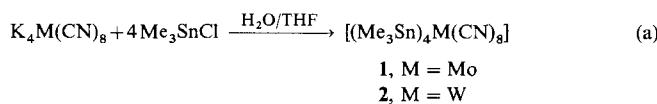


Synthese und Struktur der dreidimensionalen Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_8]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)**

J. Lu, W. T. A. Harrison und A. J. Jacobson*

Dreidimensionale Koordinationspolymere aus anorganischen Baueinheiten und organischen oder metallorganischen Liganden sind detailliert untersucht worden^[1-5]. Diese Verbindungen können mikroporöse Strukturen bilden, deren Kanäle sich über die Größe oder die chemische Natur der Bausteine gezielt beeinflussen lassen. Verbindungen mit dreidimensionalen Strukturen, in denen komplexe Metallcyanid-Anionen durch R_3Sn^{3+} -Ionen verbunden sind, wurden in größerer Zahl hergestellt und genauer untersucht^[11], dennoch ist nur wenig über die Strukturen solcher R_3Sn^{3+} -Ionen bekannt. Die Metall-Ionen in diesen Verbindungen sind entweder oktaedrisch (z.B. $[M(CN)_6]^{3-}$, $M = Co, Fe, Ru, Os$; $[M(CN)_6]^{4-}$, $M = Fe, Ru, Os$) oder tetraedrisch (z.B. $[Cu(CN)_4]^{3-}$) koordiniert^[3]. Ein vorangegangener Versuch mit $[Mo(CN)_8]^{4-}$ - und $[W(CN)_8]^{4-}$ -Ionen Einkristalle der Titelverbindungen zu erhalten, war nicht erfolgreich^[2].

Die Struktur des $[M(CN)_8]^{4-}$ -Ions kann je nach Gegenion entweder dodekaedrisch (z.B. $K_4[Mo(CN)_8]$) oder quadratisch-antiprismatisch (z.B. $H_4[W(CN)_8]$) sein^[6]. Beide Koordinationsgeometrien könnten zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen führen, die sich deutlich von denen unterscheiden, die mit oktaedrisch oder tetraedrisch aufgebauten Metallcyanid-Anionen erhalten wurden. Wir berichten nun über die Synthese, Struktur und vorläufige Charakterisierung der Koordinationspolymere **1**·*n* THF und **2**·*n* THF. Die Verbindungen **1** und **2** bilden sich glatt bei der Umsetzung gemäß Gleichung (a).



Polymere des Typs $[(R_3E)_nM(CN)_{2n}]$ ($E = Sn, Pb$) mit $n = 4$ sind bereits früher als mögliche Produkte vorgeschlagen worden, aber Versuche zu ihrer Synthese ergaben Verbindungen mit Schichtstrukturen (z.B. $[(Me_3Sn)_2MoO_4]$), was wahrscheinlich an der Oxidation der Molybdänzentren liegt^[2]. Führt man die Synthesen jedoch unter Luftausschluß durch, so erhält man **1** und **2** problemlos. Bei einem Vergleichsexperiment, daß in einem offenen Gefäß durchgeführt wurde, erhielten wir farblose Kristalle einer Verbindung, deren Elementarzelle gleich der von $[(Me_3Sn)_2MoO_4]$ ist.

Die C-N-Streckschwingungsfrequenz in **1** ($\tilde{\nu}_{C-N} = 2143$ (s) cm^{-1}) und **2** ($\tilde{\nu}_{C-N} = 2141$ (s) cm^{-1}) zeigt relativ zu denen in $K_4[Mo(CN)_8]$ ($\tilde{\nu}_{C-N} = 2102$ (s), 2125 (s) cm^{-1}) bzw. $K_4[W(CN)_8]$ ($\tilde{\nu}_{C-N} = 2096$ (s), 2127 (s) cm^{-1}) eine Blauverschiebung. Dies ist für Metallcyanid-Organozinn-Verbindungen typisch^[1]. Die Me_3Sn -Gruppe hat als Lewis-Säure keine Möglichkeit zur π -Rückbindung, was die höheren C-N-Streckschwingungsfrequenzen erklärt^[7]. Eine schwache Absorption (Schulter) trat sowohl in **1** als auch in **2** bei 2105 cm^{-1} auf.

