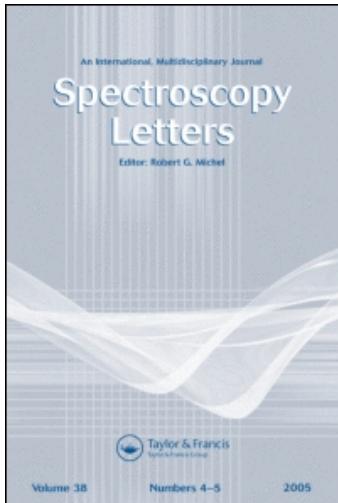


This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Spectroscopy Letters

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597299>

### Festkörper-Elektronenspektroskopie Von Titanocendithiolat-Komplexen Solid State Electron Spectroscopy of Titanocene Dithiolate Complexes

Th. Klapötke<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Berlin, <sup>b</sup> Department of Chemistry, University of New Brunswick, Fredericton, N. B., Canada

**To cite this Article** Klapötke, Th.(1987) 'Festkörper-Elektronenspektroskopie Von Titanocendithiolat-Komplexen Solid State Electron Spectroscopy of Titanocene Dithiolate Complexes', Spectroscopy Letters, 20: 12, 989 — 994

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00387018708081604

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00387018708081604>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

FESTKÖRPER-ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE  
VON TITANOCENDITHIOLAT-KOMPLEXEN

SOLID STATE ELECTRON SPECTROSCOPY  
OF TITANOCENE DITHIOLATE COMPLEXES

Keywords: electronic spectra, titanocene dithiolene chelates,  
bis(cyclopentadienyl)dithiolatotitan(IV) complexes.

Th. Klapötke

Technische Universität Berlin

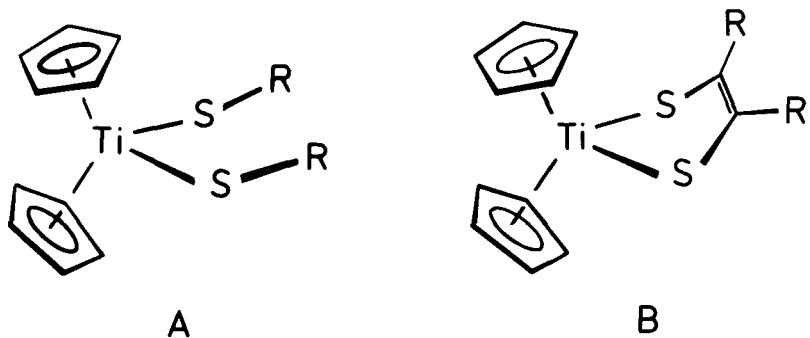
Present address: Department of Chemistry  
University of New Brunswick  
Fredericton N. B.  
Canada E3B 6E2

ABSTRACT

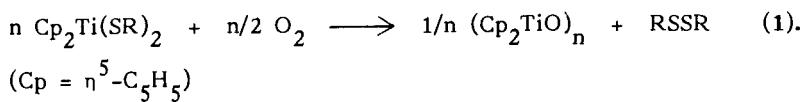
Electron spectroscopy was carried out in the solid state on dicyclopentadienyl dithiolato Ti derivatives. Although the v.-u.v. spectroscopy is not very sensitive to different substitution on the cyclopentadienyl or ligand system, this method is a powerful and simple means for the test for purity of the organometal dithiolates. This fact is of great importance as many of these compounds show tumor inhibition, and often the toxic decomposition products (e.g. perfluoro diphenyl disulfide or percyano diorganyl disulfide) are difficult to detect in small amounts with standard methods of spectroscopy.

### EINLEITUNG

Sowohl acyclische (A)<sup>1-6</sup> als auch heterocyclische (B)<sup>7</sup> Titano-centhidiolat-Komplexe sind seit längerer Zeit bekannt und eingehend spektroskopisch charakterisiert worden. Allerdings wurden bisher nur wenige Derivate mittels Elektronenspektroskopie in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>8,9</sup> untersucht.



