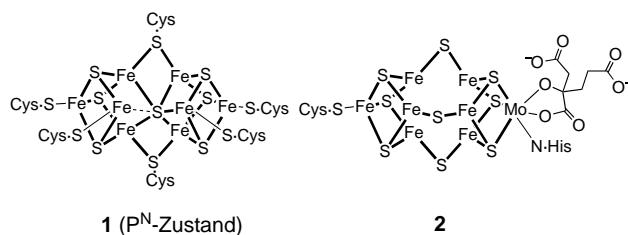


- (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.35 (s, 18 H), 1.03 (m, 2 H), 1.13 (m, 2 H), 1.87 (m, 2 H), 2.14 (m, 2 H), 4.34 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.34 (6CH<sub>3</sub>), 22.81 (2CH<sub>2</sub>), 24.92 (2CH<sub>2</sub>), 75.65 (2C), 102.15 (2C), 147.74 (C), 216.57 (2CO); C,H-Analyse (%): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>FeI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>: C 39.39, H 5.25; gef. C 39.54, H 5.10. **4a**: IR (KBr): ν = 2000, 1967, 1943, 1859, 1836, 1819 cm<sup>-1</sup>; IR (CH<sub>3</sub>OH): ν = 1997, 1970, 1937, 1904 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = -13.05 (s, 1 H), 0.25 (s, 18 H), 1.56 (m, 2 H), 1.72 (m, 2 H), 2.30 (m, 2 H), 2.52 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 1.56 (6CH<sub>3</sub>), 24.60 (2CH<sub>2</sub>), 27.49 (2CH<sub>2</sub>), 68.47 (2C), 102.53 (2C), 170.13 (C=O), 221.06 (CO), 221.18 (CO). **5a**: IR (KBr): ν = 1993, 1957, 1911, 1492 cm<sup>-1</sup>; IR (CH<sub>3</sub>OH): ν = 1992, 1937 cm<sup>-1</sup>; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 1.11 (6CH<sub>3</sub>), 23.93 (2CH<sub>2</sub>), 26.67 (2CH<sub>2</sub>), 65.41 (2C), 106.29 (2C), 176.05 (C=O), 219.17 (2CO); C,H-Analyse (%): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>FeINaO<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: C 41.19, H 5.60; gef. C 41.14, H 5.52.
- [8] Kristallstrukturanalysen: **2a**: gelbe Nadeln, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>FeO<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>; M = 392.42 g mol<sup>-1</sup>, triklin, Raumgruppe P1, λ = 0.71073 Å, a = 6.7797(4), b = 11.2561(8), c = 13.9334(12) Å, α = 104.343(5), β = 92.265(5), γ = 97.624(4)<sup>o</sup>, V = 1018.14(13) Å<sup>3</sup>, Z = 2, μ = 0.868 mm<sup>-1</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.280 g cm<sup>-3</sup>, T = 200(2) K, θ-Bereich: 2.70–27.50°; 4598 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung; R<sub>1</sub> = 0.0272, wR<sub>2</sub> = 0.0710 [*I* > 2σ(*I*)]; max. Restelektronendichte 0.620 e Å<sup>-3</sup>. Alle Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenz-Berechnung bestimmt und isotrop verfeinert. **5a**: braune Würfel, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>FeINaO<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O; M = 612.40 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, λ = 0.71073 Å, a = 11.254(2), b = 15.508(3), c = 15.254(3) Å, β = 93.52(3)<sup>o</sup>, V = 2657.2(9) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.531 g cm<sup>-3</sup>, μ = 1.859 mm<sup>-1</sup>, T = 200(2) K, θ-Bereich: 1.87–25.50°; 4950 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung; R<sub>1</sub> = 0.0390, wR<sub>2</sub> = 0.0712 [*I* > 2σ(*I*)]; max. Restelektronendichte 0.565 e Å<sup>-3</sup>. Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, 1986), SHELXL-93 (Göttingen, 1993); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg im Breisgau, 1997). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114303 (**5a**) und CCDC-114304 (**2a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Vergleiche: a) E. Weiss, W. Hübel, R. Merényi, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1155; b) E. Weiss, R. Merényi, W. Hübel, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1170.
- [10] Zu Natrium in verzerrt-tetraedrischer oder quadratisch-pyramidaler Koordination siehe z.B.: S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1709; M. Veith, J. Böhnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 841; M. Hong, F. Jiang, X. Huang, W. Su, W. Li, R. Cao, H. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 137; E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5144.
- [11] a) N. A. Bailey, R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 652; b) K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 237; c) G. G. Cash, R. C. Pettersen, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 650; d) D. Fornals, M. A. Pericàs, F. Serratosa, J. Vinaixa, M. Font-Altaba, X. Solans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 2749.
- [12] D. G. Alway, K. W. Barnett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2826; X. Pan, C. E. Philbin, M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 671.

