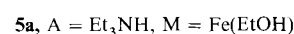
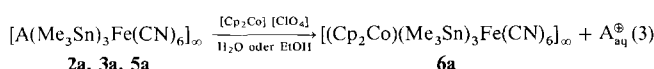
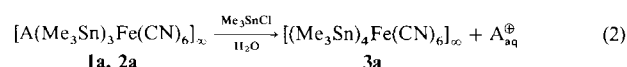
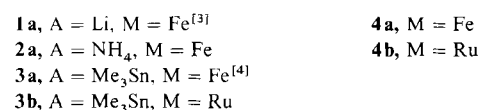
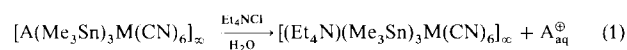


- [12] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [13] a) H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 413; b) H. Carnard, C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *Isr. J. Chem.* **21** (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  $\text{H}_2\text{O}_2$  informiert, die allerdings zu einer polymeren Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{Te}_2\text{O}_3]_n$  geführt hat. Aus der Röntgenstrukturanalyse folgen im Prinzip  $\text{Cp}^*\text{TeO}_3$ -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  $\text{RTeO}_3$ -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<sup>[1]</sup>. 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  $[A(Me_3Sn)_3M^{II}(CN)_6]_{\infty} \cong [AM^II(\mu-CN \cdot Me_3Sn \cdot NC)_3]_{\infty}$  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<sup>[5]</sup> dürfte mehr auf die ausgeprägte Lipophilie der von CH<sub>3</sub>-Gruppen ausgekleideten Hohlräume des polymeren Wirtgitters<sup>[2]</sup> als auf die mitunter erheblich differierenden Hydratationsenthalpien konkurrierender Kationenpaare (z. B. von Li<sup>+</sup>/Cs<sup>+</sup>, vgl. Tabelle 1) zurückzuführen sein. Mit R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ≠ Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> und A<sup>+</sup> = Me<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup> entstehen aus **3** [Gl. (1)] allerdings durchweg Produkte der allgemeinen Zusammensetzung [(R<sub>4</sub>N)<sub>x</sub>(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4-x</sub>M(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> (0 < x < 1), während z. B. **1a**, **2a** und **3a** mit K<sup>+</sup>- oder Cs<sup>+</sup>-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.

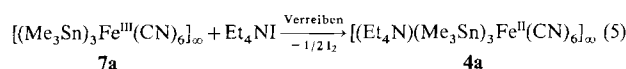
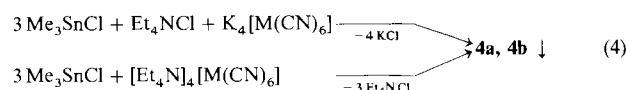
Tabelle 1. Aus elementaranalytischen (C, H, N, M, Sn) Ergebnissen abgeleiteter Anteil  $x$  des jeweils eingelagerten Kations  $A^{\oplus}$ .

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

[a] Edukt: **1a**; Produkt:  $[\text{A}_x\text{Li}_{1-x}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ ; Standardbedingungen: siehe [5]. [b] Vgl. Gl. (4); Produkt:  $[\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ ; 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:  $[\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_n$ . [d] Anhand relativer IR-Intensitäten abgeschätzt (v-CN).

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

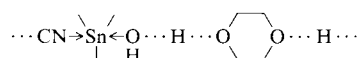
Die wohl topochemisch begünstigten Wirt-Gast-Systeme **4** mit R = Et sowie **5a** lassen sich gemäß Gleichung (4) auch durch einfache Fällungsreaktion in H<sub>2</sub>O<sup>[6]</sup> (Route B) und, mit M = Fe, wie das schon beschriebene<sup>[2]</sup> Wirt-Gast-System [(Cp<sub>2</sub>Fe)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> über die tribochemische Redoxreaktion (5) (Route C) darstellen<sup>[7]</sup>.



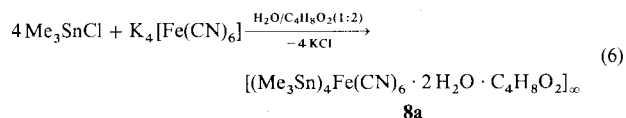
Die Wege A–C führen zu den gleichen Produkten (4), deren deckungsgleiche Röntgenpulverdiagramme ein kubisches „Super-Berlinerblau“-Wirtgitter<sup>[8]</sup> ausschließen. Mit  $R_4N^\oplus$  ( $R \neq Et$ ) entstehen auch nach Route B wieder Fällungsprodukte des komplexen Typs  $[(R_4N)_x(Me_3Sn)_{4-x}-M(CN)_6]_\infty$ , 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<sup>[13]</sup>, zur Darstellung von **1a**<sup>[3]</sup> und **2a**<sup>[7]</sup>. 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<sup>[9]</sup>, erscheinen die gleichfalls polymeren, bei der Gelsynthese von Zeolithen<sup>[10]</sup> (nach anschließendem  $Na^\oplus/R_4N^\oplus$ -Ionenaustausch) entstehenden  $R_4N^\oplus$ /Zeolith-Kationenintercalate<sup>[11]</sup> mit **4** vergleichbar. Die Einlagerung von Metallocen-Kationen  $Cp_2M^\oplus$  ( $M = Co, Fe$ ) durch Ionenaustausch in Zeolithe ist erst kürzlich beschrieben worden<sup>[12]</sup>.

