

den Flanken kaum schwache Schultern erkennbar sind, werden die überlagerten Peaks bei der 1. und 2. Ableitung etwas besser unterscheidbar, wesentlich verstärkt jedoch bei den Ableitungen 3. und 4. Grades. Noch höhere Ableitungsordnungen bringen in diesem Fall keine weitere Auflösungsverbesserung.

Kompliziertere Spektren führen zu ähnlichen „Fingerprints“, wie man sie aus der IR-Spektroskopie kennt.

Trypsin und Chymotrypsin, zwei Proteasen, die sich in der Zusammensetzung ihrer UV-aktiven Aminosäuren Phe, Tyr und Trp unterscheiden, zeigen beide ein typisches Proteinspektrum mit einem Maximum bei 280 nm und einem Minimum bei 250 nm (Abb. 2a). Die Grundspektren weichen nur wenig voneinander ab. Hingegen gelingt die Charakterisierung der beiden Proteine sehr gut durch die 4. Ableitung des Spektrums. Abb. 2b ist zu entnehmen, daß die Maxima und Minima fast bei gleichen λ -Werten auftreten, die Amplituden aber wegen der unterschiedlichen Anteile an Phe, Tyr und Trp verschieden hoch sind. Wir prüfen derzeit, inwieweit es möglich ist, die Chromophore simultan nebeneinander auch quantitativ zu erfassen.

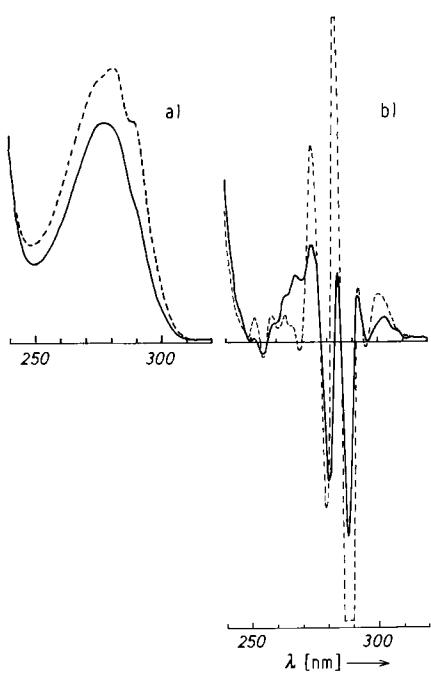


Abb. 2. a) Grundspektren von Rindertrypsin (—) und Rinderchymotrypsin (---); beide Proteinkonz. 0.05 % in Wasser (Vergleich Wasser; Scan 2 nm/s; Bereich 2 E). b) 4. Ableitung dieser Spektren.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen erwarten, daß die DSHO-Methode für die UV-VIS-Spektrophotometrie eine neue Ebene der Anwendung erschließt und neue Wege zur Lösung analytischer Probleme bietet, die durch die 1. und 2. Ableitung nicht zugänglich waren^[2].

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 3]

- [1] V. J. Hammond, W. C. Price, J. Opt. Soc. Am. 43, 924 (1953); J. D. Morrison, J. Chem. Phys. 21, 1767 (1953); A. T. Giese, C. S. French, Appl. Spectrosc. 9, 78 (1955); M. C. Shaw, Anal. Biochem. 44, 291 (1972); G. L. Green, T. C. O'Haver, Anal. Chem. 46, 2191 (1974); S. Shibata, Angew. Chem. 88, 750 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 673 (1976); A. Schmidt, Firmenschrift Bodenseewerk Perkin-Elmer „Angewandte UV-Spektroskopie, Derivativ-Spektroskopie“, Heft 1 (1977).
 [2] Übersicht: G. Talsky, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.

