

Metallkomplexe von 2,2'-Dipyridyldisulfid mit Quecksilber(II)-, Cadmium(II)- und Zink(II)-Halogeniden und mit Cadmium(II)-Trifluormethansulfonat

Metal Complexes of 2,2'-Dipyridyldisulfide with Mercury(II), Cadmium(II), and Zinc(II) Halides and with Cadmium(II) Trifluoromethanesulfonate

Joachim Pickardt, Lars von Chrzanowski, Ralf Steudel, Marina Borowski und Sebastian Beck

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Pickardt. E-mail: pickardt@wap0201.chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **60b**, 373 – 376 (2005); eingegangen am 17. Dezember 2004

Crystals of diiodo-2,2'-dipyridyldisulfide mercury(II) $[\text{HgI}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2]$, dichloro-2,2'-dipyridyldisulfide zinc(II) $[\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2]$, dibromo-2,2'-dipyridyldisulfide cadmium(II) $[\text{CdBr}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2]$, diiodo-2,2'-dipyridyldisulfide cadmium(II) $[\text{CdI}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2]$, and diaquo 2,2'-dipyridyldisulfide cadmium(II) trifluoromethanesulfonate $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, were obtained by evaporation of solutions of the ligand and the appropriate metal salts, and their X-ray crystal structures determined.

Key words: 2,2'-Dipyridyldisulfide, Mercury(II) Iodide Complex, Cadmium(II) Complexes, Zinc(II) Chloride Complex

Einleitung

Im Rahmen von Arbeiten über Reaktionen schwefelhaltiger Liganden mit Halogeniden und Pseudohalogeniden der Elemente der 1. und 2. Nebengruppe haben wir auch die Komplexbildung mit 2,2'-Dipyridyldisulfid („dpds“), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2$, untersucht. Dieser Ligand ist auf Grund seiner Flexibilität und der Möglichkeit der Koordination sowohl über die Stickstoff- als auch über die Schwefel-Atome fähig zur Bildung sowohl von monomeren als auch polymeren Komplexen. Bekannt sind bisher vor allem Komplexe von dpds mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Halogeniden [1–3]. Es wurden aber auch ein Cobalt-Komplex [4], zwei Rhodium(II)-Komplexe [5] sowie polymere Verbindungen $[\text{HgX}_2(\text{dpds})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [6, 7] beschrieben.

Wir haben nun weitere Komplexe mit diesem Liganden hergestellt und ihre Strukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt: die Halogenid-Komplexe $[\text{HgI}_2(\text{dpds})]_n$ (**1**), $[\text{ZnCl}_2(\text{dpds})]$ (**2**), $[\text{CdBr}_2(\text{dpds})]$ (**3**) und $[\text{CdI}_2(\text{dpds})]$ (**4**), sowie zum Vergleich die Verbindung $[\text{Cd}(\text{dpds})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{F}_3\text{CSO}_3)_2$ (**5**).

Experimenteller Teil

Kristalle der Verbindungen wurden durch langsames Eindunsten methanolischer Lösungen der entsprechenden Metallsalze und des Liganden erhalten. Die Konzentrationen betragen für **1** und **2** für beide Komponenten $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, für **3** und **5** jeweils $5 \cdot 10^{-3} / 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, für **4** jeweils $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Zusammensetzung der Verbindungen ergab sich aus den Röntgenstrukturanalysen. Sie wurden unter Verwendung eines Diffraktometers Siemens SMART CCD mit Mo- K_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Die vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus 45 „Frames“ (Schrittweite $0,3^\circ$ in ω); die endgültigen Konstanten wurden durch Verfeinerung der Reflexe, die aus der Integration aller Frame-Daten erhalten wurde, ermittelt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Schrittweite von $0,3^\circ$ in ω , einer Zählzeit von 5 s pro Frame und einem Kristall-Detektor-Abstand von 3 cm unter Verwendung des Messprogramms SMART [8]. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm SAINT [9]. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen (SADABS [10]) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 [11]), die Verfeinerung mit SHELXTL [12]. Die Positionen der Wasserstoffatome an den Liganden wurden berechnet. Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND [13] erstellt. Die wichtigsten Kristallstrukturda-

Tab. 1. Kristallstrukturdaten.

