

Eisen-^{tert}Butanchalkogenolat-Komplexe
Synthese, strukturelle und spektroskopische Untersuchungen

Universität Paderborn

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rer. nat.

genehmigte

Dissertation

von

Bernd Hammann

Paderborn 2005

Erster Referent: Prof. Dr. G. Henkel

Zweiter Referent: Prof. Dr. S. Schulz

Eingereicht am: 26.09.2005

Datum der mündlichen Prüfung: 08.11.2005

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Henkel im Fachbereich 6, Institut für Synthesechemie, Fachgebiet Festkörperchemie, der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg in der Zeit von März 2001 bis Februar 2004 und von März 2004 bis April 2005 im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

Meinem Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Henkel, danke ich für die interessante Themenstellung, viele hilfreiche Diskussionen und die engagierte Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. S. Schulz danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für Kristina

*Man sieht nur mit dem Herzen gut,
das wesentliche ist für die Augen unsichtbar.*

Antoine de Saint-Exupéry

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Allgemeines zur bioanorganischen Chemie	2
1.2	Biochemie des Eisens	3
1.2.1	Aufnahme und Speicherung	4
1.2.2	Gruppe der Hämoproteine	4
1.2.3	Gruppe der Eisen-Schwefel-Proteine	5
1.2.4	Modellkomplexe	11
2.	Zielsetzung	18
3.	Experimentelles	19
3.1	Allgemeines zu den Arbeitsbedingungen	19
3.2	Ausgangsverbindungen	19
3.2.1	Lösungsmittel	19
3.2.2	Sonstige Chemikalien	19
3.2.3	Darstellung von Ausgangsverbindungen nach Literaturvorschriften	20
3.3	Synthese der Eisen- ^{tert} Butanthiolat-Komplexe	23
3.3.1	Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (1)	23
3.3.2	Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]$ (2)	23
3.3.3	Darstellung von $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{X}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4] \cdot \text{MeOH}$ ($\text{X} = \text{Cl}_{4/5}, \text{Br}_{1/5}$) (3) .	24
3.3.4	Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$ (4)	24
3.3.5	Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (5)	24
3.3.6	Darstellung von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$ (6 ·2MeOH).....	25
3.3.7	Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (7)	26
3.3.8	Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (8).....	26
3.3.9	Darstellung von $[\text{NMe}_4]_4 \text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6] \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (9)	27
3.3.10	Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2 \text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (10)	27
3.3.11	Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (11)	28
3.3.12	Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6] \cdot 4\text{MeCN}$ (12 ·4MeCN).....	28
3.4	Untersuchungsmethoden	28
3.4.1	Röntgenstrukturanalysen	28
3.4.2	Elementaranalysen	29
3.4.3	Elektronenspektroskopie	29
3.4.4	NMR-Spektroskopie	29

Verzeichnisse

3.4.5	^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie	30
3.4.6	Cyclovoltammetrie	30
3.4.7	DFT-Rechnungen	30
4.	Ergebnisse.....	32
4.1	Allgemeine Betrachtung des Reaktionssystems	32
4.2	Einkernige Komplexe	34
4.2.1	$[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (1).....	34
4.2.2	$[\text{NMe}_4]_2[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]$ (2).....	38
4.3	Zweikernige Komplexe	40
4.3.1	$[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{X}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]\cdot\text{MeOH}$ ($\text{X} = \text{Cl}_{\frac{1}{2}}, \text{Br}_{\frac{1}{2}}$) (3).....	40
4.3.2	$[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$ (4).....	43
4.3.3	$[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (5) $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]\cdot\text{MeOH}$ (5 ·MeOH).....	43
4.3.4	$[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$ (6 ·2MeOH)	51
4.3.5	$[\text{NEt}_4]_2 \textit{inv}\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (7)	51
4.3.6	$[\text{NMe}_4]_2 \textit{inv}\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (8) ¹³⁵	52
4.3.7	$[\text{NMe}_4]_4 \textit{anti}\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]\textit{inv}\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (9)	52
4.3.8	$[\text{NMe}_4]_2 \textit{anti}\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (10)	52
4.4	Höherkernige Komplexe	77
4.4.1	$[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (11).....	77
4.4.2	$[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]\cdot 4\text{MeCN}$ (12 ·4MeCN)	82
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	90
6.	Anhang	93

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Struktur der Häm-Gruppe.	5
Abbildung 1.2: Struktur des aktiven Zentrums der Rubredoxine. ³⁶	6
Abbildung 1.3: Struktur des aktiven Zentrums der 2Fe-2S-Ferredoxine. ³⁶	6
Abbildung 1.4: Struktur des aktiven Zentrums der Rieske-Proteine. ³⁶	7
Abbildung 1.5: Struktur des aktiven Zentrums der 4Fe-4S-Ferredoxine. ³⁶	7
Abbildung 1.6: Struktur des 3Fe-4S-Zentrums. ³⁶	8
Abbildung 1.7: Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors (FeMoco). ³⁶	9
Abbildung 1.8: Struktur des P-Clusters im reduzierten Zustand. ³⁶	11
Abbildung 1.9: Struktur des P-Clusters im oxidierten Zustand. ³⁶	11
Abbildung 1.10: Das Anion $[\text{Fe}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{2-}$	12
Abbildung 1.11: Das Anion $[\text{Fe}_2\text{S}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{2-}$	12
Abbildung 1.12: Das Anion $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{2-}$	13
Abbildung 1.13: Das Anion $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{3-}$ (drei $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -Gruppen wurden weggelassen)	14
Abbildung 1.14: Der Komplex $[(\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}\text{Fe}_4\text{S}_3)_2(\mu_6\text{-S})]$ (eine SiMe ₃ -Gruppe wurde weggelassen)	15
Abbildung 1.15: Der Komplex $[(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{Mo}(\text{N}_2)]$	17
Abbildung 4.1: Das Anion $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ (1a).	35
Abbildung 4.2: UV/Vis-Spektrum von 1 in DMF.	37
Abbildung 4.3: Das Anion $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (2a).	39
Abbildung 4.4: Das Anion $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (3a).	41
Abbildung 4.5: Das Anion $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ (4a).	45
Abbildung 4.6: Das Anion $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (5a) (aus $[\text{NMe}_4]\text{5a}$)	45
Abbildung 4.7: UV/Vis-Spektrum von 5 in MeCN.	50

Verzeichnisse

Abbildung 4.8: Ableitung erster Ordnung des UV/Vis-Spektrums von 5 .	51
Abbildungen 4.9: Der Komplex $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]$ 6 .	54
Abbildung 4.10: Das Anion $\text{inv}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (7a).	58
Abbildung 4.11: Das Anion $\text{anti}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9A).	59
Abbildung 4.12: Das Anion $\text{inv}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9B).	59
Abbildung 4.13: Koordinationspolyeder des Anions $\text{anti}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9A).	60
Abbildung 4.14: Koordinationspolyeder des Anions $\text{inv}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9B).	60
Abbildung 4.15: Mößbauer-Spektrum von 8 (Kristalle).	66
Abbildung 4.16: Mößbauer-Spektrum von 9 (Kristalle).	66
Abbildung 4.17: Mößbauer-Spektrum von 8 (Lösung).	68
Abbildung 4.18: Mößbauer-Spektrum von 9 (Lösung).	68
Abbildung 4.19: UV/Vis-Spektrum von 9 in DMF.	69
Abbildung 4.20: Ableitung erster Ordnung des UV/Vis-Spektrums von 9 .	70
Abbildung 4.21: Potentielle Energie E gegen den Bindungsabstand R (a) für eine normale Bindung (b) für eine Bindung in einem Paar von Bindungsdehnungsisomeren. ²²²	72
Abbildung 4.22: Die Isomere des Komplexes $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$.	74
Abbildung 4.23: Das Anion $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (11a).	77
Abbildung 4.24: UV/Vis-Spektrum von 11 in DMF.	80
Abbildung 4.25: Mößbauer-Spektrum von 11 (Kristalle).	81
Abbildung 4.26: Das Anion $[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]^{2-}$ (12a) und die Valenzstrichformel des zentralen Liganden mit $\text{Fe}(1)$ und $\text{Fe}(1')$.	84
Abbildung 4.27: Schematische Darstellung des hypothetischen Reaktionsmechanismus zur Bildung von 12 .	85
Abbildung 4.28: Vergleichende Darstellung von $\mu\text{S}\cdots\mu\text{S}$ -Abständen in 5a und 9B .	87
Abbildung 4.29: Fragment aus 12a .	88

Verzeichnisse

Abbildung 5.1: Das Reaktionssystem $\text{FeCl}_2/\text{ME}^t\text{Bu}$ ($\text{E} = \text{S, Se; M} = \text{Na, K}$).....	92
Abbildung 6.1: Das Reaktionssystem $\text{NR}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_2/\text{ME}^t\text{Bu}$ ($\text{E} = \text{S, Se; M} = \text{Na, K;}$ $\text{R} = \text{Me, Et}$) detailliert.	93
Abbildung 6.2: Die Anionen $\text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9A) und $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9B).....	120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Anion $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ (1a).....	34
Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Anion $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (2a).....	38
Tabelle 4.4: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ (4a).	46
Tabelle 4.5: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (5a).....	47
Tabelle 4.6: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$ (6) $\cdot 2\text{MeOH}$	53
Tabelle 4.7: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (7a).	55
Tabelle 4.8: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (8a).	55
Tabelle 4.9: Ausgewählte Abstände und Winkel in den Anionen $\text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9A) und $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (9B) ^(a)	56
Tabelle 4.10: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $\text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (10a).....	56
Tabelle 4.11: Vergleich der Fe-S Bindungsabstände [$\text{\AA}$] von 9A mit 9B Differenz und Änderung in %.	61
Tabelle 4.12: Gegenüberstellung der Fe-S Bindungsabstände [$\text{\AA}$] von 9A und 10a mit 7a , 8a und 9B	61
Tabelle 4.13: Vergleichende Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel verschiedener $[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ -Komplexe und $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	62
Tabelle 4.14: Daten der Mößbauer-Spektren von kristallinen 8 , 9 und $\text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ ¹⁰⁵	65
Tabelle 4.15: Daten der Mößbauer-Spektren von gelösten Proben.....	67
Tabelle 4.16: Vergleichende Aufstellung von Abständen und Winkeln der Komplexanionen 9A und 9B und der errechneten Strukturen.....	71
Tabelle 4.17: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (11a).	78
Tabelle 4.18: Daten des Mößbauer-Spektrums von 11 und einer literaturbekannten Verbindung.....	81

Verzeichnisse

Tabelle 4.19: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]^{2-}$ (12a)....	83
Tabelle 4.20: Vergleichende Aufstellung von Winkeln der Komplexanionen 9B und 5a	86
Tabelle 6.1: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (1).....	93
Tabelle 6.2: Abstände und Winkel von $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (1).....	95
Tabelle 6.3: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]$ (2).....	97
Tabelle 6.4: Abstände und Winkel von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]$ (2).....	98
Tabelle 6.5: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{Cl}_{0.8}/\text{Br}_{0.2}]$ $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (3).....	99
Tabelle 6.6: Abstände und Winkel von $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{Cl}_{0.8}/\text{Br}_{0.2}] [\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (3).....	100
Tabelle 6.7: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$ (4).....	106
Tabelle 6.8: Abstände und Winkel von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$ (4).....	107
Tabelle 6.9: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (5).....	109
Tabelle 6.10: Abstände und Winkel von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (5).....	110
Tabelle 6.11: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$ $(6 \cdot 2\text{MeOH})$	112
Tabelle 6.12: Abstände und Winkel von $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6\text{K}_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$ (6).....	113
Tabelle 6.13: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (7).....	115
Tabelle 6.14: Abstände und Winkel von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (7).....	116
Tabelle 6.15: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (8).....	117
Tabelle 6.16: Abstände und Winkel von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (8).....	118
Tabelle 6.17: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_4 \text{ anti}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6] \text{ inv}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (9).....	119
Tabelle 6.18: Abstände und Winkel von $[\text{NMe}_4]_4 \text{ anti}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6] \text{ inv}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (9).....	121
Tabelle 6.19: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2 \text{ anti}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (10).....	123
Tabelle 6.20: Abstände und Winkel von $[\text{NMe}_4]_2 \text{ anti}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (10).....	124

Verzeichnisse

Tabelle 6.21: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (11).....	125
Tabelle 6.22: Abstände und Winkel von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (11).....	126
Tabelle 6.23: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6] \cdot 4 \text{ MeCN}$ (12).....	129
Tabelle 6.24: Abstände und Winkel von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6] \cdot 4 \text{ MeCN}$ (12).....	130

Abkürzungsverzeichnis

ATP	Adenosintriphosphat
ADP	Adenosindiphosphat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bz	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-Anion
Cys	Cystein
Da	Dalton
DFT	Dichte-Funtional Theorie
DMF	N,N-Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
ENDOR	Electron-Nuclear DOuble Resonance
ESEEM	Electron Spin Echo Envelope Modulation Spectroscopy
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
His	Histidin
HV	Hochvakuum
inv	invers
Lit.	Literatur
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
P _i	Phosphat
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
term	terminal
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin

1. Einleitung

Im Jahr 1893 formulierte A. Werner seine Koordinationstheorie.¹ Sie hatte etwas Revolutionäres, widersprach sie doch der damals allgemein anerkannten Kettentheorie. Obwohl Werners Konzept erstmals eine zutreffende Beschreibung von Komplexen erlaubte und Vorhersagen sowohl zu ihren physikalischen Eigenschaften als auch zur Anzahl möglicher Isomere gestattete, war sie anfangs sehr umstritten. Erst durch die Isolierung chiraler Komplexe konnte sie 1911 endgültig bewiesen werden,² zu diesem Zeitpunkt war sie jedoch schon weitestgehend akzeptiert.^{3,4}

Zur Weiterentwicklung der Koordinationstheorie gehörte gegen Anfang des 20. Jahrhunderts auch die Erkenntnis, dass ein Kristall als große Anhäufung von Atomen oder Ionen betrachtet werden kann, die, wie auch in den Komplexen, einander symmetrisch umgeben.⁵ Der Zusammenhang zwischen der Komplexgeometrie und dem Aufbau des Kristallgitters war für die Strukturbestimmungen durch Röntgendiffraktometrie von Bedeutung. Somit beeinflusste Werners Koordinationstheorie die Entwicklung einer Methode, welche geeignet war, Strukturen, auch diejenigen von Komplexen, genau zu bestimmen, und begünstigte dadurch ihren direkten Beweis.^{6,7,8}

Mittlerweile ist die Koordinationschemie ein vielschichtiges Forschungsgebiet, das sich, verschiedenen Motivationen folgend, mit den Strukturen von Komplexen beschäftigt,³ während die Strukturanalyse von Einkristallen durch Röntgendiffraktometrie ebenfalls einen prägenden Einfluss auf das Verständnis von Chemie hatte. Auch heute ist sie die Methode, die wohl die präzisesten Informationen über den Aufbau von kristallisierbaren Verbindungen liefert, und so einen Einblick in die Chemie auf molekularer Ebene ermöglicht.

Die Synthese von Eisen-Chalkogen-Komplexen ist ein etabliertes und seit langem viel beachtetes Forschungsgebiet. In erster Line waren es bioanorganische Aspekte, auf die in den nachfolgenden Unterkapiteln näher eingegangen wird, welche die Darstellung und Charakterisierung motivierten.^{9,10,11} Neben dieser Motivation begründeten auch ungewöhnliche Koordinationsmuster, die sowohl bei Eisenkomplexen mit hohem

¹ A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267.

² A. Werner, V. L. King, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, 45, 121.

³ G. B. Kaufman, *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 12, 105.

⁴ L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, **1998**.

⁵ P. Pfeiffer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1913**, 92, 376.

⁶ R. W. G. Wyckoff, E. Posnjak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, 43, 2292.

⁷ R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 44, 2404.

⁸ L. H. Gade, *Chem. Unserer Zeit*, **2002**, 36, 168.

⁹ B. Krebs und G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 769.

¹⁰ I. G. Dance, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1037.

¹¹ H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science*, **1997**, 277, 653.

Chalkogenolatanteil als auch bei chalkogenidreichen Eisenverbindungen entdeckt werden konnten, ein klassisch koordinationschemisches Interesse an dieser Chemie. Aktuelle Beispiele hierfür sind das Komplexsalz $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]\cdot\text{MeOH}$, dass im Arbeitskreis von G. Henkel isoliert werden konnte und die zyklischen Eisenverbindungen („Eisenräder“) $[\text{Fe}_{12}(\text{SePh})_{24}]$ und $[(^t\text{Bu}_3\text{SiS})\text{FeX}]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $n = 12$; $\text{X} = \text{I}$, $n = 14$).^{12,13,14} Als chalkogenidreicher Eisenkomplex mit ungewöhnlicher Struktur ist die Verbindung $[(\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}\text{Fe}_4\text{S}_3)_2(\mu_6\text{-S})]$, in der ein sechsfach verbrückendes Sulfidion vorliegt, anzuführen.¹⁵ Aber auch aus bioanorganischer Warte heraus ist dieser Komplex hochinteressant - ein gutes Beispiel für die Überschneidung von Motivationen - und wird daher im Folgenden eingehend diskutiert.

1.1 Allgemeines zur bioanorganischen Chemie

Die bioanorganische Chemie ist ein noch recht junges Forschungsgebiet, das in hohem Maße interdisziplinär ausgerichtet ist.¹⁶ Sie beschäftigt sich hauptsächlich mit der Koordination und den Funktionen von Metallionen in biologischen Systemen, häufig unter Zuhilfenahme von niedermolekularen Modellverbindungen.^{17,18}

Metalle spielen in der Chemie des Lebens eine wichtige Rolle. Als Ionen sind sie zentraler Bestandteil vieler Transport- und Speicherproteine, dienen zum Aufbau fester Strukturen wie zum Beispiel dem Skelett und den Zähnen, spielen als Ladungsträger eine wichtige Rolle bei der Informationsübertragung zwischen den Nervenzellen und fungieren in Enzymen vielfach als aktives Zentrum.⁵

Die Enzyme sind für die Wissenschaft von besonderem Interesse. Ihre Aktivität als äußerst effektiver Biokatalysator ist ebenso imposant wie die Bandbreite der Reaktionen, an denen sie sich beteiligen.¹⁹

¹² G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1064.

¹³ D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 340; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 307.

¹⁴ O. L. Sydora, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 2789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 2685.

¹⁵ Y. Ohki, Y. Sunada, M. Honda, M. Katada, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4052.

¹⁶ W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Auflage, Teubner-Verlag, **2004**.

¹⁷ J. A. Ibers, R. H. Holm, *Science*, **1980**, 209, 223.

¹⁸ K. Wieghardt, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **1985**, 33, 961.

¹⁹ D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, Verlag Chemie, **1994**.

Eine Unterteilung erfolgt gemäß ihrer Funktionen:

- | | | |
|----|-----------------|-------------------------------------|
| 1. | Oxidoreduktasen | Wasserstoff-, Elektronenübertragung |
| 2. | Transferasen | Gruppenübertragung |
| 3. | Hydrolasen | Hydrolytische Spaltung |
| 4. | Lyasen | Eliminierung |
| 5. | Isomerasen | Isomerisierung |
| 6. | Ligasen | Kondensationen |

In neuerer Zeit haben Untersuchungen des biologisch bedeutenden anorganischen Moleküls NO das Spektrum der bioanorganischen Chemie erweitert.²⁰

Ein weiterer Zweig der Bioanorganik beschäftigt sich mit Verbindungen, die nicht von Natur aus in Lebewesen vorkommen, aber aus medizinischer Sicht Beachtung verdienen.²¹ Als Beispiel seien hier Platin-Komplexe genannt, die eine cytostatische Wirkung haben und deshalb bei der Behandlung von Tumoren eingesetzt werden.²²

1.2 Biochemie des Eisens

In der Biosphäre ist Eisen eines der häufigsten Metalle und für fast alle Lebewesen essentiell.^{23,24} Als Bestandteil der Häm-Gruppe erlaubt es den Sauerstofftransport in höheren Organismen. In redox-aktiven Enzymen ermöglichen Eisen-Schwefel-Komplexe die Zu- und Ableitung von Elektronen zum bzw. vom aktiven Zentrum, welches seinerseits auch häufig ein Eisen- bzw. Eisen-Schwefel-Komplex ist. Für den Transport von Elektronen zwischen Enzymen sind ebenfalls vorwiegend Eisen-Schwefel Proteine verantwortlich.²⁵

Einschlägige Untersuchungen zeigten auch aus paläobiologischer Perspektive heraus interessante Ergebnisse. So konnte nachgewiesen werden, dass einige primitive Bakterien Fragmente eisenhaltiger Gesteine in sich tragen.²⁶ Ferner zeigten Untersuchungen, dass einfache Eisen-Schwefel-Verbindungen unter geeigneten Bedingungen in der Lage sind, Kohlendioxid zu reduzieren und Stickstoff katalytisch in Ammoniak umzuwandeln.^{27,28}

²⁰ A. L. Burnett, C. J. Lowenstein, D. S. Brecht, T. S. K. Chang, S. H. Snyder, *Science*, **1992**, 257, 401.

²¹ Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 1610; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1512.

²² B. Rosenberg, L. v. Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.

²³ N. D. Chasteen, *Adv. Inorg. Biochem.*, **1983**, 5, 201.

²⁴ R. R. Crichton, R. J. Ward, *Biochem.*, **1992**, 31, 11255.

²⁵ R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 38, 281.

²⁶ R. J. P. Williams, *Nature*, **1990**, 343, 213.

²⁷ G. Wächtershäuser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, 4283.

²⁸ M. Dörr, J. Käßbohrer, R. Grunert, G. Kreisel, W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 1579; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1540.

Die Vielzahl an verschiedenen Funktionen, die eisenhaltigen Verbindungen in Organismen zukommen, und die Tatsache, dass Eisen für nahezu jedes Lebewesen unverzichtbar ist, legen - zusammen mit den oben aufgeführten Fakten - nahe, dass Eisen schon früh eine wichtige Rolle in der Chemie des Lebens gespielt hat.

1.2.1 Aufnahme und Speicherung

Eisen ist mit ca. 5 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt und damit das viert häufigste Element.²⁹ Meist liegt es aber in Form schwerlöslicher Oxide und Hydroxide vor, so dass Pflanzen vielfach die Symbiose mit Mikroorganismen nutzen, die in der Lage sind, das Eisen effektiv mit Hilfe von Siderophoren (griechisch, sideros phorein: Eisen tragen) aus dem Boden herauszulösen. Bei den Siderophoren handelt es sich um chelatisierende Komplexbildner mit relativ geringen molaren Massen (ca. 500 – 1000 Da) und großen Komplexbildungskonstanten in Bezug auf Fe^{3+} -Ionen.^{30,31}

Der Mensch sowie viele Tiere nehmen Eisen über den vorderen Teil des Dünndarms auf. Hier wird das Eisen von der Schleimhaut aufgenommen, um von dort in das Speicherprotein Ferritin zu gelangen oder abtransportiert zu werden. Der Transport wird durch Transferrine ermöglicht. Als Apotransferrine nehmen sie die Fe^{3+} -Ionen auf und werden dadurch zu Transferrinen. Diese binden an Rezeptoren einer Zellmembran und werden durch Endocytose ins Innere der Zelle gebracht.³² Hier wird das Eisen entweder in den Speicherproteinen Ferritin oder Hämosiderin deponiert oder in ein anderes eisenhaltiges Biomolekül eingebaut.³³ Die Strukturen der eisenhaltigen Proteine sind sehr vielfältig. Daher sollen im Folgenden nur einige exemplarisch beschrieben werden.

1.2.2 Gruppe der Hämoproteine

Der größte Teil des Eisens wird im menschlichen Organismus als Bestandteil des Hämoglobins zum Sauerstofftransport genutzt.^{19,34} In diesem wohl bekanntesten Vertreter dieser Proteingruppe ist ein Eisen-(II)-Ion im Zentrum eines Porphyrinrings gebunden, das gemeinsam mit diesem das Häm bildet (**Abb. 1.1**).

²⁹ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91-100 Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, **1985**.

³⁰ G. Winkelmann, *Biochem. Soc. Trans.*, **2002**, 30, 691.

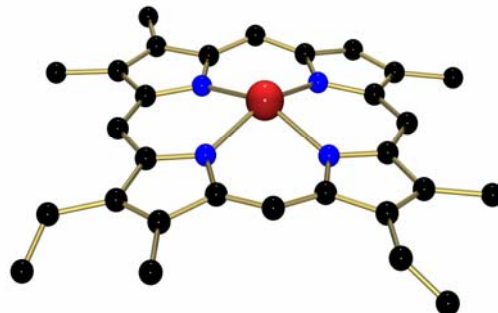
³¹ K. N. Raymond, E. A. Dertz, S. S. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2003**, 100, 3584.

³² E. N. Baker, *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, 41, 389.

³³ J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 5. Auflage, Spektrum-Verlag, **2003**.

³⁴ P. F. Lindley, *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, 59, 867.

Porphyrin-Liganden sind aromatische Tetrapyrrol-Makrozyklen, die auch mit anderen Metallionen häufig als aktive Zentren in verschiedenen bedeutenden Proteinen fungieren. Es variiert aber zum Teil der Aufbau dieser Makrozyklen geringfügig. So ist mit Chlorophyll ein Magnesium-Chlorin-Komplex für die Umwandlung von Licht in chemische Energie ausschlaggebend.³⁵ Im Chlorin ist einer der Pyrrolringe teilweise hydriert.



Zur Gruppe der Hämoproteine gehören

neben Hämoglobin, das den Transport von Sauerstoff und den Rücktransport von Kohlendioxid im Blut bewerkstelligt, und Myoglobin, das für den Transport und die Speicherung von Sauerstoff innerhalb der Zellen verantwortlich ist, auch die Cytochrome sowie verschiedene Peroxidasen und Katalasen.

Bei den Cytochromen handelt es sich in erster Linie um Elektronentransferproteine. Die Häm enthaltenden Peroxidasen und Katalasen katalysieren Reaktionen mit Peroxiden und dienen größtenteils der Entgiftung.^{33,37}

Abbildung 1.1: Struktur der Häm-Gruppe.³⁶

1.2.3 Gruppe der Eisen-Schwefel-Proteine

Die Eisen-Schwefel-Proteine sind Bestandteil nahezu aller Organismen.^{23,24} Sie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Zum einen in die Gruppe der einfachen Eisen-Schwefel-Proteine, die ausschließlich reine Eisen-Schwefel-Zentren enthalten und zum anderen in die Gruppe der komplexen Eisen-Schwefel-Proteine, die neben Eisen und Schwefel noch andere Metalle und/oder prosthetische Gruppen wie Häm oder Flavin besitzen.^{25,38}

Rubredoxine

Rubredoxine sind kleine Redoxproteine, die in einigen anaeroben Bakterien vorkommen und deren aktives Zentrum ein von vier Cysteinat-Schwefeln verzerrt tetraedrisch koordiniertes Eisenion ist (**Abb. 1.2**). Im reduzierten Zustand befindet sich das Eisen auf der Oxidationsstufe 2+, das Protein ist in dieser Form farblos. Im oxidierten Zustand ist das Eisen

³⁵ J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 829.

³⁶ H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *Nucleic Acids Res.*, **2000**, 28, 235.

³⁷ S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum-Verlag, **1995**.

³⁸ D. O. Hall, R. Cammack, K. K. Rao, *Chem. Unserer Zeit*, **1977**, 11, 165.

dreifach positiv geladen und das Protein intensiv rot gefärbt,³⁹ was diesem Protein zu seinem Namen verhalf.

Ferredoxine

Bei den Ferredoxinen handelt es sich, wie der Name schon sagt, um eisenhaltige Redoxproteine. Sie fungieren als Elektronenüberträger in der Atmungskette, der Photosynthese und bei der Stickstofffixierung, besitzen aber selbst keine katalytische Aktivität. Man kennt drei unterschiedliche Gerüststrukturtypen in ihren aktiven Zentren. Diese finden sich auch häufig in Enzymen wieder, wo sie den Elektronentransport zwischen dem aktiven Zentrum und der Oberfläche ermöglichen.²⁵ Ihre Gerüststrukturen werden anhand der folgenden Ferredoxine beschrieben.

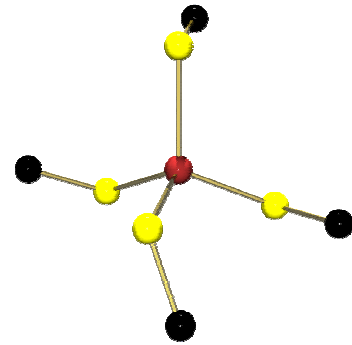


Abbildung 1.2: Struktur des aktiven Zentrums der Rubredoxine.³⁶

2Fe-2S-Ferredoxine

Zwei Eisenionen, welche durch zwei Sulfidionen miteinander verbunden sind, bilden in diesen Proteinen einen $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus (**Abb. 1.3**). Beide Eisenionen sind durch je zwei Cysteinat-Reste an das Protein gebunden. 2Fe-2S-Ferredoxine sind kleine und ubiquitäre Elektronentransferproteine, die in allen Pflanzen mit Photosyntheseaktivität vorkommen. Sie wechseln reversibel zwischen einer oxidierten Form mit zwei Fe^{3+} -Ionen und einer reduzierten mit einem Fe^{2+} - und einem Fe^{3+} -Ion. Die Ladungen der Eisenionen sind hier, anders als in höherkernigen Ferredoxinen, lokalisiert.^{40,41,42}

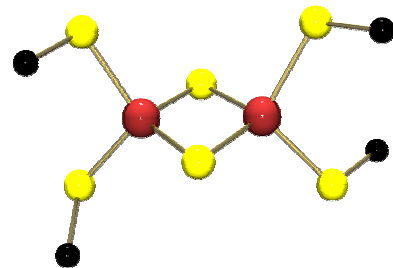


Abbildung 1.3: Struktur des aktiven Zentrums der 2Fe-2S-Ferredoxine.³⁶

³⁹ M. W. Day, B. T. Hsu, L. Joshua-Tor, J.-B. Park, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, D. C. Rees, *Protein Sci.*, **1992**, *1*, 1494.

⁴⁰ R. Morales, M.-H. Chron, G. Hudry-Clergeon, Y. Pétilot, S. Norager, M. Medina, M. Frey, *Biochem.*, **1999**, *38*, 15764.

⁴¹ P. K. Mascharak, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6110.

⁴² T. E. Machonkin, W. M. Westler, J. L. Markley, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 779.

Im Gegensatz zu anderen Ferredoxinen enthalten Rieske-Proteine zwei unterschiedlich koordinierte Eisenionen in ihren 2Fe-2S-Zentren (**Abb. 1.4**). Das eine ist wie in dem oben beschriebenen 2Fe-2S-Zentrum an zwei Cysteinat-Reste gebunden, während das andere terminal durch zwei Histidin-Reste koordiniert wird.^{43,44,45} So ergibt sich ein deutlich erhöhtes Redoxpotential der Rieske-Proteine.⁴⁶ Proteine diesen Typs ermöglichen eine Verzweigung des Elektronenflusses und sind ebenfalls im Gewebe Photosynthese betreibender Pflanzen sowie in Bakterien zu finden.⁴⁷

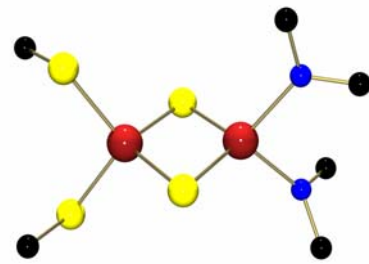


Abbildung 1.4: Struktur des aktiven Zentrums der Rieske-Proteine.³⁶

4Fe-4S- und 8Fe-8S-Ferredoxine

In den aktiven Zentren dieser Proteine liegen je ein oder zwei Eisen-Schwefel-Heterokuban-Komplexe vor (**Abb. 1.5**). Sie setzen sich aus einem Eisen- und einem Schwefeltetraeder zusammen, welche einander durchdringen.⁴⁸ Im normalen Oxidationszustand enthalten die Komplexe zwei Fe^{2+} - und zwei Fe^{3+} -Ionen. Für gewöhnlich pendeln sie zwischen dem Zustand $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ und dem reduzierten Zustand $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^+$ mit drei Fe^{2+} -Ionen und einem Fe^{3+} -Ion.^{49,50,51} Bekannt ist aber auch ein Proteintyp, in dem der $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Heterokuban zum $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{3+}$ -Heterokuban oxidiert werden kann. Da dessen Oxidation bei einem deutlich höheren Potential stattfindet, werden diese Proteine als HiPIP's (High Potential Iron-Sulfur Protein's) bezeichnet.^{38,52} In beiden Formen sind die Ladungen delokalisiert.

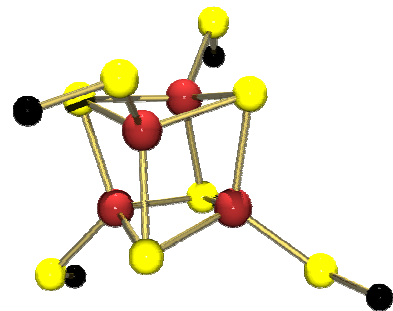


Abbildung 1.5: Struktur des aktiven Zentrums der 4Fe-4S-Ferredoxine.³⁶

⁴³ R. J. Gurbel, C. J. Batie, M. Sivaraja, A. E. True, J. A. Fee, B. M. Hoffman, D. P. Ballou, *Biochem.*, **1989**, 28, 4861.

⁴⁴ R. D. Britt, K. Sauer, M. P. Klein, D. B. Knaff, A. Kriauciunas, C.-A. Yu, L. Yu, R. Malkin, *Biochem.*, **1991**, 30, 1892.

⁴⁵ T. A. Link, M. Saynovits, C. Assmann, S. Iwata, T. Ohnishi, G. v. Jagow, *Eur. J. Biochem.*, **1996**, 237, 71.

⁴⁶ T. Iwasaki, T. Imai, A. Urushiyama, T. Oshima, *J. Biol. Chem.*, **1996**, 271, 27659.

⁴⁷ T. A. Link, *FEBS Lett.*, **1997**, 412, 257.

⁴⁸ L. C. Sieker, E. Adman, L. H. Jensen, *Nature*, **1972**, 235, 40.

⁴⁹ E. T. Adman, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Biol. Chem.*, **1976**, 251, 3801.

⁵⁰ Z. Dauter, K. S. Wilson, L. C. Sieker, J. Meyer, J.-M. Moulis, *Biochem.*, **1997**, 36, 16065.

⁵¹ K. Fukuyama, T. Okada, Y. Kakuta, Y. Takahashi, *J. Mol. Biol.*, **2002**, 315, 1155.

⁵² C. W. Carter, J. Kraut, S. T. Freer, N.-H. Xuong, R. A. Alden, R. G. Bartsch, *J. Biol. Chem.*, **1974**, 249, 4212.

4Fe-4S-Ferredoxine finden sich häufig in Bakterien, 8Fe-8S-Ferredoxine hauptsächlich in Photosynthese- und Gärungsbakterien.³⁸

3Fe-4S- und 7Fe-8S-Ferredoxine

Ein Eisen-Schwefel-Defektkubangerüst, dem ein Eisen zum vollständigen Heterokubangerüst fehlt, liegt in den 3Fe-4S-Ferredoxinen als aktives Zentrum vor (**Abb. 1.6**).^{53,54} Die vorhandenen Eisenionen befinden sich im oxidierten Zustand als Fe^{3+} -Ionen. Im reduzierten Zustand enthält das Protein formal zwei Fe^{3+} -Ionen und ein Fe^{2+} -Ion, wobei die Ladungen delokalisiert sind. Verglichen mit den 3Fe-4S-Ferredoxinen beinhalten 7Fe-8S-Ferredoxine zusätzlich noch jeweils einen vollständigen Eisen-Schwefel-Heterokuban.⁵⁵

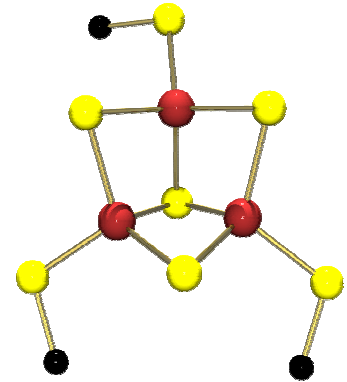


Abbildung 1.6: Struktur des 3Fe-4S-Zentrums.³⁶

Komplexe Eisen-Schwefel-Proteine

In dieser Gruppe von Proteinen sind neben Eisen-Schwefel-Komplexen auch andere prosthetische Gruppen vorhanden. Zu diesen Proteinen gehören so interessante und bedeutende Enzymgruppen wie die Hydrogenasen, die die reversible Oxidation von Wasserstoff katalysieren,^{56,57} und die Nitrogenasen.

Nitrogenasen

Nitrogenasen katalysieren die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak. Da Stickstoff für alle Lebewesen in großen Mengen essentiell ist, kommt dieser Reaktion eine große Bedeutung zu. Zwar ist Stickstoff Hauptbestandteil der Luft, liegt in ihr aber in Form des sehr reaktionsträgen Distickstoffs vor, den die meisten Organismen nicht nutzen können. Die Fixierung des Stickstoffs, die Umwandlung des Distickstoffs in Ammoniak, ist daher nach der Photosynthese wohl der bedeutendste biologische Prozess.

Nitrogenasen kommen ausschließlich in Prokaryonten vor. Diese Mikroorganismen gehen häufig Symbiosen mit Pflanzen ein, zum Beispiel mit Klee. Die Nitrogenasen werden

⁵³ C. R. Kissinger, E. T. Adman, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8721.

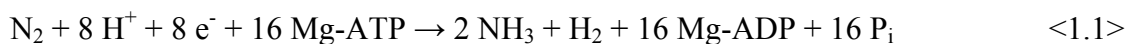
⁵⁴ M. S. Nielsen, P. Harris, B. L. Ooi, H. E. M. Christensen, *Biochem.*, **2004**, *43*, 5188.

⁵⁵ S. Bian, J. A. Cowan, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190*, 1049.

⁵⁶ A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature*, **1995**, *373*, 580.

⁵⁷ Y. Nicolet, B. J. Lemon, J. C. Fontecilla-Camps, J. W. Peters, *Trends Biochem. Sci.*, **2000**, *25*, 138.

klassifiziert nach den in ihrem aktiven Zentrum enthaltenen Metallen. Als erstes wurde die Eisen und Molybdän enthaltende Nitrogenase entdeckt und bisher auch am ausführlichsten untersucht. Sie katalysiert die Reaktion von Distickstoff zu Ammoniak nach folgender Gleichung.



Bei den ebenfalls bekannten Vanadium/Eisen^{58,59}- und „Nur-Eisen“-Nitrogenasen⁶⁰ entsteht im Vergleich zu Reaktion (1.1) mehr des als Nebenprodukt anfallenden Wasserstoffs.⁶¹ Sie arbeiten demnach weniger effektiv. Die Strukturen der aktiven Zentren beider letztgenannten Nitrogenasen sind, abgesehen von der Substitution des Molybdäns durch Vanadium bzw. Eisen, analog.^{62,63}

In der ersten Strukturbestimmung dieses Enzyms durch Röntgen-diffraktometrie im Jahr 1992 zeigte sich, dass das aktive Zentrum (M-Cluster) aus einem Fe₄S₃- und einem MoFe₃S₃-Fragment besteht, die über drei μ_2 -Sulfidbrücken miteinander verbunden sind.⁶⁴

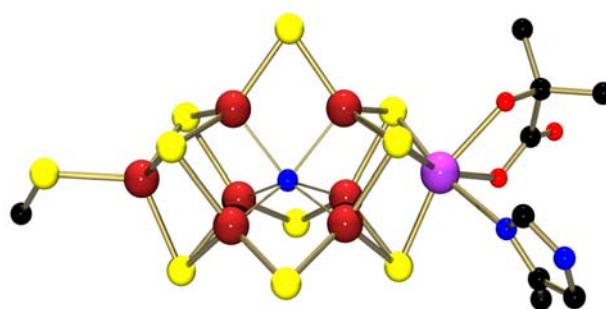


Abbildung 1.7: Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors (FeMoco).³⁶

Außergewöhnlich an dieser Struktur waren sechs zentrale Eisenatome, die als nur dreifach koordiniert angenommen wurden. Neuere Strukturbestimmungen konnten aber nachweisen, dass sich im Zentrum des M-Clusters ein leichtes Atom (C, N oder O) befindet, wobei Stickstoff als wahrscheinlichstes angesehen wird (**Abb.1.7**).⁶⁵ Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie bestätigten ebenfalls Stickstoff als wahrscheinlichstes Leichtatom im Zentrum des M-Clusters.^{66,67,68} Untersuchungen mittels ENDOR und ESEEM konnten aber

⁵⁸ P. E. Bishop, D. M. L. Jarlenski, D. R. Hetherington, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1980**, 77, 7342.

⁵⁹ R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature*, **1986**, 322, 388.

⁶⁰ J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.*, **1988**, 170, 27.

⁶¹ B. K. Burgess, In *Molybdenum Enzymes, Cofactors, and Model Systems*, E. I. Stiefel, D. Coucouvanis, W. E. Newton, American Chemical Society, Washington, DC, **1993**, 144.

⁶² R. R. Eady, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 3013.

⁶³ E. Krahn, B. J. R. Weiss, M. Kröckel, J. Groppe, G. Henkel, S. P. Cramer, A. X. Trautwein, K. Schneider, A. Müller, *J. Biol. Inorg. Chem*, **2002**, 7, 37.

⁶⁴ J. Kim, D. C. Rees, *Science*, **1992**, 257, 1677.

⁶⁵ O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science*, **2002**, 297, 1696.

⁶⁶ B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1466.

⁶⁷ T. Lovell, T. Liu, D. A. Case, L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8377.

⁶⁸ I. Dance, *Chem. Comm.*, **2003**, 324.

zeigen, dass, wenn sich ein Stickstoffatom im Zentrum des M-Clusters befindet, dieses nicht während der Katalyse ausgetauscht wird.⁶⁹ Neueste Resultate dieser beiden Untersuchungsmethoden legen sogar nahe, dass das interstitielle Leichtatom kein Stickstoffatom ist.⁷⁰ Die sechs zentralen Eisenatome besitzen damit eine ungesättigte, tetraedrische S_3X -Koordinationsphäre wie man sie auch beispielsweise aus dem Eisen-Schwefel-Enzym Aconitase kennt.⁷¹

Neben Stickstoff kann eine große Anzahl anderer kleiner Moleküle, meist mit Mehrfachbindung, durch die Nitrogenase reduziert werden. Beschrieben sind Reaktionen mit CN^- , N_2H_4 , CH_3NC , H_2N-CN und CH_3CN .⁶¹

Viele Untersuchungen wurden an diesem Enzym durchgeführt, um den Mechanismus der Reduktion und die Koordinationsstelle des Stickstoffs zu ermitteln.

In durch Mutagenese veränderten Formen der Nitrogenase, bei denen eine bestimmte Aminosäure ausgetauscht wurde, können auch größere Substrate an diesen Eisen-Molybdän-cofaktor (FeMoco) gelangen und dort reagieren.⁷² Die Reaktion von Propargylalkohol ($HC\equiv C-CH_2OH$) konnte genutzt werden, um den Mechanismus der Reduktion dieser Verbindung genauer zu analysieren. So wurden mittels ENDOR- und EPR-Messungen an eingefrorenen Übergangszuständen die Koordinationsstelle auf vier der koordinativ ungesättigten Eisenatome, gegenüberliegend zur ausgetauschten Aminosäure, eingegrenzt.⁷³ Die Vermutung liegt nahe, dass die Reduktion des Stickstoffs analog abläuft.⁷⁴

Lange Zeit galt das Molybdän als essentiell für die Nitrogenase und wurde daher auch als Bindungsstelle des Stickstoffs im FeMoco angenommen. Inzwischen gibt es viele Untersuchungen, die auch diese Vermutung untermauern.^{75,76} Es gibt eine Vielzahl von Studien mit dem Ziel, die Bindungsstelle des Distickstoffs am FeMo-Cofaktor zu bestimmen, aber eine abschließende Aussage dazu ist bisher dennoch nicht möglich.^{77,78}

⁶⁹ H.-I. Lee, P. M. C. Benton, M. Laryukhin, R. Y. Igarashi, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5604.

⁷⁰ T.-C. Yang, N. K. Maeser, M. Laryukhin, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12804.

⁷¹ H. Beinert, M. C. Kennedy, C. D. Stout, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2335.

⁷² S. M. Mayer, W. G. Niehaus, D. R. Dean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 802.

⁷³ H.-I. Lee, R. Y. Igarashi, M. Laryukhin, P. E. Doan, P. C. Dos Santos, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9563.

⁷⁴ P. M. C. Benton, M. Laryukhin, S. M. Mayer, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Biochem.*, **2003**, 42, 9102.

⁷⁵ Z. Cui, A. J. Dunford, M. C. Durrant, R. A. Henderson, B. E. Smith, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6252.

⁷⁶ R. R. Schrock, *Chem. Comm.*, **2003**, 2389.

⁷⁷ R. Y. Igarashi, L. C. Seefeldt, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **2003**, 38, 351.

⁷⁸ L. C. Seefeldt, I. G. Dance, D. R. Dean, *Biochem.*, **2004**, 43, 1401.

Neben dem katalytisch aktiven Cofaktor befinden sich noch weitere prosthetische Gruppen in der Nitrogenase. Die wohl interessanteste ist ein Eisen-Schwefel-Komplex, der als P-Cluster bezeichnet wird (der Ausdruck P-Cluster entstand, da dieser Komplex als direkt an das Protein gebunden angesehen wurde⁷⁹). Er überträgt Elektronen auf den Cofaktor. Bemerkenswert ist die stark vom Oxidationszustand abhängige Struktur des P-Clusters.⁸⁰

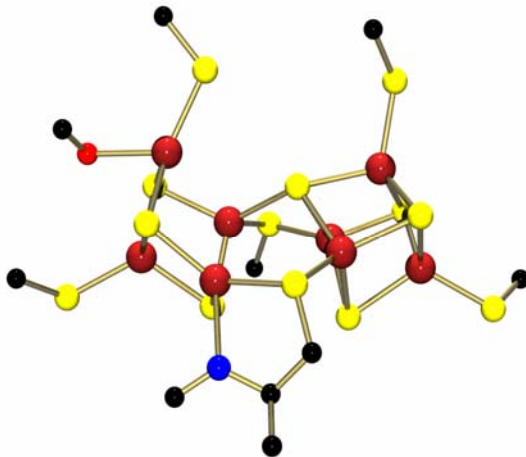


Abbildung 1.9: Struktur des P-Clusters im oxidierten Zustand.³⁶

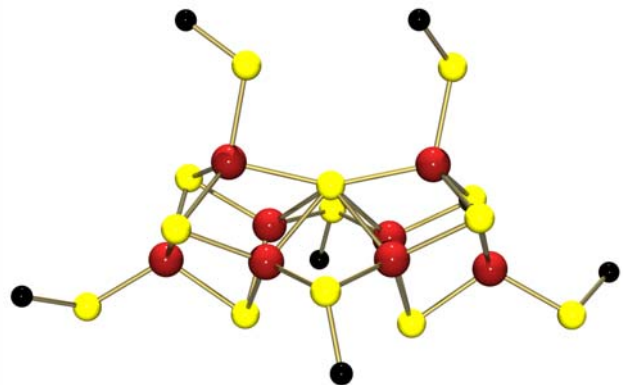


Abbildung 1.8: Struktur des P-Clusters im reduzierten Zustand.³⁶

In der reduzierten Form (**Abb. 1.8**) sind zwei Eisen-Schwefel-Kubane über ein μ_6 -Sulfid und zwei Cysteinatbrücken miteinander verknüpft, im oxidierten Zustand (**Abb. 1.9**) ist dieses Sulfid nur noch an vier Eisenionen gebunden, die frei gewordenen Koordinationsstellen am Eisen werden durch ein Amidstickstoff und einen Serin-Rest abgesättigt.⁸⁰

1.2.4 Modellkomplexe

Eisen-Schwefel-Proteine sind für praktisch alle Lebewesen unverzichtbar.²³ Modell-Komplexe, die deren aktive Zentren strukturell und/oder funktionell nachbilden, haben daher eine überaus große Bedeutung. Untersuchungen von Struktur und Reaktivität tragen zum Verständnis der Funktionsweise dieser wichtigen Proteine bei. Vor dem Hintergrund struktureller und funktioneller Modelle soll hier auf die Hypothese vom entatischen Zustand der Enzyme eingegangen werden. Leichter gelingt im Allgemeinen die Synthese strukturell

⁷⁹ R. Zimmermann, E. Münck, W. J. Brill, V. K. Shah, M. T. Henzl, J. Rawling, W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta*, **1978**, 537, 185.

⁸⁰ S. M. Mayer, D. M. Lawson, C. A. Gormal, S. M. Roe, B. E. Smith, *J. Mol. Biol.*, **1999**, 292, 871.

ähnlicher Verbindungen, eine katalytische Aktivität ist dagegen selten. Dies erscheint in Anbetracht der Hypothese vom entatischen Zustand der Enzyme auch plausibel.

