

**UNTERSUCHUNGEN ZUR
KOMPLEXCHEMISCHEN MODELLIERUNG DER
AKTIVEN ZENTREN DER NITROGENASE**

UNIVERSITÄT PADERBORN

Fachbereich Naturwissenschaften

Department Chemie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

CHRISTIAN HARTMANN

aus
Oberhausen

Erster Referent:	Herr Prof. Dr. G. Henkel
Zweiter Referent:	Herr PD Dr. H. Egold
Datum der Einreichung:	21.12.2005
Datum der mündlichen Prüfung:	02.02.2006

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 vom Februar 2001 bis März 2002 und von April 2002 bis Oktober 2004 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 PD Dr. H. Egold danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

für meine Eltern

*Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens
endet nicht mit einem Schlußpunkt, sondern mit Fragezeichen.
(Hermann Hesse)*

„Untersuchungen zur komplexchemischen Modellierung der aktiven Zentren der Nitrogenase“

Zusammenfassung:

Die vorliegende Arbeit handelt von gemischt-valenten Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bz}$), welche große strukturelle Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Nitrogenase, namentlich der P-Cluster und FeMo-Co-Faktor, aufweisen. Deshalb besitzen die $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -Komplexe ein sehr hohes Potential zur Synthese neuer Modellverbindungen für die natürlichen Vorbilder.

Die $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -Komplexe sind durch einen Syntheseweg zugänglich, der 1982 in der Literatur als Disulfidroute beschrieben wurde und die Verwendung von $\text{FeCl}_3/\text{NaSR}/\text{Na}_2\text{S}_2$ in einem Stoffmengenverhältnis von 1/3/1 formuliert. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß dessen Ausbeute sehr stark von den verwendeten Alkalimetallsalzen abhängt. Die besten Ausbeuten von bis zu 84 % wurden mit Lithiumsalzen erzielt. Dadurch konnte diese Synthesemethode auch optimiert werden. Bei der Verwendung von Natrium- oder Kaliumsalzen nimmt die Ausbeute ab und liegt zwischen 35 % und 0 %. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden fünf neue Salze des $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -Ions ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bz}$) isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

Die bislang unbekanntenen Selenolato-Selenido-Derivate der Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeR})_2]^{4\ominus}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bz}$) konnten erstmals synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. In dem Dimer $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)]^{5\ominus}$ sind zwei Komplexanionen durch drei Natriumkationen in einem vollständig neuartigen Verknüpfungsmuster verbunden. Außerdem konnte die zyklische Verbindung $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})]^{5\ominus}$ isoliert werden, welche ein neues Mitglied der in der Literatur als *ferric wheels* bezeichneten Verbindungsklasse darstellt.

Umsetzungen des $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2]^{4\ominus}$ -Ions mit dem Ziel, neue Modellverbindungen zu synthetisieren, wurden intensiv durchgeführt. Dazu wurde das $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2]^{4\ominus}$ -Ion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit unterschiedlichen Substraten, welche Eisen in den Oxidationsstufen 0, +2 und +3 enthalten, umgesetzt. Diese Umsetzungen ergaben Derivate des besonders stabilen Cubanclusters $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{X})_4]^{2\ominus}$ ($\text{X} = \text{SR}, \text{Cl}, \text{Br}$) und den zweikernigen Komplex $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2\ominus}$.

“Investigations on complex-chemical modeling of the active sites of the Nitrogenase”

Abstract:

The present thesis deals with mixed-valent iron-chalcogenide-chalcogenolate-complexes of the composition $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ (R = Et, Bz), which shows great structural common characteristics with the active sites of the Nitrogenase, in particular the P-cluster and FeMo-Co-factor. Therefore, those $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -complexes have a very high potential for the synthesis of novel model compounds for the natural examples.

These $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -complexes are accessible through a synthesis way that was described in the literature as the disulphide route in 1982, using $\text{FeCl}_3/\text{NaSR}/\text{Na}_2\text{S}_2$ in a mole ratio of 1/3/1. In this thesis could be shown, that its yield depends very strongly of the employed alkali metal salts. The best yields of up to 84 % were achieved with lithium salts. Thus this synthesis method could be optimized too. During the use of sodium or potassium salts the yields decrease, lying between 35 % and 0 %. Within the scope of these investigations, five novel salts of the complex anion $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ (R = Et, Bz) were isolated and characterized by x ray crystallography.

The up to now unknown selenolato-selenido-derivatives of the composition $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeR})_2]^{4\ominus}$ (R = Et, Bz) could be synthesized and characterized by x ray crystallography for the first time. In the dimer $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)]^{5\ominus}$ two complex anions are combined through three sodium cations in a completely novel connection pattern. Additionally, the cyclic compound $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})]^{5\ominus}$ could be isolated, which is of a novel member of a compound class designated in the literature as *ferric wheels*.

Conversions of the $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2]^{4\ominus}$ -ion with the object to synthesize new model compounds were carried out intensely. For this purpose the $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2]^{4\ominus}$ -ion was converted under different reaction conditions with various substrates containing iron in the oxidation states 0, +2 and +3. These conversions resulted in derivatives of the very stable cuban cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{X})_4]^{2\ominus}$ (X = SR, Cl, Br) and in the two-nuclear complex $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2\ominus}$.

1. EINLEITUNG	1
1.1 Bioanorganische Chemie	1
1.2 Eisen in der Biochemie	1
1.3 Hämoproteine	3
1.4 Eisen-Schwefel-Proteine	5
1.4.1 Elektronentransferproteine	5
1.4.2 Hydrogenasen	8
1.4.3 Nitrogenasen	9
1.5 Modellkomplexe für Eisen-Schwefel-Proteine	16
1.5.1 Synthetische Analoga für einfache Eisen-Schwefel-Proteine	17
1.5.2 Weitere Eisenkomplexe	20
1.5.3 Synthetische Analoga für die aktiven Zentren der Nitrogenase	24
2. ZIELSETZUNG	29
3. EXPERIMENTELLER TEIL	31
3.1 Allgemeines	31
3.2 Edukte	31
3.2.1 Lösungsmittel	31
3.2.2 Kommerziell bezogene Edukte	32
3.3 Edukte für die Dichalcogenidrouten	33
3.3.1 Darstellung von M_2Q_2 [M = Li, Na; Q = S, Se, Te]	33
3.3.2 Absolutierung von $FeCl_3$	34
3.3.3 Allgemeine Darstellung von Lithiumthiolat	34
3.3.4 Allgemeine Darstellung von Natrium- und Kaliumthiolat	35
3.3.5 Darstellung von R-SeSe-R	35
3.3.5.1 Dibenzyldiselenid	35
3.3.5.2 Diethyldiselenid	35
3.3.6 Allgemeine Darstellung von Natriumselenolat	36
3.4 Substratsynthesen	36
3.4.1 Darstellung von Eisen(II)-Bromid	36
3.4.2 Darstellung von Eisen(II)-Iodid	36
3.4.3 Darstellung von Eisen(II)-bis(trimethylsilylamid)	36
3.4.4 Darstellung von $[Fe_2(S^tBu)_6][Me_4N]_2$	37
3.4.5 Darstellung von $[Fe_4(p-Me-C_6H_4S)_{10}][BzMe_3N]_2$	37
3.4.6 Darstellung von $[HFe(CO)_4][PPN]$	37
3.4.7 Darstellung von $[Fe(COT)_2]$	37
3.4.8 Darstellung von $[FeI_3PPh_3][BzEt_3N]$	38
3.4.9 Darstellung von $[Fe_2(SC_6H_2-2,4,6-(^tBu)_3)_4]$	38
3.4.9.1 1,3,5-Tri- ^{tert} butyl-benzol	38
3.4.9.2 1-Brom-2,4,6-tri- ^{tert} butyl-benzol	38
3.4.9.3 2,4,6-Tri- ^{tert} butyl-thiophenol	39
3.4.9.4 $[Fe_2(SC_6H_2-2,4,6-(^tBu)_3)_4]$	39
3.4.10 Darstellung von $[M(CO)_3(MeCN)_3]$ (M = Mo, W)	39
3.4.11 Darstellung von $MoCl_4 \cdot 2THF$	40
3.5 Analytische Methoden	40
3.5.1 Röntgenstrukturanalyse	40
3.5.2 Elektronenspektroskopie	41