Gezielte Synthese von $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$, einem isolierten Cluster mit Schwefelatomen in drei verschiedenen Bindungszuständen

Von Achim Müller, Sabyasachi Sarkar, Ram Gopal Bhattacharyya, Siegfried Pohl und Mechthild Dartmann^[*]

Die gezielte Synthese von Clusterverbindungen ist ein aktuelles Problem der Übergangsmetallchemie^[1]. Für Metalle der 6. Nebengruppe sind bei einer Elektronenkonfiguration d^n die Cluster-Formen Metall-Hantel (im Falle von $n=1$), -Dreieck ($n=2$), -Tetraeder ($n=3$) und -Oktaeder ($n=4$) zu erwarten (hierbei gibt n auch die Zahl der von einem Metallatom ausgehenden Metall-Metall-Bindungen an). Vor kurzem konnte $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$, die erste binäre Spezies mit $n=1$, als Ammoniumsalz isoliert werden^[2]. Wir berichten nun über die Darstellung des homologen Clusters mit $n=2$ aus einer Mo^{IV}-haltigen Lösung. Übergangsmetall-Schwefel-Cluster, als Modellverbindungen für die bioanorganische Chemie von Interesse, konnten bisher meist nur „durch ungewöhnliche Reaktionen mit ungewöhnlichen Reaktanden und oft niedrigen Ausbeuten“ erhalten werden^[3].

Dunkelrotes, kristallines $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (1) bildet sich in wässriger Lösung von Molybdän(IV)-Ionen durch Umsetzung mit Polysulfid-Ionen und wurde durch Elementaranalyse, DTA-, TG- und magnetische Messungen, anhand von ESCA-, VIS-, IR- und Raman-Spektren sowie durch Einkristallstrukturanalyse^[4] charakterisiert. Das Salz ist diamagnetisch und weist Hauptabsorptionsbanden (IR) des Anions bei 545 (m), 511 [m; $v(\text{SS})$], 459 [w; $v(\text{Mo}_3\text{S})$], 386 (w), 362 (w), 342 (m), 330 cm^{-1} [s; $v(\text{MoS})$] auf (Zuordnung^[5] unter Verwendung von ⁹²Mo- und ¹⁰⁰Mo-Isotopen). Die Verbindung ist außergewöhnlich stabil und wird selbst durch Salzsäure nicht zersetzt. In Wasser ist (1) nahezu unlöslich, etwas löslicher in Dimethylformamid.

Wie $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ ^[2] enthält auch der neue Cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ terminale und Brücken-Disulfidgruppen (Abb. 1), äquivalente Bindungen in beiden Anionen sind praktisch gleich lang^[2]. Die Mo—Mo-Abstände (2.67 Å) sind in (1) erwartungsgemäß etwas kürzer, Molybdän hat auch hier wieder die Koordinationszahl 9^[4].

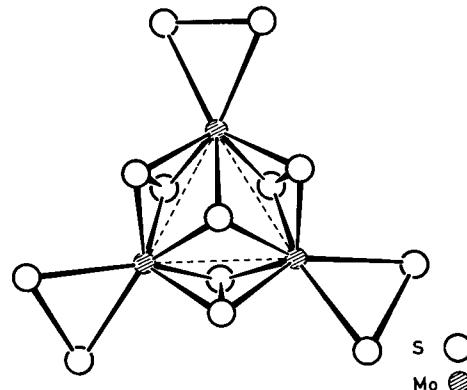


Abb. 1. Struktur des Clusters $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ in Kristallen von (1) [schematisch].

Der Ligand S_2^{2-} begünstigt hohe Koordinationszahlen und eignet sich zur Stabilisierung von Metalclustern, da wegen der sehr kleinen MS_2 -Winkel bei hoher Koordinationszahl eine optimale Abschirmung der Metallatome erreicht wird. Als nächsthöherer homologer Cluster sollte nach dem eingangs erwähnten Schema $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{S}_2)_4]^{4-}$ existenzfähig sein^[6]. Die

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar, Dr. R. G. Bhattacharyya, Dr. S. Pohl, M. Dartmann
 Fakultät für Chemie der Universität
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Stabilität dieser Verbindungen hängt offenbar auch damit zusammen, daß in den zentralen Baueinheiten $\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}\}^{[2]}$, $\{\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\}$ (in (1)) und wahrscheinlich $\{\text{Mo}_4\text{S}_4\}^{[6]}$ nur dreibindiger Schwefel vorkommt (zur geringen Reaktivität vgl. [3]).

