Bis(organo-sulfonato)-pyridin-Komplexe von Zink(II)¹

Bis(organo-sulfonato)pyridine Complexes of Zinc(II)

E. LINDNER, D. W. R. FREMBS und D. LANGNER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **29b**, 569–570 [1974]; eingegangen am 16. Mai 1974)

Bis(benzene- and *p*-toluenesulfonato)mono complexes, Dipyridine complexes, Zinc(II), IR data

According to equations (1) and (2) new bis(organo-sulfonato)mono and bis(pyridine) complexes of zinc with coordination numbers 4, 5 and 6 are described. The structures are discussed on the basis of the IR spectra of the compounds.

Bis(organo-sulfonato-0,0')-dipyridin-metall(II)-Komplexe des Typs $(\text{RSO}_2)_2\text{Mpy}_2$ konnten in den

letzten Jahren von einer Reihe von 3d-Metallen ($\text{M(II)} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}^2$) sowie von Cadmium¹ zugänglich gemacht werden. Bei Kupfer³ gelang uns die Synthese eines Tetrapyridin-Komplexes, in dem die beiden Sulfonat-Liganden über Schwefel an das Koordinationszentrum gebunden sind. In allen Fällen handelt es sich um Verbindungen mit pseudo-oktaedrisch konfiguriertem Zentralatom. In dieser Arbeit werden nunmehr auch Bis(organo-sulfonato-0,0')-diaquo-zink(II)-Komplexe des Typs $(\text{RSO}_2)_2\text{Zn}(\text{OH}_2)_2$ ^{4,5} ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) in ihrem Verhalten gegenüber Pyridin untersucht. Solche Versuche erschienen besonders reizvoll, da beim Zink Koordinationszahlen zwischen vier und sechs^{4–9} nachgewiesen werden konnten.

Setzt man Bis(benzol- und *p*-toluolsulfonato-0,0')-diaquozink(II) in Pyridin, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, unter Rückflußbedingungen um, so entstehen die farblosen, in heißem Pyridin und in polaren organischen Solvenzien (in letzteren unter Zersetzung) löslichen Monopyridin-Komplexe des Typs $(\text{RSO}_2)_2\text{Znpy}$ gemäß:

Erhitzt man beide Aquo-Komplexe dagegen in Pyridin im Einschlußrohr auf 80 °C, so beobachtet

man die Bildung eines Dipyridin-Komplexes nur bei der *p*-Toluol-Verbindung:

Am kompliziertesten ist die Interpretation des IR-Spektrums von **1a** im Bereich zwischen 1100 und 900 cm^{-1} . So treten einerseits bei 1054 m-st, 1016 sst und 998 m cm^{-1} , andererseits aber auch bei 956 m, 945 sch, 932 sst und 924 st cm^{-1} (fest/KBr) mehrere Banden auf, die auf Grund von Lage und Frequenzdifferenz¹⁰ sowohl für eine Sulfonato-0,0'-als auch für eine Sulfonato-0-Verknüpfung charakteristisch sind. In den bisher bekannten Sulfonato-0-Komplexen von Chrom(II), Eisen(II), Kobalt(II), Nickel(II)² und Kupfer(II)¹¹ erscheinen nämlich bei ca. 1055 cm^{-1} bzw. 920–980 cm^{-1} Banden, die auf $\nu(\text{SO})$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ zurückzuführen sind. In den Spektren der entsprechenden Sulfonato-0,0'-Komplexe von Mangan(II) und Eisen(II)¹³ findet man Absorptionen für $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bei ca. 1015 cm^{-1} bzw. für $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei ca. 975 cm^{-1} . Ähnliche Frequenzwerte stellt man auch in den Bis(organo-sulfonato)-dipyridin-Komplexen von Mangan(II), Eisen(II), Kobalt(II) und Nickel(II)² fest. Das IR-Spektrum von **1a** läßt sich also insgesamt nur mit einer pseudotetraedrischen Umgebung von Zink(II) in Übereinstimmung bringen, wobei ein

Abb. 1. Strukturvorschlag für die polymere Anordnung von **1a**.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ -Rest über zwei und der andere über ein Sauerstoffatom an das Zink geknüpft ist. Auf Grund der schlechten Löslichkeit nehmen wir eine polymere Verknüpfung an (vgl. Abb. 1).

Wesentlich einfacher ist das Spektrum der *p*-Toluol-Verbindung (**1b**) im oben genannten Bereich. Hier beobachtet man jeweils nur eine Bande bei 1000 cm^{-1} , sst bzw. 945 cm^{-1} , sst (fest/KBr), die auf $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ zurückzuführen ist. Beide $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ -Liganden sind also über beide Sauerstoffatome an das Zink geknüpft. Damit ergibt sich für das Zentralatom die Koordinationszahl fünf; auch hier wird eine polymere Struktur angenommen (vgl. Abb. 2).

Die Dipyridin-Verbindung (**2**) ist schließlich hinsichtlich ihres IR-Spektrums den schon bekannten

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. LINDNER, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle.