

Charge-Transfer-Komplexe von Metaldithiolenen mit Viologen

Stefan Lahner, Yasuo Wakatsuki*¹⁾ und Horst Kisch*

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 24. November 1986

Charge-Transfer-Komplexe des Typs $[ML_2]^{2-}[RV]^{2+}$ werden aus Viologen (RV^{2+}) und dianionischen Metaldithiolenen ($[ML_2]^{2-}$; $M = Zn, Cd, Hg$; $L =$ ein substituiertes 1,2-Ethendithiolat) synthetisiert. Die Festkörperstruktur besteht aus getrennten Pseudosäulen tetraedrischer Metaldithiolenen und verdrehter Viologene. Für intrakolumnare Wechselwirkungen gibt es keine Hinweise, für intercolumnare sprechen dagegen die kurzen $Zn-H$ - und $S-H$ -Abstände von 3.27 und 2.87 Å. UV-VIS-Spektren enthalten eine Ionenpaar-Charge-Transfer-Bande im Bereich von 460–660 nm ($\epsilon = 400-1900$). Deren Lage wird hauptsächlich durch die Natur des Ethendithiolat-Liganden festgelegt, welcher Verschiebungen von 70–200 nm induziert. Das Zentralmetall übt nur einen schwachen Einfluß aus. Die Bildungskonstanten der 1:1-Ionenpaare liegen im Bereich von 100–600 l mol⁻¹. Spektrophotometrische Analysen deuten auf das Vorliegen weiterer Ionenassoziate unterschiedlicher Zusammensetzung.

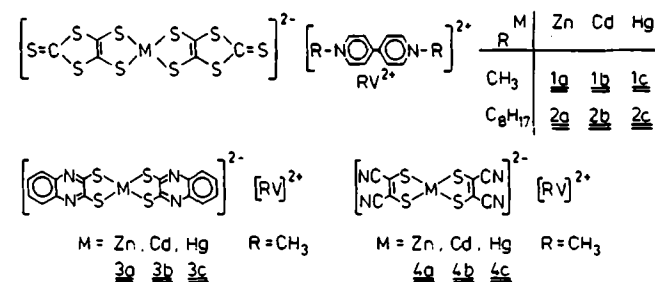
Charge Transfer Complexes of Metal Dithiolenes with Viologens

Charge transfer complexes of the type $[ML_2]^{2-}[RV]^{2+}$ are prepared from viologens (RV^{2+}) and dianionic metal dithiolenes ($[ML_2]^{2-}$; $M = Zn, Cd, Hg$; $L =$ a substituted 1,2-ethenedithiolate). The solid state structure consists of separated pseudocolumns of tetrahedral metal dithiolenes and twisted viologens. While there is no evidence for short contacts within a column, an intercolumnar interaction is indicated by $Zn-H$ and $S-H$ distances of 3.27 and 2.87 Å, respectively. UV-VIS spectra exhibit an ion pair charge transfer band in the range of 460–660 nm ($\epsilon = 400-1900$). Its location is predominantly determined by the nature of the ethenedithiolate ligand inducing shifts of 70–200 nm while the metal has only a weak influence. Formation constants of the 1:1 ion pairs are in the range of 100–600 l mol⁻¹. Spectrophotometric analysis reveals the presence of further adducts with different composition.

Die sensibilisierte Photoreduktion von Viologen wie 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium (MV^{2+}) wird gegenwärtig im Zusammenhang mit der Umwandlung und Speicherung von Lichtenergie intensiv untersucht¹⁾. Als Sensibilisator fungiert dabei meistens Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II), dessen CTML-Zustand (charge transfer metal to ligand) durch MV^{2+} oxidativ gelöscht wird. Das dabei entstehende MV^{+} vermag Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid zu Ameisensäure zu reduzieren^{1,2)}. Im Zuge unserer Arbeiten zur photokatalytischen Aktivität von Metaldithiolenen³⁾ versuchen wir, die Photoreduktion von MV^{2+} nach dem Prinzip der statischen Sensibilisierung⁴⁾ zu erreichen. Dazu wurden zunächst einige CT-Komplexe anionischer Metaldithiolenen mit MV^{2+} und MV^{+} isoliert und strukturell charakterisiert^{5,6)}. Im Fall von $[Zn(mnt)_2]^{2-}[MV]^{2+}$ ($mnt^{2-} = cis-1,2$ -Dicyan-1,2-ethendithiolat) tritt eine in den Komponenten nicht vorhandene Absorptionsbande bei $\lambda_{max} = 460$ nm auf, die einem CT-Übergang (Dianion \rightarrow Dikation, Ionenpaar-CT-Übergang, IPCT) zugeordnet wurde. Blitzlichtphotolytische Anregung innerhalb dieser Bande führt zur Bildung von $[MV^{+}]$ und $[Zn(mnt)_2]^{-}$ ⁵⁾. Ein ähnlicher photoinduzierter Elektronentransfer wurde auch mit in situ erzeugten CT-Komplexen von MV^{2+} mit Diethoxydithiophosphat bzw. *p*-Phenylendiamin beobachtet^{7,8)}.

Bisher gibt es nur wenige isolierte Ionenpaar-CT-Komplexe von MV^{2+} . Strukturell charakterisiert sind neben $[Ni(mnt)_2]^{2-}[MV]^{2+}$ und $[Ni(ded)_2]^{2-}[MV]^{2+}$ ($ded = cis-1,2$ -Diphenylethendithiolat)⁶⁾ noch Halogeno- und Cyanometallate^{9,10)}. Dagegen sind einige CT-Komplexe von Nickel- oder Platindithiolenen mit Tetrathiafulvalenen^{11,12)}, Perylen¹³⁾, Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPP)^{14,15)}, Cycloheptatrien¹⁶⁾, mit 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium (Rpy^{+})¹⁷⁾, Phenazin¹⁸⁾, Phenothiazin¹⁹⁾ und *N*-Methylphenazin¹⁹⁾ strukturell bekannt.

