

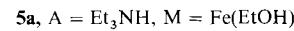
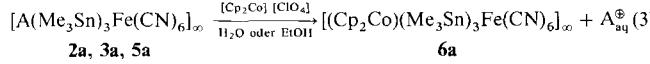
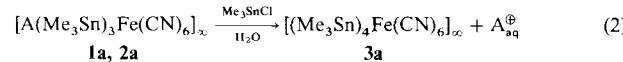
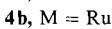
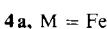
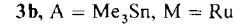
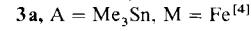
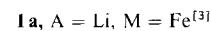
Computer benötigt. Die Unterschiede in den elektronischen Strukturen der Moleküle CpMnO_3 und CpMO_3 ($M = \text{Tc}, \text{Re}$) sind aber auf dem HF-Niveau so groß, daß wir davon ausgehen, daß weder die Elektronenkorrelation noch eine Geometrierelaxation etwas an den relativen Stabilitäten der Verbindungen ändert.

- [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. Hoogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 413; b) H. Carnardi, C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hoogeveen, 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 $\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_3$ mit H_2O_2 informiert, die allerdings zu einer polymeren Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Tc}_2\text{O}_3]_n$ geführt hat. Aus der Röntgenstrukturanalyse folgen im Prinzip Cp^*TcO_3 -Einheiten, jedoch verbrücken die drei O-Atome jeweils zwei Tc-Atome [16]. Dies ändert aber nichts an unseren Überlegungen bezüglich der Isobal-Analogie und den Stabilitäts-eigenschaften der RTcO_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^\oplus - und Alkalimetall-Kationen beziehen, ermöglichen die jetzt von uns näher untersuchten Sn^{IV} -organischen Koordinationspolymere $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty \cong [\text{AM}^{\text{II}}(\mu\text{-CN} \cdot \text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{NC})_3]_\infty$ mit $\text{M} = \text{Fe}^{[2]}$ und Ru bevorzugt den Austausch organischer und metallorganischer Kationen A^\oplus . 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 CH_3 -Gruppen ausgekleideten Hohlräume des polymeren Wirtgitters^[2] als auf die mitunter erheblich differierenden Hydratationsenthalpien konkurrierender Kationenpaare (z. B. von $\text{Li}^\oplus/\text{Cs}^\oplus$, vgl. Tabelle 1) zurückzuführen sein. Mit $\text{R}_4\text{N}^\oplus \neq \text{Et}_4\text{N}^\oplus$ und $\text{A}^\oplus = \text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ entstehen aus **3** [Gl. (1)] allerdings durchweg Produkte der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{R}_4\text{N})_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ ($0 < x < 1$), während z. B. **1a**, **2a** und **3a** mit K^\oplus - oder Cs^\oplus -Salzen überhaupt

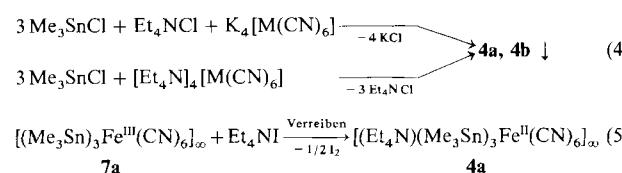
Tabelle 1. Aus elementaranalytischen (C, H, N, M, Sn) Ergebnissen abgeleiter Anteil x des jeweils eingelagerten Kations A^\oplus .

A^\oplus	Route A [a]	Route B [b]	Route C [c]
Li^\oplus	—		1.0
Na^\oplus			1.0
Cs^\oplus	0	0	< 0.25
NH_4^\oplus	0.5		
$\text{Me}_3\text{N}^\oplus$	0.7	0.3 0.8	1.0 [d]
$\text{Et}_4\text{N}^\oplus$	1.0	1.0 1.0	1.0
$n\text{Pr}_3\text{N}^\oplus$	0.9	0.7 0.9	0.4
$n\text{Bu}_2\text{N}^\oplus$	0.5	0.5 0.5	0.2

[a] Edukt: **1a**; Produkt $[\text{A}_x\text{Li}_{1-x}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$; Standardbedingungen: siehe [5]. [b] Vgl. Gl. (4); Produkt: $[\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$; links: $(\text{Me}_3\text{SnCl})/(\text{R}_4\text{NCl})$ 1:1; rechts: $(\text{Me}_3\text{SnCl})/(\text{R}_4\text{NCl})$ 1:2. [c] Produkt: $[\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty$. [d] Anhand relativer IR-Intensitäten abgeschätzt ($\nu\text{-CN}$).

