

Eine einfache Darstellung der binären Metall-Schwefel-Cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ und $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ aus MoO_4^{2-} in praktisch quantitativer Ausbeute

Achim Müller*, Ram Gopal Bhattacharyya und Bernhard Pfefferkorn

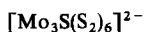
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 21. August 1978

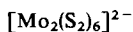
Simple Preparation of the Binary Metal-Sulfur Clusters $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ and $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ from MoO_4^{2-} in Practically Quantitative Yield

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]$ (1) and $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]$ · 2 H_2O (2) could be isolated by heating an aqueous solution of MoO_4^{2-} with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ for several hours. The anions of both compounds are in equilibrium under the stated conditions.

Die Chemie der Komplexe mit zweiatomigen Liganden ist interessant, weil die für die homogene Katalyse wichtige Problemstellung der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallen und Liganden hier am einfachsten untersucht werden kann¹⁾ und weil die Fixierung von O_2 und N_2 in Complexen Modellreaktionen für biochemische Vorgänge sind. Während jedoch zahlreiche Übersichtsartikel über O_2 -, N_2 - sowie NO -Komplexe²⁾ der großen Zahl von Originalarbeiten über Komplexe mit diesen Liganden entsprechen, gibt es weder zusammenfassende noch systematische Referate und nur wenige Originalarbeiten über S_2^{2-} -Komplexe (vgl. Lit.³⁾). Die publizierten S_2^{2-} -Komplexe sind ebenfalls meist durch Zufall erhalten worden^{3, 4)}. S_2^{2-} -Koordinationsverbindungen sind interessant, da eine biochemische Relevanz gegeben ist und den S_2^{2-} -Liganden, wie wir zeigen konnten, eine herausragende Bedeutung in der Komplexchemie zukommt (vgl. unten). Es sollte auch erwähnt werden, daß möglicherweise S_2^{2-} in Redox-Enzymen eine Rolle spielt (vgl. Lit.⁵⁾).



1



2

Wir konnten kürzlich die neuartigen Cluster 1 und 2 mit S_2^{2-} -Liganden isolieren und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^{6, 7)}. Die Ergebnisse sind aus verschiedenen Gründen interessant. 2 konnte durch eine biorelevante Reaktion erhalten werden und stellt die erste Substanz mit nur S_2^{2-} -Liganden dar. Der Ligand S_2^{2-} begünstigt hohe Koordinationszahlen und eignet sich zur Stabilisierung von Metall-Clustern, da wegen der sehr kleinen MS_2 -Winkel bei hoher Koordinationszahl eine optimale Abschirmung der Metall-Atome erreicht wird. Die erzielten Ergebnisse lassen weiterhin eine systematische Behandlung von Cluster-Verbindungen erkennen (vgl. Lit.⁷⁾). 1 konnte bisher nicht durch einfache Reaktion erhalten werden.

Uns ist es jetzt gelungen, gleichzeitig 1 und 2 durch direkte Reaktion aus MoO_4^{2-} durch Umsetzung mit wäßriger $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung in der Wärme zu erhalten. Während 1 aus der erwärmten Lösung ausfällt, läßt sich 2 aus dem Filtrat bei Raumtemperatur isolieren. Die Umsetzung ist bemerkenswerterweise hinsichtlich der Ausbeute an 1 und 2 fast quantitativ. Bisher konnten

Übergangsmetall-Schwefel-Cluster „nur durch ungewöhnliche Reaktionen mit ungewöhnlichen Reaktanden und oft niedrigen Ausbeuten erhalten“⁸⁾. Die Reaktion zu **1** ist auch bemerkenswert, da wahrscheinlich in Redox-Enzymen neben Elektronenübergängen $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{V}}$ auch solche vom Typ $\text{Mo}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{IV}}$ beteiligt sind.

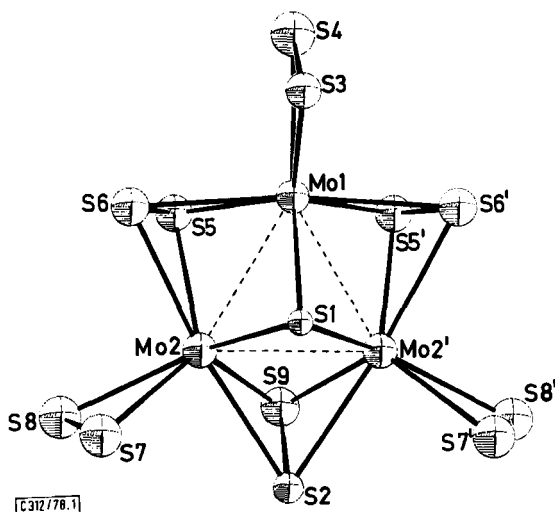


Abb.: Struktur des Anions von **1** (ORTEP PLOT)

