

Hydroxoverbindungen, 11 [1]

Zinn(II)-Ethylenglykolat, $\text{SnC}_2\text{H}_4\text{O}_2$, ein polymerer Chelatkomplex mit 2-fach funktionellem Sauerstoff

Hydroxy Compounds, 11 [1]

Tin(II) Ethylen Glycolate, $\text{SnC}_2\text{H}_4\text{O}_2$, a Polymeric Chelate Complex with Bi-Functional Oxygen

Reinhard Nesper* und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **37b**, 1144–1145 (1982); eingegangen am 7. Mai 1982

Tin(II) Ethylene Glycolate, Chelate Complex, Structure

Tin(II) ethylene glycolate is prepared from freshly precipitated "tin(II)-hydroxide" on heating in ethylene glycol under reflux. The colourless single crystals, slightly distorted cubes, exhibit rhombohedral symmetry ($R\bar{3}-C_{3i}^2$, $a_h = 1547.7$ pm, $c_h = 871.6$ pm, $Z = 18$). The structure is a 3-dimensional networks of linked tin(II) ethylene glycol chelates.

Komplexe des zweiwertigen Zinns mit Polyhydroxoverbindungen sind schon länger bekannt. Besonders die medizinischen Anwendungen von Sn(II)-Verbindungen gegen Karies haben zur Darstellung von Verbindungen ohne die üblichen anorganischen Anionen geführt [2]. Bei unseren Untersuchungen an Sn(II)-Hydroxoverbindungen [1] haben wir neben Wasser auch Ethylenglykol als Lösungsmittel verwandt und dabei das Zinn(II)-Ethylenglykolat in gut kristallisierter Form erhalten.

Zinn(II)-Ethylenglykolat entsteht beim Erhitzen von frisch gefälltem Zinn(II)-Hydroxid [3] in heißem Ethylenglykol unter Rückfluß. Nach einem Tag erhält man gut ausgebildete farblose Kristalle von rhomboedrischer, fast würfelförmiger Gestalt. Die Verbindung ist über Wochen an der Luft stabil.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Szin-tillationszähler, Mo-K α , $2\theta_{\max} = 60^\circ$, ω -Scan, keine Absorptionskorrektur). $\text{SnC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$ (Nr. 148) mit den Gitterkonstanten $a_h = 1547.7(6)$ pm, $c_h = 871.6(4)$ pm, $c/a = 0.5632$, $Z = 18$ bei hexagonaler Aufstellung bzw. $a_{rh} = 939. (4)$ pm, $\alpha_{rh} = 110.89(3)^\circ$, $Z = 6$ bei rhomboedrischer Aufstellung. Die röntgenographische Dichte beträgt $d_x = 2.954(2)$ g · cm $^{-3}$. Die Atomparameter sind in

Tab. I. Ortsparameter und Temperaturfaktoren [pm 2] für $\text{SnC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Standardabweichungen). Die U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für $\exp[-2\pi^2 \cdot 10^{-4} (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$. Die Parameter der H-Atome wurden nicht frei verfeinert.

Atom	x	y	z	U_{iso}
Sn	0,7439(1)	0,6251(1)	0,3245(1)	144(10)
O 1	0,879(1)	0,401(1)	0,256(2)	241(31)
O 2	0,830(1)	0,234(1)	0,100(2)	224(30)
C 1	0,834(2)	0,316(2)	0,017(3)	341(52)
H 11	0,774	0,290	0,934	400
H 12	0,904	0,359	0,959	400
C 2	0,823(2)	0,382(2)	0,141(3)	594(73)
H 21	0,746	0,347	0,166	400
H 22	0,844	0,453	0,076	400

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn	134(8)	219(8)	104(8)	112(6)	16(5)	—3(5)

Tab. I angegeben und die wichtigsten Abstände in Abb. 1 eingetragen. Der konventionelle R -Wert bei anisotroper Beschreibung von Sn beträgt $R = 0,067$ für 558 I_{hkl} mit $I_{hkl} \geq 2\sigma(I_{hkl})$. Alle im folgenden gemachten Angaben beziehen sich auf die hexagonale Aufstellung. Die Struktur bildet ein 3-dimensionales Netzwerk verknüpfter Chelat-Einheiten von Zinn(II)-Ethylenglykolat. Es liegt also ein polymerer Chelatkomplex vor. Die Sn-Atome sind chelatartig an die beiden O-Atome einer Glykolat-Gruppe und zusätzlich an zwei weitere O-Atome zweier benachbarter Glykolat-Gruppen gebunden. Die Längen der Intrachelat-Bindungen betragen

* Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Nesper.
0340-5087/82/0900-1144/\$ 01.00/0