	1	2	3	4	5
Formel	C ₁₀ H ₈ HgI ₂ N ₂ S ₂	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ S ₂ Zn	C ₁₀ H ₈ Br ₂ CdN ₂ S ₂	C ₁₀ H ₈ Cd I ₂ N ₂ S ₂	C ₁₂ H ₁₂ CdF ₆ N ₂ O ₈ S ₄
M _r	674,69	356,57	492,52	617,61	666,88
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a [pm]	883,98(4)	781,68(2)	813,4(5)	932,59(1)	877,65(2)
b [pm]	917,40(4)	814,50(1)	878,2(5)	1477,14(3)	1118,30(3)
c [pm]	1136,38(5)	1208,63(4)	1199,4(5)	1122,35(3)	1258,19(3)
α [°]	70,364(1)	94,572(2)	95,388(5)	90	74,044(1)
β [°]	79,205(1)	107,142(2)	108,046(5)	96,007(1)	86,086(1)
γ [°]	62,463(1)	114,820(2)	114,138(5)	90	71,477(1)
V [10 ⁶ pm ³]	769,08(6)	648,78(3)	719,0(7)	1537,62(5)	1125,55(5)
Z	2	2	2	4	2
D _{ber} [g/cm ³]	2,91	1,83	2,28	2,53	1,97
Kristallgröße [mm]	0,34 × 0,15 × 0,10	0,32 × 0,018 × 0,07	0,39 × 0,39 × 0,38	0,26 × 0,18 × 0,16	0,28 × 0,26 × 0,13
2 θ _{max} [°]	55	50	55	50	50
Reflexzahl (alle)	5775	4090	5479	9251	7062
Lin. Absorpt.-Koeff. [mm ⁻¹]	14,27	2,60	7,35	5,69	1,43
Parameterzahl	154	154	154	154	314
R[I > 2 σ (I)]	0,0520	0,0519	0,0422	0,0440	0,0475
Reflexzahl [I > 2 σ (I)]	3446	2268	3263	2699	3919
R _w [I > 2 σ (I)]	0,1096	0,1142	0,0973	0,1055	0,1059
Restelektronendichte, max./min. [e·pm ⁻³ · 10 ⁻⁶]	1,654 / -3,678	0,714 / -0,826	0,818 / -1,203	1,044 / -0,827	0,991 / -1,513

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel und Torsionswinkel [°] in [HgI₂(dpds)]_n (1), [ZnCl₂(dpds)] (2), [CdBr₂(dpds)] (3) und [CdI₂(dpds)] (4).

	[HgI ₂ (dpds)] _n (1)	[ZnCl ₂ (dpds)] (2)	[CdBr ₂ (dpds)] (3)	[CdI ₂ (dpds)] (4)
Me-X(1)	262,37(10)	222,22(16)	255,54(17)	270,50(7)
Me-X(2)	263,08(10)	224,06(17)	255,23(13)	275,11(7)
Me-N(1)	257,3(11)	203,5(5)	227,0(3)	229,1(5)
Me-N(2)	268,5(10)	207,8(5)	237,5(7)	237,6(6)
Me...S(1)		366,7(3)	391,0(9)	395,9(1)
Me...S(2)		323,6(3)	329,7(9)	304,4(1)
N(1)-Me-N(2)	86,3(3)	116,2(2)	108,79(15)	100,7(2)
X(1)-Me-X(2)	150,46(4)	119,14(7)	127,33(4)	114,35(2)
X(1)-Me-N(1)	110,3(2)	102,86(14)	121,15(10)	127,89(13)
X(1)-Me-N(2)	94,0(2)	100,64(14)	96,21(12)	110,85(14)
X(2)-Me-N(1)	94,3(2)	113,70(14)	103,14(10)	98,27(13)
X(2)-Me-N(2)	103,9(2)	104,12(14)	94,88(10)	100,92(14)
S(1)-S(2)	203,6(5)	204,1(2)	205,0(2)	202,7(2)
S(1)-C(6)	178,6(13)	177,9(6)	179,0(6)	178,3(8)
S(2)-C(1)	177,5(12)	178,0(6)	179,4(5)	179,5(7)
C(1)-S(2)-S(1)-C(6)		101,5(3)	-108,6(2)	-88,0(3)

ten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Ergebnisse

1 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. HgI₂-Gruppen verbrücken dpds-Moleküle über die Stickstoffatome, so dass parallele (inversionssymmetrische) Ketten gebildet werden. In Abb. 1 ist ein Ausschnitt aus einer dieser Ketten dargestellt. Zwischen den Ketten bestehen keine stärkeren Wechselwirkungen

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [Cd(dpds)(H₂O)₂](F₃CSO₃)₂ (5).

