

Eisen-^{tert}Butanchalkogenolat-Komplexe

Synthese, strukturelle und spektroskopische Untersuchungen

Zusammenfassung

Durch Reaktionen von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen mit Alkali-^{tert}Butanchalkogenolaten konnten neue ein- und mehrkernige Eisen-^{tert}Butanchalkogenolat-Komplexe aufgebaut werden.

Mit dem Tetraphenylphosphoniumsalz des Komplexions $[\text{Fe}(\text{S}^t\text{Bu})_4]^-$ wurde ein Modellkomplex für die oxidierte Form der Rubredoxine dargestellt und mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie untersucht, dessen Isolierung bisher nicht möglich war. Die Verbindung $[(\text{Benzo-18krone6K})_3\text{X}][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4] \cdot \text{MeOH}$, ($\text{X} = \text{Cl}_{1/5}, \text{Br}_{1/5}$) enthält das Eisen in einer Umgebung, die im Gegensatz zu den bisher charakterisierten Modellkomplexen für die oxidierte Form der 2Fe-2S-Ferredoxine nicht nur den einzähnigen Charakter der Cysteinreste sondern auch deren Charakter als Alkanthiolatliganden modelliert.

Ferner ist das Eisen-^{tert}Butanthiolat-Diazen-Komplexanion $[(\text{Fe}_3(\text{S}^t\text{Bu})_6)_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{N})\text{N})_2]^{2-}$ synthetisiert worden. Es besitzt eine chemische Nähe zu einer bei der Reduktion von Stickstoff durch die Nitrogenase vermuteten Zwischenstufe. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Verbindung $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ ist der erste einkernige homoleptische Metall-Selenolat-Komplex eines einzähnigen Alkanselenolats.

Weiterhin konnten Salze der zweikernigen Komplexanionen $[\text{Fe}_2(\text{E}^t\text{Bu})_5]^-$ ($\text{E} = \text{S}$ und Se) und $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ synthetisiert werden. Das $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ -Anion zeigt eine außergewöhnliche Form der Isomerie. Es kann zum einen in der für diese Komplexanionen typischen *anti*-Struktur vorliegen, zum anderen in einer Struktur, die neu ist und sich deutlich von ersterer unterscheidet. In ihr sind Winkel und damit auch Abstände zwischen gleichen Elementen im $\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2$ -Heterozyklus praktisch invertiert. Diese Konfiguration wird daher als *invers* (*inv*) bezeichnet.

Die Hybridisierung der Schwefelatome unterscheidet sich in den beiden Isomeren. In *anti*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ sind sie sp^3 - in *inv*- $[\text{Fe}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ sp^2 -hybridisiert. Diese Verbindungen sind deshalb aus bindungstheoretischen Aspekten äußerst interessant. Die beiden Isomere unterscheiden sich aufgrund dieser unterschiedlichen Hybridisierung signifikant in ihren Bindungsabständen und sind damit Bindungsdehnungsisomere.