3.5.3	Elementaranalyse	41
3.5.4	IR-Spektroskopie	41
3.5.5	NMR-Spektroskopie	41
4.	DIE DICHALCOGENIDROUTEN	42
4.1	Die Disulfidrouten	42
4.1.1	Durchführung der Natriumdisulfidroute	42
4.1.2	Diskussion der Synthese	42
4.1.3	Optimierung der Disulfidroute	45
4.1.4	Durchführung der Lithiumdisulfidroute	47
4.1.5	Strukturdiskussionen	50
4.1.5.1	Allgemeine Strukturbetrachtung	50
4.1.5.2	Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2]^{4\ominus}$ (I)	51
4.1.5.3	Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2]^{4\ominus}$ (II)	61
4.1.5.4	Vergleichende Diskussion I	64
4.2	Die Diselenidroute	69
4.2.1	Durchführung der Natriumdiselenidroute	69
4.2.2	Strukturdiskussionen	70
4.2.2.1	Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2]^{4\ominus}$ (III)	70
4.2.2.2	Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2]^{4\ominus}$ (IV)	74
4.2.2.3	Das Komplexanion $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)_2(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)]^{5\ominus}$ (V)	77
4.2.2.4	Vergleichende Diskussion II	85
4.2.2.5	Das Komplexanion $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})]^{5\ominus}$ (VI)	90
4.3	Die Ditelluridroute	103
4.3.1	Durchführungen der Natriumditelluridroute	103
4.4	Bilanz der Dichalcogenidrouten	105
4.5	Spektroskopische Eigenschaften der Produkte	109
4.5.1	Elektronenspektren	109
4.5.2	IR-Spektren	110
4.5.3	Elementaranalysen	111
5.	DAS REAKTIONSVERHALTEN DES Fe_6-CLUSTERS	112
5.1	Umsetzungen bei Raumtemperatur	112
5.1.1	Allgemeine Durchführung der Umsetzungen bei RT	112
5.2	Umsetzungen in Ampullen	118
5.3	Umsetzungen „in situ“	119
5.3.1	Allgemeine Durchführung der Umsetzungen „in situ“	119
5.4	Strukturdiskussionen	120
5.4.1	Die Cubancluster (VII) – (XI)	120
5.4.2	Das Komplexanion $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2\ominus}$ (XII)	128
5.5	Bilanz der Umsetzungen	129
5.6	Derivatisierungsexperimente	135
5.6.1	Umsetzung mit H_2S	135
5.6.2	Umsetzung mit Benzoylchlorid	135
6.	ZUSAMMENFASSUNG	137
7.	LITERATUR	140
8.	ANHANG	149

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Das Ferritin.	2
Abbildung 2: Die Hämgruppe.	3
Abbildung 3: Tertiärstrukturen der Hämoproteine.	4
Abbildung 4: Das aktive Zentrum der Rubredoxine.	5
Abbildung 5: Die aktiven Zentren der [2Fe-2S]-Ferredoxine und Rieske-Proteine.	6
Abbildung 6: Die aktiven Zentren der [4Fe-4S]- und [3Fe-4S]-Ferredoxine.	7
Abbildung 7: Das aktive Zentrum der „Nur“-Eisen-Hydrogenase und die inaktive Form der [Ni-Fe]-Hydrogenase.	9
Abbildung 8: Der P-Cluster.	11
Abbildung 9: Der FeMo-Co-Faktor.	12
Abbildung 10: Komplex zwischen dem Fe-Protein und einer β -Untereinheit des FeMo-Proteins.	13
Abbildung 11: N_2 -Anbindung an das Mo-Atom des FeMo-Co-Faktors.	13
Abbildung 12: Der FeMo-Co-Faktor mit unmittelbarer Proteinmatrix.	14
Abbildung 13: N_2 -Anbindung an die Fe-Atome des FeMo-Co-Faktors.	15
Abbildung 14: Strukturen der Anionen $[Fe(S_2\text{-}o\text{-Xyl})_2]^\ominus$, $[Fe_2S_2(S_2\text{-}o\text{-Xyl})_2]^{2\ominus}$ und $[Fe_2S_2(S_5)_2]^{2\ominus}$.	17
Abbildung 15: Struktur des Defektcubans $[Fe_3S_4(LS_3)]^{3\ominus}$.	19
Abbildung 16: Struktur des Defektcubans $[Fe_3S(S_2\text{-}o\text{-Dur})_3]^{2\ominus}$.	19
Abbildung 17: Struktur des Neutralkomplexes $[Fe(SC_6H_3\text{-}2,6\text{-}(SiMe_3)_2)OPEt_3]$.	20
Abbildung 18: Die Strukturen der Komplexe $[Fe_2(SC_6H_3\text{-}2,6\text{-}(SiMe_3)_2)_2(N(SiMe_3)_2)_2]$, $[Fe_2(SC_6H_3\text{-}2,6\text{-}(SiMe_3)_2)_4]$ und $[Fe_2(SC_6H_3\text{-}2,6\text{-}(SiMe_3)_2)_4(MeCN)_2]$.	20
Abbildung 19: Struktur des Anions $[Fe_2(S_2C_2H_4)_4]^{4\ominus}$.	21
Abbildung 20: Strukturen der Komplexe $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2\ominus}$, $[Fe_2(S^iBu)_5]^\ominus$ und $[Fe_2(S_2\text{-}o\text{-Xyl})_3]^{2\ominus}$.	21
Abbildung 21: Struktur des Adamantanclusters $[Fe_4(SR)_{10}]^{2\ominus}$.	22
Abbildung 22: Struktur des Basket-Clusters $[Fe_6S_6(PR)_4I_2]$.	23
Abbildung 23: Strukturen des $[Fe_8S_8I_8]^{2\ominus}$ -Anions und des Prismancusters $[Fe_6S_6Cl_6]^{2\ominus}$.	23
Abbildung 24: Die Doppelcubancluster $[Mo_2Fe_6S_8(SR)_9]^{3\ominus}$, $[Mo_2Fe_7(SR)_{12}]^{3\ominus}$, $[(Cl_4Cat)_2Mo_2Fe_6S_8(SR)_6]^{4\ominus}$ und der Heterocuban $[(Cl_4Cat)(MeCN)MoFe_3S_4Cl_3]^{2\ominus}$.	24
Abbildung 25: Die Komplexe $[(Cl_4Cat)_2(PEt_3)_2Mo_2Fe_6S_8(PEt_3)_4]$, $[(Cl_4Cat)_2(PEt_3)Mo_2Fe_6S_9]_2K_3]^{5\ominus}$ und $[(Cl_4Cat)_6Mo_6Fe_{20}S_{30}(PEt_3)_6]^{8\ominus}$ und $[(Tp)_2Mo_2Fe_6S_9(SH)_2]^{3\ominus}$.	26
Abbildung 26: Sulfid-verknüpfter Doppelcuban und rhombus-verknüpfter Tetracuban.	27
Abbildung 27: Struktur der Verbindung $[(PEt_3)MoFe_4S_6(PEt_3)_3Cl]$.	27
Abbildung 28: Struktur des Komplexes $[Na_2(Fe_6S_9(SMe)_2)_2]^{6\ominus}$.	28
Abbildung 29: Apparatur zur Synthese der Dichalcogenide.	33
Abbildung 30: Das $[Fe_6S_{11}]$ -Gerüst mit Nummerierungsschema.	50
Abbildung 31: Polyederansicht des Fe_6 -Clusters.	50
Abbildung 32: Die Verbindungen Ia-Ic mit Toluol- α -thiolat-Liganden.	55
Abbildung 33: Das $[Li(MeOH)_4]^\ominus$ -Kation in Ic .	56
Abbildung 34: Die Positionen der $[Li(MeOH)_4]^\ominus$ -Kationen und Fe_6 -Cluster im Festkörper in Ic .	57
Abbildung 35: Das $[Fe_6S_9(SET)_2]^{4\ominus}$ -Anion in IIa .	62
Abbildung 36: Strukturelle Verwandtschaft zwischen dem Fe_6 -Cluster und dem P^N -Cluster und FeMo-Co-Faktor.	67
Abbildung 37: Das $[Fe_6Se_{11}]$ -Gerüst mit Nummerierungsschema.	70

Abbildung 38: Das $[Fe_6Se_9(SeBz)_2]^{4\ominus}$ -Anion in IIIa .	72
Abbildung 39: Das $[Fe_6Se_9(SeEt)_2]^{4\ominus}$ -Anion in IVa .	75
Abbildung 40: Das $[(Fe_6Se_9(SeBz)_2)_2(Na_3(MeOH)_4(THF)_2)]^{5\ominus}$ -Anion in Va .	80
Abbildung 41: Das $[Fe_{13}Se_{20}(OH)]^{5\ominus}$ -Anion in VIa .	91
Abbildung 42: Die neun alternativen Anordnungsmöglichkeiten von VI .	92
Abbildung 43: Die Überlagerungsstruktur von VI .	96
Abbildung 44: UV-Vis-Spektren in MeCN.	109
Abbildung 45: UV-Vis-Spektren in DMF.	109
Abbildung 46: Die Cubancluster VII $[Fe_4S_4(SEt)_4]^{2\ominus}$, VIII $[Fe_4S_4(SBz)_4]^{2\ominus}$, IX $[Fe_4S_4Cl_4]^{2\ominus}$, X $[Fe_4S_4Br_4]^{2\ominus}$ und XI $[Fe_4S_4(S'Bu)_4]^{2\ominus}$.	123
Abbildung 47: Nummerierungsschemata und Verzerrungsmuster der Cubancluster.	124
Abbildung 48: Das Komplexanion in XIIa mit Nummerierungsschema.	128
Abbildung 49: Zusammenfassende Übersicht röntgenstrukturanalytisch charakterisierter Produkte.	129
Abbildung 50: Struktur des Fe_6 -Clusters.	137
Abbildung 51: Das Dimer in Ic .	138
Abbildung 52: Das Dimer in Va .	138
Abbildung 53: Das Komplexanion in VIa .	138
Abbildung 54: Das Reaktionsverhalten des Fe_6 -Clusters.	139