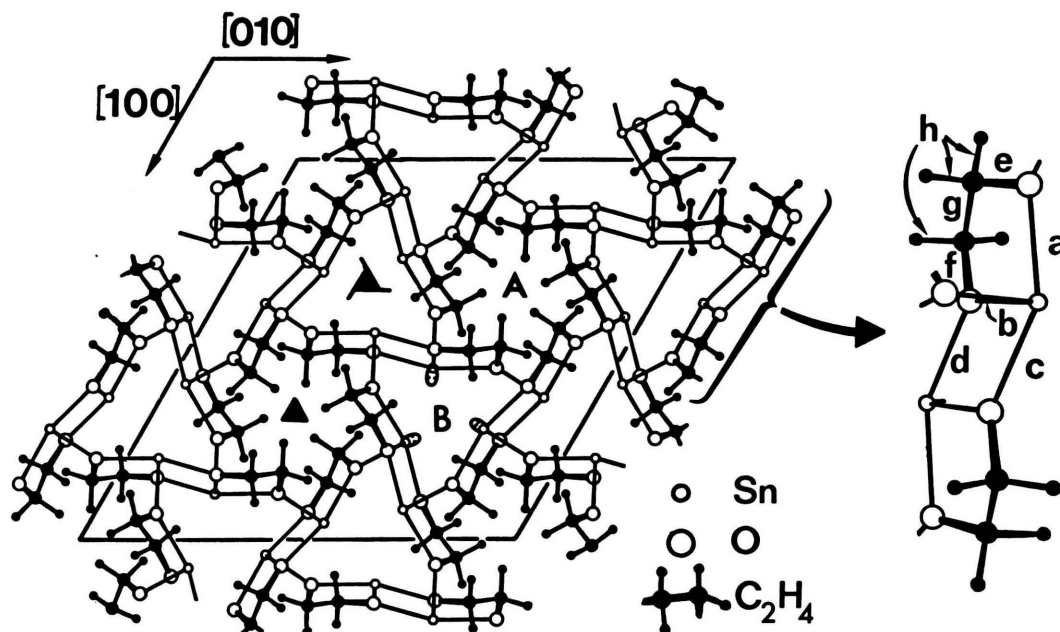


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{SnC}_2\text{H}_4\text{O}_2$; Projektion entlang $[001]$: (A) Hetero-12-Ringe $(-\text{Sn}-\text{O})_6$; (B) Röhrenanordnung der freien Elektronenpaare längs $[001]$. Bindungsabstände (Standardabweichungen) [pm]: a: $(\text{Sn}-\text{O1}) = 211(1)$, b: $(\text{Sn}-\text{O2}) = 207(2)$ Intrachelatbindungen; c: $(\text{Sn}-\text{O1}) = 234(2)$, d: $(\text{Sn}-\text{O2}) = 231(2)$ Interchelatatbindungen; e: $(\text{O1}-\text{C2}) = 126(3)$, f: $(\text{O2}-\text{C1}) = 144(4)$, g: $(\text{C1}-\text{C2}) = 155(5)$; h: $(\text{C}-\text{H})$ -Abstände = 109 (Mittelwert).

$\text{Sn}-\text{O} = 209$ bzw. 211 pm. Die Interchelatatbindungen sind mit $\text{Sn}-\text{O} = 230$ bzw. 233 pm deutlich länger. Der Mittelwert von 221 pm entspricht dem Abstand im schwarzen SnO , mit dem das Sn -Glykolat auch die ψ -tetragonal pyramidale $\text{Sn}-\text{O}$ -Koordination gemeinsam hat.

Die Hälfte der O-Atome (O2) bildet mit den Sn-Atomen um die 3-zähligen Achsen sternförmige, fast planare Hetero-12-Ringe $(-\text{Sn}-\text{O}-)_6$ mit den Zentren in $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/3)$ und $(1/3, 2/3, 2/3)$. Die 12-Ringe sind also nach Art einer kubisch dichten Packung gestapelt. Die Chelatbindungen werden alternierend oberhalb bzw. unterhalb der 12-Ringe durch die Atome O1 geschlossen (vgl.

Abb. 1). Diese O1 -Atome verknüpfen die oben genannten 12-Ringe $(-\text{Sn}-\text{O}-)_6$ miteinander unter Ausbildung 3-zähliger Schrauben. Durch diese Verknüpfung sind die Sn-Atome mit ihrem freien Elektronenpaar jeweils zum Zentrum der 3-zähligen Schraubenachse gerichtet (Abb. 1), womit eine für viele Sn(II) -Verbindungen typische Orientierung der freien Elektronenpaare in die Hohlräume einer Röhrenstruktur erreicht wird [4, 5].

Wir danken Herrn Dr. K. Peters für die Messung der Einkristallintensitäten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.

[1] Hydroxoverbindungen (11);

1.–8. siehe H. G. v. Schnering, R. Nesper, H. Pelschenke, Z. Naturforsch. **36b**, 1551 (1981).

9. Barium-Oxohydroxostannat(II), $\text{Ba}[\text{SnO}(\text{OH})_2]$, R. Nesper und H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

10. Über die Natriumoxohydroxostannate(II) $\text{Na}_4[\text{Sn}_4\text{O}(\text{OH})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_4]$, H. G. v.

Schnering, R. Nesper und H. Pelschenke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[2] H. G. Langer, U.S. Patent No. 3227707 (1966).

[3] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band II, 1463 (1962).

[4] R. R. McDonald, A. C. Larson und D. T. Cromer, Acta Crystallogr. **17**, 1104 (1964).

[5] G. Bergerhoff und L. Goost, Acta Crystallogr. **B 26**, 19 (1970).