## Ein Molybdän-Eisen-Schwefel-Cluster mit Strukturelementen des Nitrogenase-P-Clusters\*\*

Frank Osterloh, Yiannis Sanakis, Richard J. Staples, Eckard Münck\* und Richard H. Holm\*

Die Synthese und Untersuchung von Analoga der häufig auftretenden Eisen-Schwefel-Cluster – Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> und Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> – hat zu einem Verständnis der Bildung, Struktur und Funktion dieser Cluster in der Biologie beigetragen.<sup>[1]</sup> Unsere gegenwärtige Forschung ist auf die Synthese komplizierter Koordinationsverbindungen ausgerichtet, die als verbrückte Cluster beschrieben wurden<sup>[2]</sup> und die die beiden im MoFe-Protein von Nitrogenase vorkommenden Clustertypen beinhalten.<sup>[3]</sup> Der P-Cluster **1** enthält einen Fe<sub>8</sub>S<sub>7</sub>-Kern, bestehend aus zwei kuboiden Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Fragmenten, die durch ein zentrales S-Atom und durch zwei Cysteinyl-S-Atome verbrückt werden.<sup>[4]</sup> Der FeMo-Cofaktor(FeMoco)-Cluster **2** hat einen



MoFe<sub>7</sub>S<sub>9</sub>-Kern, der sich aus kuboiden Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>- und MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Fragmenten aufbaut, die durch drei S-Atome μ<sub>2</sub>-artig verbrückt sind. Der P-Cluster scheint den Elektronentransfer vom Fe-Protein zu FeMoco, dem katalytischen Zentrum, zu vermitteln.<sup>[5]</sup>

Kürzlich haben wir mit dem sulfidverbrückten Doppelcubancluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-S-MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>] eine Verbindung beschrieben, deren Mo/Fe/S-Zusammensetzung der von FeMoco entspricht.<sup>[6]</sup> Das symmetrische Doppelcuban [MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-S-MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>] wurde ebenfalls hergestellt. In diesen Verbindungen sind die individuellen Cubancluster über μ<sub>2</sub>-Sulfid-Einheiten verbrückt, und die [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>- und [MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>-Fragmente liegen als oxidierte Spezies vor. Demgegenüber sind die Fe-Zentren des isolierten FeMoco (*S* = 3/2) und des P-Clusters (P<sup>N</sup>-Zustand) deutlich elektronenärmer. Die für den Cofaktor beobachtete <sup>57</sup>Fe-Isomericverschiebung von 0.47 mm s<sup>-1</sup> bei 4.2 K<sup>[7]</sup> ist in Übereinstimmung mit einer

[\*] Prof. Dr. E. Münck, Dr. Y. Sanakis

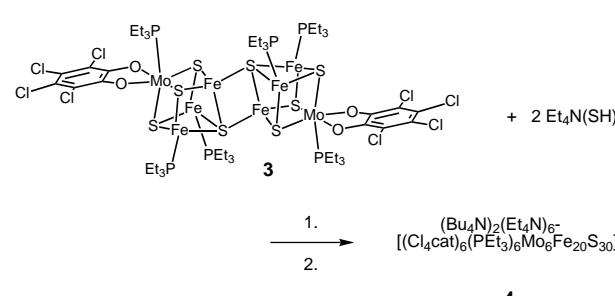
Department of Chemistry  
Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213 (USA)  
Fax: (+1)412-268-1061  
E-mail: em40@andrew.cmu.edu

Prof. Dr. R. H. Holm, Dr. F. Osterloh, Dr. R. J. Staples  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)  
Fax: (+1)617-496-9289  
E-mail: holm@chemistry.harvard.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Mittel der National Institutes of Health (GM 28856 Harvard University) und der National Science Foundation (MCB 94-06224 Carnegie Mellon University) gefördert. F.O. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.

trigonalen Fe<sup>II</sup>S<sub>3</sub>-Koordination,<sup>[8]</sup> und eine kürzlich durchgeführte <sup>57</sup>Fe-ENDOR-Analyse führt zur Valenzbeschreibung Mo<sup>IV</sup>+Fe<sup>III</sup>+6Fe<sup>II</sup>.<sup>[9]</sup> Die Isomericverschiebung des P-Clusters (0.64 mm s<sup>-1</sup> bei 4.2 K im P<sup>N</sup>-Zustand) weist auf einen + II-Oxidationszustand aller Fe-Zentren hin.<sup>[10]</sup> Daher schließen unsere gegenwärtigen Bemühungen der Synthese Nitrogenase-relevanter Cluster entsprechend reduzierte Cluster vom Cubantyp als Vorstufen ein.