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

Die wohl topochemisch begünstigten Wirt-Gast-Systeme **4** mit $\text{R} = \text{Et}$ sowie **5a** lassen sich gemäß Gleichung (4) auch durch einfache Fällungsreaktion in $\text{H}_2\text{O}^{[6]}$ (Route B) und, mit $\text{M} = \text{Fe}$, wie das schon beschriebene^[2] Wirt-Gast-System $[(\text{Cp}_2\text{Fe})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ 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 $\text{R}_4\text{N}^\oplus$ ($\text{R} \neq \text{Et}$) entstehen auch nach Route B wieder Fällungsprodukte des komplexen Typs $[(\text{R}_4\text{N})_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$, mit $\text{M}^\oplus = \text{Li}^\oplus - \text{Cs}^\oplus$ 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 ($\text{R} \neq \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$) und MI ($\text{M} \neq \text{Li}, \text{Na}$) 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 $\text{Et}_4\text{N}^\oplus$ -Rezeptor: Während molekulare anionische Rezeptoren generell nur sehr schwache Komplexe mit Tetraalkylammonium-Ionen bilden^[9], erscheinen die ebenfalls polymeren, bei der Gelsynthese von Zeolithen^[10] (nach anschließendem $\text{Na}^\oplus/\text{R}_4\text{N}^\oplus$ -Ionenaustausch) entstehenden $\text{R}_4\text{N}^\oplus/\text{Zeolith}$ -Kationenintercalate^[11] mit **4** vergleichbar. Die Einlagerung von Metallocen-Kationen $\text{Cp}_2\text{M}^\oplus$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) durch Ionenaustausch in Zeolithe ist erst kürzlich beschrieben worden^[12].

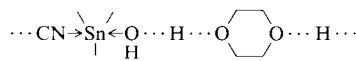
Im Gegensatz zu den bislang erhaltenen Koordinationspolymeren des allgemeinen Typs $[(\text{R}_3\text{Sn})_m\text{M}(\text{CN})_n]_\infty \cong [\text{M}(\mu\text{-CN} \cdot \text{R}_3\text{Sn} \cdot \text{NC})_{n/2}]_\infty$ ^[14] mit jeweils $m = n/2$ gilt für **3**: $m = n/2 + 1$, so daß hier nicht alle vier Me_3Sn -Gruppen in äquivalente, trigonal-bipyramidal (tbp) konfigurierte $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCM} \cdots)_2$ -Brücken eingebaut sein können. Die angesichts des leichten Ionenaustausches [Gl. (1)–(3)] nahe liegende Annahme jeweils eines (pro M-Atom) koordinativ extrem schwach im Gitter verankerten und daher ungewöhnlich beweglichen $\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ -Ions zeigt sich allerdings weder in den Schwingungsspektren von **3**^[15] noch im ^{119}Sn -Möbbauer-Spektrum^[16] von **3a**. Dagegen enthalten die CP-MAS- ^{119}Sn -NMR-Spektren^[17] von **3a** und **3b** deutlich zwei weit auseinanderliegende ($\Delta\delta > 100$) Signale.

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. S. Eller, Dipl.-Chem. P. Brandt, Dipl.-Chem. A. K. Brimah, P. Schwarz

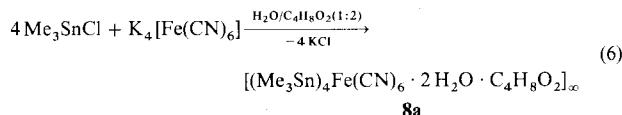
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

Dioxan inhibiert die spontane Ausfällung von **3** (Route B); das sehr langsam auskristallisierende neue Wirt-Gast-System **8a** [Gl. (6)] enthält nunmehr alle Sn-Atome in verbrückenden tbp-Einheiten^[18]. Der Einbau der in **3a** noch „freien“ $\text{Me}_3\text{Sn}^{\oplus}$ -Ionen in Kettenbausteine vom Typ



führt gegenüber **3a** zu einer drastischen Verlangsamung des $\text{Me}_3\text{Sn}^{\oplus}/\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ -Ionenaustauschs^[19].



Die hier beschriebenen Befunde eröffnen neue Möglichkeiten für die systematische Erschließung von Wirt-Gast-Komplexen mit zahlreichen metallorganischen und organischen Kationen. Besonders interessant sind derartige Festkörperverbindungen mit azentrischen Raumgruppen im Hinblick auf die Entwicklung von Materialien mit hohen nichtlinearen Effekten zweiter Ordnung (z. B. für die Frequenzverdopplung)^[20, 21].