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1–1: Veröffentlichungen über Komponenten der Nitrogenase.</i>	12
<i>Tabelle 4–1: Varianten der Disulfidroute.</i>	46
<i>Tabelle 4–2: Zellparameter der Verbindungen Ia–Id.</i>	52
<i>Tabelle 4–3: Diederwinkel zwischen den Fe-Polygonen in Ia–Id.</i>	52
<i>Tabelle 4–4: Fe-S-C^α-Bindungswinkel und Winkel zwischen E₁ und E₂.</i>	55
<i>Tabelle 4–5: Abstände [Å] und Winkel [°] des [Li(MeOH)₄][⊖]-Kations in Ic.</i>	56
<i>Tabelle 4–6: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindungen Ia–Id.</i>	59
<i>Tabelle 4–7: Zellparameter der Verbindung IIa.</i>	61
<i>Tabelle 4–8: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindung IIa.</i>	63
<i>Tabelle 4–9: Zellparameter der Verbindung IIIa.</i>	70
<i>Tabelle 4–10: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindung IIIa.</i>	73
<i>Tabelle 4–11: Zellparameter der Verbindung IVa.</i>	74
<i>Tabelle 4–12: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindung IVa.</i>	76
<i>Tabelle 4–13: Zellparameter der Verbindung Va.</i>	77
<i>Tabelle 4–14: Fe-Se-C^α-Bindungswinkel und Winkel zwischen E₁ und E₂.</i>	81
<i>Tabelle 4–15: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Natrium-Oktaeder.</i>	82
<i>Tabelle 4–16: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] von Va.</i>	83
<i>Tabelle 4–17: Übersicht der durchschnittlichen symmeträquivalenten Bindungswinkel [°].</i>	89
<i>Tabelle 4–18: Zellparameter der Verbindung VIa.</i>	90
<i>Tabelle 4–19: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindung VIa.</i>	99
<i>Tabelle 5–1: Umsetzungen mit [Fe₆S₉(SBz)₂][Et₄N]₄ (Ia).</i>	113
<i>Tabelle 5–2: Umsetzungen mit [Fe₆S₉(SBz)₂][BzEt₃N]₄·H₂O (Ib).</i>	114
<i>Tabelle 5–3: Umsetzungen mit [Fe₆S₉(SBz)₂][PPh₄]₃[Li(MeOH)₄] (Ic).</i>	116
<i>Tabelle 5–4: Zellparameter der Verbindungen VIIa–XIIa.</i>	121
<i>Tabelle 5–5: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindungen VIIa – XIa.</i>	126
<i>Tabelle 5–6: Bindungsabstände [Å] und -Winkel [°] von XIIa.</i>	128

1. Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Biologie und Chemie präsentieren sich in der modernen naturwissenschaftlichen Welt – entgegen dem traditionellen Sinn – seit langem nicht mehr als Antipoden. Die Beschreibung und Untersuchung von Lebensprozessen, ursprünglich eine biologische Domäne, ist ohne chemisches Verständnis mittlerweile undenkbar.

Die Biochemie beschrieb Lebensvorgänge lange Zeit ausschließlich mit Methoden der organischen Chemie. Durch verbesserte Techniken der Biochemie und empfindlichere Analysemethoden wurden immer mehr typisch anorganische Elemente in biologischen Systemen entdeckt. Es zeigte sich, daß für eine umfassende Beschreibung der Chemie des Lebens gerade metallische Elemente notwendig sind. Indes ist die Bioanorganische Chemie keine bloße Fortführung der klassischen Biochemie,^[1] sondern eine eigenständige, wohl etablierte Disziplin, dessen fachliche Grenzen bis in die Biochemie, Physik, Toxikologie, Pharmazie und Physiologie reichen.^[2, 3] Das Periodensystem des Lebens^[4] umfaßt mittlerweile 31 essentielle Elemente, von denen 18 zu den Metallen und vier weitere zu den Halbmetallen gehören. Neben Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium haben auch Strontium, Barium, Zinn, die Elemente der ersten Übergangsreihe von Vanadium bis Zink, Cadmium, Molybdän und Wolfram eine biologische Relevanz. Zwölf dieser Metalle sind zweifelsfrei essentiell für den Menschen.^[5] Die bioanorganische Chemie untersucht die vielfältigen Funktionsweisen dieser natürlich vorkommenden Metalle. Dabei leistet die anorganische Koordinationschemie einen großen Beitrag zum Verstehen der Metalloproteine.

Allerdings ist die Bioanorganik nicht auf die „Bio-Metalle“ begrenzt. Die toxische Wirkung der o.a. als auch vieler weiterer Elemente^[6] wird ebenso untersucht wie die Detoxifikation z.B. durch Metallothioneine.^[7] In der Medizin^[8] finden sich immer mehr Anwendungsmöglichkeiten für nichtbiologische Metalle. *Cis*-Platin [*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂] gilt als das erfolgreichste Antitumorpräparat der letzten Jahre. Neben Platin haben u.a. Gadolinium, Technetium, Ruthenium und Gold Einzug in das Forschungsgebiet der Bioanorganischen Chemie gehalten.

1.2 Eisen in der Biochemie

Eisen spielt in der Biosphäre eine außergewöhnlich wichtige Rolle. Seine Allgegenwärtigkeit bei nahezu allen Lebewesen, vom Bakterium bis zum Menschen, spiegelt diese außerordentliche Position wieder. Es erfüllt eine Vielzahl von biologischen Aufgaben. Eisen findet sich sowohl in den Nitrogenasen, Hydrogenasen, Dehydrogenasen, Reduktasen, Oxidasen, Aconitasen, Hämoproteinen als auch in Elektronentransferproteinen. Dementsprechend ist eine ausreichende Versorgung von Organismen mit diesem Element äußerst wichtig. Im folgenden werden die Mechanismen zur Eisenversorgung^[9] vorgestellt.

Eisen ist mit durchschnittlich 5 Gewichts-% in der Erdkruste das häufigste Übergangsmetall und das vierthäufigste Element überhaupt. Dieser hohe Wert spiegelt sich tendenziell in der Elementverteilung der Biosphäre wieder, absolute Werte sind aber schwer abzuschätzen, da unterschiedliche Lebensformen häufig eine sehr große Variationsbreite bezüglich ihrer Zusammensetzung haben.^[10] Trotz der großen Häufigkeit ist es für Lebewesen aufgrund der Schwerlöslichkeit der verbreiteten Eisenoxide, -sulfide, und -hydroxide der Oxidationsstufen +2 und +3 nicht leicht verfügbar. Geographische Besonderheiten, wie z.B. alkalische Böden, erschweren die Aufnahme zusätzlich.

Einige Bakterien, Hefen und Pilze lösen dieses Problem mittels Siderophoren (griech., sideros: Eisen; phorós: tragend). Diese kleinen chelatisierenden Moleküle mit einer Molmasse von 0.3 - 2 kDa werden an die Umgebung abgegeben und binden mit hoher Affinität $\text{Fe}^{3\oplus}$ zu löslichen, ungewöhnlich stabilen oktaedrischen high-spin Chelatkomplexen.^[11] Es sind etwa 200 verschiedene Siderophore bekannt; sie können entsprechend ihrer funktionellen Gruppen klassifiziert werden: Catechol-Phenol-haltige, Hydroxamat-haltige, und gemischte Siderophore.^[12, 13] Das am besten untersuchte Siderophor ist das Enterobactin,^[14] der stärkste bekannte Eisen-Chelat-Bildner. Gleichzeitig dienen Siderophore auch als Eisenspeicher.

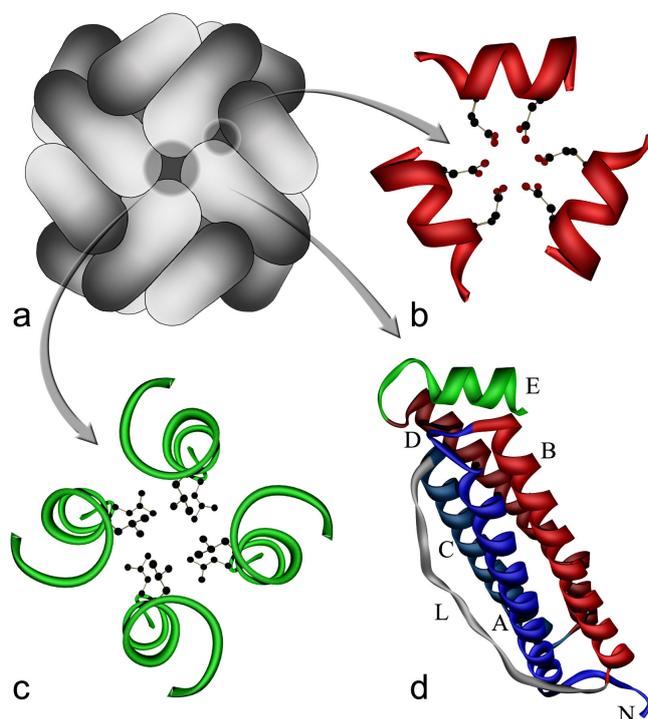


Abbildung 1: Das Ferritin.
a) Schematische Darstellung des Apoferritins; die hellen Domänen beschreiben die Lage der α -Helix E; die dunklen Domänen stellen den N-Terminus dar.
b) dreizählig symmetrischer, hydrophiler Kanal.
c) vierzählig symmetrischer, hydrophober Kanal.
d) Bandstruktur einer Untereinheit.