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Eigenschaften weiterer CT-Komplexe aus den Viologen MV^{2+} , OV^{2+} (1,1'-Diocetyl-4,4'-bipyridindium) und Metaldithiolenen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers, welche die Liganden mnt^{2-} , 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat (ddt^{2-}) und 2,3-Chinoxalindithiolat (qdt^{2-}) enthalten.



Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe **1a–4c** werden in methanolischer Lösung durch Zugabe von $MVCl_2 \cdot 3 H_2O$ bzw. $OVBr_2$ zum entsprechenden Tetrabutylammoniumkomplex^{5,6)} dargestellt. Dabei ergibt sich bei **1a–c** bzw. **2a–c** eine Farbänderung von Rot nach Tieftrotviolett bzw. Braun, bei **3a–c** von Dunkelgelb nach Rot bzw. Braun. CT-Komplexe mit MV^{2+} als Gegenion lösen sich nur in DMSO gut, solche mit OV^{2+} auch in Aceton.

Die elektronischen Absorptionsspektren der neuen Komplexe entsprechen denen der ihnen zugrunde liegenden Tetrabutylammoniumkomplexe²⁰⁾ mit Ausnahme einer neuen, breiten Bande im Bereich von 448 bis 672 nm (Tab. 1,

*¹⁾ Permanente Adresse: The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama, 351 Japan.

Abb. 1), welcher auf Grund der folgenden Eigenschaften IPCT-Charakter zugeordnet wird.

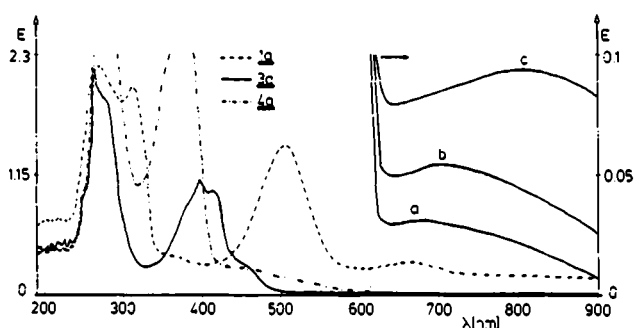


Abb. 1. UV-VIS-Spektren von 1a, 3a und 4a in DMSO bzw. von 2a in (a) DMSO/CH₂Cl₂ (1:1), (b) DMSO/CHCl₃ (1:1) und (c) DMSO/CHCl₃ (1:3)

In den Lösungsspektren (DMSO) der Komplexe mit ddt²⁻- und mnt²⁻-Liganden, wie zum Beispiel 1a bzw. 4a, liegt die Bande um 178 bzw. 80 nm bathochrom verschoben in bezug auf die energetisch niedrigste Bande des entsprechenden Zinkdithiols mit Tetrabutylammonium als Gegenion. Enthalten die Komplexe qdt²⁻ als Liganden, erscheint die IPCT-Bande als Schulter und die Verschiebung beträgt nur mehr 50 nm. Wird die Lösungsmittelpolarität durch Zumischen von Dichlormethan oder Chloroform erniedrigt, verschiebt sich die IPCT-Bande bathochrom, während die Lagen der anderen Banden, die im wesentlichen Intraligandcharakter besitzen²⁰⁾, konstant bleiben (Tab. 1). Dies steht im Einklang mit einer Ladungsübertragung vom Metalldithiolen zum Viologen. Im Gegensatz zu den Liganden hat das Zentralatom nur einen geringen Einfluß. So ist die Bande in den Cadmium- bzw. Quecksilberkomplexen im Vergleich zu den Zinkkomplexen um etwa 5 bzw. 10 nm bathochrom verschoben. Wegen der großen Halbwertsbreite läßt sich der Effekt im Fall der mnt-Komplexe 4 nicht mehr eindeutig feststellen (Abb. 1). In den vergleichbaren Ionenpaaren [MBr₄]²⁻-[MV]²⁺, M = Zn, Cd, Hg, sind die Verschiebungen etwa doppelt so groß²¹⁾.

Eine quantitative Korrelation der IPCT-Energien mit den Redoxpotentialen der Dithiolienkomponenten, wie sie für Pyridiniumsalze von Übergangsmetaldithiolien¹⁷⁾ und gemischt valente Ionenpaare des Typs [M^{II}-(CN)₆Ru^{III}(NH₃)₅(L)]⁻ (M = Fe, Ru, Os; L = pyr)²²⁾ gefunden wurde, ist hier nicht durchführbar, da die verwendeten Metaldithiolen weder in Form der CT-Komplexe, noch als Tetrabutylammoniumsalze reversibel oxidiert werden. In beiden Fällen erscheinen im cyclischen Voltammogramm die Oxidationsstufen bei 0.18 (2a), 0.58 (3a) und 0.60 V (4a) (vs. NHE). In derselben Reihe verschiebt sich das Maximum der IPCT-Bande von 660 über 448 zu 460 nm. Die hypsochrome Verschiebung im Fall von 2a → 3a steht mit der schwereren Oxidierbarkeit des Metaldithiols in 3a im Einklang, wenn man annimmt, daß der Abstand der Redoxkomponenten in beiden CT-Ionenpaaren etwa gleich groß ist. Die geringe bathochrome Verschiebung beim Übergang 3a → 4a dürfte dagegen auf der Verkleinerung dieses Abstandes beruhen, da der kleinere mnt-Ligand eine bessere Annäherung an das Viologen ermöglichen sollte. Neben der irreversiblen Stufe der Dithiolienkomponente enthalten die cyclischen Voltammogramme von 2a, 3a und 4a noch die reversiblen Stufen der Viologenkomponente, deren Redoxpotentiale gegenüber denen der entsprechenden Halogenidsalze nicht verschoben sind.

