



Doctoral Thesis

## Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Trinuklearen Molybdän-Thio-Komplexen

**Author(s):**

Keller, Thomas Urs

**Publication Date:**

1991

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000613628> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 9529

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT  
VON  
TRINUKLEAREN MOLYBDÄN-THIO-KOMPLEXEN

Abhandlung

zur Erlangung des Titels  
Doktor der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

THOMAS URS KELLER

Dipl. Chem. ETH  
geboren am 8. Januar 1957  
von Winterthur

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Schneider, Referent  
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Korreferent

Zürich 1991  
Zentralstelle der Studentenschaft

## Zusammenfassung

Diese Arbeit gilt der Synthese von Komplexen mit der trinuklearen Einheit  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}(\text{S}_2)_3$  und peripheren Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffliganden an jedem der  $\text{Mo}(\text{IV})$ -Zentren. Die synthetischen Verfahren basieren auf der früher aufgezeigten Inertheit der Einheiten  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_7$ , welche auffallend resistent gegenüber Reduktion sowie Oxidation des  $\text{Mo}(\text{IV})$  sind. Der schon bekannte Bromokomplex  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6^{2-}$  erwies sich als besonders geeignetes Edukt, dessen Bromide sich vollständig ersetzen liessen beim Umsatz mit den tabellierten Ligandsäuren in Acetonitril unter Zugabe von Triethylamin. Geeignete Salze der folgenden Komplexe wurden dargestellt, charakterisiert und auf ihre Reaktivität untersucht:

Komplex	lokale Einheiten		
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_3]^{2-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{OS})$	$\text{H}_3\text{mbs}$	Mercaptobernsteinsäure
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tsal})_3]^{2-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{OS})$	$\text{H}_2\text{tsal}$	Thiosalicylsäure
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_x\text{dbs})_3]^{4-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{SS})$	$\text{H}_4\text{dbs}$	Dimercaptobernsteinsäure
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{oxy})_3]^+$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{NO})$	$\text{H}_\text{oxy}$	8-Hydroxychinolin
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]^+$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{SS})$	$\text{dte-}$	Diethyldithiocarbamat
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hpc})_3]^{2-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{OO})$	$\text{H}_3\text{pc}$	Protocatechusäure
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_x\text{das})_3]^{4-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{SS})$	$\text{H}_4\text{das}$	Dimercaptoadipinsäure

Als Kationen wurden bei der Aufarbeitung Tri- und Tetraalkylammonium- oder Tetraphenylphosphoniumionen eingesetzt, für mikroanalytisch geeignetere Proben oft das höher geladene Octahydro-hexamethylbenzotripyrrolium. Kationische Komplexe wurden als Bromide isoliert.

Zur Charakterisierung der Verbindungen erwies sich vor allem die FAB (Fast Atom Bombardment)-Massenspektrometrie als informativ, während optische Spektren, IR und NMR für die Konstitutions- bzw. Struktur-Aufklärung

weniger hilfreich waren. Die FAB-Massenspektren – bisher bei ähnlichen Komplexverbindungen kaum eingesetzt – waren dank der charakteristischen Pikverteilungen der trinuklearen Einheiten aufschlussreich. Volle Strukturauflösung ergab die Röntgenkristallanalyse für die Verbindungen  $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_3]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_3][\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_2(\text{mbs})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]\text{I}$  und  $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tsal})_3]$ , in denen die polynuklearen Kerne  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}(\text{S})_3$  innerhalb enger Grenzen dieselbe Geometrie aufweisen.

Im Fragment  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}$  betragen die Winkel S–Mo–S ca.  $70^\circ$ , und der Abstand  $\text{Mo}-\mu_3\text{S} = 2.37\text{\AA}$  ist der kürzeste aller Mo–S-Abstände. In der Einheit  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}(\text{S}_2)_3$  sind die S-Atome der Brücken  $\mu_2\text{S}^{2-}$  strukturell inäquivalent, indem drei (equatorial bezüglich der Pyramide  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}$ ) eine praktisch ebene Einheit  $\text{Mo}_3\text{S}_3$  bilden und die anderen drei eine axiale Gruppierung. Letztere bildet überraschenderweise eine koordinativ günstige Umgebung für Anionen wie Iodid und Bromid sowie für Carboxylatsauerstoff von benachbarten trinuklearen Einheiten im Kristall. Die Abstände S–X bzw. S–O sind kürzer als die aus Van der Waals-Radien berechneten Distanzen.