Eingegangen am 3. April,
veränderte Fassung am 19. Juni 1989 [Z 3270]

- [1] Vgl. W. E. Prout, E. R. Russell, H. J. Groh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 473.
- [2] P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *Angew. Chem. 100* (1988) 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1521.
- [3] Vgl. P. Brandt, R. D. Fischer, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Calleja, *Angew. Chem. 101* (1989) 1275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [4] Vgl. K. Yünlü, *Dissertation*, Universität Hamburg 1983, S. 107ff.
- [5] Darstellung von **4a** und **4b** (exemplarisch für Route A): 0.5 mmol **3** (bzw. **1a**) werden in eine Lösung von 1.0 mmol Et_4NCl in 20 mL H_2O eingebracht. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur und Filtration wird der zurückbleibende farblose Feststoff dreimal mit je 10 mL H_2O gewaschen und ca. 5 h (Hochvakuum, ca. 30 °C) getrocknet. Ausbeute jeweils > 85 %. Elementaranalyse berechnet für **4a** ($\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Sn}_3\text{Fe}$): C 33.14, H 5.68, N 11.76, Fe 6.70, Sn 42.72 %; gefunden: C 33.11, H 5.56, N 11.67, Fe 6.60, Sn 42.54 %.
- [6] Darstellung von **4b** (exemplarisch für Route B): Zu einer Lösung von 0.30 g (0.70 mmol) $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ und 0.36 g (2.10 mmol) Et_4NCl in 20 mL H_2O wird unter Röhren eine Lösung von 0.42 g (2.10 mmol) Me_3SnCl in 10 mL H_2O gegeben. Der spontan ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2O gewaschen und mehrere Stunden (Hochvakuum, Raumtemperatur) getrocknet. Ausbeute: 0.56 g (0.64 mmol) ≈ 92 %. – Alternative: Zugabe einer Lösung von 84 mg (0.423 mmol) Me_3SnCl in 10 mL H_2O zu einer Lösung von 110 mg (0.141 mmol) $[\text{NEt}_4]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ in 10 mL H_2O . Ausbeute nach gleicher Aufarbeitung: 10 mg (0.132 mmol) ≈ 94 %. Elementaranalyse berechnet für **4b** ($\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Sn}_3\text{Ru}$): C 31.43, H 5.39, N 11.16, Sn 40.52 %; gefunden: C 31.25, H 5.30, N 10.89, Sn 39.14. Alternative: C 31.36, H 5.35, N 11.07, Sn 39.30 %. **4a** kann analog hergestellt werden. Zers.-Temp.: **4a**, 283 °C; **4b**, 322 °C.
- [7] Darstellung von **4a** (exemplarisch für Route C): 500 mg (0.7 mmol) orangefarbene $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ **7a** wurden 5 min innig mit 360 mg (1.40 mmol) Et_4NI verrieben. Das nach mehrfachem Auswaschen mit Methanol (bei der Darstellung von **1a** und **2a** mit Isopropylalkohol) farblose Produkt wird 1 h (Hochvakuum, Raumtemperatur) getrocknet.
- [8] Siehe hierzu: K. Yünlü, N. Höck, R. D. Fischer, *Angew. Chem. 97* (1985) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 879. Kubisch-flächenzentriert ist dagegen das Wirtgitter der Edelgaseinschlüsseverbindungen $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.046 \text{ Kr}$ und $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.128 \text{ Xe}$: M. Kämper, M. Wagner, A. Weiß, *Angew. Chem. 91* (1979) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 486.
- [9] Vgl. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. 100* (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1121; *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 351; M. Dhaenens, L. Lacombe, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1097, zit. Lit.; hinsichtlich stabilerer Wirt-Gast-Komplexe mit Monoaryltrialkylammonium-Ionen siehe: F. Vögtle, T. Merz, H. Wirth, *Angew. Chem. 97* (1985) 226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 221, zit. Lit.
- [10] Siehe B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites* 3 (1983) 282, zit. Lit.
- [11] H. von Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Acta Crystallogr. B* 43 (1987) 127, zit. Lit.

- [12] Vgl. a) G. A. Ozin, J. Godber in A. B. P. Lever (Hrsg.): *Excited States and Reactive Intermediates*, (ACS Symp. Ser. 307) Am. Chem. Soc., Washington, D.C., USA 1986, S. 212ff; b) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 359; *Adv. Mater.* 1989, 69 und dort Lit. [22] und [27].

