

Zum Verständnis der zentralen Rolle des Schwefels in Multi-Metall-Aggregaten mit verschiedener Elektronenpopulation: $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{CoS}_2\text{WS}_2]^{n-}$ ($n = 2, 3$)*

On the Central Role of Sulfur in Multi Metal Aggregates with Different Electron Populations: $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{CoS}_2\text{WS}_2]^{n-}$ ($n = 2, 3$)*

Achim Müller**, Winfried Hellmann, Uwe Schimanski und Rainer Jostes
Fakultät für Chemie der Universität,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

William E. Newton**

Charles F. Kettering Research Laboratory,
150 East South College Street,
Yellow Springs, Ohio 45387, U.S.A.

Z. Naturforsch. **38b**, 528–529 (1983);
eingegangen am 12. November 1982

Preparation, Crystal Structure, Molecular Structure, Electronic Structure, Thioanions

The hetero metal sulfur aggregates $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{n-}$ (with variable electron population: $n = 2, 3$) could be isolated as salts and characterized by physical measurements (including X-ray structure analysis). Experimental and theoretical investigations show that due to a strong metal \rightarrow ligand electron delocalisation WS_4^{2-} (like MoS_4^{2-}) is a non-innocent ligand and that the additional charge upon reduction is located mainly at the S atoms of the ligand system.

Schwefel bildet häufig die erste Ligandensphäre von Elektronen-Transfer-Proteinen bzw. Redox-Enzymen der drei essentiellen Spurenelemente Fe, Cu und Mo [1]. Metall-Schwefel-Aggregate wie z. B. Eisen-Schwefel-Proteine mit zentralen Fe_nS_m -Clustern bewirken kontrollierte Redox-Reaktionen, die zu den wichtigsten biochemischen Prozessen gehören. In diesem Zusammenhang ist besonders die Frage interessant, warum die Natur gerade den Schwefel für diese Funktion gewählt hat. Wir konnten jetzt erstmals zwei diskrete ternäre Hetero-Metall-Schwefel-Aggregate gleicher Zusammensetzung, jedoch mit verschiedener Elektronenpopulation darstellen und u. a. durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisieren. Durch Vergleich der Abstandsdaten läßt sich ein Einblick in die Verteilung der zusätzlichen negativen Ladung in der reduzierten Spezies gewinnen. Damit kann ein Beitrag zur Beantwortung der oben gestellten Frage geleistet werden.

* C. F. Kettering Research Laboratory Contribution No. 774.

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Müller und Dr. W. E. Newton.

Ergebnisse und Diskussion

Das Salz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Co}(\text{WS}_4)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**1a**) mit dem Anion $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{3-}$ (**1**) wurde durch Reduktion des Anions $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (**2**) mit BH_4^- hergestellt und durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, ESCA- und Elektronenabsorptions-Spektren sowie Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die Struktur des Anions **2** ist von uns schon früher mitgeteilt worden [2].

1 und **2** sind sehr ähnlich aufgebaut. Cobalt ist in beiden Anionen verzerrt tetraedrisch von vier S-Atomen der zwei zweizähligen WS_4^{2-} -Liganden umgeben (Abb. 1), wobei jedoch der W-Co-W-Winkel von **1** mit $168,3(2)^\circ$ signifikant kleiner ist als der von **2** ($179,0(2)^\circ$) [2].

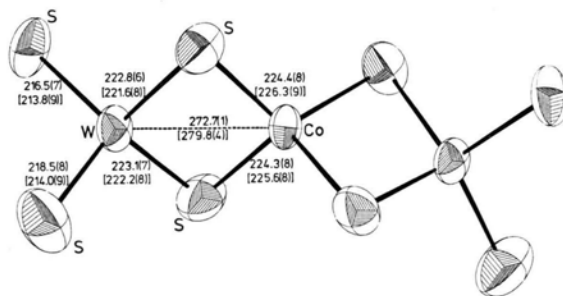


Abb. 1. Struktur von **1** in Kristallen von **1a** (Bindungslängen in pm; die Angaben in [] sind gemittelte Werte [2] mit geschätzten Standardabweichungen für **2**).

