

2,2'-Bipyridin-1,2-dithiolat Gemischligand-Komplexe. Synthese, Charakterisierung und EPR-Spektroskopie

2,2'-Bipyridine-1,2-dithiolate Mixed Ligand Complexes.
Synthesis, Characterisation and EPR Spectroscopy

Duha Jawad Awad^a, Franziska Conrad^b, Andreas Koch^a, Alwin Friedrich^a, Andreas Pöppl^c
und Peter Strauch^a

^a Universität Potsdam, Institut für Chemie, Karl-Liebknecht-Str. 24 – 25, 14476 Potsdam/Golm,
Germany

^b Universität Zürich, Institut für Anorganische Chemie, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich,
Switzerland

^c Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Physik, Linnéstr. 5, 04103 Leipzig, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Peter Strauch. Fax: 0049-331-977 5054.
E-mail: pstrauch@uni-potsdam.de

Z. Naturforsch. **2010**, *65b*, 1121 – 1127; received November 10, 2009

A series of new 2,2'-bipyridine/1,2-dithiolate transition metal complexes has been synthesised and characterised. As 1,2-dithiolate ligands 1,2-dithiooxalate (dto) and 1,2-dithiosquarate (dtsq) were used. It follows from the IR spectra that the multidentate dithiolate ligands coordinate exclusively *via* their sulfur atoms forming an MN_2S_2 coordination sphere. The central metal ions (M) are Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , and Zn^{2+} . The complex $[Cu^{II}(bpy)(dto)]$ could be studied by EPR spectroscopy and was measured as powder, diamagnetically diluted in the isostructural $[Ni^{II}(bpy)(dto)]$ host structure. The spin density contribution calculated from the experimental parameters is compared with the electronic situation in the frontier orbitals, namely in the semi-occupied SOMO of the copper complex, derived from quantum chemical calculations on different levels (EHT and DFT).

Key words: 1,2-Dithiosquarate, 1,2-Dithiooxalate, 2,2'-Bipyridine, EPR Spectroscopy, Copper(II)

Einleitung

Diimin-Dithiolat Gemischligand-Komplexe erfahren in letzter Zeit ein zunehmendes Interesse auf Grund ihrer vielseitigen Eigenschaften [1]. Einige dieser Komplexe weisen beispielsweise interessante photochemische und photokatalytische Eigenschaften auf [2, 3].

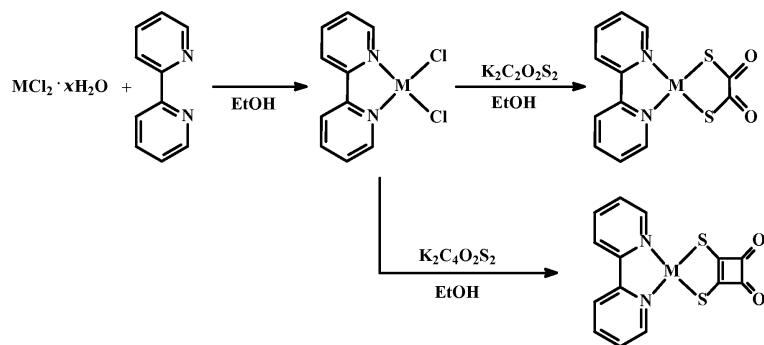
Kupfer(II) ist auf Grund seiner Elektronenkonfiguration und seines Kernspins (d^9 , $S = 1/2$, $I = 3/2$) für die EPR Spektroskopie zugänglich. Ein gut separierter Grundzustand und moderate Spindichten am Metallzentrum in Komplexen machen Cu^{II} -Komplexe zu einem geeigneten Untersuchungsgegenstand für die EPR-Spektroskopie auch bei Raumtemperatur. Auch die natürlichen blauen Kupferenzyme vom Typ 1 weisen eine N_2S_2 -Koordinationsphäre auf. In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von N_2S_2 -koordinierten Gemischligand-Komplexen mit 2,2'-Bipyridin (bpy) als Diimin und 1,2-Dithiooxalat

(dto) bzw. 1,2-Dithioquadratat (dtsq) als 1,2-Dithiolat-Liganden beschrieben. Um mehr Einblick in die elektronische Situation am Metallzentrum zu erhalten, wurde der Kupfer(II)-Komplex $[Cu^{II}(bpy)(dto)]$ EPR-spektroskopisch im X- und im Q-Band untersucht. Die aus den experimentellen Parametern abgeleitete Verteilung der Spindichte im SOMO lässt sich gut mit den Resultaten aus quantenchemischen Berechnungen (EHT and DFT) vergleichen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe dieser Reihe wurden direkt aus den entsprechenden 2,2'-Bipyridindichlorometallen(II) über einen Austausch der beiden Chloro-Liganden durch das jeweilige Dithiolat, 1,2-Dithiooxalat (dto) bzw. 1,2-Dithioquadratat (dtsq) synthetisiert (Schema 1).

