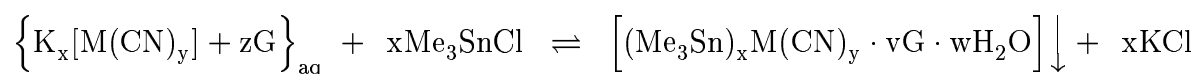


6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von *super*-Berlinerblau Koordinationspolymeren des Typs $[(\text{Me}_3\text{Sn})_x\text{M}(\text{CN})_y]$ ($x = 3, 4$; $y = 4, 6, 8$ $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Mo}^{\text{IV}}$ und Cu^{I}) als Wirtsgitter mit $\text{M}-\text{CN} \rightarrow \text{Sn} \leftarrow \text{NC}-\text{M}$ -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:

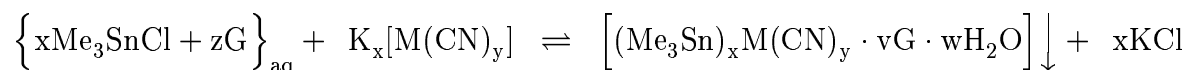
1. Weg:

Cyanometallat und Gast wurden vorgelegt; Fällung erfolgte mittels Trimethylzinnchlorid



2. Weg:

Trimethylzinnchlorid und Gast wurden vorgelegt; Fällung erfolgte mittels Cyanometallat



3. Weg (erstmal systematisch eingesetzte „wässrige Gas-Diffusions-Methode“):

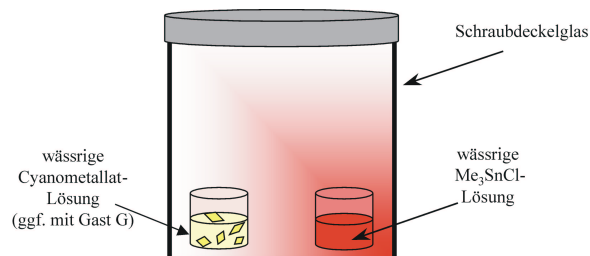


Abb. 6.1: Wässrigen Gas-Diffusions-Methode

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 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ darzustellen, sondern es gelang damit auch die Synthese vieler Wirt-Gast-Systeme (bezüglich der Gäste siehe Tabelle 6.1) wie $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{G}]$, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4 \cdot \text{L}]$ ($\text{L} = \text{O}$ und R), $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}]$, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.8\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot 0.2\text{M}]$, $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot \text{F}]^- [\text{HNC}_5\text{H}_4\text{SSnMe}_3]^+\}$, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{2}\text{G}]$, $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6]^- \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Q} \cdot \text{K}]^+\}$ und $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6]^- [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} 2[\text{B} + 2\text{H}]^{2+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$. 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. Damit ist der Weg für eine systematische Reihenuntersuchung frei. In Tabelle 6.1 sind

Tab. 6.1: Aufstellung und Synthesergebnisse 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 identifizierendes Produktgemisch oder nur das homoleptische Ausgangspolymer erhalten
- + : erfolgreiche Umsetzung – charakterisierbares *super*-Berlinerblau-Derivat erhalten
- * : Produkt erhalten – aber es ist kein *super*-Berlinerblau-Derivat

zur Bildung eines besonderen Strukturmotivs, bestehend aus rautenförmigen $\{\text{Cu}_2^{\text{I}}(\mu\text{-CN})_2\}$ -Einheiten mit einer ungewöhnlichen Cyanid-Brücke, kommen (vgl. Abb. 6.2).

Die homoleptischen Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 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 Synthesbedingungen) zu geben. Hier bietet wohl die wässrige Gas-Diffusions-Methode das Mittel der Wahl für weitere erfolgreiche Forschung in dieser Richtung.

die in dieser Arbeit umgesetzten Gäste aufgeführt. In zwei Fällen wurden Verbindungen erhalten ($[\text{Cu}(\text{CN}) \cdot \text{S}]$ und $[\text{Cu}(\text{CN}) \cdot \text{G}]$), 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

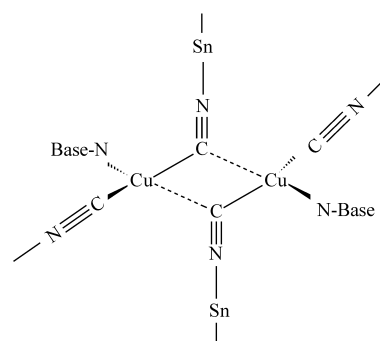


Abb. 6.2: $\{\text{Cu}_2^{\text{I}}(\mu\text{-CN})_2\}$ -Raute