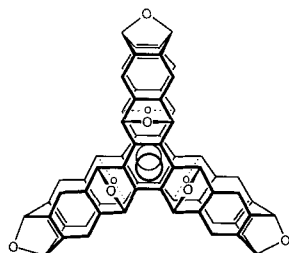


Benzol", hier in Form des Trisdienophils **4** zum Aufbau eines molekularen Käfigs durch repetitive Diels-Alder-Reaktion benutzt, erinnert konzeptionell an den Übergang von [18]Krone-6 (C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017) zum [2.2.2]-Cryptand (B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2885, 2889), wobei zwei einander diagonal gegenüberliegende zweiwertige Sauerstoffatome durch dreiwertige Stickstoffatome ersetzt wurden, welche (in beiden Fällen) über $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ -Brücken verknüpft waren. Man beachte, daß Naphthalin potentiell „tetraivalent“ ist.

- [5] F. H. Kohnke, G. Stagno d'Alcontres, J. F. Stoddart, *Abstr. 13th Int. Symp. Macrocyclic Chem.*, Hamburg, 4.–8. September 1988, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 1988, S. 244.
- [6] Der Trivialname *Trinacren* für **6** geht auf den alten Namen für Sizilien, nämlich *Trinacrien*, zurück, was nach einer alten Legende von der Dreiecksform der Insel herrührt. Als ob man diese Form noch unterstreichen wollte, war das Wappen von Trinacrien (A. Colocci, *La Trinacria o Trichetria*, Catania, Italien 1908) die Trichettrie, d. h. das Haupt (der Medusa) mit drei Beinen.



Trinacren **6**



Trichetria

- [7] Das Trisdienophil wurde bisher (M. B. Springer, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3831) nur als Mischung des all-*syn*- (**4**) und *anti*-Isomeren (**4a**) in geringer Ausbeute ausgehend von 3,6-Dibromanthranilsäure erhalten.
- [8] Die regioselektive Synthese einer ganzen Reihe von Pyrrolderivaten (G. Ksander, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehman, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1115; A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5) wurde bemerkenswert leicht ausgehend von Substraten wie 2-Amino-2-propennitril bewerkstelligt, ohne daß dazu Reagenskontrolle nötig war. Es gibt daher inhärent einfache Synthesen für komplexe Strukturen. Weil die Synthesen von **3** und **6** auf hohe Diastereoselektivitäten in aufeinanderfolgenden Diels-Alder-Reaktionen beruhen, die von den Strukturen von Substrat und möglicherweise Produkt bestimmt werden, haben wir diese Art der Synthese *nicht-natürlicher Produkte* als *strukturgerecht* bezeichnet: P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [9] Die bicyclische Struktur der Diene und Dienophile **1**, **2** und **4** ist ein notwendiger Bestandteil des Designs, nicht jedoch die Sauerstoffatome, die durch Schwefelatome oder durch Gruppen, wie etwa CH_3 oder NR , ersetzt werden könnten, ohne daß notwendigerweise die gewünschten Diastereoselektivitäten in den [4 + 2]-Cycloadditionen leiden müßten.
- [10] Im Prinzip gibt es keinen Grund, den Begriff *strukturgerechte Synthese* auf organische Verbindungen zu beschränken. Die Existenz von Tonen und Zeolithen legt Zeugnis ab von der spontanen Ordnung anorganischer Substrate. Ohne Zweifel gibt es auch viele neue anorganisch-organische Verbindungen, in denen organische Substrate mit anorganischen in hochgeordneter Weise reagiert haben: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095.
- [11] Obschon Hexabrombenzol formal ein Trisarin-Äquivalent ist, bilden sich die Trisaddukte **4** und **4a** nur in den sehr niedrigen Ausbeuten von 0.6 bzw. 1.8% bei einer stufenweisen Zugabe der Reagentien (Schema 3). Wir glauben, daß bei der Zugabe von 1.1 Äquivalenten, gefolgt von 2.2 Äquivalenten $nBuLi$ ein Monoaddukt entsteht, und daß sich eine kleine Menge eines 1,3-Bisarin bildet nach der Lithiierung von *para*-Bromatomen und Eliminierung von Lithiumbromid. Gibt man nur 2.2 Äquivalente $nBuLi$ in einem Schritt zu, dann entsteht als Hauptprodukt 9,10-Dibrom-1,4:5,8-diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen – dessen *anti*-Isomer durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Mehrfach-Lithiierung von Polyhalogenarenen zu Bisarinen wurde intensiv untersucht: H. Hart, G. C. Nwokogu, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5721; G. C. Nwokogu, H. Hart, *ibid.* 24 (1983) 5725; H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, A. Teuerstein, B. Zlotogorski, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6649; H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, *Tetrahedron* 43 (1987) 5203. Zur Zeit beschäftigen wir uns mit der Verwendung von Hexahalogenbenzolen mit verschiede-