Arbeitsvorschrift

Zur rotbraunen Lösung von 2.0 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 1.5 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 30 ml Wasser gibt man 30 ml gesättigte Ammoniumpolysulfid-Lösung und erwärmt 1 h auf 40–50°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat 3 bis 4 h auf ca. 90°C erhitzt. (1) fällt in Form dunkelroter Kristalle aus. Die Kristalle werden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, H_2O , Ethanol, CS_2 und Ether gewaschen; Ausbeute: 0.5 g. Auf direktem Wege kann (1) auch durch Zugabe von $\text{MoCl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ zur Polysulfidlösung erhalten werden (die hohe Bildungstendenz ist vergleichbar mit der von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Eingegangen am 25. April 1978 [Z 994]

- [1] R. B. King, Prog. Inorg. Chem. 15, 287 (1972).
- [2] A. Müller, W.-O. Nolte, B. Krebs, Angew. Chem. 90, 286 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 279 (1978).
- [3] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [4] Über Einzelheiten der Röntgen-Strukturanalyse wird später berichtet. Der Wassergehalt ergibt sich aus Elementaranalyse und TG, konnte aber in der Strukturanalyse noch nicht abschließend bestätigt werden.
- [5] Aufgrund der Kopplungen in den Ringsystemen gilt die Bezeichnung der Schwingungen nur näherungsweise.
- [6] Die zentrale Einheit liegt bereits in $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoS}]_4$ vor (vgl. [3]).

Komplex-Stabilisierung durch zweigegabelte Wasserstoffbrückenbindungen: Bis[2-(*o*-methoxyphenoxy)ethoxyethyl]ether-Thioharnstoff^{***}

Von Il-Hwan Suh und Wolfram Saenger^{**}

Chirale Kronenether sind von besonderem Interesse, da ihre Einschlußkomplexe mit ionischen oder neutralen Gastmolekülen zur Trennung racemischer Gemische benutzt werden können^[1]. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß solche Komplexe durch $-\text{NH}_3^+ \cdots \text{O}$ - oder $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen zwischen dem Gast und Sauerstoffatomen des Kronenethers stabilisiert werden^[2]. Sterische Einschränkungen der Komplexbildung bei cyclischen Kronenethern entfallen weitgehend bei linearen Polyethern^[3]. Kürzlich bestimmten wir die Strukturen einiger Komplexe von Metallionen mit linearen Polyethern und fanden, daß die Kationen mit allen Heteroatomen koordiniert sind^[4]. Um die Art der Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Partnern kennenzulernen, haben wir nun das 1:1-Addukt aus Thioharnstoff und Bis[2-(*o*-methoxyphenoxy)ethoxyethyl]ether (1)^[5] untersucht.

(1) wurde aus Aceton in blättchenförmigen, gelblichen Kristallen erhalten, $\text{Fp} = 97\text{--}98^\circ\text{C}$; Raumgruppe Cc, Zellkonstanten $a = 9.507$, $b = 21.200$, $c = 12.817\text{ \AA}$, $\beta = 95.91^\circ$. 1197 Diffraktometerdaten wurden in $2\theta/\omega$ -Abtastung mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis $R = 2.9\%$ verfeinert (Abb. 1).

Im Komplex (1) ist das Thioharnstoff-Molekül durch acht $\text{NH} \cdots \text{O}(\text{Ether})$ -Wasserstoffbrücken mit allen sieben Sauer-

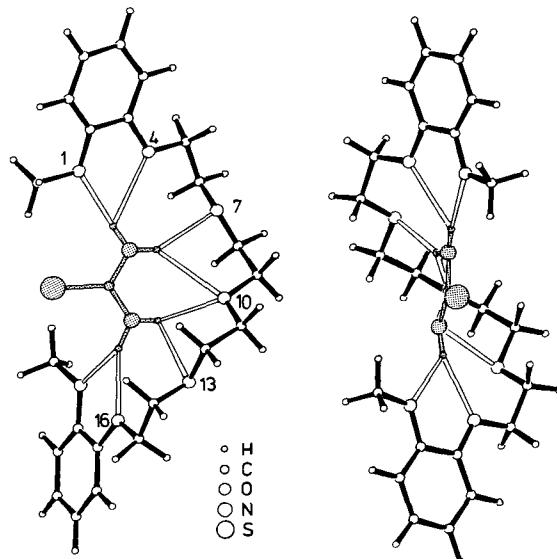


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1), Blickrichtung senkrecht zur Thioharnstoff-Ebene (links) und parallel zum $\text{S} \cdots \text{O}(10)$ -Vektor (rechts; die pseudozweizählige Symmetrie des Komplexes wird deutlich). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch doppelte Linien angedeutet, das Thioharnstoff-Molekül ist schraffiert. $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstände [\AA] in der Reihenfolge von $\text{O}(1)$ bis $\text{O}(19)$: 2.05, 2.64, [2.27, 2.41], 2.14, 2.71, [2.12, 2.39] (die Zahlen in eckigen Klammern gelten für zweigegabelte Wasserstoffbrücken).