Die sehr schlechte Löslichkeit der Komplexe erweist sich als ein Problem bei der Synthese, weshalb die Versuche zur Kristallisation für Röntgenkristall-



Schema 1. Synthese der 2,2'-Bipyridin-1,2-Dithiolat Gemischtligand-Komplexe vom Typ $[M(\text{bpy})(\text{dto})]$ und $[M(\text{bpy})(\text{dtsq})]$.

strukturanalysen nicht erfolgreich waren. Aus den IR-Spektren (siehe Experimenteller Teil) folgt aber eindeutig, dass die 1,2-Dithiolat-Liganden ausschließlich über ihre Schwefelatome koordiniert sind. Die magnetischen Momente der beiden Kupfer(II)-Komplexe entsprechen mit $\mu_{\text{eff}} = 2,2 \pm 0,5$ und $1,8 \pm 0,5 \mu_B$ den für eine d^9 Elektronenkonfiguration erwarteten Werten.

Thermische Untersuchungen

Die dargestellten Komplexe zeigen kein definiertes Schmelzverhalten, sondern zersetzen sich oberhalb einer Temperatur von etwa 200 °C. Zum thermischen Verhalten der Komplexe wurden thermogravimetrische Untersuchungen im Bereich von Raumtemperatur bis 1000 °C durchgeführt. Demnach zerfallen die Komplexe oberhalb der Zersetzungstemperatur ohne charakteristische Zersetzungsschritte innerhalb eines geringen Temperaturbereichs, wobei die entsprechenden Dithioquadrat-Komplexe im Trend eine geringfügig höhere thermische Stabilität als die analogen Dithiooxalat-Komplexe aufwiesen. In Tabelle 1 sind die experimentell ermittelten Rückstände des thermischen Abbaus und die erwarteten berechneten Rückstände für die entsprechenden Metalloxide und Metallsulfide sowie die reduzierten Metalle aufgelistet. Für die Komplexe der 3d-Reihe liegen die ermittelten Werte dicht an denen der Metallsulfide. Für die Platin- und Palladium-Komplexe führt die thermische Zersetzung zu den reduzierten Metallen.

EPR-Spektroskopie

Abbildung 1 zeigt das experimentelle EPR-Spektrum einer gefrorenen Lösung des Zwischenprodukts 2,2'-Bipyridindichlorokupfer(II) aufgenommen in DMSO bei 150 K. Das Spektrum ist axial symmetrisch, und die erwartete Cu-Hyperfeinstruktur infolge der Kopplung des Elektronenspins ($S = 1/2$)

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Zersetzungsrückstände (m-%) der untersuchten Bipyridin-Dithiolat-Komplexe.

Komplex	experimentell m-%	berechnet Metallulfid (%)	berechnet Metalloxid (%)	M (%)
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dto})]$	29,75	28,13	23,41	–
$[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dto})]$	26,35	27,09	22,29	–
$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{dto})]$	26,73	28,52	23,82	–
$[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{dto})]$	30,69	–	–	27,80
$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{dto})]$	42,77	–	–	41,83
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dtsq})]$	26,48	26,28	21,86	–
$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{dtsq})]$	27,69	26,65	22,25	–
$[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{dtsq})]$	33,27	–	–	26,16
$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{dtsq})]$	41,94	–	–	39,39

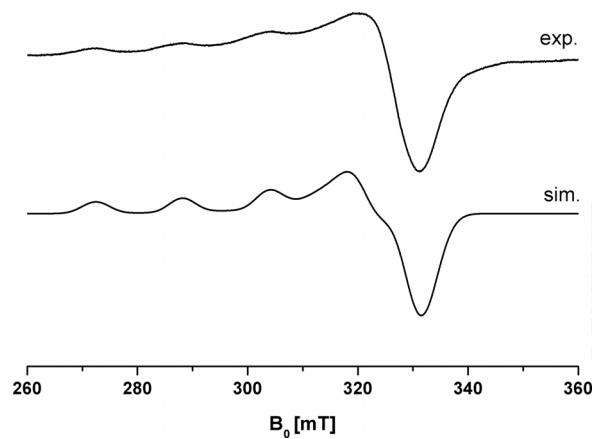


Abbildung 1. EPR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ in DMSO bei 150 K (X-Band).