Wie die mit Röntgenmethoden durchgeführte Analyse der Einkristalle von **1** und **2** ergab^[8], sind die Verbindungen iso-

morph und haben ähnliche Gitterkonstanten. Den Elementaranalysen zufolge handelt es sich bei den eingeschlossenen, fehlgeordneten Molekülen um THF-Moleküle^[9]. In **1** und **2** ist jede $M(CN)_8$ -Gruppe über Me_3Sn -Brücken an acht andere $M(CN)_8$ -Gruppen gebunden, die die Ecken einer raumzentrierten, tetragonalen Elementarzelle bilden (Abb. 1). Es fällt auf, daß die Molyb-

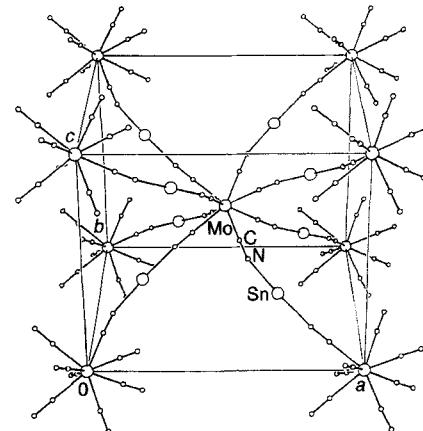


Abb. 1. Ansicht der Elementarzelle von 1 (Methylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

dän- und die Wolframatome in **1** bzw. **2** nicht wie in den Edukten dodekaedrisch von Cyanid-Ionen umgeben sind, sondern quadratisch-antiprismatisch^[10]. Innerhalb des experimentellen Fehlers bleiben die M-C- und die C-N-Abstände aber gleich. Die N-Sn-Abstände (2.335(5) und 2.32(1) Å in **1** bzw. **2**) gleichen denen in ähnlichen Verbindungen (2.32 Å in $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$ ^[11] und 2.33 Å in $[(nBu_4N)(Et_3Sn)_2Cu(CN)_4]$ ^[13], gemittelte Abstände). Die Struktur einer $(CN)(R_3Sn)M(CN)_8$ -Einheit ist in Abbildung 2 gezeigt.

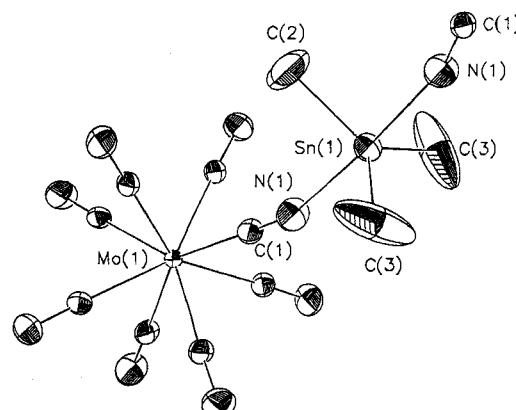


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Umgebung der Molybdän- und Zinnatome in 1

Die Verbindungen **1** und **2** kristallisieren in der chiralen Raumgruppe *J422*. Jede Sn-M(CN)₈-Gruppe ist äquivalent und zeigt dieselbe Chiralität. Beim Blick entlang der vierzähligen Achse (Abb. 3 oben) erscheinen die Zinnatome in Paaren, mit Zn-Zn-Abständen, die kleiner sind als alle anderen Zn-Zn-Kontakte. Die Molybdän-Zinn-Vektoren im oberen Teil des Bildes können durch Drehung nach rechts mit denen im unteren Teil der Projektion zur Deckung gebracht werden. Die asymmetrische Umgebung der Molybdänatome in **1** und der Wolframatome in **2**

[*] Prof. A. J. Jacobson, Dr. J. Lu, Dr. W. T. A. Harrison
Department of Chemistry, University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)
Telefax: Int. + 713/743-2787

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Texas Advanced Research Program (No. 003652-048) und von der Robert A. Welch Foundation unterstützt. Wir danken Dr. James Korp für seine Hilfe bei der kristallographischen Analyse.