stoffatomen des Liganden koordiniert, wobei das zentrale $\text{O}(10)$ -Atom zwei Bindungen eingeht. Die Konformation des Polyethers ermöglicht es dem Thioharnstoff, alle vom mehrzähligen Partner angebotenen Kontakte auszunutzen. Dabei werden stereochemische Regeln nicht verletzt, d. h. alle Torsionswinkel CCOC und COCC entlang der Polyether-Kette sind *trans*-, die Winkel OCCO hingegen *gauche*-ausgerichtet, wie schon an den Komplexen linearer Polyether mit Metall-Kationen beobachtet wurde^[6]. In diesen Komplexen sind die Liganden jedoch fester um das kleine Kation (Radius $\approx 1\text{ \AA}$) gewickelt, um Koordination mit allen Donoratomen zu ermöglichen, während der Ligand im Komplex mit Thioharnstoff (Radius $\approx 2\text{ \AA}$) eine gestrecktere Konformation aufweist. In beiden Komplextypen erkennt das Wirtsmolekül (der Ligand) den Gast (Kation oder Thioharnstoff) durch mehrere relativ schwache Wechselwirkungen und paßt sich dessen Geometrie an – eine notwendige und vielversprechende Voraussetzung, um Polyether-Liganden für spezifische Zwecke zu entwerfen.

Wasserstoffbrückenbindungen zu Ether-Sauerstoffatomen sind selten, im Komplex (1) liegen sogar zweigegabelte Brücken vor, die bisher nur in wenigen Fällen sicher nachgewiesen wurden^[7]. Diese Bindungen sind mit $\text{N} \cdots \text{O}$ -Abständen im Bereich von 3.059(5) bis 3.258(5) \AA länger als vergleichbare Abstände zwischen Amino- (oder Imino-)Gruppen und Keto-Sauerstoffatomen von ca. 2.90 \AA , ein Indiz für die geringe Bindungsstärke. Die Abstände $\text{N}(1) \cdots \text{O}(10)$ und $\text{N}(2) \cdots \text{O}(10)$, 3.258(5) bzw. 3.059(5) \AA , unterscheiden sich wohl deshalb, weil sich in der Mitte des Komplexes die Atome drängen, während die $\text{N} \cdots \text{O}$ -Abstände für die äquivalenten Sauerstoffatome $\text{O}(1)$, $\text{O}(19)$; $\text{O}(4)$, $\text{O}(16)$; $\text{O}(7)$, $\text{O}(13)$ vergleichbar werden.

Anhand von Röntgenbeugungsdaten lassen sich Wasserstoffatome nicht sehr genau lokalisieren, deshalb wurden die NH -Wasserstoffatome mathematisch in „ideale“ Positionen gebracht, die durch Neutronenbeugung an Thioharnstoff bestimmt worden waren^[8]. Nach den Kriterien von Donohue^[7] finden wir zweigegabelte Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand kleiner als der van-der-Waals-Abstand von 2.60 \AA) zwischen $\text{N}(1)$ und $\text{O}(7)$, $\text{O}(10)$ sowie zwischen $\text{N}(2)$ und $\text{O}(16)$, $\text{O}(19)$. Normale Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen $\text{N}(1)$ und $\text{O}(1)$ sowie zwischen $\text{N}(2)$ und $\text{O}(10)$. Keine Wechselwirkungen ($> 2.6\text{ \AA}$) lassen sich zwischen $\text{N}(1)$,

[**] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. I.-H. Suh [**]
Abteilung Chemie, Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen

[***] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

[**] 4. Mitteilung über Strukturen von Polyether-Komplexen. – 3. Mitteilung: I.-H. Suh, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.