nen Halogenatomen, um mögliche Unterschiede in der Reaktivität gegenüber der Lithiierung auszunutzen und damit hochdiastereoselektiv Trisarine zu erzeugen. Eine effiziente Synthese des Trisdienophils **4** ist die grundlegende Voraussetzung um größere Mengen des Trinacrens **6** zu erhalten.

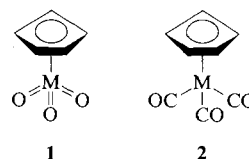
- [12] Statistisch bildet sich das *anti*-Isomer **4a** dreimal häufiger als das all-*syn*-Isomer **4**.
- [13] Nach P. G. Gassman, I. Gennick, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6864.
- [14] Cycloadditionen der ersten Dien-Einheit von **4** verlaufen gewöhnlich viel schneller (> 100 mal) als solche der zweiten Dien-Einheit: Y. Bessière, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 232.
- [15] Die Tatsache, daß die Brückenkopf-Methinprotonen im Hexahydrotriphenylentrisendioxid als Singulett erscheinen, beweist die *endo*-Konfiguration der Methin-Wasserstoffatome an den Stellen der Ringverknüpfung: C. Mahaim, P. A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1149.
- [16] N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [17] J. F. Stoddart, *Nature* 334 (1988) 10.

Theoretische Betrachtungen über die Stabilität der Trioxo(η^5 -cyclopentadienyl)-Verbindungen der Übergangsmetalle Mangan, Technetium und Rhenium**

Von Thomas Szyperski* und Peter Schwerdtfeger*

Der im Jahre 1984 erstmals hergestellte Halbsandwichkomplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) $Cp^*ReO_3^{(1)}$ ist inzwischen eine wichtige Schlüsselverbindung in der Synthese von Oxoalkyl- und Oxoarylrhenium-Verbindungen geworden^[2]. Die homologen Trioxomangan- und -technetium-Verbindungen sowie die Monoxo-Verbindungen der Elemente der Scandium- und die Dioxo-Verbindungen der Elemente der Vanadium-Gruppe wurden bisher nicht isoliert. Die Ergebnisse der von uns durchgeführten quantenchemischen ab-initio-SCF-Rechnungen legen die Vermutung nahe, daß die entsprechende Technetium(VII)-Verbindung Cp^*TcO_3 thermodynamisch stabil ist, nicht jedoch die analoge Mangan-Verbindung. Rechnungen an den Fragmentradikalen MO_3 ($M = Tc, Re$) ergaben eine isolobale Zuordnung zu dem CH_3 -Radikal. Dies macht es wahrscheinlich, daß Verbindungen der Form $RTcO_3$ und $RReO_3$ ($R =$ organischer oder anorganischer Rest) hergestellt werden können.

Um die Stabilität der Trioxo-Verbindungen zu studieren, wurden Hartree-Fock(HF)-Rechnungen an den Fragmenten MO_3^+ , MO_3 ($M = Mn, Tc, Re$), C_5H_5 (Cp) und $C_5(CH_3)_5$ (Cp^*) sowie an den Molekülen $CpMO_3$ **1** durchgeführt. Da die analogen Halbsandwichkomplexe $CpM(CO)_3$ **2** für alle drei Metalle gut charakterisiert sind^[4], haben wir



*] Dr. P. Schwerdtfeger

Department of Chemistry and the Center of Information Science
University of Auckland
Private Bag, Auckland (Neuseeland)

Dipl.-Chem. T. Szyperski
Institut für Molekularbiologie und Biophysik
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich (Schweiz)

**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Studienstiftung des Deutschen Volkes gefördert. Wir bedanken uns bei Prof. Manfred L. Ziegler (Heidelberg) für wertvolle Hinweise über Trioxotechnetium-Verbindungen, bei Prof. W. A. Herrmann (München), der unser Interesse für dieses Arbeitsgebiet weckte, und bei Michael Dolg (Stuttgart) für die Bereitstellung der Pseudopotentialparameter.

