

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

**[Mn(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> : Schwefelsubstituierte planar (n = 1) und verzerrt-tetraedrisch koordinierte (n = 2) einkernige Mangan-Komplexe\*\***

Von *Gerald Henkel\*, Klaus Greiwe und Bernt Krebs*

Übergangsmetall-Ionen sind als essentielle Bestandteile wichtiger Enzyme an vielen Lebensprozessen beteiligt. Neben den weit verbreiteten Elementen wie Eisen, Kupfer und Molybdän sind auch Mangan-Zentren in Proteinen beobachtet worden, wobei die Koordination allerdings vielfach noch nicht vollständig geklärt ist<sup>[1]</sup>. Wegen der allgemeinen Bedeutung von Metallzentren in Proteinen mit Schwefel-Atomen als Ankergruppen haben wir unsere Untersuchungen über Schwefel-Übergangsmetall-Komplexe auch auf die Elemente der 7. Nebengruppe ausgedehnt.

Wir berichten hier über Synthese, Eigenschaften und Aufbau der einkernigen Komplex-Ionen  $[\text{Mn}(\text{tdt})_2]^{2-}$  **1** und  $[\text{Mn}(\text{tdt})_2]^-$  **2** ( $\text{tdt}^{2-}$  = Toluol-3,4-dithiolat), die als kristalline Salze  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}(\text{tdt})_2] \cdot 2 \text{MeOH}$  **3** bzw.  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}(\text{tdt})_2][\text{Mn}(\text{tdt})_2\text{MeOH}] \cdot 3 \text{MeOH}$  **4** isoliert werden können. Wie die Strukturanalyse zeigt, liegen in Kristallen von **4** neben den Anionen **2** die einkernigen  $[\text{Mn}(\text{tdt})_2\text{MeOH}]^-$ -Komplex-Ionen **5** mit fünfach koordiniertem Mn vor<sup>[2]</sup>.

Bei der Umsetzung von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{tdt}$  in MeOH im Molverhältnis  $\leq 1:2$  entsteht bei Ausschluß von Sauerstoff eine gelbbraune Lösung, aus der nach Zugabe von  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  Kristalle von **3** als braune Säulen ausfallen. Wird die Lösung vor der Zugabe des Fällungsmittels mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht, schlägt die Farbe spontan nach dunkelbraun um. Aus dem oxidierten Reaktionsgemisch können mit  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  schwarze Kristalle von **4** gefällt werden. Die Bildung eines einkernigen Tris-Chelatkomplexes  $[\text{Mn}(\text{tdt})_3]^{2-}$ <sup>[3]</sup> konnten wir nicht beobachten.

Das für **4** bestimmte effektive magnetische Moment beträgt bei Raumtemperatur  $5.2 \mu_B$  pro Mangan. Während dieser Wert für dreiwertige Metallzentren in **2** und **5** mit  $d^4$ -Konfiguration (high spin) spricht, zeigt **3** das für monomere thiolat-substituierte Mangankomplexe mit tetraedrischer Schwefelanordnung und  $d^5$ -Konfiguration typische magnetische high-spin-Verhalten<sup>[4b,5]</sup>. Im UV-Spektrum von **4**<sup>[6]</sup> konnte eine für  $\text{Mn}^{III}$ -Komplexe charakteristische d-d-Anregung<sup>[7]</sup> der Bande bei 900 nm zugeordnet werden. Der Übergang  $\text{Mn}^{III} \rightarrow \text{Mn}^{II}$  wird im Cyclovoltammogramm<sup>[8]</sup> bei  $-1.09$  bzw.  $-0.82$  V (in Dimethylformamid (DMF) bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) beobachtet. Die Potentialdifferenz zwischen dem Oxidationspeak und dem Reduktionspeak

zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel (0.610 V für DMF, 0.270 V für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Nach Ergebnissen polarographischer Untersuchungen findet hier wahrscheinlich ein Einelektronenübergang statt. Weitere Übergänge, bei denen korrespondierende Oxidations- und Reduktionsströme etwa gleich groß sind, treten nicht auf. Auf der Grundlage der magnetischen und elektrochemischen Untersuchungen erscheint die Zuordnung diskreter Oxidationsstufen für Mangan in **1** (+2) sowie in **2** (+3) und in **5** (+3) gerechtfertigt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** zeigt hochfeldverschobene Signale der aromatischen Protonen (gegenüber TMS). So werden in  $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$  Resonanzen bei  $\delta = 4.6, 9.3$  und  $20.8$  beobachtet, während die Signale der Methylprotonen tieffeldverschoben bei  $\delta = -15.7$  auftreten. Weitere isotrop verschobene Signale wurden nicht gefunden, so daß in Lösung nur solvatisierte  $[\text{Mn}(\text{tdt})_2]^-$ -Ionen vorliegen sollten.