Der verbrückte Doppelcubancluster  $[(\text{Cl}_4\text{cat})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]^{[11]} \mathbf{3}$  ist eine von mehreren Spezies, deren reduzierte Kerne ( $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{1+}$ ,  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{2+}$ ) durch Phosphanliganden stabilisiert werden.<sup>[12]</sup> Wird eine Suspension von  $\mathbf{3}$  in Acetonitril mit zwei Äquivalenten  $(\text{Et}_4\text{N})(\text{SH})$  versetzt, entsteht innerhalb von Minuten eine dunkle Lösung (Schema 1). Nach



Schema 1. Synthese von  $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[\mathbf{4}]$ . 1. Röhren in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur (12 h); Entfernen der flüchtigen Bestandteile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) im Vakuum. 2. Extraktion des festen Rückstands mit NMF, Zufügen von  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  und Kristallisation aus NMF/ $\text{Et}_2\text{O}$ , NMF = *N*-Methylformamid.

Zugabe von  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  zum Rohprodukt und Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  scheiden sich schwarze Kristalle der Verbindung  $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[(\text{Cl}_4\text{cat})_6(\text{Et}_3\text{P})_6\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}] \cdot 9\text{NMF}$  ab, die nach drei Tagen in 33 % Ausbeute isoliert werden können. Das Salz, das den Cluster  $\mathbf{4}$  als isoliertes Oktaanion enthält, wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert.  $\mathbf{4}$  ist der größte zur Zeit bekannte Fe-S- oder heterometallische Fe-S-Cluster. Die Verbindung ist aus Fragmenten aufgebaut, deren Strukturen in bezug auf den P-Cluster in Nitrogenase von Interesse sind.

Zwei Darstellungen des  $[\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}]^{8-}$ -Ions, die die Zentrosymmetrie und angenäherte  $C_{2h}$ -Symmetrie des Clusters erkennen lassen, sind in Abbildung 1 gezeigt. Aufbrechen und Umlagerung der Doppelcubanstruktur in  $\mathbf{3}$  gehen mit einem Verlust der terminalen Liganden an den Fe-Zentren einher; in diesem Sinne ähnelt  $\mathbf{4}$  dem cyclischen Cluster  $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$ .<sup>[13]</sup> Der Ligandenmangel wird durch einen hohen Grad an S-Verbrückung ( $2 \times \mu_2 + 24 \times \mu_3 + 2 \times \mu_5 + 2 \times \mu_6$ ) kompensiert. Die Struktur von  $\mathbf{4}$  lässt sich in drei Fragmente zerlegen: Die oberen und unteren  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragmente sind symmetriäquivalent und weisen die in Abbildung 2 dargestellte Struktur auf. Das zentrale  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{14}$ -Fragment (siehe Abbildung 3) ist mit den oberen und unteren Fragmenten über sechs  $\mu_3$ -S-Fe-Brücken (223.0(4)–227.3(5) pm) verbunden, die die S-Atome S(8,14,15) sowie ihre Symmetriäquivalente beinhalten. In beiden Fragmenttypen nehmen die Fe-S-Abstände in der Reihe  $\text{Fe}-\mu_2\text{S} < \text{Fe}-\mu_3\text{S} < \text{Fe}-\mu_5\text{S} \lesssim \text{Fe}-\mu_6\text{S}$  zu.

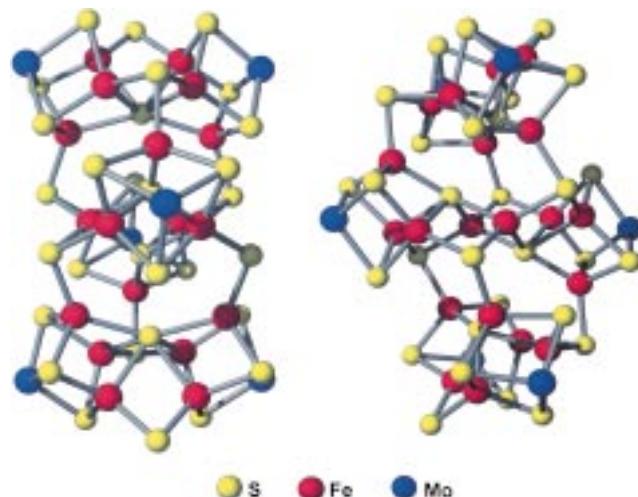


Abbildung 1. Vorder- (links) und Seitenansicht (rechts) des  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}$ -Käfigs  $\mathbf{4}$ , der kristallographische  $C_1$ - und angenäherte  $C_{2h}$ -Symmetrie aufweist. Die oberen und unteren  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragmente (Abbildung 2) sind mit dem zentralen  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{14}$ -Fragment (Abbildung 3) durch sechs  $\mu_3$ -Fe-S-Brücken verbunden. Die terminalen Liganden des Molybdäns sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [pm] für die verzerrt oktaedrische  $\text{Mo}(\text{Cl}_4\text{cat})(\text{PEt}_3)_3\text{S}_3$ -Koordinationsumgebung: Mo-O 212.6(8), Mo-P 263(3), Mo-S 237(3).

