

Journal of Organometallic Chemistry, 390 (1990) 309–315
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20783

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ (M = Fe, Ru): Neuartige Organo-Sn^{IV} / Sb^V-Polymere von besonderer chemischer und thermischer Stabilität

Stefan Eller, Susan Dülsen und R. Dieter Fischer *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (F.R.G.)*

(Eingegangen den 26. Januar 1990)

Abstract

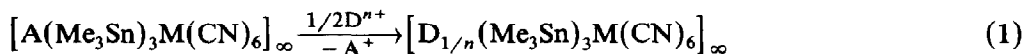
The thermally (decomp. temp. $\gg 300^\circ\text{C}$) and completely air stable, novel coordination polymers $[(\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\text{Me}_3\text{Sb}^{\text{V}})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty$ with M = Fe and Ru can be prepared by co-precipitation from aqueous solutions of Me_3SnCl , Me_3SbBr_2 and $\text{K}_4[\text{M}(\text{CN})_6]$, or, alternatively, by the ion-exchange-like reaction of the polymers $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ ($\text{A}^+ = \text{Et}_4\text{N}^+$, Cp_2Co^+ , Me_3Sn^+ etc.) with Me_3SbBr_2 . IR-spectroscopic findings suggest a statistical distribution of quasi-octahedral $\text{M}(\text{CN}-\text{Sn} \cdot \cdot)_{6-x}(\text{CN}-\text{Sb} \cdot \cdot)_x$ building blocks (with $x = 0-6$) within a three-dimensional network.

Zusammenfassung

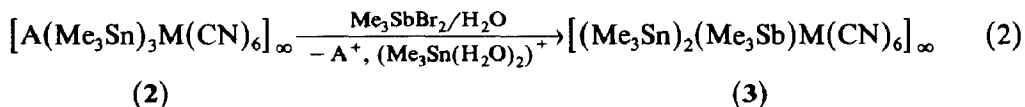
Die thermisch (Zers.-Temp. $\gg 300^\circ\text{C}$) beachtlich und an der Luft völlig stabilen neuen Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\text{Me}_3\text{Sb}^{\text{V}})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty$ mit M = Fe und Ru fallen einerseits aus wässriger Lösung von Me_3SnCl , Me_3SbBr_2 und $\text{K}_4[\text{M}(\text{CN})_6]$ aus, und sind andererseits auch über die Ionenaustausch-ähnlichen Reaktionen der Polymere $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ ($\text{A}^+ = \text{Et}_4\text{N}^+$, Cp_2Co^+ , Me_3Sn^+ etc.) mit Me_3SbBr_2 zugänglich. Die IR-spektroskopischen Befunde lassen ein dreidimensional-polymeres Netzwerk mit statistisch verteilten quasi-oktaedrischen $\text{M}(\text{CN}-\text{Sn} \cdot \cdot)_{6-x}(\text{CN}-\text{Sb} \cdot \cdot)_x$ -Bausteinen ($x = 0-6$) erwarten.

Dreidimensionale Koordinationspolymere vom Typ $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_\infty$ (1; M = Fe [1], Co [2], Ru [3]) bzw. $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty$ (2; $\text{A}^+ = \text{z.B. Li}^+$, NH_4^+ , Et_4N^+ , Cp_2Co^+ ; M = Fe, Ru [4,5]; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) enthalten als essentielle Verknüpfungseinheit der oktaedrisch koordinierten M-Atome das trigonal bipyramidale (tbp) $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NC})_2$ -Fragment. Eine charakteristische Eigenschaft der Typ-2-Systeme ist ihre Fähigkeit zum oft quantitativen Ionenaustausch des "zeolithisch"

eingelagerten Gastkations A^+ gegen verschiedene metallorganische bzw. rein organische Kationen D^{n+} [4]:



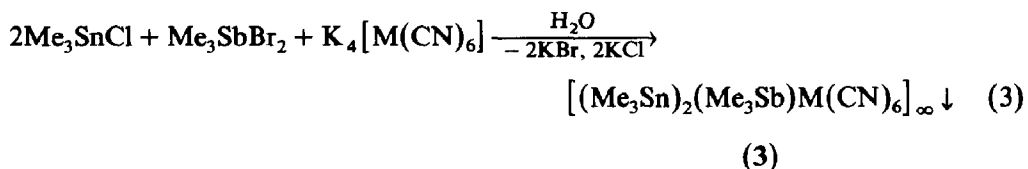
Während sich Gl. 1 nur auf den Austausch der Gastkationen A^+ bzw. D^{n+} bezieht, berichten wir hier über das erste Beispiel einer "Austauschreaktion", die ausser dem ursprünglichen Gastkation A^+ auch selektiv eine der drei Me_3Sn -Einheiten des polymeren Wirtsystems mit einbezieht. So resultiert gemäss Gl. 2 aus praktisch allen bislang bekannten Typ-2-Systemen nach Umsetzung mit dem intermediär wohl hydratisierten $\text{Me}_3\text{Sb}^{2+}$ -Ion das neuartige, völlig luftstabile Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ ($M = \text{Fe}$, **3a** bzw. Ru , **3b**):



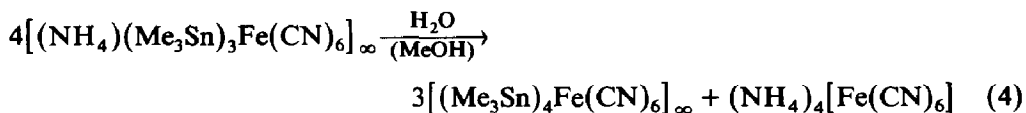
($A^+ = \text{NH}_4^+$ ($M = \text{Fe}$), Et_4N^+ , Cp_2Co^+ , Me_3Sn^+ etc. ($M = \text{Fe}$, Ru))

Dagegen ist es noch nicht gelungen, mit Hilfe eines Kations D^{n+} ($n = 1-3$) ausschliesslich das Gastkation $A^+ = \text{Et}_4\text{N}^+$ oder Cp_2Co^+ quantitativ aus entsprechenden Typ-2-Polymeren zu verdrängen. Andererseits führt die Umsetzung z.B. von **2a** ($A^+ = \text{NH}_4^+$, $M = \text{Fe}$) mit $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$, wohl wegen der hohen Bildungstendenz von "klassischem" Berlinerblau, zur vollständigen Freisetzung sämtlicher NH_4^+ - und Me_3Sn^+ -Ionen und Ausbildung von $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{III}}$ -Brücken [6]. Dem überraschend leichten Angriff von $\text{Me}_3\text{SbBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ gemäss Gl. 2 widerstehen als bislang einzige Typ 2-Vertreter nur die neuen Wirt-Gast-Systeme $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]_{0.5}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6\}_\infty$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin, $M = \text{Fe}$, Ru [7]). Dieser Befund ist als vorläufig wichtigster Hinweis auf den Einbau des besonders voluminösen $(\text{Ru}(\text{bpy})_3)^{2+}$ -Ions in ein polymeres Wirtsgitter (von noch unbekanntem Aufbau) zu werten.

Die neuen Typ-3-Verbindungen sind gleichfalls quantitativ über einfache Fällungsreaktionen zugänglich:



Reines **3** resultiert selbst dann noch, wenn das Verhältnis: $\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{Me}_3\text{SbBr}_2$ zwischen 2.0 und 0.5 liegt. In Abwesenheit von Me_3SbBr_2 fällt bemerkenswerterweise auch bei deutlichem Me_3SnCl -Unterschuss nur das jeweilige Polymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ aus [4]. Auch das Typ-2-System mit $A^+ = \text{NH}_4^+$ and $M = \text{Fe}$ [4,5] lagert sich in Wasser oder Methanol spontan in $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty$ um [6]:



Der somit noch gegenüber $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ grösseren Bildungstendenz von **3** entsprechen auch beachtliche thermische Stabilitäten (Zers.-Temp. für **3a**: 325°C ,