Thiometallate haben bemerkenswerte Ligandeneigenschaften, da sie energetisch niedrig liegende unbesetzte Orbitale haben, die eine Ladungsdelokalisation Metall \rightarrow Liganden ermöglichen [3]. Die unterschiedlichen Elektronenabsorptions-Spektren von **1** und **2** (insbesondere im Bereich der ligandeninternen Übergänge im UV [3]) zeigen, daß sich die Reduktion **2** \rightarrow **1** nicht als Reduktion ausschließlich am Co-Zentrum ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$) interpretieren läßt. Statt einer intensiven Bande bei $12,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Ligand \rightarrow d(Co)-Charge-Transfer-Übergang in **2** [3, 4]) treten im Spektrum von **1** intensive Banden bei $15,4$ und $18,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf, die aufgrund ihrer Intensität nicht durch d \rightarrow d-Übergänge des Zentralatoms hervorgerufen werden können.

Aus der Vergrößerung des W-S_{term}-Abstandes um durchschnittlich 3 pm folgt, daß die bei der Reduktion **2** \rightarrow **1** zugeführte Ladung einen lockernden Einfluß auf die terminalen W-S-Bindungen hat. (In allen Bis(tetrathiometallato)-Komplexen des Typs $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{2-}$ sind die Abstände für M-S_{term} vergleichbar mit denen von **2** [3].) Dies wird auch durch die Erniedrigung der Wellenzahl der $\nu_{\text{as}}(\text{W-S}_{\text{term}})$ -Schwingung von **1** (467 cm^{-1} , stärkste Bande im IR) im Vergleich zu der von **2** [3] (Zuordnung für **2** bei D_{2d} -Symmetrie: $\nu_{\text{as}}(\text{W-S}_{\text{term}}) = \nu(\text{E}) = 491 \text{ cm}^{-1}$) verdeutlicht [5].

Vorläufige ^{57}Fe -Mößbauer-Messungen (bei 293 K gegen $\alpha\text{-Fe}$) an den zu **1** bzw. **2** analogen Eisen-Komplexen ($[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$: IS = 0,45, QS = 1,03; $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$: IS = 0,44, QS = 2,65 mm s $^{-1}$) ergeben sehr ähnliche IS-Werte [6]. Daraus folgt ebenfalls, daß sich die Elektronendichte am Zentralatom nach Reduktion kaum ändert.

Die experimentellen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit SCCC-Extended-Hückel-Rechnungen an **1** und **2**, aus denen sich qualitativ folgende Befunde ergeben: Obwohl bei der Reduktion **2** \rightarrow **1** die Zahl der Elektronen in einem MO mit vornehmlich Co-3d-Charakter erhöht wird, führt die Destabilisierung dieser Niveaus zu einer Änderung der relativen Populationen, besonders in den $\sigma(\text{Co-S})$ -MOs, so daß sich zwar die Ladung an den drei Metallzentren praktisch nicht, hingegen an allen S-Atomen sehr wohl ändert [6]. Die Erhöhung der Elektronendichte bewirkt hierbei eine deutliche Erniedrigung der Bindungsordnung in den W-S_{term}-Bindungen (jedoch nicht signifikant in den übrigen Bindungen). Die berechnete energetische Anhebung der Niveaus mit vornehmlich Co-3d-Charakter (relativ zu nichtbindenden S-Niveaus) beim Übergang **2** \rightarrow **1** stützt im Zusammenhang mit der experimentell gefundenen Verschiebung der intensiven NIR/VIS-Banden zu höherer Energie (vgl. oben angegeben Wellenzahlen) die Zuordnung L \rightarrow d(M') [3] für die entsprechenden Elektronen-Übergänge.

Die Untersuchungen legen nahe, daß die Angabe von Wertigkeiten der Zentralatome mit offener d-Schale in Thiometallato-Komplexen nur formalen Charakter haben kann (besonders bei den reduzierten Spezies), und verdeutlichen weiterhin die Rolle des Schwefels als mögliches Reservoir für Elektronen in Multi-Metall-Aggregaten. **2** läßt sich ohne Zersetzung zu **1** reduzieren, weil sich die zugeführte Ladung infolge des Vorhandenseins delokalisierter MOs über mehrere Zentren verteilen kann [6].

Experimentelles

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Co}(\text{WS}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Die Darstellung erfolgt in trockener, sorgfältig sauerstofffrei gehaltener N₂-Atmosphäre und O₂-freiem Lösungsmittel. Eine Lösung von 0,528 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]$ [7] und 0,011 g NaBH₄ in 100 ml CH₃CN wird 4 h gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe von grün nach violett (Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt Braunfärbung infolge Zersetzung). Nach Zugabe von 0,076 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{I}$ in 10 ml CH₃CN fällt **1a** in Form schwarz-violetter Kristalle langsam aus. Ausbeute 0,2 g (33%).