Das  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragment (Abbildung 2) ist angenähert  $C_s$ -symmetrisch und enthält, genau wie  $\mathbf{3}$ , zwei  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$ -Cuban-Einheiten. Ein S-Atom ist beiden Cubanfragmenten gemeinsam, was zu einer S(9)Fe<sub>6</sub>(1–6)-Anordnung führt, die die  $\mu_6$ -Brückenfunktion von S(9) bedingt. Die Atome Fe(2,5) und

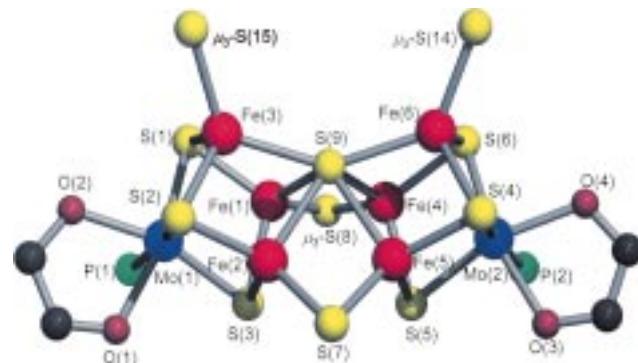


Abbildung 2. Struktur des oberen und des unteren  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragments von  $\mathbf{4}$  mit angehöherter  $C_s$ -Symmetrie.  $\mu_3$ -S(8) ist die Brücke zu Fe(7a) des zentralen Fragments (Abbildung 3), und die Atome  $\mu_3$ -S(14,15), die zu Fe(3,6) verbrücken, gehören zum  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{14}$ -Fragment (Abbildung 3); S(7) ist  $\mu_2$ -artig mit zwei Fe-Zentren verknüpft. Die an Mo(1,2) koordinierten Chelatringe und die P-Atome der  $\text{PEt}_3$ -Liganden sind links und rechts zu sehen. Ausgewählte (mittlere) Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mo-Fe 274(1), Fe-Fe (innerhalb der Cuban-Einheit) 274(2), Fe(1)-Fe(4) 263.5(3), Fe(2)-Fe(5) 268.1(3), Fe-S(9) 240(2), Fe(1,2,4,5)-S(9) 239(1), Fe-S(1–6) 224(2), Fe(2,5)-S(7) 219.0(8); Fe(3)-S(9)-Fe(6) 145.3(2), Fe(2)-S(7)-Fe(5) 75.5(1), Fe(1)-S(8)-Fe(4) 71.9(1), Fe-S(9)-Fe 69.0(6). Die Atome (n) und (na) sind symmetriäquivalent.

Fe(1,4) sind zusätzlich durch  $\mu_2$ -S(7) und  $\mu_3$ -S(8) verbrückt. Infolgedessen ist S(9) acht nichtplanaren, rhomboiden  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Einheiten zugehörig, von denen  $\text{Fe}_2(1,2)\text{S}_2(3,9)$  und  $\text{Fe}_2(4,5)\text{S}_2(5,9)$  Seiten von  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$ -Cuban-Einheiten sind. Die S(7,8)-Verbrückung bedingt einen großen Fe(3)-S(9)-Fe(6)-Winkel

von  $145.3(2)^\circ$ . Weitere Bindungswinkel innerhalb des Cubanerüsts an S(9) betragen zwischen  $68.9$  und  $70.4^\circ$ . Die mittleren Mo-Fe-Abstände ( $274(1)$  pm) und Fe-Fe-Abstände ( $274(2)$  pm) innerhalb des Cubanerüsts sind wesentlich länger als die entsprechenden mittleren Werte  $267.7(5)$  und  $263.9(2)$  pm in **3**.<sup>[11]</sup> Demgegenüber sind die Fe-S-Abstände im Cubanerüst unverändert ( $224(2)$  pm). Die  $\mu_6$ -S-Verbrückung wurde bereits in  $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{StBu})_8]^{1-}$  beobachtet,<sup>[14]</sup> dessen Clustertopologie der von **2** ähnelt, ist ansonsten aber unbekannt in Fe-S-Clustern.

Die interessanteste Eigenschaft des  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragments ist die Ähnlichkeit zum  $\text{Fe}_8\text{S}_7(\text{SR})_2$ -Molekülteil des P-Clusters **1**, dessen Struktur formal durch Ersatz der  $\text{Mo}(\text{Cl}_4\text{cat})(\text{PEt}_3)$ -Fragmente gegen  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SR})$ -Einheiten und der Atome S(7,8,14,15) gegen RS-Liganden erhalten wird. Trotz identischer Topologie bestehen Unterschiede in der Struktur. Im  $\text{P}^N$ -Zustand weist das zentrale S-Atom eine unsymmetrische  $5+1$ -Koordination mit einer langen Fe-S-Bindung von  $290$  pm auf;<sup>[4]</sup> daher sollte es am besten als  $\mu_5$ -S betrachtet werden. Im  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragment dagegen liegen die sechs Fe-S(9)-Bindungen im Bereich  $238.1(4)$ – $242.9(5)$  pm (Mittelwert  $240(2)$  pm), und das S-Atom ist  $\mu_6$ -verbrückt. Ansonsten entsprechen die durch Röntgenstrukturanalyse ( $240$ – $280$  pm)<sup>[4]</sup> und EXAFS<sup>[15]</sup>-Analysen (mittlere Abstände  $257$ ,  $275$  pm) ermittelten kurzen Fe-Fe-Abstände im  $\text{P}^N$ -Zustand den für das Fragment beobachteten Werten von  $263.5(3)$ – $277.1(3)$  pm.