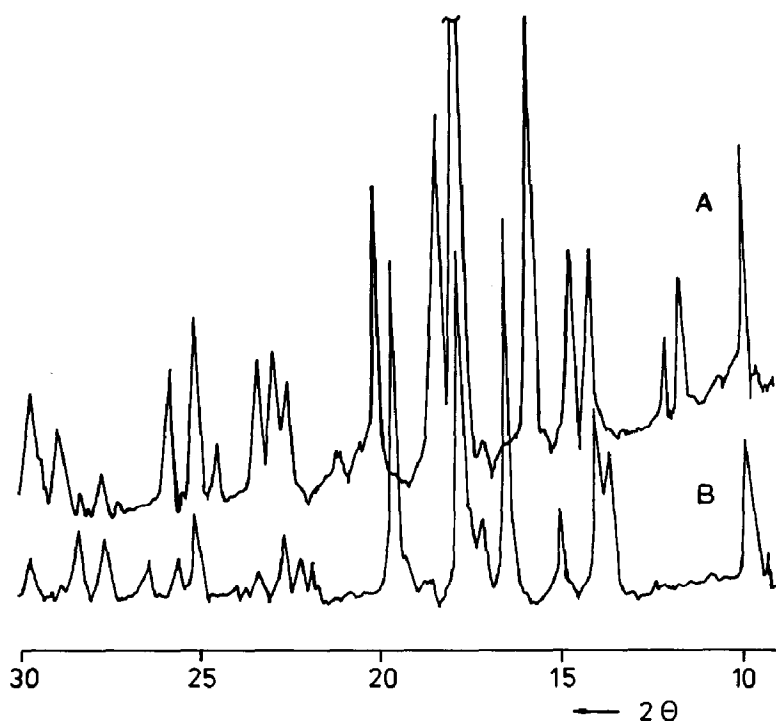


Fig. 1. Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{-Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ (A) und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]_\infty$ (B).

für **3b**: 340 °C). In Aceton, H_2O und in HCl sind **3a** und **3b**, im Gegensatz zu verschiedenen nichtpolymeren, *tbp*-konfigurierten R_3Sb - und R_3Bi -Derivaten [8], schwerlöslich und chemisch stabil, während in EtOH milchig-trübe Suspensionen bzw. in $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ (pH 9) klare Lösungen zustandekommen. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ oxidiert die Verbindungen zu organylfreien polymeren Cyaniden.

Unabhängig von ihrer Entstehungsweise ergeben **3a** und **3b** praktisch identische Röntgenpulverdiagramme mit, auf Grund der wohl sehr ähnlichen Streufaktoren von Sn und Sb, durchwegs scharfen Reflexen und einem relativ einfachen Liniemuster (Fig. 1). Grundsätzlich denkbar wären u.a. dem Aufbau des Typ-1-Polymeren $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_\infty$ [2] entsprechende Strukturen mit entweder nur linearen $\{\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sb}-\text{N}\equiv\text{C}\}_\infty$ und (doppelt sovielen) nichtlinearen $\{\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C}\}_\infty$ -Ketten, bzw. mit je einer linearen und nichtlinearen Sn-haltigen sowie einer nichtlinearen Sb-haltigen Kette [15*]. 3D-Vernetzung solcher Ketten würde stets Gitterbausteine des einheitlichen Typs: *trans*- $\text{M}(\text{CNSn})_4(\text{CNSb})_2$ erwarten lassen. Die Röntgenpulverdiagramme sind allerdings weder mit einem kubischen Gitter vereinbar, noch zeigen sie deutliche Ähnlichkeit mit den bekannten [9] Beugungsmustern der Typ-1-Systeme $\{(\text{R}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_\infty$ mit $\text{R} = \text{Me}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) bzw. Et oder *n*-Bu ($\text{M} = \text{Co}$).