Die Strukturen von **1** und **2** sind in Abbildung 1 oben bzw. Mitte gezeigt. Da die Ebenen der  $\text{tdt}^{2-}$ -Liganden in **1** fast senkrecht aufeinander stehen ( $89.0^\circ$ ), liegt eine stark verzerrte tetraedrische Schwefelkoordination vor. Die kurzen  $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände innerhalb der zweizähnigen Chelatliganden (Mittelwert: 3.384 Å) führen zu zwei sehr kleinen (Mittelwert: 88.87°) und vier gegenüber dem idealen Tetraederwinkel stark aufgeweiteten  $\text{S}-\text{Mn}-\text{S}$ -Valenzwinkeln, die sich zu je zwei Paaren mit 117.27 und 123.83° (Mittelwerte) zusammenfassen lassen. Die  $\text{Mn}-\text{S}$ -Abstände in **1**

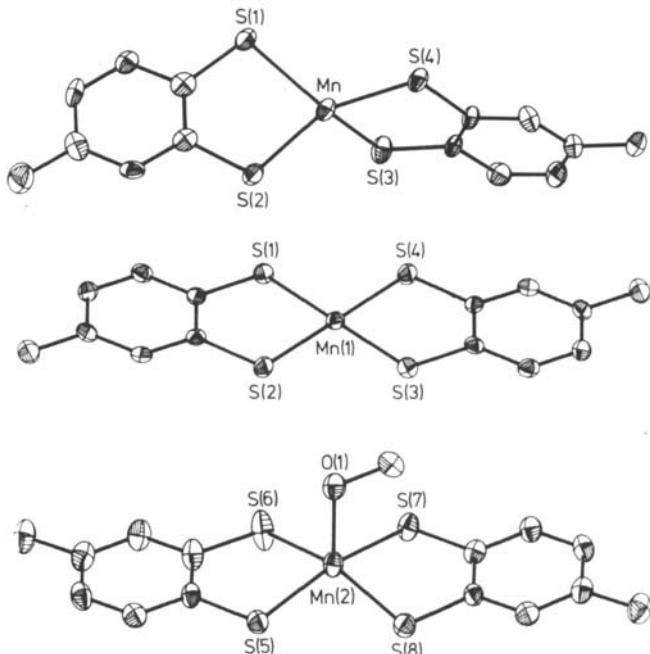


Abb. 1. Oben: Struktur von **1** im Kristall von **3**.  $\text{Mn}-\text{S}$ -Bindungslängen ( $\sigma = 0.002 \text{ \AA}$ ): 2.395, 2.414, 2.425, 2.434 Å;  $\text{S}-\text{Mn}-\text{S}$ -Valenzwinkel ( $\sigma = 0.07^\circ$ ): 88.59, 89.15, 117.13, 117.41, 123.06, 124.59°. Mitte: Struktur von **2** im Kristall von **4**.  $\text{Mn}-\text{S}$ -Bindungslängen ( $\sigma = 0.001 \text{ \AA}$ ): 2.280, 2.281, 2.282, 2.283 Å;  $\text{S}-\text{Mn}-\text{S}$ -Valenzwinkel ( $\sigma = 0.04^\circ$ ): 89.77, 89.81, 90.18, 90.23, 179.86, 180.00°. Unten: Struktur von **5** im Kristall von **4**.  $\text{Mn}-\text{S}$ -Bindungslängen ( $\sigma = 0.001 \text{ \AA}$ ): 2.306 (2 ×), 2.312, 2.314;  $\text{Mn}-\text{O}$  2.224(2) Å;  $\text{S}-\text{Mn}-\text{S}$ -Valenzwinkel ( $\sigma = 0.04^\circ$ ): 88.16, 88.76, 88.99, 89.45, 161.17, 165.78°;  $\text{S}-\text{Mn}-\text{O}$ -Valenzwinkel ( $\sigma = 0.06^\circ$ ): 95.48, 98.17, 98.74, 100.65°. Alle Strukturen mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome,  $-130^\circ\text{C}$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51174, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[\*] Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. K. Greiwe, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

variierten zwischen 2.395(2) (Mn—S(3)) und 2.434(2) Å (Mn—S(1)). Im Vergleich zu den ebenfalls tetraedrisch gebauten einkernigen Thiolatkomplexen  $[\text{Mn}(\text{SPh}_4)_4]^{2-}$ <sup>[4]</sup> und  $[\text{Mn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$ <sup>[5]</sup> wird hier eine Verkürzung des mittleren Mn—S-Abstandes um 0.025 bzw. 0.015 Å beobachtet.