Die tetraedrischen  $\text{FeS}_4$ -Koordinationsgeometrien der an  $\mu_2\text{-S}(7)/\mu_3\text{-S}8$  gebundenen Atome Fe(1,4/2,5) sind in Richtung einer trigonal-pyramidalen Koordination mit S(9) als axialem Liganden verzerrt. Die Unterschiede zwischen axialen und mittleren äquatorialen Bindungslängen betragen  $16$ – $17$  pm, die axialen Bindungswinkel mitteln sich zu  $105(1)^\circ$ , und die äquatorialen Bindungswinkel betragen zwischen  $103$  und  $124^\circ$ . Verzerrungen dieser Art wurden zuvor an  $\text{FePS}_3$ -Koordinationspolyedern in Mo/V-Fe-S-Clustern beobachtet.<sup>[16]</sup> Grenzfall der Verzerrung ist eine trigonal-planare Koordinationsumgebung, die der für die sechs Eisenatome in **2** beobachteten ähnelt. In diesem Zusammenhang sei auf die Ähnlichkeit der formal ineinander umwandelbaren Strukturen für **1** und **2** hingewiesen. So führt ein Herauslösen des  $\mu_5$ -S-Atoms aus dem Zentrum des trigonalen  $\text{Fe}_6$ -Prismas in **1** und Spaltung von vier Fe-S-Bindungen sowie Umformung der tetraedrischen  $\text{FeS}_4$ -Polyeder in trigonale  $\text{FeS}_3$ -Polyeder auf die Topologie des Cofaktors **2**. Diese Transformation ist im  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragment bereits angedeutet, weshalb die Struktur als Zwischenform von P-Cluster und FeMoco interpretiert werden kann.

Die Struktur des zentralen  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}$ -Fragments in **4** ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Parameter der Molybdänkoordination und der analogen Fe- $\mu$ -S-Bindungen sind nahezu identisch mit denen des in Abbildung 2 dargestellten Fragments. Zwei  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$ -Cuban-Einheiten sind hier durch symmetriäquivalente S(12)-Fe(10/10a)-S(12a)-Brücken verbunden, so daß ein innerer  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Rhombus entsteht, in der die Atome Fe(10,10a) mit den Cuban-Einheiten über vier zusätzliche  $\mu_3$ -S-Atome verbunden sind. Die tetraedrische Koordination dieser Fe-Atome ist mit zwei S-Fe-S-Winkel von ungefähr  $125^\circ$  deutlich verzerrt. Im  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}$ -Fragment sind die Cuban-Einheiten zwar nicht direkt durch ein gemein-

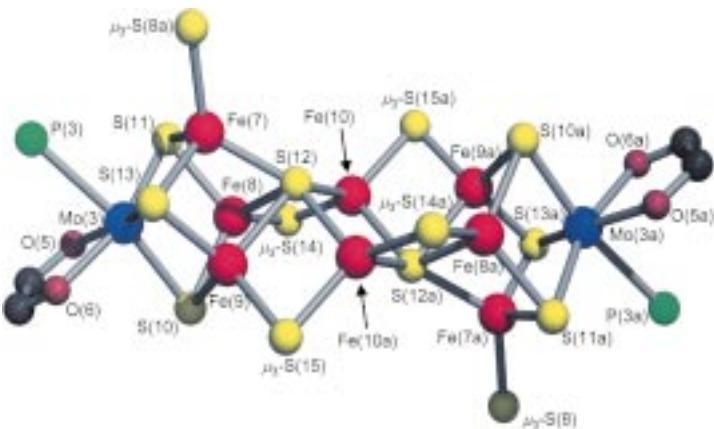


Abbildung 3. Struktur des zentralen  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}$ -Fragments in **4** mit kristallographischem Inversionszentrum und angenäherter  $C_{2h}$ -Symmetrie. Die Atome  $\mu_3\text{-S}(8,8a)$  sind Bestandteile benachbarter  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_9$ -Fragmente, und die Atome  $\mu_3\text{-S}(14/14a)$  und  $\mu_3\text{-S}(15/15a)$  verbrücken zu Fe(6/6a) und Fe(3/3a) aus den jeweiligen Fragmenten. Ausgewählte (mittlere) Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Fe(7)-S(12) 229.2(4), Fe(8–10)-S(12) 234.6(2), Fe(10)-S(15a) 227.5(4), Fe(10)-Fe(10a) 346.2(3); Fe(7)-S(12)-Fe(10) 132.5(2), S(12)-Fe(10)-S(12a) 85.0(2), Fe(10)-S(12)-Fe(10a) 95.0(2), S(14)-Fe(10)-S(12a) 126.9(2), S(15a)-Fe(10)-S(12) 124.5(2).