für Vergleichszwecke auch Rechnungen an den Fragmenten $M(\text{CO})_3^\oplus$ und $M(\text{CO})_3$ durchgeführt. Dabei wurden Energie-adjustierte relativistische Pseudopotentiale (ARPP) unter der Annahme relativ kleiner Metallatomrümpfe verwendet^[5, 6]. Die Qualität der Pseudopotential-Approximation wurde an den Permetallaten MO_4^\ominus getestet^[6]. All-Elektronen-HF-Rechnungen an den Oxomangan-Verbindungen MnO_4^\ominus , MnO_3^\oplus und MnO_3 lieferten die gleichen Resultate wie die ARPP-Rechnungen. Für MnO_3^\ominus zum Beispiel wurde mit beiden Methoden eine Bindungslänge $r(\text{Mn}-\text{O})$ von 155 pm erhalten. Die Rechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Programmsystems GAUSSIAN86 durchgeführt^[7]; die Strukturdaten für die Rhenium-Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen entnommen^[2, 4] und die Bindungslängen und -winkel der noch unbekannten Mangan- und Technetium-Verbindungen aus den experimentellen Daten der Moleküle MO_4^\ominus ^[8], $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ^[4] und Cp^*ReO_3 ^[3] abgeschätzt; es wurden relativ große Basissätze mit diffusen und mit Polarisationsfunktionen verwendet. Als Beispiel seien die Basissätze für die Fragmente aufgeführt: 6-311 + G* für O, ein Valenzbasissatz (10s/5p/5d)/[8s/2p/4d] für Mn, Tc und Re, 31G für H und 6-31 + G für C in C_5H_5 . Die Basissätze wurden für die Rechnungen an den CpMO_3 -Verbindungen leicht reduziert^[6].

Die Molekülorbital(MO)-Wechselwirkungen in Komplexen CpML_3 werden normalerweise anhand der ionischen Fragmente ML_3^\oplus (L = CO, O etc.) und Cp^\ominus diskutiert (siehe beispielsweise *Burdett et al.*^[9] oder *Lichtenberger und Fenske*^[10]). Die von uns berechneten vertikalen HF-Ionisierungsenergien der neutralen Fragmente $M(\text{CO})_3$ und MO_3 sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Elektronenaffinität des

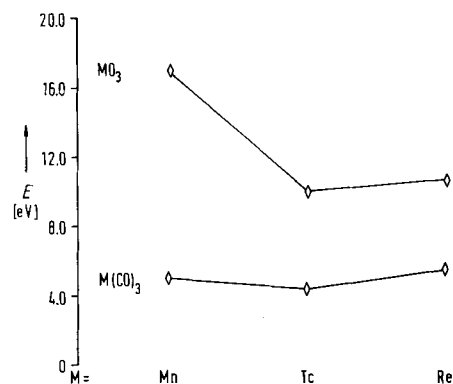
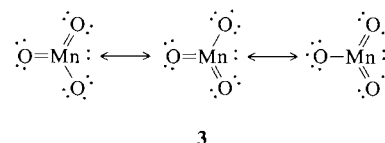


Abb. 1. Vertikale Ionisierungsenergien für die Fragmente MO_3 und $\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Mn, Tc, Re).

Cp -Ringes ist, verglichen mit den verhältnismäßig großen $M(\text{CO})_3$ - und MO_3 -Ionisierungspotentialen, relativ gering (0,47 eV, HF-Rechnung, 6-31 + G*^[6, 7]). Dies läßt eine nahezu kovalente Cp-M -Bindung in **1** vermuten, die besser anhand der neutralen Radikale $M(\text{CO})_3$, MO_3 und Cp diskutiert werden sollte. Dies wird auch durch eine Populationsanalyse nach *Mulliken* für die Verbindungen **1** gestützt, die sehr kleine Fragmentladungen ergab, z. B. +0,05 für ReO_3 in CpReO_3 .

Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Ionisierungsenergie von MnO_3 deutlich höher als die der anderen Fragmente. Eine Analyse der Fragment-MO-Schemata für $M(\text{CO})_3$ (M = Mn, Tc, Re) und MO_3 (M = Tc, Re) ergab als Grundzustandssymmetrie $^2\text{A}_1$ (C_{3v}), hervorgerufen durch ein einfach besetztes HOMO mit a_1 -Symmetrie, das nahezu ausschließlich aus Metall-s-, -p_z- und -d_z-Orbitalen besteht (C_3 -

