.

[31] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.

[32] A. Wirth, I. Lange, D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1308.

[33] V. Berceanc, C. Crainic, I. Haiduc, M.F. Mahon, K.C. Molloy, M.M. Venter, P.J. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1036.

[34] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **1996**, Teubner Stuttgart.

[35] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, **1976**.

[36] J.B. Hall, D. Britton, *Acta Cryst.*, **1972**, *B28*, 2133–2136.

[37] S.A. Bajue, F.B Bramwell, M.A. Charles, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *197*, 83–87.

[38] J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, *35*, 241–290.

[39] O.-S. Jung, S.H. Park, D.C. Kim, K.M. Kim, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 610–611.

[40] O.-S. Jung, S.H. Park, C.H. Park, J.K Park, *Chem. Lett.*, **1999**, 923–924.

[41] A.J. Blake, N.R.Champness, P.A. Cooke, J.E.B. Nicolson, *Acta Cryst.*, **1999**, *C55*, 1422–1425.

[42] B.J. Coe, S. Hayat, R.L. Beddoes, M. Helliwell, J.C. Jeffery, S.R. Batten, P.S. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 591–599.

[43] S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyannova, *Can. J. Chem.*, **1990**, *68*, 1482–1489.

[44] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. üb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart and New York, **1991**.

[45] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I (Hauptgruppenelemente)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**.

[46] M.C. Etter, J.C. McDonald, R.A. Wanke, *J. Phys. Org. Chem.*, **1992**, 191–200.

[47] G. Pirazzini, R. Danieli, A. Ricci, C.A. Boicelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1974**, 853–856.

[48] E. Siebel, P. Schwarz, R.D. Fischer, *Solid State Ionics*, **1997**, *101-103*, 285–292.

[49] M.-G. Choi, R.J. Angelici, *Acta Cryst.*, **2000**, *C56*, 808–810.

[50] H. Preut, V.-D. Ngo, F. Huber, *Acta. Cryst.*, **1987**, *C43*, 164–165.

[51] S.W. Ng, A.D. Rae, *Acta. Cryst.*, **2000**, *C56*, e47–e48.

[52] S.W. Ng, V.G.K. Das, F.L. Lee, E.J. Gabe, F.E. Smith, *Acta. Cryst.*, **1989**, *C45*, 1294–1296.

[53] N.L. Spezialli, B.G. Guimaraes, R.M. Silva, P.H. Duarte, S.R. Aguiar, *Acta. Cryst.*, **1994**, *C50*, 1059–1062.

[54] N.V. Raghvan, K. Seff, *Acta. Cryst.*, **1977**, *B33*, 386–391.

[55] P.C. Rérat, *Acta. Cryst.*, **1962**, *15*, 427–433.

[56] L.E. Khoo, X.-M. Chen, T.C.W. Mak, *Acta Cryst.*, **1991**, *C47*, 2647–2649.

[57] H. Preut, B. Godry, T.N. Mitchell, *Acta Cryst.*, **1992**, *C48*, 1491–1493.

[58] A. Silvestru, J.E. Drake, J. Yang, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 4113–4119.

[59] N. Tokitoh, Y. Matsuhashi, R. Okazai, *Chem. Commun.*, **1993**, 407–409.

[60] S. Bhandari, M.F. Mahon, J. McGinley, K.C. Molloy, C.E.E. Roper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3425–3430.

[61] E. Siebel, A.M.A. Ibrahim, R.D. Fischer, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2530–2532.

[62] R. Kuhlman, G.L. Schimek, J.W. Kolis, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1379.

[63] D.J. Chesnut, D. Plewak, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2567–2580.

[64] D.T. Cromer, A.C. Larson, *Acta Cryst.*, **1972**, *B28*, 1052–1058.

[65] O. Teichert, W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 1509–1513.

[66] C. He, B.-G. Zhang, C. y. Duan, J. h. Li, Q.-J. Meng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2549–2554.

[67] S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1558–1595.

[68] SIEH: R. D. FISCHER, H. HANIKA-HEIDL, R. ECKHARDT, *Nanoporous Crystals*, Chap. 12 and F. Laeri and F. Schüth and U. Simon and M. Wark and Eds. and Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2003**.

[69] D.T. CROMER, A.C. LARSON, R.B.JR. ROOF, *Acta Crystallogr.*, **1965**, *19*, 192–197.