sames Atom verbunden, es besteht jedoch insofern eine Verwandtschaft zu den endständigen Fragmenten, als  $\mu_5\text{-S}(12)$  in  $\mu_6\text{-S}(9)$  eine Entsprechung findet, ebenso wie  $\mu_3\text{-S}(14,15)$  in  $\mu_2\text{-S}(7)/\mu_3\text{-S}(8)$ . Möglicherweise ist das eine Fragment eine Zwischenstufe bei der Bildung des anderen. Tatsächlich lässt sich  $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}$  formal aus  $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$  durch Einfügen von Fe(10,10a) und S(12a,14a,15a) und eine Umlagerung erhalten.

Das in Abbildung 4 A dargestellte Mößbauer-Spektrum von polykristallinem **4** bei 150 K besteht aus einem Dublett

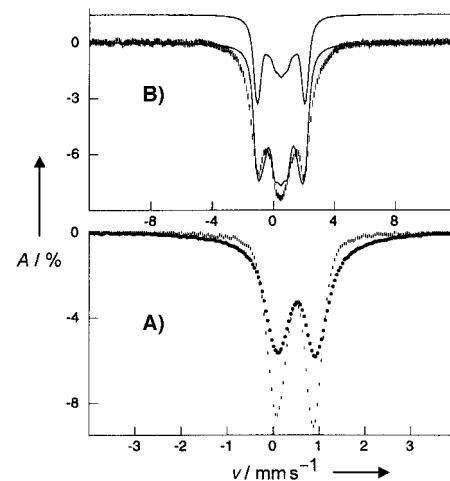


Abbildung 4. Mößbauer-Spektren von polykristallinem **4**. A) Spektren ohne äußeres Magnetfeld bei 150 K (gestrichelte Linie) und bei 4.2 K (Kreise). B) Spektrum bei 4.2 K in parallelem Magnetfeld (8.0 T). Die durchgezogene Linie oberhalb der Meßpunkte ist eine simulierte Kurve unter Annahme einer diamagnetischen Umgebung für alle Fe-Zentren. Die durch die Meßpunkte gezogene Linie ist eine simulierte Kurve unter Annahme eines Fe-Zentrums mit  $\Delta E_Q = 0.8 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\eta = 1$  (siehe Text). Bei der Simulation wird davon ausgegangen, daß **4** paramagnetisch ist und einen Grundzustand mit unbestimmtem Spin  $S$  hat; Null-Feld-Aufspaltungsparameter und  $A$ -Tensor wurden so gewählt, daß  $H_{\text{int}}(x) = -4 \text{ T}$  und  $H_{\text{int}}(y) \approx H_{\text{int}}(z) \approx 0$ . Die Simulation veranschaulicht, wie das Aussehen des Hochfeldspektrums zustande kommt.

( $\delta = 0.47 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.8 \text{ mm s}^{-1}$ ) mit einer Linienbreite von  $0.45 \text{ mm s}^{-1}$  (keine Lorentz-Form des Signals). Die breiten Linien implizieren, daß sich die  $\Delta E_Q$ -Werte der sechs nichtäquivalenten Fe-Zentren unterscheiden und im Bereich von  $0.75\text{--}1.1 \text{ mm s}^{-1}$  auftreten. Die Linien im Spektrum bei  $4.2 \text{ K}$  sind sogar noch breiter und haben ansonsten für paramagnetische Relaxation typische Ausläufer. Um zu bestimmen, ob **4** diamagnetisch oder paramagnetisch ist, wurde der Cluster in Magnetfeldern von bis zu  $8.0 \text{ T}$  untersucht. Das in Abbildung 4B dargestellte Spektrum sieht recht ungewöhnlich aus. Während die beobachtete Aufspaltung der eines Diamagneten entspricht, kann das Auftreten zusätzlicher Intensität in der Spektrenmitte nicht unter Annahme von z.B. nichtäquivalenten Fe-Zentren erklärt werden.