Die geringe Extinktion der IPCT-Banden in den Lösungsspektren deutet auf eine weitgehende Dissoziation des Ionenpaares. In den diffusen Reflexionsspektren fester Proben treten die Banden dagegen wesentlich intensiver auf (Abb. 2). Die Auflösung der Festkörperspektren wird besser, wenn fein verriebene Proben in Absorption vermessen werden. Es zeigt sich, daß mindestens drei IPCT-Banden vorliegen. Diese können von einem einzigen 1:1-Ionenpaar, einem Isomeren mit unterschiedlicher relativer Orientierung von Donor zu Akzeptor und von höheren Addukten stammen. Für die beiden letzten Möglichkeiten spricht die Festkörperstruktur von 4a und der Befund, daß die im Festkörperspektrum bei 530 nm auftretende Bande im Lösungsspektrum erst bei größeren Konzentrationen ($\geq 5 \cdot 10^{-4}$ M) sichtbar wird.

Tab. 1. Bildungskonstanten *K* und spektroskopische Daten der CT-Komplexe 1a–4c

	$K^{a)}$ [l · mol ⁻¹]	$\epsilon^{a)}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	b)	c)	a)	$\lambda_{\text{max}}^{d)}$ (IPCT) [nm _{e)}]	η	
1a	556	556	655	688	709	755	670	500 sh, 550, 660, 810
1b	189	1053	660	—	—	—	—	—
1c	103	1212	663	—	—	—	—	500 sh, 550 sh, 630, 780
2a	641	585	660	680	695	802	690	500 sh, 550, 660, 800
2b	208	1923	665	—	—	—	—	—
2c	—	—	672	—	—	—	—	—
3a	—	—	448 sh	451	454	457	460	—
3b	—	—	452 sh	—	—	—	—	—
3c	—	—	456 sh	—	—	—	—	—
4a	683	404	460	516	524	570	470, 530	480 sh, 550 sh, 630, 780
4b	592	465	460	—	—	—	—	—
4c	439	538	470 sh	—	—	—	—	480 sh, 510 sh, 570, 650, 800

a) DMSO/CHCl₃ (1:1). — b) DMSO. — c) DMSO/CH₂Cl₂ (1:1). — d) DMSO/CHCl₃ (1:3). — e) Festkörper (Reflexion). — η Festkörper (Absorption).

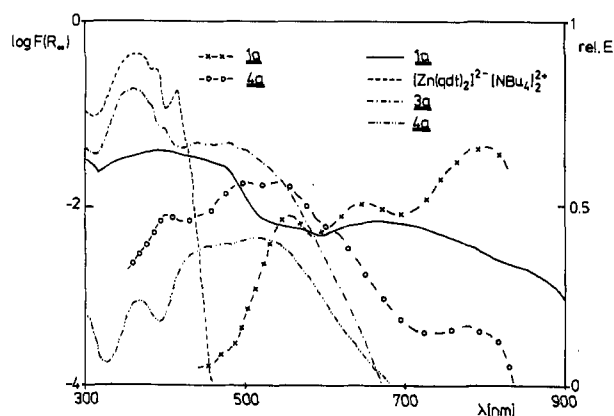


Abb. 2. Diffuse Reflexionsspektren von **1a**, **3a**, **4a** und $[\text{Zn}(\text{qdt})_2]^{2-}[\text{NBu}_4]_2^{2+}$ sowie Absorptionsspektren fester Proben von **1a** und **4a** (— × — × — und — ○ — ○ —)

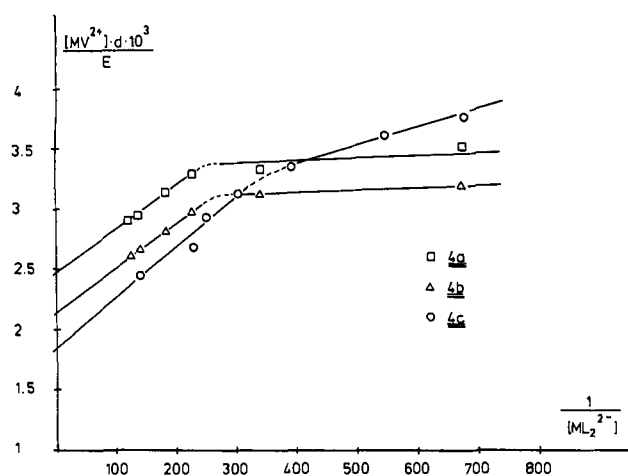


Abb. 3. Benesi-Hildebrand-Diagramm der Komplexe mit mnt-Liganden $[\text{DMSO}/\text{CHCl}_3 (1:1)]$. Die Extinktionswerte wurden bei 520 nm (**4a**), 525 nm (**4b**) und 530 nm (**4c**) bestimmt

Zur quantitativen Erfassung der Dissoziation der CT-Komplexe wurde die Zunahme der CT-Absorption bei Zugabe steigender Mengen der Dithiolenkompone (ML₂²⁻) gemessen und gemäß Benesi-Hildebrand²³ in der Modifizierung nach Ramette²⁴ ausgewertet (Abb. 3). Unter der Annahme, daß ein 1:1-Komplex gebildet wird und der Donor stets in großem Überschuß gegenüber dem undissoziierten CT-Komplex vorliegt, sollte eine Gerade erhalten werden, aus der sich Bildungskonstante (*K*) und Extinktionskoeffizient (*ε*) ergeben. Das Auftreten von zwei Geraden (Abb. 3) deutet darauf hin, daß für Konzentrationen $[\text{ML}_2^{2-}] < 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ die obigen Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind. Dementsprechend gilt das Lambert-Beersche Gesetz für die CT-Komplexe in diesem Bereich nicht mehr, wie in Abb. 4 für den Fall von **4b** dargestellt ist.