Sie besagt, dass im aktiven Zustand keine energiearme, entspannte Koordinationsgeometrie eines an der Katalyse beteiligten Metallzentrums vorliegt, sondern ihm vielmehr eine gespannte, energiereiche Konformation durch das umgebende Proteingerüst oder einem koordinierenden Teil einer prosthetischen Gruppe aufgezwungen wird. So wird gewährleistet, dass eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum existiert, durch die das Substrat fixiert und aktiviert werden kann. Desweiteren haben noch andere Faktoren Einfluss. Das Enzym fungiert auch als Medium für das Substrat und kann dort eine protische oder aprotische Umgebung mit geeigneter Polarität bereitstellen. Bezogen auf Elektronen-Transferproteine folgt daraus, dass die Koordination des Metallzentrums einer Position zwischen der idealen Koordination jeweils beider Oxidationszustände nahe kommt.⁸¹

Modellkomplexe für Rubredoxine

Eisen-Thiolat-Komplexe sind meist tetraedrisch aufgebaut, die Eisenionen liegen im high-spin-Zustand vor. Einkernige Vertreter dieser Komplexe dienen als Modellkomplexe für die aktiven Zentren der Rubredoxine und können wie diese reversibel zum Fe(II)-Komplex reduziert bzw. zum Fe(III)-Komplex oxidiert werden. Die erste Modellverbindung ist der von *R. H. Holm* dargestellte Komplex $[\text{Fe}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{z-}$ (mit $z = 1$ oder 2) (**Abb. 1.10**).^{82,83}

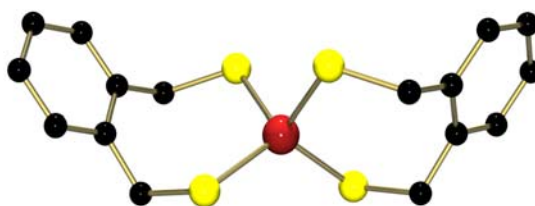


Abbildung 1.10: Das Anion $[\text{Fe}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{2-}$.

Modellkomplexe für [2Fe-2S]-Ferredoxine

Der erste Komplex mit Modellcharakter für die 2Fe-2S-Ferredoxine war ein zweikerniger Fe(III)-Komplex (**Abb. 1.11**), der verbrückende Sulfidionen und zwei terminal koordinierende *o*-Xylol- α, α' -dithiolate enthält $[\text{Fe}_2\text{S}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{2-}$. Da dieser Komplex ausschließlich Fe^{3+} -Ionen beinhaltet,

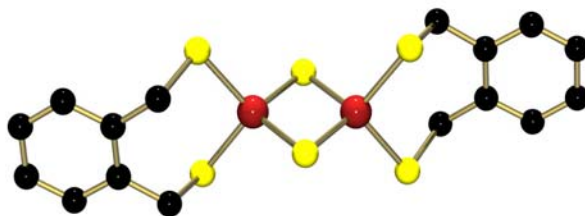


Abbildung 1.11: Das Anion $[\text{Fe}_2\text{S}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{2-}$.

⁸¹ B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1968**, 59, 498.

⁸² R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1975**, 72, 2868.

⁸³ R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 84.

handelt es sich um einen Modellkomplex für die oxidierte Form eines 2Fe-2S-Ferredoxins.⁸⁴ Es sind einige ähnliche Komplexe bekannt, die monofunktionelle Thiolate enthalten. In neueren Modellkomplexen kommt es, wie auch in den Ferredoxinen selbst, zu N-H...S-Wechselwirkungen.⁸⁵ Ihnen allen ist gemein, dass die Eisenionen hier ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. Modellkomplexe, die dem reduzierten Zustand der [2Fe-2S]-Ferredoxine entsprechen, konnten bisher nicht isoliert werden. Es gelang aber ihr Nachweis in Lösung.⁸⁶

Modellkomplexe für [4Fe-4S]-Ferredoxine

Im Arbeitskreis von R. H. Holm konnte 1972 mit dem Anion $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{2-}$ der erste Eisen-Schwefel-Komplex synthetisiert werden, der Modellcharakter für das aktive Zentrum der [4Fe-4S]-Ferredoxine besitzt (Abb. 1.12).^{87,88} Danach wurde eine Vielzahl weiterer Fe/S-Heterokubane mit der allgemeinen Formel $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{z-}$ mit $z = 1, 2, 3$ dargestellt.^{89,90,91,92}

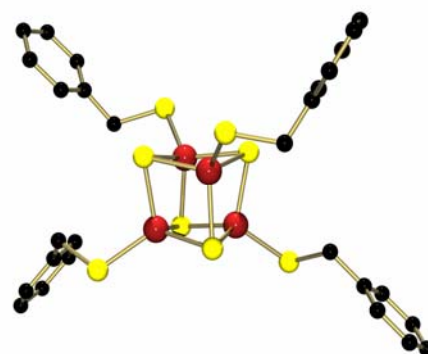


Abbildung 1.12: Das Anion $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{2-}$.

In dieser Gruppe von Komplexen durchdringen sich zwei Tetraeder, einer aus Sulfid-, der andere aus Eisenionen, zu einer würfelartigen Struktur. Durch je einen terminalen Thiolatliganden wird die tetraedrische Koordination der Eisenionen erreicht.

Die hohe thermodynamische Stabilität dieser Struktur ist ein wesentlicher Grund dafür, dass bisher keine strukturellen Analoga für den reduzierten Zustand der kleineren [2Fe-2S]-Ferredoxine isoliert werden konnten (s. o.). Da sie im Mittel die gleiche Oxidationsstufe haben, erfolgt unter Freisetzung von Thiolat eine irreversible Reaktion der $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{3-}$ -Komplexe zu $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ -Heterokubanen.

⁸⁴ J. J. Mayerle, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1973**, 70, 2429.

⁸⁵ N. Ueyama, Y. Yamada, T. Okamura, S. Kimura, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6473.

⁸⁶ P. K. Mascharak, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6110.

⁸⁷ T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1972**, 69, 2437.

⁸⁸ B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3523.

⁸⁹ K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2984.

⁹⁰ K. S. Hagen, J. G. Reynolds, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4054.

⁹¹ T. O'Sullivan, M. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4096.

⁹² M. A. Walters, C. L. Roche, A. L. Rheingold, S. W. Kassel, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3777.

Die Redoxpotentiale und die Reaktionsgeschwindigkeiten der Modellkomplexe unterscheiden sich jedoch noch merklich von denen der Proteine. Unterschiede in den Potentialen sind im Wesentlichen auf Lösemiteleinflüsse bei den Messungen zurückzuführen.⁹³ Während das Potential der Modellkomplexe in aprotischen Lösemitteln bestimmt wird, werden die Redoxpotentiale der Proteine in Wasser gemessen. Starke Geometrieänderungen der Modellkomplexe verursachen unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Übertragung der Elektronen.¹⁶

Modellkomplexe für [4Fe-3S]-Ferredoxine

Unter Einsatz eines speziell konstruierten tripodalen Thiolat-Liganden gelang es der Arbeitsgruppe um R. H. Holm, mit $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{3-}$ ($\text{LS}_3 = 1,3,5\text{-tris}((4,6\text{-dimethyl-3-mercaptophenyl})\text{thio})2,4,6\text{-tris}(p\text{-tolylthio})\text{benzene}^{3-}$) einen Modellkomplex für die reduzierte Form der [3Fe-4S]-Ferredoxine darzustellen (Abb. 1.13).⁹⁴

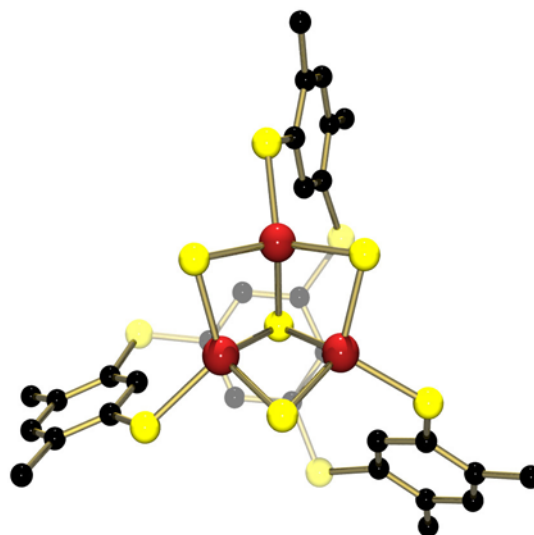


Abbildung 1.13: Das Anion $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{3-}$ (drei $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -Gruppen wurden weggelassen).

Cyclovoltammetrische und spektroskopische Untersuchungen konnten zeigen, dass diese Verbindung dem in der Natur vorliegenden aktiven Zentrum deutlich näher kommt als früher hergestellte Modellkomplexe.^{95,96}

Modellkomplexe für den P-Cluster und den M-Cluster der Nitrogenase

Das charakteristischste Merkmal des P-Clusters im reduzierten Zustand und des M-Clusters ist ein im Zentrum befindliches, von sechs Eisenionen koordiniertes Anion. Im ersten Fall gehören die sechs Eisenionen zu zwei verbrückten Eisen-Schwefel-Heterokubanen, das Anion ist ein Sulfidion. Beim M-Cluster ist die Identität des im Zentrum befindlichen Anions noch nicht zweifelsfrei geklärt. Viele Indizien deuten daraufhin, dass es sich um ein Nitridion handelt, aber auch ein Oxid- oder Carbidion ist nicht ganz auszuschließen.^{65,66,67,68} Drei der sechs Eisenionen gehören in diesem Fall ebenfalls zu einem Eisen-Schwefel-Heterokuban, die anderen drei sind Bestandteil eines MoFe_3 -Schwefel-Kubans.

⁹³ P. Venkateswara Rao, R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 527.

⁹⁴ J. Zhou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11353.

⁹⁵ G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 1033.

⁹⁶ K. S. Hagen, G. Christou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 309.

Es gibt bisher nur eine sehr überschaubare Gruppe von Komplexen mit Modellcharakter für den P-Cluster. Die ersten Verbindungen, die hierzu gezählt werden, sind $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{Ph})_2]^{4-}$, $[(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2\text{Na}_2]^{6-}$ und $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{S}^t\text{Bu})_2]^{4-}$.^{97,98,99} Das wohl beste Modell für den P-Cluster ist zurzeit der Komplex $[(\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}-\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}\text{Fe}_4\text{S}_3)_2(\mu_6\text{-S})\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**Abb. 1.14**).¹⁵ Weitere Modellkomplexe, die ebenfalls ein μ_6 -Sulfid beinhalten, sind $[(\text{Tp})_2\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SH})_2]^{3-}$ (Tp = Tris(pyrazolyl)hydroborat) (M = Mo, V) und $[\text{Ni}_8(\mu_6\text{-S})(\text{S}^t\text{Bu})_8]^-$.^{100,101,102}

Komplexe, die als Modell des M-Clusters der Nitrogenase betrachtet werden können, sind relativ zahlreich. Sie werden hier in strukturelle und funktionelle Modellkomplexe unterteilt diskutiert. Die Anforderungen an Verbindungen, welche die Struktur der Nitrogenase nachbilden, haben sich durch die neuen Ergebnissen der Strukturanalyse der Nitrogenase durch Röntgendiffraktometrie deutlich verändert.^{65,103}

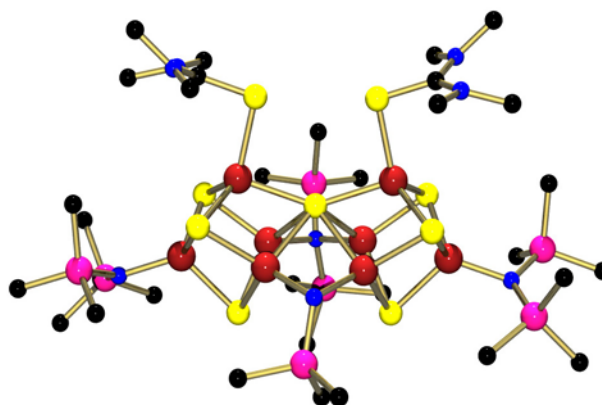


Abbildung 1.14: Der Komplex $[(\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}\text{Fe}_4\text{S}_3)_2(\mu_6\text{-S})]$ (eine SiMe_3 -Gruppe wurde weggelassen).

Bisher synthetisierte Komplexe mit Modellcharakter haben sich bis dahin am „leeren“ M-Cluster (FeMoco) orientiert. Als erstes entstanden $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8$ -Cluster, die zum Teil auch in reduzierten Oxidationszuständen vorliegen, wie zum Beispiel $[(\text{Cl}_4\text{cat})_2(\text{PEt}_3)_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_4]^{4-}$ (Cl_4cat = Tetrachlorocatechol), in welchem Eisen-Eisen-Bindungen vorhanden sind.¹⁰⁴ Eisen-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Thiolaten stellten ein gutes strukturelles Modell für einen Ausschnitt des FeMocos' dar, für die als nur dreifach koordiniert angenommen Eisenatome.^{105,106} Durch die Entdeckung des interstitiellen Leichtatoms im Zentrum des FeMocos' ist nun deutlich, dass nicht Komplexe mit FeS_3 -, sondern FeS_3X -Koordinationspolyedern (X = N, C, oder O), wie zum Beispiel in

⁹⁷ G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 201.

⁹⁸ H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1816.

⁹⁹ G. Christou, M. Sabat, J. A. Ibers, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3518.

¹⁰⁰ Y. Zhang, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3910.

¹⁰¹ J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4624.

¹⁰² T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 61.

¹⁰³ S. C. Lee, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, 3595.

¹⁰⁴ F. Osterloh, C. Achim, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 224.

¹⁰⁵ F. M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1815.

¹⁰⁶ Y. Sanakis, P. P. Power, A. Stubna, E. Münck, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2690.

$[\text{Fe}_2\{\text{SC}_6\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ¹⁰⁷ und $[\text{Fe}_2\{\text{SC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Ph}_3\}_4(\text{NH}_3)_2]$ als Modellkomplexe der Nitrogenase relevant sind. Dass derartige Komplexe auch in der Lage sind, einen weiteren Stickstoff-Liganden anzulagern, zeigt sich eindrucksvoll in dem Komplex $[\text{Fe}_2\{\text{SC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Ph}_3\}_4(\text{MeCN})_2(\text{NH}_3)_2]$.¹⁰⁸

Die einzigen höherkernigen Eisen-Komplexe, in denen ein Stickstoffatom in der Mitte eines Clusters vorliegt und damit dem im Cofaktor gefundenen interstitiellen Leichtatom Rechnung tragen, sind schwefelfreie Eisen-Carbonyl-Komplexe.^{109,110} Es sind aber bisher keine Komplexe bekannt, die die wesentlichen strukturellen Motive des FeMocos' in sich vereinen.

Funktionelle Modellkomplexe lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen, welche die für die katalytische Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak wichtigen Schritte berücksichtigen. Der erste Schritt besteht in der Koordination des Stickstoffs an ein Metallzentrum. Lange Zeit waren keine Komplexe bekannt, in denen ein Stickstoffmolekül an ein Metallatom koordiniert. Erstmals konnte dies am Ru-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ beobachtet werden.^{111,112} Inzwischen sind auch Vanadium-,^{113,114} Molybdän-¹¹⁵ und Eisen-N₂-Komplexe^{116,117,118,119} synthetisiert worden. Ein weiterer wichtiger Schritt in der katalytischen Ammoniakdarstellung ist die Stabilisierung energetisch ungünstiger Übergangszustände. Derartige Zwischenstufen können unter anderem in Komplexen mit Hydrazin- und Diazensubstituenten nachgebildet und untersucht werden. Es existieren bisher nur wenige Komplexe, die in der Lage sind, Hydrazin und Diazen in gebundener Form zu stabilisieren.^{120,121,122,123,124}

¹⁰⁷ R. Hauptmann, R. Kließ, J. Schneider und G. Henkel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1998**, 624, 1927.

¹⁰⁸ R. Kließ, *Dissertation*, Universität Duisburg, **2000**.

¹⁰⁹ R. D. Pergola, C. Bandini, F. Demartin, E. Diana, L. Garlaschelli, P. L. Stanghellini, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 747.

¹¹⁰ R. D. Pergola, L. Garlaschelli, M. Manassero, M. Sansoni, D. Strumolo, F. F. d. Biani, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2179.

¹¹¹ A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Comm.*, **1965**, 621.

¹¹² F. Bottomley, S. C. Nyburg, *Chem. Comm.*, **1966**, 897.

¹¹³ P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7417.

¹¹⁴ I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1187.

¹¹⁵ R. R. Schrock, R. M. Kolodziej, A. H. Liu, W. M. Davis, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4338.

¹¹⁶ J. M. Bellerby, M. J. Mays, P. L. Sears, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1232.

¹¹⁷ B. E. Wiesler, N. Lehnert, F. Tuczek, J. Neuhausen, W. Tremel, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 815.

¹¹⁸ J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9222.

¹¹⁹ T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10782.

¹²⁰ D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1272.

¹²¹ J. Vela, S. Stoian, C. J. Flaschenriem, E. Münck, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4522.

¹²² D. Sellmann, K. Engl, F. Heinemann, J. Sieler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1079.

¹²³ D. Sellmann, A. Hille, A. Rösler, F. W. Heinemann, M. Moll, G. Brehm, S. Scheider, M. Reiher, B. A. Hess, W. Bauer, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 819.

¹²⁴ P. Schollhammer, B. Didier, N. Le Grand, F. Y. Pétillon, J. Talarmin, K. W. Muir, S. J. Teat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 658.

Ebenfalls zur Gruppe der funktionellen Modellkomplexe gehören Verbindungen, die eine Reaktion mit Stickstoff oder einer isoelektronischen Verbindung zeigen. Hier seien der Vanadium-Komplex $[\text{V}(\text{Me}_3\text{SiN}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3\}_2(\mu\text{-N}))_2]$,¹²⁵ der Molybdän-Komplex $[\{\text{Mo}(\text{NRAr})_3\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$)¹²⁶ und die Verbindung $[\text{Fe}_2\{\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-SiMe}_3\text{-6-CO}\}_2(\text{CO})_6]$ ¹⁰⁸ genannt.

Das bisher wohl beste Modell, welches alle oben genannten Eigenschaften der funktionellen Modellkomplexe in sich vereinigt, ist der Komplex $[(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{Mo}]$ ($[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-} = [\{3,5\text{-(2,4,6-}^i\text{PrC}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}]^{3-}$), welcher Stickstoff anlagert (**Abb. 1.15**) und Schritt für Schritt durch aufeinander folgendes Reduzieren und Anlagern eines Protons eine Reaktion zu zwei Ammoniakmolekülen ermöglicht.^{127,128}

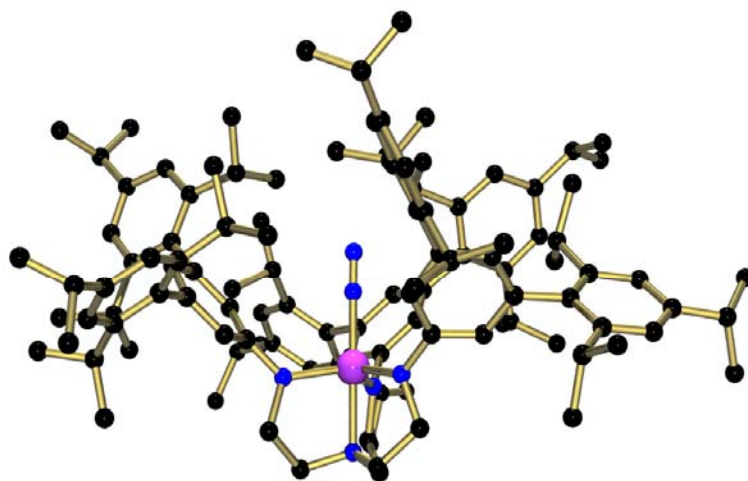


Abbildung 1.15: Der Komplex $[(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{Mo}(\text{N}_2)]$.

¹²⁵ G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10444.

¹²⁶ C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science*, **1995**, *268*, 861.

¹²⁷ D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **2003**, *301*, 76.

¹²⁸ D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1103.

2. Zielsetzung

An einigen in der Arbeitsgruppe von G. Henkel synthetisierten Übergangsmetall-Chalkogenolat-Komplexen zeigte sich, dass der organische Rest des Chalkogenolats durch den sterischen und den induktiven Effekt einen großen Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften des resultierenden Komplexes hat. Ferner wurden zahlreiche Komplexe mit Modellcharakter für aktive Zentren von Enzymen dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit, die auch eine Fortsetzung meiner in der Diplomarbeit begonnenen Forschung ist, sollte die Chemie der Eisen-^{tert}butanthiolate und -selenolate untersucht werden mit den Schwerpunkten bei der bioanorganischen Chemie und der Strukturchemie.

Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Ist es möglich, mit dem Liganden E^tBu ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) Eisenkomplexe als strukturelle und funktionelle Modellverbindungen für die aktiven Zentren der Rubredoxine, Ferredoxine und Nitrogenasen zu synthetisieren?
- Was sind die treibenden Kräfte bei der Entstehung des Komplexanions $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$, und wie kann diese Synthese optimiert werden? Ist die Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ ebenfalls möglich?
- Wovon ist die Entstehung des außergewöhnlich aufgebauten Komplexanions $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ abhängig? Liegt das Anion in dieser Form auch in Lösung vor?
- Welchen Einfluss hat das Gegenion für die Bildung dieser *inversen* Form und kann eine oder beide der bisher bekannten Konfigurationen (*anti* und *syn*) bei diesem Komplexanion beobachtet werden? Wenn ja, welche ist die energetisch günstigere? Ist eine derartige Synthese auf die Darstellung von Eisenverbindungen mit höheren Homologen des Schwefels übertragbar?

Zur Untersuchung der dargestellten Verbindungen wird der methodische Schwerpunkt auf die Einkristall-Röntgendiffraktometrie gelegt. Daher ist es erforderlich, dass die synthetisierten Verbindungen in Form von Einkristallen, die sich für diese Art der Untersuchung eignen, isoliert werden.

3. Experimentelles

3.1 Allgemeines zu den Arbeitsbedingungen

Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit der synthetisierten Verbindungen und zum Teil auch der Ausgangsverbindungen wurden alle Experimente in geschlossenen Glasapparaturen oder in Handschuhkästen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas dienten Stickstoff (*Messer-Griesheim* > 99.996 %) und Argon (*Messer-Griesheim* > 99.996 %). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert.

3.2 Ausgangsverbindungen

Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen wurden entweder in Form der handelsüblichen Produkte eingesetzt (in Klammern: *Hersteller*, Reinheitsangaben des Herstellers, gegebenenfalls zusätzliche Reinigungsschritte) oder für die durchgeführten Reaktionen dargestellt.

3.2.1 Lösungsmittel

Acetonitril (*Baker*, > 99 %, über CaH_2 gekocht und destilliert), N,N-Dimethylformamid (*Fluka*, > 99.5 %, über CaH_2 gekocht und destilliert), Diethylether (*techn.* über K/Na gekocht und destilliert), Diisopropylether (*Baker*, über K/Na gekocht und destilliert), Ethanol (*techn.*, über Mg gekocht und destilliert), Methanol (technisch, über Mg gekocht und destilliert), Pentan (*Merck*, über K/Na gekocht und destilliert), Pyridin (*Merck-Schuchardt*, > 99 %), Tetrahydrofuran (*Baker*, > 99 %, über K/Na gekocht und destilliert; *techn* zur Vortrocknung über Na gekocht und destilliert, zur Absolutierung über K/Na gekocht und destilliert).

3.2.2 Sonstige Chemikalien

Dibenzo-18-Krone-6 (*Merck-Schuchardt*, 98 %), Bromwasserstoffsäure (*Merck*, 48 %ige Lösung), n-Butyllithiumlösung (*Acros*, 2.5 M in Hexan), n-Butyllithiumlösung (*Acros*, 1.6 M in Hexan), Calciumchlorid (*Merck*, > 96 %), Calciumhydrid (*Merck*, > 95 %), *tert*-Butylchlorid (*Fluka*, ≥ 99 %), Eisen (*Merck*, > 99.5 %), Eisen(II)-chlorid (*Riedel-de Haën*, > 99 %), Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat (*Merck*, > 99 %), Eisen(III)-chlorid (*Riedel-de Haën*, > 99 %), 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (*Merck*, > 99 %), Kalium (*Merck-Schuchardt*, > 98 %), Magnesium (*Riedel-de Haën*, > 99.5 %), Magnesiumsulfat (*Apolda*, > 99 %), *tert*-Butanthiol

(Acros, 99 %; Merck-Schuchardt, > 98 %), Natrium (Fluka, > 99 %), Natriumtriethylborhydrid-Lösung (Aldrich, 1 M in THF), Schwefel (Merck, > 99 %), Schwefelsäure (Riedel-de Haën, 96-98 %), Selen (Aldrich, > 99.5 %), Tetraethylammoniumchlorid (Fluka, ≥ 98.0 %), Tetramethylammoniumchlorid (Fluka, ≥ 98.0 %), Tetraphenylphosphoniumchlorid (Fluka, ≥ 95.0 %), Thionylchlorid (Fluka, ≥ 99.0 %).

3.2.3 Darstellung von Ausgangsverbindungen nach Literaturvorschriften

Tetra(pyridin)eisen(II)-chlorid¹²⁹

Es werden 10 g (50 mmol) Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat in 25 ml Methanol gelöst und dieser Lösung eine Mischung aus 15 ml Methanol und 40 ml Pyridin zugetropft. Das Verhältnis der Lösungsmittel wird so gewählt, dass nach der Zugabe im Reaktionsgemisch eine Lösung vorliegt, die gleiche Volumenanteile an Methanol und Pyridin enthält. Aus der sich augenblicklich intensiv gelb färbenden Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber kristalliner Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und für einen kurzen Zeitraum im HV getrocknet.

Molmasse: 443.15 g/mol

Ausbeute: 21.16 g (95 % bezogen auf Eisen)

Bis(tetraalkylammonium)tetrachloroferrat(II) (Alkyl = Methyl, Ethyl)¹³⁰

Es werden 1.69 g (8.5 mmol) Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat in 8 ml Ethanol gelöst und eine Lösung von 3.41 g (18 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-monohydrat bzw. 1.97 g (18 mmol) Tetramethylammoniumchlorid in 8 ml Ethanol zugegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und sorgfältig im HV getrocknet.

Molmasse: 458.16 g/mol (Alkyl = Ethyl)

Ausbeute: 2.84 g (73 % bezogen auf Eisen, Lit.: 59 %)

Molmasse: 345.95 g/mol (Alkyl = Methyl)

Ausbeute: 2.10 g (71 % bezogen auf Eisen)

¹²⁹ G. L. Long, P. J. Clarke, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1394.

¹³⁰ N. S. Gill, F. B. Taylor, *Inorg. Synth.*, **1967**, 9, 136.

Eisen(II)-bromid¹³¹

Eisen(II)-bromid wird durch Umsetzung von elementarem Eisen mit Bromwasserstoffsäure ($w(\text{HBr}) = 48\%$) dargestellt, wobei Eisen im Überschuss eingesetzt wird. Nach einer Filtration wird die wässrige Eisen(II)-bromidlösung im Vakuum zur Trockne eingengt und das Eisen(II)-bromid im HV bei 200 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Molmasse: 215.65 g/mol

Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid¹³²

Es werden 14.756 g (0.092 mol) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 80 ml Diethylether vorgelegt und vorsichtig unter Eiskühlung mit 34 ml (0.092 mol) n-Butyllithiumlösung (2.7 M in Heptan) versetzt. Die resultierende Suspension wird in einen Tropftrichter überführt und bei 0 °C tropfenweise zu einer Suspension von 9.92 g (0.046 mol) Eisen(II)-bromid in 10 ml THF und 150 ml Et₂O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird ca. 12 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockne eingengt, bis erste Tröpfchen des grünen Produkts überdestillieren. Der Rückstand wird in 200 ml Pentan aufgenommen und das Lithiumbromid abfiltriert. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt destilliert in Form eines grünen Öls über.

Molmasse: 376.62 g/mol

T (0.5 mbar) = 95 °C, Ausbeute: 12.47 g (72 % bezogen auf Eisen, Lit.: 90 %)

Absolutierung von Eisen(III)-chlorid¹³³

Eine Vorlage von 250 g „wasserfreiem“ FeCl₃ wird mit soviel frisch destilliertem SOCl₂ versetzt, dass der Feststoff gerade mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Gemenge wird für 12 h zum Rückfluss erhitzt, überschüssiges SOCl₂ im HV abgezogen. Das FeCl₃ verbleibt als rieselfähiges, braun-schwarzes Pulver.

Kalium-^{tert}butanthiolat

Zu einer Lösung von 6.3 g (0.070 mol) ^{tert}Butanthiol in 100 ml Tetrahydrofuran werden ca. 3.24 g (0.083 mol) Kalium (ein Stück) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei

¹³¹ B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer Verlag **1986**.

¹³² R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1782.

¹³³ H. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1947**, 254, 37.

Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Kalium-^{tert}butanthiolat anschließend abfiltriert und überschüssiges Kalium entfernt. Das Produkt wird mit Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

Molmasse: 128.28 g/mol

Ausbeute: 8.92 g (99.5 % bezogen auf ^{tert}Butanthiol)

Natrium-^{tert}butanthiolat

Einer Lösung von 20 g (0.22 mol) ^{tert}Butanthiol in 250 ml Tetrahydrofuran werden ca. 7 g (0.30 mol) Natrium (ein Stück) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Natrium-^{tert}butanthiolat anschließend abfiltriert und überschüssiges Natrium entfernt. Das Produkt wird mit Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

Molmasse: 112.17 g/mol

Ausbeute: 17.72 g (71 % bezogen auf ^{tert}Butanthiol)

Bis-^{tert}butandiselenid¹³⁴

Zu einer Lösung von 46.3 g (0.50 mol) ^{tert}Butylchlorid in 300 ml Diethylether werden langsam 12.15 g (0.50 mol) Magnesium-Späne gegeben. Der resultierenden Suspension wird unter Rühren in einem Zeitraum von einer Stunde portionsweise 35.50 g (0.45 mol) Selen zugeführt, so dass ohne Wärmezufuhr ein leichter Rückfluss gewährleistet ist. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min gerührt, anschließend auf 0 °C gekühlt und vorsichtig mit 200 ml wässriger NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. 80 ml einer wässrigen KI₃-Lösung, hergestellt aus 2.4 g (15 mmol) I₂ und 16 g (96 mmol) KI, werden langsam zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige wiederholt mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit NH₄Cl-Lösung und destilliertem Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Destillation unter vermindertem Druck erbringt Bis-^{tert}butandiselenid als ein orangefarbenes Öl.

Molmasse: 272.15 g/mol

Ausbeute: 19.3 g (32 % bezogen auf Se, Lit: 45 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ=1.477 ppm (t., 18H, ³J = 5.4 Hz)

¹³⁴ E. Block, M. Birringer, W. Jiang, T. Nakahodo, H. J. Thompson, P. J. Toscano, H. Uzar, X. Zhang, Z. Zhu, *J. Agric. Food. Chem.*, **2001**, 49, 458.

Natrium-^{tert}butanselenolat

Bis-^{tert}butandiselenid wird in THF mit einem kleinen Überschuss Natrium-triethylborhydrid-Lösung (1 molar in THF) quantitativ zu Natrium-^{tert}butanselenolat reduziert, welches als heller cremefarbener Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt, filtriert, mit wenig Diethylether gewaschen und sorgfältig im HV getrocknet.

Molmasse: 159.06 g/mol

3.3 Synthese der Eisen-^{tert}Butanthiolat-Komplexe**3.3.1 Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (1)**

Es werden 1.5 mmol $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0.562 g) in 1 ml Methanol in einem Rollrandglas gelöst und langsam zu einer Lösung von 1 mmol FeCl_3 (0.162 g) in 0.5 ml Methanol gegeben. Die entstandene Suspension wird mit einer Pasteurpipette einer Lösung von 4.5 mmol NaS^tBu (0.505 g) in 2.5 ml Methanol zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbt. Reste werden mit wenig Methanol oder Acetonitril übergespült. Das Reaktionsgemisch wird wenige Minuten gerührt, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bildet sich das Produkt in Form schwarzer prismenförmiger Kristalle.

Ausbeute: 0.181 g (24 % bezogen auf Eisen)

Elementaranalyse:

gefunden: C 63.60 % H 7.75 %

berechnet: C 63.89 % H 7.51 %

3.3.2 Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]$ (2)

a) In 2 ml Dimethylformamid wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) gelöst und langsam einer Lösung von 3.5 mmol NaSe^tBu (0.55 g) in 1.5 ml Methanol zugetropft. 1.5 mmol NMe_4Cl (0.17 g) werden fest zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit Diethylether überschichtet ca. zwei Wochen im Gefrierschrank oder bei RT aufbewahrt. Das Produkt entsteht in Form rötlicher Kristalle.

Ausbeute: 0.27 g (36 % bezogen auf Eisen)

b) Es wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 2 ml Dimethylformamid gelöst und 1.5 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.17 g) werden fest zugegeben. Zur entstandenen Suspension wird langsam eine Lösung von 3.2 mmol NaSe^tBu (0.51 g) in 1.5 ml Methanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit Diethylether überschichtet ca. zwei Wochen im Gefrierschrank gelagert. **2** entsteht in Form rötlicher Kristalle.

Ausbeute: 0.29 g (39 % bezogen auf Eisen)

3.3.3 Darstellung von $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{X}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]\cdot\text{MeOH}$ ($\text{X} = \text{Cl}_{\frac{4}{5}}, \text{Br}_{\frac{1}{5}}$) **(3)**

Es werden 2 mmol $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ (0.84 g) zu einer Lösung von 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 2 ml Methanol gegeben. Die entstandene Suspension wird mit einer Pasteurpipette einer Lösung von 4 mmol KS^tBu (0.51 g) in 2.5 ml Methanol zugetropft. 2 mmol Benzo-18krone6 (0.53 g) werden zugegeben, das Reaktionsgemisch für ca. 5 min zum Sieden gebracht, filtriert und dann bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ für einige Wochen gelagert. Es bilden sich dunkelbraune Kristalle von $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{X}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]\cdot\text{MeOH}$ ($\text{X} = \text{Cl}_{\frac{4}{5}}, \text{Br}_{\frac{1}{5}}$).

Ausbeute: 0.07 g (8 % bezogen auf Eisen)

3.3.4 Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$ **(4)**

Es wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 1 ml Methanol in einem Rollrandglas gelöst und mit einer Pasteurpipette langsam zu einer Suspension von 3.5 mmol NaSe^tBu (0.55 g) und 2 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.22 g) in 1.5 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird ca. 10 min gerührt, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich dunkelrote Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$.

Ausbeute: 0.05 g (12 % bezogen auf Eisen)

3.3.5 Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ **(5)**

Es wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 1 ml Methanol in einem Rollrandglas gelöst und mit einer Pasteurpipette langsam zu einer Suspension von 4 mmol NaS^tBu (0.45 g) und 1 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.11 g) in 1.5 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min zum Sieden gebracht, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$.

Ausbeute: 0.05g (16 % bezogen auf Eisen)

$[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]\cdot\text{MeOH}$ (5·MeOH)

a) Es wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 1 ml Methanol in einem Rollrandglas gelöst und mit einer Pasteurpipette langsam zu einer Suspension von 4 mmol NaS^tBu (0.45 g) und 1 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.11 g) in 1.5 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird kurz gerührt, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]\cdot\text{MeOH}$.

Ausbeute: 0.06g (18 % bezogen auf Eisen)

b) In einem Rollrandglas wird 1 mmol $[\text{NMe}_4]_2[\text{FeCl}_4]$ (0.26 g) in 1 ml Methanol suspendiert und mit einer Pasteurpipette langsam zu einer Lösung von 5.5 mmol NaS^tBu (0.62 g) in 2 ml Methanol getropft. Der Ansatz wird kurz gerührt, anschließend wird 1 mmol FeCl_2 zugegeben und wieder kurz gerührt, danach filtriert und bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]\cdot\text{MeOH}$.

Ausbeute: 0.05g (15 % bezogen auf Eisen)

c) 3.5 mmol KS^tBu (0.448 g) werden in 1.5 ml Methanol gelöst und mit 2 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.22 g) versetzt ca. 5 min gerührt. Die entstandene Suspension wird langsam mit einer Lösung von 1 mmol FeCl_2 (0.13g) in 1 ml Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min zum Sieden gebracht, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]\cdot\text{MeOH}$.

Ausbeute: 0.05g (15 % bezogen auf Eisen)

3.3.6 Darstellung von

$[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$ (6·2MeOH)

a) Es wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 1 ml Methanol in einem Rollrandglas gelöst und langsam zu einer Lösung von 4 mmol KS^tBu (0.51 g) in 1.5 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird gerührt, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$.

Ausbeute: 0.05 g (11 % bezogen auf Eisen)

b) Es wird 1 mmol $[\text{NMe}_4]_2[\text{FeCl}_4]$ (0.35 g) in 1.5 ml Methanol suspendiert und mit einer Pasteurpipette langsam zu einer Lösung von 4 mmol KS^tBu (0.62 g) in 2 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird kurz gerührt, filtriert und anschließend bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$

gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$.

Ausbeute: 0.21 g (46 % bezogen auf Eisen)

3.3.7 Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (7)

Wegen der großen Empfindlichkeit des Reaktionssystems $\text{Fe}^{2+}/\text{S}^t\text{Bu}$ auch gegenüber kleinen Veränderungen kann hier keine allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{NR}_4]_2[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ -Komplexsalzen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) angegeben werden.

Es werden 2 mmol FeCl_2 (0.25 g) in 4 ml Dimethylformamid in einem Rollrandglas gelöst und zu einer Lösung von 7 mmol NaS^tBu (0.79 g) in 2.5 ml Methanol in einem Rundkolben getropft. Das Reaktionsgemisch wird ca. 20 min gerührt, anschließend werden 2 mmol $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ (0.32 g) zugegeben. Es wird noch für eine Stunde gerührt, dann filtriert und anschließend das Filtrat auf zwei Reagenzgläser aufgeteilt, mit Diethylether überschichtet und bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach ca. einer Woche bilden sich bernsteinfarbene Kristalle bestehend aus $[\text{NEt}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$.

Ausbeute: 0.35 g (39 % bezogen auf Eisen)

3.3.8 Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ ¹³⁵ (8)

a) Es werden 2 mmol FeCl_2 (0.25 g) in 4 ml Dimethylformamid gelöst, 1.5 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.16 g) zugegeben und zu der entstandenen Suspension langsam eine Lösung von 7 mmol KS^tBu (0.90 g) in 2.5 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, filtriert und in das Filtrat wird im Anschluss Diethylether über die Gasphase eindiffundiert. Nach einigen Tagen bilden sich bernsteinfarbene Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$.

Ausbeute: 0.34 g (43 % bezogen auf Eisen)

b) Es werden 2 mmol $[\text{NMe}_4]_2[\text{FeCl}_4]$ (0.69 g) in 5 ml Dimethylformamid suspendiert und langsam eine Lösung von 8 mmol NaS^tBu (0.90 g) in 2.5 ml Methanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, filtriert und anschließend in das Filtrat

¹³⁵ B. Hammann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg, 2000.

Diethylether eindiffundiert. Nach einer Woche bilden sich bernsteinfarbene Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$.

Ausbeute: 0.40 g (50 % bezogen auf Eisen)

3.3.9 Darstellung von $[\text{NMe}_4]_4 \text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**9**)

a) Es wird 1 mmol FeCl_2 (0.13 g) in 2 ml Dimethylformamid gelöst und die entstandene Lösung langsam zu einer Lösung von 3.5 mmol NaS^tBu (0.40 g) in 1.5 ml Methanol getropft, dann werden 1.5 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.17 g) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird kurz gerührt, filtriert und anschließend im Reagenzglas mit Diethylether überschichtet und bei ca. -26°C gelagert. Nach einigen Tagen bilden sich bernsteinfarbene Kristalle bestehend aus **9**.

Ausbeute: 0.18 g (45 % bezogen auf Eisen)

b1) Es werden Kristalle von $[\text{NMe}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ in Dimethylformamid/Methanol (m/m~1.5:1.0) gelöst und mit Diethyl- oder Diisopropylether überschichtet. Nach einigen Tagen bildet sich das Produkt in Form bernsteinfarbener Kristalle.

b2) Es werden 2 mmol FeCl_2 (0.25 g) in 3 ml Dimethylformamid gelöst, 3 mmol $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (0.33 g) zugegeben und zu der entstandenen Suspension langsam eine Lösung von 7 mmol KS^tBu (0.90 g) in 2 ml Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt, filtriert und anschließend über die Gasphase Diethylether eindiffundiert (Synthese von **8**). Nach einer Woche wird die überstehende Lösung abgegossen und die entstandenen Kristalle in einem Gemisch aus 2.5 ml DMF und 1.5 ml MeOH gelöst. Aus dieser Lösung wachsen mit Hilfe der Dampfdruckausgleichsmethode in Gegenwart von Diethylether bernsteinfarbene Kristalle bestehend aus **9**.

Ausbeute: 0.26 g (33 % bezogen auf Eisen)

3.3.10 Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2 \text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**10**)

Es werden 2.5 mmol FePy_4Cl_2 (1.11 g) in 11 ml Dimethylformamid suspendiert und langsam eine Lösung von 13 mmol gealtertem NaS^tBu (1.45 g) in 10 ml Methanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt, filtriert und anschließend ein Teil der Lösung im Reagenzglas mit Diisopropylether überschichtet. Nach ca. sechs Monaten bilden sich bernsteinfarbene Kristalle bestehend aus $[\text{NMe}_4]_2 \text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$.

Ausbeute: 0.05g (10 % bezogen auf Eisen)

3.3.11 Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (11)

Es werden 2 mmol $[\text{NEt}_4]_2[\text{FeCl}_4]$ (0.87 g) in 5 ml Dimethylformamid suspendiert und langsam eine Lösung von 10 mmol NaS^tBu (1.09 g) in 3 ml Methanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, filtriert und anschließend Diisopropylether eindiffundiert. Nach ein bis zwei Wochen bilden sich rote Kristalle bestehend aus $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$.

Ausbeute: 53 % (bezogen auf Eisen)

3.3.12 Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6] \cdot 4\text{MeCN}$ (12·4MeCN)

In 4 ml Acetonitril werden 0.2 mmol $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (0.198 g) vorgelegt, 0.1 mmol $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4]$ (0.090 g) und 0.1 mmol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HBr}$ (ca. 0.011 g) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird filtriert (schwarzer Rückstand) und das Filtrat anschließend erst 2 Wochen bei 4 °C, dann einige Wochen bei -26 °C gelagert. Es bildet sich die Titelverbindung in Form roter Kristalle.

3.4 Untersuchungsmethoden

3.4.1 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von Verbindungen, deren Strukturen in dieser Arbeit diskutiert werden, wurden in Perfluoropolyether auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und in einem Strom von kaltem Stickstoff auf ca. 120 °K gekühlt. Die Datensammlung wurde auf einem Röntgendiffraktometer des Typs Bruker AXS SMART APEX durchgeführt. Gemessene Intensitäten wurden nach einer empirischen Absorptionskorrektur (multi-scan, SADABS) durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturamplituden reduziert. Anschließend wurde unter Beachtung der systematischen Auslöschungen die Raumgruppe ermittelt.¹³⁶ Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung direkter Methoden. Es wurde die Software SMART 5.62, SAINT 6.02, SADABS 2.03, SHELXTL 6.10 (Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA) verwendete. Erhaltene Startmodelle konnten durch wiederholte Verfeinerungszyklen und Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden. Dabei wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die

¹³⁶ T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Band A, D. Riedel Publishing Company, New York 1983.

Funktion $R = \sum w(F_o^2 - F_c^2)$ minimiert. Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Atomformfaktoren für freie Neutralatome (Fe, Mn, Se, S, O, P, N, Si, C) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion wurden einem einschlägigen Tabellenwerk entnommen.¹³⁷ Als Maß für die Güte der Anpassung des Strukturmodells an die Messwerte dienten die Residualwerte, welche folgendermaßen definiert sind:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad <3.1>$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad <3.2>$$

3.4.2 Elementaranalysen

Die quantitative C- und H-Bestimmung erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

Aufgrund der großen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Eisen(II)-haltigen Komplexverbindungen konnten von diesen Verbindungen keine exakten Elementaranalysen erhalten werden.

3.4.3 Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektren wurden auf einem Gerät der Firma *Perkin-Elmer* (UV-VIS Spektrometer Lambda 45) aufgenommen. Alle Messungen erfolgten in gasdicht verschlossenen Quarzglas-Küvetten gegen reines Lösungsmittel als Referenz.

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes ($E = \varepsilon \cdot c \cdot d$) wurde der molare Extinktionskoeffizient ε aus der gemessenen Extinktion E , der Konzentration der Lösung c und der Schichtdicke der Küvette d berechnet.

3.4.4 NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden in geeigneten deuterierten Lösungsmitteln gelöst und an einem Bruker Avance Fouriertransform-Spektrometer (500 MHz für ^1H und 125 MHz für ^{13}C) vermessen.

¹³⁷ J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band 4, Kynoch Press, Birmingham 1974.

Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu TMS in ppm angegeben. Wenn nicht anders angegeben erfolgte die Messung bei 297 K.

3.4.5 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurden am Max-Planck Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr mit einem Spektrometer im Betriebs-Modus der konstanten Beschleunigung aufgenommen. Als Quelle diente $^{57}\text{Co/Rh}$. Die Temperatur der Probe wurde auf 80 K geregelt. Die Messung erfolgte an Feststoffen und eingefrorenen Lösungen mit natürlichem ^{57}Fe -Gehalt. Als Probensubstanz wurden am Mikroskop Kristalle der entsprechenden Verbindung ausgewählt.

3.4.6 Cyclovoltammetrie

Die CV-Messungen wurden im Messzellenstand Metrohm E 505 mit 15 ml Lösungsmittelvolumen durchgeführt. Als Potentiostat fand das Modell VersaStat der Firma EG & G in Verbindung mit dem PC-Programm Electrochemical Analysis Software 3.0 Model 250 der gleichen Firma Verwendung. Die Dreielektrodenanordnung wurde durch eine Graphitelektrode als Arbeitselektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung in absolutem Ethanol als Referenzelektrode verwirklicht. Alle Lösungen wurden in einer Inertgasbox abgefüllt. Als Leitelektrolyt wurden Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, $c = 0.1$ mol/L; electrochemical grade Firma Fluka) zum verwendeten Dichlormethan gegeben. Die formalen Redoxpotentiale E ergaben sich aus $E = (E_{\text{p,ox}} + E_{\text{p,red}})/2$ und wurden anhand des Bezugssystems E (Ferrocenium/Ferrocen) = 400 mV vs. NHE auf das Potential vs. NHE umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.^{138,139}

3.4.7 DFT-Rechnungen

Alle DFT-Rechnungen zur Geometrieoptimierung wurde mit dem Programm Gaussian 03¹⁴⁰ durchgeführt, wobei die betreffenden Strukturen unter Verwendung des BP-

¹³⁸ R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 706.

¹³⁹ R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1966**, 38, 1406.

¹⁴⁰ Gaussian 03, Revision B.01. 2003. Pittsburgh PA, Gaussian, Inc.

Funktionalen^{141,142,143} geometrioptimiert wurden. Als Basissätze dienten TZVP für Eisen und Schwefel sowie SV(P) für alle weiteren Elemente.^{144,145} Weiterhin diente der „ZORA“ skalar-relativistische Ansatz („Zeroth Orders Regular Approximation“) zur Ein-Zentrums-Näherung (one center approximation). Die Daten von Röntgenstrukturanalysen wurden als Startpunkte für die Geometrioptimierung genutzt. Die DFT-Rechnungen bezogen sich nur auf die betreffenden Komplexanionen; Gegenionen oder andere Einflüsse wurden nicht berücksichtigt.

¹⁴¹ A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.

¹⁴² J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.

¹⁴³ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.

¹⁴⁴ A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 5829.

¹⁴⁵ A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 2571.

4. Ergebnisse

4.1 Allgemeine Betrachtung des Reaktionssystems

Die Chemie der Metall-Chalkogenkomplexe erfuhr in den letzten Jahrzehnten als Teil der Bioanorganik, der Clusterchemie und der Materialforschung einen beträchtlichen Wissenszuwachs.^{9,10,11,146,147} Im Zuge der Arbeiten auf diesen drei Gebieten wurde auch die Chemie der Eisen-Thiolatkomplexe Objekt zahlreicher Untersuchungen. Um einen kleinen Einblick in diese Chemie zu geben, werden hier Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Eisensalzen mit *tert*-Butanthiolat und auch einige Präparate „benachbarter“ Metalle und anderer monofunktioneller Alkan-Chalkogenolate vorgestellt.

Sie werden hier geordnet nach dem organischen Rest des Chalkogenolats aufgeführt. In den meisten der nachfolgend genannten Komplexe ist das Metall tetraedrisch durch den Chalkogenrest koordiniert. Eine Ausnahme bilden die Nickel-Komplexe, in denen eine quadratisch-planare Umgebung bevorzugt wird.