Die Oxidation des Dianions **1** zum Monoanion **2** erzwingt den Übergang von der verzerrt tetraedrischen zur quadratisch-planaren Schwefelkoordination. Im Gegensatz zum identisch zusammengesetzten  $\text{Fe}^{III}$ -Komplex<sup>[9]</sup> und zum analogen  $\text{Mn}^{III}$ -Komplex mit Ethandithiolat (edt<sup>2-</sup>)-Liganden<sup>[5, 10]</sup>, bei denen monomere  $[\text{Fe}(\text{tdt})]^{2-}$ -bzw.  $[\text{Mn}(\text{edt})]^{2-}$ -Untereinheiten paarweise über Metall-Schwefel-Brücken zu dimeren Anionen assoziiert sind, liegen die kürzesten Metall-Metall-Abstände in **4** oberhalb 9.7 Å und schließen damit auch indirekte Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren aus.

Die Mn—S-Bindungen in **2** sind mit 2.280(1) (Mn(1)—S(1)) bis 2.283(1) Å (Mn(1)—S(2)) fast exakt gleich lang und wegen der höheren Oxidationsstufe von Mangan im Mittel ca. 0.14 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in **1**. Die zusätzliche Koordination eines neutralen Methanol-Moleküls erweitert die Ligandensphäre von Mangan und führt zur Bildung von Anionen **5**, die neben **2** in Kristallen von **4** auftreten. Abbildung 1 unten gibt eine Projektion von **5** in Kristallen von **4** wieder. Das resultierende Koordinationspolyeder in **5** ist eine quadratische Pyramide, deren Spitze vom O-Atom des MeOH-Moleküls besetzt ist (Mn—O: 2.224(2) Å), während die S-Atome die Basalebene definieren. Die Aufweitung der Koordination in **5** führt im Vergleich zu **2** mit quadratisch-planarer Metallumgebung zu etwas längeren Mn—S-Abständen (Mittelwert: 2.310 Å).

Eingegangen am 14. März,  
ergänzt am 11. Dezember 1984 [Z 757]

- [1] a) Y. Sugiura, H. Kawabe, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6581, zit. Lit.; b) Y. Sugiura, H. Kawabe, H. Tanaka, S. Fujimoto, A. Ohara, *ibid.* **103** (1981) 963, zit. Lit.
- [2] Kristallstrukturanalysen: Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ-θ-Scan, -130°C. **3**: P2<sub>1</sub>/c,  $a = 22.378(9)$ ,  $b = 12.102(4)$ ,  $c = 21.888(8)$  Å;  $\beta = 110.48(3)$ °,  $Z = 4$ ,  $2\theta_{\max} = 48$ °, 8278 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 5755 mit  $I > 1.96\sigma(I)$ , 658 Variable (Block-Diagonalmatrix Least-Squares), Strukturlösung mit direkten Methoden (isostrukturell mit  $[\text{Ph}_3\text{As}]_2\text{Cd}(\text{tdt})_2\text{EtOH}$ ; L. Bustos, M. A. Khan, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1146), Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren, aromatische H-Atome berechnet, Methyl-H-Atome sowie ein Hydroxy-H-Atom aus Differenz-Fourier-Synthesen, alle H-Koordinaten fixiert ( $B = 3.5$  Å<sup>2</sup>),  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.060$ . **4**: P1,  $a = 10.001(4)$ ,  $b = 19.447(8)$ ,  $c = 19.814(8)$  Å;  $\alpha = 99.64(3)$ ,  $\beta = 90.01(3)$ ,  $\gamma = 104.12(3)$ °,  $Z = 2$ ,  $2\theta_{\max} = 50$ °, 12977 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 9707 mit  $I > 1.96\sigma(I)$ , 1157 Variable (Block-Diagonalmatrix Least-Squares), Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung der Mn-, S-, P- und C-Atome mit anisotropen, der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome von zwei schlecht definierten MeOH-Molekülen),  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.042$ .
- [3] E. J. Wharton, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2258.
- [4] a) D. Swenson, N. C. Baenziger, D. Coucounis, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1932; b) D. G. Holah, D. Coucounis, *ibid.* **97** (1975) 6917.
- [5] T. Costa, J. R. Dorfman, K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 4091.
- [6] UV-Spektrum von **4**:  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]), in DMF: 900 sh (200), 570 sh (2200), 560 (2300), 400 sh (7400), 351 (16300), 327 (12600); in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 900 (215), 640 sh (385), 540 sh (985), 410 sh (11800), 370 (40800), 315 (19800).
- [7] T. S. Davis, J. P. Fackler, M. J. Weeks, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1994.
- [8] Cyclovoltammogramm von **4**: a) DMF/0.1 M  $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /0.05 M  $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s<sup>-1</sup>, Pt-Bleche als Arbeits- und Hilfselektroden, Potentialangaben bezogen auf gesättigte Kalomelelektrode.
- [9] G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, XXI. International Conference on Coordination Chemistry, Toulouse 1980, Abstract S. 351.
- [10] G. Christou, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 558.