Die Abweichung vom idealen Verhalten dürfte auf der Bildung weiterer Addukte beruhen, da das Benesi-Hildebrand-Diagramm dem von Deranleau für den Fall zweier nicht kooperativer Gleichgewichte berechneten entspricht²⁵. Darauf deutet auch die starke Asymmetrie der CT-Bande (Abb. 1) und die unterschiedlichen Ergebnisse einer Analyse

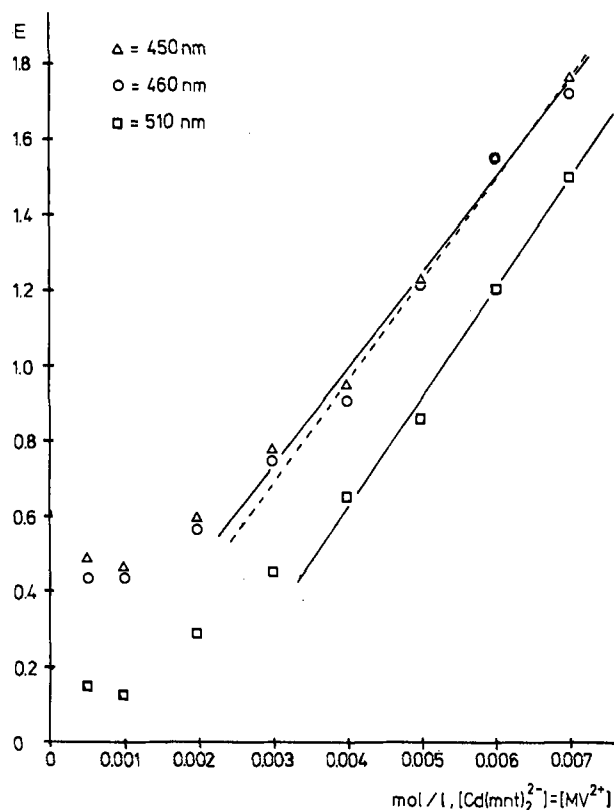


Abb. 4. Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes für **4b** in DMSO

nach Job²⁶. So ergibt sich die für **4a** bei den Wellenlängen 470, 520 und 600 nm gefundene Zusammensetzung nahe 1:1, für **1c** auch bei 700 und 800 nm, während sie bei 750 nm dagegen 1:2 (Metaldithiolen: Viologen) beträgt. Auf Grund dieser Befunde wurden die Bildungskonstanten und Extinktionskoeffizienten aus den Geraden größerer Steigung berechnet (Abb. 3, Tab. 1). Eine Überprüfung nach Deranleau²⁷ ergibt, daß in diesem Konzentrationsbereich der Sättigungsbruch der Viologenkompone zwischen 0.41 und 0.76 liegt, also innerhalb des Bereiches von 0.2–0.8, welcher die genaueste Bestimmung von *K* und *ε* gestattet. Wegen der teilweisen Überlappung der CT-Bande mit Intraligandenbanden wurden mit den qdt-Komplexen **3** keine analogen Messungen durchgeführt.

Während die Lage der IPCT-Bande im wesentlichen vom Dithiolatliganden abhängt, wird die Bildungskonstante auch signifikant vom Zentralatom beeinflusst (Tab. 1). Da die Bruttoladungen der Komponenten in allen CT-Komplexen gleich sind, sollten die Änderungen gemäß der Eigenfuoss-Gleichung^{22,28} auf verschiedenen Abständen der Ionen beruhen. Damit im Einklang steht die Abnahme von *K* mit zunehmendem Radius des Zentralatoms. Der Metall-Effekt ist noch vom Liganden abhängig, wie die wesentlich größeren Änderungen im Fall der ddt-Komplexe **1** zeigen. Ebenso ist die Größe des Ligandeneffektes auch vom Zentralatom abhängig. Ersetzt man in den Zinkkomplexen ddt²⁻ durch mnt²⁻, steigt die Bildungskonstante um $127 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, in den analogen Cadmium- bzw. Quecksilberkomplexen dagegen um 403 bzw. $336 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 1).

Tab. 2. Bindungslängen, interatomare Abstände (Å), Bindungs- und Interplanarwinkel (°) in **4a** (siehe Abb. 5)

Bindungslängen	A		B		A		B	
Zn-S(1)	2.326(2)	2.319(2)	C(31)-N(3)	1.137(10)	1.132(10)			
Zn-S(2)	2.550(3)	2.358(2)	C(41)-N(4)	1.140(10)	1.148(10)			
Zn-S(3)	2.329(3)	2.327(2)	C(51)-C(52)	1.374(11)	1.405(10)			
Zn-S(4)	2.325(2)	2.321(2)	C(52)-C(53)	1.368(12)	1.366(11)			
S(1)-C(1)	1.739(8)	1.745(7)	C(53)-C(54)	1.338(11)	1.339(10)			
S(2)-C(2)	1.738(7)	1.751(7)	N(54)-C(55)	1.341(10)	1.351(9)			
S(3)-C(3)	1.735(8)	1.748(8)	C(55)-C(56)	1.366(13)	1.367(11)			
S(4)-C(4)	1.715(8)	1.724(7)	C(56)-C(51)	1.375(11)	1.375(11)			
C(1)-C(2)	1.370(10)	1.348(10)	N(54)-C(57)	1.517(11)	1.493(10)			
C(3)-C(4)	1.391(11)	1.360(10)	C(51)-C(61)	1.488(10)	1.494(10)			
C(1)-C(11)	1.427(10)	1.432(10)	C(61)-C(62)	1.392(11)	1.390(11)			
C(2)-C(21)	1.436(11)	1.438(10)	C(62)-C(63)	1.361(11)	1.359(11)			
C(3)-C(31)	1.447(11)	1.446(10)	C(63)-N(64)	1.346(10)	1.349(10)			
C(4)-C(41)	1.432(10)	1.429(10)	N(64)-C(65)	1.338(10)	1.350(10)			
C(11)-N(1)	1.135(10)	1.136(10)	C(66)-C(61)	1.368(11)	1.387(10)			
C(21)-N(2)	1.135(10)	1.143(10)	N(64)-C(67)	1.494(10)	1.508(10)			

Interatomare Abstände

S(A4)-C(B62)	3.488(6)	S(B4)-C(A62)	3.474(7)
N(A1)-C(B52)	3.179(10)	N(B1)-C(A53)	3.048(11)
N(A2)-C(A65)	3.070(11)	N(B2)-C(B65)	3.008(10)
		N(B3)-C(A63)	3.172(11)
		N(B3)-C(A64)	3.156(9)
N(A4)-C(A55)	3.054(12)	N(B4)-C(B55)	2.994(10)