Cd-N(1)	235,8(4)	N(1)-Cd-O(8)	118,74(17)
Cd-N(2)	234,0(4)	N(2)-Cd-O(3)	91,27(15)
Cd-O(3)	240,9(4)	N(2)-Cd-O(4)	83,15(14)
Cd-O(4)	237,5(4)	N(2)-Cd-O(7)	173,21(18)
Cd-O(7)	223,9(4)	N(2)-Cd-O(8)	101,68(15)
Cd-O(8)	229,3(4)	O(3)-Cd-O(4)	77,72(14)
		O(3)-Cd-O(7)	84,35(16)
		O(3)-Cd-O(8)	79,43(16)
N(1)-Cd-N(2)	97,75(14)	O(4)-Cd-O(7)	90,82(18)
N(1)-Cd-O(3)	157,15(14)	O(4)-Cd-O(8)	156,74(17)
N(1)-Cd-O(4)	82,55(15)	O(7)-Cd-O(8)	82,66(18)
N(1)-Cd-O(7)	84,52(16)		

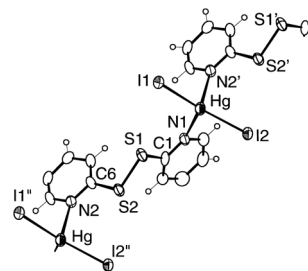


Abb. 1. [HgI₂(C₅H₄N)₂S₂] (1). Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. (Symmetriecode: ⁱ = 1 + x, y - 1, z; ⁱⁱ = x - 1, 1 + y, z)

gen, die kleinsten Kontaktabstände sind > 400 pm. Die Quecksilberatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, der Winkel I1-Hg-I2 ist mit 150,46(4)° jedoch stark aufgeweitet, dagegen ist der Winkel N1-Hg-N2

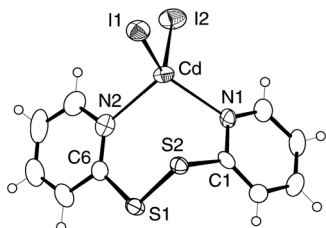


Abb. 2. $[\text{CdI}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2]$ (**4**). Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

mit $86,3(3)^\circ$ verkleinert (vgl. Tab. 2). Die Hg-I-Bindungen weisen mit $262,37(10)$ pm zu I1 und $263,08(10)$ pm zu I2 in etwa gleiche Längen auf. Die Abstände entsprechen denen in HgI_2 -Kronenether-Komplexen mit 18-Krone-6 [14] und Benzo-18-krone-6 [15, 16] von 262–263 pm. Dagegen sind die Abstände zu den Stickstoffatomen N1 und N2 der dpds-Moleküle mit $257,3(11)$ und $268,5(10)$ pm unterschiedlich. Sie stimmen gut mit den Hg-N-Abständen in den bereits bekannten Komplexen $[\text{HgX}_2(\text{dpds})]$ (X = Cl, Br) von $252,7(5)$ und $252,9(5)$ bzw. $263,2(3)$ und $263,3(5)$ pm überein [6, 7], sie sind aber deutlich länger als die Hg-N-Abstände in HgI_2 -Komplexen mit anderen stickstoffhaltigen aromatischen Liganden, z. B. in $[\text{HgI}_2(\text{azpy})]$ (azpy = 4,4'-Azopyridin) mit $244,6(6)$ – $245,7(6)$ pm [17].