Die Intensität im Zentrum des Spektrums bei  $8.0 \text{ T}$  läßt sich aber wie folgt erklären: Wenn der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradiententensors,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ,  $1.0$  beträgt, dann verschwindet die Komponente des Feldgradienten entlang  $x$ . Unter der Annahme eines zusätzlichen inneren Magnetfeldes  $H_{\text{int}} = -4 \text{ T}$  entlang  $x$  ergibt sich ein effektives Feld  $H_{\text{eff}} = H_{\text{int}} + H_{\text{ext}}$  mit  $H_{\text{eff}} = +4 \text{ T}$ . Da keine Quadrupolaufspaltung entlang  $x$  auftritt, ergibt sich eine einzige Linie in der Spektrenmitte, die unter der Einwirkung von  $H_{\text{eff}}$  verbreitert wird. Die durchgezogene Linie durch die Meßpunkte (Abbildung 4B) berechnet sich unter Annahme eines Fe-Zentrums mit  $\eta = 1$  und  $H_{\text{int}}(x) = -4.0 \text{ T}$ . Das Spektrum von **4** spricht für Magnetismus bei  $4.2 \text{ K}$ , aber es ist nicht eindeutig, ob das System der  $20 \text{ Fe-Atome}$  als isolierter Paramagnet mit unbekanntem Grundzustand  $S$  aufgefaßt werden soll, oder ob das Einsetzen einer spontanen Magnetisierung für das bei  $4.2 \text{ K}$  beobachtete innere Magnetfeld verantwortlich ist.

Wir haben demonstriert, daß sich **3** unter der Einwirkung von  $\text{HS}^-$  in den Cluster **4** umwandelt, dessen Strukturbestandteile unterschiedlichen Stadien der Reaktion zugeordnet werden können. Mit den Isomerieverchiebungen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - ( $0.25 \text{ mm s}^{-1}$ ) und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Rubredoxin ( $0.70 \text{ mm s}^{-1}$ ) als Kriterium ist der Oxidationszustand der Fe-Zentren in **4** ( $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$  bei  $4.2 \text{ K}$ ) als  $+2.4$  anzusehen.<sup>[17]</sup> **4** ist der einzige bekannte synthetische Cluster, der Strukturmerkmale des Nitrogenase-P-Clusters aufweist. Das Mößbauer-Spektrum des P-Clusters im  $\text{P}^{\text{N}}$ -Zustand ergibt sich aus Subspektren mit  $\Delta E_Q \approx 3.0 \text{ mm s}^{-1}$  (zwei Fe-Atome),  $1.3 \text{ mm s}^{-1}$  (ein Fe-Atom) und  $0.9 \text{ mm s}^{-1}$  (fünf Fe-Atome). Der Cluster **4** enthält Fe-Zentren mit den für den P-Cluster charakteristisch kleinen  $\Delta E_Q$ -Werten, doch ihm fehlen die Fe-Zentren, die den großen  $\Delta E_Q$ -Werten entsprechen. Abschließend weisen wir darauf hin, daß die Bildung vielkerniger Fe-S- und Mo-Fe-S-Cluster ( $\text{Fe}_n\text{S}_n$ ,  $n = 8, 16$ ;<sup>[12b]</sup> **3**,<sup>[11]</sup> **4**) mit deren dominierendem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Charakter assoziiert ist.

### Experimentelles

Alle Operationen, an denen sauerstoffempfindliche Verbindungen beteiligt waren, wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die Lösungsmittel wurden im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. NMF (Aldrich) wurde über  $\text{NaHCO}_3$  getrocknet und im Vakuum destilliert.

Eine Lösung von  $99 \text{ mg}$  ( $0.61 \text{ mmol}$ )  $(\text{Et}_4\text{N})(\text{SH})$  (Aldrich, umkristallisiert aus Acetonitril/Diethylether) in  $20 \text{ mL}$  Acetonitril wurde unter Rühren zu  $600 \text{ mg}$  ( $0.30 \text{ mmol}$ ) **3**<sup>[11]</sup> gegeben. Die braune Suspension wurde über