Zn(A)-H(B62)	3.52(7)	Zn(B)-H(A52)	3.19(6)
Zn(A)-H(B63)	3.31(6)		
S(A1)-H(B63)	2.77(7)	S(B1)-H(A63)	2.92(6)
S(A1)-H(A66)	2.80(6)	S(B2)-H(A53)	2.92(7)
S(A4)-H(B62)	2.81(6)	S(B4)-H(A52)	2.88(6)

Bindungswinkel

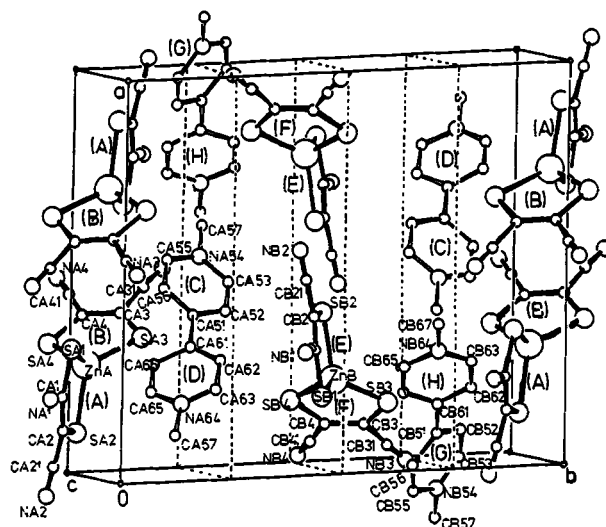
S(1)-Zn-S(2)	93.4(1)	93.4(1)
S(3)-Zn-S(4)	94.4(1)	94.6(1)
Zn-S(1)-C(1)	97.4(2)	97.5(2)
Zn-S(2)-C(2)	97.6(3)	97.1(3)
Zn-S(3)-C(3)	96.4(3)	96.4(2)
Zn-S(4)-C(4)	96.5(3)	96.1(3)
S(1)-C(1)-C(2)	126.7(6)	128.8(6)
S(2)-C(2)-C(1)	124.5(6)	125.2(6)
S(3)-C(3)-C(4)	125.3(6)	124.9(5)
S(4)-C(4)-C(3)	126.6(6)	124.9(5)

Interplanarwinkel

	A	B	C	D	E	F	G	H
A								
B	81.8							
C	61.3	37.4						
D	85.2	12.1	34.0					
E	13.2	93.5	54.5	88.4				
F	82.5	62.2	75.8	74.1	64.6			
G	30.9	70.7	74.0	79.5	43.7	51.7		
H	69.4	71.3	89.0	83.4	81.6	16.4	38.9	

Die Festkörperstruktur von **4a** ist in Abb. 5 dargestellt, die Kristalldaten sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Ionenpaare, die sich durch verschiedene Interplanarwinkel zwischen Dithiolen und Viologen unterscheiden (A/D = 85.2, B/C = 37.4 bzw. E/H = 81.6, F/G = 51.7°). Auch der Verdrehungswinkel des Viologens ist in beiden Paaren verschieden (C/D = 34.0, H/G = 38.9°). Es liegen jedoch keine diskreten 1:1-Ionenpaare vor, da die Viologenringe (C, D) zu den beiden Zinkthiolen (A, B und E, F) die gleichen Abstände besitzen. Die Strukturdaten der Komponenten entsprechen denen von $[\text{Zn}(\text{mnt})_2][\text{Ph}_4\text{As}]_2$ ²⁹ und anderen MV²⁺-Salzen^{9,6)}.

Die Struktur kann vereinfachend als Pseudokolumnarordnung aufgefasst werden, in welcher die Donorsäulen bei etwa $b = 0$ und 0.5, die Akzeptorsäulen bei etwa 0.25 und 0.75 auftreten. Intrakolumnare Wechselwirkungen können auf Grund der großen interatomaren Abstände weit-

Abb. 5. Festkörperstruktur von **4a**

gehend ausgeschlossen werden, intermolekulare lassen sich dagegen über zwei Typen kurzer Abstände nachweisen. Einerseits zwischen Viologen-Wasserstoffatomen und Zink- bzw. Schwefelatomen mit mittleren Zn-H- bzw. S-H-Abständen von 3.27 bzw. 2.87 Å, andererseits zwischen Viologenkohlenstoff und Cyankohlenstoff mit einem mittleren Abstand von 3.03 Å (siehe Tab. 2). In Analogie zu $[\text{MCl}_4][\text{MV}]$, M = Co, Pd²¹⁾, nehmen wir an, daß diese kurzen interatomaren Kontakte für das Auftreten der IPCT-Bande verantwortlich sind.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Y. W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Die Liganden (ddt)³⁰⁾, (qdt)³¹⁾, (mnt)³²⁾ und die Komplexe $[\text{ML}_2][\text{NBu}_4]_2$ ³⁰⁾, **4a**⁵⁾ wurden gemäß Literatur dargestellt. Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Quecksilber(II)-chlorid (Merck, z. A.) und $\text{MVCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) waren käufliche Produkte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. OVBr_2 wurde gemäß Literaturangaben³³⁾ dargestellt. Die für die UV-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel entsprachen der Qualität „Uvasol“ (Merck). UV/VIS-Spektren wurden mit einem UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-260 der Fa. Shimadzu, diffuse Reflexionsspektren mit dem Spektralphotometer Perkin-Elmer 320 aufgenommen, als Weißstandard dienten Korundplättchen. Die Absorptionsspektren fester Proben wurden gemäß der Methode von Suontamo³⁴⁾ erhalten. Cyclovoltammetrische Messungen wurden (Kalomel-Referenzelektrode, Platin-Arbeits- und Gegenelektrode, Voltage Scan Generator Wenking Model VSG 72, Potentio-Galvano-Scan Wenking PGS 77 der Fa. Bank) mit der Scangeschwindigkeit 13 mV/s durchgeführt. Die Molaritäten der dafür verwendeten Lösungen (in DMSO) waren: **2a** (4×10^{-4} M), **3a** (6×10^{-4} M) und **4a** (9×10^{-4} M). Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-perchlorat in jeweils 100facher Molarität verwendet. Die erhaltenen Potentiale wurden auf NHE umgerechnet.