Die Schwingungsspektren zeigen $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen mit für CN-Brücken (zwischen M und Sn bzw. Sb) charakteristischen Frequenzen (Tab. 1). Die IR-Banden sind im $\nu(\text{CN})$ -Bereich allerdings auffällig breit und, für einfache $\text{M}(\text{CNSn})_n$ -

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Vergleich der IR- und Raman-Absorptionen im $\nu(\text{CN})$ (oben) und $\nu(\text{SnC})/\nu(\text{Sb})$ -Bereich (unten). a: $\nu_{\text{as}}(\text{SbC})$, b: $\nu_{\text{as}}(\text{SnC})$, c: $\nu_{\text{s}}(\text{SbC})$, d: $\delta(\text{RuC})$, e: $\nu_{\text{s}}(\text{SnC})$, f: $\nu(\text{RuC})$.

IR	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\infty}$		$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{Ru}(\text{CN})_6]_{\infty}$		$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]_{\infty}$		$[(\text{Et}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6]_{\infty}$	
	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR
2084 sst	2140 st	2090 st, br	2135 m, br	2090 st	2145 st	2135 m	2091 st	2080 m, sh
	2105 sst		2091 st, br	2055 st		2091 st	2065 m, sh	2052 st
2040	2050 m	2041 st, sh	2080 m, sh		2070 m	2080 m, sh		
:		2026 st, sh						
2000		2011 st, br						
602 sw								
553 m ^b	580 sw ^a	570 m, sh ^a	570 sw, sh ^a	555 m ^b	553 sw ^b	550 m ^b	550 m ^b	550 sw ^b
	555 sh, sw ^b	555 st ^b	555 m ^b	550 sh ^d				
	533 st ^c		534 sh ^c	470 sw ^f				
495 sw	520 sst ^e	550 m, sh ^d	518 st ^e					518 st ^e
		480 sw ^f						

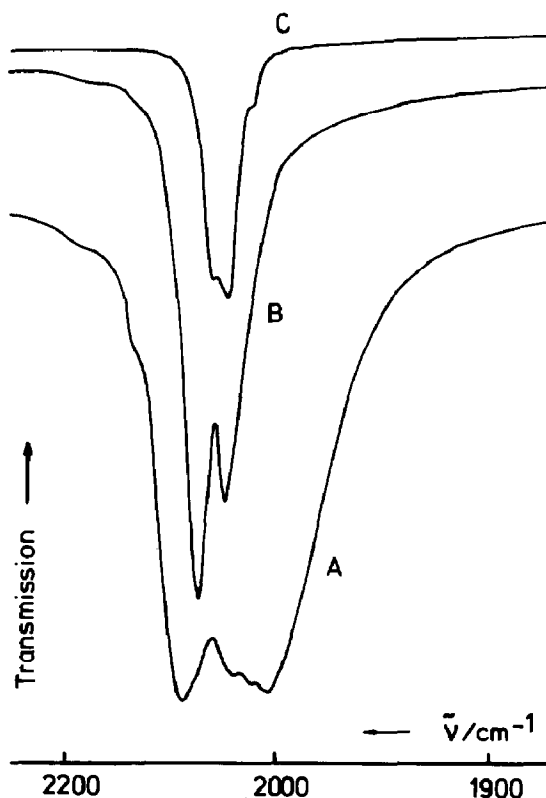


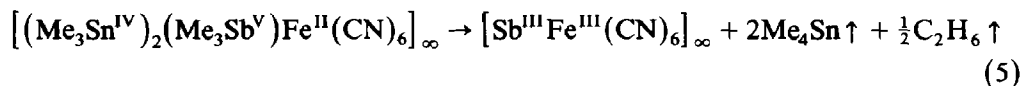
Fig. 2. Vergleich der IR-Spektren im ν -CN-Absorptionsbereich von A: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{Ru}(\text{CN})_6]_\infty$, B: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]_\infty$ und C: $[(\text{Et}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ru}(\text{CN})_6]_\infty$ (FT-IR-Spektrometer 1720 von Perkin Elmer).