Mobilisierung und Transport des Eisens bei Säugetieren gewährleisten Proteine der Transferrin-Familie.^[15] Diese Glycoproteine haben eine molare Masse von ca. 80 kDa und bestehen aus zwei ähnlichen Domänen, die jeweils ein $\text{Fe}^{3\oplus}$ fest binden. Jede Domäne besteht wiederum aus zwei Unterdomänen, die das Eisenatom umklammern. Mit der Anbindung des Eisens an das Apoprotein geht eine Konformationsänderung einher, die speziellen Transferrin-Rezeptoren in der Membranoberfläche einer Zelle ermöglichen, zwischen beladenen und unbeladenen Transferrin-Proteinen zu differenzieren. Transferrine haben eine wesentlich höhere Stabilitätskonstante als Siderophore und wirken durch den für das Bakterium entstehenden Eisenmangel antibakteriell. Als intrazellulärer Speicher

für Eisen dienen bei Säugetieren die Ferritine^[16, 17] und Hämosiderine. Die löslichen Ferritine bestehen aus einer Proteinhülle mit 24 Untereinheiten, jede Untereinheit besteht aus ca. 175 Aminosäuren. Röntgenstrukturanalysen ergaben eine kubische Symmetrie, die asymmetrische Einheit dieser Struktur ist eine einzelne Polypeptidkette. Die kugelförmige Struktur hat einen Außendurchmesser von 130 Å und einen Innendurchmesser von 75 Å. Kanäle, die den Innenraum mit dem Außenraum verbinden, liegen entlang der drei- und vierzähligen Achsen. Das Apoprotein mit einer Molmasse von etwa 440 kDa umhüllt einen Poly-eisen-Oxo-Cluster, der aus bis zu 4500 Eisenatomen bestehen kann. Die Ferritine sind ein anschauliches Beispiel für den Vorgang der Biomineralisation. Der Eisen-Kern von Ferritin ähnelt in Aufbau und Struktur dem der unlöslichen Hämosiderine, über dessen Proteinaufbau aber nur wenig bekannt ist. Die Biosynthese der Ferritine und Siderophore ist metallabhängig; je mehr Eisen in der Zellumgebung vorliegt, desto höher ist die Expression dieser Moleküle. Allerdings liegen hier unterschiedliche genetische Mechanismen vor. Diese strikte Regulierung erscheint notwendig, da $\text{Fe}^{2\oplus}$ in Gegenwart von Sauerstoff zu $\text{Fe}^{3\oplus}$ oxidiert wird und die dabei entstehenden Radikale ein starkes Zellgift darstellen.

1.3 Hämoproteine

Die Hämoproteine sind wohl die prominentesten Vertreter eisenhaltiger Proteine.^[18] Das Hämoglobin ist für den Sauerstofftransport zu den Zellen bzw. Rücktransport von CO_2 verantwortlich, während das Myoglobin als Sauerstoffspeicher und -transporter in den Muskelzellen fungiert. Die Cytochrome dienen als Elektronentransferproteine. Kennzeichnend für diese Proteine ist die Hämgruppe,^[19] ein Eisenporphyrin-Komplex. Beim Porphyrin-Liganden handelt es sich um einen Tetrapyrrol-Makrocyclus mit konjugierten Doppelbindungen. In Abhängigkeit der Funktion der Hämgruppe liegt Eisen in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Im Porphyrinring werden auch andere Metallkationen geeigneter Größe komplexiert, wie z.B. Magnesium im Chlorophyll.

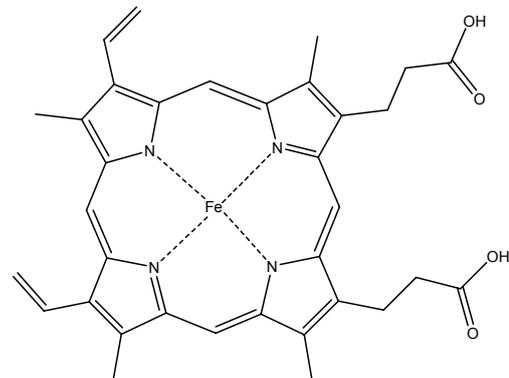


Abbildung 2: Die Hämgruppe.

Im Myoglobin und im Hämoglobin^[2, 18] liegt Eisen in der Oxidationsstufe +2 vor. Die oxidierte, $\text{Fe}^{3\oplus}$ enthaltende Form bezeichnet man als Metmyoglobin und Methämoglobin. Diese Formen sind nicht in der Lage, Sauerstoff reversibel zu binden. Eine spezielle Faltung der Polypeptide um die prostetischen Gruppen erschwert den Zugang von Wasser, gleichzeitig wird eine hydrophobe Umgebung geschaffen. Dies verhindert eine irreversible Oxidation, die nur in Gegenwart von Wasser erfolgen kann. Myoglobin hat eine Molekülmasse von ca. 17.8 kDa und besteht aus einer einzelnen Polypeptidkette (Globin) aus 153 Aminosäuren.

Globin setzt sich aus sieben α -helicalen und sechs nichthelicalen Abschnitten zusammen. Die Aminosäuresequenzen des Hämoglobins unterscheiden sich von der des Myoglobins. Hämoglobin ist ein tetrameres Protein mit einer molaren Masse von ca. 64.5 kDa. Es besteht aus zwei α - und zwei β -Polypeptidketten. Die Anbindung des Globins an die Hämgruppe erfolgt in beiden Proteinen über ein Imidazol-Stickstoffatom eines proximalen Histidin-Restes. In den Desoxy-Formen der Proteine ist das $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ion fünffach koordiniert und in Richtung des proximalen Histidin-Liganden aus der Porphyrin-Ebene herausgerückt (0.42 Å beim Myoglobin; 0.36-0.4 Å beim Hämoglobin). Die sechste freie Koordinationsstelle des Eisens wird in den Oxy-Formen durch O_2 besetzt. Dabei bildet sich auf der gegenüberliegenden Seite der Hämgruppe eine Wasserstoff-Brücke zwischen dem koordinierten Sauerstoff und einem distalen Histidin-Rest aus. Eine Bewegung des Eisenatoms bei O_2 -Anbindung in die Ringebene des Porphyrins verursacht eine Konformationsänderung der Quartärstruktur. Dadurch kann das Protein zwei Zustände erreichen, in der sogenannten R-Form (*relaxed*) besitzt das

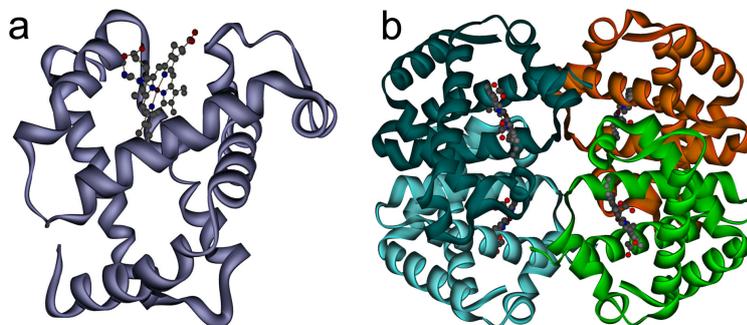


Abbildung 3: Tertiärstrukturen der Hämoproteine.
a) Myoglobin und b) Hämoglobin.

Protein eine sehr hohe O_2 -Affinität, während in der T-Form (*tense*) diese vermindert ist. Diese unterschiedlichen Affinitäten gewährleisten im Wesentlichen die gezielte Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff im Hämoglobin.

Cytochrome^[2, 18] erfüllen die Aufgabe des Elektronentransports u.a. bei der Photosynthese und der Atmung. Die Hämgruppe wird durch eine Polypeptid-Kette vollständig umhüllt. Bei den Cytochromen liegt eine oktaedrische Koordinationssphäre des Eisens vor, die durch vier Stickstoffatome des Porphyrins und zwei weitere axiale Liganden gebildet wird. Beim Cytochrom *c*, einem sehr gut charakterisierten Protein, handelt es sich um ein Histidin-Stickstoff- und ein Methionin-Thioether-Schwefelatom. Es sind aber auch Cytochrome mit rein oktaedrischer Stickstoffumgebung bekannt. Durch die koordinativ gesättigte Umgebung kann das Eisenatom nur indirekt über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus reagieren. Im Gegensatz zum Hämoglobin und Myoglobin ist die prosthetische Gruppe fest über kovalente Bindungen an die Polypeptid-Kette gebunden. Sowohl die oxidierte $\text{Fe}^{3\oplus}$ - als auch die reduzierte, $\text{Fe}^{2\oplus}$ haltige Form sind low-spin-Komplexe. Die Redoxreaktion geht mit nur sehr geringen Strukturänderungen einher. Die Redoxpotentiale der unterschiedlichen Cytochrome liegen in einem großen Potentialbereich und sind den Anforderungen einer speziellen Aufgabe angepaßt.

1.4 Eisen-Schwefel-Proteine

Eisen-Schwefel-Proteine sind weit verbreitet und enthalten, dem Namen entsprechend, als aktive Zentren Eisen-Schwefel-Cluster,^[20, 21, 22, 23, 24] deren Eisenatome im allgemeinen tetraedrisch von Cysteinat- und Sulfid-Ionen koordiniert werden. Die Gruppe der einfachen Eisen-Schwefel-Proteine enthalten ausschließlich Eisen-Schwefel-Zentren. Dazu zählen die Rubredoxine, Ferredoxine und Hochpotentialeisenproteine (HiPIPs), sie fungieren als Redoxproteine. Die komplexen Eisen-Schwefel-Proteine enthalten zusätzlich weitere prosthetische Gruppen. In diese zweite Gruppe fallen u.a. die Hydrogenasen und Nitrogenasen.