[70] J.D. KILDEA, B.W. SKELTON, A.H. WHITE, *Aust. J. Chem.*, **1985**, *38*, 1329–1334.

[71] S.-M. PENG, D.-S. LIAW, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *113*, L11–L13.

[72] J. CERNÁK, S. SABOLOVÁ, K. GYÖRYOVÁ, M. DUNAJ-JURCO, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *185*, 119.

[73] S.-I. NISHIKIORI, T. IWAMOTO, *Chem. Lett.*, **1994**, 1199.

[74] M. SCHWARTEN, J. CHOMIC, J. CERNÁK, D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, *622*, 1449.

[75] H. YUGE, T. IWAMOTO, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **1996**, *26*, 119.

[76] F.B. STOCKER, T.B. STAEVA, C. M. RIENSTRA, D. BRITTON, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 984–991.

[77] O. TEICHERT, W.S. SHELDRICK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1860.

[78] C.-P. CUI, P. LIN, W.-X. DU, L.-M. WU, Z.-Y. FU, J.-C. DAI, S.-M. HU, X.-T. WU, *Inorganic Chemistry Communications*, **2001**, *4*, 444.

[79] A.F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Kapitel 25, Clarendon Press, Oxford (UK), **1984**.

[80] D.T. CROMER, A.C. LARSON, R.B.JR. ROOF, *Acta Crystallogr.*, **1966**, *20*, 279–282.

[81] M. REHBEIN, *Elementaranalyse 2.0*, **1999-2001**.

[82] J. KOPF, *ANALYSE*, **1998**, Universität Hamburg.

[83] A.L. SPECK, *Acta Cryst.*, **1990**, *C34*, A46.

[84] G.M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Corrections, University of Göttingen, Deutschland, **1996**.

[85] Siemens Analytical Instruments, *SHELXTL PLUS V5.1*, **1999**, *Madison, Wisconsin, US.*

[86] Biosym/Molekular Simulations, *Cerius*^{2} *V.4.0*, **2000-2005**, *Cambridge, UK.*

[87] Biosym/Molecular Simulations, *Cerius*^{2}*, Analyticyl Instruments*, **1997**, *7-60.*

[88] www.ccdc.cam.ac.uk./mercury/, *Mercury 1.1.2*, **2001-2002**.

[89] R.A. Krause, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *113*, 161.

[90] G. Sheldrick, *SHELXL-93*, **1993**, Universität Göttingen.

Lebenslauf

Persönliche Daten	
Name:	Hanika-Heidl
Vorname:	Hilka
Wohnort:	Wittekstrasse 133 25421 Pinneberg
Telefon:	04101-586289
Geburtsdatum:	06.07.1967
Geburtsort:	Hamburg
Familienstand:	verheiratet
Aus- und Fortbildung	
1974 - 1978	Grundschule Schwenckestraße, Schwenckesraße 91/93, 20255 Hamburg
1978 - 1982	Gymnasium Stellingen, Brehmweg 60, 22527 Hamburg
1982 - 1987	Bismarck-Gymnasium, Bogenstraße 59, 20253 Hamburg
10 / 1987	Aufnahme des Studienganges Chemie-Diplom an der Universität Hamburg
11 / 1989	Diplom-Vorprüfung in Chemie Unterbrechung des Studiums wegen Krankheit
02 / 1999	Abschluß des Studiums als Diplom-Chemikerin
1999 - 2003	Promotion am FB Chemie der Universität Hamburg
10 / 2003	Abgabe der Dissertation
Erworbene Abschlüsse:	
05 / 1987	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
02 / 1999	Diplom der Universität Hamburg
Berufstätigkeit:	
10 / 1998 - 12 / 1998	studentische Hilfskraft im Fachbereich Chemie
04 / 1999 - 04 / 2002	wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
Zusatzkenntnisse:	
03 / 1994	Eingeschränkte Sachkunde nach §5 Chemikalien-Verbotsverordnung und §3 Abs. 1 (Schädlings-bekämpfungsmittel)
06 / 1998	„Einführung in den gewerblichen Rechtschutz“
12 / 1999	Eingeschränkte Sachkunde nach §5 Chemikalien-Verbotsverordnung und §3 Abs. 1 (ohne Schädlings-bekämpfungsmittel)