[13] Unter weniger milden Bedingungen reagieren auch Metalloxide mit Alkalimetalliodiden zu entsprechenden Intercalaten. Vgl. D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2800; A. K. Ganguli, L. Ganapathi, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 228.

[14] Siehe R. Uson, J. Fornies, M. A. Uson, E. Lalinde, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 359 ($n = 2$, M = Ag, Au; $n = 4$, M = Pd, Pt; $n = 6$, M = Fe); Zitat [4] und [8] ($n = 4$, M = Ni; $n = 6$, M = Fe, Co); S. Eller, S. Dülzen, K. Yünlü, R. D. Fischer, unveröffentlicht ($n = 6$, M = Fe, Ru; $n = 8$, M = Mo, W).

[15] Vergleich der CN-Schwingungen von **3a**, **4a** und **6a**: IR: $\tilde{\nu} = 2052$ (s), 2075 (vs), 2052 (vs), 2065 (s); 2045 (vs), 2060 (s), 2075 cm^{-1} (s); Raman: $\tilde{\nu} = 2065$ (m), 2087 (vs), 2130 (s); 2071 (m), 2081 (vs), 2120 (s); 2066 (m), 2083 (s), 2124 cm^{-1} (m).

[16] IS/IQ ($[\text{mm s}^{-1}]$; Standard: SnO_2 , 22 °C): 1.3058/3.4580 (symmetr. Dublett); -200 °C, 1.2217/3.3048, 1.5258/3.3839 (zwei symmetr. Dubletts erst nach rechnerischer Anpassung). Bezuglich der IS/IQ-Daten einer Me_3Sn -Verbindung mit tbp- und $\Psi-T_d$ -konfigurierten Me_3Sn -Bausteinen siehe R. Barbieri, A. Silvestri, F. Huber, D.-C. Hager, *Inorg. Chim. Acta* 55 (1981) L13. - ^{57}Fe (Standard, α -Fe, Raumtemp.) -0.0927/0. Wir danken den Herren C. Meyer, C. Mohr und Prof. Dr. K. Nagorny, Hamburg, für die Messungen.

[17] Unveröffentlichte Ergebnisse von Prof. R. K. Harris, Universität Durham (England).

[18] M. Adam, A. K. Brimah, X.-F. Li, R. D. Fischer, unveröffentlichte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

[19] Vollständige H_2O - und $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ -Abgabe (Hochvakuum, ca. 60 °C) führt zu **4a** zurück (Kontrolle durch Röntgenpulverdiagramm; erneut leichter Ionenaustausch).

[20] Vgl. D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690; D. S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.): *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Bd. I und II, Academic Press, New York 1987.

[21] Bezuglich einer systematischen Studie verschiedener Einschlüsseverbindungen von ungeladenen Organometallverbindungen siehe W. Tam, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, I. D. Williams, Y. Wang, A. G. Anderson, *Chem. Mater.* 1 (1989) 128.

Spontane Oxidation und in-situ-Polymerisation von Pyrrol in Kanälen des dreidimensionalen Koordinationspolymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$ **

Von Peter Brandt, R. Dieter Fischer*,
Enrique Sanchez Martinez und Ricardo Diaz Calleja*

Das zeolithähnliche Koordinationspolymer $[\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN} \cdot \text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{NC})_3]_{\infty} \cong [(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$ **1** oxidiert leicht Ferrocen^[11] sowie Metall- und Ammoniumiodide^[21] unter Einlagerung des jeweils entstehenden bzw. verbleibenden Kations A^{\oplus} ($\text{Cp}_2\text{Fe}^{\oplus}$, $1/ n \text{M}^{\oplus}$, $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}$ etc.) in die geräumigen Kanäle^[1, 2] des nach Reduktion der Fe^{III} -Ionen negativ geladenen Wirtgitters. Die resultierenden Kationen-, „Intercalate“ vom Typ $[(\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$ ($1 \geq x > 0$) – Typ I – sind nicht nur als neuartige Ionenaustauscher und Depotsubstanzen^[22], sondern auch als potentielle Kationenleiter von Interesse. Wir beschreiben hier die neue Kation-Einschlüsseverbindung **2** [Gl. (1)], deren Gast-Ion A^{\oplus} aus oligo- und/oder polymerisiertem Pyrrol $\cong \text{Ppy}$ besteht^[17a] und daher (wie auch **1**) überwiegend Elektronenleitung^[3] zeigen sollte.

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. P. Brandt
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Prof. Dr. R. Diaz Calleja, Dr. E. Sanchez Martinez
E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica
Camino Vera, E-46071 Valencia (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert (R. D. F. und P. B.).