1.4.1 Elektronentransferproteine

Der einfachste Vertreter dieser Gruppe sind die Rubredoxine [1Fe-0S], welche in anaeroben Bakterien gefunden werden. Es handelt sich hierbei um kleine Proteine mit einer molaren Masse von 6 kDa. Das aktive Zentrum ist ein einzelnes high-spin $\text{Fe}^{3\oplus}$, welches verzerrt tetraedrisch von vier Cysteinat-Schwefelatomen koordiniert ist. Röntgenstrukturanalysen verschiedener Spezies ergaben einen mittleren Fe-S-Abstand von 2.28 Å.^[25, 26] Der Übergang von der intensiv rot gefärbten, oxidierten $\text{Fe}^{3\oplus}$ haltigen Form ($S = 5/2$) zur farblosen, reduzierten $\text{Fe}^{2\oplus}$ haltigen Form ($S = 2$) geht mit nur sehr geringen strukturellen Änderungen einher. Die Redoxpotentiale liegen zwischen -60 und +20 mV.^[20, 23]

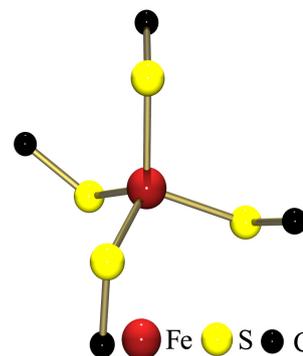
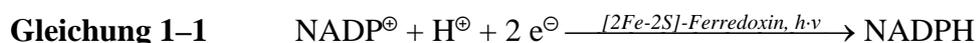


Abbildung 4:
Das aktive Zentrum^[*] der Rubredoxine.

Die [2Fe-2S]-Ferredoxine kommen in Chloroplasten von Pflanzen und Algen vor. Sie haben eine Molekülmasse von 10.5 kDa und katalysieren die Elektronenübertragung bei der Photophosphorylierung im Photosystem I (vgl. **Gleichung 1-1**).^[1] Bei NADP^{\oplus} -Mangel erfolgt die alternativ mögliche cyclische Photophosphorylierung, bei der ein energiereiches Konzentrationsgefälle von Protonen zur Synthese von ATP aus ADP gebildet wird.



Das aktive Zentrum weist eine $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}^{\text{Cys}})_4]^{\text{z}\ominus}$ -Einheit auf, in der zwei Sulfid-Ionen als Brücken zwischen den beiden Eisenatomen fungieren. Die Cysteinat-Schwefelatome vervollständigen terminal die tetraedrische Koordinationssphäre der Eisenatome. Der Fe-Fe-Abstand beträgt in der oxidierten Form ($\text{Fe}^{3\oplus}\text{Fe}^{3\oplus}$) ca. 2.75 Å, die Fe-S-Fe-Winkel liegen bei 75°.^[27, 28] Von biologischer Bedeutung sind die oxidierte Form und die gemischtvalente, reduzierte Form ($\text{Fe}^{2\oplus}\text{Fe}^{3\oplus}$). In beiden Formen sind die Eisenatome high-spin konfiguriert. Durch die Sulfid-Brücken sind sie antiferromagnetisch gekoppelt, dadurch ist die oxidierte Form diamagnetisch ($S = 0$). Die reduzierte Form ist paramagnetisch ($S = 1/2$), das ungepaarte

* Die Darstellung des Cysteins ist zur besseren Übersicht auf das Schwefel- und α -Kohlenstoffatom reduziert.

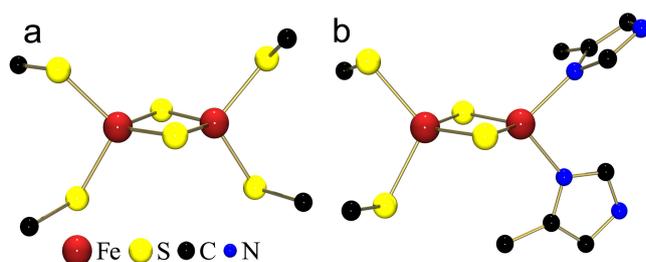
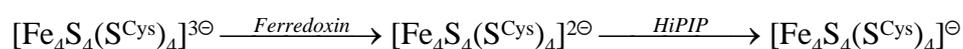


Abbildung 5: Die aktiven Zentren^[*] der
 a) [2Fe-2S]-Ferredoxine und
 b) Rieske-Proteine.

Elektron ist über beide Eisenatome delokalisiert. Allerdings erfolgt der Austausch auf der Mößbauer-Zeitskala so langsam, daß man hier von lokalisierten Valenzzuständen sprechen muß. Die Redoxpotentiale liegen zwischen -240 und -460 mV.^[20, 23] Strukturell verwandt mit den [2Fe-2S]-Ferredoxinen sind die Rieske-

Zentren. In ihnen hat ein Eisenatom anstelle der beiden Cystein-Liganden zwei Histidin-Liganden. Die Redoxpotentiale der Rieske-Zentren sind deutlich positiver als die der [2Fe-2S]-Ferredoxine, sie liegen zwischen +300 bis -155 mV.^[20, 23] Sie sind vornehmlich in den Elektronentransferketten der Mitochondrien von Eukaryoten (Cytochrom bc₁-Komplex)^[29, 30] und Chloroplasten (Cytochrom b₆f-Komplex)^[31] zu finden.

Bei den Clustern der [4Fe-4S]-Ferredoxine handelt es sich um sogenannte Eisen-Schwefel-Cubane,^[†] den Strukturtyp mit der weitesten Verbreitung, als aktives Zentrum. Der Cluster entspricht einem verzerrten Würfel, an dessen Ecken alternierend Eisen- und Schwefelatome angeordnet sind. Dies ergibt zwei sich durchdringende konzentrische Tetraeder mit mittleren Fe-Fe-Abständen von ca. 2.75 Å und S-S-Abstände von ca. 3.55 Å.^[32, 33, 34, 35] Die verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre des Eisens wird durch terminale Cysteinat-Schwefelatome vervollständigt. Der Cubancluster ist über die Cystein-Liganden mit dem Protein verbunden. Dabei gewährleistet eine spezielle Aminosäure-Sequenz die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Amid-Stickstoffatomen des Peptidrückgrats und den Schwefelatomen des Clusters. Von den fünf möglichen Oxidationszuständen der Cubancluster haben drei eine biologische Relevanz. Im oxidierten Zustand hat die [Fe₄S₄(S^{Cys})₄]-Einheit eine Gesamtladung von 2[⊖], entsprechend zwei Fe^{2[⊖]}- und zwei Fe^{3[⊖]}-Ionen mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5. Hier liegen zwei Fe^{2[⊖]} / Fe^{3[⊖]}-Paare vor, die jeweils antiferromagnetisch gekoppelt sind, so daß eine diamagnetische, ESR-inaktive Form resultiert. Die Reduktion zum paramagnetischen [Fe₄S₄(S^{Cys})₄]^{3[⊖]} findet bei einem Potentialbereich von 0 - -650 mV^[20, 23] statt. Im Gegensatz dazu besitzen die HiPIPs das Redoxpaar [Fe₄S₄(S^{Cys})₄]^{2[⊖]} / [Fe₄S₄(S^{Cys})₄][⊖]. Deren Redoxpotentiale sind wesentlich höher und liegen zwischen +50 und +450mV.^[20, 23] Auch hier sind bei der Änderung der Oxidationsstufen nur sehr geringe strukturelle Änderungen zu beobachten.



[†] Die Bezeichnung „Cuban“ leitet sich von der Kohlen-Wasserstoff-Verbindung C₈H₈ ab. Tatsächlich handelt es sich hier um einen Heterocuban, da die Würfecken alternierend mit unterschiedlichen Atomen besetzt sind.

Obwohl beide Proteine den gleichen Eisencluster aufweisen, arbeiten die Systeme bei stark unterschiedlichen Potentialen. Dies wurde auf unterschiedliche Proteinumgebungen zurückgeführt, wobei die Gesamthydrophobie der metallbindenden Bereiche und die bereits beschriebenen Wasserstoffbrücken maßgeblich sind. Bei den HiPIPs hat die Umgebung einen stärker hydrophoben Charakter als in den Ferredoxinen, außerdem liegen in den Ferredoxinen mehr N-H...S-Wasserstoffbrücken vor. [4Fe-4S]-Ferredoxine weisen eine Molekülmasse von 6 - 8 kDa auf und treten hauptsächlich in Bakterien, z.B. *Bacillus thermoproteolyticus*^[32] auf. HiPIPs haben eine Molekülmasse von 10 kDa und kommen in photosynthetisierenden Bakterien wie *Chromatium vinosum*^[33] oder *Thermochromatium tepidum*^[34] vor. Zwei identische, voneinander getrennte Cubancluster liegen in den [8Fe-8S]-Ferredoxinen vor. Diese haben eine Molekülmasse von 6 - 10 kDa und kommen vorwiegend in Gärungs- und Photosynthesebakterien, z.B. *Clostridium acidurici*, vor.^[35]

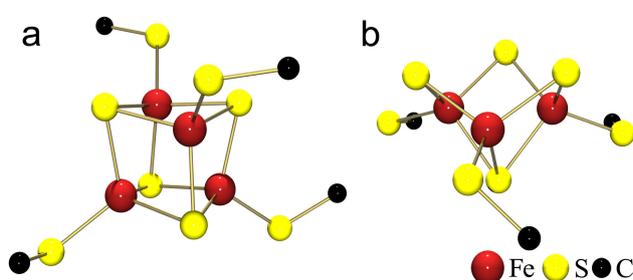


Abbildung 6: Die aktive Zentren^[31] der
 a) [4Fe-4S]- und
 b) [3Fe-4S]-Ferredoxine.

