

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 325–330
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21821

$[(\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$: Ein zinnorganisches “Berlinerblau-Analogon” mit strukturbestimmenden O–H ··· N-Wasserstoffbrückenbindungen *

Ulrich Behrens, Abdul K. Brimah und R. Dieter Fischer *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. März 1991)

Abstract

The lattice of the new organometallic coordination polymer: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ is built up of nonlinear $\{\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C}\}_\infty$ and $\{\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}-\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{OH}_2 \cdots \text{OH}_2\}$ chains (O···O: 2.628(11) Å) which are interlinked by the coordinated and “zeolitic” H_2O molecules, respectively, via six (comparatively weak) O–H···N hydrogen bonds (O···N: 2.972(8) and 3.052(8) Å). Orthorhombic single-crystal, space group *Cmca*, *a* 17.064(2), *b* 18.534(2), *c* 11.586(1) Å; *R* = 0.054 (*R*_w = 0.059).

Zusammenfassung

Das Gitter des neuen metallorganischen Koordinationspolymers: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ist aus nichtlinearen $\{\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C}\}_\infty$ und $\{\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}-\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{OH}_2 \cdots \text{OH}_2\}$ -Ketten (O···O: 2.628(11) Å) aufgebaut, die durch die koordinierten bzw. “zeolithischen” H_2O -Moleküle über sechs (vergleichsweise schwache) O–H···N Wasserstoffbrückenbindungen (O···N: 2.972(8) und 3.052(8) Å) vernetzt sind. Orthorhombischer Einkristall, Raumgruppe *Cmca*, *a* 17.064(2), *b* 18.534(2), *c* 11.586(1) Å; *R* = 0.054 (*R*_w = 0.059).

Einleitung

Charakteristisch für “reales” Berlinerblau, $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (1: *x* = 14–16 [1]) sowie für zahlreiche verwandte Koordinationspolymere [2] ist (a) die Überzahl der freien Lewis-aciden Koordinationsstellen auf den Fe^{III} -Ionen über die Gesamtzahl der Lewis-basischen Cyanid-N-Atome; volle koordinative Absättigung kommt daher (b) erst nach zusätzlicher Ausbildung von $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NCFe}^{\text{II}} \cdots)_{6-y}(\text{OH}_2)_y\}$ -Einheiten (*y* ≥ 1) neben den streng oktaedrischen $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NCFe}^{\text{II}} \cdots)_6\}$ -

* Herrn Prof. Dr. E. Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

Fragmenten zustande. An die koordinierten H_2O -Liganden sind (c) über Wasserstoffbrückenbindungen stets weitere, sog. zeolithische H_2O -Moleküle angelagert. (d) Diese wiederum vermögen—vergleichsweise schwache—H-Brücken zu benachbarten Cyanid-N-Atomen auszubilden. Wir beschreiben hier das neue Sn-organische Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**2**), das—abgesehen von seiner nicht-kubischen Struktur und dem Ersatz aller Fe^{III} - durch $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Bausteine (mit jeweils noch *zwei* freien Koordinationsstellen)—mehrere interessante Parallelen zum Aufbau von **1** zeigt.

Darstellung und Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**2**)

Wohlausgebildete Kristalle von **2** wachsen innerhalb von vier Tagen aus wäßrigen $\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösungen (Molverhältnis 4 : 1) in Gegenwart von Glucosaminhydrochlorid, welches wohl ähnlich wie Dioxan bzw. verschiedene Monosaccharide die anderenfalls spontane Ausfällung des praktisch H_2O -freien Polymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ (**2'**) [3] wirksam inhibiert [4]. Die Röntgenstrukturanalyse eines noch von Mutterlauge benetzten, farblosen Einkristalls belegt eindeutig die Zusammensetzung: $\mathbf{2} = \mathbf{2}' \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Fig. 1), während die Elementaranalyse selbst einer sehr vorsichtig getrockneten polykristallinen Probe eher für die Bildung der wasserärmeren Spezies: $\mathbf{2}' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spricht (vgl. Experimenteller Teil). Die Festkörper-NMR-Spektren (CP-MAS von ^{13}C und ^{119}Sn) dieser wohl partiell