Achse in z-Richtung). In Einklang mit diesem Resultat erhielten wir für die positiv geladenen Fragmente $M(\text{CO})_3^\oplus$ (M = Mn, Tc, Re) und MO_3^\oplus (M = Tc, Re) jeweils ein LUMO mit a_1 -Symmetrie. Im Gegensatz dazu resultierte für MnO_3 ein $^2\text{A}_2$ -Grundzustand mit einfach besetztem, a_2 -symmetrischem HOMO, das aus Sauerstofforbitalen orthogonal zur z-Richtung besteht. Die Resonanzstrukturen **3** sollen dies vereinfacht darstellen. Das Ausmaß der Überlappung zwischen diesem a_2 -Orbital (MnO_3 ; C_{3v}) und dem a_2' -Orbital von Cp (D_{5h}) ist somit als sehr gering einzu-



schätzen. Wir glauben, daß die $\text{a}_1(\text{MO}_3)\text{-a}_2'(\text{Cp})$ -Wechselwirkung, die – anders als bei M = Mn – für M = Tc und Re möglich ist, fundamental für die Stabilität der Verbindungen **1** ist. Um die Fragment-Cp-Wechselwirkungen genauer zu untersuchen, wurden HF-Rechnungen für die Verbindungen **1** (M = Mn, Tc, Re) in C_v -Symmetrie durchgeführt, und der Abstand vom Metallatom zur Ebene des Cyclopentadienylringes wurde optimiert.

Das MO-Schema der Rhenium-Verbindung **1** ist in Abbildung 2 dargestellt. Nur wenige Molekülorbitale zeigen starke Abweichungen von denen der Fragmente. Somit kann die Stabilität der M-Cp-Bindung fast ausschließlich durch die beiden Orbital-Wechselwirkungen $3\text{a}_1(\text{ReO}_3) + \text{a}_2'(\text{Cp})$ (σ -Typ) und $4\text{e}(\text{ReO}_3) + \text{e}_1'(\text{Cp})$ (π -Typ) beschrieben werden. Die $3\text{e}(\text{ReO}_3) + \text{e}_2'(\text{Cp})$ -Wechselwirkung ist vom δ -Bindungstyp und daher viel geringer als die σ -Typ- und die π -Typ-Wechselwirkung. *Lichtenberger und Fenske* haben gezeigt, daß die Überlappung der Orbitale $3\text{a}_1(\text{Re}(\text{CO})_3^\oplus) + \text{a}_2'(\text{Cp}^\ominus)$ gering ist^[10]. Die Wechselwirkung $3\text{a}_1 + \text{a}_2'$ führt zu einer Stabilisierung von $\text{a}_2'(\text{Cp})$ um ϵ_1 0,17 Hartree, dagegen wird das $\text{e}_1'(\text{Cp})$ -Orbital durch die Wechselwirkung $4\text{e} + \text{e}_1'$ nur um ϵ_2 0,05 Hartree stabilisiert. Die Linearkombination $3\text{a}_1 + \text{a}_2'$ beschreibt daher im wesentlichen die Cp- ReO_3 -Bindung. Dies trifft auf die Cp- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Bindung nicht zu; in ihr tragen die energetisch höher liegenden 5e-Orbitale ebenfalls zur M-Cp-Bindung bei. Dies ist im Einklang mit der signifikanten Re-C(Cp)-Bindungsverlängerung in der Trioxo- (241 pm) verglichen mit der Tricarbonyl-Verbindung (228 pm)^[13]. Der Grund für die schwache ($4\text{e} + \text{e}_1'$)-Wechselwirkung in **1** ist wahrscheinlich in dem unerwartet hohen Metall-d-Charakter der 4e-LUMOs von ReO_3 (verglichen mit denen von $\text{Re}(\text{CO})_3$, die fast ausschließlich Metall-p-Orbitale sind) zu suchen, der die M-Cp-Überlappung reduziert.

Um die relativen Stabilitäten der CpMO_3 -Verbindungen zu erhalten, wurden die Dissoziationsenergien D_M für die Reaktion (a) am optimierten M-Cp-Abstand r_M berechnet:



$D_{\text{Re}} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$, $r_{\text{Re}} = 220 \text{ pm}$ (exp.: Cp^*ReO_3 209 pm^[13]); $D_{\text{Tc}} = 68 \text{ kJ mol}^{-1}$, $r_{\text{Tc}} = 214 \text{ pm}$ (Relaxationen in den Fragmentgeometrien wurden vernachlässigt^[11]). Nach der Cp- MO_3 -Bindungsoptimierung ergaben sich positive Kraftkonstanten für M = Re (287,3 Nm^{-1}) und M = Tc (307,4 Nm^{-1}), dagegen wurde für M = Mn eine Cp- MO_3 -Abstoßung berechnet [$\partial E/\partial r$ (für $r = 200 \text{ pm}$) = $-1,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm}^{-1}$]. Da die e_1' - und a_2' -Orbitale des