Die Verbindungen **2**–**4** mit der Zusammensetzung $[\text{MeX}_2(\text{dpds})]$ (**2**: Me = Zn, X = Cl; **3**: Me = Cd, X = Br, **4**: Me = Cd, X = I) besitzen zueinander ähnliche Strukturen. In Abb. 2 ist als Beispiel der Komplex **4**, $[\text{CdI}_2(\text{dpds})]$, dargestellt. Alle drei Verbindungen sind Chelatkomplexe, die Metallionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert von den Stickstoff-Atomen der beiden Pyridin-Ringe des Liganden und den beiden Halogenid-Ionen, es entstehen siebengliedrige Ringe. Wichtige Bindungslängen und -winkel für die drei Komplexe sind in Tab. 3 zusammengestellt. In den beiden Komplexen **2** und **3** sind die beiden Metall-Halogen-Bindungen in etwa gleich lang. Der mittlere Zn-Cl-Abstand in **2** ist mit $223(1)$ pm vergleichbar mit dem Mittelwert der Abstände im 2,2'-Bipyridin-Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{bpy})_2]$ von $221(1)$ pm [18]. Der Cd-Br-Abstand in **3** beträgt $255,4(2)$ pm, dieser Wert stimmt sehr gut überein mit dem in Cs_2CdBr_4 gefundenen Wert (Mittel) von $256(1)$ pm [19]. Im Cadmiumiodid-Komplex **4** hingegen sind die beiden Cd-I-Bindungen unterschiedlich lang: sie betragen $270,50(7)$ bzw. $275,11(7)$ pm. Größenordnungsmäßig stimmen sie überein mit Cd-I-

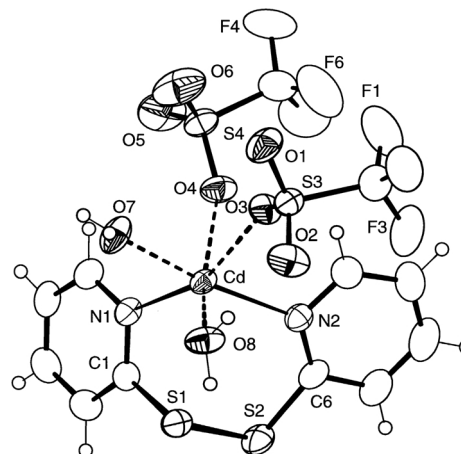


Abb. 3. $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**5**). Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Abständen von $271(1)$ pm, die wir für das tetraedrisch koordinierte Cd^{2+} im CdI_2 -Hexamethylentetramin-Addukt $3\text{CdI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hier treten sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Cd^{2+} -Ionen auf) gefunden haben [20].

Die Abstände der Metallatome zu den Stickstoffatomen des Liganden, Me-N(1) und Me-N(2), sind in allen drei Verbindungen unterschiedlich. In der Zinkverbindung sind die Zn-N-Abstände $203,5(5)$ und $207,8(5)$ pm, die Differenz ist mit *ca.* 4 pm bei den drei hier verglichenen Komplexen am geringsten. Ähnliche Zn-N-Abstände von $205,3(2)$ – $206,4(2)$ pm findet man etwa in $[\text{ZnCl}_2(\text{bpy})_2]$ [18]. In den beiden Cadmiumkomplexen sind die Cd-N(1)-Bindungsabstände mit $227,0(3)$ pm in **3** und $229,1(5)$ pm in **4** etwa gleich lang, ebenso Cd-N(2) mit $237,5(7)$ pm bzw. $237,6(6)$ pm, was Unterschieden von *ca.* 11 bzw. 9 pm entspricht. Vergleichbare Cd-N-Abstände von $241,2(5)$ pm treten in $3\text{CdI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und von $238,4(5)$ pm in $[\text{CdBr}_2(\text{pyrazin})]$ [21] auf.

Während der Zinkchlorid- dem Cadmiumbromid-Komplex sehr ähnlich ist, zeigt der Cadmiumiodid-Komplex **4** einige Besonderheiten. So sind die Winkel Halogen(1)-Me-Halogen(2) und N(1)-Me-N(2) hier signifikant kleiner als in den beiden anderen Verbindungen, ebenso der Betrag des Torsionswinkels C(1)-S(2)-S(1)-C(6). Die Pyridin-Ringe sind stärker abgewinkelt; während die Winkel zwischen den Ausgleichsebenen dieser Ringe für **2** und **3** bei 38 bzw. 39° liegen, beträgt dieser Winkel in **4** 108° . Der Grund dafür ist wohl in einer Wechselwirkung zwischen ei-