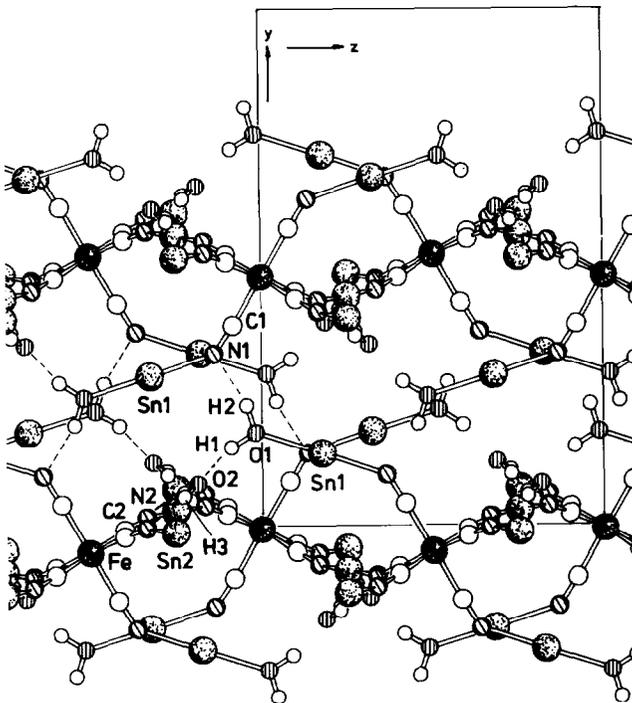


Fig. 1. SCHAKAL [16] Zeichnung mit Atomnumerierung von **2**. Einige der insgesamt möglichen Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt angedeutet und sämtliche CH_3 -Gruppen weggelassen worden.

Tabelle 1

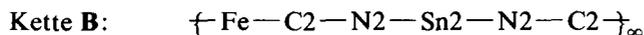
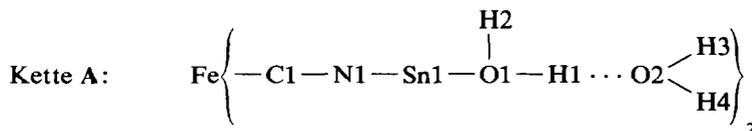
Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) mit Standardabweichungen von **2**

Kette A		Kette B		Ketten A/A bzw.	Ketten A/B ^a
Fe–C1	1.886(6)	Fe–C2	1.898(4)	O1···N1	2.972(8)
C1–N1	1.159(9)	C2–N2	1.160(6)	O2···N2	3.052(8)
N1–Sn1	2.281(7)	N2–Sn2	2.320(4)	N1···H2	2.050(8)
Sn1–O1	2.350(7)				
O1···O2	2.628(11)				
O2···H1	1.710(11) ^a				
Sn1–C3	2.127(9)	Sn2–C5/C5'	2.125(8)		
Sn1–C4/C4'	2.110(9)	Sn2–C6	2.097(11)		
Fe–C1–N1	177.2(6)	Fe–C2–N2	178.1(5)	O2–O1···N1	120.0(4)
C1–N1–Sn1	141.7(6)	C2–N2–Sn2	155.4(5)	O1–O2···N2	134.7(2)
N1–Sn1–O1	178.9(3)	N2–Sn2–N2	178.7(2)		
Sn1–O1–O2	120.5(4)				
C3–Sn1–C4	118.2(2)				
O1–Sn1–C3	87.6(3)	C6–Sn2–C5	119.4(3)		
O1–Sn1–C4	86.7(3)	C5–Sn2–N2	91.5(2)		
C3–Sn1–N1	91.3(3)	C6–Sn2–N2	89.4(1)		
C4–Sn1–N1	93.8(3)	C2–Fe–C1	88.7(2)		
H1–O1–Sn1	133.6(8) ^a	C2–Fe–C2	89.4(2)		
H2–O1–Sn1	121.9(8) ^a				

^a Fixierte Werte: O1–H1: 0.96; O1–H2: 0.96 Å; H1–O1–H2: 104.5°

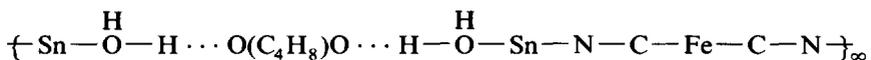
entwässerten Probe [5] entsprachen weder den bekannten Spektren von **2'** noch den auf Grund der Struktur von **2** zu erwartenden Resonanzmustern.