Die einkernigen Komplexe $[\text{Fe}(\text{SEt})_4]^{2-}$ ¹⁴⁸ und $[\text{Fe}(\text{SEt})_4]^-$ ¹⁴⁹ sind synthetisiert und strukturell charakterisiert worden, ebenso wie eine Vielzahl kantenverknüpfter, zweikerniger $[\text{M}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ -Komplexe (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd)^{150,151} und zwei Vertreter des Typs $[\text{M}_4(\text{SEt})_{10}]^{2-}$ (M = Fe, Co)¹⁵⁰ (eckenverknüpft, Adamantanstruktur). Mit dem organischen Rest *iso*-Propyl sind neben $[\text{M}_2(\text{E}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ (M = Mn, Fe, Zn; E = Se, S)^{152,153,154} auch die flächenverknüpften $[\text{Co}_2(\text{E}^i\text{Pr})_5]^-$ -Anionen (E = Se, S)^{155,156} und der zyklische Neutralkomplex $[\text{Ni}_4(\text{S}^i\text{Pr})_8]^{100}$ bekannt. Zu den bisher charakterisierten *tert*-Butanthiolatkomplexen gehören $[\text{M}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (M = Fe, Co)^{12,156}, $[\text{Na}_2\text{M}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$ (M = Fe, Ni)^{157,158} die polymeren Verbindungen $[\text{Hg}(\text{S}^t\text{Bu})_2]_n$ ¹⁵⁹ und $[\text{Sn}(\text{S}^t\text{Bu})_2]_n$ ¹⁶⁰ sowie die sulfidhaltigen Komplexanionen $[\text{Mn}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ ¹⁶¹, $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ ¹⁶², $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_8]^-$ ¹⁶³ und $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_9]^-$ ¹⁰²

¹⁴⁶ M. Lazell, P. O'Brien, D. J. Otway, J.-H. Park, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4479.

¹⁴⁷ S. Schulz, E. G. Gillan, J. L. Ross, L. M. Rogers, R. D. Rogers A. R. Barron, *Organometallics*, **1996**, 15, 4880.

¹⁴⁸ K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3905.

¹⁴⁹ S. A. Koch, L. E. Maelia, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5944.

¹⁵⁰ K. S. Hagen and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 418.

¹⁵¹ A. D. Watson, C. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2820.

¹⁵² H.-O. Stephan, G. Henkel, *Polyhedron*, **1996**, 15, 501.

¹⁵³ R. Hauptmann, J. Lackmann, C. Chen und G. Henkel, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 1084.

¹⁵⁴ J. Lackmann, *Dissertation*, Universität Duisburg, **2003**.

¹⁵⁵ S. Weißgräber, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1368.

¹⁵⁶ S. Weißgräber, *Dissertation*, **1994**, Duisburg

¹⁵⁷ A. Müller, *Dissertation*, Universität Duisburg, **1997**.

¹⁵⁸ A. Müller, G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50, 1464.

¹⁵⁹ N. R. Kunchur, *Nature*, **1964**, 204, 468.

¹⁶⁰ M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. für Naturforsch. Teil B*, **1989**, 44, 1067.

¹⁶¹ J. Schröder, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg, **1995**.

¹⁶² A. Müller, G. Henkel, *Chem. Comm.*, **1996**, 1005.

¹⁶³ M. Özer, G. Henkel, Publikation in Vorbereitung.

Die drei zuletzt aufgeführten Nickelcluster stellen einen Sonderfall dar: bei ihnen liegen die Nickelatome in einem reduzierten Zustand vor und es werden Metall-Metall-Bindungen beobachtet. Der $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_9]^-$ -Cluster verfügt über ein sechsfach koordinierendes Sulfidion und kann bezüglich dieses Merkmals als strukturelles Modell des P-Clusters gesehen werden. In der Reihe Ethyl, *iso*Propyl, *tert*Butyl steigt die Nucleophilie der Thiolate an, dies zeigt sich in einer parallel dazu sinkenden Acidität der entsprechenden Thiole.¹⁶⁴

Damit zusammenhängend wird ein deutlicher Einfluss des organischen Restes auf koordinierenden Eigenschaften des Thiolats beobachtet. Darüber hinaus äußert sich der Anstieg der Nucleophilie in der Tendenz, bevorzugt verbrückende Positionen einzunehmen.

¹⁶⁴ M. R. Crampton in S. Patai (Hrsg.) *The Chemistry of the Thiol Group*, J. Wiley, London 1974, Vol. 1, S. 379.

4.2 Einkernige Komplexe

4.2.1 $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (1)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca . Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{PPh}_4]^+$ -Kationen und $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 19.169(1)$, $b = 17.957(1)$ und $c = 23.915(1)$ Å bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0422$ und $wR2 = 0.0688$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.1 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.2.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Das Eisen ist verzerrt tetraedrisch von den koordinierenden Schwefelatomen umgeben (**Abb. 4.1**). Der Winkel $\text{S}(1)\text{-Fe-S}(3)$ ist mit 98.89° im Vergleich zum Tetraederwinkel relativ klein. Entlang der Achse, an der sich die Flächen $\text{S}(1)\text{-Fe-S}(2)$ und $\text{S}(3)\text{-Fe-S}(4)$ schneiden, ist der FeS_4 -Tetraeder gestaucht. Der Mittelwert der Eisen-Schwefel-Abstände beträgt 2.280 Å.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Anion $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ (**1a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe-S(1)	2.287(1)	S(1)-Fe-S(2)	115.08(4)
Fe-S(2)	2.270(1)	S(1)-Fe-S(3)	98.89(4)
Fe-S(3)	2.284(1)	S(1)-Fe-S(4)	105.74(4)
Fe-S(4)	2.278(1)	S(2)-Fe-S(3)	109.82(4)
		S(2)-Fe-S(4)	112.74(4)
		S(3)-Fe-S(4)	113.84(4)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.280</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>109.35</u>

M. Millar und *S. A. Koch* geben an, dieses Komplexanion synthetisiert zu haben, es gelang aber nicht das entsprechende Salz als Feststoff zu isolieren.¹⁶⁵ Der von Ihnen in Lösung erhaltene Komplex wurde lediglich mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (siehe nachfolgende Diskussion: UV/Vis-Spektroskopie).

¹⁶⁵ L. E. Maelia, M. Millar, S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4594.

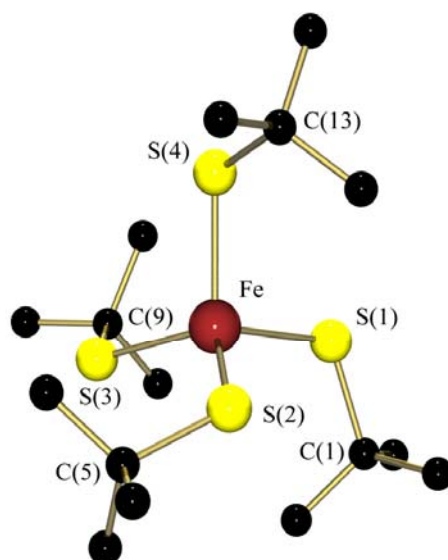
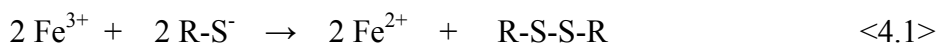


Abbildung 4.1: Das Anion $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ (**1a**).

Ein Vergleich der bei **1a** ermittelten Abstände und Winkel mit dem eines Rubredoxins zeigt erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten. Der mittlere Eisen-Schwefel-Abstand des Rubredoxins aus *Pyrococcus furiosus* beträgt 2.29 Å, die Werte der Winkel liegen zwischen 102.2 und 115.1°,³⁹ in **1a** befinden sich die entsprechenden Werte bei 2.280 Å bzw. zwischen 98.89° und 115.08°.

Im Allgemeinen gelten $[\text{Fe}(\text{SR})_4]^-$ -Komplexe mit einzähnigen Thiolatliganden als metastabil gegenüber dem Zerfall in Disulfide und Eisen(II)-haltige Verbindungen (Gl. 4.1) und/oder der Polymerisierung zu Aggregaten mit der allgemeinen Formel $\text{Fe}(\text{SR})_3$.^{149,166}

Während es relativ schnell gelang, mit einzähnigen Thiolatliganden Komplexe des Typs $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SR})_4]^{2-}$ mit R = Et, Ph zu synthetisieren,^{148,167,168} schien es jedoch lange nicht möglich, aufgrund der reduzierenden Wirkung von Alkan- und Arenthiolaten, auch die entsprechenden Eisen(III)-haltigen Komplexe herzustellen (siehe Gleichung 4.1).¹⁶⁵



Die erste Darstellung eines $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SR})_4]^-$ -Komplexes mit einzähnigen Thiolatliganden gelang durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen organischen Restes (R = Duryl).¹⁶⁹ Später fand man heraus, dass ausschließlich unter Verwendung polarer aprotischer Lösemittel auch Thiolate mit kleinen organischen Resten zu einigen kinetisch stabilen und isolierbaren $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SR})_4]^-$ -Komplexsalzen umgesetzt werden können.^{90,165} Dies gelang bisher nicht durch

¹⁶⁶ B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3523.

¹⁶⁷ D. G. Holah, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 75, 6917.

¹⁶⁸ D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, D. G. Holah, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 77, 5721.

¹⁶⁹ M. Millar, J. F. Lee, S. A. Koch, R. Fikar, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 4105.

direkte Synthese aus Eisen(III)-Salzen, sondern ausschließlich durch Ligandenaustausch sterisch gehinderter Alkoholate mit Thiolen.¹⁶⁵

Erstmals konnte hier die Synthese eines derartigen Komplexanions in einem polaren, protischen Lösemittel durchgeführt werden. Die hier beschriebene Darstellung ist so angelegt, dass die Fe^{3+} -Ionen in Form von $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexen vorliegen. Somit kann hier ebenfalls durch Ligandenaustausch das $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ -Komplexanion (**1a**) gebildet werden. Ein Überschuss an Cl^- -Ionen und die Reihenfolge der Zugabe gewährleisten bei dieser Reaktionsführung, dass sich keine mehrkernigen Eisenkomplexe bilden. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da bei der in obiger Gleichung (4.1) beschriebenen Reaktion mit der Entstehung eines Moleküls Disulfid zwei Elektronen frei werden, während bei der Reduktion des Eisens ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) jeweils nur ein Elektron aufgenommen wird. Folglich lässt sich diese Reaktion unterdrücken, indem die Bildung von mindestens zweikernigen Komplexen verhindert wird.

Erst kürzlich sind Kinetik und Mechanismus der analogen Reaktion von $[\text{FeCl}_4]^-$ mit ^-SPh in Acetonitril untersucht worden.¹⁷⁰ Es ist wahrscheinlich, dass die in dieser Dissertation beschriebene Synthese nach einem gleichartigen Mechanismus abläuft, wenngleich zu berücksichtigen ist, dass bei obiger Untersuchung ein aprotisches Lösemittel verwendet wurde. Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt im Bereich der Synthese lag, wurde der Mechanismus nicht untersucht.

Das Auflösen von **1** bei Raumtemperatur in Methanol (dieses protische Lösemittel wurde bereits zur Synthese verwendet) führt langsam zu dessen Zersetzung gemäß obiger Gleichung (Gl. 4.1). Dies belegt den Einfluss der zur Synthese gewählten Reaktionsbedingungen. Ist ein Überschuss von Liganden nicht mehr gegeben, so erfolgt, wenn auch langsam, die Zersetzungsreaktion.

Verbindung **1** wurde cyclovoltammetrischen Messungen unterzogen; es zeigten sich aber erstaunlicherweise innerhalb der durch das Lösemittel Acetonitril vorgegebenen Stabilitätsgrenzen keinerlei Redoxprozesse.

¹⁷⁰ B. Garrett, R. A. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 2395.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum (**Abb. 4.2**) ist geprägt von intensiven Charge-Transfer Übergängen. Es zeigt ein Maximum bei 553 nm ($\epsilon = 2850$) und eine Schulter bei 368 nm ($\epsilon = 4040$), ein weiteres Maximum befindet sich bei 335 nm ($\epsilon = 5385$). Ferner zeigt es zwei scharfe Banden bei 268 und 275 nm, die auf Absorptionen des Phenylrings des Kations zurückzuführen sind.¹⁷¹

M. Millar und *S. A. Koch* beschreiben die Synthese dieses Komplexanions als Tetraethylammoniumsalz, dieses wurde aber nicht isoliert oder kristallisiert.¹⁶⁵ Der Vergleich der UV-Spektren zeigt für **1** zwei zusätzliche scharfe Banden, die von den Phenylringen des Kations stammen. Die Gegenüberstellung der anderen Banden zeigt zwar gewisse Ähnlichkeiten, aber daneben deutliche Unterschiede sowohl in der Lage der Banden als auch in deren Intensität. Es werden die folgenden Banden beschrieben: 505 nm ($\epsilon = 4800$), 358 nm ($\epsilon = 9000$) und 306 nm ($\epsilon = 4500$) in DMF. Zu berücksichtigen ist hier, dass *M. Millar* und *S. A. Koch* ein anderes Gegenion verwendet haben und dass anstelle der reinen Substanz lediglich ein nach der Reaktion entstandenes Gemisch vermessen werden konnte.

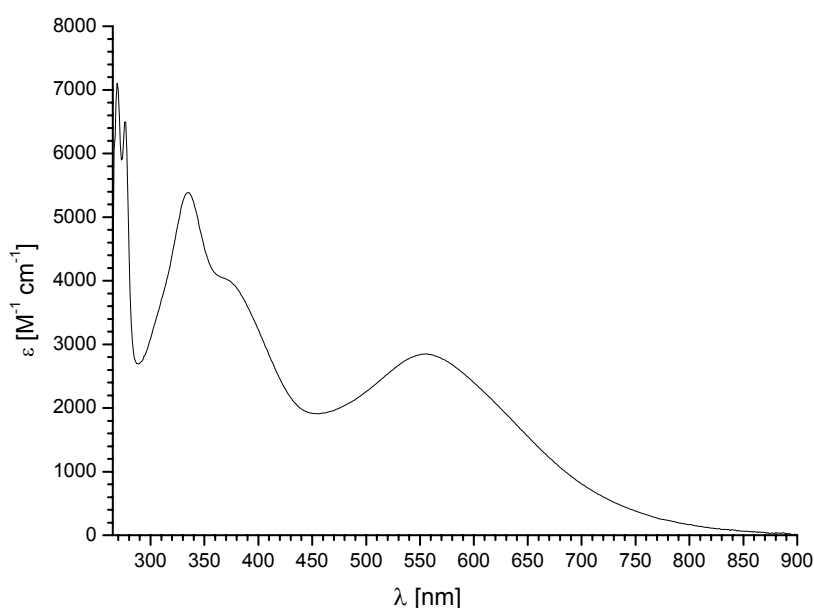


Abbildung 4.2: UV/Vis-Spektrum von **1** in DMF.

¹⁷¹ H. Schindlbauer, *Spectrochim. Acta*, **1964**, 20, 1143.

4.2.2 [NMe₄]₂[Fe(Se^tBu)₄] (2)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2. Die Kristalle bestehen aus diskreten [NMe₄]⁺-Kationen und [Fe(Se^tBu)₄]²⁻-Anionen (**2a**). Die Gitterkonstanten wurden zu a = 17.5737(15), b = 37.177(3) und c = 10.4326(9) Å bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu R1 = 0.0389 und wR2 = 0.0958. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.3 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.4.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In **2a** (Abb. 4.3) ist das Eisen verzerrt tetraedrisch von den koordinierenden Selenatomen umgeben. Die Winkel Se(1)-Fe-Se(2) und Se(1')-Fe-Se(2') sind mit 97.93° im Vergleich zum Tetraederwinkel gestaucht. Entlang der Achse, die beide Winkel halbiert, ergibt sich eine Streckung des Tetraeders. Das Komplexanion besitzt C_{2v} Symmetrie. Der Mittelwert der Eisen-Selen-Abstände beträgt 2.474 Å.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Anion [Fe(Se^tBu)₄]²⁻ (**2a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe-Se(1)	2.477(1)	Se(1)-Fe-Se(1')	118.32(4)
Fe-Se(1')	2.477(1)	Se(1)-Fe-Se(2)	97.934(15)
Fe-Se(2)	2.472(1)	Se(1)-Fe-Se(2')	114.713(15)
Fe-Se(2')	2.472(1)	Se(1')-Fe-Se(2)	114.713(15)
		Se(1')-Fe-Se(2')	97.934(15)
		Se(2)-Fe-Se(2')	114.30(5)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.474</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>109.65</u>

Im Vergleich mit Eisen-Thiolat-Komplexen sind Eisen-Selenolat-Komplexe, insbesondere solche mit vollständiger Selenkoordinationssphäre, sehr selten. Die folgenden einkernigen homoleptischen Metall-Selenolatkomplexe konnten charakterisiert werden: [NEt₄]₂[M(SePh)₄] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg).^{172,173,174} Daneben existieren Komplexe des Typs [M(Se₂C₂(CF₃)₂)_x]^{z-} (M = Ni, Cu, V, Mo, W, Fe, Co), (x = 4, 6; z = 0-2)¹⁷⁵ und

¹⁷² J. Liesk, G. Klar, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **1977**, 435, 103.

¹⁷³ N. Ueyama, T. Sugawara, K. Sasaki, A. Nakamura, S. Yamashita, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Yasuoka, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 741.

¹⁷⁴ J. M. McConnachie, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1770.

¹⁷⁵ A. Davison, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1820.

$[\text{Ni}(\text{Se}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{2-}$.¹⁷⁶ Somit stellt der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und strukturell charakterisierte Komplex $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**2a**) den ersten einkernigen homoleptischen Metall-Selenolat-Komplex mit einem einzähnigen Alkanselenolatrest dar.

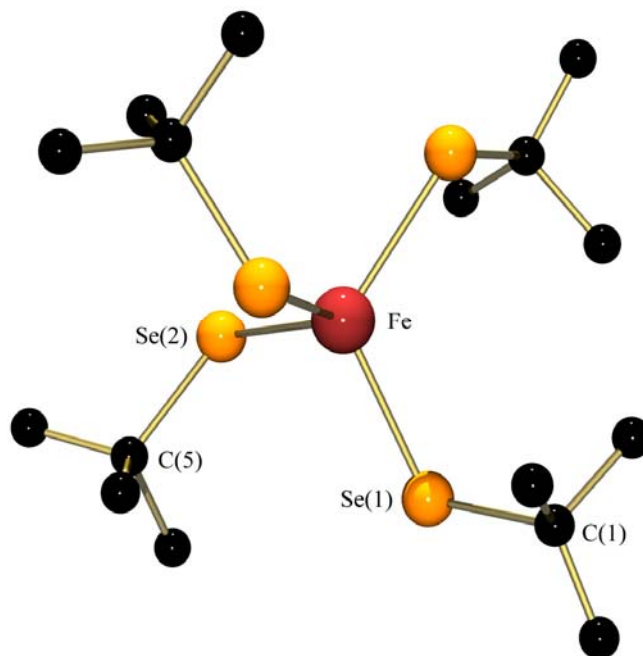


Abbildung 4.3: Das Anion $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**2a**).

2a ist ebenso wie **1a** als Ausgangsverbindung (Precursor) für weitere Umsetzungen interessant. Das Synthesepotential niedermolekularer Metall-Chalkogenolatkomplexe konnte bereits eindrucksvoll gezeigt werden.^{148,154,177}

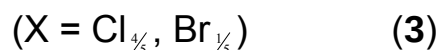
Unter Verwendung von Methanol anstelle des hier eingesetzten Dimethylformamid / Methanol-Lösemittelgemischs und einer anderen Methode zur Kristallisation der Reaktionsprodukte konnte das zweikernige Komplexanion $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ (**4a**) erhalten werden (siehe 4.3). Die Reaktionen des leichteren Homologen vom Selenolat, des *tert*-Butanthiolats, führen unter sonst analogen Bedingungen zu den zweikernigen Verbindungen $[\text{NMe}_4]_4\text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**9**) und $[\text{NMe}_4]_2\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**8**). Zusammen mit dem zuvor beschriebenen Eisen(III)-Komplex **1** kann diese Verbindung zu den Modellkomplexen für Rubredoxine gezählt werden.

¹⁷⁶ C. A. Marganian, N. Baidya, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2992.

¹⁷⁷ S. Han, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2276.

4.3 Zweikernige Komplexe

4.3.1 $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{X}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]\cdot\text{MeOH}$



Strukturanalyse

Das Komplexsalz **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kationische Komponente der Kristalle besteht aus $[\text{Benzo-18krone6K}]^+$ -Ionen, die je zu dritt ein zentrales Halogenidion schwach koordinieren. Diese sind zu 80 % Chlorid- und zu 20 % Bromidionen. Die anionische Komponente besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ -Ionen in der asymmetrischen Einheit, die im Folgenden als **3A** und **3B** bezeichnet werden. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 14.733(1)$, $b = 16.188(2)$ und $c = 20.883(2)$ Å sowie $\alpha = 71.351(2)$, $\beta = 81.064(2)$ und $\gamma = 85.304(2)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0639$ und $wR2 = 0.1894$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.5 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.6.

Strukturbeschreibung und Diskussion

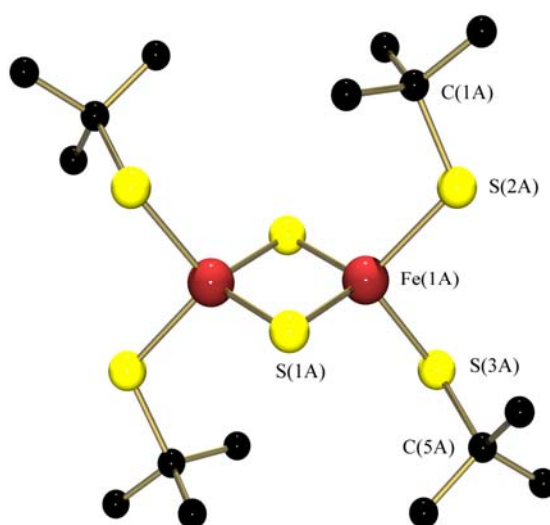
In den beiden Komplexanionen **3a** (Abb. 4.4) und **3b** sind die Eisen(III)-ionen verzerrt tetraedrisch von Schwefel umgeben. Zwei verbrückende Sulfidionen und je zwei endständige Thiolatschwefel bilden ihre Koordinationssphäre. Beide Komplexanionen sind sich strukturell sehr ähnlich, sie besitzen ein Inversionszentrum. Im ebenen $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus sind die Winkel am Eisen stumpf (103.59 in **3a**, 102.64° in **3b**) und am Schwefel entsprechend spitz (76.41 in **3a**, 77.37° in **3b**). In **3a** beträgt der Abstand der beiden Eisenatome 2.732 , in **3b** 2.758 Å.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Abstände und Winkel in den Anionen **3a** und **3b**^(a).

Abstände [Å]			Winkel [°]		
Komplexanion			Komplexanion		
	3a	3b		3a	3b
Fe(1)-S(1)	2.204(1)	2.205(1)	S(1)-Fe(1)-S(1')	103.59(4)	102.64(4)
Fe(1)-S(1')	2.213(1)	2.207(1)	S(1)-Fe(1)-S(2)	115.17(4)	111.02(4)
Fe(1)-S(2)	2.296(1)	2.293(1)	S(1)-Fe(1)-S(3)	113.01(4)	112.97(4)
Fe(1)-S(3)	2.325(1)	2.352(1)	S(1')-Fe(1)-S(2)	106.26(4)	113.81(4)
Fe(1')-S(1)	2.213(1)	2.207(1)	S(1')-Fe(1)-S(3)	116.19(4)	116.75(4)
			S(2)-Fe(1)-S(3)	102.86(4)	100.04(4)
Mittelwert	2.259	2.264	Mittelwert	109.51	109.54
Fe(1)-Fe(1')	2.732(1)	2.758(1)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	76.41(4)	77.37(4)

a) die Benennung der einzelnen Atome bezieht sich ausschließlich auf die des jeweiligen Isomers (Fe(1) = Fe(1A) ∨ Fe(1B)) siehe **Abb. 4.4**

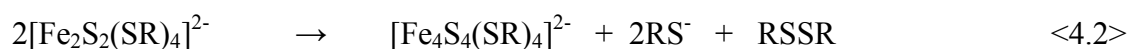
Eine erstmalige Synthese des Anions $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ gelang bereits 1986 *Ueno et al.* Die Charakterisierung der von ihm dargestellten Verbindung $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]$, durch Reaktion von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]$ mit NaS^tBu , erfolgte damals jedoch nur mit Hilfe der Elementaranalyse, UV/Vis- und ^1H -NMR-Spektroskopie.¹⁷⁸ Demnach gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die Kristallisation und röntgenographische Strukturbestimmung des Komplexanions $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$. Da diese Verbindung als Modellkomplex für die oxidierte Form der $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Ferredoxine angesehen werden kann, ist nun auch ein Vergleich mit den Strukturen aktiver Zentren der entsprechenden Ferredoxine möglich.

**Abbildung 4.4:** Das Anion $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**3a**).

¹⁷⁸ S. Ueno, N. Ueyama, A. Nakamura, T. Tukahara, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1000.

Im oxidierten Zustand des [2Fe-2S]-Ferredoxins aus *Anabaena* PCC7119 betragen die Eisen-Schwefel-Abstände innerhalb des zentralen $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus im Mittel 2.23 Å und zu den endständigen Cysteinat-Schwefelatomen durchschnittlich 2.30 Å, in **3a** und **3b** liegen die entsprechenden Werte bei 2.206 bzw. 2.208 Å für den $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus und bei 2.311 (**3a**) bzw. 2.323 Å (**3b**) für die endständigen Thiolate. Der Eisen-Eisen-Abstand des Ferredoxins beträgt 2.75 Å. Der Winkel zwischen dem verbrückenden Schwefel und den beiden Eisen liegt bei 76°, die terminalen Cystein-Schwefel sind in einem Winkel von 106.0° und 106.6° gebunden.⁴⁰ Im hier synthetisierten Modellkomplex beträgt der Eisen-Eisen-Abstand 2.731 Å (**3a**) bzw. 2.758 Å (**3b**), der Bindungswinkel am verbrückenden Schwefel liegt bei 76.41° (**3a**) und 77.37° (**3b**) und der Winkel zwischen den terminal ans Eisen koordinierten Thiolat-Schwefeln bei 102.86° (**3a**) und 100.04° (**3b**).

Ebenso wie die zuvor diskutierten einkernigen sind auch die zweikernigen Eisen(III)-Thiolat-Komplexe des Typs $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{2-}$ thermodynamisch metastabil gegenüber der Bildung von Disulfid. Dies würde hier jedoch aufgrund des in dem Komplexanion vorhandenen Sulfids, gemäß Gleichung 4.2, zu einer Generierung von Eisen-Schwefel-Heterokubanen führen. Die Eisenionen werden hierbei auf eine mittlere Oxidationszahl von 2.5 reduziert.



Verglichen mit der Vielzahl bekannter Röntgenstrukturdaten der [2Fe-2S]-Ferredoxine gibt es nur wenige röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Modellkomplexe. Obwohl sich in den [2Fe-2S]-Ferredoxinen Liganden mit einem Alkanthiolatcharakter befinden, existieren fast nur strukturell charakterisierte Modellkomplexe mit Arentiolatsubstituenten.^{85,179,180} Die bis zum Beginn dieser Arbeit einzige literaturbekannte Struktur mit aliphatischen Thiolatgruppen ist diejenige des in der Einleitung vorgestellten Komplexes $[\text{Fe}_2\text{S}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]^{2-}$. Als terminaler Ligand dient hierbei das zweizählige *o*-Xylol- α,α' -dithiolat, da mit einzähligen Thiولاتen bei analoger Reaktionsführung die Bildung von Eisen-Schwefel-Heterokubanen beobachtet wurde.^{84,93}

Das Komplexanion $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ ist der erste Modellkomplex dieses Typs mit einem einzähligen Alkanthiolat, der kristallin erhalten und somit durch Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden konnte.

¹⁷⁹ J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePhamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1032.

¹⁸⁰ N. Ueyama, S. Ueno, T. Sugawara, K. Tatsumi, A. Nakamura, N. Yasuoka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2723.

Das in im gebundene Sulfid wird aus dem *tert*-Butanthiolat vermutlich unter Thioetherbildung generiert,¹⁸¹ begünstigt durch die verhältnismäßig hohe Stabilität des *tert*-Butyl-Kations.¹⁸² Andere mögliche Mechanismen bestehen in der Generierung des Sulfids ebenfalls unter Abspaltung von *tert*-Butyl-Kationen, die zu Isobuten und Protonen weiter reagieren.¹⁸³ Die freigesetzten Protonen würden überschüssiges Thiolat zum Thiol protonieren.

Es ist wahrscheinlich, dass Luftsauerstoff für die Oxidation der eingesetzten Eisen(II)-verbindung verantwortlich ist und so die Bildung des erhaltenen Eisen(III)-komplexes ermöglichte. In Proteinen ist die Oxidation von Eisen-Schwefel-Heterokubanen zu zweikernigen Eisenkomplexen bekannt.¹⁸⁴ Die Entstehung von Eisen-Schwefel-Heterokubanen ist in diesem Reaktionssystem häufig beobachtet worden.

4.3.2 [NMe₄][Fe₂(Se^tBu)₅] (4)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten [NMe₄]⁺-Kationen und [Fe₂(Se^tBu)₅]⁻-Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.003(1)$, $b = 11.581(1)$ und $c = 14.265(1)$ Å sowie $\alpha = 95.536(2)$, $\beta = 102.94(1)$ und $\gamma = 96.38(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0462$ und $wR2 = 0.1206$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.7 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.8.

4.3.3 [NMe₄][Fe₂(S^tBu)₅] (5) [NMe₄][Fe₂(S^tBu)₅]·MeOH (5·MeOH)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **5** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn. Die Kristalle bestehen aus diskreten [NMe₄]⁺-Kationen und [Fe₂(S^tBu)₅]⁻-Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 17.591(2)$, $b = 21.410(3)$ und $c = 18.373(2)$ Å bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0856$ und $wR2 = 0.2311$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.9 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.10.

¹⁸¹ M. Gelinsky, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1017.

¹⁸² S. Hollenstein, T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7240.

¹⁸³ D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, R. Lester, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3645.

¹⁸⁴ G. L. Anderson, J. B. Howard, *Biochem.*, **1984**, 23, 2118.

Das Komplexsalz **5**·MeOH kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen, $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ -Anionen und Methanolkolekülen. Sie wurde anhand ihrer literaturbekannten Gitterkonstanten¹² identifiziert.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den $[\text{Fe}_2(\text{E}^t\text{Bu})_5]^-$ -Komplexanionen (E = Se in **(4a)**, S in **(5a)**, **Abb. 4.5** und **Abb. 4.6**) sind die Eisen(II)-Ionen tetraedrisch von Liganden umgeben. Beide FeE_4 -Tetraeder verbindet eine gemeinsame Fläche miteinander. Die Orientierung der *tert*-Butylgruppen unterscheidet sich in den ansonsten analog aufgebauten Komplexen. In dem Anion $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ ermöglichen die Alkylreste der verbrückenden Selenolate bei idealisierter Struktur und bezogen auf das Fragment $\text{Fe}(\mu\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Fe}$ eine lokale dreizählige Achse entlang der Eisenionen. Im Gegensatz zu dieser „Schaufelrad-“ oder „Propellerkonfiguration“ weist im $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ eine *tert*-Butylgruppe auf eine andere zu (siehe **Abb. 4.6**). Dies führt am Eisen zu deutlichen Unterschieden in den Winkel zwischen den verbrückenden Thiolaten. Während sich bei **4a** die Bindungswinkel zwischen den verbrückenden Selenolaten in einem Bereich von 91.42° bis 96.82° bewegen, sind die der entsprechenden Thiolate in **5a** (in $[\text{NMe}_4]\text{5a}$ ohne Methanol) mit Bindungswinkeln zwischen 105.81° und 76.90° an die Eisenionen gebunden. Weitere ausgewählte Winkel und Abstände finden sich in den Tabellen 4.4 und 4.5.

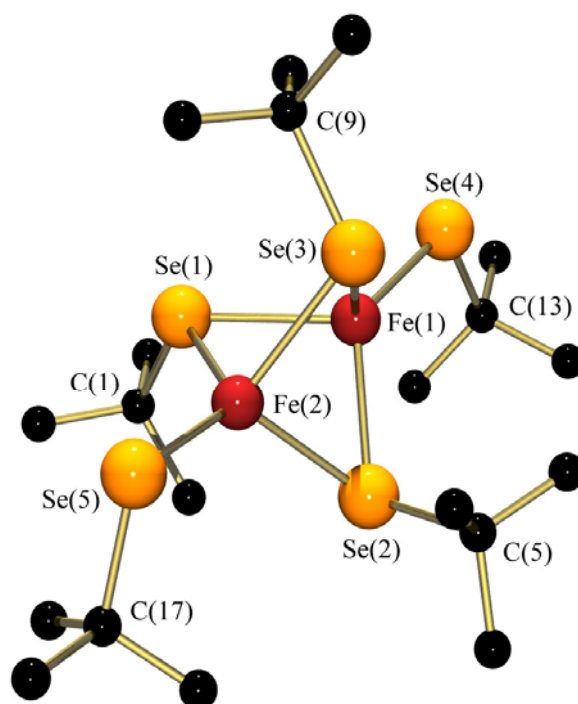


Abbildung 4.5: Das Anion $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ (**4a**).

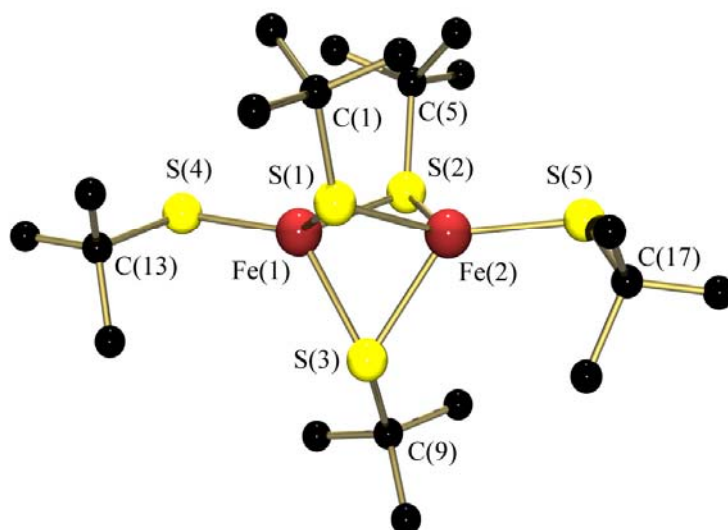


Abbildung 4.6: Das Anion $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (**5a**) (aus $[\text{NMe}_4]\textbf{5a}$).

Tabelle 4.4: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ (**4a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
verbrückend		Se(1)-Fe(1)-Se(2)	96.21(3)
Fe(1)-Se(1)	2.529(1)	Se(1)-Fe(1)-Se(3)	92.59(3)
Fe(1)-Se(2)	2.480(1)	Se(1)-Fe(1)-Se(4)	120.39(4)
Fe(1)-Se(3)	2.508(1)	Se(2)-Fe(1)-Se(3)	92.36(3)
Fe(2)-Se(1)	2.497(1)	Se(2)-Fe(1)-Se(4)	130.52(4)
Fe(2)-Se(2)	2.488(1)	Se(3)-Fe(1)-Se(4)	115.79(3)
Fe(2)-Se(3)	2.539(1)	Se(1)-Fe(2)-Se(2)	96.82(3)
		Se(1)-Fe(2)-Se(3)	92.60(3)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.507</u>	Se(1)-Fe(2)-Se(5)	126.30(4)
		Se(2)-Fe(2)-Se(3)	91.42(3)
terminal		Se(2)-Fe(2)-Se(5)	124.24(4)
Fe(1)-Se(4)	2.381(1)	Se(3)-Fe(2)-Se(5)	116.50(3)
Fe(2)-Se(5)	2.391(1)		
		<u>Mittelwert</u>	<u>107.98</u>
<u>Mittelwert</u>	<u>2.386</u>		
		Fe(1)-Se(1)-Fe(2)	65.01(3)
verbrückend & terminal		Fe(1)-Se(2)-Fe(2)	65.88(3)
		Fe(1)-Se(3)-Fe(2)	64.70(3)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.477</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>65.20</u>
Fe(1)-Fe(2)	2.701(1)		
Se(1)-Se(2)	3.728(1)		
Se(1)-Se(3)	3.641(1)		
Se(2)-Se(3)	3.599(1)		

Tabelle 4.5: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (**5a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Verbrückend		S(1)-Fe(1)-S(2)	105.81(13)
Fe(1)-S(1)	2.358(4)	S(1)-Fe(1)-S(3)	77.09(13)
Fe(1)-S(2)	2.349(4)	S(1)-Fe(1)-S(4)	127.85(15)
Fe(1)-S(3)	2.389(4)	S(2)-Fe(1)-S(3)	90.46(13)
Fe(2)-S(1)	2.363(4)	S(2)-Fe(1)-S(4)	115.00(15)
Fe(2)-S(2)	2.363(4)	S(3)-Fe(1)-S(4)	130.93(15)
Fe(2)-S(3)	2.394(4)	S(1)-Fe(2)-S(2)	105.23(14)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.369</u>	S(1)-Fe(2)-S(3)	76.90(12)
terminal		S(1)-Fe(2)-S(5)	131.17(15)
		S(2)-Fe(2)-S(3)	90.01(13)
		S(2)-Fe(2)-S(5)	113.38(15)
		S(3)-Fe(2)-S(5)	129.74(16)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.260</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>107.80</u>
verbrückend & terminal		Fe(1)-S(1)-Fe(2)	67.60(11)
		Fe(1)-S(2)-Fe(2)	67.73(11)
		Fe(1)-S(3)-Fe(2)	66.59(11)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.342</u>		
Fe(1)-Fe(2)	2.626(3)	<u>Mittelwert</u>	<u>67.31</u>
S(1)-S(2)	3.755(5)		
S(1)-S(3)	2.958(5)		
S(2)-S(3)	3.364(5)		

Die Struktur des $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ -Anions ist in den Verbindungen $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ und $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5] \cdot \text{MeOH}$ sehr ähnlich. Letztere konnte bereits im Arbeitskreis von *G. Henkel* synthetisiert werden,¹² daher wird hier ausschließlich die erstgenannte diskutiert.

Die hier vorgestellten Synthesewege stellen einen beachtlichen Fortschritt gegenüber dem Literaturbekannten dar, denn sie erlauben nicht nur die Synthese der lösemittelfreien Kristalle dieser Verbindung, sondern gestatten auch erstmalig einen gut reproduzierbaren Zugang zu diesen Komplexsalzen mit ausreichender Ausbeute.

In der Gruppe der mehrkernigen homoleptischen Chalkogenolat-Komplexe gehören diejenigen Verbindungen mit der allgemeinen Formel $[\text{M}_2(\text{ER})_5]^-$ im Vergleich zu den adamantanartigen Komplexen des Typs $[\text{M}_4(\text{ER})_{10}]^{2-}$ ^{150,181,185,186} und den anderen

¹⁸⁵ J. L. Hencher, M. A. Khan, F. F. Said, D. G. Tuck, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1263.

¹⁸⁶ K. S. Hagen, D. W. Stephan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3928.

zweikernigen Komplexen mit der allgemeinen Formel $[M_2(ER)_6]^{z-}$ ($z = 0, 2$)^{10,95,181,187,188} zu den seltenen und noch wenig untersuchten Vertretern.

Neben den oben beschriebenen Titelverbindungen (**4a**, **5a**) sind von denjenigen Komplexen mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 2 Metallen: 5 Substituenten lediglich einige Cobalt-Thiolat-Komplexe, ein Cobalt-Selenolat-Komplex^{155,156,189} sowie der Nickel-Komplex $[Ni_2(SC_6H_2^iPr_{3-2,4,5})_5]^{-190}$ bekannt.

Das Verhältnis Metallion/Ligand sowie die koordinative Umgebung der Metallionen in Bezug auf die Chalkogenolate sind in adamantanartigen Komplexen, in denen die ME_4 -Tetraeder über gemeinsame Ecken verknüpft sind, mit den hier charakterisierten Komplexen identisch. In beiden Fällen liegen Metall und Chalkogenolat im Verhältnis 1 zu 2.5 vor, und die Umgebung der einzelnen Metallionen wird durch drei verbrückende und einen terminalen Liganden gebildet.

Aufgrund der Verknüpfung der FeE_4 -Tetraeder über eine gemeinsame Fläche ergibt sich in **4a** und **5a** eine starke Verzerrung der Koordinationsgeometrie und, verglichen mit Komplexen des Typs $[Fe_2(ER)_6]^{2-}$, die über eine Kante verknüpft sind, ein sehr kurzer Eisen-Eisen-Abstand von 2.701 Å in **4a** und 2.626 Å in **5a**. Dieser Abstand beträgt im Komplexanion $[Fe_2(E^iPr)_6]^{2-}$ 3.003 (E = S) bzw. 3.026 Å (E = Se).¹⁵²

Der für **5a** und **4a** ermittelte Eisen-Eisen-Abstand ist vergleichbar mit dem Bindungsabstand einer Eisen-Eisen Bindung in Eisen-Carbonylchalkogen-Verbindungen.¹⁹¹

Die unsymmetrische Anordnung der ^tBu-Gruppen in **5a** steht in Beziehung mit zum Teil sehr kurzen $\mu S-\mu S$ Abständen. Der kürzeste beträgt 2.958 Å und ist damit deutlich kleiner als die Summe der v. d. Waals Radien (ca. 3.60 Å).

Die in **4a** und **5a** bestimmten mittleren Eisen-Chalkogen-Abstände liegen im normalen Rahmen, wie auch vorherige und folgende Verbindungen zeigen. Beachtlich sind jedoch die mit 2.386 für **4a** bzw. 2.260 Å für **5a** sehr kurzen Bindungen zu den terminalen Chalkogenatomen. Im adamantanartigen $[Fe_4(SET)_6]^{2-}$ betragen die Abstände zum terminalen Thiolatschwefel im Mittel 2.307 während im Komplexanion $[Fe_2(Se^iPr)_6]^{2-}$ die entsprechenden Abstände zu den terminalen Selenatomen im Durchschnitt bei 2.432 Å liegen.^{150,152}

¹⁸⁷ G. A. Bowmaker, I. G. Dance, R. K. Harris, W. Henderson, I. Laban, M. L. Scudder, S.-W. Oh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2381.

¹⁸⁸ R. Hauptmann, J. Lackmann, G. Henkel, *Z. Kristallogr.*, **1999**, 214, 132.

¹⁸⁹ K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 649.

¹⁹⁰ A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 948.

¹⁹¹ R. L. Holliday, L. C. Roof, B. Hargus, D. M. Smith, P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4392.

In mehrkernigen Chalkogenolatkomplexen sind die Abstände der terminalen Liganden zum Metall etwas kürzer als die der verbrückenden Substituenten.^{10,150} Das Phänomen der sehr kurzen Bindungsabstände zu den terminalen Liganden ist jedoch bei den hier behandelten Komplexen besonders ausgeprägt.

Im Fall von E = Se führt eine Variation des Lösemittels von Methanol (siehe Darstellung von **4**) zu einem DMF/Methanol Gemisch (~2:1.5) zur Synthese des Komplexsalzes **2**. Einkristalle von **2** werden nicht mehr durch Lagerung bei ca. -26 °C sondern mit Hilfe der Dampfdruckausgleichsmethode in Gegenwart von Diethylether gewonnen.

Das Komplexsalz **5** wurde reproduzierbar einkristallin sowohl als Reinsubstanz als auch mit Methanol im Gitter eingebaut isoliert. Die Synthese der jeweiligen Kristalle unterschied sich lediglich dahingehend, dass ein Erhitzen der methanolischen Reaktionslösung den späteren Einbau von Methanol verhinderte. Es kann in Betracht gezogen werden, dass hier ähnliche Mechanismen von Bedeutung sind, wie für den in Folge diskutierten Sachverhalt.

Wird Kalium^{tert}butanthiolat unter Bedingungen, die unter Einsatz des Natriumthiolates zur Bildung von **5**·MeOH führen, verwendet, so entsteht trotz Gegenwart von [NMe₄]Cl [K₂Fe₂(S^tBu)₆(MeOH)₄]·2MeOH. Wenn dieser Ansatz ebenfalls zum Sieden erhitzt wird, so erhält man **5**·MeOH (Methode c). In [K₂Fe₂(S^tBu)₆(MeOH)₄] sind die Kaliumionen durch den Eisen-Thiolat-Komplex je dreifach koordiniert und damit relativ stabil in das Eisen-Schwefel Gerüst eingebunden. Vermutlich kann das System erst in der Hitze zum thermodynamisch günstigeren Kaliumchlorid und dem Anion **5a** weiterreagieren. Bei den Darstellungen von **4**, **5** und **5**·MeOH (bei letzterem nur Reaktion a)) wurde die Nucleophilie des Thiolats durch Fällung von Natriumchlorid vor der Reaktion gesteigert, was die Bildung dreifach verbrückter Komplexe begünstigt haben sollte. Für die Reaktionsführung ist die Reihenfolge der Zugabe der Einzelkomponenten wichtig. Selbst wenn es paradox wirkt, für die Darstellung des so genannten 2-5ers ist ein großer Überschuss an Thiolat notwendig, da es ansonsten zur Bildung von polymerem [Fe(S^tBu)₂]_n kommt, das ausfällt und dadurch das Gleichgewicht auf die Seite dieses Nebenprodukts zieht. Durch das verwendete Lösemittel (Methanol) und anderer Einflussgrößen wird eine weitere Anlagerung von Thiolat, welches zur Bildung der in Folge diskutierten zweikernigen Komplexanionen mit sechs Thiolatliganden führen würde, verhindert. Der zuvor genannte Neutralkomplex [K₂Fe₂(S^tBu)₆(MeOH)₄] kann in Gegenwart von [NMe₄]Cl zu **5** weiterreagieren (s. o.).

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum von **5** in Acetonitril (**Abb. 4.7**) zeigt deutliche Schultern. Deren genaue Lage konnte mit Hilfe von Ableitungen des Spektrums bestimmt werden.¹⁹² Hier abgebildet ist die erste Ableitung der Absorption nach der Wellenlänge (**Abb. 4.8**). Es liegen Schultern bei 356 nm ($\epsilon = 2130$), 312 nm ($\epsilon = 3965$), 274 nm ($\epsilon = 5135$) und 264 nm ($\epsilon = 5590$). Der Komplex zeigt intensive LMCT-Übergänge.

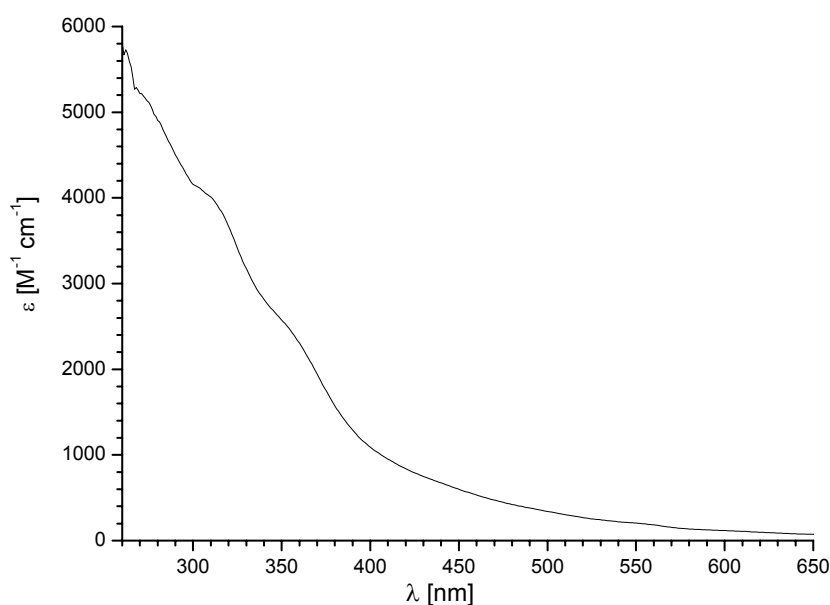


Abbildung 4.7: UV/Vis-Spektrum von **5** in MeCN.

¹⁹² H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie and Ist Applications*, Springer-Verlag, **1992**.

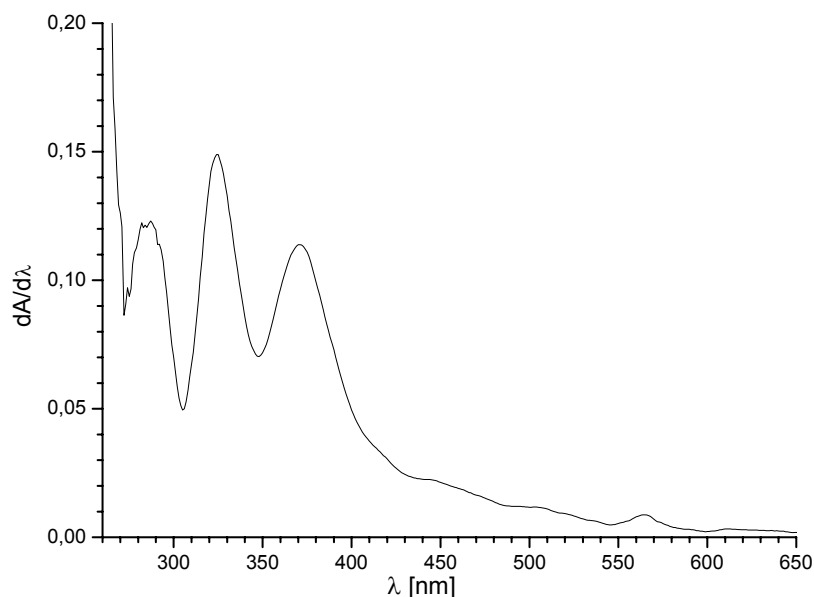


Abbildung 4.8: Ableitung erster Ordnung des UV/Vis-Spektrums von 5.