## $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , ein neues binäres Silberoxid\*\*

Von Burkhard Standke und Martin Jansen\*

In der Gruppe der Münzmetalle Kupfer, Silber, Gold ist in mehrfacher Hinsicht das Homologieprinzip durchbrochen. So dominieren in wäßriger Lösung die Spezies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^{3+}$ , ohne daß beispielsweise in diesem Medium die Oxidationsstufe +2 für Silber oder Gold zu realisieren wäre. Im Grunde ähnlich sind nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand die Verhältnisse in der Festkörperchemie dieser Elemente. Hier gibt es selbst bei der Beobachtung nur eines Elementes unerklärliche Diskrepanzen: Von zwei- und dreiwertigem Silber kennt man eine ganze Reihe wohl definierter *ternärer* Fluoride wie  $\text{CaAgF}_4$  oder  $\text{KAgF}_4$ <sup>[1]</sup>, jedoch noch keine entsprechenden Oxide<sup>[2]</sup>. Dagegen gibt es überraschend zahlreiche Hinweise auf die Existenz *binärer* Oxide oder Peroxide mit höherwertigem Silber<sup>[3]</sup>, die allerdings ausnahmslos einer endgültigen Absicherung bedürfen. Bei Versuchen zur näheren Charakterisierung dieser Phasen, die als Bestandteil der Anoden in Zink/Silberoxid-Primärzellen auch von praktischer Bedeutung sind, haben wir durch anodische Oxidation in wäßriger Lösung erstmals definiertes und einkristallines  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  erhalten.

Die Elektrolyse wurde in einer Platinschale als Kathode mit einem ca. 12 cm langen, spiralförmig gewundenen, 0.3 mm starken Platindraht als Anode bei 0°C durchgeführt. Um Kurzschlüsse zwischen dem sich an der Kathode abscheidenden Silber und dem an der Anode entstehenden Oxid zu vermeiden, wurde ein Uhrglas unter die Anode gestellt, das zugleich das herabfallende Produkt auffangen und vor Reduktion an der Kathode schützen sollte. Die Art des Oxidationsproduktes hängt stark vom Anion des eingesetzten Silbersalzes ab: Aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen bildet sich zum Beispiel  $\text{Ag}_7\text{O}_8(\text{NO}_3)_4$ <sup>[4]</sup>, während bei Anionen wie  $\text{PF}_6^-$ , die offensichtlich nicht mehr in dem  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ -Gerüst untergebracht werden können, in glatter Reaktion die neue Verbindung  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  entsteht. Geeignete Elektrolyte sind neutrale, 0.1 N wäßrige Lösungen von  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgPF}_6$ . Die anodische Stromdichte sollte ca. 9 mA/cm<sup>2</sup> betragen. Sofern der pH-Wert nicht nachgeregelt wird, muß die Elektrolyse nach ca. 2 h abgebrochen werden, da sich das Produkt sonst auflöst.

Die so erhaltenen schwarzen, metallisch glänzenden  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ -Kristalle (Abmessungen maximal 0.4–0.6 · 1.0 mm<sup>3</sup>) bestehen meist aus mehreren miteinander verwachsenen Individuen und verlieren bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck langsam Sauerstoff, lassen sich jedoch bei -20°C längere Zeit unzersetzt lagern.  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  wird von starken Säuren schnell zersetzt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> ist Silber näherungsweise quadratisch-planar von Sauerstoff koordiniert (Abb. 1), wobei Ag um 9 pm aus der durch die vier umgebenden O-Atome definierten besten Ebene herausragt. Die  $\text{AgO}_4$ -Baugruppen werden über gemeinsame O-Atome zu einer Raumnetzstruktur verknüpft. Aus der Bruttozusammensetzung folgt zwingend, daß O1 und O2 hierbei unterschiedliche kristallchemische Funktionen ausüben: O1 mit der Koordinationszahl 3 und O2 mit 2 gegenüber Silber. Die geringfügigen Abweichungen des  $\text{AgO}_4$ -Polyeders (vgl. Abb. 1) von der idealen  $D_{4h}$ -Punktsymmetrie sind im wesentlichen auf die unterschiedliche koordinative Beanspruchung der Sauerstoffatome zurückzuführen. Damit in Einklang ist der Ag—O2-Abstand

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. B. Standke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.