Analyse: C₈₄H₈₆N₅CoP₄S₈W₂ (1972,6)

Ber. C 51,15 H 4,39 N 3,55 S 13,00,
Gef. C 51,1 H 4,5 N 3,5 S 12,6.

IR (Festkörper, CsI): 438 (m), 467 (s) cm $^{-1}$ \cong $\nu_{\text{as}}(\text{W-S}_{\text{term}})$ [5]. Raman (Festkörper, $\lambda_0 = 647\text{ nm}$): 263 (m), 439 (s), 467 (w), 478 (sh), 490 (m) cm $^{-1}$ [8].

Elektronenabsorptions-Spektrum (CH₃CN-Lösung, in ϵ -Werte in 10³ M $^{-1}$ cm $^{-1}$): 15,4 (2,9), 18,0 (4,9), 21,7 (sh), 25,6 (sh), 28,3 \cdot 10³ cm $^{-1}$ (16,5).

Magnetismus (bei 293 K): $\mu_{\text{eff}}^{\text{corr}} = 3,0$ B. M.

Röntgen-Strukturanalyse*: Kristalldimensionen 0,45 \times 0,30 \times 0,08 mm, orthorhombische Raumgruppe P2₁2₁2, $a = 1252,6(4)$, $b = 3385,2(7)$, $c = 1077,6(3)$ pm, $V = 4569,4 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1,43$ g \cdot cm $^{-3}$, empirische Absorptionskorrektur, 3078 unabhängige Strukturfaktoren mit $F_0 \geq 3,92\sigma(F_0)$ im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, T = 22 °C), 165 Parameter, $R = 0,078$.

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

* Die vollständigen Angaben zur Röntgen-Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Autoren, des Zeitschriftenzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 50297 angefordert werden.

- [1] M. N. Hughes, "The Inorganic Chemistry in Biological Processes", 2. Aufl., J. Wiley, New York 1981.
- [2] A. Müller, N. Mohan und H. Bögge, Z. Naturforsch. **33b**, 978 (1978).
- [3] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und H. Bögge, Angew. Chem. **93**, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 934 (1981).
- [4] A. Müller, R. Jostes, V. Flemming und R. Pottast, Inorg. Chim. Acta **44**, L 33 (1980).
- [5] Die $\nu(\text{W-S})$ -Schwingungen sind in **1** weniger charakteristisch als in **2**, weil mit Schwächung der W-S_{term}-Bindungen die Kopplung der $\nu(\text{W-S}_{\text{term}})$ - und $\nu(\text{W-S}_{\text{br}})$ -Schwingungen größer wird (vgl. hierzu die Raman-Frequenzen, die aufgrund ihrer relativen Lage keine eindeutige Unterscheidung zwischen beiden Schwingungstypen in **1** zulassen [3]). Lediglich die $\nu_{\text{as}}(\text{W-S}_{\text{term}})$ -Schwingung ist in **1** hinreichend charakteristisch (Ergebnis einer

Normalkoordinations-Analyse) (vgl. [8]).

- [6] J. W. McDonald, G. D. Friesen, W. E. Newton, A. Müller, W. Hellmann, U. Schimanski, A. Trautwein und U. Bender, Inorg. Chim. Acta, zur Veröffentlichung eingereicht; aus den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse der zu **1a** isostrukturellen Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{WS}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mittlerer W-S_{term}-Abstand 217 pm) lassen sich ähnliche Schlüsse ziehen.
- [7] Darstellung wie beschrieben in: A. Müller, E. Diemann und H. H. Heinsen, Chem. Ber. **104**, 975 (1971), jedoch Fällung mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$.
- [8] Die $\nu_{\text{s}}(\text{W-S})$ -Schwingungen sind weniger charakteristisch als die ν_{as} -Moden. Die intensive Ramanlinie bei 439 cm $^{-1}$ sollte einer Schwingung des gesamten Liganden (nämlich $\nu_{\text{s}}(\text{WS}_4)$) mit nur vorwiegend $\nu_{\text{s}}(\text{W-S}_{\text{br}})$ -Charakter zugeordnet werden.