Ausgehend von einem $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}^{\text{Cys}})_4]$ -Heterocuban läßt sich durch Entfernen einer Fe-S^{Cys}-Ecke ein $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{S}^{\text{Cys}})_3]$ -Cluster herleiten, welcher das aktive Zentrum in den [3Fe-4S]- und [7Fe-8S]-Ferredoxine darstellt. In letzterem liegen ein drei- und ein vierkerniger Cubancluster voneinander getrennt vor. Die drei

Cysteinat-Schwefelatome binden den Cluster an die Proteinkette. Die oxidierte Form $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{S}^{\text{Cys}})_3]^{2\ominus}$ beinhaltet drei äquivalente high-spin $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen mit einem Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$. In der reduzierten Form liegt neben einem high-spin $\text{Fe}^{3\oplus}$ ein äquivalentes Eisen-Paar mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5 vor. Der Gesamtspin beträgt für diesen Zustand $S = 2$. Die Redoxpotentiale liegen zwischen -50 und -420 mV.^[20, 23] [3Fe-4S]-Ferredoxine wurden bislang nur in *Desulfovibrio gigas*^[36] und *Pyrococcus furiosus*^[37] gefunden. In *Azotobacter vinelandii*^[38] liegt ein [7Fe-8S]-Ferredoxin vor.

In den Aconitasen,^[39] Enzyme, welche die Umsetzung von Citrat zu Isocitrat katalysieren, liegt ein spezieller Cubancluster der Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}^{\text{Cys}})_3\text{X}]^{z\ominus}$ vor. In diesem Cluster sind nur drei Eisenatome via Cysteinat-Schwefelatome an das Protein gebunden. Das vierte, labile Eisenatom wird von Wasser ($z = 1$) oder Hydroxid ($z = 2$) koordiniert. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Systemen fungiert dieser Cluster als aktives Katalysezentrum und ändert während des Zyklusses nicht seinen Redoxzustand, die durchschnittliche Oxidationsstufe der Eisenatome beträgt +2.5. In der inaktiven Form der Aconitase fehlt das labile vierte Eisenatom, es liegt ein [3Fe-4S]-Cluster vor, welcher strukturell den [3Fe-4S]-Ferredoxinen entspricht. Durch Zugabe von Eisen kann diese wieder in die aktive [4Fe-4S]-

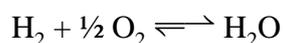
Form überführt werden. Darüber hinaus wurde bei hohem, unphysiologischem pH-Wert eine dritte, lineare 3Fe-Form mittels Mössbauer- und ESR-Spektroskopie nachgewiesen.

1.4.2 Hydrogenasen

Die Hydrogenasen treten in einer Vielzahl von anaeroben und einigen aerob lebenden Organismen auf: methanogene, acetogene, Nitrat- und Sulfat-reduzierende Bakterien, anaerobe Archae- und Rhizobium-Bakterien, Pilze und einigen anaerob lebenden Algen.^[40] Diese Enzyme katalysieren reversibel die Zweielektronenoxidation des molekularen Wasserstoffs:



Die Bildung von H_2 findet nur unter streng anaeroben Bedingungen statt, während die H_2 -Verwertung sowohl unter anaeroben als auch aeroben Bedingungen möglich ist. Viele Mikroorganismen können dementsprechend H_2 als alternative Energiequelle nutzen (H_2 -Aufnahme) oder Protonen als Elektronen-Abfluß bei reduktiven Prozessen verwenden (H_2 -Produktion).^[41] So kann der bei der Nitrogenase-katalysierten Stickstoff-Fixierung (vgl. 1.4.3) als Nebenprodukt entstehende Diwasserstoff von *Azotobacter vinelandii* durch die Hydrogenase-katalysierte H_2 -Aufnahme wieder verwertet werden. Durch diesen internen Recyclingprozeß erhält der Organismus einen Teil der für die Stickstoff-Fixierung aufgebrauchten Energie zurück. Die Entsorgung von H_2 ist sowohl hinsichtlich der Toxizität des Substrats als auch zur Aufrechterhaltung der streng anaeroben Bedingungen von immenser Bedeutung:



Die Katalyse durch die Hydrogenasen ist notwendig, da die o.a. Redoxreaktionen bei völlig unphysiologischen Potentialen ablaufen. Man unterscheidet entsprechend der Zusammensetzung zwischen vier Enzymgruppen, Nickel-Eisen, Nickel-Eisen-Selen (Selen liegt als Selenocystein vor), „Nur“-Eisen und Fe-S-Cluster-freie-Hydrogenasen.

Beim aktiven Zentrum der NiFe-Hydrogenase von *Desulfovibrio gigas*^[41] handelt es sich um einen dinuklearen, Thiolat verbrückten Nickel-Eisen-Cluster. Das Nickelatom ist defekt-oktaedrisch von vier Cysteinat-Schwefelatomen umgeben. Zwei Cystein-Liganden koordinieren verbrückend ein Eisenatom. Die Koordinationssphäre des Eisens wird durch drei zweiatomige Liganden vervollständigt, welche mittels IR-Spektroskopie als CO und CN^\ominus , aus biologischer Sicht extrem außergewöhnlichen Liganden, identifiziert wurden.^[42] Dieser Strukturtyp wurde mehrfach mittels Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.^[43] In der inaktiven Form liegt zusätzlich eine dritte Oxo- oder Hydroxo-Brücke vor, die vermutlich bei der Probenpräparation an Luftsauerstoff entstand. In der aktiven Form liegt diese Brücke wahrscheinlich nicht vor.

Das aktive Zentrum der „Nur“-Eisen-Hydrogenase, auch als H-Cluster bezeichnet, besteht aus einer zweikernigen Einheit und einem konventionellen $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}^{\text{Cys}})_4]$ -Heterocuban.^[45] Diese beiden Untereinheiten sind über ein verbrückendes Cysteinat-Schwefelatom des Cubanclusters miteinander verknüpft. Der zweikernige Sub-Cluster besteht aus oktaedrisch koordinierten Eisenatomen, die Koordinationssphäre wird von einem Wassermolekül, einer Dithiolat-Brücke und fünf zweiatomigen Liganden gebildet. Diese wurden durch IR-Spektroskopie als CO und CN^\ominus identifiziert.^[46, 47] Einer der zweiatomigen Liganden und die beiden

Schwefelatom des Dithiolat-Liganden verbrücken die beiden Eisenatome. Dabei handelt es sich entweder um Di(thiomethyl)-amin oder um Propandithiol. Das Wassermolekül koordiniert am Eisenatom distal zum Cubancluster. Dieser Strukturtyp wird für *Desulfovibrio desulfuricans*^[48] und *Clostridium pasteurianum*^[49] diskutiert.

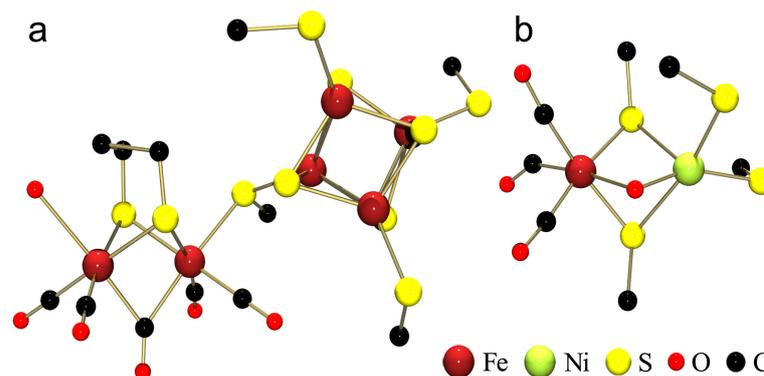


Abbildung 7: Die aktiven Zentren^[8] der

a) „Nur“-Eisen-Hydrogenase.

Diese Abbildung vereint die Resultate von zwei Röntgenstrukturanalysen,^[48, 49] PDB-Einträge: 1FEH, 1HFE.^[44]

b) inaktive Form der [Ni-Fe]-Hydrogenase;

PDB-Eintrag: 2FRV.

Beide Cluster sind tief in ihrer Protein-Matrix eingebettet. Der Substrattransport zu oder von den aktiven Zentren erfolgt über spezielle Kanäle. Der Elektronenaustausch wird über zahlreiche Eisen-Schwefel-Cluster vom Typ der Ferredoxine geregelt. Diese Eisen-Schwefel-Cluster sind so im Protein angeordnet, dass sie einen Elektronenpfad, entsprechend einer Leiterbahn, ergeben.