Neben einem grundlegenden chemischen Interesse an diesen Organometall-Komplexen bezüglich ihrer Struktur und Bindungsverhältnisse<sup>7</sup> zeichnet sich in jüngerer Zeit immer mehr der Einsatz solcher Verbindungen als Cytostatika in der Tumorthерапie ab.<sup>10,11</sup> Da hierbei naturgemäß hohe Anforderungen an die Reinheit der Produkte gestellt werden, gilt der Analytik bei der Auffindung biologisch aktiver und toxischer Verunreinigungen große Aufmerksamkeit. Eine beobachtete Reaktion ist beispielsweise die oxidative Zersetzung der Dithiolate unter Bildung von organischem Disulfid gemäß Gleichung 1.<sup>12</sup>



Besonders im Fall der pharmakologisch interessanten und am Mercaptid-System protonenfreien Komplexmoleküle  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  (1) und  $\text{Cp}_2\text{TiS}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$  (2) versagt die Reinheitskontrolle durch die sonst

übliche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Aber auch sonst überlagern sich oft die Multipletts im  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum der Protonen des Thiolat- und Disulfid-Systems, wobei durch die Mengenverhältnisse (z.B. 100: 1) die Auswertung zusätzlich erschwert wird. Die Massenspektroskopie hingegen liefert keine quantitative Aussage über die Zusammensetzung des Substanzgemisches. Da jedoch Organometallthiolat und Disulfid grundsätzlich andere Chromophore darstellen, bietet sich die UVIS-Spektroskopie neben der Elementaranalytik und der IR-Spektrometrie als zusätzliche analytische Methode geradezu an.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die Charakterisierung einiger Titanocendithiolat-Komplexe mit Hilfe der "Festkörper"-Elektronenspektroskopie beschrieben, da hierdurch einerseits Solvens-Reaktionen ausgeschlossen sind, die Vergleichbarkeit der verschiedenen Spektren gewährleistet wird und andererseits die Verbindungen in der festen Phase deutlich stabiler als in Lösung sind.

#### EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Ti-Komplexe erfolgte gemäß Literaturvorschrift.<sup>6,7</sup> Zur Spektroskopie wurden etwa 150 mg Substanz pulverisiert, in 0,1 - 0,2 mL Fluorolube suspendiert und als dünner Film vermessen. Die Aufnahme der UVIS-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer des Typs 330 B im Bereich zwischen 800 und 185 nm, wobei der cut-off des Fluorolubes bei ca. 210 nm einsetzt. Die Präparation der Proben wurde an der Luft durchgeführt, ein Arbeiten in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (Drybox) lieferte keine signifikant anderen Ergebnisse.

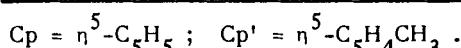
#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die observierten Absorptionsmaxima der untersuchten Dithiolat-Komplexe sowie ihre Farben als kristalline Feststoffe sind in Tabelle 1 angegeben. Als Vertreter eines typischen Oxidationsproduktes wurde zusätzlich Diphenyldisulfid UVIS-spektroskopisch vermessen.

TABELLE 1

Farben und Absorptionsmaxima im UVIS-Bereich (800 - 235 nm)  
der Komplexe 1 - 6 und  $(C_6H_5)_2S_2$ .

	Verbindung	Farbe	Absorptionsmaxima $\lambda/\text{nm}$
<u>1</u>	$Cp_2Ti(SC_6F_5)_2$	orange	500, 250
<u>2</u>	$Cp_2TiS_2C_2(CN)_2$	tiefgrün	654, 456, 366, 254
<u>3</u>	$Cp_2TiS_2C_2H_2$	schwarz	680, 436, 252
<u>4</u>	$Cp_2TiS_2C_6H_4$	blauschwarz	640, 475, 466, 260
<u>5</u>	$Cp_2TiS_2C_6H_3CH_3-4$	schwarzgrün	664, 462, 260
<u>6</u>	$Cp_2'TiS_2C_6H_3CH_3-4$	schwarzgrün	640, 462, 265
<u>7</u>	$(C_6H_5)_2S_2$	weiß	243, (212)