mit dem Kernspin der beiden Kupferisotope (^{63}Cu : $I = 3/2$ natürliche Häufigkeit 69,2 %, $g_n = 1,4849$ und ^{65}Cu : $I = 3/2$ natürliche Häufigkeit 30,8 %, $g_n = 1,5877$) ist lediglich im Parallelteil zu erkennen. Die ebenfalls zu erwartende Aufspaltung durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins der beiden Chloro-Liganden (^{35}Cl ; $I = 3/2$, natürliche Häufigkeit 75,77 %, $g_n = 0,5473$ und ^{37}Cl ;

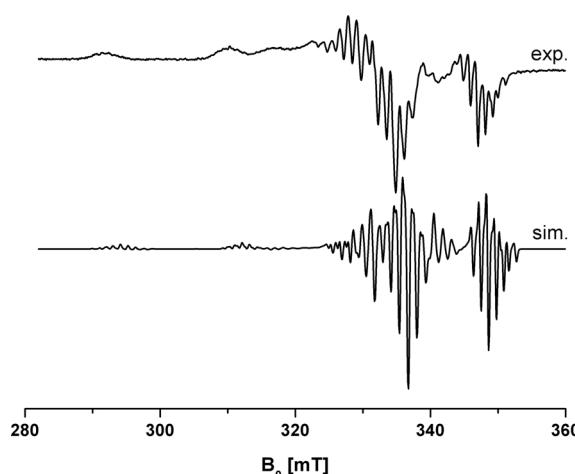


Abbildung 2. Experimentelles (oben) und simulierte EPR-Pulverspektrum von $[(\text{bpy})\text{Cu}(\text{dto})]$ diamagnetisch verdünnt in der isostrukturellen $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{dto})]$ -Wirtsstruktur bei 295 K (X-Band).

$I = 3/2$, natürliche Häufigkeit 24,23 %, $g_{\text{n}} = 0,4555$) ist nicht aufgelöst und macht sich lediglich als Linienverbreiterung im Spektrum bemerkbar. Als experimentelle EPR-Parameter wurden für $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ $g_{\parallel} = 2,275 \pm 0,002$, $g_{\perp} = 2,08 \pm 0,01$, $A_{\parallel}^{\text{Cu}} = 164 \pm 2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Kopplungskonstante im Senkrechteil lässt sich auf Grund der fehlenden Auflösung nicht bestimmen und kann somit lediglich abgeschätzt werden ($A_{\perp}^{\text{Cu}} \sim 29 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Eine verbesserte Auflösung ist über eine diamagnetische Verdünnung des Cu-Komplexes in einer isostrukturellen Wirtsstruktur zu erreichen (Abbildung 2).

Für die EPR-Untersuchungen am 2,2'-Bipyridin-1,2-dithiooxalatokupfer(II) war eine diamagnetische Verdünnung des Komplexes erforderlich. Die sehr schlechte Löslichkeit des Komplexes verhinderte die Untersuchung in Lösung. Deshalb blieb nur der Einbau des Kupfer(II)-Komplexes in den isostrukturellen und diamagnetischen Ni(II)-Komplex. Dazu wurde schon bei der Synthese der Lösung des Nickelsalzes etwa 5 % CuCl_2 zugesetzt. Abbildung 2 zeigt das X-Band-EPR-Spektrum eines diamagnetisch verdünnten Pulvers von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dto})]$ in der $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{dto})]$ -Wirtsstruktur bei 295 K (9,4 GHz). Das axial-symmetrische Spektrum zeigt eine gute Hyperfeinstrukturauflösung für die Wechselwirkung mit dem Kernspin der Kupferisotope. Zusätzlich ist die Superhyperfeinstruktur der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin der beiden Stickstoff-Donoratome (^{14}N : $I = 1$) zum Teil gut aufgelöst. Eine denkbare Kopplung mit