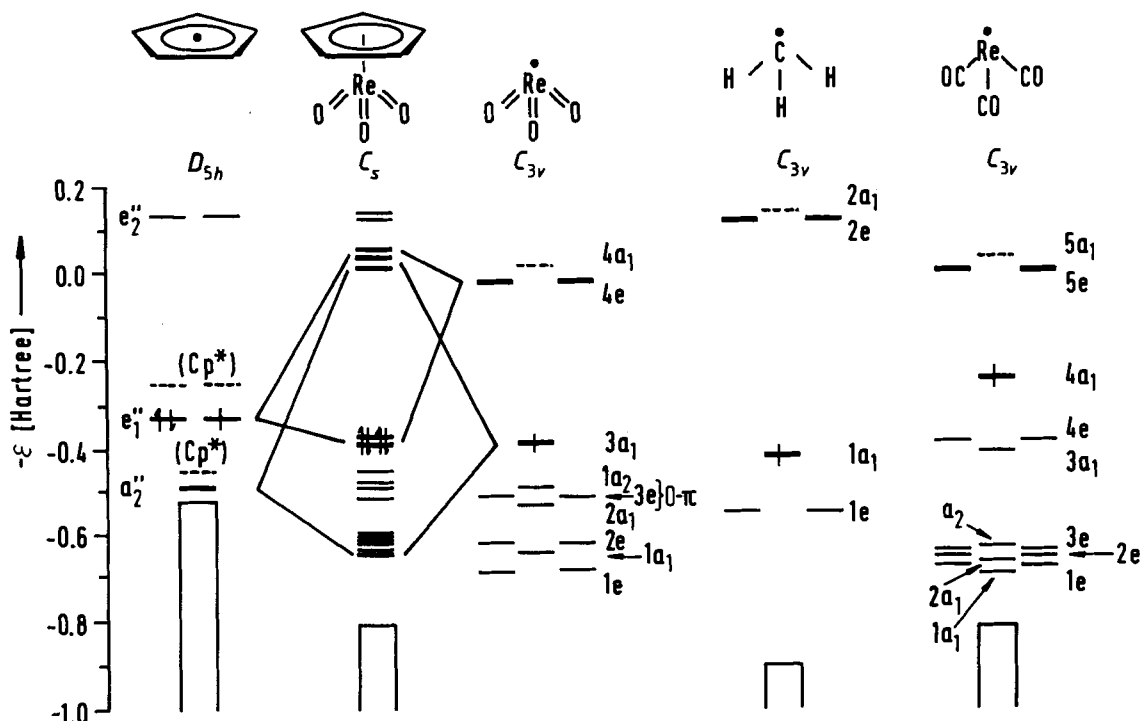


Abb. 2. MO-Schemata für CpReO₃ und für die Fragmente Cp, Cp*, ReO₃, CH₃ und Re(CO)₃. Energetisch tiefliegende Orbitale (Rumpforbitale) sind durch rechteckige Kästen repräsentiert. Energetisch höher liegende Rumpforbitale des Cp-Ringes in CpReCO₃ wurden zwecks besserer Übersicht weggelassen. Die Elektronen in den unter dem HOMO liegenden, besetzten Orbitalen sind nicht eingezeichnet.

Cp*-Ringes energetisch höher als die des Cp-Ringes liegen, verringern sich die Energiedifferenzen der wechselwirkenden Orbitale (Abb. 2). Daraus sollte eine höhere thermodynamische Stabilität für Cp*MO₃ (M = Tc, Re) folgen.

Die Reihenfolge der Orbitale [$\epsilon_1(\text{Cp}) > 1a_2(\text{CReO}_3) > 3e(\text{ReO}_3)] > 2a_1(\text{ReO}_3)$; lokale Symmetrie der Fragmente) stimmt mit der überein, die aus dem kürzlich publizierten^[1] Photoelektronenspektrum von Cp*ReO₃ abgeleitet werden kann. Nehmen wir an, daß die Stabilisierung des $e_1'(\text{Cp}^*)$ -Orbitals durch das $4e(\text{ReO}_3)$ -LUMO gleich der für CpReO₃ berechnet ist, so erhalten wir ein Koopmans-Ionisierungspotential von 8.1 eV (exp. 8.5 eV). Vergleichbare Stabilisierungsenergien ($\epsilon_1 = 0.16$, $\epsilon_2 = 0.04$ Hartree) und ein analoges MO-Schema wurden für CpTcO₃ erhalten.