1.4.3 Nitrogenasen

Die Verfügbarkeit von Stickstoff in Form von metabolisierbaren Verbindungen ist für die Biosphäre von essentieller Bedeutung. Bereits die Mineralstofftheorie von Justus Freiherr von Liebig beschrieb, daß Stickstoffmangel das Pflanzenwachstum hemmt. Atmosphärischer Distickstoff ist aber aufgrund seiner Reaktionsträgheit für die meisten Lebewesen nicht als Quelle verfügbar. Während die technische Realisierung der Stickstoffreduktion zu Ammoniak, das Haber-Bosch-Verfahren, hohe Drücke (200 bar) und hohe Temperaturen (400-500 °C) erfordert, katalysieren die Nitrogenasen diese Reduktion unter physiologischen Bedingungen (0.8 atm, 25 °C). Die biologische Stickstoff-Fixierung ist in ihrer Bedeutung mit der Photosynthese vergleichbar. Die Nitrogenasen findet man ausschließlich bei prokaryotischen, diazotrophen Lebewesen, wie den freilebenden Bakterien vom Stamm *Azotobacter* oder den an Wurzelknöllchen von Leguminosen lebenden *Rhizobium*-Bakterien.

Die Nitrogenasen werden entsprechend ihrem Metallgehalt klassifiziert; neben den „konventionellen“ Eisen und Molybdän enthaltenden Nitrogenasen existieren auch eisen-vanadium- und nur eisenhaltige Nitrogenasen. Die Nitrogenasen bestehen immer aus zwei Komponenten. Bei den kleineren Fe-Proteinen, auch als Dinitrogenase-Reduktasen bezeichnet, handelt es sich immer um α_2 -Dimere aus zwei identischen Untereinheiten mit einer Molekülmasse von 60 - 70 kDa. Die zweite Komponente, als FeMo-Protein oder auch Dinitrogenase benannt, liegt als $\alpha_2\beta_2$ -Tetramer vor, während die alternativen FeV- und FeFe-Proteine $\alpha_2\beta_2\delta_2$ -Hexamere sind. Diese sehr großen Proteine haben eine Molekülmasse von 220 - 250 kDa. Für die Katalyse sind beide Proteine notwendig, sie arbeiten in einem konzertierten Prozeß. Von den drei Typen sind die molybdänhaltigen Enzyme die effektivsten, sie katalysieren die Reduktion gemäß **Gleichung 1–2**.



Bei dieser Gleichung handelt es sich um ein Standard-Modell unter optimalen Bedingungen. Die N_2 -Reduktion geht mit der Hydrolyse von 16 Äquivalenten Magnesium-Adenosintriphosphat und der Bildung von einem Äquivalent Diwasserstoff einher. Selbst bei einem N_2 -Partialdruck von 50 atm kann die Wasserstoffentwicklung nicht unterdrückt werden.^[50] Nitrogenasen zeigen bei völliger Abwesenheit des Substrats N_2 ausgeprägte Hydrogenase-Aktivität. Ferner katalysieren die Nitrogenasen die Reduktion einer Vielzahl weiterer Substrate mit NN-, NO-, NC-, CC-, CO-, und CS-Doppel- oder Dreifachbindung. Es ist ein langsames Enzym mit einer Turnover-Rate pro Elektron von $\sim 5 \text{ s}^{-1}$. Bislang wurde das eisen-molybdänhaltige System am intensivsten untersucht.^[51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]

Lange Zeit wurde indes angenommen, daß die Funktionalität der Nitrogenasen streng mit der Gegenwart von Molybdän gekoppelt ist. Diese Annahme erwies sich schließlich durch die Entdeckung der ersten vanadiumhaltigen^[58] und der ersten nur Eisen enthaltenden^[59] Nitrogenase in *Acetobacter vinelandii* als falsch. Die Expression der alternativen Nitrogenasen erfolgt, wenn bei Organismen ein Fehlen der für die Bildung des FeMo-Co-Faktors notwendigen Gene durch genetische Inaktivierung besteht. Das FeV-Protein konnte bei solchermaßen mutierten Arten von *Acetobacter chroococcum*^[60, 61] ebenfalls nachgewiesen werden, während bei Varianten von *Rhodobacter capsulatus*^[62, 63, 64] und *Rhodospirillum rubrum*^[65, 66] das FeFe-Protein gefunden wurde. Die Effektivität der resultierenden Nitrogenase sinkt in der Reihenfolge: Mo > V > Fe.^[67] Obwohl keine Röntgenstrukturen dieser Proteine vorliegen, konnte mit Hilfe von EXAFS und Mössbauer-Spektroskopie gezeigt werden, daß die alternativen Co-Faktoren isostrukturell mit dem FeMo-Co-Faktor sind. Dabei nimmt V oder Fe die Position des Mo ein.^[68, 69, 70, 71, 72, 73]

Das Fe-Protein beinhaltet einen $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2\oplus/1\oplus}$ -Heterocuban und zwei MgATP-Rezeptoren. Die beiden Untereinheiten des α_2 -Dimers binden in *Acetobacter vinelandii* jeweils durch α -97^{Cys} und α -132^{Cys} an den Fe-S-Cluster, so daß dieser eine Position im Protein einnimmt, die einer Brücke zwischen den beiden Untereinheiten entspricht. Das Protein fungiert als spezifischer Elektronendonator für das FeMo-Protein. Das $\alpha_2\beta_2$ -Tetramer des FeMo-Proteins kann in zwei katalytisch aktive $\alpha\beta$ -Untereinheiten gegliedert werden. Jede dieser Einheiten weist zwei ungewöhnliche Metalloschwefel-Cluster auf, den P-Cluster und den FeMo-Co-Faktor, auch M-Cluster genannt. Der P-Cluster fungiert als Elektronentransfer-Zentrum, während der M-Cluster der eigentliche Ort der Stickstoff-Fixierung ist.

Der P-Cluster besteht aus zwei $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Heterocuban-Fragmenten, die über ein gemeinsames μ_6 -Sulfid-Ion und zwei μ_2 -Cysteinat-Schwefelatome miteinander verknüpft sind. Neben den beiden Cysteinat-Brücken ist der P-Cluster über vier weitere terminal koordinierte Cysteinat-Schwefelatome mit dem Protein verbunden. Jeweils drei der insgesamt sechs Cystein-Liganden stammen aus einer α - bzw. β -Untereinheit. Dieser Zustand des Clusters kommt in der reduzierten „as-isolated“ Form des FeMo-Co-Faktors vor und wird als P^{N} bezeichnet. Durch eine chemische zwei-Elektronen-Oxidation durchläuft der P-Cluster eine Konstitutionsänderung und geht in den P^{OX} -Zustand über.^[90, 93] In dieser offenen Struktur liegt ein asymmetrisches μ_4 -Sulfid-Ion vor, bei der zwei Eisenatome um ca. 1.4 Å von ihrer ursprünglichen Position verschoben sind und mit einem Serin-Rest bzw. einem Amid-Stickstoffatom des Protein-gerüsts jeweils eine neue Bindung ausbilden. Die exakten Oxidationsstufen der Eisenatome in beiden P-Cluster-Zuständen sind bis heute nicht bekannt.^[74]

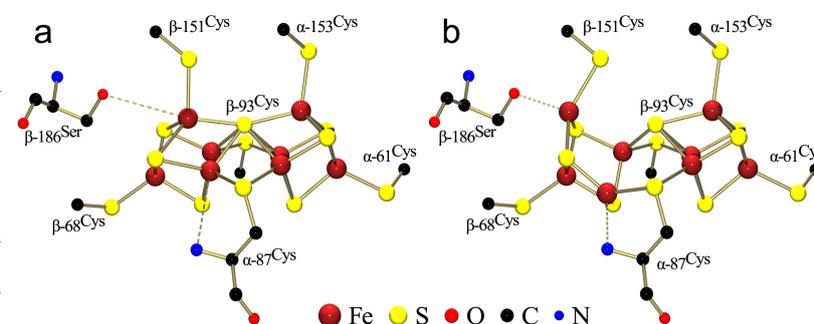


Abbildung 8: Der P-Cluster.^[*]
 a) reduzierte Form P^{N} .
 b) oxidierte Form P^{OX} ; PDB-Eintrag: 1QH8.^[44]

Der M-Cluster besteht aus einem $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ - und einem $[\text{Fe}_3\text{MoS}_3]$ -Heterocuban-Fragment. Die Fe_3 -Dreiecksflächen der beiden Untereinheiten sind annähernd coplanar zueinander orientiert und über drei μ_2 -Sulfid-Ionen miteinander verknüpft. Daraus ergibt sich ein trigonales Prisma aus sechs Eisenatomen. Die Anbindung an das Protein erfolgt nur durch Koordination eines Histidin-Liganden an das Molybdänatom und eines Cystein-Liganden an das gegenüberliegende Eisenatom. Die oktaedrische Koordinationssphäre des Molybdäns wird durch zwei Sauerstoffatome eines (R)-Homocitrat-Chelat-Liganden vervollständigt. Seit der ersten hochaufgelösten Röntgenstrukturanalyse im Jahr 1992^[75] wurde das trigonale Fe_6 -