nem Schwefelatom des Liganden und dem Cadmiumatom zu suchen. Für den Zinkchlorid- und den Cadmiumbromid-Komplex sind die kleinsten Me-S-Abstände 323,6(3) bzw. 329,7(9) pm, so dass Metall-Schwefel-Wechselwirkungen auszuschließen sind. Für den Cadmiumiodid-Komplex beträgt der kürzeste Abstand dagegen 304,4(1) pm. Obwohl dies für eine Cd-S-Bindung immer noch ein recht großer Wert ist, kann man hier eine schwache Cd-S-Wechselwirkung annehmen. Damit ergäbe sich für das Cadmiumatom in **4** eine Aufweitung der Koordination hin zu einer Pentakoordination mit entsprechender Geometrieänderung.

Der Komplex **5** [Cd(dpds)(H₂O)₂](F₃CSO₃)₂ ist ebenfalls ein Chelatkomplex (Abb. 3). Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Cd-Komplexen ist das Cadmiumatom hier jedoch verzerrt oktaedrisch koordiniert von den beiden N-Atomen des Liganden, wodurch wieder ein siebengliedriger Ring entsteht, von zwei Strukturwassermolekülen und, über je ein Sauerstoffatom, von zwei Trifluormethansulfonat-Anionen. Im Kristall liegen isolierte Moleküle vor, die keine si-

gnifikanten Wechselwirkungen zeigen. In Tab. 3 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Die Cd-N-Bindungen sind hier mit 234,0(4) und 235,8(4) pm nahezu gleich lang, der Winkel N1-Cd-N2 ist mit 97,75(14)° deutlich kleiner als in **3** und **4**. Die Cd-O-Abstände zu den beiden Strukturwassermolekülen sind mit 223,9(4) pm zu O7 und 229,3(4) pm zu O8 etwas unterschiedlich, der kürzere Abstand findet sich zu dem Wassermolekül, das *trans*-ständig zu einem Stickstoffatom, N2, steht.

Die kristallographischen Daten zu den Strukturbestimmungen wurden beim Cambridge Data Centre unter den Nummern CCDC-257599 (**1**), -257600 (**2**), -257601 (**3**), -257598 (**4**) bzw. -257602 (**5**) hinterlegt und können kostenlos angefordert werden vom CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK; (Fax: int. Code + (1223)336-033, e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] M. M. Kadooka, L. G. Warner, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1569 (1976).
- [2] I. Kinoshita, L. J. Wright, S. Kubo, K. Kimura, A. Sakata, T. Yano, R. Miyamoto, T. Nishioka, K. Isobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993 (2003).
- [3] S. Kubo, T. Nishioka, K. Ishikawa, I. Kinoshita, K. Isobe, *Chem. Lett.* **10**, 1067 (1998).
- [4] M. M. Kadooka, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* **15**, 812 (1976).
- [5] P. K. Pal, M. G. B. Drew, D. Datta, *New. J. Chem.* **27**, 197 (2003).
- [6] M. M. Kadooka, E. Hilti, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* **15**, 1186 (1976).
- [7] N. A. Bell, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Polyhedron* **19**, 2539 (2000).
- [8] SMART Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) (1996).
- [9] SAINT Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) (1994; 1996).
- [10] G. M. Sheldrick, SADABS, Empirical Absorption Correction Program, Göttingen (1996).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1997).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXTL Reference Manual, Version 5.1, Bruker AXS, Madison (WI) (1994; 1997).
- [13] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn (1996).
- [14] M. El Essawi, S. Abd El Khalik, K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr.* **C52**, 818 (1996).
- [15] J. Pickardt, S. Wiese, P. Wischlinski, *Z. Naturforsch.* **52b**, 1296 (1997).
- [16] J. Pickardt, P. Wischlinski, *Z. Kristallogr.* **210**, 893 (1995).
- [17] Y. Nin, Y. Song, T. Chen, Z. Xue, X. Xin, *Crystal Eng. Comm.* **36**, 1 (2001).
- [18] M. A. Kahn, D. G. Tuck, *Acta Crystallogr.* **C40**, 60 (1984).
- [19] D. Altermatt, H. Arend, V. Gramlich, A. Niggli, W. Petter, *Acta Crystallogr.* **B40**, 347 (1984).
- [20] J. Pickardt, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1225 (1981).
- [21] J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch.* **52b**, 1456 (1997).