Tab. 3. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von 4a

Atom	X	Y	Z	B _{eq}	Atom	X	Y	Z	B _{eq}
Zn(A)	2706(1)	186(1)	8295(1)	4.3(0.0)	Zn(B)	2244(1)	5152(1)	3292(1)	3.9(0.0)
S(A1)	3180(2)	-399(1)	6308(2)	4.4(0.1)	S(B1)	1885(1)	4669(1)	1241(2)	4.2(0.1)
S(A2)	1051(2)	-51(2)	7923(2)	5.2(0.1)	S(B2)	3939(2)	4859(1)	3019(2)	4.6(0.1)
S(A3)	3256(2)	1515(1)	8994(2)	5.2(0.1)	S(B3)	1585(2)	6490(1)	4138(2)	4.6(0.1)
S(A4)	3227(2)	-478(1)	10056(2)	4.5(0.1)	S(B4)	1711(2)	4407(1)	4904(2)	4.2(0.1)
N(A1)	2057(5)	-1185(5)	3425(6)	6.1(0.3)	N(B1)	3128(5)	3956(5)	-1619(6)	6.3(0.3)
N(A2)	-394(5)	-1029(5)	5295(6)	5.8(0.2)	N(B2)	5582(5)	4025(4)	442(6)	5.6(0.2)
N(A3)	4915(5)	2271(5)	11617(7)	6.5(0.3)	N(B3)	50(5)	7252(4)	6889(6)	5.9(0.2)
N(A4)	4731(5)	40(5)	12778(6)	6.0(0.3)	N(B4)	244(5)	4913(4)	7698(6)	5.3(0.2)
C(A1)	2029(5)	-653(5)	5752(6)	3.8(0.2)	C(B1)	3082(5)	4417(5)	737(6)	3.8(0.2)
C(A2)	1171(5)	-535(5)	6403(7)	4.1(0.2)	C(B2)	3900(5)	4472(5)	1437(7)	3.8(0.2)
C(A3)	3904(5)	1172(5)	10301(7)	3.8(0.2)	C(B3)	1013(5)	6113(5)	5408(6)	3.6(0.2)
C(A4)	3871(5)	357(5)	10720(6)	3.6(0.2)	C(B4)	1076(5)	5279(4)	5693(6)	3.3(0.2)
C(A11)	2016(6)	-976(5)	4465(7)	4.6(0.3)	C(B11)	3148(6)	4144(5)	-572(7)	4.3(0.3)
C(A21)	295(6)	-806(5)	5783(7)	4.4(0.3)	C(B21)	4835(6)	4222(5)	876(7)	4.3(0.3)
C(A31)	4493(6)	1784(5)	11011(7)	4.5(0.3)	C(B31)	459(6)	6750(5)	6226(7)	4.3(0.2)
C(A41)	4381(5)	189(5)	11850(7)	4.1(0.2)	C(B41)	597(5)	5095(5)	6803(7)	3.9(0.2)
C(A51)	6053(5)	-2184(5)	4994(7)	4.1(0.2)	C(B51)	904(5)	7143(5)	221(7)	3.9(0.2)
C(A52)	6002(6)	-2990(6)	4367(9)	6.1(0.3)	C(B52)	932(6)	7809(5)	1198(7)	4.7(0.3)
C(A53)	5319(6)	-3143(6)	3450(9)	6.4(0.3)	C(B53)	226(6)	7890(5)	2093(7)	4.9(0.3)
N(A54)	4667(5)	-2522(4)	3143(6)	5.1(0.2)	N(B54)	-522(4)	7377(4)	2044(5)	4.4(0.2)
C(A55)	4683(7)	-1734(5)	3758(9)	6.4(0.3)	C(B55)	-562(6)	6741(5)	1103(7)	4.6(0.3)
C(A56)	5370(7)	-1562(5)	4661(8)	5.8(0.3)	C(B56)	140(6)	6612(5)	199(7)	4.6(0.3)
C(A57)	3923(7)	-2681(7)	2106(8)	7.1(0.4)	C(B57)	-1273(6)	7476(6)	3052(7)	5.6(0.3)
C(A61)	6815(5)	-2004(5)	5961(7)	3.9(0.2)	C(B61)	1675(5)	7023(5)	-762(7)	3.8(0.2)
C(A62)	7153(6)	-2608(5)	6767(7)	4.6(0.3)	C(B62)	2063(6)	7723(5)	-1247(7)	4.7(0.3)
C(A63)	7827(6)	-2404(5)	7666(8)	4.9(0.3)	C(B63)	2746(6)	7592(5)	-2164(7)	4.8(0.3)
N(A64)	8169(4)	-1611(4)	7827(6)	4.6(0.2)	N(B64)	3046(4)	6768(4)	-2841(6)	4.5(0.2)
C(A65)	7857(6)	-1026(5)	7054(7)	4.8(0.3)	C(B65)	2686(6)	6101(5)	-2169(7)	4.7(0.3)
C(A66)	7196(6)	-1197(5)	6117(7)	4.9(0.3)	C(B66)	2008(6)	6197(5)	-1226(7)	4.3(0.3)
C(A67)	8889(6)	-1381(5)	8837(7)	5.3(0.3)	C(B67)	3780(6)	6665(6)	-3688(7)	5.5(0.3)

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)zinkat (**1a**): Zu 2.5 g (5.0 mmol) [Zn(ddt)₂][NBu₄]₂, gelöst in 50 ml Aceton, wird im Verlauf von 20 min eine Lösung von 5.14 g (20 mmol) MVCl₂ · 3 H₂O in 200 ml Methanol/Chloroform (4:1) zugetropft. Aus der rotvioletten Lösung fallen schwarzgrüne Nadeln aus, die nach 15stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. 1.84 g (53%); Schmp. 245 °C.