^{33}S ($I = 3/2$, natürliche Häufigkeit 0,75 %) oder ^{15}N ($I = 1/2$, natürliche Häufigkeit 0,37 %) ist auf Grund der geringen natürlichen Häufigkeiten der beiden Kerne nicht zu beobachten. Das gesamte Spektrum sollte bei axialer Symmetrie aus insgesamt 80 Linien bestehen, die aber infolge der teilweisen Überlappung nicht vollständig aufgelöst sind. So wäre für jede Kupferlinie durch die Kopplung mit jeweils zwei äquivalenten ^{14}N -Kernen ein Quintett zu erwarten. Wie vor allem im gut aufgelösten Hochfeldbereich des Parallelteils im EPR-Spektrum in Abbildung 2 zu erkennen ist, überlappen die erwarteten Linien-Quintette für die beiden Kupferisotope zu scheinbaren Linien-Septetts. Der Senkrechteil ist im Spektrum nicht vollständig aufgelöst, und die einzelnen Linien sind schwer zuzuordnen. Als experimentelle EPR-Parameter ergeben sich für $[(\text{bpy})\text{Cu}(\text{dto})]$ im $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{dto})]$ Wirtsgitter: $g_{\parallel} = 2,111 \pm 0,002$, $g_{\perp} = 2,026 \pm 0,002$, $A_{\parallel}^{\text{Cu}} = 178 \pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Cu}} = 40 \pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\parallel}^{\text{N}} = 11 \pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $A_{\perp}^{\text{N}} = 12 \pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Mit dem Ziel einer besseren Auflösung der Spektren, insbesondere im Senkrechteil, wurde der gleiche Komplex auch bei höherer Frequenz im Q-Band (32 GHz) gemessen. Das so erhaltene EPR-Spektrum ist in Abbildung 3 dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, sind „Parallel- und Senkrechteil“, die im X-Band-Spektrum noch überlappen, vollständig voneinander getrennt. Im ursprünglichen „Senkrechteil“ des axial-symmetrischen X-Band-Spektrums zeigt sich im Q-Band eine leichte rhombische Verzerrung des g -Tensors mit den experimentellen Parametern $g_{xx} = 2,0275$, $g_{yy} = 2,0310$, $g_{zz} = 2,1170$.

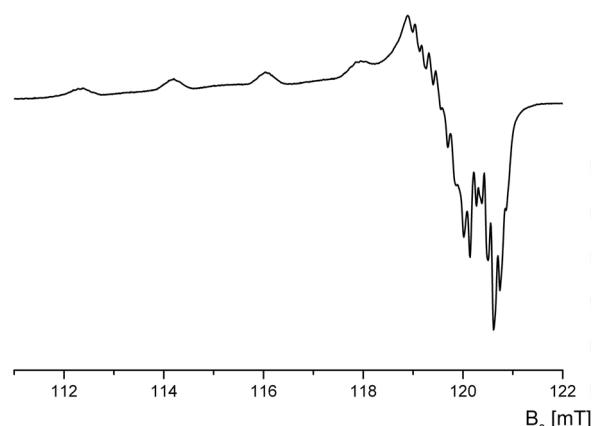
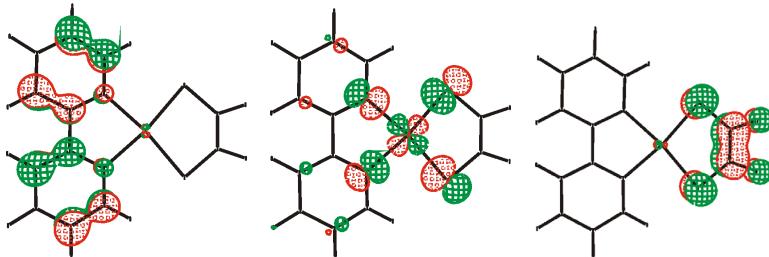


Abbildung 3. Pulver-EPR-Spektrum von $[(\text{bpy})\text{Cu}(\text{dto})]$ in der $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{dto})]$ -Wirtsstruktur bei 295 K (Q-Band).

Orbital	Symmetrie	Elektronenbesetzung	E (eV)	MO-Koeffizienten		
				Cu	N	S
38 LUMO	b_2	0	-10,289	0,104 p_z 0,049 d_{xz}	0,002 p_z	0,388 p_z
39 SOMO	b_1	1	-10,792	0,016 p_y 0,654 d_{xy}	0,230 p_y 0,378 p_x	0,262 p_y 0,319 p_x
40 HOMO	a_2	2	-12,371	0,051 d_{yz}	0,135 p_z	0,029 p_z

Tabelle 2. Symmetrie, relative Energien und MO-Koeffizienten der Grenzorbitale für [(bpy)Cu(dto)] (EHT-Berechnungen).