Das Gitter von **2** läßt sich als ein dreidimensionales Netzwerk aus zwei jeweils nichtlinearen Ketten A und B (vgl. Fig. 1 und Tab. 1) beschreiben:



Die Überzahl der Lewis-aciden Koordinationsstellen auf den jeweils fünffach koordinierten Sn-Atomen über die Gesamtzahl der Cyanid-N-Atome wird wie in **1** durch H₂O-Liganden kompensiert, so daß das Polymergerüst von **2** neben streng trigonal bipyramidal (tbp) konfigurierten {Me₃Sn(NCFe···)}₂-Einheiten zu einem Drittel auch weniger symmetrische {Me₃Sn(NCFe···)(OH₂)}-Bausteine enthält. An jeden Sn-koordinierten H₂O-Liganden ist über eine relativ kurze [6] O1–H1···O2-Wasserstoffbrücke (O1···O2: 2.628(11); O2···H1: 1.710(11) Å, vgl. Tabelle 1) ein weiteres, zeolithisches H₂O-Molekül angelagert.

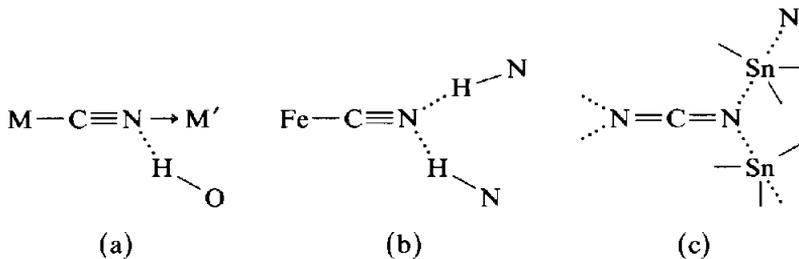
Das bereits beschriebene [4] Koordinationspolymer [(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆·2H₂O·C₄H₈O₂]_∞ (**3**) kann als ein Derivat von **2** aufgefaßt werden, in dem die zeolithischen H₂O-Moleküle paarweise durch je ein verbrückendes Dioxan-Molekül ersetzt sind:



Die systematische Wiederkehr auffällig kurzer O...N-Abstände zwischen den O-Atomen von Kette A und bestimmten N-Atomen aus jeweils benachbarten Strängen vom Typ A bzw. B (d.h. O1...N1': 2.972(8) und O2...N2': 3.052(8) Å) läßt vermuten, daß im Gitter von **2** eine recht enge Vernetzung der Ketten über O-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommt. Die Lagen der zwei direkt lokalisierbaren H-Atome H1 und H2 lassen keinen Zweifel am Vorliegen der H-Brückenbindungen: O1-H1...O2 und O1-H2...N1'. Angesichts der gefundenen Strukturparameter sollte *jedes* N-Atom von **2** in eine diskrete O-H...N-Wasserstoffbrückenbindung einbezogen sein.

Diskussion

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H₂O-Molekülen und den N-Atomen von CN-Gruppen, die wie in **2** ihrerseits zwei Metallatome verbrücken (a), sind unseres Wissen bislang noch kaum diskutiert worden [1,2]. Allerdings belegen Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen [7], daß ein Drittel aller N-Atome des Polymeren [H₄Fe(CN)₆]_∞ tatsächlich zwei H-Brücken zu benachbarten Cyanid-N-Atomen



ausbildet (b). Im ebenfalls polymeren Bis(trimethylzinn)cyanamid [8]—und möglicherweise auch in den wasserfreien Polymeren: [(Me₃Sn)₄M(CN)₆] (M = Fe, Ru, Os [5])—beteiligt sich ein N-Atom sogar an zwei N...Sn...N-Brückenbindungen (c).

Tabelle 2 enthält die O...O- und O...N-Abstände von **2** und **3** zusammen mit einigen Vergleichsdaten von strukturell näher untersuchten Berlinerblau-Derivaten.

Tabelle 2

Experimentelle O...O- und O...N-Abstände für tatsächliche bzw. vermutete Wasserstoffbrückenbindungen in einigen polymeren Metalcyaniden

	1 [1b,c]	2 ^a	3 [5]	4 [2c]	5 [2b]	6 [2a]	7 [2b]
O...O	2.87	2.628	2779 ^b	3.00	2.75	2.734	2.77
(< 3.1 Å)				3.08	3.03	2.796	
O...N ^c	2.809	2.972	3.122	3.039	2.736	2.814	3.032
(< 3.4 Å)	2.849	3.052		3.099	3.037		3.334

^a Diese Arbeit. ^b Zwischen O(Wasser) und O(Dioxan). ^c Nur O-Atome von "zeolithischen" H₂O-Molekülen (Ausnahme: Verb. 3).