ZnC₁₈H₁₄N₂S₁₀ (691.4) Ber. C 33.55 H 2.19 N 4.35
Gef. C 33.53 H 2.18 N 4.39

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)cadmat (**1b**): Analog zu **1a**; braunviolette Nadeln, 2.07 g (52%); Schmp. 207 °C.

CdC₁₈H₁₄N₂S₁₀ (738.2) Ber. C 31.27 H 2.04 N 4.05
Gef. C 31.21 H 2.08 N 4.03

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)mercurat (**1c**): Analog zu **1a**; braunviolette Nadeln, 2.07 g (53%); Schmp. 205 °C.

HgC₁₈H₁₄N₂S₁₀ (779.6) Ber. C 27.73 H 1.81 N 3.59
Gef. C 27.75 H 1.83 N 3.56

(1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)zinkat (**2a**): 0.2 g (0.4 mmol) [Zn(ddt)₂][NBu₄]₂ in 50 ml Methanol/Dichlormethan (4:1) werden mit einer Lösung von 0.115 g (0.21 mmol) OVBr₂ in 20 ml Methanol überschichtet. Nach 15stdg. Stehenlassen werden die schwarzgrünen Nadeln abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, 0.22 g (65%); Schmp. 142 °C.

ZnC₃₂H₄₂N₂S₁₀ (840.7) Ber. C 45.72 H 5.04 N 3.33
Gef. C 45.93 H 5.17 N 3.07

(1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)cadmat (**2b**): Analog **2a**; braunviolette Nadeln, 0.22 g (63%); Schmp. 148 °C.

CdC₃₂H₄₂N₂S₁₀ (887.7) Ber. C 43.20 H 4.77 N 3.16
Gef. C 43.23 H 4.82 N 3.15

(1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)mercurat (**2c**): Analog zu **2a**; braunviolette Pulver, Dihydrat, 0.26 g (64%); Schmp. 148 °C.

HgC₃₂H₄₂N₂S₁₀ · 2 H₂O (1012.0) Ber. C 37.98 H 4.58 N 2.77
Gef. C 37.93 H 4.12 N 2.46

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2,3-chinoxalindithiolato)zinkat (**3a**): 0.25 g (0.39 mmol) [Zn(qdt)₂][NBu₄]₂, gelöst in 35 ml Methanol, werden mit einer Lösung von 0.26 g (1.0 mmol) MVCl₂ · 3 H₂O in 10 ml Methanol überschichtet. Nach 15stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. werden die violetten, metallisch glänzenden Kristalle abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Vorsicht: Bei T ≥ 60 °C tritt Ligandenabspaltung ein), 0.15 g (58%); Schmp. 210 °C (Zers.).

ZnC₂₈H₂₂N₆S₄ (636.2) Ber. C 52.87 H 3.49 N 13.21
Gef. C 52.86 H 3.52 N 13.18

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2,3-chinoxalindithiolato)cadmat (**3b**): Analog zu **3a**; braunes Pulver, 0.15 g (55%); Schmp. 220 °C (Zers.).

CdC₂₈H₂₂N₆S₄ (683.2) Ber. C 49.23 H 3.25 N 12.30
Gef. C 49.19 H 3.20 N 12.17

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(2,3-chinoxalindithiolato)mercurat (**3c**): Analog zu **3a**; braunviolette Pulver, 0.15 g (51%); Schmp. 208 °C (Zers.).

HgC₂₈H₂₂N₆S₄ (771.4) Ber. C 43.60 H 2.87 N 10.90
Gef. C 43.11 H 2.80 N 10.67

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethendithiolato)cadmat (**4b**): Analog zu **4a**⁵⁾; braune Kristalle, 0,76 g (57%); Schmp. 273 °C.

CdC₂₀H₁₄N₆S₄ (579,0) Ber. C 41,49 H 2,44 N 14,51
Gef. C 41,48 H 2,46 N 14,55

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethendithiolato)mercurat (**4c**): Analog zu **4a**⁵⁾; Spuren von kolloidalem Schwefel wirken inhibierend; violette Kristalle, 0,95 g (57%); Schmp. 220 °C.

HgC₂₀H₁₄N₆S₄ (667,2) Ber. C 36,00 H 2,12 N 12,60
Gef. C 36,01 H 2,13 N 12,60

Spektrophotometrische Messungen

Zur Konstruktion der Benesi-Hildebrand-Diagramme werden zu 2 ml einer Stammlösung ($2,5 \times 10^{-2}$ M) des CT-Komplexes steigende Mengen von [ML₂][NBu₄]₂ (L = ddt²⁻, mnt²⁻) gegeben und die Extinktion im Maximum der CT-Bande gemessen (DMSO/CHCl₃ = 1:1). Ein geringfügiger Absorptionsbeitrag der zugesetzten Dithiolenkomponente wurde durch Spektrensubtraktion berücksichtigt. Auftragung dieser korrigierten Werte nach Literaturangaben²⁴⁾ ergibt zwei Geraden (Abb. 3, d = Schichtdicke = 1 cm). Die Zusammensetzung höherer Addukte wurde für **4a** durch Messung der Extinktion bei $\lambda = 470, 520$ und 600 nm in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{MV^{2+}}$ in DMSO/CHCl₃ (1:1) bestimmt. Für **1c** wurden analoge Messungen bei $\lambda = 700, 750$ und 800 nm durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse von **4a**

Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine CH₂Cl₂-Lösung von **4a** erhalten. Ein Einkristall ($0,32 \times 0,20 \times 0,12$ mm) wurde mit Mo-K α -Strahlung ($0,7107 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) auf einem „Rigaku Automatic Four-Circle Diffractometer“ vermessen. Von 4172 Reflexen besaßen 3916 die Intensität $I > 3\sigma(I)$. Die Meßdaten wurden mit dem Programm UNICS/80 verarbeitet, die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der aromatischen Wasserstoffatome. Sie wurden in die anschließende Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Die Strukturverfeinerung führte zu einem R-Wert von 0,046 ($R_w = 0,040$), wobei $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ und $R_w = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2 \}^{1/2}$, mit $w = 1$ (ohne Absorptionskorrektur). Die Berechnungen erfolgten nach dem Blocked-Cascade-Verfahren. Das F_o/F_c -Parameter-Verhältnis in den letzten Verfeinerungszyklen betrug 6,28 (624 Parameter). Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome finden sich in Tab. 3.