Für die Erklärung der Spektren kann man den folgenden effektiven Spin-Hamilton-Operator anwenden:

$$H_{\text{sp}} = g\mu_{\text{e}}SB_0 + SA^{\text{Cu}}I^{\text{Cu}} + \sum_i SA_i^{\text{N}}I^{\text{N}} \quad (1)$$

Alle Symbole haben die übliche Bedeutung. Der Quadrupol- und der Kern-Zeeman-Term können auf Grund ihres geringen Beitrags vernachlässigt werden.

Aus den erhaltenen experimentellen Tensorparametern lässt sich die Spindichte-Verteilung im SOMO am zentralen Kupfer-Ion ermitteln. Dieses Molekülorbital hat die folgende Zusammensetzung:

$$\psi(b_1) = \alpha \times 3d_{xy}(\text{Cu}) - \alpha' |3p_{x,y}(\text{S})\rangle - \alpha'' |2p_{x,y}(\text{N})\rangle - \alpha''' |2p_{x,y}(\text{O})\rangle \quad (2)$$

Φ_{S} und Φ_{N} repräsentieren die Linearkombination der Atomorbitale der Stickstoff- und Schwefel-Donoratome in der Koordinationssphäre ($3s$, $3p$) mit den MO-Koeffizienten α , α' und α'' . Die geringen Beiträge der peripheren Sauerstoffatome im Dithiooxalat-Liganden sind für die CW-EPR-Spektroskopie auf Grund der begrenzten Reichweite von untergeordneter Bedeutung und können deshalb vernachlässigt werden. α^2 , $(\alpha')^2$ und $(\alpha'')^2$ sind gleichzeitig Ausdrücke für die Kovalenz der jeweiligen Cu–S bzw. Cu–N Bindung und können von den Cu-Tensor-Parametern abgeleitet werden. Diese korrelieren wiederum mit den Spindichten c_s^2 , c_p^2 und c_d^2 in den beteiligten s -, p - und d -Orbitalen (n^2 stellt den Hybridisierungsgrad zwischen den Cu-4s- und den Cu-3d-Orbitalen dar):

$$\text{Cu : } c_s^2 = \alpha^2(1 - n^2), \quad c_d^2 = \alpha^2 n^2. \quad (3)$$

Abbildung 4 (Farbe online). Grafische Darstellung der Grenzorbitale für [(bpy)Cu(dto)], HOMO (links), SOMO (Mitte) und LUMO (rechts) aus EHT-Berechnungen.

Tabelle 3. Experimentelle (EPR) und berechnete (EHT) bzw. (DFT) Spindichten am zentralen Metallatom in $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{S}_2)]$ ($S = \text{dto}$, dtsq).

Komplex	$A_{\text{exp.,dip}}$ ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	Spindichte (%)		
		EPR	EHT	DFT
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{S}_2)]$				
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dto})]$	46 ^a	40 ^a	43	49
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dtsq})]$	—	—	42	56

^a Im analogen Ni-Komplex als Wirtsstruktur.

Die individuelle Spindichte kann mit den folgenden einfachen Beziehungen ermittelt werden:

$$(c_s)^2 = (A_{\text{iso,exp.}})/(A_{\text{iso,th.}}), \\ (c_{p,d})^2 = (A_{\text{dip,exp.}})/(A_{\text{dip,th.}}), \\ A_{\text{dip,exp.}} = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3. \quad (4)$$

Entsprechend dem Formalismus von J. R. Morton und K. F. Preston [4] ergeben sich die theoretischen Werte $A^{\text{Cu,iso,th.}} = 1999,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $A^{\text{Cu,dip,th.}} = 114,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Mit Hilfe der Gleichungen 4a–c kann aus den experimentellen Parametern des Cu-hfs-Tensors die Spindichte am zentralen Kupferatom bestimmt werden. Mit den genannten Werten ergeben sich $c_s^2 = 0,04$, $c_{p,d}^2 = 0,40$ und $\alpha^2 = 0,44$. Somit sind rund 44 % der Spindichte am Kupferatom lokalisiert (berechnete Werte: EHT: 43 %; DFT 49 %, Tabelle 3).