Es wurde bereits gezeigt, daß Re(CO)₃ (d⁷-ML₃) isolobal zu CH₂²⁺ ist^[9]. Aufgrund unserer Rechnungen schlagen wir vor, daß ReO₃ und TcO₃ isolobal zu CH₂²⁺ und CH₃ sind, d.h. daß Vergleiche von Cp*ReO₃ mit Cp*CH₂²⁺^[13] und von CH₃ReO₃^[14] mit CH₃CH₃ möglich sind. Abbildung 2 zeigt eindeutig, daß Zahl, Symmetrieeigenschaften und Energien der Grenzorbitale des CH₃- und des ReO₃-Radikals tatsächlich ähnlich sind. Beispielsweise liegen die a_1 -HOMOs in M(CO)₃ ($\epsilon \approx 0.2$ Hartree) energetisch viel höher als die a_1 -HOMOs in MO₃ (0.37 Hartree für TcO₃ und 0.39 Hartree für ReO₃), die daher eher mit dem a_1 -HOMO des CH₃-Radikals in C_{3v}-Symmetrie ($\epsilon = 0.43$ Hartree) vergleichbar sind. Außerdem weist das ReO₃-Fragment im Gegensatz zu Re(CO)₃ keine energetisch hochliegenden Metall-d-Orbitale auf. MnO₃ dagegen ist nicht isolobal zu CH₃. Die Verbindung CH₃MnO₃ ist auch nicht bekannt und dürfte nach unseren Berechnungen nicht stabil sein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Cp*TcO₃ stabil und isolierbar sein sollte, falls eine geeignete Synthese gefunden werden kann^[15]. Cp*MnO₃ dagegen ist wahrscheinlich aus den genannten Gründen nicht stabil. Ebenfalls aufgrund der Isolobal-Analogie nehmen wir an, daß die zweikernigen

Verbindungen (CO)₅M'-M''O₃ (M' = Mn, Tc, Re; M'' = Tc, Re) stabil sein sollten.

Eingegangen am 3. April 1989 [Z 3266]

CAS-Registry-Nummern:

1 (M = Mn), 122093-41-8; 1 (M = Tc), 122093-42-9; 1 (M = Re), 122093-43-0.

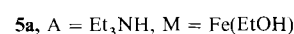
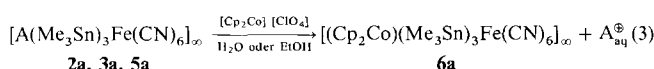
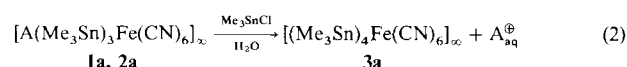
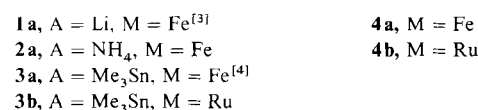
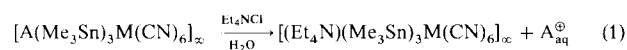
- [1] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [2] a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 339; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; c) W. A. Herrmann, M. Floel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *ibid.* 355 (1988) 297.
- [3] a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Floel, J. Kulpe, U. Kusthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297.
- [4] J. Buckingham, J. Macintyre: *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman & Hall, London 1984.
- [5] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866.
- [6] P. Schwerdtfeger, T. Szyperski, M. Dolg, U. Häussermann, unveröffentlicht.
- [7] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople: GAUSSIAN 86, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, USA 1984; erweitert für lokale und nichtlokale Pseudopotentiale von P. Schwerdtfeger unter Benutzung des Programms PSE-POT (M. Kolar, *Comp. Phys. Commun.* 23 (1981) 275) für die nichtlokalen Pseudopotentiale.
- [8] a) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 503; b) C. J. Lock, G. Turner, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 1764; c) G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420 (1976) 40.
- [9] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985; b) J. K. Burdett: *Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, Wiley, New York 1980.
- [10] D. L. Lichtenberger, R. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 50.
- [11] Vernünftige Dissoziationsenergien werden nur bei Einbeziehung der Elektronenkorrelation (CI oder MP) und einer Geometrieoptimierung erhalten, da HF-Rechnungen im allgemeinen zu niedrige Dissoziationsenergien liefern [12]. Für größere Moleküle ist dies jedoch nicht praktikabel, da beispielsweise schon eine HF-Rechnung für CpMnO₃ mit unserem Basisatz (276 primitive Gauß-Funktionen kontrahiert zu 139 Basisfunktionen) 45 Millionen Zweielektronenintegrale umfaßt und ca. 3 Stunden CPU-Rechenzeit für einen Punkt der Energiehyperfläche an einem IBM-3081-