In den anionischen Komplexen  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_3]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_x\text{dbs})_3]^{4-}$  mit abstehenden Carboxylatgruppen liessen sich die zugehörigen pK-Werte im Bereich 3 bis 7 potentiometrisch in wässriger Lösung bestimmen. Mittels differentieller Pulspolarographie in wässriger Lösung wurde gezeigt, dass in allen Komplexen die Elektronenaufnahme irreversibel verläuft. Die Pikpotentiale zeigen keine Abhängigkeit von den peripheren Liganden, wohl aber vom pH-Wert der Lösung. Die elektrochemischen Befunde lassen den Schluss zu, dass die überbrückenden Disulfidgruppen unter Eliminierung von  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert werden.

## Abstract

This thesis reports the syntheses of complexes with the trinuclear unit  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}(\text{S}_2)_3$  with peripheral sulfur-, nitrogen- and oxygen ligands on each of the Mo(IV) centers. The synthetic procedures used are based on the known inertness of the units  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_7$  which are remarkably resistant towards reduction and oxidation of Mo(IV).

The previously known bromo-complex  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6^{2-}$  proved to be a particularly suitable starting material, as its bromides could be completely substituted by the ligands acids listed in the table below, using the corresponding acids in acetonitrile solution in the presence of triethylamine. Suitable salts of the following complexes were prepared, characterized and their reactivity was investigated:

Complex	local units		
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_3]^{2-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{OS})$	$\text{H}_3\text{mbs}$	Mercapto succinic acid
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tsal})_3]^{2-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{OS})$	$\text{H}_2\text{tsal}$	Mercapto benzoic acid
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_x\text{dbs})_3]^{4-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{SS})$	$\text{H}_4\text{dbs}$	Dimercapto succinic acid
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{oxy})_3]^+$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{NO})$	$\text{Hoxo}$	8-Hydroxyquinolin
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]^+$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{SS})$	$\text{dte-}$	Diethyldithiocarbamate
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hpc})_3]^{2-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{OO})$	$\text{H}_3\text{pc}$	3,4-Dihydroxy-benzoic acid
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_x\text{das})_3]^{4-}$	$(\text{S}_2)_2\text{SMo}(\text{SS})$	$\text{H}_4\text{das}$	Dimercapto adipic acid

To obtain compounds which were more suitable for microanalyses, the cations tri- and tetraalkylammonium or tetraphenylphosphonium were used in work-up. Cationic complexes were isolated as bromides.

For the characterisation of the compounds the FAB-mass-spectroscopy proved to be a valuable tool, in contrast to UV-VIS-, IR- and NMR-spectroscopy, which were less helpful for determination of constitution and structure.

The FAB-mass-spectroscopy - until now rarely used for similar complexes - afforded useful information according to the characteristic patterns of the isotopes. For the compounds  $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tsal})_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]$  and  $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_3]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_3][\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmbs})_2(\text{mbs})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a complete determination of the structure was obtained by X-ray crystal analyses, in which the polynuclear cores  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}(\text{S})_3$  showed the same geometry within a small range of bonding parameters.

In the fragments  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}$  the angles S-Mo-S are ca.  $70^\circ$  and the distance Mo- $\mu_3\text{S}$  of  $2.37\text{\AA}$  is the smallest of all the Mo-S-distances. In the unit  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}(\text{S}_2)_3$  the S-atoms of the  $\mu_2\text{S}_2^{2-}$  bridges are non-equivalent, because three of them (equatorial with respect of the pyramid  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}$ ) form an approximately planar unit  $\text{Mo}_3\text{S}_3$  and the others are part of an axial arrangement. Surprisingly, the latter forms a coordinatively favourable surrounding for anions like iodide, bromide and also the oxygen atom of a carboxylate of a neighboring trinuclear unit in the crystal. The distances S-X resp. S-O are shorter than those calculated from the Van der Waals radii.

The pK-values of the anionic complexes with terminal carboxylate groups could be determined by potentiometric titration in aqueous solutions. Using differential pulse polarography it was shown that the uptake of electrons occurs irreversibly in all complexes. The peak potentials are independent of the peripheral ligand, but depend on the pH of the solution. The electrochemical results lead to the conclusion that the bridging disulfides are reduced with  $\text{H}_2\text{S}$  elimination.