4.3.4 $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$ (**6**·2MeOH)

Strukturanalyse

Die Verbindung **6**·2MeOH kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Kristalle bestehen aus $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]$ -Komplexen und Methanolmolekülen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.646(1)$, $b = 17.542(2)$ und $c = 13.608(1)$ Å sowie $\beta = 94.23(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0355$ und $wR2 = 0.0814$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.11 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.12. Es liegt noch eine weitere Modifikation in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ vor, deren Gitterkonstanten zu $a = 16.115(1)$ Å, $b = 14.157(1)$ Å und $c = 21.874(1)$ Å bestimmt wurden. Da sich die entsprechenden Strukturen der Verbindungen weitestgehend ähneln, wird im Folgenden ausschließlich erstere Modifikation diskutiert.

4.3.5 $[\text{NEt}_4]_2 \text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**7**)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NEt}_4]^+$ -Kationen und $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.092(1)$, $b = 11.486(1)$ und $c = 12.315(1)$ Å sowie $\alpha = 115.57(1)$, $\beta = 107.96(1)$ und

$\gamma = 94.68(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0390$ und $wR2 = 0.1186$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.13 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.14.

4.3.6 $[\text{NMe}_4]_2 \text{ inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (8)¹³⁵

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen und $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.226(1)$, $b = 10.943(1)$ und $c = 18.473(2)$ Å sowie $\beta = 94.95(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0382$ und $wR2 = 0.0862$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.15 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.16.

4.3.7 $[\text{NMe}_4]_4 \text{ anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6] \text{ inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (9)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen, $\text{anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ - und $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.362(1)$, $b = 11.485(1)$ und $c = 17.205(1)$ Å sowie $\alpha = 84.62(1)$, $\beta = 85.89(1)$ und $\gamma = 85.37(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0417$ und $wR2 = 0.1052$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.17 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.18.

4.3.8 $[\text{NMe}_4]_2 \text{ anti-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (10)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen und $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.966(1)$, $b = 11.402(2)$ und $c = 11.586(1)$ Å sowie $\alpha = 117.35(1)$, $\beta = 114.24(1)$ und $\gamma = 94.43(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0414$ und $wR2 = 0.0996$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.19 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.20.

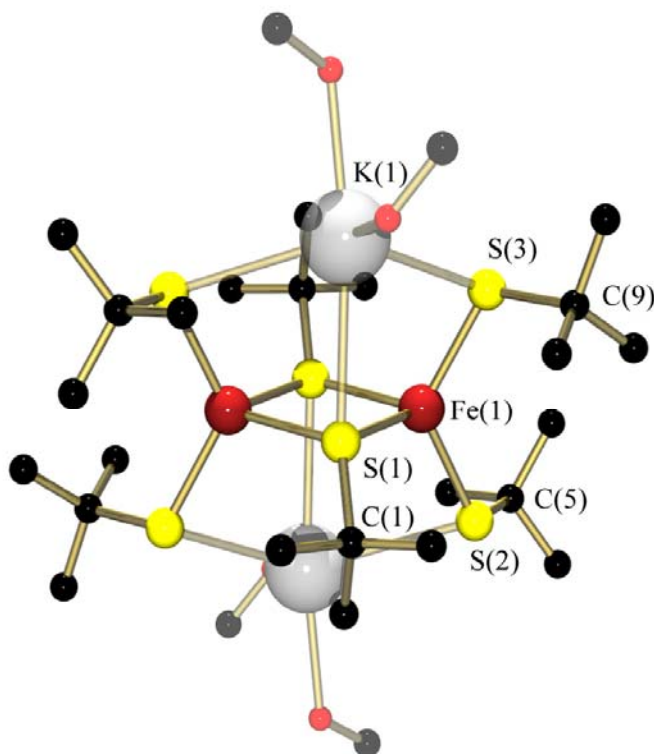
Strukturbeschreibung und Diskussion

In den hier beschriebenen $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Komplexanionen sind die Eisenionen verzerrt tetraedrisch vom Thiolat koordiniert. Die beiden MS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft. Sie verfügen über ein Inversionszentrum und besitzen C_{2h} -Symmetrie.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$ (**6**) $\cdot 2\text{MeOH}$.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(1)	2.392(1)	S(1)-Fe(1)-S(1')	86.92(2)
Fe(1)-S(1')	2.388(1)	S(1)-Fe(1)-S(2)	109.18(2)
Fe(1)-S(2)	2.322(1)	S(1)-Fe(1)-S(3)	110.85(2)
Fe(1)-S(3)	2.318(1)	S(1')-Fe(1)-S(2)	109.20(2)
Fe(1')-S(1)	2.388(1)	S(1')-Fe(1)-S(3)	109.64(2)
		S(2)-Fe(1)-S(3)	124.60(2)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.355</u>		
S(1)-C(1)	1.852(2)	<u>Mittelwert</u>	<u>108.40</u>
S(2)-C(5)	1.860(2)		
S(3)-C(9)	1.860(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	93.08(2)
		Fe(1)-S(1)-C(1)	122.31(8)
<u>Mittelwert</u>	<u>1.857</u>	Fe(1')-S(1)-C(1)	121.73(8)
Fe(1)-Fe(1')	3.469(1)		
S(1)-S(1')	3.287(1)	<u>Mittelwert</u>	<u>112.37</u>
K(1)-S(1)	3.318(1)	Fe(1)-S(2)-C(5)	111.95(8)
K(1)-S(2)	3.224(1)	Fe(1)-S(3)-C(9)	111.13(8)
K(1)-S(3')	3.283(1)		
<u>Mittelwert</u>	<u>3.275</u>		

Verbindung **6** besteht im Gegensatz zu den Tetraalkylammonium- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Komplexsalzen nicht aus isolierten (diskreten) Kationen und Anionen. Tabelle 4.6 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel. Die ober- und unterhalb des $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus befindlichen Kaliumionen (siehe **Abb. 4.9**) haben einen signifikanten Einfluss auf das Fe_2S_6 -Gerüst des Komplexes. So sind die Winkel zwischen den terminalen Thiolaten S(2)-Fe(1)-S(3) mit 124.6° außergewöhnlich groß. Möglicherweise auch in Folge dessen ist der Winkel zwischen den verbrückenden Thiolaten S(1)-Fe-S(1') mit 86.9° recht klein.



Abbildungen 4.9: Der Komplex $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]$ **6**.

A. Müller gelang bereits in Acetonitril als Lösungsmittel die Isolierung des analog aufgebauten $[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$ und der isostrukturelle Nickelkomplexe $[\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$ und $[\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$. Bei den natriumhaltigen Komplexen sind die Winkel am Metall (Fe/Ni) zu den terminalen Thiolaten erwartungsgemäß aufgrund des kleineren Ionenradius etwas weiter aufgespreizt. Sie betragen 131.4° im $[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$ und 133.9° in $[\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$, während der ebenfalls Kalium enthaltende Nickelkomplex $[\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeCN})_4]$ mit 127.0° einen ähnlichen Winkel aufweist. Der entsprechende Winkel in **6** liegt bei 124.6° . Die Koordinationssphäre der Alkalimetallionen wird durch je zwei Lösemittelmoleküle vervollständigt, in **6** durch Methanol, in den anderen Komplexen durch Acetonitril. So resultiert für das Natrium und Kalium eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination.

Wird das Reaktionsgemisch bei der Darstellung b) zum Sieden erhitzt, so entsteht anstelle von **6**·2MeOH die Verbindung **5**·MeOH. In beiden Verbindungen zeigt sich die hohe Nucleophilie des *tert*-Butanthiolats und die ausgeprägte Neigung, mehrere Metallatome zu verbrücken.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $inv\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**7a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(1)	2.364(1)	S(1)-Fe(1)-S(1')	74.81(2)
Fe(1)-S(1')	2.365(1)	S(1)-Fe(1)-S(2)	122.55(2)
Fe(1)-S(2)	2.314(1)	S(1)-Fe(1)-S(3)	123.14(2)
Fe(1)-S(3)	2.312(1)	S(1')-Fe(1)-S(2)	123.27(2)
Fe(1')-S(1)	2.3651(1)	S(1')-Fe(1)-S(3)	124.21(2)
		S(2)-Fe(1)-S(3)	92.56(2)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.339</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>110.09</u>
S(1)-C(1)	1.840(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	105.19(2)
S(2)-C(5)	1.845(2)	Fe(1)-S(1)-C(1)	127.85(7)
S(3)-C(9)	1.841(2)	Fe(1')-S(1)-C(1)	126.95(7)
<u>Mittelwert</u>	<u>1.842</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>120.00</u>
Fe(1)-Fe(1')	3.757(1)	Fe(1)-S(2)-C(5)	114.86(8)
S(1)-S(1')	2.873(1)	Fe(1)-S(3)-C(9)	115.18(8)

Tabelle 4.8: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $inv\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**8a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(1)	2.356(1)	S(1)-Fe(1)-S(1')	75.93(2)
Fe(1)-S(1')	2.358(1)	S(1)-Fe(1)-S(2)	118.45(2)
Fe(1)-S(2)	2.305(1)	S(1)-Fe(1)-S(3)	128.12(2)
Fe(1)-S(3)	2.306(1)	S(1')-Fe(1)-S(2)	126.20(2)
Fe(1')-S(1)	2.358(1)	S(1')-Fe(1)-S(3)	120.49(2)
		S(2)-Fe(1)-S(3)	91.91(2)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.331</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>110.18</u>
S(1)-C(1)	1.840(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	104.07(2)
S(2)-C(5)	1.842(2)	Fe(1)-S(1)-C(1)	128.63(7)
S(3)-C(9)	1.842(2)	Fe(1')-S(1)-C(1)	126.15(7)
<u>Mittelwert</u>	<u>1.841</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>119.62</u>
Fe(1)-Fe(1')	3.717(1)	Fe(1)-S(2)-C(5)	116.87(7)
S(1)-S(1')	2.900(1)	Fe(1)-S(3)-C(9)	115.63(7)

Tabelle 4.9: Ausgewählte Abstände und Winkel in den Anionen *anti*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (**9A**) und *inv*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (**9B**)^(a).

Abstände [Å]			Winkel [°]		
Komplexanion			Komplexanion		
	9A (<i>anti</i>)	9B (<i>inv</i>)		9A (<i>anti</i>)	9B (<i>inv</i>)
Fe(1)-S(1)	2.401(1)	2.347(1)	S(1)-Fe(1)-S(1')	95.01(2)	76.43(2)
Fe(1)-S(1')	2.406(1)	2.363(1)	S(1)-Fe(1)-S(2)	109.15(3)	123.97(3)
Fe(1)-S(2)	2.324(1)	2.304(1)	S(1)-Fe(1)-S(3)	111.55(2)	121.83(3)
Fe(1)-S(3)	2.326(1)	2.300(1)	S(1')-Fe(1)-S(2)	112.60(2)	124.08(3)
Fe(1')-S(1)	2.406(1)	2.363(1)	S(1')-Fe(1)-S(3)	108.50(2)	123.29(3)
			S(2)-Fe(1)-S(3)	117.74(3)	91.35(2)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.364</u>	<u>2.329</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>109.09</u>	<u>110.16</u>
S(1)-C(1)	1.847(2)	1.840(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	84.99(2)	103.57(2)
S(2)-C(5)	1.854(3)	1.842(2)	Fe(1)-S(1)-C(1)	115.62(8)	126.61(8)
S(3)-C(9)	1.851(2)	1.831(3)	Fe(1')-S(1)-C(1)	115.53(8)	129.38(8)
<u>Mittelwert</u>	<u>1.851</u>	<u>1.838</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>105.38</u>	<u>119.85</u>
Fe(1)-Fe(1')	3.248(1)	3.701(1)	Fe(1)-S(2)-C(5)	110.95(8)	116.01(9)
S(1)-S(1')	3.555(1)	2.914(1)	Fe(1)-S(3)-C(9)	111.76(8)	116.50(8)

a) die Benennung der einzelnen Atome bezieht sich ausschließlich auf die des jeweiligen Isomers (Fe(1) = Fe(1A) ∨ Fe(1B)) siehe **Abb. 4.11** und **4.12**

Tabelle 4.10: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion *anti*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (**10a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(1)	2.412(1)	S(1)-Fe(1)-S(1')	92.90(2)
Fe(1)-S(1')	2.372(1)	S(1)-Fe(1)-S(2)	105.50(3)
Fe(1)-S(2)	2.333(1)	S(1)-Fe(1)-S(3)	123.11(3)
Fe(1)-S(3)	2.353(1)	S(1')-Fe(1)-S(2)	110.76(3)
Fe(1')-S(1)	2.372(1)	S(1')-Fe(1)-S(3)	112.31(3)
		S(2)-Fe(1)-S(3)	110.80(3)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.367</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>109.23</u>
S(1)-C(1)	1.853(3)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	87.10(2)
S(2)-C(5)	1.858(2)	Fe(1)-S(1)-C(1)	121.00(9)
S(3)-C(9)	1.854(2)	Fe(1')-S(1)-C(1)	118.00(8)
<u>Mittelwert</u>	<u>1.855</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>108.70</u>
Fe(1)-Fe(1')	3.296(1)	Fe(1)-S(2)-C(5)	107.97(8)
S(1)-S(1')	3.467(1)	Fe(1)-S(3)-C(9)	114.12(8)

Das Komplexsalz **8** ist bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert worden und wurde während dieser Dissertation weitergehend untersucht sowie als Ausgangsmaterial genutzt.

Bislang ist eine Vielzahl homoleptischer Metall-Thiolatkomplexe des Typs $[M_2(SR)_6]^{z-}$ ($z = 0, 2$) synthetisiert und charakterisiert worden.^{10,95,150,193,194}

Sie weisen meist eine zentrosymmetrische Struktur mit ebenem $M_2(\mu S)_2$ -Heterozyklus auf. Die Metallionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert und liegen im high-spin-Zustand vor. In diesem Heterozyklus sind die Winkel am Metall stumpf (104.1 - 96.6° für $[M_2(SR)_6]^{2-}$, $M = Fe, Mn, Co, Zn$, $R = Me, Et, ^iPr$ ^{150,151,152,153,154,195}) und am Schwefel entsprechend spitz (75.9° - 83.4° s. o.). Die endständigen Liganden sind in einem Winkel an das Metallatom gebunden, der größer als der ideale Tetraederwinkel ist. Die verbrückenden Schwefel sind pyramidal von den beiden Metall- und dem Kohlenstoffatom umgeben. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffreste (R) nehmen eine *anti*-Position zueinander ein.

In den ebenfalls bekannten, aber deutlich selteneren *syn*- $[M_2(SR)_6]^{2-}$ -Komplexen befinden sich die organischen Reste auf der gleichen Seite des $M_2(\mu S)_2$ -Heterozyklus und stehen somit in *syn*-Position zueinander. Die Änderung der Struktur geht zwangsläufig mit dem Verlust von Symmetrieelementen einher. So liegt in ihnen kein Inversionszentrum vor, wie es für jene mit *anti*-Konfiguration charakteristisch ist. Folglich ist auch in der Regel der $M_2(\mu S)_2$ -Heterozyklus nicht mehr exakt planar, was auf seine Winkel und Abstände aber zumeist keinen nennenswerten Einfluss hat. Für das Komplexanion $[Co(SET)_6]^{2-}$ konnte gezeigt werden, daß *syn*- und *anti*-Konfiguration in Lösung nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Durch die Wahl eines geeigneten Gegenions lässt sich dirigieren, in welcher Form dieses Komplexanion auskristallisiert.

Eine Ausnahme in Bezug auf die tetraedrische Umgebung der Zentralatome stellen Komplexe des $[M_2(SR)_6]^{2-}$ -Typs mit d^8 -Metallionen dar. In ihnen sind diese für gewöhnlich verzerrt quadratisch-planar koordiniert und demgemäß im low-spin-Zustand. Im $M_2(\mu S)_2$ -Heterozyklus sind die Winkel meist nahe 90° .^{150,196,197} Der einzige Sonderfall sind die zuvor erwähnten Nickel-^{tert}butanthiolat-Komplexe, in denen die Nickelionen tetraedrisch koordiniert sind.¹⁵⁸ Die organischen Reste der verbrückenden Thiolate nehmen jedoch wie alle anderen literaturbekannten Komplexe dieses Typs eine *syn*- oder *anti*-Position zueinander ein.

¹⁹³ S. Suh, J. H. Hardesty, T. A. Albright, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1627.

¹⁹⁴ S. Daniel, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3843.

¹⁹⁵ C. Chen, R. Hauptmann, J. Lackmann, G. Henkel, *Z. Kristallogr.*, **1999**, 214, 137.

¹⁹⁶ I. Nakanishi, K. Matsumoto, S. Ooi, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 2073.

¹⁹⁷ G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4779.

Im Gegensatz zu fast allen bekannten $[M_2(SR)_6]^{2-}$ -Komplexen mit tetraedrischer Koordination der Metallionen sind bei den Komplexanionen der Salze **7** (siehe **Abb. 4.10**) und **8** die Winkel innerhalb des $M_2(\mu S)_2$ -Heterozyklus am Metall spitz und am verbrückenden Schwefel stumpf.

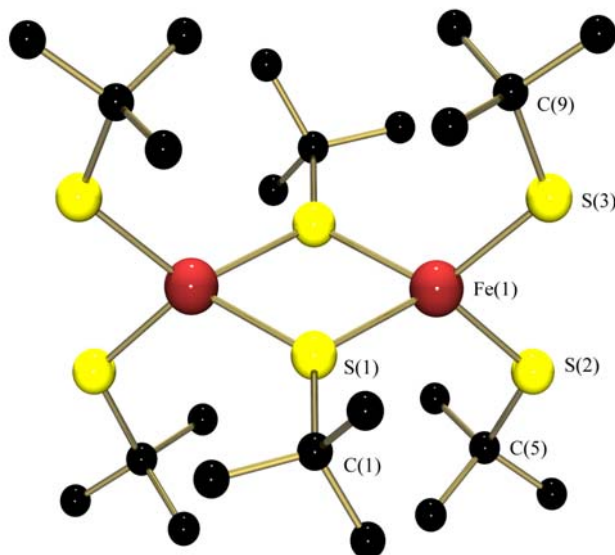


Abbildung 4.10: Das Anion *inv*- $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2-}$ (**7a**).

Als Folge dieser Invertierung der Winkel kommt es ebenfalls zu einer Invertierung der Abstände zwischen gleichen Elementen. So sind im Dieisenanion $[Fe_2(SET)_6]^{2-}$, dem ersten strukturell charakterisierten homoleptischen zweikernigen Eisen(II)-Alkanthiolat-Komplex, die Eisen(II)-ionen 2.978 und die verbrückenden Schwefelatome 3.699 Å voneinander entfernt, während in **7a** die Eisen(II)-ionen einen Abstand von 3.757 und die Thiolat-Schwefelatome einen von 2.873 Å aufweisen. Die Konfiguration dieser $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2-}$ -Komplexanionen wird daher als *invers* (*inv*) bezeichnet.

Der Wechsel zu einem stumpfen Winkel am verbrückenden Schwefel geht mit der Planarisierung dieses Schwefels einher.¹⁰⁸ Der durchschnittliche Winkel zwischen den von ihm ausgehenden Bindungen beträgt in **7a** 120.0°, welches einer sp^2 -Hybridisierung des Schwefels entspricht. In Folge dessen liegt der entsprechende α -Kohlenstoff ebenfalls in der $Fe_2(\mu S)_2$ -Ebene. Auch der Winkel zwischen den beiden terminal gebundenen Thiolaten ist für eine verzerrt tetraedrische Koordination der Zentralatome sehr ungewöhnlich. Er ist in **7** mit 92.56° fast rechtwinklig. Unabhängig von den deutlichen Unterschieden zwischen der *anti*- und der *inv*-Konfiguration verfügen beide Komplexanionen über ein Inversionszentrum.

Es konnte das Tetramethyl- **8** und das Tetraethylammoniumsalz **7** dieses Komplexes isoliert werden. Daneben gelang die Synthese des Tetramethylammoniumsalzes **9**, in welchem die

inverse Form des $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anions (**9B**) im Verhältnis eins zu eins neben der *anti*-Form dieses Anions (**9A**) vorliegt (Abb. 4.11 und 4.12, weitere Abbildungen beider Strukturen befinden sich im Anhang, Abb. 6.2, Seite 119) sowie die Synthese von **10**, in dem ausschließlich die *anti*-Form dieses Komplexanions (**10a**) vorliegt, ebenfalls mit Tetramethylammoniumkationen als Gegenionen.

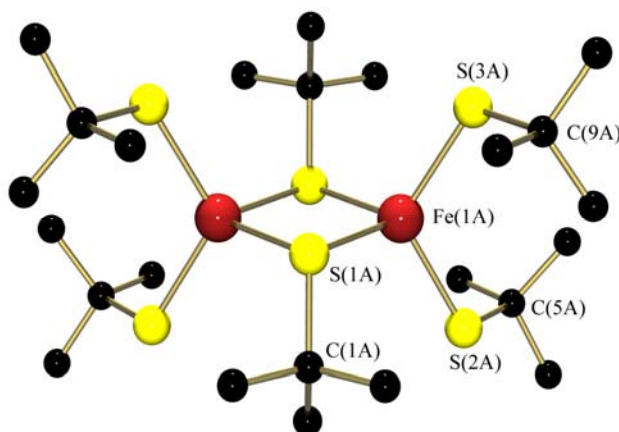


Abbildung 4.11: Das Anion *anti*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**9A**).

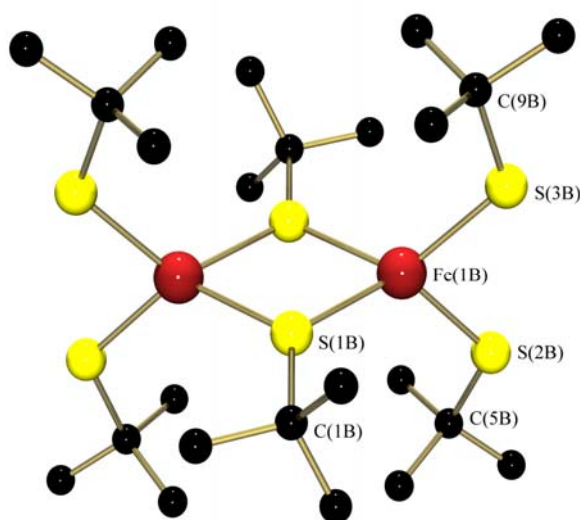


Abbildung 4.12: Das Anion *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**9B**).

Die Letzteren entsprechen der erwarteten Struktur für diesen Komplex und verfügen über die zuvor beschriebenen charakteristischen Merkmale: Inversionszentrum, spitze Winkel am verbrückenden Schwefel, trigonal-pyramidal gebundener verbrückender Schwefel und der Winkel zwischen den endständigen Thiolaten ist größer als der Tetraederwinkel.

Die beiden isomeren Formen (*anti* und *inv*) unterscheiden sich deutlich in der Koordination der Eisen(II)-ionen (**Abb. 4.13** und **Abb. 4.14** zeigen ihre Koordinationspolyeder) und in der Hybridisierung der verbrückenden Schwefel.

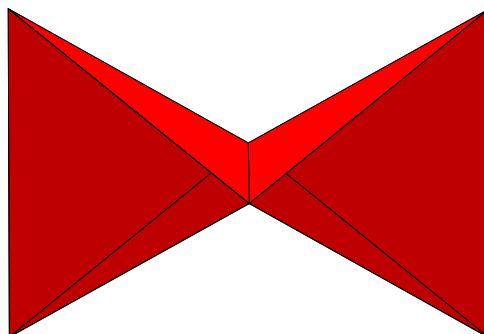


Abbildung 4.13: Koordinationspolyeder des Anions *anti*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (**9A**).

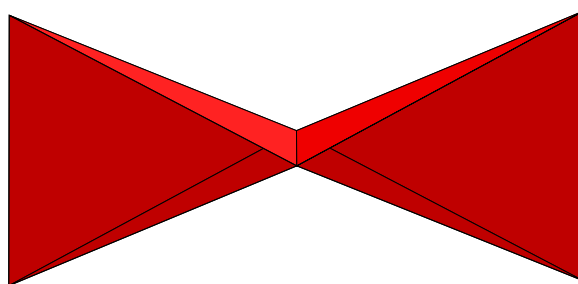


Abbildung 4.14: Koordinationspolyeder des Anions *inv*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (**9B**).

Während in der *anti*-Form (hier **9A**) mit einem durchschnittlichen Bindungswinkel von 105.38° eine sp³-Hybridisierung am verbrückenden Thiolatschwefel vorliegt, ist in der inversen Form mit trigonal-planarer Umgebung von einer sp²-Hybridisierung auszugehen. Die Bindungsabstände des Schwefels zum Eisen stützen diese Annahme. Es ist eine geringfügige Verkürzung der von den verbrückenden Schwefelatomen ausgehenden Bindungen in der inversen Form, aufgrund des erhöhten s-Anteils in den bindenden Orbitalen (sp³→sp²), zu erwarten,¹⁹⁸ welche auch beobachtet wird (Tabelle 4.11). Wahrscheinlich kommt es in geringem Umfang zu bindenden (p→d)_π-Wechselwirkungen. Aufgrund der niedrigen Inversionsbarriere am Schwefel in vielen Metall-Thiolat- und Thioether-Komplexen wurde seit langem eine Stabilisierung eines trigonal-planaren Übergangszustands durch derartige Schwefel-Metall (p→d)_π-Wechselwirkungen diskutiert.^{199,200,201}

¹⁹⁸ J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag, **1988**.

¹⁹⁹ P. C. Turley, P. Haake, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4617.

²⁰⁰ E. W. Abel, G. W. Farrow, K. G. Orrell, V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 42.

²⁰¹ G. Natile, L. Maresca, G. Bor, *Inorg. Chim. Acta.*, **1977**, 23, 37.

Demnach ließe sich nach herkömmlicher Anschauung die Struktur der *inv*-Konfiguration als Übergangszustand betrachten, der bei zeitgleicher Inversion an allen Schwefelatomen der *anti*-Konfiguration durchlaufen würde. Jedoch sind Salze der entsprechenden Komplexanionen (**7a**, **8a**, **9B**) in Substanz isolierbar, was beweist, dass diese Verbindungen zumindest metastabil sind. Die Existenz dieser inversen Konfiguration neben der *anti*-Konfiguration wirft die Frage auf, ob nicht auch in vergleichbaren Strukturen zum Beispiel mit dreifach koordiniertem Phosphor oder Stickstoff und geeigneten Substituenten die planare Umgebung während einer Inversion eher als Zwischenstufe denn als Übergangszustand zu betrachten ist.

Auch die Bindungswinkel der terminalen Thiolate unterscheiden sich deutlich in den beiden Isomeren. So beträgt der Winkel C-S(term)-Fe im *anti*-Isomer (**9A**) im Durchschnitt 111.36°, im *inv*-Isomer (**9B**) liegt er bei 116.26°. Die Bindungsabstände der endständigen Schwefelatome unterscheiden sich ebenfalls erwartungsgemäß leicht in beiden Isomeren. Konkret sind Fe-S(term)-Bindungen in *inv*-**9B** um ca. 1 % kürzer als in *anti*-**9A**. Exakte Werte finden sich Tabelle 4.11. Den gleichen Trend zeigen die S-C Bindungslängen, ihre Änderungen sind aber nicht signifikant.

Tabelle 4.11: Vergleich der Fe-S Bindungsabstände [Å] von **9A** mit **9B** Differenz und Änderung in %.

	9A	9B	Differenz	Änderung [%]	(3σ)
Ø Fe-μS	2.404	2.355	0.049	2.0	0.003
Ø Fe-S ^{term}	2.325	2.302	0.023	1.0	0.003
Ø Fe-S	2.364	2.329	0.035	1.5	0.003

Die unterschiedlichen Bindungslängen entsprechen bei **7a**, **8a** und **10a** ebenso wie bei **9A** und **9B** der Hybridisierung des Schwefels, Tabelle 4.12 erlaubt den Vergleich ihrer Bindungslängen.

Tabelle 4.12: Gegenüberstellung der Fe-S Bindungsabstände [Å] von **9A** und **10a** mit **7a**, **8a** und **9B**.

	<i>anti</i> -[Fe ₂ (S ^t Bu) ₆] ²⁻		<i>inv</i> -[Fe ₂ (S ^t Bu) ₆] ²⁻		
	9A	10a	7a	8a	9B
ØFe-μS	2.404	2.392	2.365	2.357	2.355
ØFe-S ^{term}	2.325	2.343	2.313	2.306	2.303
ØFe-S	2.364	2.367	2.339	2.329	2.331

Bei den Komplexanionen der Salze **7** - **10**, welche entweder in der *inv*- oder der *anti*-Form vorliegen, unterscheiden sich ebenfalls, wahrscheinlich aufgrund von Packungseffekten, die beiden Formen untereinander geringfügig. Die Tabellen 4.7-4.10 fassen ihre Abstände und Bindungswinkel zusammen.

Verbindung **6**, die ebenfalls das Komplexanion $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ in der *anti*-Form enthält, wurde aufgrund des Einflusses der Kaliumionen zuvor gesondert diskutiert. Auch in der *anti*-Form des $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Komplexanions ist der Winkel am verbrückenden Schwefel mit ca. 85° relativ groß.

Verbindung **9** konnte zuvor bereits einmal synthetisiert werden,²⁰² es gelang aber nicht sie zu reproduzieren. Erst im Rahmen dieser Arbeit wurde es möglich, **9** reproduzierbar und in befriedigenden Ausbeuten darzustellen.

Von den Komplexen des Typs $[\text{M}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ sind die meisten Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten SR für $\text{M} = \text{Fe}$ charakterisiert worden. Es existieren Strukturdaten von $[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ -Komplexen mit $\text{R} = \text{Methyl},^{195} \text{Ethyl},^{150} \text{isoPropyl},^{12,153} \text{secButyl}^{203}$ und Cyclohexyl^{188,203} (auch mit unterschiedlichen Gegenionen). Somit vervollständigt sich diese Reihe durch die Charakterisierung der Titelverbindung für $\text{R} = \text{tertButyl}$. Ihr struktureller Vergleich zeigt eine deutliche Veränderung der Winkel im $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus abhängig von der Anzahl der Wasserstoffe am α -Kohlenstoffatom. Als Vergleichssubstanz wird das Komplexanion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ aufgeführt (Tabelle 4.13).^{204,205,206}

Tabelle 4.13: Vergleichende Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel verschiedener $[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ -Komplexe und $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

$[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$	Cl(a)	Me	Et	CyHex	<i>iso</i> Pr	<i>sec</i> Bu	9A(b)	10a(b)	9B(b)	8a(b)	7a(b)
Gegenion	$[\text{NEt}_4]^+$	$[\text{NEt}_4]^+$	$[\text{NEt}_4]^+$	$[\text{NEt}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{NEt}_4]^+$
Abstände [Å]											
Fe-Fe'	3.423	2.915	2.978	2.992	3.091	3.114	3.248	3.296	3.701	3.717	3.757
$\mu\text{S}-\mu\text{S}'$	3.357	3.74	3.699	3.675	3.633	3.626	3.545	3.467	2.914	2.900	2.873
OFe-S	2.323	2.335	2.339	2.340	2.358	2.352	2.364	2.367	2.331	2.329	2.339
Winkel [°]											
$\mu\text{S-Fe-}\mu\text{S}'$	88.88	104.13	102.30	101.70	99.20	99.70	95.32	92.90	76.50	75.95	74.81
$\text{S}^{\text{term}}\text{-Fe-S}^{\text{term}}$	116.74	119.16	111.70	113.21	117.70	114.40	117.72	110.80	91.31	91.90	92.56
$\text{Fe-}\mu\text{S-Fe}'$	91.12	75.87	77.70	78.30	80.80	80.30	84.68	87.10	103.50	104.05	105.19

(a) die Werte beziehen sich auf das Anion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$; Cl statt S bzw. SR.

(b) $\text{R} = \text{tertBu}$

²⁰² R. Hauptmann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg, **1993**.

²⁰³ R. Hauptmann, *Dissertation*, Universität Duisburg, **1998**.

²⁰⁴ K. Ruhland-Senge, U. Müller, *Z. Naturforsch.*, **1992**, 47b, 1075.

²⁰⁵ A. Quillevère, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 293.

²⁰⁶ J.-S. Sun, H. Zhao, X. Ouyang, R. Clérac, J. A. Smith, J. M. Clemente-Juan, C. Gómez-García, E. Coronado, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5841.

Eine deutliche Aufweitung des Fe- μ S-Fe'-Winkels und ein Trend zu geringfügig größeren Abständen der Fe-S-Bindungen ist in Abhängigkeit der geringer werdenden Anzahl der Wasserstoffatome am α -Kohlenstoff des Thiolats und der Zunahme des sterischen Anspruchs des organischen Restes zu erkennen. Mit dem Komplexanion **9B** haben sich die Winkel innerhalb des Fe₂(μ S)₂-Heterozyklus invertiert, einhergehend mit einer Verkürzung der Fe-S-Bindungen.

Desweiteren tritt parallel zu oben dargestellter Änderung des organischen Restes eine Zunahme der Nucleophilie ein, die sich in der Abnahme der Säurekonstante des entsprechenden Thiols und einer verstärkten Tendenz äußert, verbrückende Positionen einzunehmen. So können die Komplexanionen des Typs [M₂(SEt)₆]²⁻ unter anderem mit den Metallen Fe, Co und Ni beobachtet werden.¹⁵⁰ In ihnen sind zwei Thiolate verbrückend und vier endständig koordiniert. Mit *iso*Propyl als organischen Rest ist zwar noch der entsprechende Eisen-Komplex bekannt, mit Cobalt aber bildet sich das Komplexanion [Co₂(SⁱPr)₅]⁻ in welchem drei Thiolate eine verbrückende Position einnehmen und nur zwei eine endständige.¹⁵⁵ In dem zyklischen Nickelkomplex [Ni₄(SⁱPr)₈] sind alle Thiolate verbrückend.¹⁰⁰ Der *tert*Butyl-Rest ermöglicht die Synthese von [Co₂(S^tBu)₅]⁻¹⁵⁶ und die des zuvor beschriebenen Komplexes [Fe₂(S^tBu)₅]⁻ (**5a**). Es kann hier keine präzise Erklärung gegeben werden, warum es zur Bildung der *inv*-Konfiguration kommt. Aber die Tatsache, dass mit dem entsprechenden Selenolat sowohl die Synthese des einkernigen Komplexanions (**2a**) und [Fe₂(Se^tBu)₅]⁻ (**4a**) als auch durch Einsatz von *tert*Butanthiolat die Darstellung von **5a** gelingt, macht deutlich, dass die *anti*-Form des Komplexanions [Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ im Vergleich zu denjenigen anderer [Fe₂(SR)₆]²⁻-Anionen energetisch nicht mehr so günstig ist. Im Rahmen des folgenden Unterpunktes, DFT-Rechnungen, werden die Energiedifferenzen beider Konfigurationen weiter behandelt.

Ein abschließendes Unterkapitel zu den hier diskutierten Verbindungen (**7** - **10**) betrachtet sie eingehend vor dem Hintergrund der Isomerie.

In den Komplexanionen **7a**, **8a** und **9B** haben sich aufgrund der invertierten Winkel im Fe₂(μ S)₂-Heterozyklus ebenfalls die Abstände zwischen den jeweils gleichen Elementen praktisch vertauscht. Während damit der Eisen-Eisen Abstand auf ungewöhnliche 3.757 Å in **7a** ansteigt, sinkt die Distanz zwischen den verbrückenden Schwefelatomen auf 2.873 Å und liegt damit deutlich unterhalb der Summe der v. d. Waals Radien von ca. 3.60 Å. Damit ist diese Struktur auch als mögliche Zwischenstufe oder Übergangszustand für viele Reaktionen, in denen Thiolat durch Metallionen zu Disulfid oxidiert wird, relevant.

Das Komplexsalz $K_4[Ag_2(SCN)_6]$ weist ebenfalls zwei unterschiedliche Strukturen für das Anion auf, die im Verhältnis eins zu eins im Kristall nebeneinander vorliegen.²⁰⁷ Die $[Ag_2(SCN)_6]^{4-}$ -Ionen sind aber in beiden Strukturtypen eindeutig in der *anti*-Konfiguration und unterscheiden sich lediglich durch die Position der endständigen CN-Reste voneinander. Ferner ist in dieser Verbindung die Koordination der vier Kaliumionen pro $[Ag_2(SCN)_6]^{4-}$ -Ion durch den Schwefel und den Stickstoff des ^-SCN Liganden als wichtige Einflussgröße anzusehen. Jedes Kaliumion ist siebenmal von Stickstoff und Schwefel koordiniert.

Das zur Synthese von **10** genutzte Natrium-^{tert}butanthiolat ist, wie elementaranalytisch nachgewiesen, durch den Prozess des Alterns deutlich verunreinigt worden. Wiederholte Experimente, diese Verbindung aus reinen Ausgangsverbindungen darzustellen, sind gescheitert.

Für die Synthese von **8** ist, im Gegensatz zu den meisten der hier zuvor beschriebenen Reaktionen, die Reihenfolge, in der die Eisen(II)-chlorid-Lösung und die Thiolat enthaltende einander zugegeben werden, irrelevant. Entscheidend hierfür ist vermutlich das eingesetzte Lösemittelgemisch bzw. dessen hoher Anteil an DMF. Dadurch kann zuvor ausgefallenes Polymeres $[Fe(S^tBu)_2]_n$ wieder in Lösung und somit zur Reaktion mit weiterem Thiolat gebracht werden.

Umkristallisation von **8** in einem DMF/MeOH-Gemisch führt zur Bildung von **9** (Methode b). Anscheinend hat der Prozess der Kristallisation für die Bildung von **8** eine große Bedeutung. Verbindung **6** zeigt, dass eine Wechselwirkung der $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2-}$ -Anionen mit den Alkalimetallionen plausibel ist. Diese Wechselwirkung ist bei dem Prozess der Umkristallisation nicht mehr möglich. Dass es in einer Synthese von großer Bedeutung sein kann, welches Alkalisalz verwendet wird, konnte bereits anschaulich gezeigt werden.^{208,99} Wahrscheinlich waren bei der Synthese von **10** die Verunreinigungen, die einen anderen Mechanismus der Kristallisation ermöglichten, und/oder die lange Zeit des Kristallisierens, welche eine Umlagerung erlaubte, für dessen Synthese ausschlaggebend.

Eine weitere wichtige Rolle in diesem System spielt das Lösemittel. Im Gegensatz zum DMF/MeOH-Gemisch konnte **8** in reinem DMF unverändert umkristallisiert werden (analog Methode b). Insbesondere anhand von Kupfer-Sauerstoff-Komplexen, die, abhängig vom Lösemittel, ein $Cu^{III}_2(\mu-O)_2$ - oder ein $Cu^{II}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)$ -Fragment aufweisen können, wird der Einfluss des Lösemittels in diesen „bistabilen“ Systemen deutlich.^{209,210} Die Eigenschaften des $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2-}$ -Komplexanions in Lösung werden im folgenden Unterpunkt behandelt.

²⁰⁷ H. Krautscheid, S. Gerber, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 781.

²⁰⁸ C. Hartmann, G. Henkel, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁰⁹ J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, L. Que, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science*, **1996**, 271, 1397.

⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie

Das von **9** aufgenommene Mößbauer-Spektrum zeigt zwei Eisen(II)-ionen auf deutlich unterschiedlichen Positionen, die erwartungsgemäß im Verhältnis eins zu eins vorliegen (**Abb. 4.16**). Eine dieser Positionen zeigt Übereinstimmung mit den im Spektrum von **8** (**Abb. 4.15**) ermittelten Werten (siehe Tabelle 4.14) und ist daher dem Komplexanion *inv*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (**9B**) zuzuordnen. Das folglich im Spektrum von **9** der *anti*-Form **9A** zuzuordnende Signal beinhaltet mit 0.73 mm/s eine signifikant größere Isomerieverschiebung (**9B**: 0.70 mm/s), welche auf schwächere und damit längere Bindungen zurückzuführen ist. Die von der Geometrie des Ligandenfelds abhängige Quadrupolaufspaltung fällt bei diesem Isomer mit 3.16 mm/s deutlich geringer aus (**9B**: 3.65 mm/s) und passt damit gut zur verglichen mit der *inv*-Form weniger verzerrten tetraedrischen Umgebung des Eisens. Die Daten der *anti*-Struktur sind vergleichbar mit denen des Komplexanions *anti*-[Fe₂(SEt)₆]²⁻.¹⁰⁵ Bei 100 K wurde ein Wert von 2.97 mm/s für die Quadrupolaufspaltung und 0.67 mm/s bei der Isomerieverschiebung ermittelt. In **9A** fällt die Isomerieverschiebung größer aus und ist eine Konsequenz der schwächeren Bindungen, die sich auch in den Strukturdaten wieder finden (Tab. 4.14). Die außergewöhnlich große Quadrupolaufspaltung bei den Signalen der *inv*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻-Komplexanionen resultiert aus der ungewöhnlich starken Verzerrung der Tetraedersymmetrie des Eisens.

Tabelle 4.14: Daten der Mößbauer-Spektren von kristallinen **8**, **9** und *anti*-[Fe₂(SEt)₆]²⁻.¹⁰⁵

	Isomerieverschiebung [mm/s]	Quadrupolaufspaltung [mm/s]	Halbwertsbreite [mm/s]	Anteil [%]
<i>anti</i> -[Fe ₂ (SEt) ₆] ²⁻	0.67	2.97		
8a	0.70	3.65	0.27	100
9A	0.73	3.16	0.30	48
9B	0.70	3.65	0.30	52

(a) wurde bei T = 100 K gemessen; bei den anderen Verbindungen war T = 80 K.

²¹⁰ H.-C. Liang, M. J. Henson, L. Q. Hatcher, M. A. Vance, C. X. Zhang, D. Lahti, S. Kaderli, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, A. D. Zuberbühler, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4115.

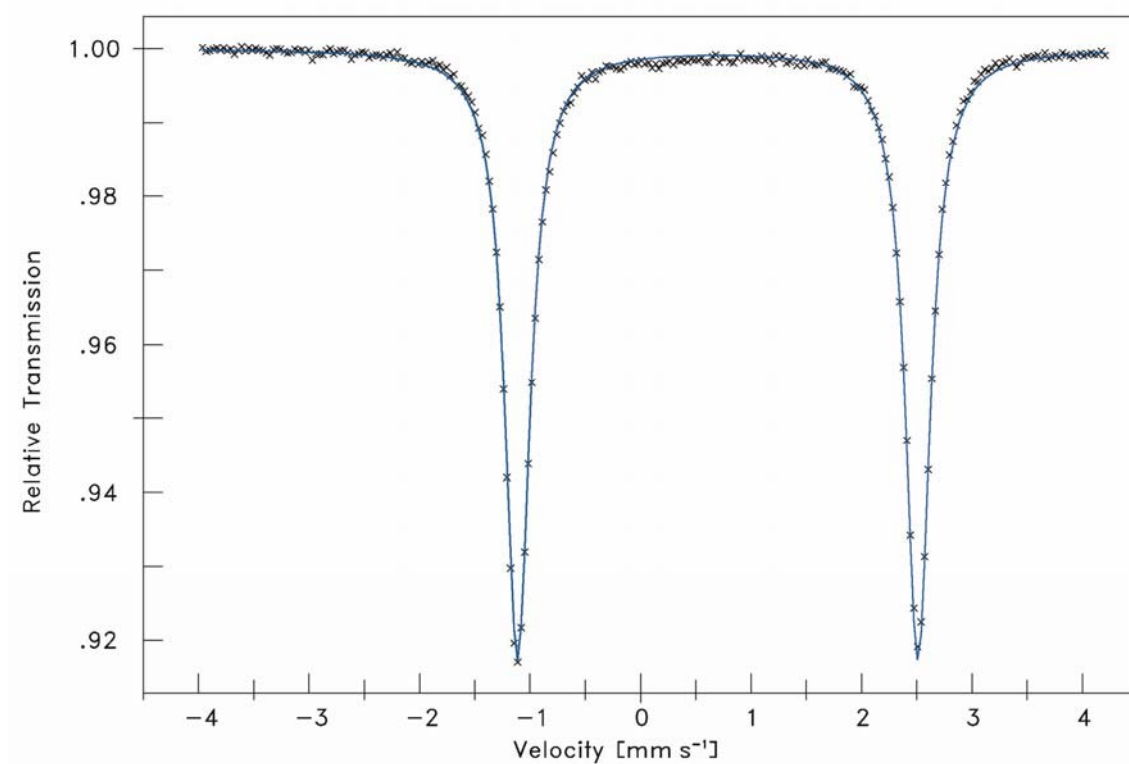


Abbildung 4.15: Mößbauer-Spektrum von **8** (Kristalle).

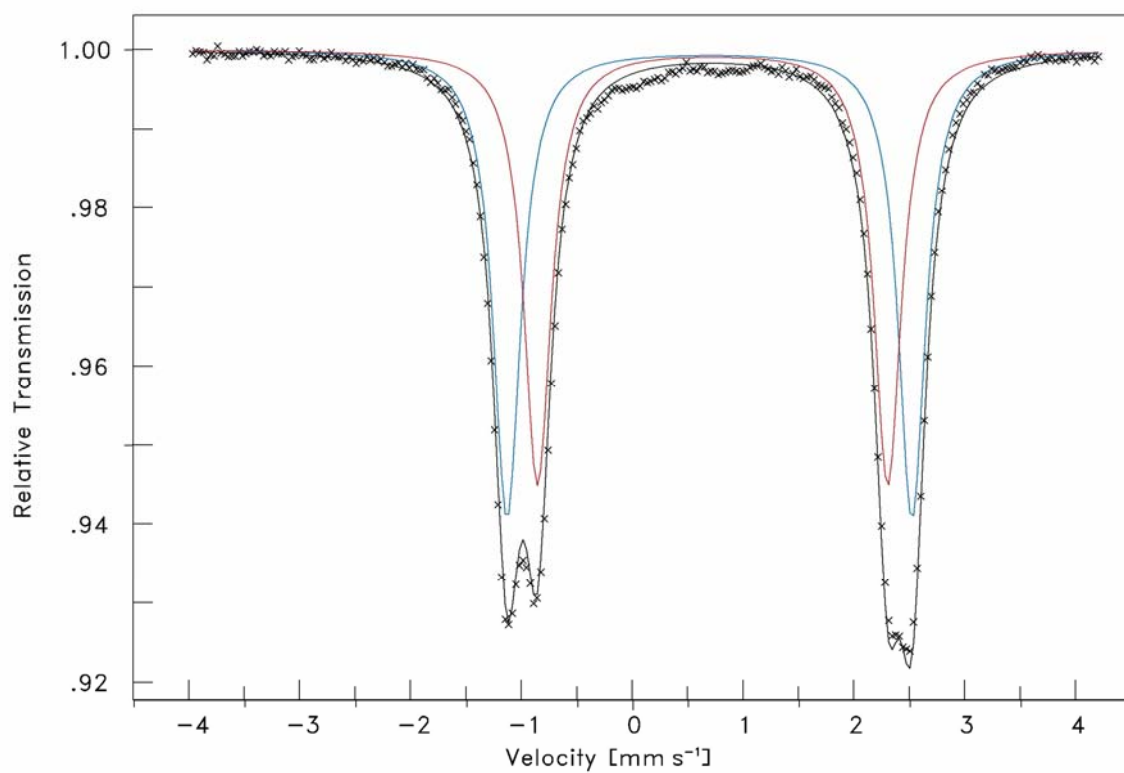


Abbildung 4.16: Mößbauer-Spektrum von **9** (Kristalle).

Neben den Feststoffen wurden auch Lösungen von **8** und **9** vermessen. Als Lösemittel diente ein Gemisch aus DMF und MeOH (~3/1). Die Mößbauer-Spektren zeigen drei Signale, von denen zwei den obigen Strukturen zuzuordnen sind. Diese weisen einen sichtbaren Einfluss des Lösemittels insbesondere dessen protischer Komponente auf. Die Eisen-Schwefel-Bindungen werden, durch Wechselwirkungen des protischen Methanols mit dem Schwefel (Wasserstoffbrückenbindungen), deutlich geschwächt. Dies hat für beide Isomere eine Verschiebung zu einer größeren Isomerieverschiebung zur Folge. Die Quadrupolaufspaltung unterscheidet sich ebenfalls deutlich von den in kristalliner Form bestimmten Werten (Tabelle 4.15). Desweiteren kommt es erwartungsgemäß zu einer Linienverbreiterung bei den Spektren der gelösten Proben.

Offenbar befinden sich, nachdem **8** in Lösung gebracht wurde, die *inv*- und die *anti*-Form des $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anions miteinander im Gleichgewicht und liegen ungefähr im Verhältnis zwei zu eins nebeneinander vor. Darauf folgend lässt sich dann $[\text{NMe}_4]_4$ **9A 9B** auskristallisieren. Beide Formen des Anions liegen in den zwei Proben zu leicht unterschiedlichen Anteilen nebeneinander vor. Dies ist wahrscheinlich auf geringfügig unterschiedlich zusammengesetzte Lösemittelgemische (DMF/MeOH) in den beiden Proben zurückzuführen.