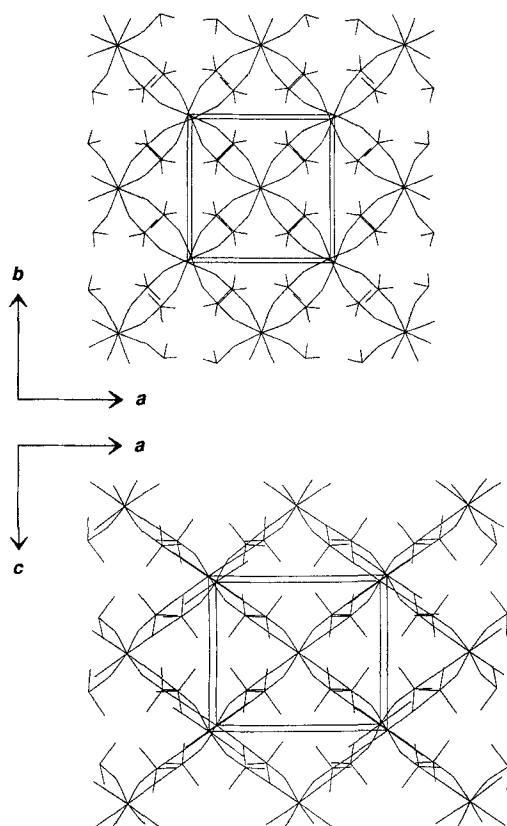


Abb. 3. Ansichten der Struktur von **1** entlang der kristallographischen *c*-Achse (oben) und entlang der kristallographischen *b*-Achse (unten).

kann also als rechtshändig angesehen werden. Die Strukturen von **1** und **2** ähneln denen anderer Verbindungen vom Typ $[(R_3E)_nM(CN)_{2n}]$ ($E = Sn, Pb$) mit tetraedrischer ($n = 2$) oder oktaedrischer ($n = 3$) Koordination. Die polymere Verbindung mit $n = 2$, $[(nBu_4N)(Et_3Sn)_2Cu(CN)_4]$, hat ein verzerrtes diamantartiges Gerüst, das aber kompakter als die Idealform ist^[13]. Verbindungen mit $n = 3$, $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$ ($E = Sn, Pb$), haben dreidimensionale Strukturen mit Öffnungen, die kleiner sind als in einer idealen „Super-Berliner-Blau“-Struktur, und schließen keine Gastmoleküle ein^[11]. In beiden Fällen ist das Gerüst dadurch verdichtet, daß die E-N-C-Winkel von 180° auf $125-149.3^\circ$ verkleinert sind. Auch in **1** und **2** weichen die Sn-N-C-Winkel von 180° ab ($163.7(5)^\circ$ bzw. $166.0(9)^\circ$), sie liegen aber dichter am Idealwert. Die Ansichten der Struktur entlang der beiden Hauptachsen (Abb. 3) zeigen die Kanäle im Gerüst. Am raumfüllenden Modell wird deutlich, daß die Methylgruppen die Kanäle entlang der *a*- und *b*-Achse blockieren, entlang der *c*-Achse aber verläuft ein ca. $2.8 \times 2.8 \text{ \AA}^2$ großer Kanal. Wenn man annimmt, daß die Methylgruppen nicht vollkommen unbeweglich sind, kann man die maximale Größe des Kanals entlang der *c*-Achse mit $6.0 \times 6.0 \text{ \AA}^2$ und die Größe der Kanäle entlang der *a*- und der *b*-Achse mit ca. $7.1 \times 5.2 \text{ \AA}^2$ angeben. Die Kanäle sind mit fehlgeordneten THF-Molekülen gefüllt.

Anders als Gerüststrukturen, die aus Porphyrin-Einheiten aufgebaut werden^[14], bleiben die Gerüste von **1** und **2** beim Entfernen eines Teils der Lösungsmittelmoleküle stabil. Die thermogravimetrische Analyse von **1** ergab einen langsamem Gewichtsverlust beim Aufheizen bis 200°C . Die Strukturen von **1** und **2** bleiben beim zweistündigen Erhitzen auf 185°C stabil, wie sich anhand der Röntgenpulverdiagramme feststellen ließ. Bei Temperaturen oberhalb 225°C nimmt die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes zu, und das Röntgenpulverdiagramm

einer Probe von **2**, die auf 250°C erhitzt worden war, zeigte Zersetzung und eine Änderung der Struktur an. Proben, die bei 185°C ausgeheizt worden waren, adsorbierten bei ca. 25°C wieder THF- noch *n*-Hexan- oder Dichlormethanmoleküle. Dies läßt darauf schließen, daß schon bei dieser Temperatur die Oberflächenstruktur teilweise verändert worden war.