Die berechneten Energien und die relativen Beiträge der jeweiligen Atomorbitale zum Molekülorbital im Komplex 2,2'-Bipyridin-1,2-dithiooxalatokupfer(II) sind in Tabelle 2 zusammengefasst (Symmetrie C_{2v}). Das MO, in dem sich das ungepaarte Elektron

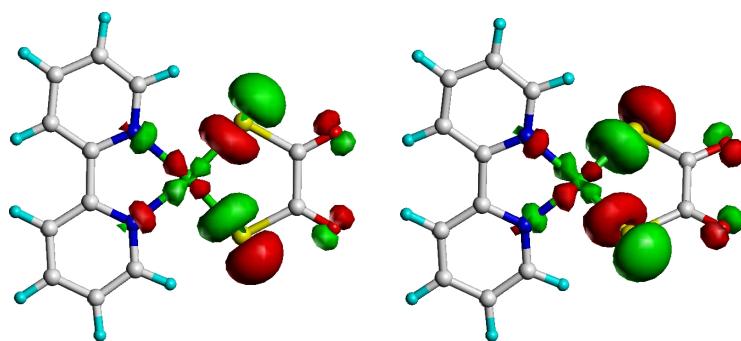


Abbildung 5 (Farbe online). Darstellung des Molekülorbitals des ungepaarten Elektrons (SOMO) für quadratisch-planare Koordination (links) und für das energetische Minimum bei einem Diederwinkel zwischen den Ligandenebenen von $\sim 30^\circ$ (DFT-Berechnungen).

aufhält (SOMO), setzt sich aus Beiträgen von d -(Cu) und p -(N, S) Atomorbitalen zusammen. Das höchste vollbesetzte Orbital HOMO ist überwiegend am Bipyridin-Liganden lokalisiert, während das LUMO überwiegend am 1,2-Dithiolat-Liganden lokalisiert ist. In Abbildung 4 sind die grafischen Darstellungen von HOMO, SOMO und LUMO für $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dto})]$ als Ergebnis von EHT-Berechnungen wiedergegeben, Abbildung 5 zeigt das SOMO als Ergebnis von DFT-Berechnungen für die planare Anordnung und das energetische Minimum bei einem Diederwinkel der beiden Ligandenebenen von etwa 30° .

Experimenteller Teil

Methoden

Die EPR Spektren wurden im X-Band (9,4 GHz, 0,34 T) mit einem CW Elexsys E500 Spektrometer (Bruker-Biospin) an Pulverproben bei Raumtemperatur (295 K) aufgenommen, das Q-Band Spektrum (~ 36 GHz, 1,3 T) ebenfalls bei Raumtemperatur mit einem EMX Spektrometer (Bruker).

Das Programm-Paket CACAO (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals) von C. Mealli et al. [5] wurde für die EHT-Berechnungen genutzt. Die DFT-Berechnungen wurden mit GAUSSIAN 03 [6] mit dem Basissatz B3LYP/6-31G* durchgeführt.

IR-Spektren wurden mit einem 16 PC FT-IR-Spektrometer (Perkin-Elmer) im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ an KBr-Presslingen aufgenommen (Referenz KBr).

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte bei Raumtemperatur nach der Gouy-Methode mit einer Magnet-Waage vom Typ MSB-Auto (Sherwood Scientific Ltd.).

Synthesen

Zur Synthese wurden 2,2'-Bipyridin und die entsprechenden Übergangsmetallchloride eingesetzt. Für die Synthesen der Palladium-Komplexe wurde als Ausgangsver-

bindung $\text{Pd}(\text{AN})_2\text{Cl}_2$ eingesetzt, das leicht durch Lösen von PdCl_2 in Acetonitril(AN) und anschließendes Verdampfen des überschüssigen Lösungsmittels hergestellt werden kann [7]. Zur Synthese der Platin-Komplexe wurde K_2PtCl_4 verwendet.

Dikalium-1,2-dithiooxalat (K_2dtdo) [8] und Dikalium-1,2-dithioquadrat [9] wurden entsprechend den Literaturvorschriften synthetisiert.

Dikalium-1,2-dithiooxalat (K_2dtdo): Zers. $> 200^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\nu = 1514$ (C–O), 1371 (C–C–O), 1113 (C–C–S), 875 (C–S) cm^{-1} . – $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{K}_2$ (198,3): ber. C 12,11, O 16,13, S 32,33; gef. C 12,01, O 13,92, S 32,26.