Die Struktur von **1** geht aus der Abbildung hervor⁹⁾. Entsprechende Mo—S- und S—S-Abstände in **1**¹⁰⁾ und **2**^{6, 11)} sind praktisch gleich lang. Der Mo—Mo-Abstand ist jedoch in **1** kürzer als in **2** (272.2 (2) pm gegenüber 283.3 (2) pm).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung (NRW) für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

a)¹²⁾ *Diammonium-tris(μ-disulfido)-tris(disulfido)-μ₃-thio-triangulo-trimolybdat(IV) (1)*: Eine Lösung von 4.0 g $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser (durch Erwärmen) wird mit 80 ml einer gesättigten Ammoniumpolysulfid-Lösung versetzt und 15 h auf ca. 90 °C in einem mit einem Uhrglas bedeckten Erlenmeyer-Kolben erhitzt. Die ausgefallenen dunkelroten Kristalle von **1** werden in der Wärme abfiltriert und mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, Wasser, Ethanol, CS_2 und Ether gewaschen. Ausb. 1.5 g (27%).

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ (740.7) Ber. N 3.78 S 56.27 Gef. N 4.0 S 55.8

b)¹³⁾ *Diammonium-bis(μ-disulfido)-tetrakis(disulfido)dimolybdat(V)-dihydrat (2)*: Das nach a) erhaltene Filtrat wird bei Raumtemp. mit 20 ml Ammoniumpolysulfid versetzt und 24 h unter Luftabschluß stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** werden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung, Wasser, Ethanol, CS_2 und Ether gewaschen. Ausb. 4.5 g (62%)¹⁴⁾.

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (648.8) Ber. N 4.32 S 59.30 Gef. N 4.3 S 58.9

Die relative Ausbeute von **1** und **2** hängt von der Beschaffenheit der $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung ab. Die oben angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eine wie folgt dargestellte Lösung: In eine mit 6.0 g S versetzte NH_3 -Lösung (200 ml konz. NH_3 (in H_2O) und 300 ml H_2O) wird 1.5 h ein starker H_2S -Strom eingeleitet.

Literatur

- ¹⁾ Vgl. M. M. Taqui Khan und A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 1, Activation of Small Inorganic Molecules, Academic Press, New York und London 1974.
- ²⁾ Vgl. Literatur z. B. in *Holleman, Wiberg*, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81. — 90. Aufl., Walter de Gruyter + Co., Berlin 1976.
- ³⁾ R. Mennemann und R. Mattes, *Angew. Chem.* **89**, 269 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 260 (1977).
- ⁴⁾ Privat-Mitteilung R. Mattes zu Lit.³⁾.
- ⁵⁾ M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, S. 179, Wiley, New York 1977. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß wir kürzlich eine Verbindung mit einem Metall-Schwefel-Käfig aus zwei verknüpften Sechs-Ringen $S_2[WS_2Ag_2S]_2(P(C_6H_5)_3)_4$ dargestellt haben, die Modellcharakter für Nicht-Häm-Eisen-Schwefel-Proteine besitzt. A. Müller, H. Bögge und E. Königer-Ahlborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 739.
- ⁶⁾ A. Müller, W. O. Nolte und B. Krebs, *Angew. Chem.* **90**, 286 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 279 (1978).
- ⁷⁾ A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl und M. Dartmann, *Angew. Chem.* **90**, 564 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 535 (1978).
- ⁸⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975).
- ⁹⁾ Raumgruppe Cm , $Z = 2$, $a = 1162.8$ (6), $b = 1647.6$ (7), $c = 571.7$ (3) pm und $\beta = 117.61$ (3)°.
- ¹⁰⁾ A. Müller, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl und M. Dartmann, in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ A. Müller, W. O. Nolte, R. G. Bhattacharyya und B. Krebs, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ¹²⁾ Weitere physikalische Daten sowie zum Problem des statistisch verteilten Kristallwassers siehe Lit.^{7, 10)}.
- ¹³⁾ Weitere physikalische Daten siehe Lit.⁶⁾.
- ¹⁴⁾ Nahezu quantitative Ausbeute an 1 und 2 zusammen, bezogen auf eingesetztes MoO_4^{2-} .

[312/78]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.