Desweiteren ist vor allem im Spektrum von **8** ein erheblicher Anteil (11 %) einer unbekannten Eisen(II)-verbindung erkennbar, die eine hohe Isomerieverschiebung aufweist (1.18 mm/s). Vermutlich kam es hier innerhalb der Probe zu Gleichgewichtseinstellungen mit anderen Eisen-Thiolat-Komplexen. Möglich ist zum Beispiel ein Gleichgewicht mit $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (**5a**) und polymerem $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_2]_n$.

Tabelle 4.15: Daten der Mößbauer-Spektren von gelösten Proben.

		Isomerieverschiebung [mm/s]	Quadrupolauspaltung [mm/s]	Halbwertsbreite [mm/s]	Anteil [%]
8	inv	0.74	3.32	0.33	60
	anti	0.77	3.00	0.33	28
	unbekannt	1.18	2.87	0.53	11
9	inv	0.74	3.32	0.33	61
	anti	0.78	3.00	0.33	37
	unbekannt	1.18	2.87	0.53	2

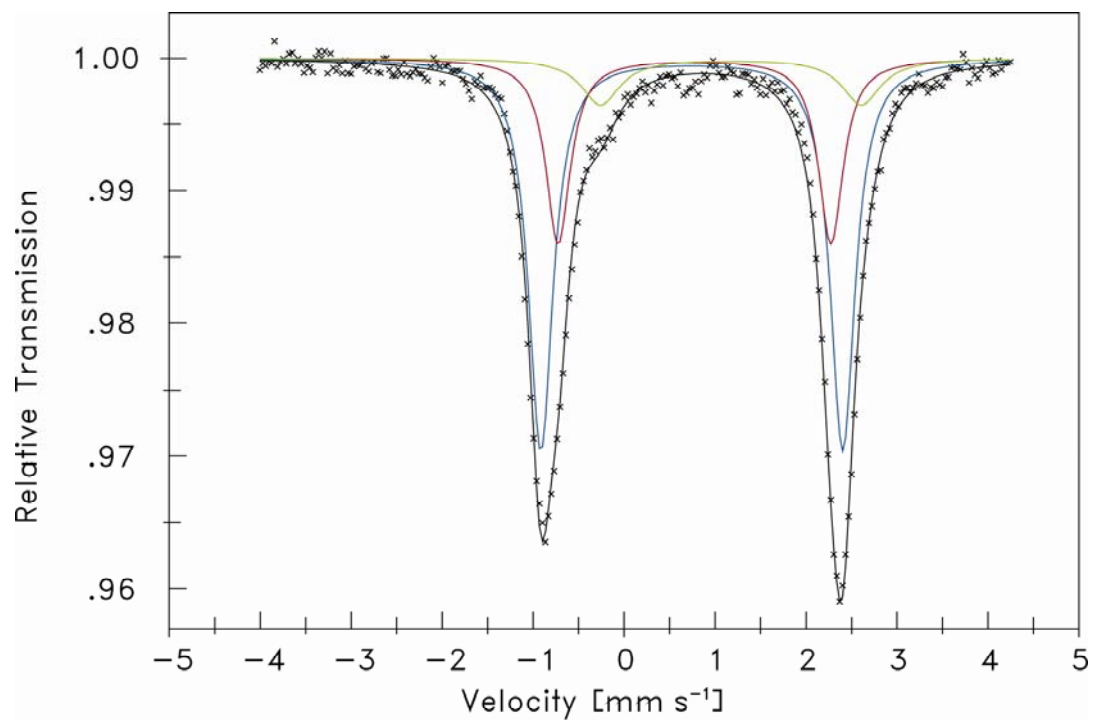


Abbildung 4.17: Mößbauer-Spektrum von **8** (Lösung).

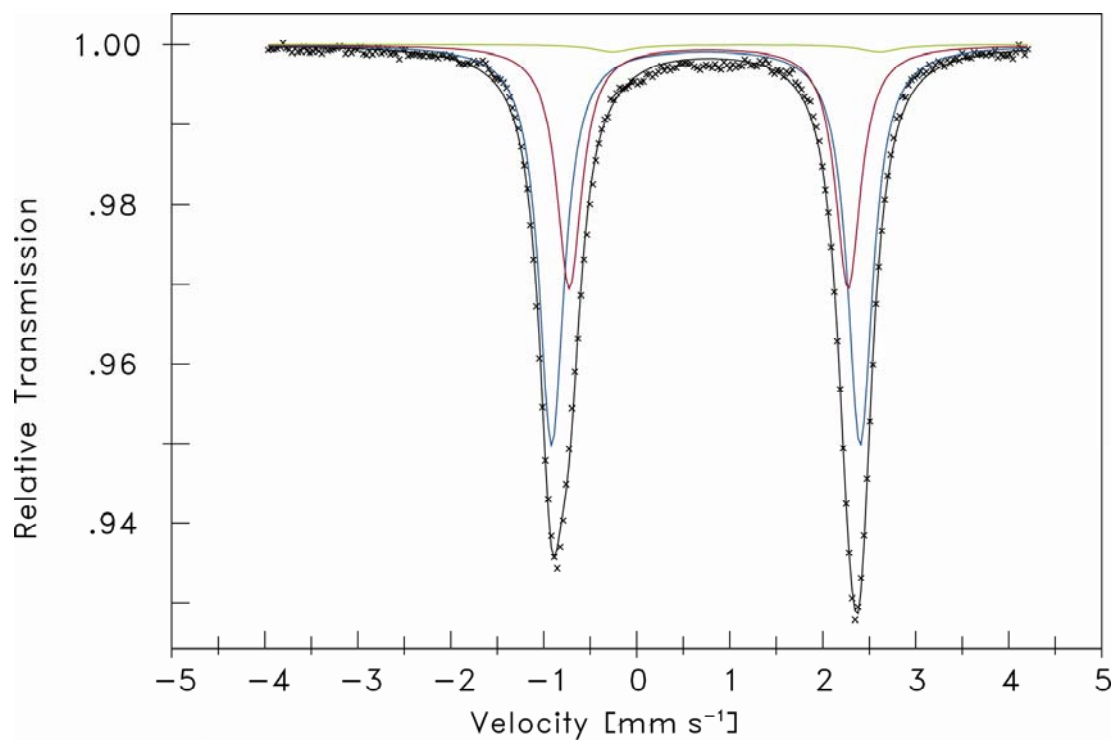


Abbildung 4.18: Mößbauer-Spektrum von **9** (Lösung).

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum von **9** in Dimethylformamid (**Abb. 4.19**) zeigt deutliche Schultern, deren genaue Lage mit Hilfe von Ableitungen des Spektrums bestimmt werden konnte. Hier abgebildet ist die erste Ableitung der Absorption nach der Wellenlänge (**Abb. 4.20**). Es liegen Schultern bei 363 nm ($\epsilon = 1050$), 318 nm ($\epsilon = 1685$) und 278 nm ($\epsilon = 2445$) vor. Die Komplexe zeigen intensive LMCT-Übergänge.

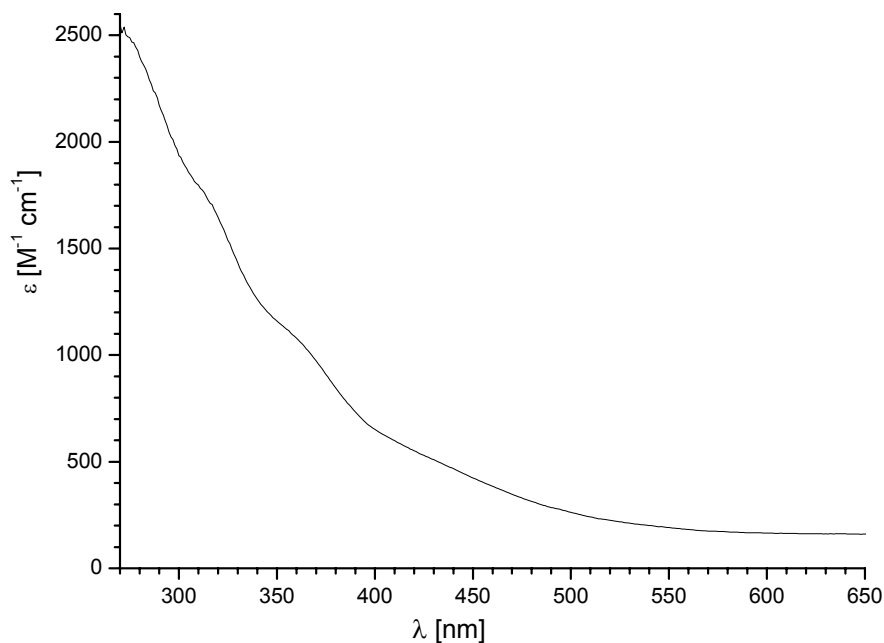


Abbildung 4.19: UV/Vis-Spektrum von **9** in DMF.

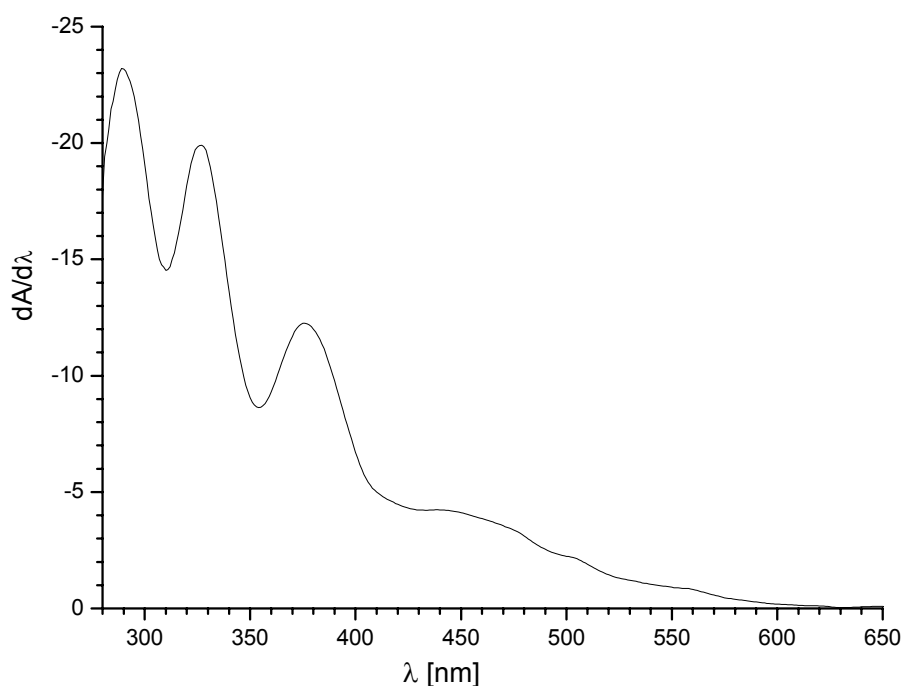


Abbildung 4.20: Ableitung erster Ordnung des UV/Vis-Spektrums von **9**.

DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen zeigen, dass sowohl die *invers*- als auch die *anti*-Struktur einem lokalen Minimum der Energie entsprechen. Letztere ist den Berechnungen zufolge jedoch 7 kcal/mol stabiler. Tabelle 4.16 zeigt die Gegenüberstellung der berechneten sowie experimentell durch Röntgendiffraktometrie für **9** ermittelten Bindungslängen und -winkel. Mit Hilfe des broken-symmetry-Ansatzes beschreiben die DFT-Rechnungen antiferromagnetisch gekoppelte Eisen(II)-ionen.^{211,212} Dass die Eisen(II)-ionen in Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ eine antiferromagnetische Kopplung aufweisen, wurde für Ethanthiolatkomplex (R = Et) gezeigt und ist hier ebenfalls zu erwarten.²¹³

²¹¹ L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 5737.

²¹² L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, **1986**, 109, 131.

²¹³ Y. Sanakis, S. J. Yoo, F. Osterloh, R. H. Holm, E. Münck, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 7081.

Tabelle 4.16: Vergleichende Aufstellung von Abständen und Winkeln der Komplexanionen **9A** und **9B** und der errechneten Strukturen.

	<i>anti</i>		<i>inv</i>	
	berechnet	9A	berechnet	9B
Abstände [Å]				
Fe-Fe'	3.18	3.25	3.69	3.73
Fe-μS	2.35-2.38	2.40	2.35-2.38	2.35-2.36
Fe-S ^{term}	2.29	2.32-2.33	2.29	2.30
Winkel [°]				
S ^{term} -Fe-S ^{term}	114	118	91-94	92
μS-Fe-μS'	95-96	95	77	76
Fe-μS-Fe'	84-85	85	102-103	104
Ø (-μS-)	106	105	119	120

Zur Untersuchung, inwiefern sterische Effekte für die Stabilität der beiden Isomere von Bedeutung sind, wurden DFT-Rechnungen für ein System, in denen anstelle des ^{tert}Butylrestes ein Methylrest bzw. ein Wasserstoffatom eingesetzt worden ist ([Fe₂(SR)₆]²⁻ mit R = Me, H), durchgeführt. Im Falle von R = Wasserstoff wird nur die *anti*-Konfiguration beobachtet, bei R = Methyl finden sich ebenfalls zwei energetische Minima, eines für die bekannte *anti*-Form¹⁹⁵ und eines der inversen Struktur entsprechende. Dies zeigt, dass in [Fe₂(SR)₆]²⁻-Komplexanionen neben den bekannten *anti*- und *syn*-Strukturen auch die *inv*-Strukturen möglich sind. Es ist wahrscheinlich, dass auch in anderen Komplexen mit M₂(μ-E)₂-Heterozyklen (M = Metall, E = Chalkogen) dieser Aufbau relevant ist und dass bei der Inversion dieser Komplexe anstelle eines Übergangszustandes eine Zwischenstufe vorliegt, die der *inv*-Struktur entspricht.

Die durchgeführten DFT-Rechnungen erlauben bisher keine Aussage zur Energiebarriere zwischen der *inv*- und der *anti*-Form.

Diskussion des Komplexanions [Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ vor dem Hintergrund der Isomerie in Komplexen

Neben den vielen mittlerweile gut untersuchten Formen der Isomerie, wie zum Beispiel der Konstitutionsisomerie und der Isomerie aufgrund von Chiralität, existieren noch viele weitere zum Teil exotisch anmutende Varianten.²¹⁴

In den frühen 1970er Jahren synthetisierte *Chatt et al.* die Molybdän-Komplexe cis-mer-[MoOCl₂(PR₂Ph)₃] mit R = Methyl und Ethyl. In der Röntgenstrukturanalyse

²¹⁴ P. Rademacher, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 176.

schiienen sie in Form von zwei Isomeren nebeneinander vorzuliegen, welche sich nur in einer Bindungslänge unterschieden.^{215,216,217} Unabhängig davon veröffentlichten kurz darauf *Stohrer* und *Hoffmann* das theoretische Konzept zu Isomeren, die sich vor allem in ihren Bindungslängen unterscheiden, und prägten wenig später hierfür den Begriff Bond-Stretch Isomerism (BSI).^{218,219,220} Charakteristisch für diese Form der Isomerie ist ein doppeltes Minimum der Energie, aufgetragen gegen den Bindungsabstand (*b*) statt des normalerweise vorliegenden einfachen Minimums (*a*) (siehe **Abbildung 4.21**). Das Phänomen erlangte schon bald eine beachtliche Popularität.²²⁰

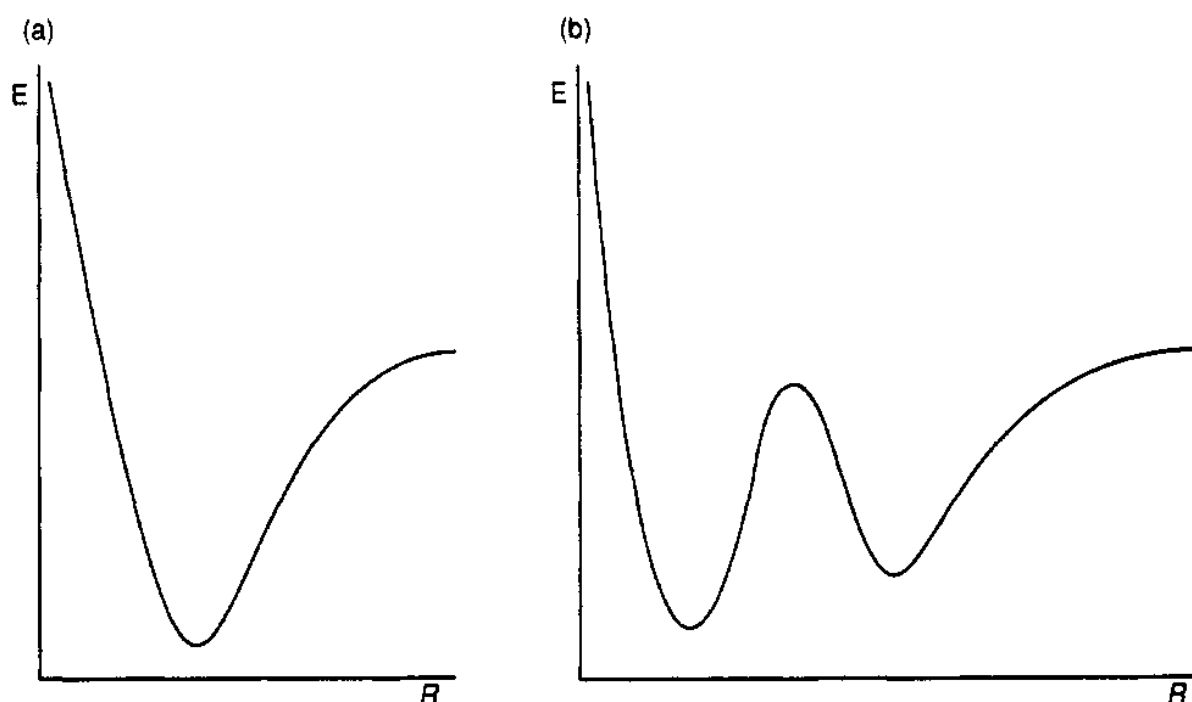


Abbildung 4.21: Potentielle Energie *E* gegen den Bindungsabstand *R* (a) für eine normale Bindung (b) für eine Bindung in einem Paar von Bindungsdehnungsisomeren.²²²

Die Strukturanalyse durch Röntgendiffraktometrie spielt in der Erforschung derartiger Isomere verständlicherweise eine zentrale Rolle, da sie eine genaue Bestimmung der Bindungslängen ermöglicht.

Erste synthetische Erfolge auf diesem Gebiet einschließlich der oben erwähnten Molybdän-Komplexe erwiesen sich jedoch nach genaueren Untersuchungen allesamt als falsch gedeutete

²¹⁵ J. Chatt, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *Chem. Comm.*, **1971**, 655.

²¹⁶ L. Manojlović-Muir, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2796.

²¹⁷ L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 686.

²¹⁸ W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 779.

²¹⁹ W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 1661.

²²⁰ Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4506.

Röntgenstrukturanalysen.^{221,222,223,224} Es wurde nicht erkannt, dass die untersuchten Kristalle in deutlichem Umfang mit isostrukturellen Substanzen, meist Edukten, verunreinigt waren. Gesicherte synthetische Ergebnisse, einschließlich Röntgenstrukturanalysen, entstanden auf dem Gebiet von Metallkomplexen, die sowohl im High- als auch Low-Spin-Zustand vorliegen können, in Abhängigkeit von der Temperatur.^{225,226} Diese Isomere werden als Spin-Crossover-Komplexe bzw. Spinzustandsisomeren bezeichnet. Auch bei ihnen konnten Änderungen in den Bindungslängen beobachtet werden, sie gelten aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Spinzustände nicht als Bindungsdehnungsisomere.^{227,228} Neueste Untersuchungen zeigen, dass der Übergang (crossover) auch durch Laserpulse und bei Raumtemperatur induziert werden kann. Diese Materialien sind besonders im Hinblick auf Informations-Speicherung in elektronischen Medien von Interesse.²²⁹

Desweiteren sind Verbindungen bekannt, in denen durch hohen Druck strukturelle Veränderungen hervorgerufen werden können.²³⁰

Beachtlich sind die von Kölle als Deformationsisomere beschriebenen zweikernigen Komplexen mit der Summenformel $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$ zu (siehe **Abbildung 4.22**).²³¹ In beiden Isomeren dieser Di-Rutheniumverbindungen liegen zwar jeweils beide Ruthenium(III)-ionen im low-spin-Zustand vor, nur in einem der Isomere ist jedoch eine Ru-Ru-Bindung vorhanden, so dass nur dieses diamagnetisch ist. Im anderen Isomer kommt es über die verbrückenden Chloride zu einer schwachen ferromagnetischen Kopplung.²³² Beide Isomere liegen im Kristall nebeneinander im Verhältnis eins zu eins vor. Broken-symmetrie DFT-Rechnungen zeigten, dass hier die unterschiedlichen Spinzustände nicht ursächlich mit den beobachteten unterschiedlichen Bindungslängen zusammenhängen, und diese Spinzustandsisomere daher auch vor dem Hintergrund der Bindungsdehnungsisomerie von Bedeutung sind.²³³ In Lösung liegen beide Formen nebeneinander vor.

²²¹ J. Song, M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4433.

²²² G. Parkin, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 455.

²²³ J. M. Mayer, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 286.

²²⁴ G. Parkin, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 887.

²²⁵ B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6214.

²²⁶ M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta. Cryst.*, **1980**, B36, 275.

²²⁷ P. Gülich, H. A. Goodwin, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 425.

²²⁸ G. Parkin, R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1462.

²²⁹ S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 4069.

²³⁰ K. L. Bray, H. G. Drickamer, D. M. P. Mingos, M. J. Watson, J. R. Sharpley, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 864.

²³¹ U. Kölle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. E. Herberich, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 690.

²³² U. Kölle, H. Lueken, K. Handrick, H. Schilder, J. K. Burdett, S. Balleza, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6273.

²³³ J. E. McGrady, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3077.

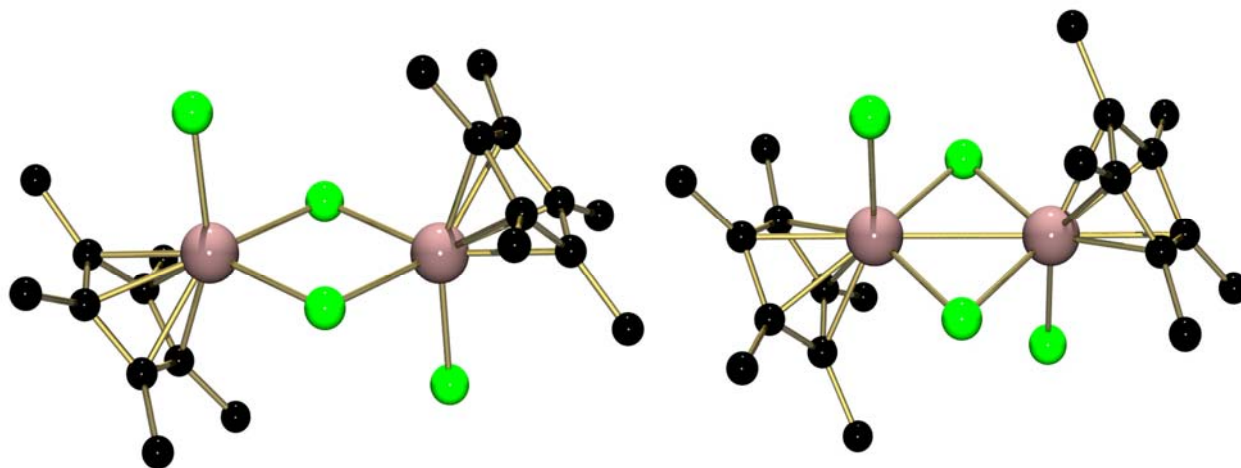


Abbildung 4.22: Die Isomere des Komplexes $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$.

Eine von *R. Hoffmann* vorgeschlagene Abgrenzung zwischen Bindungsdehnungs-Isomeren und -„Konformeren“ geht von einer Isolierung und Untersuchung der Substanzen aus, die daher wenigstens für einige Minuten stabil sein müssten. Eine Energiebarriere von 30 kcal/mol zwischen den beiden Minima sollte dies ermöglichen.²²⁰ Diese Begriffsbestimmung wurde jedoch verfasst, bevor erkannt wurde, dass die als Bindungsdehnungs-isomere aufgefassten Substanzen auf Fehlinterpretation von Röntgenstrukturdaten zurückzuführen sind.

Ein fragwürdiges Beispiel für Bindungsdehnungsisomerie stellt der Komplex $[\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ (dpa = Dipyridylamin) dar. Er konnte zwar abhängig vom Lösemittel und nur als lösemittelhaltige Struktur in zwei unterschiedlichen Formen kristallisiert werden, die sich in einem Co-Co-Abstand geringfügig unterschieden.²³⁴ DFT-Rechnungen zeigten aber, dass die Verbindung ein einzelnes, flaches Energieminimum besitzt und somit andere Effekte für die Bildung von zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen ausschlaggebend sind.²³⁵

Kürzlich gelang die Synthese von zwei Isomeren der polymeren Goldverbindung $[(\text{Cyclohexyl Isocyanide})_2\text{Au}^{\text{I}}]_n[\text{PF}_6]_n$, welche sich sowohl in ihrer Farbe als auch der Kristallstruktur unterscheiden und ungleich lange Gold-Gold-Abstände aufweisen.²³⁶ Die beobachteten Abstände liegen in einem Bereich, der eine bindende Gold-Gold-Wechselwirkung zulässt. Beide Formen lassen sich durch Umkristallisieren in verschiedenen Lösemitteln reversibel in einander umwandeln. Da die Energien derartiger Wechselwirkungen aber sehr gering sind (6-11 kcal/mol), ist fraglich wie groß der Einfluss dieser

²³⁴ R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1256.

²³⁵ M.-M. Rohmer, A. Strich, M. Bénard, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9126.

²³⁶ R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1033.

Wechselwirkung ist.²³⁷ Es wurden noch keine Rechnungen zu diesen Strukturen veröffentlicht, die belegen, dass diese Verbindung über zwei Energieminima verfügt.

Eine weitere ungewöhnliche Form der Isomerie in Koordinationsverbindungen ist die polytope Isomerie. Sie wird auch als Allogonie (andere Winkel) bezeichnet. Es handelt sich hier um Komplexe (Allogone), in denen Zentralatom und Liganden identisch sind, und die dennoch verschiedene Koordinationspolyeder ausbilden. Ein Beispiel hierfür ist das Salz $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$, bei dem das $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Anion einmal trigonal-bipyramidal und einmal quadratisch-pyramidal koordiniert ist und beide Formen nebeneinander im Verhältnis eins zu eins im Kristall vorliegen.²³⁸ Gesicherte externe Erkenntnisse beschränken sich, wegen der großen Labilität des Komplexanions in Lösung, auf den Festkörper.

Die hier dargestellten Komplexanionen *anti*- und *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ weisen signifikante Unterschiede in den Längen der Eisen-Schwefel Bindungen auf. Beide Isomere entsprechen, wie durch DFT-Rechnungen gezeigt werden konnte, einem Minimum der Energie (vergleiche Tabelle 4.16 und **Abb. 4.21**) und lassen sich kristallin isolieren. Sie sind daher als Bindungsdehnungsisomere anzusehen.

Bedingt werden diese unterschiedlichen Bindungslängen offensichtlich durch die unterschiedliche Hybridisierung der Schwefelatome in den beiden Isomeren.

Die Bindungsdehnungsisomerie wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert. Ihre Historie ist geprägt von Ergebnissen, welche zu einem großen Teil auf falsch gedeuteten Daten, insbesondere Einkristallstrukturanalysen, basierten, sowie anderer Resultate, die sich mit herkömmlichen Theorien nur unzureichend erklären oder beschreiben ließen.^{222,239,240} Die hier untersuchten Isomere sind hingegen nicht nur durch verschiedenen Untersuchungsmethoden bestätigt; die DFT-Rechnungen beweisen auch, dass die einzelnen Isomere nicht das Resultat von Packungseffekten sind. Desweiteren steht der Unterschied in ihren Bindungslängen mit dem bekannten Konzept der Hybridisierung im Einklang.

Auch vor dem Hintergrund der Allogonie (anderer Winkel) sind die Komplexanionen *anti*- und *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ interessant. Zum einen unterscheiden sich die Koordinationspolyeder der Eisen(II)-ionen in beiden Formen sehr deutlich voneinander, ist doch im *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ ein Winkel kleiner und ein anderer nahe 90° , während in der *anti*-Form der kleinste Winkel bei ca. 95° liegt. Beide Koordinationspolyeder sind jedoch eindeutig tetraedrisch. Zum anderen ergeben sich hier, insbesondere für die verbrückenden Ligandenatome,

²³⁷ D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, F. A. L. Anet, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2679.

²³⁸ K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1362.

²³⁹ M-M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 340.

²⁴⁰ J. Song, M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4433.

unterschiedliche Koordinationen. Während in der *anti*-Konfiguration diese Thiolat-Schwefelionen pyramidal von zwei Eisen(II)-ionen und einem Kohlenstoffatom umgeben sind, liegt in der *inv*-Konfiguration eine planare Umgebung der verbrückenden Thiolat-Schwefelionen vor.

4.4 Höherkernige Komplexe

4.4.1 $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (11)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NEt}_4]^+$ -Kationen und $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.336(1)$, $b = 15.870(1)$ und $c = 15.124(1)$ Å sowie $\beta = 97.19(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0591$ und $wR2 = 0.1102$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.21 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.22.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Im Komplexanion $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**11a**) sind die 3 Eisenionen verzerrt tetraedrisch von Schwefel-Liganden koordiniert. Die FeS_4 -Tetraeder sind über drei Kanten miteinander verknüpft, welche sich in dem μ_3 -Sulfidion treffen. So wird im Fe_3S_7 -Gerüst die Eisen(II)-ionen ein Dreieck gebildet, das von einem Sulfid überkappt ist.

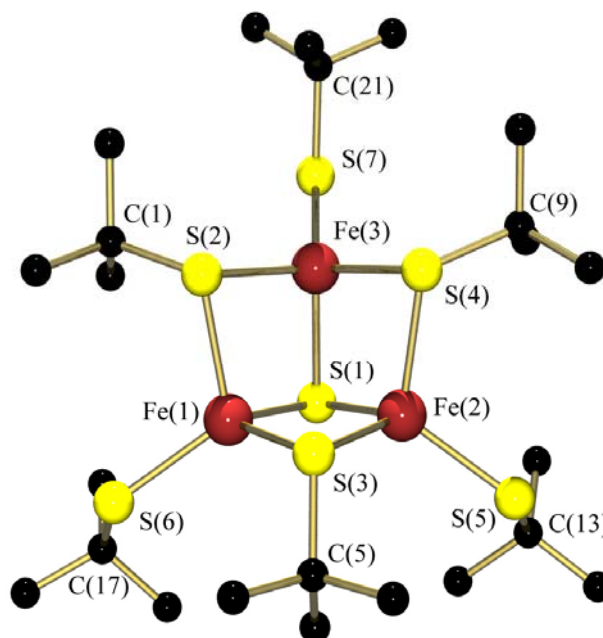


Abbildung 4.23: Das Anion $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**11a**).

Tabelle 4.17: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**11a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
verbrückend			
Fe(1)-S(1)	2.319(2)	S(1)-Fe(1)-S(2)	100.62(7)
Fe(1)-S(2)	2.386(2)	S(1)-Fe(1)-S(3)	102.72(6)
Fe(1)-S(3)	2.373(2)	S(1)-Fe(1)-S(6)	126.05(7)
Fe(2)-S(1)	2.315(2)	S(2)-Fe(1)-S(3)	97.15(6)
Fe(2)-S(3)	2.376(2)	S(2)-Fe(1)-S(6)	113.12(8)
Fe(2)-S(4)	2.387(2)	S(3)-Fe(1)-S(6)	112.82(8)
Fe(3)-S(1)	2.343(2)	S(1)-Fe(2)-S(3)	102.78(6)
Fe(3)-S(2)	2.391(2)	S(1)-Fe(2)-S(4)	102.60(7)
Fe(3)-S(4)	2.385(2)	S(1)-Fe(2)-S(5)	122.36(7)
		S(3)-Fe(2)-S(4)	95.71(6)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.364</u>	S(3)-Fe(2)-S(5)	113.13(7)
		S(4)-Fe(2)-S(5)	116.25(7)
terminal		S(1)-Fe(3)-S(2)	99.78(6)
Fe(1)-S(6)	2.324(2)	S(1)-Fe(3)-S(4)	101.84(7)
Fe(2)-S(5)	2.304(2)	S(1)-Fe(3)-S(7)	112.90(7)
Fe(3)-S(7)	2.289(2)	S(2)-Fe(3)-S(4)	99.44(6)
		S(2)-Fe(3)-S(7)	118.82(7)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.306</u>	S(4)-Fe(3)-S(7)	120.73(7)
verbrückend & terminal		<u>Mittelwert</u>	<u>108.82</u>
<u>Mittelwert</u>	<u>2.349</u>	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	77.90(6)
Fe(1)-Fe(2)	2.913(1)	Fe(1)-S(1)-Fe(3)	79.61(6)
Fe(1)-Fe(3)	2.984(1)	Fe(2)-S(1)-Fe(3)	78.09(5)
Fe(2)-Fe(3)	2.934(1)	Fe(1)-S(2)-Fe(3)	77.32(6)
		Fe(1)-S(3)-Fe(2)	75.67(5)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.944</u>	Fe(2)-S(4)-Fe(3)	75.88(5)
		<u>Mittelwert</u>	<u>77.41</u>

Die einzelnen $\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_3\text{-S})$ -Hetrozyklen sind entlang der $\mu_2\text{S}-\mu_3\text{S}$ -Achse leicht gewinkelt, die Diederwinkeln betragen 11.6, 15.1 und 19.2° . Sie steigen parallel zum Eisen-Eisen-Abstand an.

Eine alternative Beschreibung von **11** basiert auf der Ähnlichkeit des Eisen-Schwefel-Gerüsts mit dem der Eisen-Schwefel-Heterokubane. Durch das Entfernen eines Eisenions aus dem Fe_4S_4 -Gerüst gelangt man zum hier vorliegenden Fe_3S_4 -Gerüst mit dem Unterschied, dass in letzterem nur ein Schwefel sulfidisch ist.

Bisher gelang die Synthese von Komplexen dieses Typs zumeist unter Einsatz zweizähliger Thiolatliganden. Die erste derartige Verbindung war das $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SRS})_3]^{2-}$ -Anion mit

SRS = Durol- α,α' -dithiolat,⁹⁵ es folgten analoge Strukturen mit Cobalt, Nickel und Eisen als Zentralatome und SRS = *o*-Xylol- α,α' -dithiolat als Ligand.^{241,242,96} Desweiteren konnten mit monofunktionellen Thiolaten die Nickelkomplexe $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SR})_6]^{2-}$ mit R = Methyl und Phenyl isoliert werden.^{243,244}

11a ist isostrukturell zum Mangankomplexanion $[\text{Mn}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$, das ebenfalls als Tetraethylammoniumsalz isoliert wurde.¹⁶¹ Erwartungsgemäß sind aufgrund der höheren Kernladung die Metall-Schwefel-Abstände in **11a** deutlich kleiner, so liegen hier die Abstände zu den verbrückenden Thiolat-Schwefelatomen zwischen 2.391 und 2.373 Å, während sie sich im entsprechenden Mangan-Komplex zwischen 2.491 und 2.514 Å bewegen. Da die M-S-M-Winkel ähnlich sind, ergeben sich in der Titelverbindung auch kürzere Metall-Metall-Abstände.

Die organischen Reste der drei verbückenden Thiolate weisen alle in dieselbe Richtung, während eine ^{tert}Butylgruppe der drei endständigen Thiolate in eine andere Richtung deutet. Auch in diesem Detail verhält sich der Mangankomplex analog.

Die Generierung des Sulfids erfolgte vermutlich ebenso wie bei **3** durch Thioetherbildung, begünstigt durch die verhältnismäßig hohe Stabilität des ^{tert}Butyl-Kations.

Erfolgt die Kristallisation bei tiefen Temperaturen (ca. -26°), so wird **7** isoliert. Allem Anschein nach entsteht das Produkt nicht sofort, sondern während der Kristallisation. Wird hier die zur Sulfidbildung nötige Aktivierungsenergie nicht vom System zur Verfügung gestellt, entsteht das Tetraethylammoniumsalz des *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anions (**7a**). Es scheint, dass sich mit Tetramethylammonium als Gegenion bevorzugt zweikernige Komplexe bilden, während bei Einsatz des größeren Tetraethylammoniumions höherkernige sulfidhaltige Komplexe entstehen. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei Zink-Toluol- α -thiolat-Komplexen beobachtet werden.¹⁸¹ So gelang nur mit Tetramethylammonium die Isolierung des Komplexanions $[\text{Zn}_2(\text{SBz})_6]^{2-}$, während der Einsatz größerer Gegenionen zur Entstehung von größeren Komplexanionen mit geringerer Ladungsdichte führt, nämlich zum adamantanartigen $[\text{Zn}_4(\text{SBz})_{10}]^{2-}$ und dem sulfidhaltigen $[\text{Zn}_8\text{S}(\text{SBz})_{16}]^{2-}$.

²⁴¹ G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 307.

²⁴² W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta.*, **1983**, 80, L31.

²⁴³ G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 657.

²⁴⁴ K. Matsumoto, H. Nakano, S. Ooi, *Chem. Lett.*, **1988**, 17, 823.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum von **11** ist wenig aussagekräftig. Unterhalb von 500 nm wird die Absorption stärker und ab ca. 290 nm knickt die Messkurve steil nach oben ab.

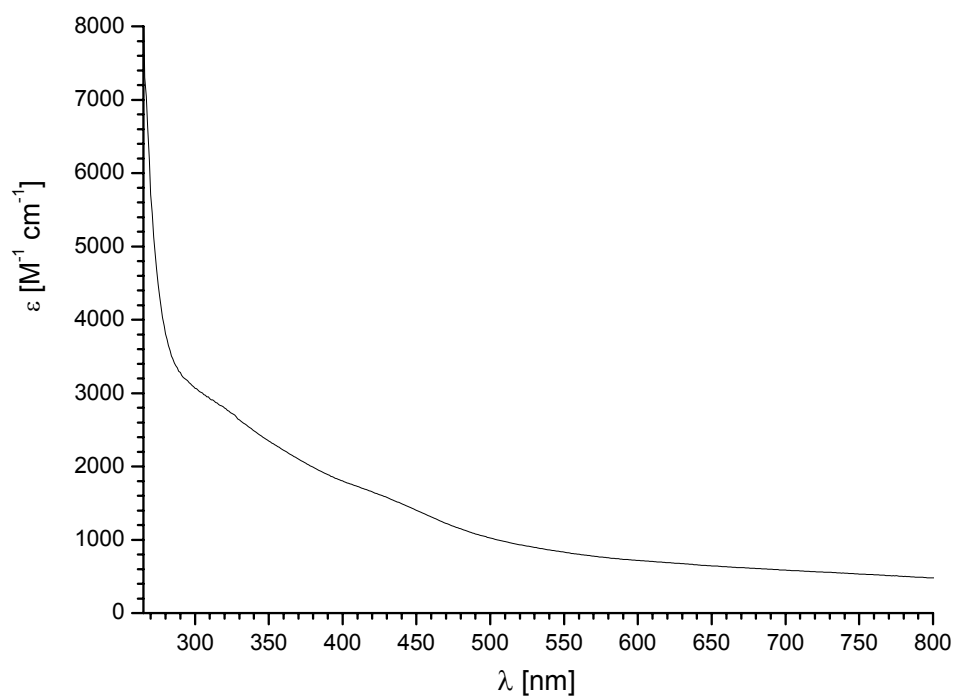


Abbildung 4.24: UV/Vis-Spektrum von **11** in DMF.

⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie

Im Mößbauer-Spektrum von **11** (Abb. 4.25) ist eine Isomerieverschiebung von 0.71, eine Quadrupolaufspaltung von 3.66 und eine Halbwertsbreite 0.31 mm/s zu erkennen, bei einem Anteil von 100 %. Die unterschiedliche Intensität der beiden Signale ist eine Folge des kristallinen Zustands der Probe. Das Spektrum ist dem des Komplexanions $inv\text{-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ erstaunlich ähnlich, insbesondere in der Quadrupolaufspaltung (3.65 in **8a**). Zwar kommen in **11a** die Bindungswinkel am Eisen dem optimalen Tetraeder deutlich näher, allerdings liegt eine unsymmetrische Ligandensphäre vor ($1 \times (^{\text{term}}\text{S}^t\text{Bu}^-)$ $2 \times (\mu_2\text{-S}^t\text{Bu}^-)$ $1 \times (\mu_3\text{-S}^{2-})$), auf welche die hohe Quadrupolaufspaltung zurückzuführen ist.

Die Daten sind vergleichbar mit denen des Komplexanions $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-dur})_3]^{2-}$ mit $\text{S}_2\text{-dur} = \text{Durol-}\alpha,\alpha'\text{-dithiolat}$. Dieses weist bei einer Temperatur von 83 K eine Isomerieverschiebung von 0.59 mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von 3.15 mm/s auf.²⁴⁵

Tabelle 4.18: Daten des Mößbauer-Spektrums von **11** und einer literaturbekannten Verbindung.

	Isomerieverschiebung [mm/s]	Quadrupolaufspaltung [mm/s]	Halbwertsbreite [mm/s]
$[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-dur})_3]^{2-}$	0.59	3.15	
11B	0.71	3.66	0.31

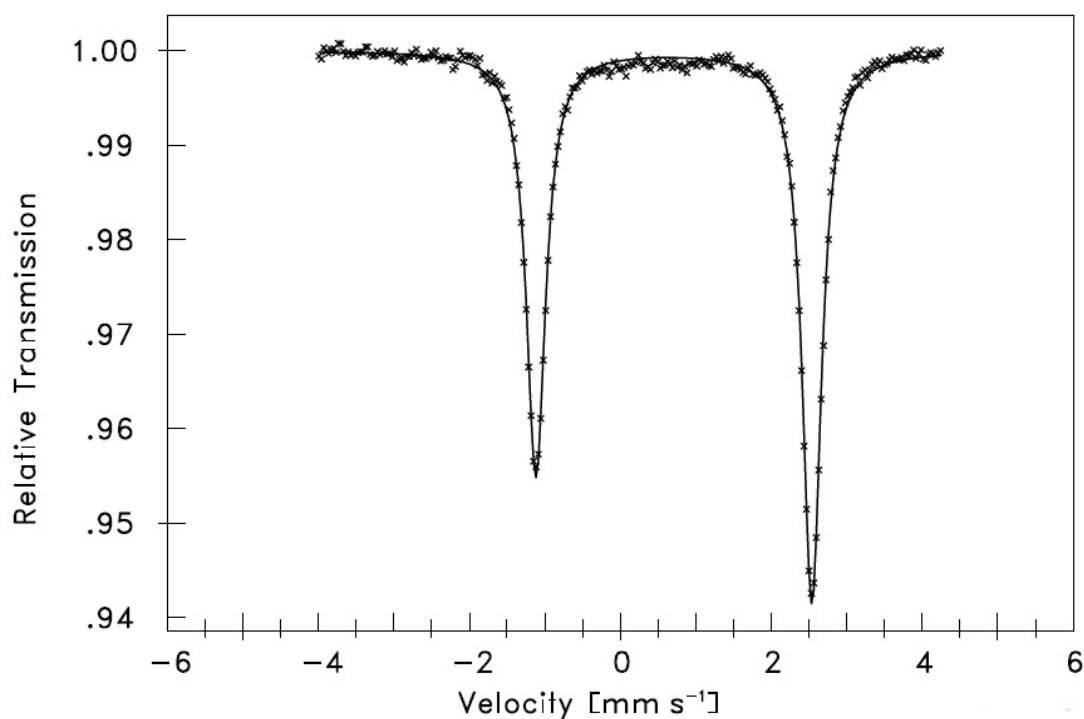


Abbildung 4.25: Mößbauer-Spektrum von **11** (Kristalle).

²⁴⁵ W. Tremel, *Dissertation*, Universität Münster, 1983.

4.4.2 $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]\cdot 4\text{MeCN}$ (**12**·4MeCN)

Strukturanalyse

Das Komplexsalz **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $[\text{NEt}_4]^+$ -Kationen, Acetonitrilmolekülen und $[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]^{2-}$ -Anionen (**12a**). Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.366(5)$, $b = 13.980(7)$ und $c = 19.464(9)$ Å sowie $\alpha = 71.40(1)$, $\beta = 80.56(1)$ und $\gamma = 83.74(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0821$ und $wR2 = 0.2089$. Im Anhang befinden sich Einzelheiten zur Strukturlösung in Tabelle 6.23 sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.24.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In Verbindung **12** werden zwei zyklische $\{\text{Fe}_3(\text{S}^t\text{Bu})_6\}$ -Einheiten durch den Liganden 1,2-Di(1-imidoethyl)diazon ($\text{CH}_3\text{C}(\text{N})\text{N}_2\text{C}(\text{N})\text{CH}_3$)²⁻ verbunden. Alle Eisenionen sind verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben.

Der Komplex verfügt über ein Inversionszentrum. In der $\text{Fe}_3(\text{S}^t\text{Bu})_6$ -Einheit ist ein Eisen(II)-ion (Fe(1)) verzerrt tetraedrisch von zwei terminalen Stickstoffatomen und von zwei verbrückend koordinierten Schwefelatomen umgeben, die anderen zwei (Fe(2), Fe(3)) sind tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Beide FeS_4 -Tetraeder sind durch eine gemeinsame Kante miteinander verbunden und über je eine Ecke mit dem anderen Eisenion (Fe(1)) verknüpft. Die verbleibende Ecke der Tetraeder wird durch ein terminales Thiolat besetzt. Der zentrale Ligand 1,2-Di(1-imidoethyl)diazon verbindet die beiden analog aufgebauten Eisenthioat-Fragmente (siehe **Abb. 4.26**).

Tabelle 4.19: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]^{2-}$ (**12a**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
verbrückend		N(1)-Fe(1)-N(2)	75.6(5)
Fe(1)-S(1)	2.275(3)	N(1)-Fe(1)-S(1)	125.8(3)
Fe(1)-S(2)	2.275(3)	N(1)-Fe(1)-S(2)	123.9(3)
Fe(2)-S(2)	2.347(3)	N(2)-Fe(1)-S(1)	125.8(3)
Fe(2)-S(3)	2.326(3)	N(2)-Fe(1)-S(2)	118.9(3)
Fe(2)-S(4)	2.337(3)	S(1)-Fe(1)-S(2)	99.55(11)
Fe(3)-S(1)	2.347(3)	S(2)-Fe(2)-S(3)	111.80(12)
Fe(3)-S(3)	2.339(3)	S(2)-Fe(2)-S(4)	109.15(12)
Fe(3)-S(4)	2.368(3)	S(2)-Fe(2)-S(5)	110.87(10)
		S(3)-Fe(2)-S(4)	85.51(10)
		S(3)-Fe(2)-S(5)	117.66(10)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.327</u>	S(4)-Fe(2)-S(5)	119.56(11)
Terminal		S(1)-Fe(3)-S(3)	110.78(12)
Fe(2)-S(5)	2.299(3)	S(1)-Fe(3)-S(4)	111.28(11)
Fe(3)-S(6)	2.291(3)	S(1)-Fe(3)-S(6)	109.57(11)
		S(3)-Fe(3)-S(4)	84.54(10)
		S(3)-Fe(3)-S(6)	119.02(11)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.295</u>	S(4)-Fe(3)-S(6)	119.60(11)
verbrückend & terminal		<u>Mittelwert</u>	<u>109.94</u>
<u>Mittelwert</u>	<u>2.320</u>	Fe(1)-S(1)-Fe(3)	124.55(12)
Fe(1)-N(1)	1.930(10)	Fe(1)-S(1)-C(3)	117.7(3)
Fe(1)-N(2)	2.192(12)	Fe(3)-S(1)-C(3)	117.8(3)
N(1)-N(1')	1.296(17)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	125.77(13)
N(1)-C(1')	1.453(15)	Fe(1)-S(2)-C(7)	119.0(3)
N(2)-C(1)	1.301(12)	Fe(2)-S(2)-C(7)	115.2(3)
C(1)-C(2)	1.449(15)	<u>Mittelwert</u>	<u>120.00</u>
S(3)-S(4)	3.165(3)	Fe(2)-S(3)-Fe(3)	84.57
Fe(1)-Fe(2)	4.114(2)	Fe(2)-S(3)-C(11)	122.1
Fe(1)-Fe(3)	4.092(2)	Fe(3)-S(3)-C(11)	120.9
Fe(2)-Fe(3)	3.138(2)	Fe(2)-S(4)-Fe(3)	83.68
		Fe(2)-S(4)-C(15)	117.5
		Fe(3)-S(4)-C(15)	125.3
<u>Mittelwert</u>	<u>3.781</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>109.01</u>
		N(1')-C(1)-N(2)	127.5(11)
		N(1')-C(1)-C(2)	108.0(10)
		N(2)-C(1)-C(2)	124.4(13)
		<u>Mittelwert</u>	<u>119.97</u>

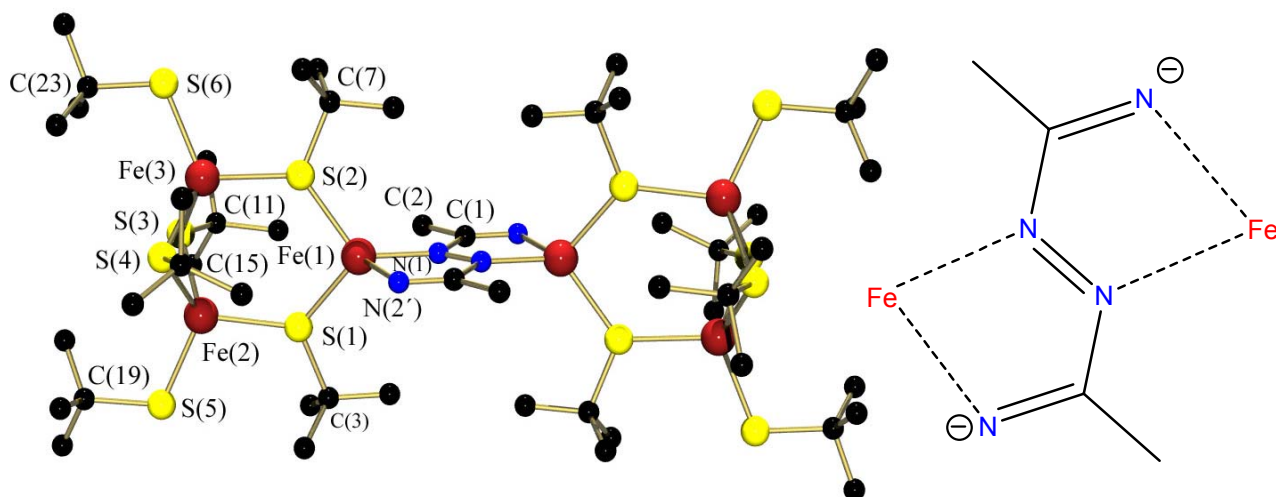


Abbildung 4.26: Das Anion $[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]^{2-}$ (12a) und die Valenzstrichformel des zentralen Liganden mit Fe(1) und Fe(1').

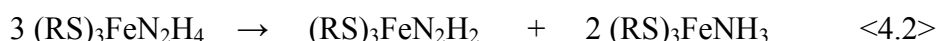
Die organischen Reste der beiden verbrückenden Thiolate zwischen den FeS_4 -Tetraedern befinden sich in *syn*-Position zueinander. Der $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus zeigt eine Schmetterlingsstruktur, die Faltung entlang der μS - μS Achse erfolgt mit einem Diederwinkel von 49.3° . Der mittlere Bindungswinkel dieser Thiolatschwefelatome beträgt 109.01° , sie sind sp^3 -hybridisiert. Die verbrückenden Thiolate zum Fe(1) zeigen ebenso wie die in den *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen mit einem mittleren Bindungswinkel von 120.00° eine planare Umgebung. Auch hier sind damit diese Schwefelatome sp^2 -hybridisiert. Damit liegen in diesem Komplex sowohl sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierter Schwefel vor. Die Abstände der an das Fe(1) gebundenen Schwefelatome sind mit $2.275 \text{ \AA}$ besonders für eine verbrückenden Position sehr kurz und wahrscheinlich bedingt durch eine relativ schwächere Wechselwirkung des Eisenions Fe(1) mit den Stickstoffatomen. In diesem Zusammenhang scheint auch ein gewisser $(\text{p} \rightarrow \text{d})_\pi$ -Bindungsanteil in der Eisen-Schwefel-Bindung wahrscheinlich. Die tetraedrische Koordinationssphäre des Eisenions Fe(1) ist durch den relativ kleinen Biss des zentralen Stickstoffliganden (Winkel $\text{N}(1)\text{-Fe}(1)\text{-N}(2') = 75.6^\circ$) deutlich verzerrt. Die Abstände der sp^2 -Thiolatschwefel zu den beiden anderen Eisenionen wie auch die anderen Fe-S-Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf.

Die Längen der Eisen-Stickstoff-Bindungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Der Ligand 1,2-Di(1-imidoethyl)diazene ist zweifach negativ geladen und fungiert chelatisierend, so dass jeweils ein Stickstoff des Diazens und ein imidischer Stickstoff an je ein Eisen binden. Es greift dabei das jeweils an der anderen Seite des Diazens gebundene Imid an, so dass pro Komplexanion zwei ebene fünfgliedrige FeN_2CN -Heterozyklen entstehen. Das Diazenfragment (N_2) ist hierbei Bestandteil beider Ringe (Abb. 4.26). Während der imidische

Stickstoff einen Abstand von 2.192 Å zum Eisen zeigt, beträgt der des Diazens 1.930 Å. Der zwischen ihnen liegende Winkel ist mit 75.6° sehr klein.

Die Entstehung des N₄-Liganden kann durch die Reaktion des Hydrazins mit dem Lösemittel Acetonitril und anschließender Deprotonierung anschaulich erklärt werden.

Im ersten Schritt kommt es an einem koordinativ nicht gesättigten Eisenion wahrscheinlich zur Disproportionierung des Hydrazins zu Diazen und Ammoniak, analog zu einer von D. Sellmann an einem Ruthenium-Komplex beschriebenen Reaktion.²⁴⁶



Das Diazen reagiert mit Acetonitril weiter zu einem Imin (siehe **Abb. 4.27**), vergleichbar mit der für Platin-Komplexe beschriebenen Nitril-Imin-Kopplung.²⁴⁷ Die entstandene Imin-Funktion wird anschließend durch das eingesetzte Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid deprotoniert.

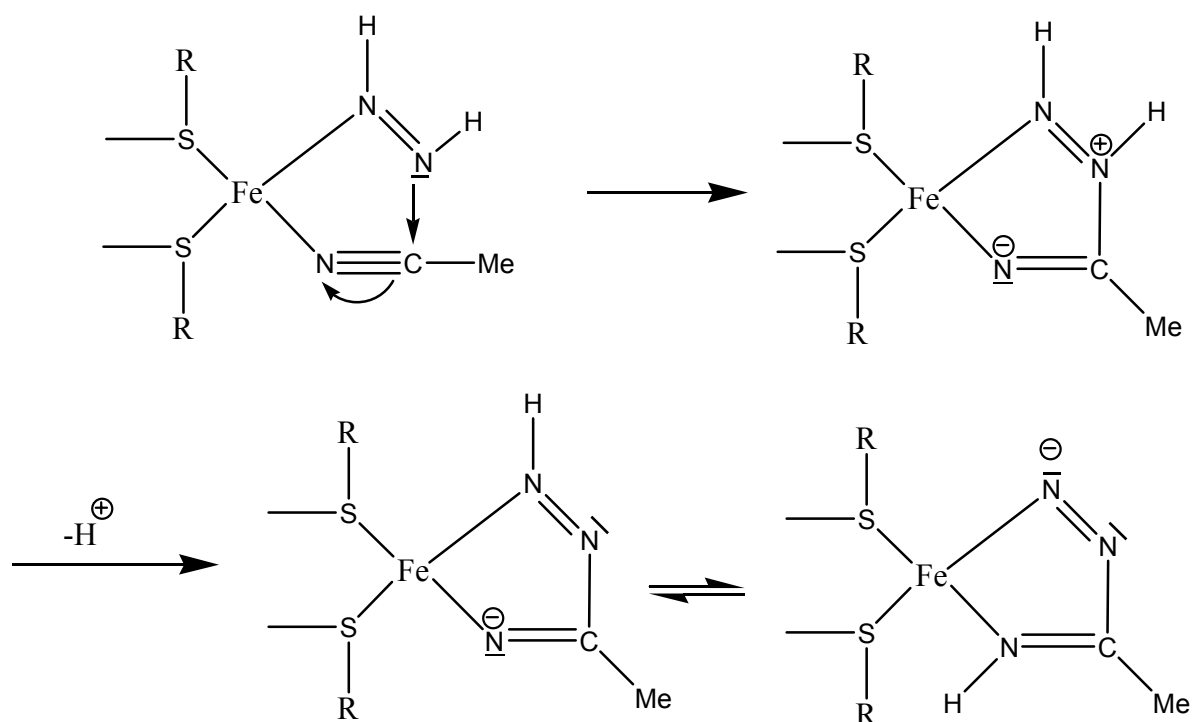


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung des hypothetischen Reaktionsmechanismus zur Bildung von 12.

²⁴⁶ D. Sellmann, A. Hille, A. Rösler, F. W. Heinemann, M. Moll, *Inorg. Chim. Act.*, **2004**, 357, 3336.

²⁴⁷ D. A. Garnovskii, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, G. Wagner, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 560.

Dieser Reaktionszyklus wird unter Anlagerung eines weiteren Acetonitrilmoleküls erneut durchlaufen, begünstigt durch die in obiger Gleichung gezeigte Tautomerie. Es ist nicht auszuschließen, dass das Diazen schon vor der Anlagerung des Acetonitrils deprotoniert und dadurch dessen Nucleophilie gesteigert wird. Das so entstandene 1,2-Di(1-imidoethyl)diazen weist drei konjugierte Doppelbindungen auf und konnte auch in isolierter, nicht deprotonierter Form zuvor noch nicht synthetisiert werden.

Das $\{\text{Fe}_3(\text{S}^t\text{Bu})_6\}$ -Gerüst bildete sich vermutlich aus dem als Precursor eingesetzten $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anion unter Anlagerung von $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ und Abspaltung von Eisensulfid, das nach der Reaktion als schwarzer Niederschlag durch Filtration abgetrennt wurde.

Vergleichende Strukturdiskussion der Verbindungen 5a, 9B und 12a

Die Struktur von **9B** wird hier stellvertretend für das Komplexanion $\text{inv}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**7a**, **8a** und **9B**) diskutiert.

Bemerkenswerterweise sind in den Strukturen der *invers*-Form des $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anions und des Komplexanions **5a** deutliche Parallelen in der Koordinationssphäre des Eisens erkennbar. So zeigen beide Verbindungen am Eisen Bindungswinkel um die 77° und 91° , was für tetraedrische Komplexe recht ungewöhnlich ist, der Idealwinkel für ein tetraedrisch koordiniertes Zentralatom ist 109° . Die Tatsache, dass diese Winkel in verschiedenen Strukturtypen realisiert werden, verstärkt den Eindruck, dass diese Art der Verzerrung für beide Komplexe energetisch vorteilhaft ist.

Zueinander nehmen die Winkel aber eine andere Position ein. So stehen sich im $\text{inv}-[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ die beiden spitzesten Bindungswinkel am zentralen Eisen(II)-ion gegenüber, während sie in **5a** benachbart sind. Tabelle 4.20 erlaubt den Vergleich der Winkel der Komplexanionen **5a** und **9B**.

Tabelle 4.20: Vergleichende Aufstellung von Winkeln der Komplexanionen **9B** und **5a**.

9B Winkel [$^\circ$]		5a Winkel [$^\circ$]			
S(1)-Fe(1)-S(1')	76.43	S(1)-Fe(1)-S(3)	77.09	S(1)-Fe(2)-S(3)	76.90
S(2)-Fe(1)-S(3)	91.35	S(2)-Fe(1)-S(3)	90.46	S(2)-Fe(2)-S(3)	90.01
S(1)-Fe(1)-S(3)	121.83	S(1)-Fe(1)-S(2)	105.81	S(1)-Fe(2)-S(2)	105.23
S(1')-Fe(1)-S(3)	123.29	S(2)-Fe(1)-S(4)	115.00	S(2)-Fe(2)-S(5)	113.38
S(1)-Fe(1)-S(2)	123.97	S(1)-Fe(1)-S(4)	127.85	S(3)-Fe(2)-S(5)	129.74
S(1')-Fe(1)-S(2)	124.08	S(3)-Fe(1)-S(4)	130.93	S(1)-Fe(2)-S(5)	131.17

Die strukturellen Merkmale, welche mit dem kleinsten der Bindungswinkel (ca. 77°) zusammenhängen, verdienen besondere Beachtung. In beiden Fällen besetzen die betreffenden Schwefelatome eine verbrückende Position. Der kleine Winkel bedingt in **5a** und **9B** einen mit ca. 2.9 Å (2.958 in **5a**, 2.914 in **9B**) relativ kurzen $\mu\text{S}\cdots\mu\text{S}$ -Abstand, welcher kleiner als die Summe der v. d. Waals Radien von 3.6 Å ist. Es ist nicht auszuschließen, dass der verhältnismäßig kurze Abstand auch in einer Beziehung zur Position der ^{tert}Butylreste steht. So beträgt der Winkel $\mu\text{S}\cdots\mu\text{S}\cdots\text{C}$ in **5a** 174.23° und 166.40° und in **9B** 174.24° . Die folgende **Abbildung 4.28** zeigt beide Strukturen.

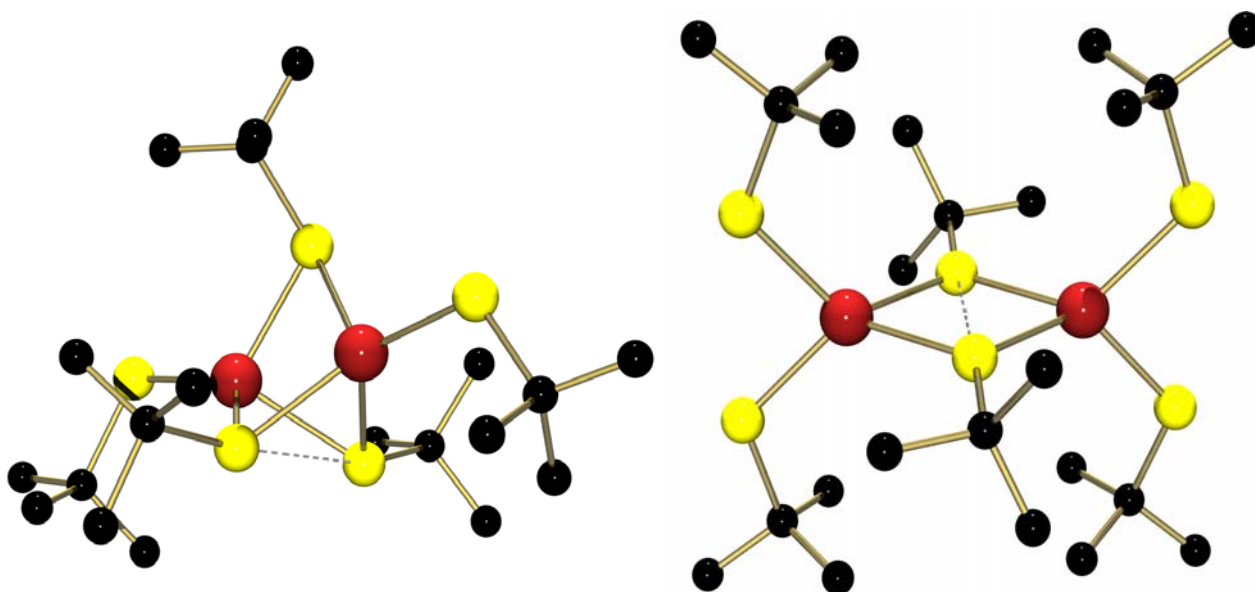


Abbildung 4.28: Vergleichende Darstellung von $\mu\text{S}\cdots\mu\text{S}$ -Abständen in **5a** und **9B**.

Die großen Ähnlichkeiten in den Strukturen dieser Komplexanionen deuten daraufhin, dass sie entweder eine gemeinsame Vorstufe besitzen in der dieses Strukturmerkmal bereits vorliegt, oder dass eine der beiden hier diskutierten Verbindungen für die jeweils andere als Vorstufe fungiert.

Bezüglich des Aufbaus des Eisen-Thiolat-Gerüsts ist sowohl im Komplexanion **5a** als auch in **12a** mit dem terminal substituierten ${}^t\text{BuS}^{\text{term}}\text{Fe}(\mu\text{S}^t\text{Bu})_2\text{FeS}^t\text{Bu}^{\text{term}}$ -Vierring ein strukturell recht ähnlich aufgebautes Fragment zu finden. Dieser Heterozyklus ist in **5a** mit $\mu\text{S}^t\text{Bu}$ und für **12a** mit $\mu\text{S}^t\text{Bu}\cdots\text{Fe}\cdots\mu\text{S}^t\text{Bu}$ überkappt. (vgl. **Abb. 4.28** und **4.29** insbesondere unteren Teil beider Abbildungen).

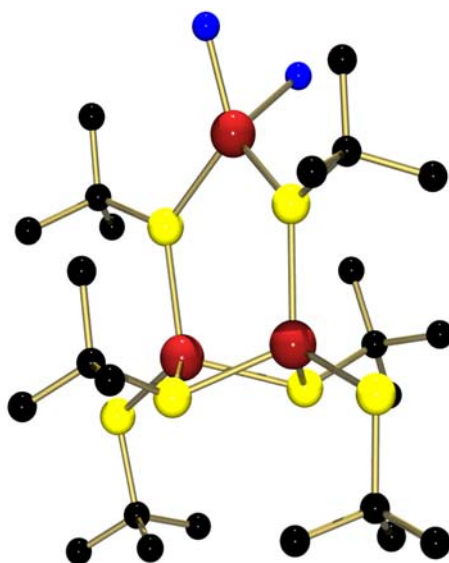


Abbildung 4.29: Fragment aus **12a**.

Die Abstände zwischen jeweils gleichen Elementen sind im $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus verglichen mit **5a** in **12a** jedoch aufgeweitet. Es scheint als seien in **12a** die FeS_4 -Tetraeder entlang der μS - μS -Achse voneinander weggedreht (aufgeklappt); der Abstand zwischen den Eisenionen im $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus beträgt in **12a** 3.138 Å in **5a** sind sie nur 2.626 Å voneinander entfernt. Als Folge dessen sind die terminalen Thiolate nach unten und die verbrückenden Thiolate entlang der Fe-Fe-Achse nach oben voneinander weggedreht. Der μS - μS -Abstand vergrößerte sich damit von 2.958 in **5a** auf 3.165 Å in **12a**, während der $\mu\text{S}\cdots\mu\text{S}$ -C-Winkel von 174.23 und 166.40° in **5a** auf 159.08 und 157.47° in **12a** sinkt.

In **12a** zeigt die verbrückende Komponente $\mu\text{S}^t\text{Bu}$ -Fe- $\mu\text{S}^t\text{Bu}$ dieses viergliedrigen Fragments große strukturelle Parallelen zur Struktur des Anions **9B**. Beide Verbindungen beinhalten sp^2 -hybridisierten Schwefel. Eine derartige Hybridisierung wird an Thiolatschwefelatomen äußerst selten beobachtet. Bekannt sind lediglich dreikernige Eisen-Thiophenolatkomplexe des Typs $[\text{Fe}_3(\text{SR})_3\text{X}_6]^{3-}$ mit R = Ph, *p*-toyl, 2,6-Me₂C₆H₃ bei X = Cl und R = Ph bei X = Br. In ihnen liegt ein planarer $\text{Fe}_3(\mu\text{S})_3$ -Heterozyklus vor. Im Falle von R = Ph befindet sich der aromatische Rest ebenfalls in der vom $\text{Fe}_3\mu\text{S}_3$ -Heterozyklus vorgegebenen Ebene (synperiplanar). Das Komplexanion $[\text{Fe}_3(\text{SR})_3\text{Cl}_6]^{3-}$ (R = 2,6-Me₂C₆H₃) zeigt in Bezug auf die organischen Reste einen anderen Aufbau. Zwar befindet sich das α -Kohlenstoffatom in zuvor beschriebener Ebene, jedoch stehen die aromatischen Ringe nahezu rechtwinklig zum $\text{Fe}_3(\mu\text{S})_3$ -Heterozyklus. Die Eisen(II)-ionen weisen in diesen Komplexen eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination auf. In zweikernigen Komplexen konnte eine planare Umgebung an verbrückenden Thiolaten verhältnismäßig häufig in Verbindungen mit koordinativ

ungesättigten Zentralatomen beobachtet werden. Aufzuführen ist hier der Komplex $[\text{Gd}_2(\mu\text{S}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]^{248}$ sowie die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}_2\{\mu\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ und $[\text{Fe}_2\{\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{SC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Ph}_3\}_2(\text{THF})_2]$. Die einzigen Komplexe mit koordinativ gesättigten Zentralatomen, an denen dieses Strukturmerkmal ebenfalls beobachtet wird, sind $[\text{Cu}_2(\mu\text{SPh})_2(\text{PPh}_3)_4]^{249}$ und das zuvor diskutierte Anion $\text{inv-}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**7a**, **8a**, **9B**). Für alle diese zweikernigen Komplexe ergibt sich aus besagtem Strukturmerkmal eine starke Verzerrung des Koordinationspolyeders, da der an diesem Schwefel vorliegende stumpfe M-(μS)-M'-Winkel bedingt im $\text{M}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus einen spitzen Winkel am Metall ($79.3 - 70.9^\circ$) bedingt. In **12a** ist die tetraedrische Koordinationssphäre des Eisenions Fe(1) durch den relativ kleinen Bisswinkel des zentralen Stickstoffliganden (Winkel N(1)-Fe(1)-N(2') = 75.6°) deutlich verzerrt.

²⁴⁸ H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1585.

²⁴⁹ I. G. Dance, P. J. Guernsey, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2883.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der Reaktionen von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen mit *tert*-Butanchalkogenolaten erbrachte neue ein- und mehrkernige Eisen-*tert*-Butanchalkogenolat-Komplexe, welche sowohl das Wissen in diesem Sektor erweitern als auch neue Fragen aufwerfen.

Durch Umsetzung von Eisen-(III)-chlorid mit Natrium^{*tert*}butanthiolat in Gegenwart eines Überschusses an Tetraphenylphosphoniumchlorid in Methanol konnte $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**1**) synthetisiert und in Folge kristallisiert werden.

Die Darstellung von **1** zeigt, dass es bei geeigneter Reaktionsführung auch möglich ist, auf direktem Wege und in protischem Milieu einen der als thermodynamisch metastabil beschriebenen $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SR})_4]^-$ -Komplexe zu synthetisieren. In der Literatur wurde hervorgehoben, dass die Synthese nur in aprotischen Lösemitteln möglich ist. $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ (**1a**) ist als Modellkomplex für die oxidierte Form der Rubredoxine relevant. Der Vergleich mit einem aktiven Zentrum dieser Elektronentransportproteine offenbart erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten. Das UV/Vis-Spektrum zeigt deutliche Unterschiede zu der von *M. Millar* und *S. Koch* hergestellten Verbindung, welche den Autoren folgend auch ein Salz von **1a** ist, aber nicht als Feststoff isoliert werden konnte und somit lediglich in der Reaktionslösung vermessen worden ist.

Das Komplexanion $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**3A**, **3B**) ist ebenfalls ein Modellkomplex für eine Gruppe von Elektronentransportproteinen, den 2Fe-2S-Ferredoxinen, in ihrer oxidierten Form. Mit einem anderen Gegenion konnte diese Verbindung schon synthetisiert werden, es fand aber keine Untersuchung mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie statt. Beides erfolgte im Rahmen dieser Arbeit und ermöglicht den Vergleich mit der Röntgenstruktur eines entsprechenden Proteins. Dieser zeigt auch hier den Erwartungen folgend große Ähnlichkeiten des aktiven Zentrums eines 2Fe-2S-Ferredoxins mit dem hier kristallisierten Komplexanion. Es ist wahrscheinlich, dass die Oxidation des eingesetzten Eisen(II) zu Eisen(III) durch Luftsauerstoff verursacht wurde.

Koordinationsverbindungen mit Selenolatliganden sind selten. Das Eisen(II)-*tert*-butanselenolat-Komplexanion $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**2a**) ist das erste einkernige homoleptische Metall-Selenolat-Komplexanion eines einzähnigen Alkanselenolats. Es konnte hier als Tetramethylammoniumsalz synthetisiert werden. Die analoge Reaktion mit dem entsprechenden Thiolat führt zu den im Folgenden aufgeführten $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Komplexen.

Unter anderen Reaktionsbedingungen entsteht die Verbindung $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]$ (**4**). Zusammen mit $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (**5**) bzw. $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5] \cdot \text{MeOH}$ (**5·MeOH**) gehört sie zu den seltenen zweikernigen Komplexen, in denen die beiden tetraedrisch umgebenen Metallionen über eine gemeinsame Tetraederfläche mit einander verbunden sind. Das

methanolhaltige Komplexsalz konnte bereits früher im Arbeitskreis *G. Henkel* synthetisiert werden. Die hier vorgestellten Synthesewege stellen einen beachtlichen Fortschritt gegenüber dem Literaturbekannten dar, denn sie erlauben nicht nur die Synthese der lösemittelfreien Verbindung, sondern gestatten auch erstmalig einen gut reproduzierbaren Zugang mit ausreichender Ausbeute zu diesen Komplexsalzen.

Die Verbindungen **6-10** sind Salze des Komplexanions $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$. Sie unterscheiden sich zum Teil in den Gegenionen und den Strukturen des Anions. In **6** sind zwei Kaliumionen an das Fe_2S_6 -Gerüst gebunden und üben einen signifikanten Einfluss auf dessen Struktur aus. Im Tetramethylammoniumsalz **9** liegen diskrete $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anionen in zwei verschiedenen Konfigurationen vor (**9A** & **9B**). Die des Isomers **9A** entspricht der bekannten und üblichen *anti*-Konfiguration, das Isomer **9B** unterscheidet sich von diesem deutlich. Insbesondere der $\text{Fe}_2(\mu\text{S})_2$ -Heterozyklus ist in Bezug auf Winkel und Abstände invers zu dem der verbreiteten *anti*-Konfiguration, daher wird seine als *inverse* (*inv*) Konfiguration bezeichnet. In **8** und **10**, ebenfalls Tetramethylammoniumsalze, liegt das $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anion entweder in der *inv*-(**8a**) oder der *anti*-Form (**10a**) vor. Einige Bindungslängen unterscheiden sich in beiden Isomeren geringfügig, aber signifikant voneinander. Begründet sind diese Unterschiede durch die Hybridisierung des Schwefels, der in der *inv*-Konfiguration im sp^2 - in der *anti*-Konfiguration im sp^3 -Zustand vorliegt. Daher sind die Komplexsalze **8** - **10** unter dem Aspekt der Bindungsdehnungsisomerie bedeutend. Ihr sehr deutlicher Unterschied in der Hybridisierung des Schwefels legt aber nahe, sie als Hybridisierungsisomere zu bezeichnen.

Nach herkömmlicher Anschauung ließe sich die Struktur der *inv*-Konfiguration als Übergangszustand betrachten, der bei zeitgleicher Inversion an allen Schwefelatomen der *anti*-Konfiguration durchlaufen würde. Jedoch sind Salze der entsprechenden Komplexanionen (**7a**, **8a**, **9B**) in Substanz isolierbar, was beweist, dass diese Verbindungen zumindest metastabil sind. Die Existenz dieser inversen Konfiguration neben der *anti*-Konfiguration wirft die Frage auf, ob nicht auch in vergleichbaren Strukturen zum Beispiel mit dreifach koordiniertem Phosphor oder Stickstoff und geeigneten Substituenten die planare Umgebung während einer Inversion eher als Zwischenstufe denn als Übergangszustand zu betrachten ist.

Bei **7** handelt es sich um ein Tetraethylammoniumsalz, welches ebenfalls das Komplexanion *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ beinhaltet. Es konnte ausschließlich in der Kälte gewonnen werden, bei Raumtemperatur bildete sich $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**11**). Letzteres weist eine Defektkuban-Struktur auf.

Die Fülle verschiedener Strukturtypen in diesem System ist eine Konsequenz der Vielseitigkeit und Reaktivität des Liganden. **Abbildung 5.1** zeigt die aus dem Reaktionssystem $\text{FeCl}_2/\text{ME}^t\text{Bu}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) zugänglichen Eisen(II)-Komplexe. Ein detailliertes Schema befindet sich im Anhang (**Abb. 6.1**).

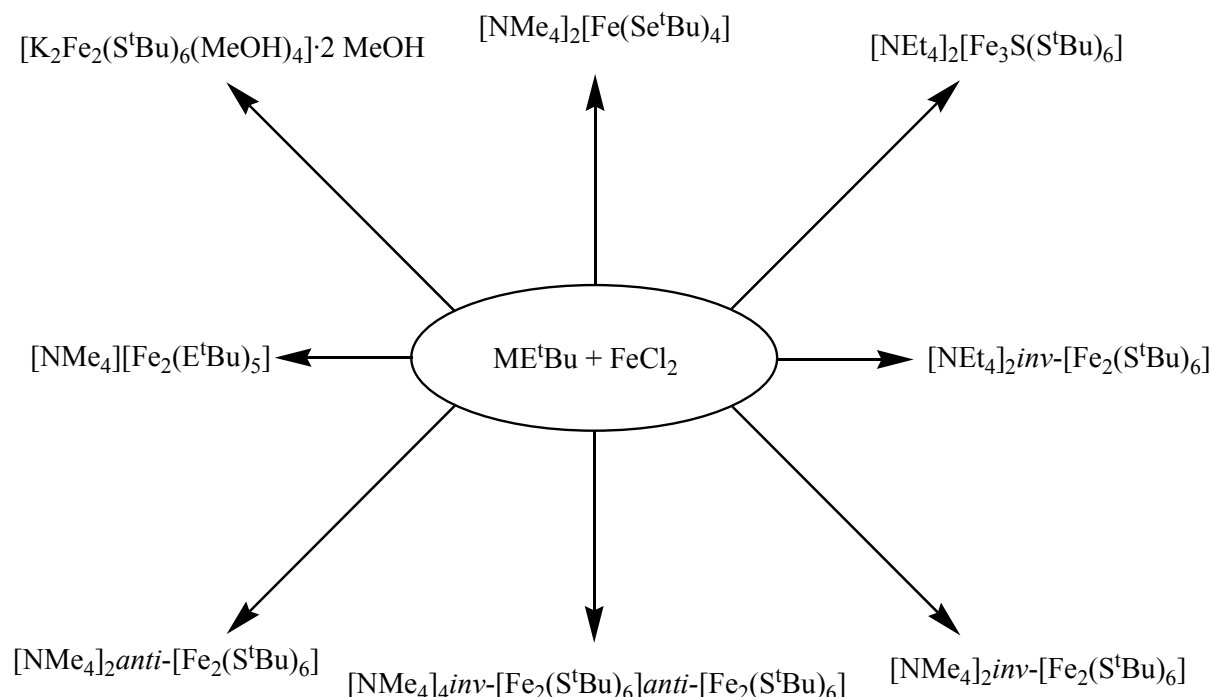


Abbildung 5.1: Das Reaktionssystem $\text{FeCl}_2/\text{ME}^t\text{Bu}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$).

Zum einen kann das ^{tert}Butanthiolat unter den hier vorgegebenen Bedingungen teilweise als Sulfidonor fungieren, zum anderen zeigt sich, dass, neben der *anti*-Form des Komplexanions $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$, auch andere Strukturen beobachtet werden konnten. Die analoge Verbindung konnten mit dem Liganden Se^tBu bisher nicht isoliert werden.

Durch Umsetzung von **11** mit Eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid und Hydrazinhydrobromid in Acetonitril lässt sich $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]$ (**12**) darstellen. Die Entstehung des zentralen Diazen-Liganden (1,2-Di(1-imidoethyl)diazene) kann über die Disproportionierung des Hydrazins sowie anschließender Anlagerung und Deprotonierung von Acetonitril (Gl. 4.2 und 4.3) plausibel erklärt werden. Hier handelt es sich um die Reaktionen von Stickstoffverbindungen an einem koordinativ ungesättigten Eisen-Schwefel-Komplex, daher **12** ist relevant als funktioneller Modellkomplex der Nitrogenase.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Wissen über die Chemie der Eisen-Thiolatkomplexe vertieft werden. Es konnten sowohl aus bioanorganischer als auch struktureller Perspektive beachtliche Komplexe synthetisiert werden, die größtenteils auch als Precursoren Potential besitzen.

6. Anhang

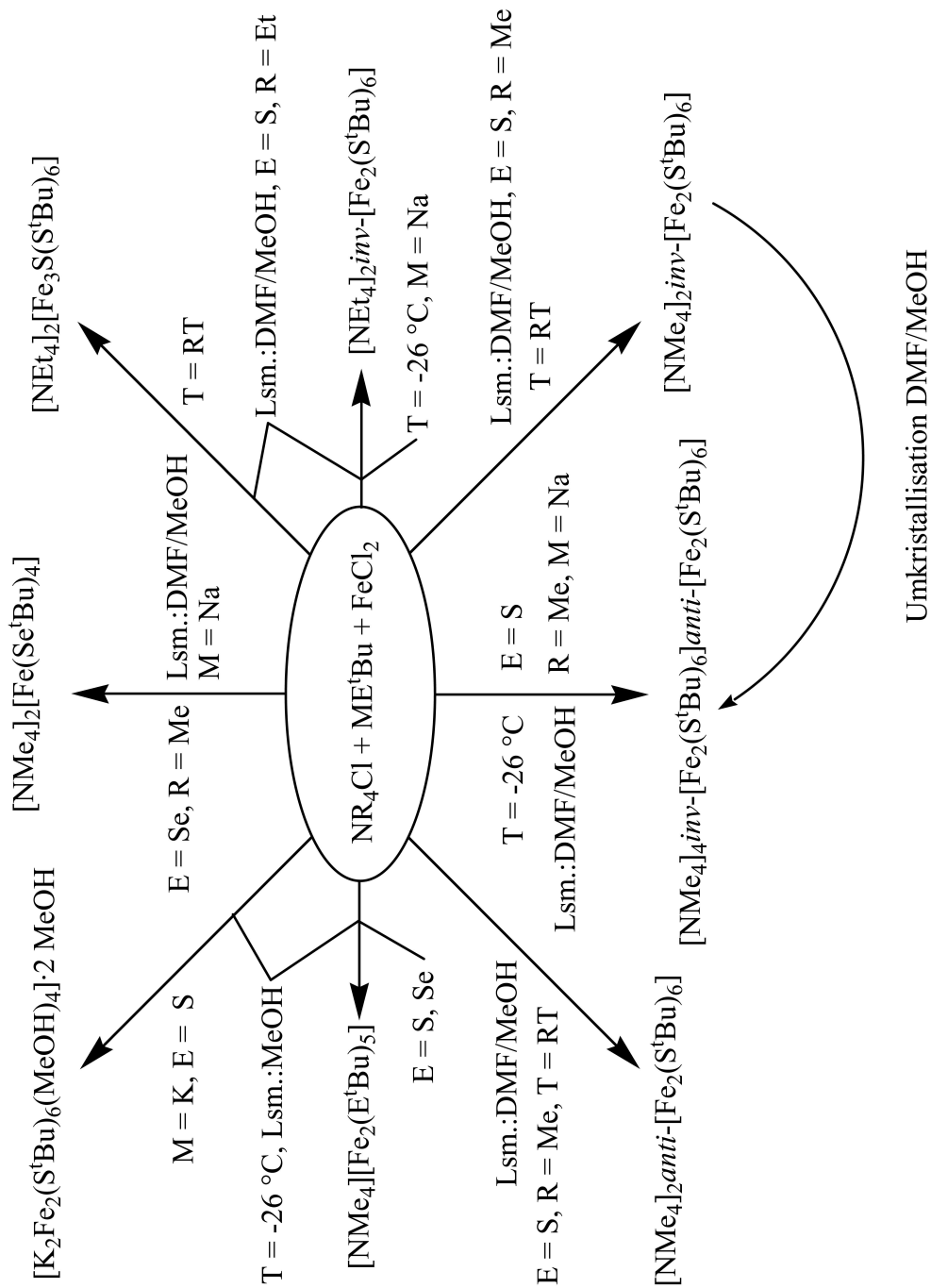


Abbildung 6.1: Das Reaktionssystem $\text{NR}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_2/\text{ME}^t\text{Bu}$ ($\text{E} = \text{S, Se}; \text{M} = \text{Na, K}; \text{R} = \text{Me, Et}$) detailliert.

Tabelle 6.1: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**1**).

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{FePS}_4$	
Formelgewicht	751.91 g/mol	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Gitterkonstanten	$a = 19.1686(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.9566(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23.9149(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$8231.6(6)$ Å ³	
Z	8	
berechnete Dichte	1.213 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	0.634 mm ⁻¹	
F(000)	3208	
Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.05 mm	
Messbereich	$3.40^\circ < 2\Theta < 56.56^\circ$	
Indexbereich	$-24 < h < 25, -23 < k < 22, -31 < l < 31$	
Zahl der gemessenen Reflexe	68531	
Zahl der unabhängigen Reflexe	10186 [R(int) = 0.1929]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.28^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.800 und 0.672	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F ²	
Reflexe / restrains / Variablen	10186 / 0 / 427	
Goodness-of-fit für F ²	0.593	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0507	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1559, wR2 = 0.0688	
Extinktionskoeffizient	0.0021(2)	
max. und min. Restelektronendichten	0.335 und -0.277 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.2: Abstände und Winkel von [PPh₄][Fe(S^tBu)₄] (**1**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(2)	2.2704(10)	S(2)-Fe(1)-S(4)	112.74(4)
Fe(1)-S(4)	2.2783(10)	S(2)-Fe(1)-S(3)	109.82(4)
Fe(1)-S(3)	2.2843(10)	S(4)-Fe(1)-S(3)	113.84(4)
Fe(1)-S(1)	2.2866(11)	S(2)-Fe(1)-S(1)	115.08(4)
S(1)-C(1)	1.840(3)	S(4)-Fe(1)-S(1)	105.74(4)
S(2)-C(5)	1.844(3)	S(3)-Fe(1)-S(1)	98.89(4)
S(3)-C(9)	1.844(3)	C(1)-S(1)-Fe(1)	112.53(11)
S(4)-C(13)	1.846(4)	C(5)-S(2)-Fe(1)	113.05(11)
C(1)-C(3)	1.516(4)	C(9)-S(3)-Fe(1)	114.35(11)
C(1)-C(2)	1.518(4)	C(13)-S(4)-Fe(1)	110.95(12)
C(1)-C(4)	1.527(4)	C(3)-C(1)-C(2)	110.7(3)
C(5)-C(6)	1.513(5)	C(3)-C(1)-C(4)	110.5(3)
C(5)-C(8)	1.516(4)	C(2)-C(1)-C(4)	108.9(3)
C(5)-C(7)	1.517(4)	C(3)-C(1)-S(1)	109.1(2)
C(9)-C(12)	1.518(4)	C(2)-C(1)-S(1)	105.8(2)
C(9)-C(11)	1.521(4)	C(4)-C(1)-S(1)	111.7(2)
C(9)-C(10)	1.541(4)	C(6)-C(5)-C(8)	110.6(3)
C(13)-C(15)	1.511(5)	C(6)-C(5)-C(7)	109.4(3)
C(13)-C(14)	1.521(4)	C(8)-C(5)-C(7)	109.8(3)
C(13)-C(16)	1.526(5)	C(6)-C(5)-S(2)	109.7(2)
P(1)-C(51)	1.786(3)	C(8)-C(5)-S(2)	110.3(2)
P(1)-C(21)	1.792(3)	C(7)-C(5)-S(2)	107.0(2)
P(1)-C(41)	1.794(3)	C(12)-C(9)-C(11)	110.8(3)
P(1)-C(31)	1.796(3)	C(12)-C(9)-C(10)	110.1(3)
C(21)-C(26)	1.392(4)	C(11)-C(9)-C(10)	109.2(3)
C(21)-C(22)	1.394(4)	C(12)-C(9)-S(3)	113.2(2)
C(22)-C(23)	1.399(4)	C(11)-C(9)-S(3)	106.6(2)
C(23)-C(24)	1.372(5)	C(10)-C(9)-S(3)	106.9(3)
C(24)-C(25)	1.376(4)	C(15)-C(13)-C(14)	110.7(4)
C(25)-C(26)	1.387(4)	C(15)-C(13)-C(16)	110.4(3)
C(31)-C(36)	1.376(4)	C(14)-C(13)-C(16)	108.8(3)
C(31)-C(32)	1.402(4)	C(15)-C(13)-S(4)	109.2(3)
C(32)-C(33)	1.384(4)	C(14)-C(13)-S(4)	106.1(3)
C(33)-C(34)	1.369(5)	C(16)-C(13)-S(4)	111.5(3)
C(34)-C(35)	1.390(4)	C(51)-P(1)-C(21)	107.94(14)
C(35)-C(36)	1.384(4)	C(51)-P(1)-C(41)	110.61(15)
C(41)-C(46)	1.395(4)	C(21)-P(1)-C(41)	110.32(15)
C(41)-C(42)	1.397(4)	C(51)-P(1)-C(31)	111.24(14)
C(42)-C(43)	1.368(4)	C(21)-P(1)-C(31)	110.43(15)
C(43)-C(44)	1.388(4)	C(41)-P(1)-C(31)	106.32(15)
C(44)-C(45)	1.376(4)	C(26)-C(21)-C(22)	120.1(3)
C(45)-C(46)	1.361(4)	C(26)-C(21)-P(1)	119.8(3)
C(51)-C(52)	1.386(4)	C(22)-C(21)-P(1)	120.0(3)
C(51)-C(56)	1.392(4)	C(21)-C(22)-C(23)	118.8(3)
C(52)-C(53)	1.364(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(3)
C(53)-C(54)	1.388(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(3)
C(54)-C(55)	1.367(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(4)
C(55)-C(56)	1.373(4)	C(25)-C(26)-C(21)	119.8(3)
		C(36)-C(31)-C(32)	119.8(3)

Fortsetzung Tabelle 6.2

C(36)-C(31)-P(1)	122.4(3)
C(32)-C(31)-P(1)	117.8(3)
C(33)-C(32)-C(31)	119.6(3)
C(34)-C(33)-C(32)	120.0(3)
C(33)-C(34)-C(35)	120.7(3)
C(36)-C(35)-C(34)	119.4(3)
C(31)-C(36)-C(35)	120.4(3)
C(46)-C(41)-C(42)	118.6(3)
C(46)-C(41)-P(1)	120.0(3)
C(42)-C(41)-P(1)	121.4(3)
C(43)-C(42)-C(41)	120.4(3)
C(42)-C(43)-C(44)	119.9(3)
C(45)-C(44)-C(43)	120.1(4)
C(46)-C(45)-C(44)	120.3(3)
C(45)-C(46)-C(41)	120.7(3)
C(52)-C(51)-C(56)	118.6(3)
C(52)-C(51)-P(1)	122.3(2)
C(56)-C(51)-P(1)	119.1(2)
C(53)-C(52)-C(51)	121.3(3)
C(52)-C(53)-C(54)	119.2(3)
C(55)-C(54)-C(53)	120.4(3)
C(54)-C(55)-C(56)	120.3(3)
C(55)-C(56)-C(51)	120.2(3)

Tabelle 6.3: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]$ (2).

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{FeN}_2\text{Se}_4$	
Formelgewicht	748.43 g/mol	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Fdd2	
Gitterkonstanten	$a = 17.5737(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 37.177(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.4326(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$6816.1(10)$ Å ³	
Z	8	
berechnete Dichte	1.459 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	4.728 mm ⁻¹	
F(000)	3040	
Kristallgröße	0.35 x 0.20 x 0.13 mm ³	
Messbereich	$4.38^\circ < 2\Theta < 56.12^\circ$	
Indexbereich	$-23 < h < 22, -49 < k < 49, -13 < l < 13$	
Zahl der gemessenen Reflexe	16806	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4135 [R(int) = 0.0486]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.06^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.929 and 0.874	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	4135 / 16 / 153	
Goodness-of-fit für F ²	1.054	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0909	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0958	
max. und min. Restelektronendichten	0.779 und -0.355 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.4: Abstände und Winkel von [NMe₄][Fe(Se^tBu)₄] (2).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se(1)-C(1)	1.988(6)	C(1)-Se(1)-Fe(1)	112.21(14)
Se(1)-Fe(1)	2.4766(6)	C(5)-Se(2)-Fe(1)	109.65(14)
Se(2)-C(5)	1.992(5)	Se(2')-Fe(1)-Se(2)	114.30(5)
Se(2)-Fe(1)	2.4717(7)	Se(2')-Fe(1)-Se(1')	97.935(15)
Fe(1)-Se(2')	2.4717(7)	Se(2)-Fe(1)-Se(1')	114.714(15)
Fe(1)-Se(1')	2.4765(6)	Se(2')-Fe(1)-Se(1)	114.713(15)
C(1)-C(21)	1.455(12)	Se(2)-Fe(1)-Se(1)	97.933(15)
C(1)-C(42)	1.461(9)	Se(1')-Fe(1)-Se(1)	118.32(4)
C(1)-C(41)	1.481(13)	C(21)-C(1)-C(42)	133.7(10)
C(1)-C(32)	1.502(13)	C(21)-C(1)-C(41)	119.6(13)
C(1)-C(22)	1.528(11)	C(42)-C(1)-C(41)	39.0(10)
C(1)-C(31)	1.537(13)	C(21)-C(1)-C(32)	54.8(9)
C(5)-C(8)	1.509(8)	C(42)-C(1)-C(32)	115.0(8)
C(5)-C(6)	1.522(7)	C(41)-C(1)-C(32)	144.8(12)
C(5)-C(7)	1.543(8)	C(21)-C(1)-C(22)	46.7(9)
N(1)-C(13)	1.426(8)	C(42)-C(1)-C(22)	110.9(8)
N(1)-C(12)	1.467(7)	C(41)-C(1)-C(22)	78.3(12)
N(1)-C(11)	1.480(8)	C(32)-C(1)-C(22)	100.9(8)
N(1)-C(14)	1.499(6)	C(21)-C(1)-C(31)	108.8(12)
		C(42)-C(1)-C(31)	64.4(10)
		C(41)-C(1)-C(31)	103.4(14)
		C(32)-C(1)-C(31)	57.4(10)
		C(22)-C(1)-C(31)	144.4(11)
		C(21)-C(1)-Se(1)	112.2(8)
		C(42)-C(1)-Se(1)	113.9(5)
		C(41)-C(1)-Se(1)	107.7(10)
		C(32)-C(1)-Se(1)	105.7(7)
		C(22)-C(1)-Se(1)	109.6(6)
		C(31)-C(1)-Se(1)	103.7(9)
		C(8)-C(5)-C(6)	109.6(5)
		C(8)-C(5)-C(7)	111.1(4)
		C(6)-C(5)-C(7)	107.3(5)
		C(8)-C(5)-Se(2)	110.0(3)
		C(6)-C(5)-Se(2)	111.4(3)
		C(7)-C(5)-Se(2)	107.4(4)
		C(13)-N(1)-C(12)	109.8(6)
		C(13)-N(1)-C(11)	110.2(5)
		C(12)-N(1)-C(11)	109.5(6)
		C(13)-N(1)-C(14)	109.8(4)
		C(12)-N(1)-C(14)	109.6(4)
		C(11)-N(1)-C(14)	108.0(5)

Tabelle 6.5: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{Cl}_{0.8}/\text{Br}_{0.2}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**3**).

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{124}\text{Br}_{0.20}\text{Cl}_{0.80}\text{Fe}_2\text{K}_3\text{O}_{22}\text{S}_6$	
Formelgewicht	1903.27 g/mol	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 14.7327(14)$ Å	$\alpha = 71.351(2)^\circ$
	$b = 16.1884(16)$ Å	$\beta = 81.064(2)^\circ$
	$c = 20.883(2)$ Å	$\gamma = 85.304(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$4659.1(8)$ Å ³	
Z	2	
berechnete Dichte	1.357 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	0.753 mm^{-1}	
F(000)	2011	
Kristallgröße	$0.45 \times 0.40 \times 0.25 \text{ mm}^3$	
Messbereich	$2.08^\circ < 2\Theta < 56.40^\circ$	
Indexbereich	$-18 < h < 19, -21 < k < 20, -27 < l < 27$	
Zahl der gemessenen Reflexe	41806	
Zahl der unabhängigen Reflexe	22720 [R(int) = 0.0524]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.20^\circ$	99.0 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.902 and 0.588	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	22720 / 0 / 1048	
Goodness-of-fit für F ²	0.970	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1521	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1129, wR2 = 0.1894	
max. und min. Restelektronendichten	0.806 und -0.514 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.6: Abstände und Winkel von [(Benzo-18krone6K)₃Cl_{0.8}/Br_{0.2}] [Fe₂S₂(S^tBu)₄] (**3**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1A)-S(1A)	2.2037(11)	S(1A)-Fe(1A)-S(1A')	103.59(4)
Fe(1A)-S(1A')	2.2126(12)	S(1A)-Fe(1A)-S(2A)	115.17(4)
Fe(1A)-S(2A)	2.2961(11)	S(1A')-Fe(1A)-S(2A)	106.26(4)
Fe(1A)-S(3A)	2.3253(11)	S(1A)-Fe(1A)-S(3A)	113.01(4)
Fe(1A)-Fe(1A')	2.7315(11)	S(1A')-Fe(1A)-S(3A)	116.19(4)
S(3A)-C(5A)	1.855(4)	S(2A)-Fe(1A)-S(3A)	102.86(4)
S(2A)-C(1A)	1.846(4)	S(1A)-Fe(1A)-Fe(1A')	51.94(3)
S(1A)-Fe(1A')	2.2126(12)	S(1A')-Fe(1A)-Fe(1A')	51.65(3)
C(5A)-C(7A)	1.495(6)	S(2A)-Fe(1A)-Fe(1A')	124.75(4)
C(5A)-C(6A)	1.519(7)	S(3A)-Fe(1A)-Fe(1A')	132.30(4)
C(5A)-C(8A)	1.519(6)	C(5A)-S(3A)-Fe(1A)	112.94(15)
C(1A)-C(2A)	1.514(7)	C(1A)-S(2A)-Fe(1A)	112.95(14)
C(1A)-C(3A)	1.520(6)	Fe(1A)-S(1A)-Fe(1A')	76.41(4)
C(1A)-C(4A)	1.527(6)	C(7A)-C(5A)-C(6A)	110.4(4)
Fe(1B)-S(1B)	2.2049(12)	C(7A)-C(5A)-C(8A)	110.3(4)
Fe(1B)-S(1B')	2.2072(11)	C(6A)-C(5A)-C(8A)	109.5(4)
Fe(1B)-S(2B)	2.2931(12)	C(7A)-C(5A)-S(3A)	109.5(3)
Fe(1B)-S(3B)	2.3522(12)	C(6A)-C(5A)-S(3A)	106.3(3)
Fe(1B)-Fe(1B')	2.7577(12)	C(8A)-C(5A)-S(3A)	110.7(3)
S(3B)-C(5B)	1.850(4)	C(2A)-C(1A)-C(3A)	109.7(4)
S(2B)-C(1B)	1.848(4)	C(2A)-C(1A)-C(4A)	110.6(4)
S(1B)-Fe(1B')	2.2073(11)	C(3A)-C(1A)-C(4A)	109.7(4)
C(5B)-C(8B)	1.509(6)	C(2A)-C(1A)-S(2A)	111.0(3)
C(5B)-C(6B)	1.519(7)	C(3A)-C(1A)-S(2A)	106.8(3)
C(5B)-C(7B)	1.526(6)	C(4A)-C(1A)-S(2A)	109.1(3)
C(1B)-C(3B)	1.515(6)	S(1B)-Fe(1B)-S(1B')	102.64(4)
C(1B)-C(4B)	1.528(6)	S(1B)-Fe(1B)-S(2B)	111.02(4)
C(1B)-C(2B)	1.533(6)	S(1B')-Fe(1B)-S(2B)	113.81(4)
K(1)-O(11)	2.710(3)	S(1B)-Fe(1B)-S(3B)	112.97(4)
K(1)-O(16)	2.738(3)	S(1B')-Fe(1B)-S(3B)	116.75(4)
K(1)-O(13)	2.782(3)	S(2B)-Fe(1B)-S(3B)	100.04(4)
K(1)-O(12)	2.784(3)	S(1B)-Fe(1B)-Fe(1B')	51.36(3)
K(1)-O(14)	2.807(3)	S(1B')-Fe(1B)-Fe(1B')	51.28(3)
K(1)-O(15)	2.813(3)	S(2B)-Fe(1B)-Fe(1B')	127.59(4)
K(1)-Cl(1)	3.0330(11)	S(3B)-Fe(1B)-Fe(1B')	132.25(4)
K(1)-C(3)#3	3.167(4)	C(5B)-S(3B)-Fe(1B)	113.50(15)
K(1)-C(19)	3.346(4)	C(1B)-S(2B)-Fe(1B)	111.98(13)
K(1)-C(18)	3.363(4)	Fe(1B)-S(1B)-Fe(1B')	77.37(4)
K(1)-C(8)	3.373(4)	C(8B)-C(5B)-C(6B)	110.2(4)
K(2)-O(25)	2.694(3)	C(8B)-C(5B)-C(7B)	110.3(4)
K(2)-O(26)	2.736(3)	C(6B)-C(5B)-C(7B)	109.2(4)
K(2)-O(24)	2.753(3)	C(8B)-C(5B)-S(3B)	109.9(3)
K(2)-O(23)	2.764(3)	C(6B)-C(5B)-S(3B)	110.0(3)
K(2)-O(22)	2.774(3)	C(7B)-C(5B)-S(3B)	107.2(3)
K(2)-O(21)	2.844(3)	C(3B)-C(1B)-C(4B)	109.2(4)
K(2)-Cl(1)	3.0638(12)	C(3B)-C(1B)-C(2B)	109.9(4)
K(2)-C(34)#4	3.192(4)	C(4B)-C(1B)-C(2B)	109.4(4)
K(2)-C(33)#4	3.266(4)	C(3B)-C(1B)-S(2B)	111.3(3)

Fortsetzung Tabelle 6.6

K(2)-C(38)	3.296(4)	C(4B)-C(1B)-S(2B)	107.4(3)
K(2)-C(28)	3.356(4)	C(2B)-C(1B)-S(2B)	109.6(3)
K(3)-O(33)	2.729(3)	O(11)-K(1)-O(16)	63.13(8)
K(3)-O(34)	2.740(3)	O(11)-K(1)-O(13)	114.30(8)
K(3)-O(36)	2.747(3)	O(16)-K(1)-O(13)	163.11(8)
K(3)-O(35)	2.756(3)	O(11)-K(1)-O(12)	56.04(8)
K(3)-O(31)	2.772(3)	O(16)-K(1)-O(12)	119.15(8)
K(3)-O(32)	2.793(3)	O(13)-K(1)-O(12)	60.40(8)
K(3)-Cl(1)	3.0369(12)	O(11)-K(1)-O(14)	154.00(9)
K(3)-C(59)	3.317(4)	O(16)-K(1)-O(14)	112.84(8)
K(3)-C(49)	3.319(4)	O(13)-K(1)-O(14)	61.37(8)
K(3)-C(48)	3.392(4)	O(12)-K(1)-O(14)	120.52(8)
K(3)-C(58)	3.408(4)	O(11)-K(1)-O(15)	121.05(8)
O(11)-C(1)	1.366(4)	O(16)-K(1)-O(15)	59.62(8)
O(11)-C(20)	1.440(4)	O(13)-K(1)-O(15)	116.12(8)
O(12)-C(6)	1.371(4)	O(12)-K(1)-O(15)	165.79(8)
O(12)-C(7)	1.437(5)	O(14)-K(1)-O(15)	54.83(8)
O(13)-C(9)	1.417(5)	O(11)-K(1)-Cl(1)	106.26(6)
O(13)-C(8)	1.424(5)	O(16)-K(1)-Cl(1)	100.02(6)
O(14)-C(11)	1.368(5)	O(13)-K(1)-Cl(1)	96.68(6)
O(14)-C(10)	1.436(5)	O(12)-K(1)-Cl(1)	97.82(6)
O(15)-C(16)	1.383(5)	O(14)-K(1)-Cl(1)	99.75(6)
O(15)-C(17)	1.436(5)	O(15)-K(1)-Cl(1)	96.28(6)
O(16)-C(19)	1.420(5)	O(11)-K(1)-C(3)#3	82.48(10)
O(16)-C(18)	1.420(4)	O(16)-K(1)-C(3)#3	90.00(10)
C(1)-C(2)	1.382(5)	O(13)-K(1)-C(3)#3	73.15(10)
C(1)-C(6)	1.400(5)	O(12)-K(1)-C(3)#3	81.22(10)
C(2)-C(3)	1.395(6)	O(14)-K(1)-C(3)#3	71.68(10)
C(3)-C(4)	1.366(6)	O(15)-K(1)-C(3)#3	84.61(10)
C(3)-K(1)#3	3.167(4)	Cl(1)-K(1)-C(3)#3	168.90(9)
C(4)-C(5)	1.379(6)	O(11)-K(1)-C(19)	44.67(9)
C(4)-K(1)#3	3.424(4)	O(16)-K(1)-C(19)	24.48(9)
C(5)-C(6)	1.390(5)	O(13)-K(1)-C(19)	158.92(9)
C(7)-C(8)	1.480(6)	O(12)-K(1)-C(19)	98.97(9)
C(9)-C(10)	1.488(6)	O(14)-K(1)-C(19)	137.06(9)
C(11)-C(12)	1.379(6)	O(15)-K(1)-C(19)	82.72(9)
C(11)-C(16)	1.407(6)	Cl(1)-K(1)-C(19)	90.11(7)
C(12)-C(13)	1.375(7)	C(3)#3-K(1)-C(19)	100.97(11)
C(13)-C(14)	1.372(7)	O(11)-K(1)-C(18)	84.86(9)
C(14)-C(15)	1.396(6)	O(16)-K(1)-C(18)	24.26(8)
C(15)-C(16)	1.374(6)	O(13)-K(1)-C(18)	159.63(9)
C(17)-C(18)	1.490(6)	O(12)-K(1)-C(18)	139.86(9)
C(19)-C(20)	1.502(5)	O(14)-K(1)-C(18)	98.42(9)
O(21)-C(21)	1.367(5)	O(15)-K(1)-C(18)	43.95(9)
O(21)-C(40)	1.429(5)	Cl(1)-K(1)-C(18)	83.67(8)
O(22)-C(26)	1.377(5)	C(3)#3-K(1)-C(18)	104.26(11)
O(22)-C(27)	1.434(5)	C(19)-K(1)-C(18)	40.92(9)
O(23)-C(29)	1.425(5)	O(11)-K(1)-C(8)	99.66(9)
O(23)-C(28)	1.423(5)	O(16)-K(1)-C(8)	162.69(10)
O(24)-C(31)	1.368(4)	O(13)-K(1)-C(8)	24.41(9)

Fortsetzung Tabelle 6.6

O(24)-C(30)	1.426(4)	O(12)-K(1)-C(8)	43.75(9)
O(25)-C(36)	1.368(4)	O(14)-K(1)-C(8)	83.34(10)
O(25)-C(37)	1.443(4)	O(15)-K(1)-C(8)	137.48(10)
O(26)-C(39)	1.418(4)	Cl(1)-K(1)-C(8)	82.41(7)
O(26)-C(38)	1.434(4)	C(3)#3-K(1)-C(8)	89.45(11)
C(21)-C(22)	1.389(6)	C(19)-K(1)-C(8)	139.57(10)
C(21)-C(26)	1.395(6)	C(18)-K(1)-C(8)	166.07(10)
C(22)-C(23)	1.373(6)	O(25)-K(2)-O(26)	62.64(7)
C(23)-C(24)	1.367(7)	O(25)-K(2)-O(24)	56.55(8)
C(24)-C(25)	1.389(7)	O(26)-K(2)-O(24)	118.53(8)
C(25)-C(26)	1.385(6)	O(25)-K(2)-O(23)	117.99(8)
C(27)-C(28)	1.490(6)	O(26)-K(2)-O(23)	167.43(9)
C(29)-C(30)	1.497(6)	O(24)-K(2)-O(23)	61.60(8)
C(31)-C(32)	1.373(5)	O(25)-K(2)-O(22)	163.29(9)
C(31)-C(36)	1.408(5)	O(26)-K(2)-O(22)	114.41(8)
C(32)-C(33)	1.400(6)	O(24)-K(2)-O(22)	120.90(8)
C(33)-C(34)	1.372(6)	O(23)-K(2)-O(22)	60.96(8)
C(33)-K(2)#4	3.266(4)	O(25)-K(2)-O(21)	121.40(8)
C(34)-C(35)	1.397(5)	O(26)-K(2)-O(21)	60.27(7)
C(34)-K(2)#4	3.192(4)	O(24)-K(2)-O(21)	160.04(9)
C(35)-C(36)	1.387(5)	O(23)-K(2)-O(21)	114.79(8)
C(37)-C(38)	1.483(5)	O(22)-K(2)-O(21)	54.31(8)
C(39)-C(40)	1.499(6)	O(25)-K(2)-Cl(1)	92.06(6)
O(31)-C(41)	1.370(5)	O(26)-K(2)-Cl(1)	93.30(6)
O(31)-C(60)	1.431(5)	O(24)-K(2)-Cl(1)	96.85(6)
O(32)-C(46)	1.361(5)	O(23)-K(2)-Cl(1)	99.19(7)
O(32)-C(47)	1.428(5)	O(22)-K(2)-Cl(1)	104.62(7)
O(33)-C(48)	1.422(5)	O(21)-K(2)-Cl(1)	103.10(6)
O(33)-C(49)	1.433(4)	O(25)-K(2)-C(34)#4	87.09(9)
O(34)-C(51)	1.366(4)	O(26)-K(2)-C(34)#4	90.68(10)
O(34)-C(50)	1.438(4)	O(24)-K(2)-C(34)#4	78.57(9)
O(35)-C(56)	1.375(4)	O(23)-K(2)-C(34)#4	76.94(10)
O(35)-C(57)	1.428(4)	O(22)-K(2)-C(34)#4	76.39(9)
O(36)-C(59)	1.418(5)	O(21)-K(2)-C(34)#4	81.50(9)
O(36)-C(58)	1.421(5)	Cl(1)-K(2)-C(34)#4	175.01(8)
C(41)-C(42)	1.385(6)	O(25)-K(2)-C(33)#4	75.99(9)
C(41)-C(46)	1.400(6)	O(26)-K(2)-C(33)#4	66.18(10)
C(42)-C(43)	1.387(7)	O(24)-K(2)-C(33)#4	90.69(9)
C(43)-C(44)	1.352(7)	O(23)-K(2)-C(33)#4	101.44(10)
C(44)-C(45)	1.393(6)	O(22)-K(2)-C(33)#4	87.77(10)
C(45)-C(46)	1.372(6)	O(21)-K(2)-C(33)#4	70.36(9)
C(47)-C(48)	1.492(6)	Cl(1)-K(2)-C(33)#4	159.22(8)
C(49)-C(50)	1.491(5)	C(34)#4-K(2)-C(33)#4	24.51(11)
C(51)-C(52)	1.381(5)	O(25)-K(2)-C(38)	45.17(8)
C(51)-C(56)	1.396(5)	O(26)-K(2)-C(38)	25.39(8)
C(52)-C(53)	1.390(6)	O(24)-K(2)-C(38)	100.76(9)
C(53)-C(54)	1.373(6)	O(23)-K(2)-C(38)	161.73(9)
C(53)-K(3)#5	3.446(4)	O(22)-K(2)-C(38)	137.31(9)
C(54)-C(55)	1.388(5)	O(21)-K(2)-C(38)	83.39(9)
C(54)-K(3)#5	3.415(4)	Cl(1)-K(2)-C(38)	77.16(7)

Fortsetzung Tabelle 6.6

C(55)-C(56)	1.384(5)	C(34)#4-K(2)-C(38)	105.52(11)
C(57)-C(58)	1.503(5)	C(33)#4-K(2)-C(38)	82.43(11)
C(59)-C(60)	1.489(6)	O(25)-K(2)-C(28)	140.07(10)
C(100)-O(100)	1.393(6)	O(26)-K(2)-C(28)	157.29(10)
C(200)-O(200)	1.397(6)	O(24)-K(2)-C(28)	83.93(10)
C(300)-O(300)	1.393(7)	O(23)-K(2)-C(28)	24.53(9)
C(400)-O(400)	1.375(6)	O(22)-K(2)-C(28)	44.31(10)
		O(21)-K(2)-C(28)	97.56(10)
		Cl(1)-K(2)-C(28)	86.82(8)
		C(34)#4-K(2)-C(28)	90.67(11)
		C(33)#4-K(2)-C(28)	113.30(11)
		C(38)-K(2)-C(28)	163.70(11)
		O(33)-K(3)-O(34)	62.53(8)
		O(33)-K(3)-O(36)	165.52(8)
		O(34)-K(3)-O(36)	117.67(8)
		O(33)-K(3)-O(35)	117.29(8)
		O(34)-K(3)-O(35)	56.06(7)
		O(36)-K(3)-O(35)	61.67(8)
		O(33)-K(3)-O(31)	115.15(8)
		O(34)-K(3)-O(31)	164.01(8)
		O(36)-K(3)-O(31)	60.18(8)
		O(35)-K(3)-O(31)	120.04(8)
		O(33)-K(3)-O(32)	60.02(8)
		O(34)-K(3)-O(32)	120.79(8)
		O(36)-K(3)-O(32)	114.28(8)
		O(35)-K(3)-O(32)	155.78(8)
		O(31)-K(3)-O(32)	55.19(8)
		O(33)-K(3)-Cl(1)	87.71(6)
		O(34)-K(3)-Cl(1)	95.65(6)
		O(36)-K(3)-Cl(1)	106.43(6)
		O(35)-K(3)-Cl(1)	108.85(6)
		O(31)-K(3)-Cl(1)	100.11(7)
		O(32)-K(3)-Cl(1)	95.27(6)
		O(33)-K(3)-C(59)	158.57(10)
		O(34)-K(3)-C(59)	138.90(10)
		O(36)-K(3)-C(59)	24.85(9)
		O(35)-K(3)-C(59)	83.75(9)
		O(31)-K(3)-C(59)	44.81(9)
		O(32)-K(3)-C(59)	99.24(10)
		Cl(1)-K(3)-C(59)	89.10(8)
		O(33)-K(3)-C(49)	25.07(8)
		O(34)-K(3)-C(49)	44.88(8)
		O(36)-K(3)-C(49)	161.90(9)
		O(35)-K(3)-C(49)	100.52(9)
		O(31)-K(3)-C(49)	137.86(9)
		O(32)-K(3)-C(49)	83.21(9)
		Cl(1)-K(3)-C(49)	74.99(7)
		C(59)-K(3)-C(49)	164.08(10)
		O(33)-K(3)-C(48)	23.87(9)
		O(34)-K(3)-C(48)	84.39(9)

Fortsetzung Tabelle 6.6

		Winkel [°]	
O(12)-C(6)-C(5)	124.7(4)	O(36)-K(3)-C(48)	157.15(9)
O(12)-C(6)-C(1)	115.9(3)	O(35)-K(3)-C(48)	140.32(9)
C(5)-C(6)-C(1)	119.4(4)	O(31)-K(3)-C(48)	96.98(10)
O(12)-C(7)-C(8)	107.9(3)	O(32)-K(3)-C(48)	43.65(9)
O(13)-C(8)-C(7)	109.2(3)	Cl(1)-K(3)-C(48)	75.10(7)
O(13)-C(8)-K(1)	53.86(18)	C(59)-K(3)-C(48)	135.81(11)
C(7)-C(8)-K(1)	88.9(2)	C(49)-K(3)-C(48)	40.94(10)
O(13)-C(9)-C(10)	109.8(3)	O(33)-K(3)-C(58)	160.60(9)
O(13)-C(9)-K(1)	52.04(18)	O(34)-K(3)-C(58)	98.16(9)
C(10)-C(9)-K(1)	86.9(2)	O(36)-K(3)-C(58)	23.73(8)
O(14)-C(10)-C(9)	108.7(3)	O(35)-K(3)-C(58)	43.45(9)
O(14)-C(11)-C(12)	125.1(4)	O(31)-K(3)-C(58)	82.77(9)
O(14)-C(11)-C(16)	115.6(3)	O(32)-K(3)-C(58)	137.71(9)
C(12)-C(11)-C(16)	119.3(4)	Cl(1)-K(3)-C(58)	96.69(7)
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(4)	C(59)-K(3)-C(58)	40.79(10)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(4)	C(49)-K(3)-C(58)	139.08(10)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(4)	C(48)-K(3)-C(58)	171.64(10)
C(16)-C(15)-C(14)	119.2(4)	K(1)-Cl(1)-K(3)	116.33(3)
C(15)-C(16)-O(15)	124.3(4)	K(1)-Cl(1)-K(2)	120.12(3)
C(15)-C(16)-C(11)	120.4(4)	K(3)-Cl(1)-K(2)	123.30(3)
O(15)-C(16)-C(11)	115.3(3)	C(1)-O(11)-C(20)	117.0(3)
O(15)-C(17)-C(18)	107.9(3)	C(1)-O(11)-K(1)	125.4(2)
O(16)-C(18)-C(17)	108.0(3)	C(20)-O(11)-K(1)	115.3(2)
O(16)-C(18)-K(1)	52.39(17)	C(6)-O(12)-C(7)	116.8(3)
C(17)-C(18)-K(1)	89.9(2)	C(6)-O(12)-K(1)	122.2(2)
O(16)-C(19)-C(20)	109.2(3)	C(7)-O(12)-K(1)	116.4(2)
O(16)-C(19)-K(1)	53.04(17)	C(9)-O(13)-C(8)	111.9(3)
C(20)-C(19)-K(1)	86.0(2)	C(9)-O(13)-K(1)	104.3(2)
O(11)-C(20)-C(19)	107.7(3)	C(8)-O(13)-K(1)	101.7(2)
C(21)-O(21)-C(40)	117.6(3)	C(11)-O(14)-C(10)	117.6(3)
C(21)-O(21)-K(2)	122.3(2)	C(11)-O(14)-K(1)	125.4(2)
C(40)-O(21)-K(2)	115.1(2)	C(10)-O(14)-K(1)	115.0(2)
C(26)-O(22)-C(27)	116.5(3)	C(16)-O(15)-C(17)	116.8(3)
C(26)-O(22)-K(2)	124.5(2)	C(16)-O(15)-K(1)	125.0(2)
C(27)-O(22)-K(2)	115.9(2)	C(17)-O(15)-K(1)	115.9(2)
C(29)-O(23)-C(28)	112.4(3)	C(19)-O(16)-C(18)	111.3(3)
C(29)-O(23)-K(2)	103.0(2)	C(19)-O(16)-K(1)	102.5(2)
C(28)-O(23)-K(2)	101.7(2)	C(18)-O(16)-K(1)	103.3(2)
C(31)-O(24)-C(30)	118.2(3)	O(11)-C(1)-C(2)	125.0(4)
C(31)-O(24)-K(2)	123.8(2)	O(11)-C(1)-C(6)	115.3(3)
C(30)-O(24)-K(2)	116.7(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119.8(4)
C(36)-O(25)-C(37)	117.3(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(4)
C(36)-O(25)-K(2)	125.7(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)
C(37)-O(25)-K(2)	115.6(2)	C(4)-C(3)-K(1)#3	88.9(3)
C(39)-O(26)-C(38)	111.9(3)	C(2)-C(3)-K(1)#3	111.6(3)
C(39)-O(26)-K(2)	105.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(4)
C(38)-O(26)-K(2)	99.7(2)	C(3)-C(4)-K(1)#3	67.6(2)
O(21)-C(21)-C(22)	125.0(4)	C(5)-C(4)-K(1)#3	121.6(3)
O(21)-C(21)-C(26)	115.1(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(4)

Fortsetzung Tabelle 6.6

		Winkel [°]	
C(22)-C(21)-C(26)	119.9(4)	C(50)-O(34)-K(3)	114.8(2)
C(23)-C(22)-C(21)	119.9(5)	C(56)-O(35)-C(57)	117.2(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(5)	C(56)-O(35)-K(3)	122.5(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.8(4)	C(57)-O(35)-K(3)	116.6(2)
C(26)-C(25)-C(24)	119.4(5)	C(59)-O(36)-C(58)	111.4(3)
O(22)-C(26)-C(25)	125.0(4)	C(59)-O(36)-K(3)	100.7(2)
O(22)-C(26)-C(21)	115.3(3)	C(58)-O(36)-K(3)	105.2(2)
C(25)-C(26)-C(21)	119.6(4)	O(31)-C(41)-C(42)	124.9(4)
O(22)-C(27)-C(28)	108.6(3)	O(31)-C(41)-C(46)	115.7(3)
O(23)-C(28)-C(27)	109.2(3)	C(42)-C(41)-C(46)	119.4(4)
O(23)-C(28)-K(2)	53.74(18)	C(41)-C(42)-C(43)	120.3(5)
C(27)-C(28)-K(2)	88.5(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(4)
O(23)-C(29)-C(30)	109.5(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120.5(4)
O(23)-C(29)-K(2)	52.74(17)	C(46)-C(45)-C(44)	120.4(5)
C(30)-C(29)-K(2)	86.9(2)	O(32)-C(46)-C(45)	125.2(4)
O(24)-C(30)-C(29)	107.7(3)	O(32)-C(46)-C(41)	115.4(3)
O(24)-C(31)-C(32)	125.0(4)	C(45)-C(46)-C(41)	119.3(4)
O(24)-C(31)-C(36)	115.2(3)	O(32)-C(47)-C(48)	108.2(3)
C(32)-C(31)-C(36)	119.8(4)	O(33)-C(48)-C(47)	108.4(3)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(4)	O(33)-C(48)-K(3)	50.94(17)
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(4)	C(47)-C(48)-K(3)	88.3(2)
C(34)-C(33)-K(2)#4	74.7(2)	O(33)-C(49)-C(50)	108.9(3)
C(32)-C(33)-K(2)#4	113.5(3)	O(33)-C(49)-K(3)	53.78(16)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(4)	C(50)-C(49)-K(3)	87.9(2)
C(33)-C(34)-K(2)#4	80.8(2)	O(34)-C(50)-C(49)	108.2(3)
C(35)-C(34)-K(2)#4	111.0(2)	O(34)-C(51)-C(52)	124.7(3)
C(36)-C(35)-C(34)	119.9(4)	O(34)-C(51)-C(56)	115.7(3)
O(25)-C(36)-C(35)	124.6(3)	C(52)-C(51)-C(56)	119.6(3)
O(25)-C(36)-C(31)	115.6(3)	C(51)-C(52)-C(53)	120.3(4)
C(35)-C(36)-C(31)	119.7(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120.1(4)
O(25)-C(37)-C(38)	108.0(3)	C(54)-C(53)-K(3)#5	77.2(2)
O(26)-C(38)-C(37)	108.8(3)	C(52)-C(53)-K(3)#5	131.2(3)
O(26)-C(38)-K(2)	54.88(16)	C(53)-C(54)-C(55)	120.2(4)
C(37)-C(38)-K(2)	87.8(2)	C(53)-C(54)-K(3)#5	79.7(2)
O(26)-C(39)-C(40)	107.9(3)	C(55)-C(54)-K(3)#5	130.2(2)
O(26)-C(39)-K(2)	50.54(17)	C(56)-C(55)-C(54)	120.1(4)
C(40)-C(39)-K(2)	88.4(2)	O(35)-C(56)-C(55)	124.6(3)
O(21)-C(40)-C(39)	106.8(3)	O(35)-C(56)-C(51)	115.6(3)
C(41)-O(31)-C(60)	117.9(3)	C(55)-C(56)-C(51)	119.8(4)
C(41)-O(31)-K(3)	126.3(2)	O(35)-C(57)-C(58)	107.3(3)
C(60)-O(31)-K(3)	115.6(2)	O(36)-C(58)-C(57)	109.1(3)
C(46)-O(32)-C(47)	117.2(3)	O(36)-C(58)-K(3)	51.07(16)
C(46)-O(32)-K(3)	125.9(2)	C(57)-C(58)-K(3)	86.0(2)
C(47)-O(32)-K(3)	116.8(2)	O(36)-C(59)-C(60)	108.7(3)
C(48)-O(33)-C(49)	110.6(3)	O(36)-C(59)-K(3)	54.48(17)
C(48)-O(33)-K(3)	105.2(2)	C(60)-C(59)-K(3)	89.7(2)
C(49)-O(33)-K(3)	101.1(2)	O(31)-C(60)-C(59)	108.8(3)
C(51)-O(34)-C(50)	116.7(3)		
C(51)-O(34)-K(3)	123.5(2)		

Tabelle 6.7: Daten zur Kristallstrukturanalyse von [NMe₄][Fe₂(Se^tBu)₅] (**4**).

Summenformel	C ₂₄ H ₅₇ Fe ₂ NSe ₅	
Formelgewicht	866.21 g/mol	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 11.0033(10) Å	$\alpha = 95.536(2)^\circ$
	b = 11.5812(10) Å	$\beta = 102.938(2)^\circ$
	c = 14.2651(13) Å	$\gamma = 96.375(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1746.8(3) Å ³	
Z	2	
berechnete Dichte	1.647 Mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	6.052 mm ⁻¹	
F(000)	860	
Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Messbereich	3.56° < 2 Θ < 55.76°	
Indexbereich	-14 < h < 12, -15 < k < 15, -18 < l < 18	
Zahl der gemessenen Reflexe	17353	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8245 [R(int) = 0.0476]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.88^\circ$	99.1 %	
Absorbtionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.974 and 0.688	
Verfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	8245 / 0 / 308	
Goodness-of-fit für F ²	0.973	
R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0979	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1206	
max. und min. Restelektronendichten	0.931 und -0.657 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.8: Abstände und Winkel von [NMe₄][Fe₂(Se^tBu)₅] (**4**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-Se(4)	2.3813(9)	Se(4)-Fe(1)-Se(2)	130.52(4)
Fe(1)-Se(2)	2.4795(9)	Se(4)-Fe(1)-Se(3)	115.79(3)
Fe(1)-Se(3)	2.5079(10)	Se(2)-Fe(1)-Se(3)	92.36(3)
Fe(1)-Se(1)	2.5290(9)	Se(4)-Fe(1)-Se(1)	120.39(4)
Fe(1)-Fe(2)	2.7009(10)	Se(2)-Fe(1)-Se(1)	96.21(3)
Fe(2)-Se(5)	2.3911(9)	Se(3)-Fe(1)-Se(1)	92.59(3)
Fe(2)-Se(2)	2.4879(9)	Se(4)-Fe(1)-Fe(2)	171.81(4)
Fe(2)-Se(1)	2.4972(10)	Se(2)-Fe(1)-Fe(2)	57.21(3)
Fe(2)-Se(3)	2.5392(9)	Se(3)-Fe(1)-Fe(2)	58.21(3)
Se(4)-C(13)	1.989(5)	Se(1)-Fe(1)-Fe(2)	56.93(3)
Se(5)-C(17)	2.000(5)	Se(5)-Fe(2)-Se(2)	124.24(4)
Se(3)-C(9)	2.000(5)	Se(5)-Fe(2)-Se(1)	126.30(4)
Se(1)-C(1)	2.012(5)	Se(2)-Fe(2)-Se(1)	96.82(3)
Se(2)-C(5)	2.017(5)	Se(5)-Fe(2)-Se(3)	116.50(3)
C(13)-C(15)	1.507(8)	Se(2)-Fe(2)-Se(3)	91.42(3)
C(13)-C(16)	1.513(8)	Se(1)-Fe(2)-Se(3)	92.60(3)
C(13)-C(14)	1.519(8)	Se(5)-Fe(2)-Fe(1)	173.37(4)
C(17)-C(20)	1.507(8)	Se(2)-Fe(2)-Fe(1)	56.91(3)
C(17)-C(19)	1.510(8)	Se(1)-Fe(2)-Fe(1)	58.07(3)
C(17)-C(18)	1.527(8)	Se(3)-Fe(2)-Fe(1)	57.09(3)
C(9)-C(12)	1.506(8)	C(13)-Se(4)-Fe(1)	109.11(15)
C(9)-C(10)	1.511(8)	C(17)-Se(5)-Fe(2)	107.66(16)
C(9)-C(11)	1.525(7)	C(9)-Se(3)-Fe(1)	108.69(15)
C(1)-C(3)	1.498(8)	C(9)-Se(3)-Fe(2)	114.20(17)
C(1)-C(4)	1.501(7)	Fe(1)-Se(3)-Fe(2)	64.70(3)
C(1)-C(2)	1.521(8)	C(1)-Se(1)-Fe(2)	114.26(15)
C(5)-C(8)	1.503(8)	C(1)-Se(1)-Fe(1)	113.91(16)
C(5)-C(6)	1.523(9)	Fe(2)-Se(1)-Fe(1)	65.01(3)
C(5)-C(7)	1.525(8)	C(5)-Se(2)-Fe(1)	115.28(17)
N(1)-C(21)	1.472(7)	C(5)-Se(2)-Fe(2)	109.53(18)
N(1)-C(22)	1.486(7)	Fe(1)-Se(2)-Fe(2)	65.88(3)
N(1)-C(23)	1.493(7)	C(15)-C(13)-C(16)	110.6(5)
N(1)-C(24)	1.495(7)	C(15)-C(13)-C(14)	110.1(5)
		C(16)-C(13)-C(14)	109.1(5)
		C(15)-C(13)-Se(4)	111.2(4)
		C(16)-C(13)-Se(4)	106.9(4)
		C(14)-C(13)-Se(4)	108.9(4)
		C(20)-C(17)-C(19)	111.5(6)
		C(20)-C(17)-C(18)	109.9(5)
		C(19)-C(17)-C(18)	109.6(5)
		C(20)-C(17)-Se(5)	110.1(4)
		C(19)-C(17)-Se(5)	108.8(4)
		C(18)-C(17)-Se(5)	106.7(4)
		C(12)-C(9)-C(10)	111.6(5)
		C(12)-C(9)-C(11)	109.4(5)
		C(10)-C(9)-C(11)	111.1(5)
		C(12)-C(9)-Se(3)	109.8(4)
		C(10)-C(9)-Se(3)	108.6(4)

Fortsetzung Tabelle 6.8

C(11)-C(9)-Se(3)	106.2(4)
C(3)-C(1)-C(4)	111.3(5)
C(3)-C(1)-C(2)	110.6(5)
C(4)-C(1)-C(2)	110.1(5)
C(3)-C(1)-Se(1)	111.7(4)
C(4)-C(1)-Se(1)	107.2(4)
C(2)-C(1)-Se(1)	105.7(4)
C(8)-C(5)-C(6)	110.3(5)
C(8)-C(5)-C(7)	110.6(6)
C(6)-C(5)-C(7)	111.0(6)
C(8)-C(5)-Se(2)	112.0(4)
C(6)-C(5)-Se(2)	104.4(4)
C(7)-C(5)-Se(2)	108.3(4)
C(21)-N(1)-C(22)	108.9(4)
C(21)-N(1)-C(23)	110.1(5)
C(22)-N(1)-C(23)	109.1(5)
C(21)-N(1)-C(24)	109.2(5)
C(22)-N(1)-C(24)	110.5(4)
C(23)-N(1)-C(24)	109.0(4)

Tabelle 6.9: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4][\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (**5**).

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{Fe}_2\text{NS}_5$	
Formelgewicht	631.71 g/mol	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Gitterkonstanten	$a = 17.591(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.410(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 18.373(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$6919.7(15)$ Å ³	
Z	8	
berechnete Dichte	1.213 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	1.153 mm ⁻¹	
F(000)	2720	
Kristallgröße	0.35 x 0.25 x 0.16 mm ³	
Messbereich	$3.00^\circ < 2\Theta < 41.64^\circ$	
Indexbereich	$-17 < h < 17, -21 < k < 21, -18 < l < 18$	
Zahl der gemessenen Reflexe	42044	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3629 [R(int) = 0.0975]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 20.82^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.933 and 0.627	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	3629 / 21 / 308	
Goodness-of-fit für F ²	1.248	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0856, wR2 = 0.2250	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1044, wR2 = 0.2311	
max. und min. Restelektronendichten	0.967 und -0.510 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.10: Abstände und Winkel von [NMe₄][Fe₂(S^tBu)₅] (5).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(4)	2.259(4)	S(4)-Fe(1)-S(2)	115.00(15)
Fe(1)-S(2)	2.349(4)	S(4)-Fe(1)-S(1)	127.85(15)
Fe(1)-S(1)	2.358(4)	S(2)-Fe(1)-S(1)	105.81(13)
Fe(1)-S(3)	2.389(4)	S(4)-Fe(1)-S(3)	130.93(15)
Fe(1)-Fe(2)	2.626(3)	S(2)-Fe(1)-S(3)	90.46(13)
Fe(2)-S(5)	2.260(4)	S(1)-Fe(1)-S(3)	77.09(13)
Fe(2)-S(1)	2.363(4)	S(4)-Fe(1)-Fe(2)	170.31(13)
Fe(2)-S(2)	2.363(4)	S(2)-Fe(1)-Fe(2)	56.38(10)
Fe(2)-S(3)	2.394(4)	S(1)-Fe(1)-Fe(2)	56.29(10)
S(4)-C(13)	1.871(14)	S(3)-Fe(1)-Fe(2)	56.79(10)
S(5)-C(17)	1.815(14)	S(5)-Fe(2)-S(1)	131.17(15)
S(3)-C(9)	1.844(12)	S(5)-Fe(2)-S(2)	113.38(15)
S(1)-C(1)	1.860(14)	S(1)-Fe(2)-S(2)	105.23(14)
S(2)-C(5)	1.849(14)	S(5)-Fe(2)-S(3)	129.74(16)
C(13)-C(15)	1.49(2)	S(1)-Fe(2)-S(3)	76.90(12)
C(13)-C(16)	1.51(2)	S(2)-Fe(2)-S(3)	90.01(13)
C(13)-C(14)	1.52(2)	S(5)-Fe(2)-Fe(1)	169.05(13)
C(17)-C(19)	1.47(2)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	56.11(10)
C(17)-C(18)	1.51(2)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	55.89(10)
C(17)-C(20)	1.55(2)	S(3)-Fe(2)-Fe(1)	56.61(10)
C(9)-C(10)	1.50(2)	C(13)-S(4)-Fe(1)	109.9(5)
C(9)-C(11)	1.52(2)	C(17)-S(5)-Fe(2)	112.7(5)
C(9)-C(12)	1.521(18)	C(9)-S(3)-Fe(1)	117.6(5)
C(1)-C(4)	1.495(19)	C(9)-S(3)-Fe(2)	120.3(4)
C(1)-C(3)	1.50(2)	Fe(1)-S(3)-Fe(2)	66.59(11)
C(1)-C(2)	1.55(2)	C(1)-S(1)-Fe(1)	123.4(5)
C(5)-C(6)	1.47(2)	C(1)-S(1)-Fe(2)	124.3(5)
C(5)-C(8)	1.50(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	67.60(11)
C(5)-C(7)	1.53(2)	C(5)-S(2)-Fe(1)	115.4(5)
N(1)-C(22)	1.467(13)	C(5)-S(2)-Fe(2)	116.6(5)
N(1)-C(21)	1.471(13)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	67.73(11)
N(1)-C(23)	1.474(13)	C(15)-C(13)-C(16)	109.1(13)
N(1)-C(24)	1.475(13)	C(15)-C(13)-C(14)	111.6(14)
		C(16)-C(13)-C(14)	110.4(14)
		C(15)-C(13)-S(4)	106.9(10)
		C(16)-C(13)-S(4)	110.4(10)
		C(14)-C(13)-S(4)	108.2(10)
		C(19)-C(17)-C(18)	108.9(14)
		C(19)-C(17)-C(20)	108.0(14)
		C(18)-C(17)-C(20)	109.7(16)
		C(19)-C(17)-S(5)	110.6(11)
		C(18)-C(17)-S(5)	109.8(10)
		C(20)-C(17)-S(5)	109.8(11)
		C(10)-C(9)-C(11)	111.3(13)
		C(10)-C(9)-C(12)	108.9(12)
		C(11)-C(9)-C(12)	111.5(12)
		C(10)-C(9)-S(3)	106.9(9)
		C(11)-C(9)-S(3)	107.3(10)

Fortsetzung Tabelle 6.10

C(12)-C(9)-S(3)	110.8(9)
C(4)-C(1)-C(3)	113.8(13)
C(4)-C(1)-C(2)	108.0(13)
C(3)-C(1)-C(2)	109.5(14)
C(4)-C(1)-S(1)	112.2(11)
C(3)-C(1)-S(1)	108.1(10)
C(2)-C(1)-S(1)	104.9(10)
C(6)-C(5)-C(8)	111.4(15)
C(6)-C(5)-C(7)	113.0(16)
C(8)-C(5)-C(7)	104.0(14)
C(6)-C(5)-S(2)	110.0(11)
C(8)-C(5)-S(2)	108.4(11)
C(7)-C(5)-S(2)	109.9(10)
C(22)-N(1)-C(21)	109.3(9)
C(22)-N(1)-C(23)	109.9(10)
C(21)-N(1)-C(23)	108.7(9)
C(22)-N(1)-C(24)	110.2(9)
C(21)-N(1)-C(24)	109.4(9)
C(23)-N(1)-C(24)	109.4(9)

Tabelle 6.11: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$ (**6**·2MeOH).

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{K}_2\text{O}_6\text{S}_6$
Formelgewicht	917.18 g/mol
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	$a = 10.6458(9) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 17.5420(15) \text{ Å}$ $\beta = 94.234(2)^\circ$. $c = 13.6078(10) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen der Elementarzelle	$2534.3(4) \text{ Å}^3$
Z	2
berechnete Dichte	1.202 mg/m^3
linearer Absorptionskoeffizient	1.015 mm^{-1}
F(000)	984
Kristallgröße	$0.30 \times 0.25 \times 0.24 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3.80^\circ < 2\Theta < 56.30^\circ$
Indexbereich	$-14 < h < 12, -23 < k < 20, -12 < l < 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	15602
Zahl der unabhängigen Reflexe	6014 [$R(\text{int}) = 0.0319$]
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.15^\circ$	96.8 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente
max. und min. Transmission	0.953 and 0.795
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste Quadrate für F^2
Reflexe / restraints / Variablen	6014 / 0 / 253
Goodness-of-fit für F^2	0.914
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0355, wR2 = 0.0769$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0526, wR2 = 0.0814$
max. und min. Restelektronendichten	0.569 und -0.329 e.Å^{-3}

Tabelle 6.12: Abstände und Winkel von $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6\text{K}_2(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}$ (**6**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
K(1)-S(2)	3.2235(8)	S(2)-K(1)-S(3')	119.69(2)
K(1)-S(3')	3.2829(8)	S(2)-K(1)-S(1)	71.920(17)
K(1)-S(1)	3.3178(8)	S(3')-K(1)-S(1)	71.291(17)
K(1)-Fe(1)	3.8631(6)	S(2)-K(1)-Fe(1)	36.881(12)
K(1)-Fe(1')	3.8689(6)	S(3')-K(1)-Fe(1)	88.591(17)
Fe(1)-S(3)	2.3184(7)	S(1)-K(1)-Fe(1)	37.955(12)
Fe(1)-S(2)	2.3223(6)	C(11')-K(1)-Fe(1)	109.71(5)
Fe(1)-S(1')	2.3877(6)	S(2)-K(1)-Fe(1')	88.540(16)
Fe(1)-S(1)	2.3915(6)	S(3')-K(1)-Fe(1')	36.685(13)
Fe(1)-K(1')	3.8688(6)	S(1)-K(1)-Fe(1')	37.838(12)
S(2)-C(5)	1.860(2)	C(11')-K(1)-Fe(1')	64.64(5)
S(1)-C(1)	1.852(2)	Fe(1)-K(1)-Fe(1')	53.317(11)
S(1)-Fe(1')	2.3878(6)	S(3)-Fe(1)-S(2)	124.60(2)
S(3)-C(9)	1.860(2)	S(3)-Fe(1)-S(1')	109.64(2)
S(3)-K(1')	3.2828(8)	S(2)-Fe(1)-S(1')	109.20(2)
C(5)-C(8)	1.493(4)	S(3)-Fe(1)-S(1)	110.85(2)
C(5)-C(6)	1.505(4)	S(2)-Fe(1)-S(1)	109.18(2)
C(5)-C(7)	1.514(4)	S(1')-Fe(1)-S(1)	86.92(2)
C(1)-C(42)	1.404(16)	S(3)-Fe(1)-K(1)	164.177(19)
C(1)-C(21)	1.494(4)	S(2)-Fe(1)-K(1)	56.412(17)
C(1)-C(22)	1.497(17)	S(1')-Fe(1)-K(1)	82.664(18)
C(1)-C(31)	1.525(4)	S(1)-Fe(1)-K(1)	58.571(17)
C(1)-C(41)	1.549(4)	S(3)-Fe(1)-K(1')	57.775(18)
C(1)-C(32)	1.690(15)	S(2)-Fe(1)-K(1')	163.412(19)
C(9)-C(12)	1.517(4)	S(1')-Fe(1)-K(1')	58.472(17)
C(9)-C(10)	1.517(3)	S(1)-Fe(1)-K(1')	82.493(17)
C(9)-C(11)	1.529(3)	K(1)-Fe(1)-K(1')	126.683(11)
O(100)-C(101)	1.414(3)	C(5)-S(2)-Fe(1)	111.95(8)
O(200)-C(201)	1.396(4)	C(5)-S(2)-K(1)	106.69(8)
O(300)-C(301)	1.361(4)	Fe(1)-S(2)-K(1)	86.707(19)
		C(1)-S(1)-Fe(1')	121.73(8)
		C(1)-S(1)-Fe(1)	122.31(8)
		Fe(1')-S(1)-Fe(1)	93.08(2)
		C(1)-S(1)-K(1)	138.92(8)
		Fe(1')-S(1)-K(1)	83.690(19)
		Fe(1)-S(1)-K(1)	83.475(19)
		C(9)-S(3)-Fe(1)	111.13(8)
		C(9)-S(3)-K(1')	99.93(8)
		Fe(1)-S(3)-K(1')	85.54(2)
		C(8)-C(5)-C(6)	111.5(3)
		C(8)-C(5)-C(7)	109.2(3)
		C(6)-C(5)-C(7)	109.1(2)
		C(8)-C(5)-S(2)	110.94(17)
		C(6)-C(5)-S(2)	108.83(17)
		C(7)-C(5)-S(2)	107.09(19)
		C(42)-C(1)-C(21)	128.6(7)
		C(42)-C(1)-C(22)	118.6(11)
		C(21)-C(1)-C(22)	52.9(8)

Fortsetzung Tabelle 6.12

C(42)-C(1)-C(31)	34.7(8)
C(21)-C(1)-C(31)	112.5(3)
C(22)-C(1)-C(31)	139.2(6)
C(42)-C(1)-C(41)	73.6(9)
C(21)-C(1)-C(41)	110.2(3)
C(22)-C(1)-C(41)	59.0(9)
C(31)-C(1)-C(41)	108.2(3)
C(42)-C(1)-C(32)	103.7(9)
C(21)-C(1)-C(32)	48.4(5)
C(22)-C(1)-C(32)	101.0(10)
C(31)-C(1)-C(32)	72.4(5)
C(41)-C(1)-C(32)	151.2(5)
C(42)-C(1)-S(1)	117.9(7)
C(21)-C(1)-S(1)	109.30(19)
C(22)-C(1)-S(1)	112.9(6)
C(31)-C(1)-S(1)	107.9(2)
C(41)-C(1)-S(1)	108.64(17)
C(32)-C(1)-S(1)	98.1(5)
C(12)-C(9)-C(10)	111.6(2)
C(12)-C(9)-C(11)	109.2(2)
C(10)-C(9)-C(11)	108.4(2)
C(12)-C(9)-S(3)	110.56(17)
C(10)-C(9)-S(3)	107.82(18)
C(11)-C(9)-S(3)	109.22(16)

Tabelle 6.13: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2 \text{inv}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (7).

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{94}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_6$	
Formelgewicht	907.23 g/mol	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 11.0921(11) \text{ Å}$	$\alpha = 115.568(2)^\circ$
	$b = 11.4865(12) \text{ Å}$	$\beta = 107.959(2)^\circ$
	$c = 12.3154(13) \text{ Å}$	$\gamma = 94.676(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1303.7(2) \text{ Å}^3$	
Z	1	
berechnete Dichte	1.156 mg/m^3	
linearer Absorptionskoeffizient	0.823 mm^{-1}	
F(000)	496	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.40 \times 0.35 \text{ mm}^3$	
Messbereich	$3.96^\circ < 2\Theta < 55.76^\circ$	
Indexbereich	$-14 < h < 14, -15 < k < 15, -16 < l < 16$	
Zahl der gemessenen Reflexe	15411	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6140 [$R(\text{int}) = 0.0216$]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.88^\circ$	98.7 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.7616 and 0.7343	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste Quadrate für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	6140 / 0 / 239	
Goodness-of-fit für F^2	1.087	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0390, wR2 = 0.1017$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0470, wR2 = 0.1186$	
max. und min. Restelektronendichten	$0.736 \text{ und } -0.275 \text{ e.Å}^{-3}$	

Tabelle 6.14: Abstände und Winkel von [NEt₄]₂ *inv*[Fe₂(S^tBu)₆] (7).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(3)	2.3126(6)	S(3)-Fe(1)-S(2)	92.56(2)
Fe(1)-S(2)	2.3143(6)	S(3)-Fe(1)-S(1)	123.14(2)
Fe(1)-S(1)	2.3644(6)	S(2)-Fe(1)-S(1)	122.55(2)
Fe(1)-S(1')	2.3653(6)	S(3)-Fe(1)-S(1')	124.21(2)
S(3)-C(9)	1.841(2)	S(2)-Fe(1)-S(1')	123.27(2)
S(2)-C(5)	1.845(2)	S(1)-Fe(1)-S(1')	74.81(2)
S(1)-C(1)	1.840(2)	C(9)-S(3)-Fe(1)	115.18(8)
S(1)-Fe(1)1	2.3652(6)	C(5)-S(2)-Fe(1)	114.86(8)
C(9)-C(10)	1.513(4)	C(1)-S(1)-Fe(1)	127.85(7)
C(9)-C(12)	1.515(4)	C(1)-S(1)-Fe(1)1	126.95(7)
C(9)-C(11)	1.522(3)	Fe(1)-S(1)-Fe(1)1	105.19(2)
C(5)-C(7)	1.512(4)	C(10)-C(9)-C(12)	109.7(2)
C(5)-C(6)	1.509(3)	C(10)-C(9)-C(11)	109.3(2)
C(5)-C(8)	1.515(4)	C(12)-C(9)-C(11)	109.6(2)
C(1)-C(2)	1.519(3)	C(10)-C(9)-S(3)	109.77(17)
C(1)-C(4)	1.523(3)	C(12)-C(9)-S(3)	110.46(18)
C(1)-C(3)	1.522(3)	C(11)-C(9)-S(3)	107.97(18)
N(1)-C(19)	1.500(3)	C(7)-C(5)-C(6)	109.4(3)
N(1)-C(17)	1.522(3)	C(7)-C(5)-C(8)	109.5(3)
N(1)-C(15)	1.522(3)	C(6)-C(5)-C(8)	109.8(2)
N(1)-C(13)	1.545(3)	C(7)-C(5)-S(2)	109.87(17)
C(13)-C(14)	1.483(4)	C(6)-C(5)-S(2)	109.73(17)
C(15)-C(16)	1.504(4)	C(8)-C(5)-S(2)	108.47(17)
C(17)-C(18)	1.509(4)	C(2)-C(1)-C(4)	110.20(19)
C(19)-C(20)	1.506(4)	C(2)-C(1)-C(3)	109.9(2)
		C(4)-C(1)-C(3)	111.2(2)
		C(2)-C(1)-S(1)	108.99(16)
		C(4)-C(1)-S(1)	108.79(15)
		C(3)-C(1)-S(1)	107.63(16)
		C(19)-N(1)-C(17)	112.94(19)
		C(19)-N(1)-C(15)	111.77(19)
		C(17)-N(1)-C(15)	105.06(17)
		C(19)-N(1)-C(13)	109.35(17)
		C(17)-N(1)-C(13)	110.91(19)
		C(15)-N(1)-C(13)	106.58(18)
		C(14)-C(13)-N(1)	116.3(2)
		C(16)-C(15)-N(1)	115.9(2)
		C(18)-C(17)-N(1)	116.9(2)
		N(1)-C(19)-C(20)	113.4(2)

Tabelle 6.15: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2 \text{inv}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**8**).

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_6$	
Formelgewicht	795.02 g/mol	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Gitterkonstanten	$a = 11.2262(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.9431(9)$ Å	$\beta = 94.949(2)^\circ$
	$c = 18.4731(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2260.9(3)$ Å ³	
Z	2	
berechnete Dichte	1.168 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	0.940 mm^{-1}	
F(000)	864	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.20 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
Messbereich	$4.10^\circ < 2\Theta < 56.76^\circ$	
Indexbereich	$-15 < h < 12, -14 < k < 14, -24 < l < 21$	
Zahl der gemessenen Reflexe	17084	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5572 [$R(\text{int}) = 0.0472$]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.38^\circ$	98.5 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.982 and 0.691	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	5572 / 0 / 203	
Goodness-of-fit für F^2	0.986	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0382, wR2 = 0.0789$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0607, wR2 = 0.0862$	
max. und min. Restelektronendichten	0.454 und -0.256 e.Å^{-3}	

Tabelle 6.16: Abstände und Winkel von [NMe₄]₂ *inv*[Fe₂(S^tBu)₆] (**8**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(2)	2.3051(6)	S(2)-Fe(1)-S(3)	91.91(2)
Fe(1)-S(3)	2.3062(6)	S(2)-Fe(1)-S(1)	118.45(2)
Fe(1)-S(1)	2.3560(6)	S(3)-Fe(1)-S(1)	128.12(2)
Fe(1)-S(1')	2.3583(6)	S(2)-Fe(1)-S(1')	126.20(2)
S(2)-C(5)	1.842(2)	S(3)-Fe(1)-S(1')	120.49(2)
S(1)-C(1)	1.8396(19)	S(1)-Fe(1)-S(1')	75.93(2)
S(1)-Fe(1')	2.3583(6)	C(5)-S(2)-Fe(1)	116.87(7)
S(3)-C(9)	1.842(2)	C(1)-S(1)-Fe(1)	128.63(7)
C(5)-C(7)	1.516(3)	C(1)-S(1)-Fe(1')	126.15(7)
C(5)-C(6)	1.518(3)	Fe(1)-S(1)-Fe(1')	104.07(2)
C(5)-C(8)	1.523(3)	C(9)-S(3)-Fe(1)	115.63(7)
C(1)-C(3)	1.511(3)	C(7)-C(5)-C(6)	110.0(2)
C(1)-C(4)	1.518(3)	C(7)-C(5)-C(8)	109.63(19)
C(1)-C(2)	1.523(3)	C(6)-C(5)-C(8)	110.3(2)
C(9)-C(10)	1.520(3)	C(7)-C(5)-S(2)	110.04(16)
C(9)-C(12)	1.527(3)	C(6)-C(5)-S(2)	109.15(16)
C(9)-C(11)	1.528(3)	C(8)-C(5)-S(2)	107.67(15)
N(1)-C(22)	1.486(3)	C(3)-C(1)-C(4)	111.3(2)
N(1)-C(23)	1.487(3)	C(3)-C(1)-C(2)	110.95(19)
N(1)-C(21)	1.490(3)	C(4)-C(1)-C(2)	109.37(18)
N(1)-C(24)	1.495(3)	C(3)-C(1)-S(1)	108.50(14)
		C(4)-C(1)-S(1)	108.60(15)
		C(2)-C(1)-S(1)	108.02(13)
		C(10)-C(9)-C(12)	110.41(19)
		C(10)-C(9)-C(11)	109.39(18)
		C(12)-C(9)-C(11)	109.70(17)
		C(10)-C(9)-S(3)	110.14(14)
		C(12)-C(9)-S(3)	109.58(15)
		C(11)-C(9)-S(3)	107.58(15)
		C(22)-N(1)-C(23)	110.06(17)
		C(22)-N(1)-C(21)	109.06(17)
		C(23)-N(1)-C(21)	111.06(18)
		C(22)-N(1)-C(24)	108.95(17)
		C(23)-N(1)-C(24)	109.44(17)
		C(21)-N(1)-C(24)	108.23(17)

Tabelle 6.17: Daten zur Kristallstrukturanalyse von
 $[\text{NMe}_4]_4 \text{ anti}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6] \text{ inv}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**9**).

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_6$	
Formelgewicht	795.02 g/mol	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 11.3621(8) \text{ Å}$	$\alpha = 84.621(2)^\circ$
	$b = 11.4852(8) \text{ Å}$	$\beta = 85.889(2)^\circ$
	$c = 17.2048(13) \text{ Å}$	$\gamma = 85.366(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2223.3(3) \text{ Å}^3$	
Z	2	
berechnete Dichte	1.188 mg/m^3	
linearer Absorptionskoeffizient	0.956 mm^{-1}	
F(000)	864	
Kristallgröße	$0.52 \times 0.50 \times 0.48 \text{ mm}^3$	
Messbereich	$2.38^\circ < 2\Theta < 55.76^\circ$	
Indexbereich	$-14 < h < 14, -15 < k < 15, -22 < l < 22$	
Zahl der gemessenen Reflexe	25439	
Zahl der unabhängigen Reflexe	10558 [R(int) = 0.0552]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.88^\circ$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.905 and 0.696	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	10558 / 15 / 421	
Goodness-of-fit für F^2	0.980	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0417, wR2 = 0.0930$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0605, wR2 = 0.1052$	
max. und min. Restelektronendichten	$0.684 \text{ und } -0.319 \text{ e.Å}^{-3}$	

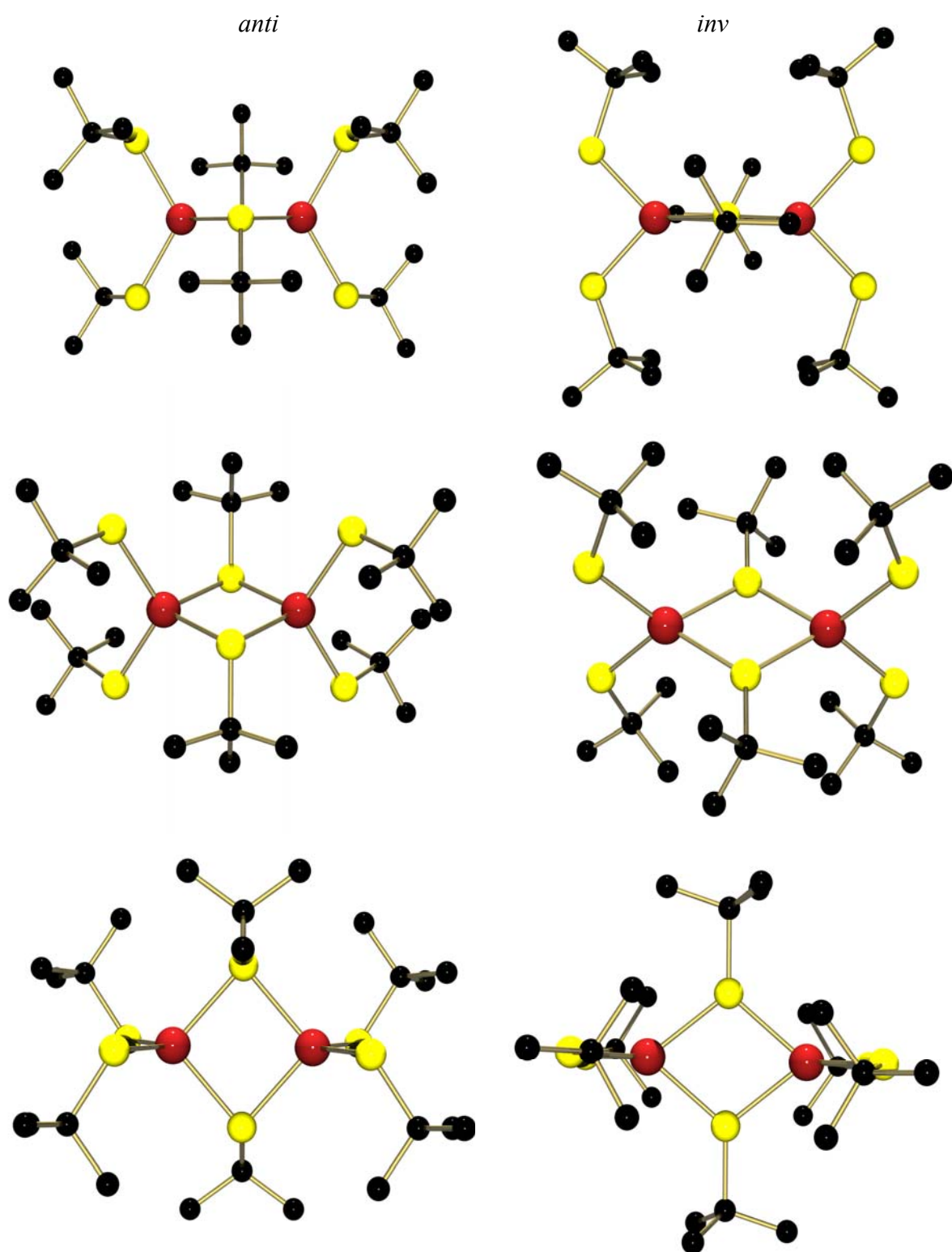


Abbildung 6.2: Die Anionen *anti*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (9A) und *inv*-[Fe₂(S^tBu)₆]²⁻ (9B).

Tabelle 6.18: Abstände und Winkel von [NMe₄]₄ *anti*[Fe₂(S^tBu)₆] *inv*[Fe₂(S^tBu)₆] (**9**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1B)-S(3B)	2.3004(7)	S(3B)-Fe(1B)-S(2B)	91.35(2)
Fe(1B)-S(2B)	2.3045(7)	S(3B)-Fe(1B)-S(1B)	121.83(3)
Fe(1B)-S(1B)	2.3472(7)	S(2B)-Fe(1B)-S(1B)	123.97(3)
Fe(1B)-S(1B')	2.3634(7)	S(3B)-Fe(1B)-S(1B')	123.29(3)
Fe(1A)-S(2A)	2.3245(7)	S(2B)-Fe(1B)-S(1B')	124.08(3)
Fe(1A)-S(3A)	2.3255(7)	S(1B)-Fe(1B)-S(1B')	76.43(2)
Fe(1A)-S(1A)	2.4014(7)	S(2A)-Fe(1A)-S(3A)	117.74(3)
Fe(1A)-S(1A')	2.4063(7)	S(2A)-Fe(1A)-S(1A)	109.15(3)
S(3B)-C(9B)	1.831(3)	S(3A)-Fe(1A)-S(1A)	111.55(2)
S(2B)-C(5B)	1.842(2)	S(2A)-Fe(1A)-S(1A')	112.60(2)
S(1B)-C(1B)	1.840(2)	S(3A)-Fe(1A)-S(1A')	108.50(2)
S(1B)-Fe(1B')	2.3634(7)	S(1A)-Fe(1A)-S(1A')	95.01(2)
S(3A)-C(9A)	1.851(2)	C(9B)-S(3B)-Fe(1B)	116.50(8)
S(2A)-C(5A)	1.854(3)	C(5B)-S(2B)-Fe(1B)	116.01(9)
S(1A)-C(1A)	1.847(2)	C(1B)-S(1B)-Fe(1B)	126.61(8)
S(1A)-Fe(1A')	2.4064(7)	C(1B)-S(1B)-Fe(1B')	129.38(8)
C(9B)-C(102B)	1.489(12)	Fe(1B)-S(1B)-Fe(1B')	103.57(2)
C(9B)-C(111B)	1.501(5)	C(9A)-S(3A)-Fe(1A)	111.76(8)
C(9B)-C(101B)	1.505(4)	C(5A)-S(2A)-Fe(1A)	110.95(8)
C(9B)-C(112B)	1.515(13)	C(1A)-S(1A)-Fe(1A)	115.62(8)
C(9B)-C(121B)	1.522(5)	C(1A)-S(1A)-Fe(1A')	115.53(8)
C(9B)-C(122B)	1.523(13)	Fe(1A)-S(1A)-Fe(1A')	84.99(2)
C(5B)-C(6B)	1.506(4)	C(102B)-C(9B)-C(111B)	70.1(8)
C(5B)-C(8B)	1.511(4)	C(102B)-C(9B)-C(101B)	130.5(8)
C(5B)-C(7B)	1.522(4)	C(111B)-C(9B)-C(101B)	110.9(3)
C(1B)-C(3B)	1.513(4)	C(102B)-C(9B)-C(112B)	112.7(11)
C(1B)-C(4B)	1.518(4)	C(111B)-C(9B)-C(112B)	131.9(10)
C(1B)-C(2B)	1.522(4)	C(101B)-C(9B)-C(112B)	29.1(8)
C(9A)-C(10A)	1.515(4)	C(102B)-C(9B)-C(121B)	38.6(8)
C(9A)-C(12A)	1.521(4)	C(111B)-C(9B)-C(121B)	108.2(4)
C(9A)-C(11A)	1.526(4)	C(101B)-C(9B)-C(121B)	109.9(3)
C(5A)-C(8A)	1.520(3)	C(112B)-C(9B)-C(121B)	82.7(9)
C(5A)-C(7A)	1.521(4)	C(102B)-C(9B)-C(122B)	101.3(11)
C(5A)-C(6A)	1.523(3)	C(111B)-C(9B)-C(122B)	31.8(9)
C(1A)-C(3A)	1.513(4)	C(101B)-C(9B)-C(122B)	86.2(10)
C(1A)-C(2A)	1.521(4)	C(112B)-C(9B)-C(122B)	113.9(12)
C(1A)-C(4A)	1.526(3)	C(121B)-C(9B)-C(122B)	137.8(10)
N(10)-C(13)	1.483(3)	C(102B)-C(9B)-S(3B)	117.0(8)
N(10)-C(12)	1.488(3)	C(111B)-C(9B)-S(3B)	110.9(2)
N(10)-C(11)	1.489(3)	C(101B)-C(9B)-S(3B)	108.6(2)
N(10)-C(14)	1.491(3)	C(112B)-C(9B)-S(3B)	109.2(9)
N(20)-C(22)	1.480(4)	C(121B)-C(9B)-S(3B)	108.4(2)
N(20)-C(23)	1.484(3)	C(122B)-C(9B)-S(3B)	102.2(9)
N(20)-C(21)	1.486(3)	C(6B)-C(5B)-C(8B)	109.5(2)
N(20)-C(24)	1.489(3)	C(6B)-C(5B)-C(7B)	110.9(3)
		C(8B)-C(5B)-C(7B)	109.5(2)
		C(6B)-C(5B)-S(2B)	110.23(19)
		C(8B)-C(5B)-S(2B)	107.36(19)

Fortsetzung Tabelle 6.18

C(7B)-C(5B)-S(2B)	109.19(19)
C(3B)-C(1B)-C(4B)	109.7(2)
C(3B)-C(1B)-C(2B)	110.7(2)
C(4B)-C(1B)-C(2B)	111.3(2)
C(3B)-C(1B)-S(1B)	109.25(18)
C(4B)-C(1B)-S(1B)	107.68(17)
C(2B)-C(1B)-S(1B)	108.15(18)
C(10A)-C(9A)-C(12A)	110.9(2)
C(10A)-C(9A)-C(11A)	109.5(2)
C(12A)-C(9A)-C(11A)	108.3(2)
C(10A)-C(9A)-S(3A)	110.65(18)
C(12A)-C(9A)-S(3A)	110.06(17)
C(11A)-C(9A)-S(3A)	107.26(19)
C(8A)-C(5A)-C(7A)	109.3(2)
C(8A)-C(5A)-C(6A)	109.7(2)
C(7A)-C(5A)-C(6A)	109.5(2)
C(8A)-C(5A)-S(2A)	110.36(17)
C(7A)-C(5A)-S(2A)	107.40(17)
C(6A)-C(5A)-S(2A)	110.54(18)
C(3A)-C(1A)-C(2A)	110.9(2)
C(3A)-C(1A)-C(4A)	109.5(2)
C(2A)-C(1A)-C(4A)	109.4(2)
C(3A)-C(1A)-S(1A)	107.62(18)
C(2A)-C(1A)-S(1A)	107.74(17)
C(4A)-C(1A)-S(1A)	111.66(16)
C(13)-N(10)-C(12)	110.7(2)
C(13)-N(10)-C(11)	108.8(2)
C(12)-N(10)-C(11)	108.9(2)
C(13)-N(10)-C(14)	109.2(2)
C(12)-N(10)-C(14)	109.2(2)
C(11)-N(10)-C(14)	110.0(2)
C(22)-N(20)-C(23)	108.4(2)
C(22)-N(20)-C(21)	109.6(2)
C(23)-N(20)-C(21)	110.5(2)
C(22)-N(20)-C(24)	109.5(2)
C(23)-N(20)-C(24)	109.6(2)
C(21)-N(20)-C(24)	109.2(2)

Tabelle 6.19: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2 \text{ anti}[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**10**).

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_6$	
Formelgewicht	795.02 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 10.9659(9) \text{ Å}$	$\alpha = 117.353(1)^\circ$
	$b = 11.4019(9) \text{ Å}$	$\beta = 114.247(1)^\circ$
	$c = 11.5863(9) \text{ Å}$	$\gamma = 94.431(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1108.11(15) \text{ Å}^3$	
Z	2	
berechnete Dichte	1.191 mg/m^3	
linearer Absorptionskoeffizient	0.959 mm^{-1}	
F(000)	432	
Kristallgröße	$0.24 \times 0.18 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Messbereich	$4.24^\circ < 2\Theta < 56.56^\circ$	
Indexbereich	$-7 < h < 14, -14 < k < 14, -15 < l < 14$	
Zahl der gemessenen Reflexe	6892	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4873 [$R(\text{int}) = 0.0256$]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.28^\circ$	88.5 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.563 and 0.190	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	4873 / 0 / 203	
Goodness-of-fit für F^2	0.966	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0414, wR2 = 0.0898$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0571, wR2 = 0.0996$	
max. und min. Restelektronendichten	$0.795 \text{ und } -0.290 \text{ e.Å}^{-3}$	

Tabelle 6.20: Abstände und Winkel von [NMe₄]₂ *anti*[Fe₂(S^tBu)₆] (**10**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(2)	2.3328(7)	S(2)-Fe(1)-S(3)	110.80(3)
Fe(1)-S(3)	2.3532(8)	S(2)-Fe(1)-S(1')	110.76(3)
Fe(1)-S(1')	2.3715(7)	S(3)-Fe(1)-S(1')	112.31(3)
Fe(1)-S(1)	2.4122(7)	S(2)-Fe(1)-S(1)	105.50(3)
S(1)-C(1)	1.853(3)	S(3)-Fe(1)-S(1)	123.11(3)
S(1)-Fe(1')	2.3715(7)	S(1')-Fe(1)-S(1)	92.90(2)
S(2)-C(5)	1.858(2)	C(1)-S(1)-Fe(1')	118.00(8)
S(3)-C(9)	1.854(2)	C(1)-S(1)-Fe(1)	121.00(9)
N(1)-C(14)	1.470(4)	Fe(1')-S(1)-Fe(1)	87.10(2)
N(1)-C(13)	1.477(3)	C(5)-S(2)-Fe(1)	107.97(8)
N(1)-C(14)	1.477(4)	C(9)-S(3)-Fe(1)	114.12(8)
N(1)-C(15)	1.482(3)	C(14)-N(1)-C(13)	108.8(3)
C(1)-C(4)	1.513(4)	C(14)-N(1)-C(14)	108.6(3)
C(1)-C(2)	1.517(4)	C(13)-N(1)-C(14)	110.6(2)
C(1)-C(3)	1.517(4)	C(14)-N(1)-C(15)	106.9(3)
C(5)-C(6)	1.516(4)	C(13)-N(1)-C(15)	110.0(2)
C(5)-C(7)	1.520(3)	C(14)-N(1)-C(15)	111.6(3)
C(5)-C(8)	1.520(3)	C(4)-C(1)-C(2)	109.3(2)
C(9)-C(12)	1.513(3)	C(4)-C(1)-C(3)	109.7(2)
C(9)-C(10)	1.521(4)	C(2)-C(1)-C(3)	111.0(3)
C(9)-C(11)	1.528(3)	C(4)-C(1)-S(1)	108.58(18)
		C(2)-C(1)-S(1)	108.0(2)
		C(3)-C(1)-S(1)	110.26(18)
		C(6)-C(5)-C(7)	109.6(2)
		C(6)-C(5)-C(8)	109.8(2)
		C(7)-C(5)-C(8)	109.2(2)
		C(6)-C(5)-S(2)	109.72(17)
		C(7)-C(5)-S(2)	109.22(17)
		C(8)-C(5)-S(2)	109.34(17)
		C(12)-C(9)-C(10)	110.1(2)
		C(12)-C(9)-C(11)	109.3(2)
		C(10)-C(9)-C(11)	109.2(2)
		C(12)-C(9)-S(3)	110.03(18)
		C(10)-C(9)-S(3)	110.86(18)
		C(11)-C(9)-S(3)	107.27(17)

Tabelle 6.21: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ (**11**).

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{94}\text{Fe}_3\text{N}_2\text{S}_7$	
Formelgewicht	995.14 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2_1	
Gitterkonstanten	$a = 11.3359(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.8704(12)$ Å	$\beta = 97.188(2)^\circ$
	$c = 15.1242(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2699.5(4)$ Å ³	
Z	2	
berechnete Dichte	1.224 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	1.093 mm ⁻¹	
F(000)	1076	
Kristallgröße	0.36 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Messbereich	$3.62^\circ < 2\Theta < 56.68^\circ$	
Indexbereich	$-15 < h < 14, -21 < k < 20, -15 < l < 20$	
Zahl der gemessenen Reflexe	17251	
Zahl der unabhängigen Reflexe	11869 [R(int) = 0.0511]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.34^\circ$	93.3 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.546 and 0.355	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	11869 / 17 / 484	
Goodness-of-fit für F^2	0.836	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0591, wR2 = 0.0978$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.1019, wR2 = 0.1102$	
max. und min. Restelektronendichten	0.825 und -0.387 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.22: Abstände und Winkel von [NEt₄]₂[Fe₃S(S^tBu)₆] (**11**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(1)-S(1)	2.3193(17)	S(1)-Fe(1)-S(6)	126.05(7)
Fe(1)-S(6)	2.3243(18)	S(1)-Fe(1)-S(3)	102.72(6)
Fe(1)-S(3)	2.3734(18)	S(6)-Fe(1)-S(3)	112.82(8)
Fe(1)-S(2)	2.3858(18)	S(1)-Fe(1)-S(2)	100.62(7)
Fe(1)-Fe(2)	2.9131(12)	S(6)-Fe(1)-S(2)	113.12(8)
Fe(1)-Fe(3)	2.9844(13)	S(3)-Fe(1)-S(2)	97.15(6)
Fe(2)-S(5)	2.3037(19)	S(1)-Fe(1)-Fe(2)	50.98(5)
Fe(2)-S(1)	2.3146(18)	S(6)-Fe(1)-Fe(2)	147.20(8)
Fe(2)-S(3)	2.3760(17)	S(3)-Fe(1)-Fe(2)	52.21(4)
Fe(2)-S(4)	2.3870(17)	S(2)-Fe(1)-Fe(2)	98.56(5)
Fe(2)-Fe(3)	2.9337(12)	S(1)-Fe(1)-Fe(3)	50.54(5)
Fe(3)-S(7)	2.2894(19)	S(6)-Fe(1)-Fe(3)	149.72(7)
Fe(3)-S(1)	2.3426(18)	S(3)-Fe(1)-Fe(3)	96.03(5)
Fe(3)-S(4)	2.3845(17)	S(2)-Fe(1)-Fe(3)	51.42(5)
Fe(3)-S(2)	2.3914(19)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	59.65(3)
S(6)-C(17)	1.843(8)	S(5)-Fe(2)-S(1)	122.36(7)
S(5)-C(13)	1.846(7)	S(5)-Fe(2)-S(3)	113.13(7)
S(7)-C(21)	1.848(7)	S(1)-Fe(2)-S(3)	102.78(6)
S(3)-C(5)	1.858(6)	S(5)-Fe(2)-S(4)	116.25(7)
S(4)-C(9)	1.873(5)	S(1)-Fe(2)-S(4)	102.60(7)
S(2)-C(1)	1.852(7)	S(3)-Fe(2)-S(4)	95.71(6)
C(17)-C(19)	1.529(10)	S(5)-Fe(2)-Fe(1)	143.84(6)
C(17)-C(20)	1.503(11)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	51.12(4)
C(17)-C(18)	1.512(10)	S(3)-Fe(2)-Fe(1)	52.13(5)
C(13)-C(15)	1.488(9)	S(4)-Fe(2)-Fe(1)	99.02(5)
C(13)-C(14)	1.503(10)	S(5)-Fe(2)-Fe(3)	149.01(7)
C(13)-C(16)	1.541(8)	S(1)-Fe(2)-Fe(3)	51.38(5)
C(21)-C(24)	1.509(9)	S(3)-Fe(2)-Fe(3)	97.32(5)
C(21)-C(23)	1.522(8)	S(4)-Fe(2)-Fe(3)	52.02(5)
C(21)-C(22)	1.529(9)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	61.38(3)
C(5)-C(7)	1.509(8)	S(7)-Fe(3)-S(1)	112.90(7)
C(5)-C(8)	1.529(8)	S(7)-Fe(3)-S(4)	120.73(7)
C(5)-C(6)	1.541(8)	S(1)-Fe(3)-S(4)	101.84(7)
C(9)-C(11)	1.511(9)	S(7)-Fe(3)-S(2)	118.82(7)
C(9)-C(12)	1.524(7)	S(1)-Fe(3)-S(2)	99.78(6)
C(9)-C(10)	1.539(8)	S(4)-Fe(3)-S(2)	99.44(6)
C(1)-C(3)	1.502(9)	S(7)-Fe(3)-Fe(2)	142.88(7)
C(1)-C(2)	1.547(9)	S(1)-Fe(3)-Fe(2)	50.53(5)
C(1)-C(4)	1.541(9)	S(4)-Fe(3)-Fe(2)	52.10(5)
N(1)-C(107)	1.512(7)	S(2)-Fe(3)-Fe(2)	97.88(5)
N(1)-C(103)	1.517(7)	S(7)-Fe(3)-Fe(1)	141.96(6)
N(1)-C(101)	1.532(7)	S(1)-Fe(3)-Fe(1)	49.85(4)
N(1)-C(105)	1.528(7)	S(4)-Fe(3)-Fe(1)	97.15(5)
C(101)-C(102)	1.488(8)	S(2)-Fe(3)-Fe(1)	51.26(5)
C(103)-C(104)	1.513(8)	Fe(2)-Fe(3)-Fe(1)	58.97(3)
C(105)-C(106)	1.496(7)	C(17)-S(6)-Fe(1)	113.6(3)
C(107)-C(108)	1.471(7)	C(13)-S(5)-Fe(2)	112.1(2)
N(2)-C(211)	1.500(16)	C(21)-S(7)-Fe(3)	118.4(2)

Fortsetzung Tabelle 6.22

N(2)-C(217)	1.489(14)	C(5)-S(3)-Fe(1)	112.5(2)
N(2)-C(213)	1.496(13)	C(5)-S(3)-Fe(2)	114.6(2)
N(2)-C(215)	1.470(16)	Fe(1)-S(3)-Fe(2)	75.67(5)
N(2)-C(225)	1.486(12)	C(9)-S(4)-Fe(2)	113.3(2)
N(2)-C(221)	1.466(14)	C(9)-S(4)-Fe(3)	116.4(2)
N(2)-C(227)	1.584(13)	Fe(2)-S(4)-Fe(3)	75.88(5)
N(2)-C(223)	1.622(13)	C(1)-S(2)-Fe(1)	109.6(2)
C(211)-C(212)	1.362(16)	C(1)-S(2)-Fe(3)	112.5(2)
C(213)-C(214)	1.496(13)	Fe(1)-S(2)-Fe(3)	77.32(6)
C(215)-C(216)	1.406(16)	Fe(2)-S(1)-Fe(1)	77.90(6)
C(217)-C(218)	1.440(15)	Fe(2)-S(1)-Fe(3)	78.09(5)
C(221)-C(222)	1.485(16)	Fe(1)-S(1)-Fe(3)	79.61(6)
C(223)-C(224)	1.676(18)	C(19)-C(17)-C(20)	110.4(8)
C(225)-C(226)	1.544(15)	C(19)-C(17)-C(18)	107.9(7)
C(227)-C(228)	1.663(18)	C(20)-C(17)-C(18)	110.7(8)
		C(19)-C(17)-S(6)	111.3(6)
		C(20)-C(17)-S(6)	108.3(5)
		C(18)-C(17)-S(6)	108.4(7)
		C(15)-C(13)-C(14)	111.4(7)
		C(15)-C(13)-C(16)	109.2(6)
		C(14)-C(13)-C(16)	108.7(7)
		C(15)-C(13)-S(5)	107.7(5)
		C(14)-C(13)-S(5)	110.3(5)
		C(16)-C(13)-S(5)	109.6(5)
		C(24)-C(21)-C(23)	110.1(6)
		C(24)-C(21)-C(22)	107.9(6)
		C(23)-C(21)-C(22)	111.2(6)
		C(24)-C(21)-S(7)	108.6(5)
		C(23)-C(21)-S(7)	111.1(4)
		C(22)-C(21)-S(7)	107.8(5)
		C(7)-C(5)-C(8)	110.7(5)
		C(7)-C(5)-C(6)	109.7(6)
		C(8)-C(5)-C(6)	108.8(5)
		C(7)-C(5)-S(3)	108.2(4)
		C(8)-C(5)-S(3)	111.4(4)
		C(6)-C(5)-S(3)	108.0(4)
		C(11)-C(9)-C(12)	111.2(6)
		C(11)-C(9)-C(10)	108.2(5)
		C(12)-C(9)-C(10)	109.6(6)
		C(11)-C(9)-S(4)	109.1(4)
		C(12)-C(9)-S(4)	111.9(4)
		C(10)-C(9)-S(4)	106.6(4)
		C(3)-C(1)-C(2)	110.6(6)
		C(3)-C(1)-C(4)	111.8(6)
		C(2)-C(1)-C(4)	107.2(6)
		C(3)-C(1)-S(2)	112.2(5)
		C(2)-C(1)-S(2)	107.3(5)
		C(4)-C(1)-S(2)	107.5(5)
		C(107)-N(1)-C(103)	110.8(4)
		C(107)-N(1)-C(101)	110.7(5)

Fortsetzung Tabelle 6.22

C(103)-N(1)-C(101)	107.1(5)
C(107)-N(1)-C(105)	106.9(4)
C(103)-N(1)-C(105)	111.2(5)
C(101)-N(1)-C(105)	110.3(5)
C(102)-C(101)-N(1)	115.0(5)
C(104)-C(103)-N(1)	114.7(5)
C(106)-C(105)-N(1)	115.5(5)
C(108)-C(107)-N(1)	115.7(5)
C(211)-N(2)-C(217)	95.5(12)
C(211)-N(2)-C(213)	117.0(13)
C(217)-N(2)-C(213)	119.9(11)
C(211)-N(2)-C(215)	111.7(16)
C(217)-N(2)-C(215)	127.4(13)
C(213)-N(2)-C(215)	87.3(10)
C(211)-N(2)-C(225)	120.2(13)
C(217)-N(2)-C(225)	119.9(11)
C(213)-N(2)-C(225)	86.9(10)
C(215)-N(2)-C(225)	9.5(15)
C(211)-N(2)-C(221)	1.3(18)
C(217)-N(2)-C(221)	94.9(12)
C(213)-N(2)-C(221)	118.2(11)
C(215)-N(2)-C(221)	111.3(14)
C(225)-N(2)-C(221)	119.7(11)
C(211)-N(2)-C(227)	111.2(11)
C(217)-N(2)-C(227)	15.9(12)
C(213)-N(2)-C(227)	108.3(9)
C(215)-N(2)-C(227)	119.7(13)
C(225)-N(2)-C(227)	110.9(9)
C(221)-N(2)-C(227)	110.6(10)
C(211)-N(2)-C(223)	103.3(13)
C(217)-N(2)-C(223)	106.7(10)
C(213)-N(2)-C(223)	22.4(9)
C(215)-N(2)-C(223)	109.2(11)
C(225)-N(2)-C(223)	109.3(10)
C(221)-N(2)-C(223)	104.5(10)
C(227)-N(2)-C(223)	99.8(9)
C(212)-C(211)-N(2)	113.0(16)
N(2)-C(213)-C(214)	126.1(12)
C(216)-C(215)-N(2)	103.9(14)
C(218)-C(217)-N(2)	130.2(15)
C(222)-C(221)-N(2)	138.5(17)
N(2)-C(223)-C(224)	81.4(13)
C(226)-C(225)-N(2)	137.2(13)
N(2)-C(227)-C(228)	76.8(13)

Tabelle 6.23: Daten zur Kristallstrukturanalyse von
[NEt₄]₂[Fe₆(S^tBu)₁₂N₄C₄H₆]₄ MeCN (**12**).

Summenformel	C ₇₆ H ₁₆₆ Fe ₆ N ₁₀ S ₁₂	
Formelgewicht	1903.72 g/mol	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 10.366(5) Å	α = 71.401(9)°
	b = 13.980(7) Å	β = 80.561(12)°
	c = 19.464(9) Å	γ = 83.738(11)°
Volumen der Elementarzelle	2632(2) Å ³	
Z	1	
berechnete Dichte	1.201 mg/m ³	
linearer Absorptionskoeffizient	1.082 mm ⁻¹	
F(000)	1004	
Kristallgröße	0.40 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Messbereich	2.22° < 2Θ < 50.00°	
Indexbereich	-12 < h < 12, -16 < k < 16, -23 < l < 22	
Zahl der gemessenen Reflexe	17823	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8959 [R(int) = 0.2466]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	96.7 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
max. und min. Transmission	0.916 and 0.289	
Verfeinerung	volle Matrix, kleinste-Quadrate für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	8959 / 0 / 488	
Goodness-of-fit für F ²	0.794	
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0821, wR2 = 0.1646	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1864, wR2 = 0.2089	
max. und min. Restelektronendichten	0.638 und -0.768 e.Å ⁻³	

Tabelle 6.24: Abstände und Winkel von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6] \cdot 4 \text{ MeCN}$ (**12**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Fe(3)-S(6)	2.291(3)	S(6)-Fe(3)-S(3)	119.02(11)
Fe(3)-S(3)	2.339(3)	S(6)-Fe(3)-S(2)	109.57(11)
Fe(3)-S(2)	2.347(3)	S(3)-Fe(3)-S(2)	110.78(12)
Fe(3)-S(4)	2.368(3)	S(6)-Fe(3)-S(4)	119.60(11)
Fe(2)-S(5)	2.299(3)	S(3)-Fe(3)-S(4)	84.54(10)
Fe(2)-S(3)	2.326(3)	S(2)-Fe(3)-S(4)	111.28(11)
Fe(2)-S(4)	2.337(3)	S(5)-Fe(2)-S(3)	117.66(10)
Fe(2)-S(1)	2.347(3)	S(5)-Fe(2)-S(4)	119.56(11)
Fe(1)-N(1)	1.930(10)	S(3)-Fe(2)-S(4)	85.51(10)
Fe(1)-N(2)	2.192(12)	S(5)-Fe(2)-S(1)	110.87(10)
Fe(1)-S(1)	2.275(3)	S(3)-Fe(2)-S(1)	111.80(12)
Fe(1)-S(2)	2.275(3)	S(4)-Fe(2)-S(1)	109.15(12)
S(6)-C(23)	1.853(9)	N(1)-Fe(1)-N(2)	75.6(5)
S(5)-C(19)	1.835(9)	N(1)-Fe(1)-S(1)	123.9(3)
S(1)-C(3)	1.790(10)	N(2)-Fe(1)-S(1)	118.9(3)
S(2)-C(7)	1.835(10)	N(1)-Fe(1)-S(2)	125.8(3)
S(3)-C(11)	1.842(10)	N(2)-Fe(1)-S(2)	112.5(3)
S(4)-C(15)	1.872(10)	S(1)-Fe(1)-S(2)	99.55(11)
N(2)-C(1)	1.301(12)	C(23)-S(6)-Fe(3)	110.6(3)
N(1)-N(1')	1.296(17)	C(19)-S(5)-Fe(2)	109.8(3)
N(1)-C(1')	1.453(15)	C(3)-S(1)-Fe(1)	119.0(3)
C(1)-C(2)	1.449(15)	C(3)-S(1)-Fe(2)	115.2(3)
C(1)-N(1')	1.453(15)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	125.77(13)
C(23)-C(24)	1.487(14)	C(7)-S(2)-Fe(1)	117.7(3)
C(23)-C(25)	1.489(14)	C(7)-S(2)-Fe(3)	117.8(3)
C(23)-C(26)	1.501(15)	Fe(1)-S(2)-Fe(3)	124.55(12)
C(19)-C(20)	1.417(14)	C(11)-S(3)-Fe(2)	122.1(4)
C(19)-C(22)	1.501(15)	C(11)-S(3)-Fe(3)	120.9(4)
C(19)-C(21)	1.502(14)	Fe(2)-S(3)-Fe(3)	84.57(10)
C(3)-C(4)	1.519(14)	C(15)-S(4)-Fe(2)	117.5(4)
C(3)-C(6)	1.518(11)	C(15)-S(4)-Fe(3)	125.3(3)
C(3)-C(5)	1.541(14)	Fe(2)-S(4)-Fe(3)	83.68(10)
C(7)-C(8)	1.459(14)	C(1)-N(2)-Fe(1)	105.3(9)
C(7)-C(10)	1.473(12)	N(1')-N(1)-C(1')	102.4(13)
C(7)-C(9)	1.520(14)	N(1')-N(1)-Fe(1)	129.1(16)
C(11)-C(12)	1.508(15)	C(1')-N(1)-Fe(1)	128.4(7)
C(11)-C(14)	1.545(14)	N(2)-C(1)-C(2)	124.4(13)
C(11)-C(13)	1.559(16)	N(2)-C(1)-N(1')	127.5(11)
C(15)-C(18)	1.521(14)	C(2)-C(1)-N(1')	108.0(10)
C(15)-C(17)	1.523(13)	C(24)-C(23)-C(25)	109.7(11)
C(15)-C(16)	1.525(14)	C(24)-C(23)-C(26)	106.6(11)
N(1)-C(27)	1.463(12)	C(25)-C(23)-C(26)	109.3(10)
N(1)-C(33)	1.495(11)	C(24)-C(23)-S(6)	113.0(7)
N(1)-C(31)	1.512(12)	C(25)-C(23)-S(6)	108.9(7)
N(1)-C(29)	1.554(12)	C(26)-C(23)-S(6)	109.2(7)
C(27)-C(28)	1.551(16)	C(20)-C(19)-C(22)	108.8(13)
C(29)-C(30)	1.474(15)	C(20)-C(19)-C(21)	108.8(12)
C(31)-C(32)	1.473(13)	C(22)-C(19)-C(21)	107.5(11)

Fortsetzung Tabelle 6.24

C(33)-C(34)	1.485(15)	C(20)-C(19)-S(5)	113.0(7)
N(100)-C(101)	1.132(14)	C(22)-C(19)-S(5)	111.3(8)
C(101)-C(102)	1.453(16)	C(21)-C(19)-S(5)	107.3(7)
N(200)-C(201)	1.124(16)	C(4)-C(3)-C(6)	111.0(9)
C(201)-C(202)	1.467(17)	C(4)-C(3)-C(5)	111.9(11)
		C(6)-C(3)-C(5)	109.2(8)
		C(4)-C(3)-S(1)	106.1(8)
		C(6)-C(3)-S(1)	108.8(7)
		C(5)-C(3)-S(1)	109.8(8)
		C(8)-C(7)-C(10)	115.1(10)
		C(8)-C(7)-C(9)	106.0(11)
		C(10)-C(7)-C(9)	108.8(10)
		C(8)-C(7)-S(2)	111.1(9)
		C(10)-C(7)-S(2)	109.4(7)
		C(9)-C(7)-S(2)	106.0(7)
		C(12)-C(11)-C(14)	112.1(11)
		C(12)-C(11)-C(13)	113.9(12)
		C(14)-C(11)-C(13)	106.9(10)
		C(12)-C(11)-S(3)	106.9(8)
		C(14)-C(11)-S(3)	107.7(7)
		C(13)-C(11)-S(3)	109.1(8)
		C(18)-C(15)-C(17)	109.8(9)
		C(18)-C(15)-C(16)	111.0(10)
		C(17)-C(15)-C(16)	112.2(9)
		C(18)-C(15)-S(4)	106.4(7)
		C(17)-C(15)-S(4)	109.2(7)
		C(16)-C(15)-S(4)	108.1(7)
		C(27)-N(1)-C(33)	112.1(9)
		C(27)-N(1)-C(31)	111.7(8)
		C(33)-N(1)-C(31)	107.3(7)
		C(27)-N(1)-C(29)	107.8(8)
		C(33)-N(1)-C(29)	108.8(7)
		C(31)-N(1)-C(29)	109.0(8)
		N(1)-C(27)-C(28)	115.3(9)
		C(30)-C(29)-N(1)	117.0(9)
		C(32)-C(31)-N(1)	115.2(9)
		C(34)-C(33)-N(1)	116.8(10)
		N(100)-C(101)-C(102)	177.7(16)
		N(200)-C(201)-C(202)	178.4(16)

Danksagung

Hier möchte ich all jenen danken, die durch Ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Dr. U. Flörke für die Untersuchung von Einkristallen durch Röntgendiffraktometrie und seine fachkundigen Auskünfte bei kristallografischen Problemen.

Herrn Dr. E. Bill und Herrn B. Mienert für die Aufnahme und Auswertung der Mößbauer-Spektren.

Herrn Dr. Sebastian Sinnecker für die DFT-Rechnungen zu den „2-6ern“.

Frau M. Busse für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau Karin Stolte für die Durchführung von NMR-Messungen.

Herrn PD Dr. Hans Egold für viele hilfreiche Diskussionen, die Durchführung von NMR-Messungen und das Korrigieren von Manuskripten.

Herrn Dr. Oliver Seewald für viele interessante Diskussionen und insbesondere für das umfangreiche Korrigieren von Manuskripten.

Herrn Christian Hartmann für die umfangreiche Hilfe beim Erstellen diverser Graphiken

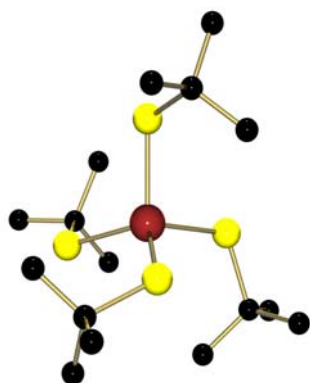
Frau Sonja Herres-Pawlis für die CV-Messungen und ihre Hilfe bei der Aufnahme von UV/Vis-Spektren.

Desweiteren möchte ich den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das konstruktive und freundliche Arbeitsklima danken. Dies sind Rainer Kließ, Stefan Weißgräber, Jörg Lackmann, Martin Köckerling, Henning Rohm, Björn Lippold, Thomas Meyer, Jörg Schneider, Jörg Schröder, Andreas Heuwing, Mehmet Özer, Adam Neuba, Aziza Ahmida, Enver Arkin.

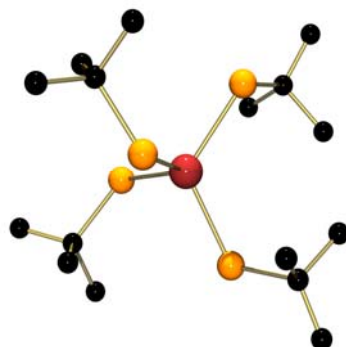
Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die Unterstützung während des Studiums danken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Freundin Kristina für das Korrigieren von Manuskripten und vor allem für ihre Unterstützung während des Erstellens dieser Arbeit.

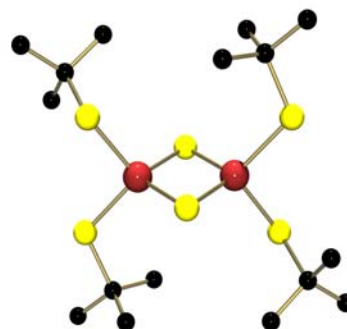
Übersicht der hier synthetisierten Komplexe



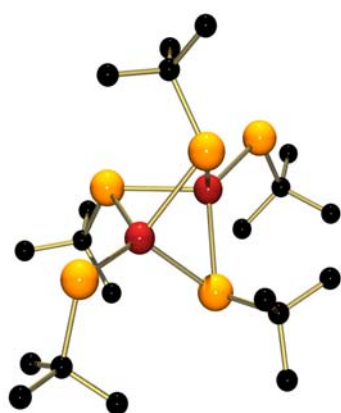
$[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ (**1a**)



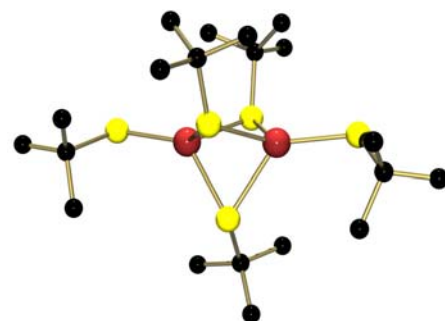
$[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**2a**)



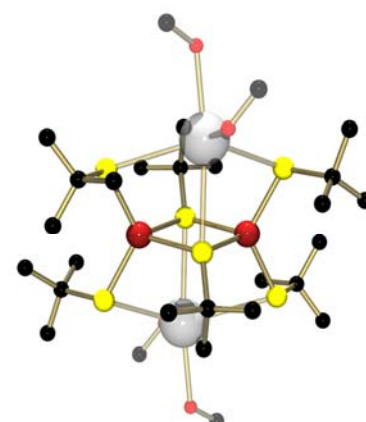
$[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ (**3a**)



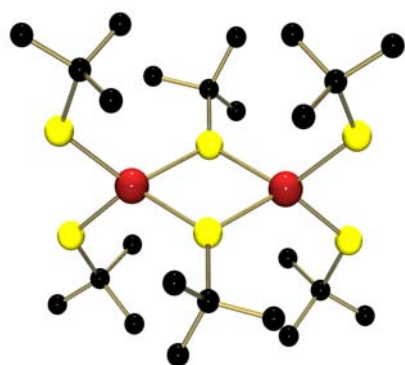
$[\text{Fe}_2(\text{Se}^t\text{Bu})_5]^-$ (**4a**)



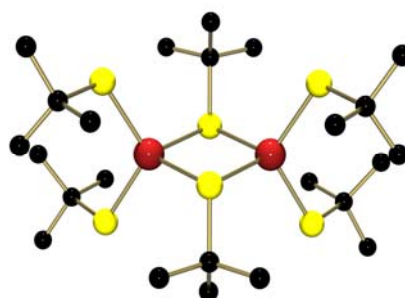
$[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ (**5a**)



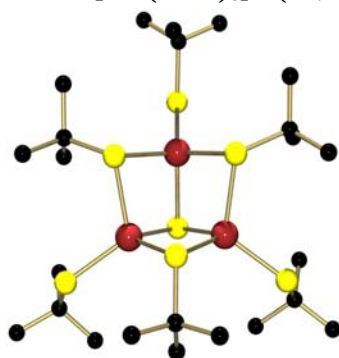
$[\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{MeOH})_4]$ (**6**)



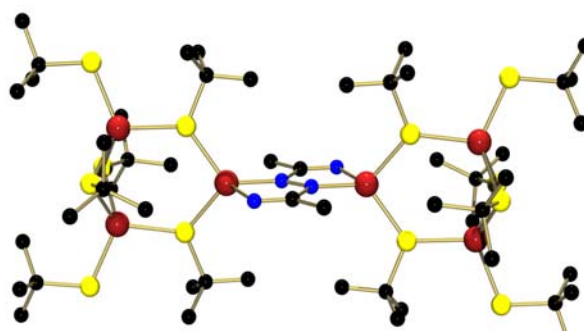
inv- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**7a**, **8a** und **9B**)



anti- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**9A** und **10a**)



$[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ (**11a**)



$[\text{Fe}_6(\text{S}^t\text{Bu})_{12}\text{N}_4\text{C}_4\text{H}_6]^{2-}$ (**12a**)