

Metal Complexes with Polymeric Ligands, IV<sup>1</sup>**Zink(II)-Komplexe mit Polypyridyläthylenen  
[Polyvinylpyridinen]**Zinc(II) Complexes with Polypyridylethylenes  
[Polyvinylpyridines]

HANS-G. BIEDERMANN und ERIKA GRIESSL

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **29b**, 132 [1974]; eingegangen am 20. August 1973)

## Zinc complexes, polypyridylethylenes

*Abkürzungen:* P2PÄ = Poly(2-pyridyläthylen), P2PÄM = Poly(2-pyridyläthylen)-Monomereinheit, P4PÄ = Poly(4-pyridyläthylen), P4PÄM = Poly(4-pyridyläthylen)-Monomereinheit.

Unsere Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von P2PÄ und P4PÄ mit Übergangsmetallverbindungen<sup>1-3</sup> ergaben mit MeCl<sub>2</sub> die Komplexe MeCl<sub>2</sub>(P2PÄM)<sub>3</sub> und MeCl<sub>2</sub>(P4PÄM)<sub>2</sub>, Me = Ni(II), Co(II) und Fe(II). Das unterschiedliche Komplexbildungsverhalten der beiden Polypyridyläthylene ließ es uns im Falle der Poly[tris-(2-pyridyläthylen)metall(II)chloride] nötig erscheinen, ein Modell mit zwei unmittelbar komplexierenden P2PÄM und einem „freien“ P2PÄM zu diskutieren<sup>1</sup>. Bei Verwendung der entsprechenden Metalljodide zeigt sich dieses Verhältnis bereits bei den Poly-(4-pyridyläthylen)komplexen<sup>2</sup>.

Dieses erstaunliche ganzzahlige Verhältnis der „freien“ zu den komplexierenden Pyridinkernen in den Komplexen des P2PÄ ließ es uns vielversprechend erscheinen, auch das Komplexbildungsverhalten von ZnCl<sub>2</sub> mit ataktischem P2PÄ und zum Vergleich dazu mit P4PÄ zu untersuchen.

Bei gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den Darstellungen der oben angeführten Komplexe erhielten wir mit wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> und den entsprechenden Polypyridyläthylenen die Komplexe der Bruttozusammensetzung ZnCl<sub>2</sub>(P4PÄM)<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub>(P2PÄM)<sub>3</sub>.

Die IR-Spektren der beiden Zinkkomplexe zeigen wieder die bekannten charakteristischen Unterschiede. Während im ZnCl<sub>2</sub>(P4PÄM)<sub>2</sub> nur eine  $\nu_{C=N}$  der koordinierenden Pyridinkerne erscheint, weist der ZnCl<sub>2</sub>(P2PÄM)<sub>3</sub>-Komplex weitere Pyridinringbanden, die eindeutig nicht koordinierenden Ringen zugeordnet werden können, auf (Tab. I).

Damit resultiert auch für den Zink-Komplex mit P2PÄ in erster Näherung die Formel ZnCl<sub>2</sub>(P2PÄM)<sub>2</sub> · (P2PÄM), d.h. jeder dritte Pyridinkern koordiniert höchstens in zweiter Koordinations-sphäre an das Zentralmetallion.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-G. BIEDERMANN, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

Tab. I.  $\nu_{C=N, C=C}$  der Pyridinringe der Zink-Komplexe.

Verbindung:	$\nu_{C=N, C=C}$ des Pyridinkernes [cm <sup>-1</sup> ]		
P4PÄ		1597	
P2PÄ	1567	1588	
ZnCl <sub>2</sub> (P4PÄM) <sub>2</sub>			1613
ZnCl <sub>2</sub> (P2PÄM) <sub>3</sub>	1564	1587	1603

Dieses immer wiederkehrende ganzzahlige Verhältnis von direkt gebundenen zu quasi ungebundenen Monomereinheiten der Polymerketten, die bis zu 5000 Monomereinheiten aufweisen<sup>1</sup>, führt zwangsläufig zu der Vorstellung, daß in diesen Komplexen koordinierende und freie Pyridinringe nur alternierend angeordnet sein können. Es müssen also durch die gesamten Knäuelstrukturen der Polymerketten Einheiten von komplexierten Pyridinringen mit unkomplexierten Ringen abwechseln. Diese über Metallbrücken zusammengehaltenen Polymerknäuel bilden so außerordentlich hochmolekulare Raumnetzstrukturen, die in ihrem gesamten Volumen freie, zu weiterer Koordination geeignete, Pyridinringe enthalten. Diese sind nun in der Lage mit sterisch und elektronisch geeigneten Partnern in Wechselwirkung zu treten, was wir an Hand erster Versuche bereits beweisen konnten<sup>4</sup>.

**Experimentelles**

Die Darstellung und Reinigung der Polypyridyläthylene erfolgte analog der bereits von uns beschriebenen Methoden<sup>1,2</sup>.

*Darstellung der Komplexe*

1,05 g P2PÄ, bzw. P4PÄ werden als 1-proz. alkoholische Lösungen (wasserfrei) in eine filtrierte alkoholische Lösung von 2,1 g ZnCl<sub>2</sub> (in ca. 300 ml) unter Rühren getropft, wobei sofort ein feiner Niederschlag ausfällt, der auf einer Fritte (G<sub>4</sub>) gesammelt und mit abs. Äthanol gewaschen wird. Die weißen Niederschläge werden im Vakuum (1 Torr) bei Raumtemp. etwa 100 Stdn. getrocknet.

*Analysen*

ZnCl <sub>2</sub> (P2PÄM) <sub>3</sub>	Ber.: C 55,80	H 4,68	N 9,30,
	Gef.: C 54,93	H 4,99	N 8,81.
ZnCl <sub>2</sub> (P4PÄM) <sub>2</sub>	Ber.: C 48,60	H 4,07	N 8,08,
	Gef.: C 49,05	H 4,36	N 7,58.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

<sup>1</sup> 3. Mitt.: H. G. BIEDERMANN, E. GRIESSL u. K. WICHMANN, Makromol. Chem. **172**, 49 [1973].

<sup>2</sup> H. G. BIEDERMANN, J. OBWANDNER u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27b**, 1332 [1972].

<sup>3</sup> H. G. BIEDERMANN u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **28b**, 182 [1973].

<sup>4</sup> H. G. BIEDERMANN u. K. WICHMANN, noch unveröffentlichte Ergebnisse.