1: Fe₄^{III}{Fe^{II}(CN)₆}₃·xH₂O; 2: (Me₃Sn^{IV})₄Fe^{II}(CN)₆·4H₂O; 3: (Me₃Sn^{IV})₄Fe^{II}(CN)₆·2H₂O·C₄H₈O₂; 4: Zn^{II}{Co^{III}(CN)₆}₂·12H₂O; 5: Mn^{II}{Co^{III}(CN)₆}₂·12H₂O; 6: Mn^{II}{Ru^{II}(CN)₆}·8H₂O; 7: Cd^{II}{Co^{III}(CN)₆}₂·12H₂O.

Während sich der O1...O2-Abstand von **2** deutlich als besonders kurz erweist, sind die $d(\text{O}\cdots\text{N})$ -Werte von **2** eher mit den längeren O...N-Abständen der Vergleichssysteme von Tabelle 2 korrelierbar. O-H...N-Brückenbindungen (O...N: 2.82–3.17 Å) bewirken auch eine enge Vernetzung von benachbarten "TCP-Säulen" im Gitter der bekannten Verbindung $\text{K}_{1,75}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [13]. Nicht auszuschließen ist daher auch, daß zwei der sechs Cyanid-N-Atome des Koordinationspolymers **3** in O-H...N-Brückenbindungen mit einbezogen sind.

Angesichts der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen abgesicherten Existenz echter "Wirt-Gast-Systeme" vom Typ: $[\text{G}^+(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ (Gastkation $\text{G}^+ = \frac{1}{2}\{\text{Methylviologen}^{2+}\}$, M = Ru [9] bzw. $\text{G}^+ = \{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}\}^+$, M = Fe [10]) wäre für die Struktur von **2** grundsätzlich auch die Alternative eines "Wirt-Gast-Systems" mit $\text{G}^+ = [\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2 \cdot \text{OH}_2)_2]^+$ denkbar. Obwohl stabile Salze zumindest von $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kationen bekannt sind [11], fanden wir kürzlich, daß auch das gegenüber **2** H₂O-ärmere Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Pb})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ nicht als ein "Wirt-Gast-System" aufzufassen ist, sondern ähnlich wie **2** wieder ein 3D-Netzwerk ausbildet, in dem vier der sechs Cyanid-N-Atome in O-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen mit $d(\text{O}\cdots\text{N}) \approx 3$ Å einbezogen sind [12].

Experimentelles

Darstellung von **2**

Eine Lösung von 3.0 g α -D-(+)-Glucosaminhydrochlorid und 0.27 g (0.63 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 30 ml H₂O wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.0 g α -D-(+)-Glucosaminhydrochlorid und 0.5 g (2.5 mmol) Me_3SnCl in 20 ml H₂O vereinigt. Nach 3- bis 4-tägigem Stehen bei 4°C waren 0.48 g an wohl ausgebildeten, farblosen Kristallen ausgefallen (Rohausbeute: 81% bez. auf $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Proben für Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen wurden mehrmals mit kaltem H₂O gewaschen und mehrere Stunden lang bei Raumtemperatur getrocknet.

Tabelle 3

Atomkoordinaten von **2**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.0227(8)
C1	0.0000(0)	0.0879(3)	0.4180(5)	0.032(5)
N1	0.0000(0)	0.1403(4)	0.3634(6)	0.055(7)
C2	0.0791(2)	-0.0343(3)	0.3987(4)	0.031(3)
N2	0.1267(3)	-0.0539(3)	0.3345(4)	0.050(4)
Sn1	0.0000(0)	0.17971(3)	0.17692(4)	0.0471(6)
C3	0.0000(0)	0.0719(5)	0.1141(9)	0.079(13)
C4	0.1085(5)	0.2333(4)	0.1931(9)	0.078(9)
O1	0.0000(0)	0.2180(4)	-0.0165(6)	0.11(2)
Sn2	0.2500(0)	-0.05530(3)	0.2500(0)	0.0369(5)
C5	0.2066(5)	-0.1116(6)	0.1035(8)	0.085(10)
C6	0.2500(0)	0.0578(6)	0.2500(0)	0.09(2)
O2	0.0000(0)	0.1233(5)	-0.1853(7)	0.069(8)
H1	0.0000(0)	0.193(7)	-0.089(6)	0.10(5)
H2	0.0000(0)	0.268(2)	-0.037(12)	0.17(9)
H3	-0.04480(0)	0.10440(0)	-0.22630(0)	0.9(2)

Elementaranalysen

Gef.: C, 23.94; H, 4.33; N, 9.32; Fe, 6.26; Sn, 52.73. $2/2' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber.: C, 23.02/23.94; H, 4.72/4.46; N, 8.95/9.31; Fe, 5.95/6.18; Sn, 50.55/52.57%. $\nu(\text{CN})$: IR, 2075ss, 2051s; Raman, 2133s, 2091ss, 2067s. Verfärbung nach Braun ab 260°C .

Strukturdaten von 2 [14*]

Kristallgröße ca. $0.3 \times 0.5 \times 0.4$ mm. Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), 22°C , $\delta_{\text{ber}} = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Orthorhombische Kristalle, Raumgruppe $Cmca$; a 17.064(2), b 18.534(2), c 11.586(1) \AA ; $V = 3664(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, lin. Absorptionskoeff., $\mu = 29 \text{ cm}^{-1}$. $\theta/2\theta$ -Scan ($5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$); aus insgesamt 3750 Reflexen 2255 unabhängige, signifikante mit $|F| > 4\sigma$. Lösung mittels Patterson-Synthese (Programmsystem SHELXS), Lokalisierung der H-Atome von O1 mittels Differenz-Fourier-Synthese, Atomkoordinaten in Tabelle 3. Empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS [15]); $R = 0.054$ ($R_w = 0.059$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0006 \cdot F^{-2})^{-1}$).

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main für finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- (a) A. Ludi, Chem. Unserer Zeit, 22 (1988) 123; (b) H.J. Buser, A. Ludi, W. Petter und D. Schwarzenbach, Inorg. Chem., 16 (1977) 2704; (c) F. Herren, P. Fischer, A. Ludi und W. Hälgl, *ibid.*, 19 (1980) 956.
- (a) M. Rüg, A. Ludi und K. Rieder, Inorg. Chem., 10 (1971) 1773; (b) G.W. Beall, W.O. Milligan, J. Korp und I. Bernal, *ibid.*, 16 (1977) 2715; (c) D.F. Mullica, W.O. Milligan, G.W. Beall und W.L. Reeves, Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978) 3558.
- Vgl.: S. Eller, P. Brandt, A.K. Brimah, P. Schwarz und R.D. Fischer, Angew. Chem., 101 (1989) 1274; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1263.
- Vgl.: M. Adam, A.K. Brimah, X.-F. Li und R.D. Fischer, Inorg. Chem., 29 (1990) 1595.
- Vgl.: D.C. Apperley, N.A. Davies, R.K. Harris, A.K. Brimah, S. Eller und R.D. Fischer, Organometallics, 9 (1990) 2672.
- Vgl. hierzu: I.B. Brown, Acta Crystallogr., Sect. A, 32 (1976) 24.
- M. Pierrot und R. Kern, Acta Crystallogr., Sect. B, 25 (1969) 1685.
- R.A. Forder and G.M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970) 1023.
- S. Eller, M. Adam und R.D. Fischer, Angew. Chem., 102 (1990) 1157; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 1126.
- P. Schwarz, A.K. Brimah und R.D. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- (a) M. Wada und R. Okawara, J. Organomet. Chem., 4 (1965) 487; (b) A.G. Davies, J.P. Goddard, M.B. Hursthouse und N.P.C. Walker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 597.
- U. Behrens, A.K. Brimah, T. Soliman und R.D. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- A.H. Reis Jr., S.W. Peterson, D.M. Washecheck und J.S. Miller, Inorg. Chem., 15 (1976) 2455.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54582, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- N. Walker und S. Stuart, Acta Crystallogr., Sect. A, 39 (1983) 158.
- E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecules and Crystallographic Models. Universität Freiburg, Freiburg/Br, 1986.

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