- [12] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [13] a) H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 413; b) H. Carnard, C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 229.
- [14] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2318.
- [15] Ergänzung vom 8. Mai 1989: Prof. Manfred L. Ziegler (Heidelberg) hat uns nach Einreichen dieser Arbeit freundlicherweise über die kürzlich erfolgreich durchgeführte Oxidation von $\text{Cp}^*\text{Te}(\text{CO})_3$ mit H_2O_2 informiert, die allerdings zu einer polymeren Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Te}_2\text{O}_3]_n$ geführt hat. Aus der Röntgenstrukturanalyse folgen im Prinzip Cp^*TeO_3 -Einheiten, jedoch verbrücken die drei O-Atome jeweils zwei Te-Atome [16]. Dies ändert aber nichts an unseren Überlegungen bezüglich der Isobal-Analogie und den Stabilitätseigenschaften der RTeO_3 -Verbindungen.
- [16] B. Kanellakopulos, B. Nuber, K. Raptis, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1055.

Effiziente Ionenaustauscher und Rezeptoren für organische und metallorganische Kationen**

Von *Stefan Eller, Peter Brandt, Abdul K. Brimah, Peter Schwarz und R. Dieter Fischer**

Seit langem ist bekannt, daß polymere Metallcyanide auch Ionenaustauscher sind^[1]. Während sich bisherige Beobachtungen überwiegend auf den Austausch von H^+ - und Alkalimetall-Kationen beziehen, ermöglichen die jetzt von uns näher untersuchten Sn^{IV} -organischen Koordinationspolymere $[A(Me_3Sn)_3M^{II}(CN)_6]_{\infty} \cong [AM^II(\mu-CN \cdot Me_3Sn \cdot NC)_3]_x$ mit $M = Fe^{[2]}$ und Ru bevorzugt den Austausch organischer und metallorganischer Kationen A^+ . Die Gleichungen (1)–(3) geben einige repräsentative, jeweils *quantitativ* ablaufende Ionenaustauschreaktionen (Route A) wieder.



Der bei Raumtemperatur schon nach wenigen Stunden vollständige Ablauf dieser heterogenen Reaktionen^[5] dürfte mehr auf die ausgeprägte Lipophilie der von CH₃-Gruppen ausgekleideten Hohlräume des polymeren Wirtgitters^[2] als auf die mitunter erheblich differierenden Hydratationsenthalpien konkurrierender Kationenpaare (z. B. von Li⁺/Cs⁺, vgl. Tabelle 1) zurückzuführen sein. Mit R₄N⁺ ≠ Et₄N⁺ und A⁺ = Me₃Sn⁺ entstehen aus **3** [Gl. (1)] allerdings durchweg Produkte der allgemeinen Zusammensetzung [(R₄N)_x(Me₃Sn)_{4-x}M(CN)₆]_∞ (0 < x < 1), während z. B. **1a**, **2a** und **3a** mit K⁺- oder Cs⁺-Salzen überhaupt

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. S. Eller, Dipl.-Chem. P. Brandt, Dipl.-Chem. A. K. Brimah, P. Schwarz
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

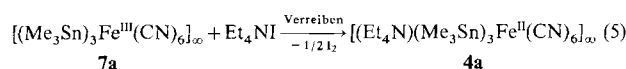
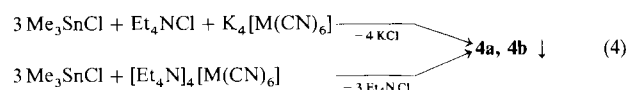
Tabelle 1. Aus elementaranalytischen (C, H, N, M, Sn) Ergebnissen abgeleiteter Anteil x des jeweils eingelagerten Kations A^{\oplus} .