Die Lage der Absorptionsbanden im Elektronenspektrum dieser fest-flüssig-Suspensionen stimmt qualitativ annähernd mit den berichteten Werten<sup>8,9</sup> für die UVIS-Spektren in  $CH_2Cl_2$ -Lösung überein. Während 3 in Lösung tiefgrün ist und in Methylenechlorid analoges Absorptionsverhalten zu 2 - 6 zeigt, ist es als Feststoff schwarz und absorbiert kontinuierlich nur mit äußerst schwachen Maxima. 7 besitzt als langwelligste und sehr intensive Bande eine solche bei 243 nm, welche somit im absorptionsfreien Bereich von 1 - 6 liegt. Hierdurch lässt sich die Anwesenheit von organischem Disulfid, auch bei Überschuß eines Organometalldithiolates, leicht erkennen. Abbildung 1 zeigt die Elektronenspektren von 1 und 7, wobei 1 um den Faktor 10 verstärkt wurde.

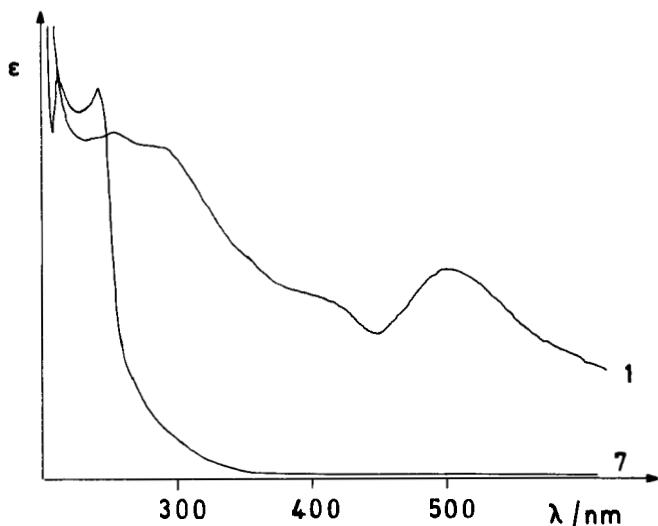


FIG. 1. Elektronenspektren von 1 (verstärkt) und 7.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

In der vorliegenden Arbeit konnte anhand der Untersuchung der UVIS-Spektren einiger Titanocendithiolat-Komplexe gezeigt werden, daß die Festkörper-Elektronenspektroskopie (fest-flüssig-Suspension) eine geeignete Methode zur zusätzlichen Charakterisierung und vor allem zur Reinheitskontrolle dieser Organometall-Verbindungen darstellt. Letzteres ist besonders unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten von Interesse, da diesen Thiolat-Derivaten aufgrund ihrer biologischen Aktivität derzeit große Aufmerksamkeit geschenkt wird, und die UVIS-Spektroskopie auf diesem Gebiet ohne weiteres dort zu einem Routineverfahren ausgebaut werden kann, wo andere Standard-Methoden der Spektroskopie versagen.

#### DANK

Ich danke Herrn Professor Köpf für die Überlassung der Proben 3 und 4; der Alexander von Humboldt-Stiftung danke ich für die Ermöglichung meines Forschungsaufenthaltes in Canada.

## LITERATUR

1. Köpf H., Schmidt M. Z. Anorg. Allg. Chem. 1965; **340**: 139.
2. Giddings SA. Inorg. Chem. 1967; **6**: 849.
3. Coutts RSP., Surtees JR., Swan JM., Wailes PC. Aust. J. Chem. 1966; **19**: 1377.
4. Fachinetti G., Floriani C. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974: 2433.
5. Abel EW., Jenkins CR. J. Organomet. Chem. 1968; **14**: 285.
6. Klapötke T., Köpf H. Inorg. Chim. Acta, im Druck.
7. Klapötke T., Köpf H. J. Organomet. Chem., Subject Review, im Druck.
8. King RB., Eggers CA. Inorg. Chem. 1968; **7**: 340.
9. James TA., McCleverty JA. J. Chem. Soc. A 1970: 3318.
10. Köpf-Maier P., Köpf H. Naturwissenschaften 1986; **73**: 239, und die dort zitierte Literatur.
11. Köpf-Maier P., Preiss F., Marx T., Klapötke T., Köpf H. Anticancer Res. 1986; **6**: 33.
12. Klapötke T., Köpf H., Gowik P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., im Druck.

Date Received: 09/15/87

Date Accepted: 10/02/87