$(\text{CNSb})_{6-n}$ -Strukturen mit festem n , relativ "linienreich" (vgl. Fig. 2): es liegt nahe, die Ausbildung plateau-ähnlicher Banden auf eine praktisch statistische Verteilung aller Me_3Sn - und Me_3Sb -Fragmente im dreidimensional vernetzten Polymer zurückzuführen. Unter der Annahme von Ketten des Typs: $\{M-\text{C}\equiv\text{N}-E-\text{N}\equiv\text{C}\}_\infty$ mit $E =$ abwechselnd Sn und Sb (2/1), die sich wieder am Ort jedes sechsfach koordinierten M -Atoms kreuzen [2,10], könnten bis zu zehn verschiedene, quasi-oktaedrische $M(\text{CNSn})_{6-x}(\text{CNSb})_x$ -Einheiten (mit $x = 0-6$) von unterschiedlicher Häufigkeit verwirklicht sein, wobei für $x = 2, 3$ und 4 grundsätzlich zwei isomere Konfigurationen (*cis/trans* bzw. *mer/fac*) möglich sind. Da für $x \neq 0$ und 6 jeweils mindestens zwei relativ gut getrennte $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen zu erwarten sind, erscheint das Auftreten zweier ungewöhnlich breiter und nur schwach strukturierter Banden (vgl. Fig. 2) durchaus verständlich.

Während die Schwingungsspektren von **3a** und **3b** unschwer die für *tbp*-konfigurierte $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NC})_2$ -Bausteine charakteristischen Absorptionen erkennen lassen (vgl. Tab. 1), erscheint die zwischen 580 und 600 cm^{-1} erwartete [8] $\nu_{\text{as}}(\text{SbC})$ -Absorption jeweils nur sehr schwach. Im Fall von **3a** fällt zugleich die relativ starke $\delta(\text{Fe}^{\text{II}}\text{C})$ -Bande in den $\nu(\text{SbC})$ -Absorptionsbereich. Die Raman-erlaubte $\nu_s(\text{SbC})$ -Anregung ist allerdings als Schulter eindeutig erkennbar.

Gleichung 2 belegt erstmals, dass die zeolith-ähnlichen Typ-2-Systeme $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ durch bestimmte Lewis-Säuren auch in ihrem polymeren

Wirtgerüst angegriffen und nachhaltig verändert werden können. Der hier exemplarisch beschriebene, leichte Ersatz von Me_3Sn^+ durch $\frac{1}{2}\text{Me}_3\text{Sb}^{2+}$ lässt erwarten, dass andere elementorganische Kationen ebenfalls zur Verbrückung der $[\text{M}(\text{CN})_n]^{q-}$ -Bausteine fähig sein dürften. Die besondere Eignung des $\text{Me}_3\text{Sb}^{2+}$ -Kations zum Polymerbaustein äussert sich nicht zuletzt in der hohen thermischen Stabilität der Typ-3-Polymere sowie im Ausbleiben einer kontrollierten Pyrolyse von **3a** gemäss Gl. 5 in das bereits beschriebene [11] Berlinerblau-ähnliche Polymer



$[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$. Der Ersatz jedes $\text{A}^+/\text{Me}_3\text{Sn}^+$ -Paares durch ein $\text{Me}_3\text{Sb}^{2+}$ -Ion (Gl. 2) erinnert formal an die bekannte "Entaluminierung" klassischer Zeolithe, bei der je ein Gastkation A^+ und ein Al^{3+} -Gerüstbaustein durch einen Si^{4+} -Baustein substituiert werden [12]. Inwieweit in den elementorganischen Koordinationspolymeren des Typs **2** mit dem Austausch von Gast- und/oder Gerüstkationen gelegentlich auch ein grundlegender Umbau des Polymergerüsts einhergeht, wird gegenwärtig näher untersucht. Des weiteren ist auch die präparative Erschliessung von modifizierten Typ-2- und Typ-3-Systemen der Zusammensetzung $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]_{\infty}$ bzw. $[(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{Me}_3\text{Sb})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]_{\infty}$ im Gange [14].