Nacht gerührt, wobei fast alle Feststoffe in Lösung gingen. Die Mischung wurde zur Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PEt}_3$  zur Trockene eingedampft und der feste Rückstand anschließend in  $10 \text{ mL}$  Acetonitril aufgelöst; die Lösung wurde  $2 \text{ h}$  gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit  $20 \text{ mL}$  Acetonitril extrahiert, die Lösung filtriert und das Filtrat mit  $80 \text{ mg}$  ( $0.21 \text{ mmol}$ )  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  versetzt. Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Extraktion des Rückstands mit der minimalen Menge ( $4 \text{ mL}$ ) eines NMF/Et<sub>2</sub>O-Gemisches (1:1), gefolgt von Dampfdiffusion von Et<sub>2</sub>O in den Extrakt, ergab das Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff, der nach drei Tagen abfiltriert, mit NMF/Et<sub>2</sub>O (1:1) und nachfolgend mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden  $200 \text{ mg}$  (33 % bezogen auf Fe) des Solvats  $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[(\text{Cl}_4\text{cat})_6(\text{PEt}_3)_6\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}] \cdot 9 \text{ NMF}$  erhalten. UV/Vis (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon_M) = 224$  (350000),  $316$  (146000),  $450$  (111000) nm ( $\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Cyclovoltammetrie (Acetonitril,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , V gegen SCE):  $-0.45$ ,  $-0.78$  (Oxidation),  $-1.01$ ,  $-1.35$ ,  $-1.56$ ,  $-1.69$  (Reduktion). Werte für die  $^{57}\text{Fe}$ -Isomerieverchiebung sind auf metallisches  $\text{Fe}^0$  bei  $298 \text{ K}$  bezogen.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall ( $0.48 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$ ) wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren aus NMF/Et<sub>2</sub>O erhalten.  $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[\mathbf{4}] \cdot 9 \text{ NMF}$ :  $C_{170}\text{H}_{327}\text{Cl}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Mo}_6\text{N}_{17}\text{O}_{21}\text{P}_6\text{S}_{30}$ ,  $M_r = 6636.55 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1930.22(3)$ ,  $b = 1836.33(1)$ ,  $c = 3696.83(4)$  pm,  $\beta = 91.501(1)^\circ$ ,  $V = 13.0990(3) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ . Siemens SMART-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $153 \text{ K}$ ). Von  $59074$  gemessenen wurden  $22676$  unabhängige Reflexe für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet (SHELXL-97). Empirische Absorptionskorrektur (SADABS). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Strukturverfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$ . Alle nicht fehlgeordneten Nichtwasserstoffatome (einige Nichtwasserstoffatome der Lösungsmittelmoleküle und Kationen waren fehlgeordnet) wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen verfeinert; Auslenkungsparameter der H-Atome entsprechen der 1.2fachen Größe gebundener Kohlenstoffatome. Einige Atome der Kationen und Solvensemoleküle wurden auf geteilten Positionen verfeinert. Gütefaktoren nach Konvergenz:  $R_1 = 0.0868$ ,  $wR_2 = 0.1956$ ,  $\text{GOF} = 1.099$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116378“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 3. März 1999 [Z13103]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2066–2070

**Stichwörter:** Cluster • Eisen • Molybdän • Mößbauer-Spektroskopie • Nitrogenasen

- [1] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- [2] R. H. Holm, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 217–224.
- [3] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965–2982.
- [4] J. W. Peters, M. H. B. Stowell, S. M. Soltis, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, D. C. Rees, *Biochemistry* **1997**, *36*, 1181–1187.
- [5] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3011.
- [6] a) J. Huang, S. Mukerjee, B. M. Segal, H. Akashi, J. Zhou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8662–8674; b) J. Huang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2247–2254.
- [7] B. H. Huynh, E. Münck, W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, *527*, 192–203.
- [8] F. M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1815–1822.
- [9] H.-I. Lee, B. J. Hales, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *117*, 11395–11400.
- [10] P. A. MacLean, V. Papefthymiou, W. H. Orme-Johnson, E. Münck, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 12900–12903.
- [11] K. D. Demadis, C. F. Campana, D. Coucounis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7832–7833. Der Cluster wurde in Form monokliner Kristalle, Raumgruppe  $P2_1/c$ , erhalten. Wir erhielten **3** nach Kristallisation aus Dichlormethan/Acetonitril in Form trikliner Kristalle, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit  $a = 1354.9(3)$ ,  $b = 1411.4(3)$ ,  $c = 2365.4(5)$  pm,  $\alpha = 76.04(3)$ ,  $\beta = 86.02$ ,  $\gamma = 62.57^\circ$ ,  $V = 3.892(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ . Die Struktur der Cluster in dieser Modifikation ist innerhalb der Fehlergrenzen

- mit der monoklinen Form identisch.  $\text{H}_2\text{Cl}_4\text{cat}$  = Tetrachlorbrenztechnin.
- [12] a) M. A. Tyson, K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4519–4520; b) C. Goh, B. M. Segal, J. Huang, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 11844–11853.
- [13] J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2697–2710.
- [14] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 54–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 61–62.
- [15] K. B. Musgrave, H. I. Liu, L. Ma, B. K. Burgess, G. Watt, B. Hedman, K. O. Hodgson, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 344–352.
- [16] a) E. Nordlander, S. C. Lee, W. Cen, Z. Y. Wu, C. R. Natoli, A. Di Cicco, A. Filippone, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5549–5558; b) W. Cen, F. M. MacDonnell, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5809–5818.
- [17] Die Isomerieverchiebung ist identisch mit der eines früher isolierten  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{2+}$ -Cubanclusters ( $\delta \approx 0.54 \text{ mm s}^{-1}$  bei 4.2 K): P. K. Mascharak, G. C. Papaefthymiou, W. H. Armstrong, S. Foner, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2851–2858. Der für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  erwartete Wert von  $0.7 \text{ mm s}^{-1}$  wird wahrscheinlich wegen Elektronendelokalisierung auf das  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Zentrum unterschritten.