Dikalium-1,2-dithioquadrat (K_2dtsq): Zers. ab $> 200^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\nu = 1707$, 1623 (C–O), 1343 (C–C–O), 1209 (C–C–S), 923 (C–S) cm^{-1} . – $\text{C}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{K}_2$ (222,3): ber. C 21,61, O 14,39, S 28,84; gef. C 21,58, O 16,60, S 26,98.

Darstellung der Bipyridindichloro Komplexe [$M(\text{bpy})\text{Cl}_2$] (allgemeine Vorschrift)

Die 2,2'-Bipyridindichloro-Komplexe der entsprechenden Metall-Ionen wurden analog zu der von Jäger und van Dijk [10] beschriebenen Synthese hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin in Ethanol zu einer gut gerührten ethanolischen Lösung des jeweiligen Metall(II)chlorids bzw. des Chloro-Komplexes ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$) oder ($[\text{Pd}(\text{AN})_2\text{Cl}_2]$) bei 60°C im equimolaren Verhältnis zugeropft ($\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)). Nach etwa einer Stunde wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die mikrokristallinen Produkte über eine G4-Fritte abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Platin-Komplexe wurde die Synthese auf Grund der langsamen Kinetik leicht modifiziert und erfolgte in Anlehnung an die Synthese des entsprechenden Dichlorophenanthrolin-Komplexes [11]. Als Lösungsmittel wurde Wasser mit einigen wenigen Tropfen HCl verwendet und die Lösung für einen Tag unter Rückfluss gekocht. Die so erhaltenen 2,2'-Bipyridindichlorometall(II)-Komplexe wurden direkt zur Synthese der Bipyridin/Dithiolat-Komplexe eingesetzt.

*Darstellung der 2,2'-Bipyridin/1,2-Dithiolat-Komplexe
[M(bpy)(dto)] und [M(bpy)(dtsq)] (allgemeine Vorschrift)*

Unter intensivem Rühren wird zur Lösung des entsprechenden 2,2'-Bipyridin-dichlorometall(II)-Komplexes in Ethanol/Wasser (3 : 1) die äquimolare Menge des jeweiligen Kalium-dithiolats, K₂dto oder K₂dtsq, gelöst in wenig Wasser, langsam zugegeben. Nach 1 h (im Fall des Pt-Komplexes nach einem Tag) werden die farbigen, mikrokristallinen Produkte über eine G4-Glasfritte abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Die schlechte Löslichkeit der Komplexe erschwert eine weitere Reinigung und macht Umkristallisation unmöglich, was die zum Teil abweichenden Elementaranalysenwerte relativiert.

[Cu(bpy)(dto)]. Dunkelgrüner Feststoff; Zers. ab 165 °C. – IR (KBr): $\nu = 3110\text{--}3000$ (C-H), 1619 (C-O), 1473 (C-N-C), 1108 (C-C-S), 912 (C-S) cm⁻¹. – C₁₂H₈CuN₂O₂S₂ (339,8): ber. C 42,41, H 2,37, N 8,24, S 18,87, O 9,41; gef. C 40,69, H 2,10, N 7,92, S 17,99; O 9,70. – $\mu_{\text{eff}} = 2,2 \pm 0,5 \mu_B$.

[Cu(bpy)(dtsq)]. Brauner Feststoff; Zers. ab 219 °C. – IR (KBr): $\nu = 3104\text{--}3030$ (C-H), 1705 (C-O), 1472 (C-N-C), 1115 (C-C-S), 913 (C-S) cm⁻¹. – C₁₄H₈CuN₂O₂S₂ (363,9): ber. C 46,21, H 2,22, N 7,70, S 17,62, O 8,79; gef. C 42,14, H 1,92, N 7,66, S 13,78, O 8,58. – $\mu_{\text{eff}} = 1,8 \pm 0,5 \mu_B$.

[Ni(bpy)(dto)]. Brauner Feststoff; Zers. ab 232 °C. – IR (KBr): $\nu = 3100\text{--}3030$ (C-H), 1629 (C-O), 1473 (C-N-C), 1103 (C-C-S), 894 (C-S) cm⁻¹. – C₁₂H₈N₂NiO₂S₂ (335,02): ber. C 43,02, H 2,41, N 8,36, S 19,14, O 9,55; gef. C 42,93, H 2,52, N 8,27, S 17,86, O 9,45.