Experimentelles

Die IR-, Raman- und UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an den Spektrometern PE 577 von Perkin Elmer, Ramanov U-1000 von Jobin Yvon und Cary 17 von Varian. Röntgenpulverdiagramme wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren am Röntgendiffraktometer PW 1050 (Cu-K_{α} -Strahlung, Ni-Filter) von Philips aufgenommen. Sämtliche Arbeitsgänge konnten ohne Schutzgasatmosphäre erfolgreich durchgeführt werden.

Die Darstellung aller Edukte vom Typ **1** und **2** (vide supra) geschah in Anlehnung an bereits publizierte Verfahren [1,2,4]; das Edukt $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6)$ wurde nach Ref. 13 erhalten.

Exemplarische Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\infty}$ (**3a**) nach Gl. 2: In einer Lösung von 0.32 g (1 mmol) Me_3SbBr_2 in 20 ml H_2O werden 0.50 g (0.6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ suspendiert. Nach ca. 12-stündigem Rühren wird der weisse Rückstand vom Filtrat getrennt, mit wenig H_2O gewaschen und ca. 8 Stunden lang am Hochvakuum (ca. 30°C) getrocknet. Elementaranalysen. Gef.: C, 25.21; H, 3.97; N, 11.98; Fe, 7.88; Sn, 33.09; Sb, 17.25. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{FeSn}_2\text{Sb}$ ber.: C, 25.50; H, 3.85; N, 11.90; Fe, 7.91; Sn, 33.60; Sb, 17.24%. Ausbeute praktisch quantitativ.

Exemplarische Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{Ru}(\text{CN})_6]_{\infty}$ (**3b**) nach Gl. 3: Unter Rühren wird innerhalb weniger Minuten zu einer Lösung von 0.24 g (0.73 mmol) Me_3SbBr_2 und 0.29 g (1.46 mmol) Me_3SnCl in 20 ml H_2O eine Lösung von 0.30 g (0.73 mmol) $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6)$ getropft. Der erhaltene weisse Niederschlag wird nach Filtration mit wenig H_2O gewaschen und bei ca. 30°C mehrere Stunden lang am Hochvakuum getrocknet. Elementaranalysen. Gef.: C, 23.80; H, 3.60; N, 10.38; Sn, 31.08; Sb, 16.12. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{RuSn}_2\text{Sb}$ ber.: C, 23.97; H, 3.62; N, 11.18; Ru, 13.45; Sn, 31.58; Sb, 16.20%. Ausbeute 0.47 g (0.63 mmol) $\hat{=}$ 86% d. Th.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main für finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dr. K. Yünlü für Anregungen in einer frühen Phase der Untersuchungen.

Literatur

- 1 P. Brandt, A.K. Brimah, R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1521.
- 2 K. Yünlü, N. Höck, R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 879.
- 3 S. Eller, R.D. Fischer, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 4 S. Eller, P. Brandt, A.K. Brimah, P. Schwarz, R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1263.
- 5 P. Brandt, R.D. Fischer, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Calleja, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1265.
- 6 R.D. Fischer, P. Schwarz, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 R.D. Fischer, S. Eller, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 K. Rüter, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539 (1986) 110.
- 9 K. Yünlü, Dissertation, Universität Hamburg, 1983, S. 107 ff.
- 10 M. Adam, A.K. Brimah, R.D. Fischer, X.-F. Li, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 11 D.F. Mullica, E.L. Sapperfield, *Inorg. Chim. Acta*, 157 (1989) 3.
- 12 Vgl. C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, G.T. Kokotailo, C.T. de Schutter, *Chem. Commun.*, (1984) 1093; C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, W.T. Murphy, R.S. Ozubko, D.A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4435 u. dort zit. Lit.
- 13 R.A. Krause, C. Violette, *Inorg. Chim. Acta*, 113 (1986) 161.
- 14 A.K. Brimah, R.D. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 ¹³C- und ¹¹⁹Sn-CP MAS Festkörper-NMR-Spektren zur weiteren Klärung sind im Gange. Vgl. hierzu: D.C. Apperley, N.A. Davies, R.K. Harris, A.K. Brimah, S. Eller, R.D. Fischer, *Organometallics*, eingereicht.