C₂₀H₁₄N₆S₄Zn: $M = 532,02$, $a = 13,728(2)$, $b = 15,584(4)$, $c = 10,742(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 95,38(2)$, $\beta = 90,57(1)$, $\gamma = 86,32(2)^\circ$; $V = 2283,3(7) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $D_{\text{gef.}} = 1,54$, $D_{\text{ber.}} = 1,553 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $Z = 4$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 14,7 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1088$. Für weitere Angaben siehe Lit.^{35,36)}

CAS-Registry-Nummern

1a: 107769-58-4 / **1b**: 107769-59-5 / **1c**: 107769-60-8 / **2a**: 107798-23-2 / **2b**: 107769-61-9 / **2c**: 107769-62-0 / **3a**: 107769-57-3 / **3b**: 107769-56-2 / **3c**: 107769-55-1 / **4a**: 97251-94-0 / **4b**: 107769-63-1 / **4c**: 107798-06-1 / [Zn(ddt)₂][NBu₄]₂: 68449-38-7 / [Cd(ddt)₂][NBu₄]₂: 72688-93-8 / [Hg(ddt)₂][NBu₄]₂: 85920-62-3 / [Zn(qdt)₂][NBu₄]₂: 24317-22-4 / [Cd(qdt)₂][NBu₄]₂: 107769-54-0 / [Hg(qdt)₂][NBu₄]₂: 107769-52-8 / [Cd(mnt)₂][NBu₄]₂: 97251-92-8 / [Hg(mnt)₂][NBu₄]₂: 93365-76-5 / [Zn(mnt)₂][NBu₄]₂: 18958-61-7

- ¹⁾ D. G. Whitten, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 83; J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Struct. Bonding (Berlin)* **49** (1982) 37.
- ²⁾ S. Tazuke, N. Kitamura, *Chem. Lett.* **1983**, 1109.
- ³⁾ R. Henning, W. Schlamann, H. Kisch, *Angew. Chem.* **92** (1980) 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 645; R. Battaglia, R. Henning, H. Kisch, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 396; J. Bücheler, N. Zeug, H. Kisch, *Angew. Chem.* **94** (1982) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 777; R. Battaglia, B. Dinh-Ngoc, W. Schlamann, H. Kisch, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 239.
- ⁴⁾ H. Hennig, D. Rehorek, R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* **61** (1985) 1.
- ⁵⁾ A. Fernández, H. Görner, H. Kisch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1936; A. Fernández, H. Kisch, *ibid.* **117** (1984) 3102.
- ⁶⁾ H. Kisch, A. Fernández, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Z. Naturforsch., Teil B.* **40** (1985) 292.
- ⁷⁾ A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 329.
- ⁸⁾ A. T. Poulos, C. K. Kelly, R. Simone, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 823.
- ⁹⁾ C. K. Prout, P. Murray-Rust, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1520.
- ¹⁰⁾ S. S. Basson, L. D. C. Bok, J. G. Leipoldt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 579.
- ¹¹⁾ F. Wudl, C. H. Ho, A. Nagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 923.
- ¹²⁾ G. C. Papavassilou, *Z. Naturforsch., Teil B.*, **36** (1981) 1200.
- ¹³⁾ L. Alsacer, H. Novais, F. Pedrosa, S. Flandrois, C. Coulon, D. Chasseau, J. Gaultier, *Solid State Commun.* **35** (1980) 945.
- ¹⁴⁾ M. J. Hove, B. M. Hoffmann, J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3490.
- ¹⁵⁾ B. L. Ramakrishna, P. T. Manohoran, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2113.
- ¹⁶⁾ R. M. Wing, R. L. Schlupp, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 471.
- ¹⁷⁾ I. G. Dance, P. J. Solstad, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2161.
- ¹⁸⁾ A. Singhabhandhu, D. D. Robinson, J. H. Fong, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 318.
- ¹⁹⁾ H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 353.
- ²⁰⁾ A. Fernández, *Dissertation*, Univ. Dortmund 1983.
- ²¹⁾ A. J. Macfarlane, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1517.
- ²²⁾ J. C. Curtis, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1562.
- ²³⁾ H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 823.
- ²⁴⁾ R. W. Ramette, *J. Chem. Educ.* **44** (1967) 647.
- ²⁵⁾ D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4044.
- ²⁶⁾ P. Job, *C. R. Acad. Sci.* **180** (1925) 938; J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, A. P. Lappin, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **104** (1984) 149.
- ²⁷⁾ D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4050.
- ²⁸⁾ C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5059; M. Eigen, *Z. Phys. Chem.* **1** (1954) 176.
- ²⁹⁾ J. Stach, R. Kirmse, J. Sieler, U. Abram, W. Dietzsch, R. Böttcher, L. K. Hausen, H. Vergoossen, M. C. M. Gribnau, C. P. Keijzers, *Inorg. Chem.* **25** (1979) 1369.
- ³⁰⁾ G. Steinmecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 49.
- ³¹⁾ L. J. Theriot, K. K. Ganguli, S. Kavarnos, I. Bernal, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 3133.
- ³²⁾ G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **88** (1955) 1771; **90** (1957) 438; J. Locke, J. M. McCleverty, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1157.
- ³³⁾ F. Nüsslein, *Diplomarbeit*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1985; R. Maiden, Z. Goren, J. Becker, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 621.
- ³⁴⁾ R. J. Suontamo, *Appl. Spectrosc.* **33** (1979) 412.
- ³⁵⁾ Y. Wakatsuki, Shin-ya Miya, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1207.
- ³⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52340, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[308/86]