

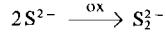
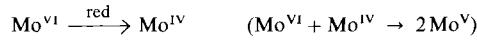
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Erzeugung der *triangulo*-Gruppe Mo^V-η-S₂ bei der „Kondensation“ von [Mo^{VI}O₂S₂]²⁻ zu [Mo^V₂O₂S₂(S₂)₂]²⁻

Von Walter Rittner †, Achim Müller, Axel Neumann, Wolfgang Bäther und Ramesh Chandra Sharma^[*]

Mo^{VI} wird in wäßrigem Medium durch S²⁻ und S_n²⁻ unter Bildung schwefelreicher mehrkerniger η-Disulfidokomplexe wie [Mo₂(S₂)₆]²⁻ bzw. [Mo₃^{IV}S(S₂)₆]²⁻^[1,2] reduziert. Wir haben jetzt gefunden, daß die Gruppe Mo^V-η-S₂ auch durch einen neuartigen intramolekularen Redox-Prozeß aus [Mo^{VI}O₂S₂]²⁻ in H₂O entsteht (Oxidation von Liganden durch das Metall-Koordinationszentrum). Dieser Befund interessiert im Hinblick auf die katalytische Wirkung von Molybdän bei Elektronenübertragungen in mehrkernigen Metall-Enzymen sowie auf eine mögliche Schlüsselfunktion der an Molybdän gebundenen S₂²⁻-Gruppe in Redox-Enzymen^[3]. Ein Zweikernkomplex mit zwei η-S₂²⁻-Liganden war bisher nicht bekannt.

[Mo^{VI}O₂S₂]²⁻ (1) (als NH₄⁺-Salz) „kondensiert“ unter physiologischen Bedingungen in kurzer Zeit zu mehrkernigen schwefelverbrückten Komplexen mit η-S₂²⁻-Liganden („Polythiooxoanionen“ wie [Mo₂^VO₂S₂(S₂)₂]²⁻ (2))^[4,5]. Die Reaktionsbedingungen lassen auf die Redoxvorgänge



schließen. Das Anion (2) kann als Tetramethylammoniumsalz leicht isoliert werden. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, UV/VIS- und ESCA-Spektren sowie vollständige Einkristallstrukturanalyse^[6] charakterisiert (vgl. Abb. 1 und Tabelle 1).

Initialschritt der Umsetzung von (1) sollte eine Protonierung am Sauerstoff sein, wodurch sowohl die Kondensation

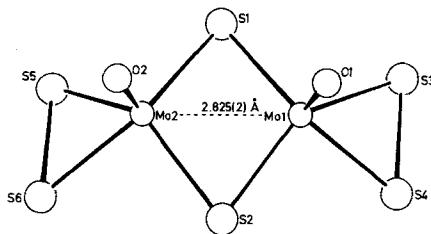


Abb. 1. Struktur des Anions [Mo₂O₂S₂(S₂)₂]²⁻ (2) im Tetramethylammoniumsalz [6].

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Mo^V-η-S₂-Gruppen in [(CH₃)₄N]₂[Mo₂O₂S₂(S₂)₂].

Schwingungsfrequenz	$\nu(\text{SS}) [\text{cm}^{-1}]$	Raman [a]	515 (s)
Elektronenübergang [c]	$\pi^*(\text{S}_2^2) \rightarrow \text{d}(\text{MO}) [\text{cm}^{-1}]$ $\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$	IR [b]	510 (s)
Bindungsenergie [d]	$E_b (\text{Mo 3 d}_{5/2}) [\text{eV}]$		21.7 · 10 ³
Bindungslänge [6]	$d(\text{S}-\text{S}) [\text{\AA}]$		1.8 · 10 ³
			230.5
			2.090(6)
			2.075(7)

[a] Festkörper. [b] Festkörper (Nujol). [c] Lösung in N,N-Dimethylacetamid; erstmalige Zuordnung des fargebenden Übergangs von S₂²⁻-Komplexen. [d] Bezogen auf C_{1s}-Standard (285.0 eV).

als auch die intramolekulare Redoxreaktion begünstigt wird (die effektive Elektronendichte am Mo-Zentrum nimmt mit der Mo-O-π-Bindungsordnung ab, die oxidierende Wirkung und Koordinationstendenz des Zentralatoms nehmen zu). Die Bildung der η-Disulfidomolybdän(V)-Gruppe in reinen wäßrigen Dithiomolybdat(VI)-Lösungen unter physiologischen Bedingungen wurde unter Berücksichtigung der Daten des Tetramethylammoniumsalzes von (2) spektroskopisch nachgewiesen (siehe^[4]).

Arbeitsvorschrift

1.8 g (NH₄)₂MoO₂S₂ werden in 25 ml H₂O etwa 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0.5 g NaOH und 0.8 g [(CH₃)₄N]Cl in 75 ml H₂O fällt beim Erkalten [(CH₃)₄N]₂[Mo₂O₂S₂(S₂)₂] aus, das aus der Mutterlauge umkristallisiert, abfiltriert und mit wenig Wasser, Methanol und Ether gewaschen wird; Ausbeute: 0.5 g orangefarbene Kristalle. – Das Salz läßt sich auch bei niedrigerer Temperatur und mit höherer Ausbeute durch Zugabe von H₂S-Wasser [(2)] hat einen höheren S-Gehalt als (1) zu einer ca. 50 °C warmen gesättigten wäßrigen (NH₄)₂MoO₂S₂-Lösung und Fällung mit [(CH₃)₄N]Cl erhalten, hierbei jedoch nicht rein isolieren.

Ein eingegangen am 21. März 1979 [Z 235]

CAS-Registry-Nummern:

(1): (NH₄)₂: 16150-60-0 / (3): 70355-58-7.

[1] A. Müller, W. O. Nolte, B. Krebs, Angew. Chem. 90, 286 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 279 (1978).

[2] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, Chem. Ber. 112, 778 (1979); vgl. auch A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, Angew. Chem. 90, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 535 (1978).

[3] E. I. Siegel, Prog. Inorg. Chem. 22, 1 (1977).

[4] Die Umwandlung von (1) wurde durch Messung des pH-Wertes sowie der UV/VIS-, Raman- und IR-Spektren (Ausfällung von Me₄N⁺-Salzen) verfolgt. Die „Kondensationsreaktion“ ist stark temperaturabhängig. Während nach ca. 10 min bei 40 °C noch vorwiegend nicht umgesetztes (1) vorhanden ist, liegen bei 60 °C schon fast ausschließlich kondensierte Produkte vor (Untersuchung an gesättigten (NH₄)₂MoO₂S₂-Lösungen).

[5] Ältere Angaben in der Literatur über die Bildung von „Polythiooxoanionen“ [vgl. E. Diemann, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973)], die wir systematisch untersuchen wollen, sind revisionsbedürftig, da nicht berücksichtigt wurde, daß gleichzeitig auch Redoxprozesse (wegen der hohen Aktivierungsenergie stark temperaturabhängig [4]) ablaufen können.

[6] Raumgruppe Pca2₁; $a = 29.202(5)$, $b = 6.546(1)$, $c = 10.875(2)$ Å; siehe G. M. Sheldrick, A. Müller et al., Inorg. Chem., im Druck.

[*] Prof. Dr. A. Müller, W. Bäther, Dr. R. C. Sharma [**]

Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

† Dr. W. Rittner †, Dipl.-Chem. A. Neumann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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