[Zn(bpy)(dto)]. Gelber Feststoff; Zers. ab 226 °C. – IR (KBr): $\nu = 3093\text{--}3028$ (C-H), 1644 (C-O), 1473 (C-N-C), 1102 (C-C-S), 867 (C-S) cm⁻¹. – C₁₂H₈N₂O₂S₂Zn (341,7): ber. C 42,18, H 2,36, N 8,20, S 18,76, O 9,36; gef. C 41,79, H 2,09, N 8,14, S 18,36, O 7,32.

[Zn(bpy)(dtsq)]. Gelber Feststoff; Zers. ab 264 °C. – IR (KBr): $\nu = 3102\text{--}3028$ (C-H), 1700 (C-O), 1473 (C-N-C), 1112 (C-C-S), 885 (C-S) cm⁻¹. – C₁₄H₈N₂O₂S₂Zn (365,7): ber. C 45,98, H 2,20, N 7,66, S 17,53, O 8,75; gef. C 43,98, H 1,53, N 7,45, S 16,50, O 8,44.

[Pd(bpy)(dto)]. Helloranger Feststoff; Zers. ab 240 °C. – IR (KBr): $\nu = 3106\text{--}3030$ (C-H), 1639 (C-O), 1470 (C-N-C), 1111 (C-C-S), 913 (C-S) cm⁻¹. – C₁₂H₈N₂O₂PdS₂ (382,7): ber. C 37,66, H 2,11, N 7,32, S 16,75, O 8,36; gef. C 35,16, H 2,12, N 6,79, S 15,77, O 10,16.*

[Pd(bpy)(dtsq)]. Orange-brauner Feststoff; Zers. ab 260 °C. – IR (KBr): $\nu = 3107\text{--}3030$ (C-H), 1705 (C-O), 1495 (C-N-C), 1116 (C-C-S), 915 (C-S) cm⁻¹. – C₁₄H₈N₂O₂PdS₂ (406,7): ber. C 41,34, H 1,98, N 6,89, S 15,76, O 7,87; gef. C 37,21, H 1,92, N 6,33, S 11,91, O 10,42.*

[Pt(bpy)(dtsq)]. Rosaroter Feststoff; Zers. ab 270 °C. – IR (KBr): $\nu = 3113\text{--}3080$ (C-H), 1615 (C-O), 1472 (C-N-C), 1111 (C-C-S), 921 (C-S) cm⁻¹. – C₁₂H₈N₂O₂PtS₂ (471,4): ber. C 30,57, H 1,71, N 5,94, S 13,60, O 6,79; gef. C 29,53, H 1,89, N 5,91, S 12,55, O 9,92.*

[Pt(bpy)(dtsq)]. Dunkeloranger Feststoff; Zers. ab ~300 °C. – IR (KBr): $\nu = 3110\text{--}3053$ (C-H), 1697 (C-O), 1469 (C-N-C), 1116 (C-C-S), 917 (C-S) cm⁻¹. – C₁₄H₈N₂O₂PtS₂ (495,4): ber. C 33,94, H 1,63, N 5,65, S 12,94, O 6,46; gef. C 30,32, H 1,51, N 5,67, S 7,39, O 7,27.*

Die ungewöhnlich großen Abweichungen (mit *) gekennzeichnet bei den Pd- und insbesondere den Pt-Dithiolat-Komplexes bei der Schwefelbestimmung werden bei diesen Liganden häufig beobachtet.

Dank

Die Autoren danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Unterstützung des Projekts mit einem Promotionsstipendium (A/05/06200, D. Jawad Awad).

- [1] C. Makedonas, C. A. Mitsopoulou, F. J. Lahoz, A. I. Balana, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8853–8865.
- [2] D. Amarante, C. Cherian, A. Catapano, R. Adams, M. H. Wang, E. G. Megehee, *Inorg. Chem.* **2007**, *44*, 8804–8809.
- [3] a) M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115–137; b) J. Zhang, P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7726–7727.
- [4] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [5] C. Mealli, D. M. Proserpio, Programm-Paket CACAO; siehe *J. Chem. Edu.* **1990**, *67*, 399–402.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scu-

eria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefa-

- nov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA), **2004**
- [7] F. R. Harthly, S. G. Murray, C. P. McAuliffe, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1394–1397.
- [8] B. Wenzel, B. Wehse, U. Schilde, P. Strauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1469–1476.
- [9] D. Eggerding, R. West, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3904–3909.
- [10] F. M. Jäger, J. A. van Dijk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *227*, 273–327.
- [11] K. D. Hodges, J. V. Rund, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 525–528.