Experimentelles

0.496 g (1 mmol) $K_4[Mo(CN)_8]$ oder 0.584 g (1 mmol) $K_4[W(CN)_8]$ wurden in 10 mL destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung wurde in ein Schlenck-Rohr mit Schraubverschluß gefüllt. Darauf schichtete man vorsichtig 5 mL einer Mischung aus H_2O und THF (1/1). Auf diese Schicht wurden vorsichtig 5 mL einer 1 M Lösung von Me_3SnCl in THF gegeben. Das Schlenck-Rohr wurde verschlossen und stehengelassen. Die langsame Diffusion von Me_3SnCl in die Metallsalzlösung führte innerhalb einer Woche dazu, daß sich gelbe, quaderförmige Kristalle an der Phasengrenze bildeten. Verlängerte man die Reaktionszeit, so ließen sich nach Waschen und Trocknen 0.8816 g der Molybdänverbindung **1** (92% bezogen auf die Formel $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$) oder 1.0273 g der Wolframverbindung **2** (98% bezogen auf die Formel $[(Me_3Sn)_4W(CN)_8]$) isolieren. Die Röntgenpulverdiagramme beider Verbindungen stimmten mit den auf der Basis der Strukturanalyse simulierten Pulverdiagrammen überein. Beide Verbindungen sind in gängigen Lösungsmitteln unlöslich und an Luft stabil.

Eingegangen am 13. Juli 1995 [Z 8210]

Stichworte: Cyanide · Molybdänverbindungen · Polymere · Wolframverbindungen · Zinnverbindungen

- [1] U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718, zit. Lit.
- [2] U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yunlu, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 82.
- [3] A. K. Brimah, E. Siebel, R. D. Fischer, N. A. Davies, D. C. Apperley, R. K. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 85.
- [4] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michall, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727; B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1049; B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *ibid.* **1991**, *113*, 3045.
- [5] K. M. Park, T. Iwamoto, *J. Incl. Phenom.* **1991**, *11*, 397; S. Nishikiori, T. Hasegawa, T. Iwamoto, *ibid.* **1991**, *11*, 137.
- [6] A. G. Sharpe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, 1987, S. 11.
- [7] K. F. Purcell, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 919; D. F. Shriver, J. Posner, *ibid.* **1966**, *88*, 1672.
- [8] 1·2 THF: $M_r = 1103.58$, Raumgruppe *I422*, $a = 13.191(2)$, $c = 11.448(2) \text{ \AA}$, $V = 1992.1(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.84 \text{ g cm}^{-3}$, $-50(2)^\circ\text{C}$, 823 Reflexe mit $I > 3\sigma$, $R(F) = 0.0226$ und $R_w(F) = 0.0311$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86). Alle Atome außer denen, die den fehlgeordneten THF-Molekülen zugerechnet wurden, wurden anisotrop verfeinert. (CRYSTALS). – 2·2THF: $M_r = 1191.49$, Raumgruppe *I422*, $a = 13.182(2)$, $c = 11.434(2) \text{ \AA}$, $V = 1987.2(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.99 \text{ g cm}^{-3}$, $-50(2)^\circ\text{C}$, 746 Reflexe mit $I > 3\sigma$, $R(F) = 0.0386$ und $R_w(F) = 0.0372$. Strukturlösung und Verfeinerung wie bei 1. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [9] Elementaranalyse: 1·1.61 THF berechnet: C 29.52, H 4.55, N 10.42, Sn 44.18, Mo 8.93; bestimmt: C 29.48, H 4.57, N 10.40, Sn 43.9, Mo 8.91. 2·1.08 THF berechnet: C 25.95, H 3.97, N 9.96, Sn 42.2, W 16.4; bestimmt: C 25.90, H 3.91, N 9.72, Sn 41.8, W 16.0 (berechnet, basierend auf der Sauerstoffanalyse und der Differenzbildung).
- [10] J. L. Hoard, H. H. Nordsieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2853.