Im Gegensatz zu den bislang erhaltenen Koordinationspolymeren des allgemeinen Typs  $[(R_3Sn)_m M(CN)_n]_{\infty} \cong [M(\mu-CN \cdot R_3Sn \cdot NC)_{n/2}]_{\infty}$ <sup>[14]</sup> 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**<sup>[15]</sup> noch im <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektrum<sup>[16]</sup> von **3a**. Dagegen enthalten die CP-MAS-<sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren<sup>[17]</sup> von **3a** und **3b** deutlich zwei weit auseinanderliegende ( $\Delta\delta > 100$ ) Signale.

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<sup>[18]</sup>. Der Einbau der in **3a** noch „freien“ Me<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>-Ionen in Kettenbausteine vom Typ



führt gegenüber **3a** zu einer drastischen Verlangsamung des Me<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>/Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionenaustauschs<sup>[19]</sup>.



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)<sup>[20, 21]</sup>.

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<sub>4</sub>NCl in 20 mL H<sub>2</sub>O eingebracht. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur und Filtration wird der zurückbleibende farblose Feststoff dreimal mit je 10 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und ca. 5 h (Hochvakuum, ca. 30 °C) getrocknet. Ausbeuten jeweils > 85%. Elementaranalyse berechnet für **4a** (C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>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) K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>] und 0.36 g (2.10 mmol) Et<sub>4</sub>NCl in 20 mL H<sub>2</sub>O wird unter Rühren eine Lösung von 0.42 g (2.10 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl in 10 mL H<sub>2</sub>O gegeben. Der spontan ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O 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<sub>3</sub>SnCl in 10 mL H<sub>2</sub>O zu einer Lösung von 110 mg (0.141 mmol) [NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>] in 10 mL H<sub>2</sub>O. Ausbeute nach gleicher Aufarbeitung: 10 mg (0.132 mmol) ± 94%. Elementaranalyse berechnet für **4b** (C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>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) oranges (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub> **7a** wurden 5 min innig mit 360 mg (1.40 mmol) Et<sub>4</sub>Nl 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 Edelgaseinschlußverbindungen CdPt(CN)<sub>6</sub> · 1.046 Kr und CdPt(CN)<sub>6</sub> · 1.128 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 Monoaralkylammonium-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. Dülken, 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<sup>-1</sup> (s); Raman:  $\tilde{\nu}$  = 2065(m), 2087(vs), 2130(s), 2071(m), 2081(vs), 2120(s), 2066(m), 2083(s), 2124 cm<sup>-1</sup> (m).
- [16] IS/IQ [Imm s<sup>-1</sup>]; Standard: SnO<sub>2</sub>; 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). Bezüglich der IS/IQ-Daten einer Me<sub>3</sub>Sn-Verbindung mit tbp- und Ψ-T<sub>g</sub>-konfigurierten Me<sub>3</sub>Sn-Bausteinen siehe R. Barbieri, A. Silvestri, F. Huber, D.-C. Hager, *Inorg. Chim. Acta* 55 (1981) L13. – <sup>57</sup>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<sub>2</sub>O- und C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>-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] Bezüglich einer systematischen Studie verschiedener Einschlußverbindungen 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 [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> \*\*

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

Das zeolithähnliche Koordinationspolymer [Fe<sup>III</sup>(μ-CN · Me<sub>3</sub>Sn · NC)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> ≡ [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> **1** oxidiert leicht Ferrocen<sup>[1]</sup> sowie Metall- und Ammoniumiodide<sup>[2]</sup> unter Einlagerung des jeweils entstehenden bzw. verbleibenden Kations A<sup>+</sup> (Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup>, 1/*n* M<sup>n+</sup>, R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> etc.) in die geräumigen Kanäle<sup>[1, 2]</sup> des nach Reduktion der Fe<sup>III</sup>-Ionen negativ geladenen Wirtgitters. Die resultierenden Kationen-, „Intercalate“ vom Typ [(A<sub>x</sub>(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>1-x</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> (1 ≥ *x* > 0) – Typ I – sind nicht nur als neuartige Ionenaustauscher und Depotsubstanzen<sup>[2]</sup>, sondern auch als potentielle Kationenleiter von Interesse. Wir beschreiben hier die neue Kation-Einschlußverbindung **2** [Gl. (1)], deren Gast-Ion A<sup>+</sup> aus oligo- und/oder polymerisiertem Pyrrol ≡ Ppy besteht<sup>[17a]</sup> und daher (wie auch **1**) überwiegend Elektronenleitung<sup>[3]</sup> 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 Polytechnica  
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.).