A [⊕]	Route A [a]	Route B [b]		Route C [c]
Li [⊕]	—			1.0
Na [⊕]				1.0
Cs [⊕]	0	0		< 0.25
NH ₄ [⊕]	0.5			
Me ₄ N [⊕]	0.7	0.3	0.8	1.0 [d]
Et ₄ N [⊕]	1.0	1.0	1.0	1.0
nPr ₄ N [⊕]	0.9	0.7	0.9	0.4
nBu ₄ N [⊕]	0.5	0.5	0.5	0.2

[a] Edukt: **1a**; Produkt: $[A_xLi_{1-x}(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]_n$; Standardbedingungen: siehe [5]. [b] Vgl. Gl. (4); Produkt: $[A_x(Me_3Sn)_{4-x}Fe(CN)_6]_n$; links: $(Me_3SnCl)/(R_4NCl)$ 1:1; rechts: $(Me_3SnCl)/(R_4NCl)$ 1:2. [c] Produkt: $[A_x(Me_3Sn)_3Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_n$. [d] Anhand relativer IR-Intensitäten abgeschätzt (v-CN).

keinen Ionenaustausch zeigen. Für die Affinität zum polymeren Wirtssystem folgt so die ungefähre Abstufung: K^{\oplus} , $\text{Cs}^{\oplus} < \text{Li}^{\oplus}$, $\text{NH}_4^{\oplus} < \text{NR}_4^{\oplus}$, $\text{Me}_3\text{Sn}^{\oplus} < \text{Et}_3\text{NH}^{\oplus} < \text{Cp}_2\text{Co}^{\oplus}$, $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ (vgl. Tabelle 1).

Die wohl topochemisch begünstigten Wirt-Gast-Systeme **4** mit R = Et sowie **5a** lassen sich gemäß Gleichung (4) auch durch einfache Fällungsreaktion in H₂O^[6] (Route B) und, mit M = Fe, wie das schon beschriebene^[2] Wirt-Gast-System [(Cp₂Fe)(Me₃Sn)₃Fe(CN)₆]_∞ über die tribochemische Redoxreaktion (5) (Route C) darstellen^[7].



Die Wege A–C führen zu den gleichen Produkten (4), deren deckungsgleiche Röntgenpulverdiagramme ein kubisches „Super-Berlinerblau“-Wirtgitter^[8] ausschließen. Mit R_4N^\oplus ($R \neq Et$) entstehen auch nach Route B wieder Fällungsprodukte des komplexen Typs $[(R_4N)_x(Me_3Sn)_{4-x}-M(CN)_6]_\infty$, mit $M^\oplus = Li^\oplus - Cs^\oplus$ und NH_4^\oplus hingegen nur die Verbindungen 3 (vgl. Tabelle 1). Route C [Gl. (5)] dient, entsprechend abgewandelt^[13], zur Darstellung von **1a**^[3] und **2a**^[7]. Die tribochemische Umsetzung von R_4NI ($R \neq H, Me, Et$) und MI ($M \neq Li, Na$) mit **7a** gelingt nicht mehr vollständig (Tabelle 1). Das in den Wirt-Gast-Systemen **1a**–**6a** vorliegende anionische Wirtgitter bildet ein seltenes Beispiel für einen effizienten Et_4N^\oplus -Rezeptor: Während molekulare anionische Rezeptoren generell nur sehr schwache Komplexe mit Tetraalkylammonium-Ionen bilden^[9], erscheinen die gleichfalls polymeren, bei der Gelsynthese von Zeolithen^[10] (nach anschließendem Na^\oplus/R_4N^\oplus -Ionenaustausch) entstehenden R_4N^\oplus /Zeolith-Kationenintercalate^[11] mit **4** vergleichbar. Die Einlagerung von Metallocen-Kationen Cp_2M^\oplus ($M = Co, Fe$) durch Ionenaustausch in Zeolithe ist erst kürzlich beschrieben worden^[12].

Im Gegensatz zu den bislang erhaltenen Koordinationspolymeren des allgemeinen Typs $[(R_3Sn)_m M(CN)_n]_{\infty} \cong [M(\mu-CN \cdot R_3Sn \cdot NC)_{n/2}]_{\infty}$ ^[14] mit jeweils $m = n/2$ gilt für **3**: $m = n/2 + 1$, so daß hier nicht alle vier Me_3Sn -Gruppen in äquivalente, trigonal-bipyramidal (tbp) konfigurierte $Me_3Sn(NCM \cdots)_2$ -Brücken eingebaut sein können. Die angesichts des leichten Ionenaustausches [Gl. (1)–(3)] naheliegende Annahme jeweils eines (pro M-Atom) koordinativ extrem schwach im Gitter verankerten und daher ungewöhnlich beweglichen Me_3Sn^{\oplus} -Ions zeigt sich allerdings weder in den Schwingungsspektren von **3**^[15] noch im ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum^[16] von **3a**. Dagegen enthalten die CP-MAS-¹¹⁹Sn-NMR-Spektren^[17] von **3a** und **3b** deutlich zwei weit auseinanderliegende ($\Delta\delta > 100$) Signale.