Prisma in der Literatur diskutiert. Dieses Prisma ist nicht nur aufgrund seiner Einzigartigkeit in biologischen Systemen ungewöhnlich, sondern vielmehr durch den Umstand, daß koordinativ ungesättigte Eisenatome vorliegen. Seitdem wurden viele weitere Röntgenstrukturanalysen der beiden einzelnen Komponenten bzw. von Komplexen beider Proteine veröffentlicht (vgl. **Tabelle 1-1**), aber erst 2002 konnte gezeigt werden, daß das Zentrum des Prismas mit einem Atom besetzt ist, welches aber mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig identifiziert werden konnte.^[91] Theoretische Untersuchungen^[76, 77, 78, 79] belegten, das es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um ein Stickstoffatom handelt. Ferner zeigten ENDOR- und ESEEM-Experimente,^[80] daß das Stickstoff-Interstitial während der Katalyse nicht mit N₂ austauscht, was durch eine kürzlich veröffentlichte Dichte-Funktional-Studie gestützt wird.^[81] Das interstitielle Atom ist sechsfach mit einem durchschnittlichen Eisen-N-Abstand von $2.0 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ von den umgebenden Eisenatomen koordiniert. Der N-Fe-S-Winkel beträgt im Durchschnitt $102^\circ \pm 2^\circ$, dadurch resultiert eine verzerrt tetraedrische S₃N-Ligandensphäre und nicht, wie bis dato angenommen, eine koordinativ ungesättigte, defekt-tetraedrische Koordinationssphäre. Die Bestimmung der Oxidationszustände der Metallatome im FeMo-Co-Faktor zeigte sich problematisch.^[74] Die Oxidationsstufen Mo⁴⁺/6Fe²⁺/1Fe³⁺ sind im Einklang mit ⁵⁷Fe-ENDOR-Messungen,^[82] während die Formulierung Mo⁴⁺/4Fe²⁺/3Fe³⁺ besser mit den Mössbauer-Isomer-Verschiebungen^[83] korreliert. Allerdings konnte mit Hilfe von DFT-Berechnungen gezeigt werden, daß die letztere Möglichkeit günstiger für ein N³⁻-Interstitial wäre.^[76, 77]

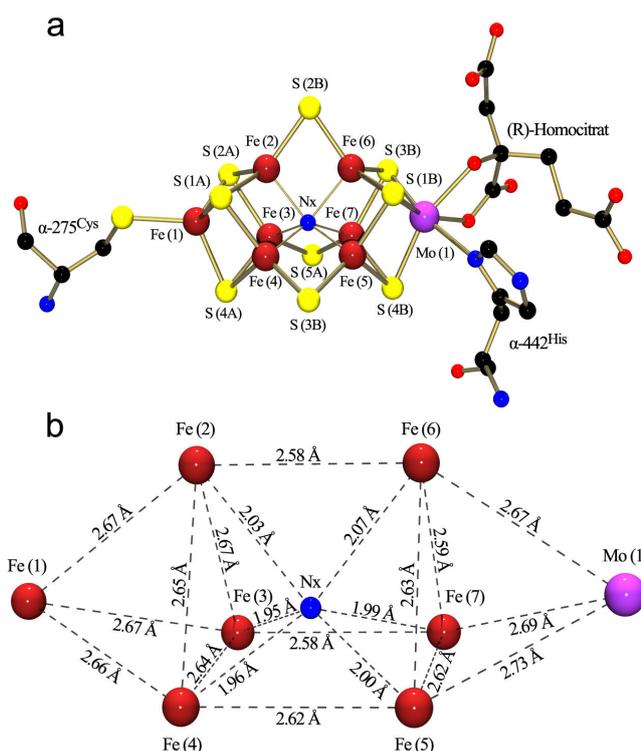


Abbildung 9: Der FeMo-Co-Faktor.

Abstände und Nummerierungsschema sind Literatur^[91] entnommen. PDB Eintrag: 1M1N.^[44]

Tabelle 1-1: Veröffentlichungen über die Komponenten der Nitrogenase.

Protein	Quelle	Auflösung
Fe-Protein	<i>Azotobacter vinelandii</i>	2.90 Å, ^[84] 2.20 Å, ^[85] 2.40 Å, ^[86] 2.15 Å ^[87]
	<i>Clostridium pasteurianum</i>	1.93 Å ^[85]
FeMo-Protein	<i>Azotobacter vinelandii</i>	2.70 Å, ^[88] 2.20 Å, ^[89] 2.00 Å, ^[90] 1.16 Å ^[91]
	<i>Clostridium pasteurianum</i>	3.00 Å ^[92]
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	1.60 Å ^[93]
Komplex	<i>Azotobacter vinelandii</i>	3.00 Å, ^[94] 2.20 Å ^[95]

Das Zusammenwirken beider Komponenten während der Substrat-Reduktion wird mit der Bildung eines Komplexes zwischen dem reduzierten, mit zwei ATP-Molekülen beladenen Fe-Protein und dem FeMo-Protein eingeleitet. Das Fe-Protein wurde zuvor durch Ferredoxine oder Flavodoxine *in vivo* oder durch Dithionit *in vitro* reduziert. Gekoppelt mit der ATP-Hydrolyse erfolgt der Ein-Elektron-Transfer zwischen den beiden Proteinen. Dabei empfängt der P-Cluster das Elektron vom $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster und leitet es an den FeMo-Co-Faktor weiter. Anschließend dissoziiert der Fe-FeMo-Protein-Komplex, das Fe-Protein wird erneut reduziert und das ADP wird durch ATP ausgetauscht. Dieser Zyklus wiederholt sich solange, bis die für die Reduktion eines Substrats benötigte Elektronenanzahl erreicht ist.

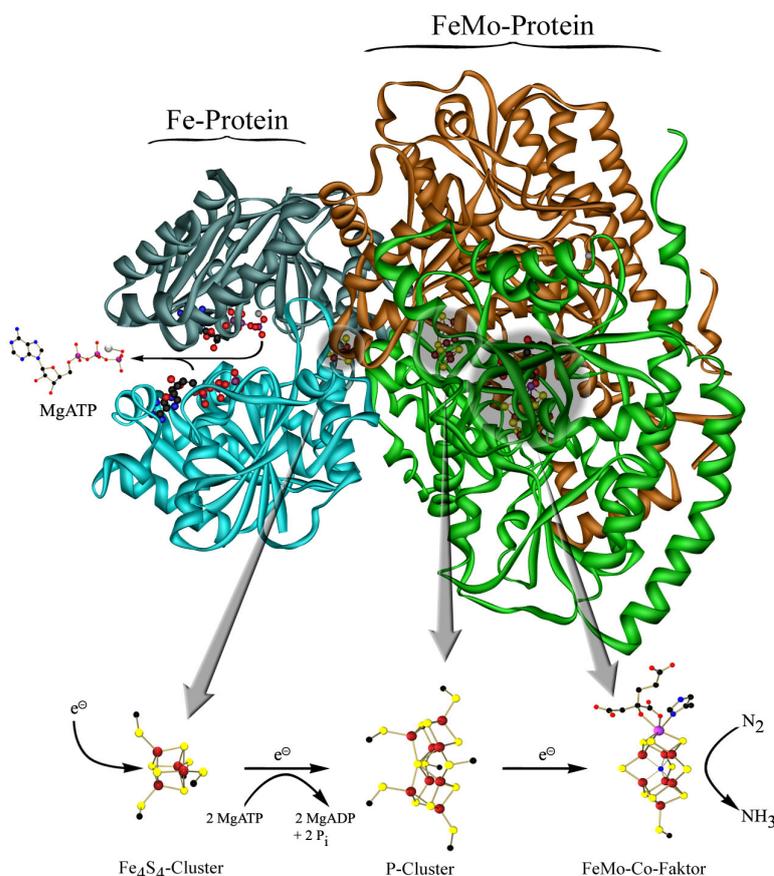


Abbildung 10: Komplex zwischen dem Fe-Protein und einer β -Untereinheit des FeMo-Proteins mit einer schematische Darstellung des Elektronenflusses während der Katalyse; PDB Eintrag: 1G21.^[44]

Die mechanistischen Abläufe bei der Anbindung von Substraten, Inhibitoren und N_2 an den FeMo-Co-Faktor sind nicht vollständig geklärt. Als mögliche Koordinationsstellen werden sowohl das Molybdänatom als auch die offenen Fe_4 -Flächen des Fe_6 -Prismas diskutiert.^[96] Damit Molybdän als Koordinationsstelle zur Verfügung steht, muß eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden, was durch Dissoziation eines Carboxylat-Sauerstoff-Atoms des (R)-Homocitrat-Liganden erreicht würde. Daß der (R)-Homocitrat-Ligand eine entscheidende Rolle spielt, zeigten u.a. Experimente mit Citrat-substituierten FeMo-Co-Faktoren,^[97, 98] welche abweichende Reaktivitäten gegenüber Substraten zeigten. Die längeren Seitenarme des Homocitrat-Liganden scheinen zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken mit den NH-Gruppen des Imidazol-Liganden besser geeignet. Darüber hinaus wurden theoretische Modelle für einen solchen Mechanismus^[99, 100] publiziert. Berücksichtigt man

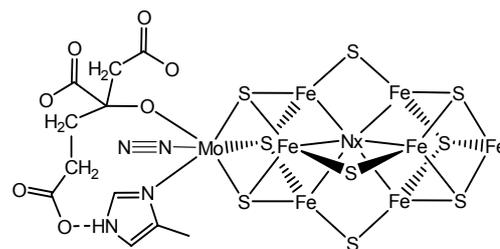


Abbildung 11: N_2 -Anbindung an das Mo-Atom des FeMo-Co-Faktors.

die Existenz der alternativen FeV- und FeFe-Proteine, so stützt deren wesentlich geringere katalytische Effizienz die Annahme, daß Molybdän für die Substratanbindung wesentlich ist. Andererseits könnten die Heterometallatome auch nur einen bislang unbekanntem sekundären Einfluß auf das alternativ als Koordinationsstelle diskutierte Fe₆-Prisma haben.

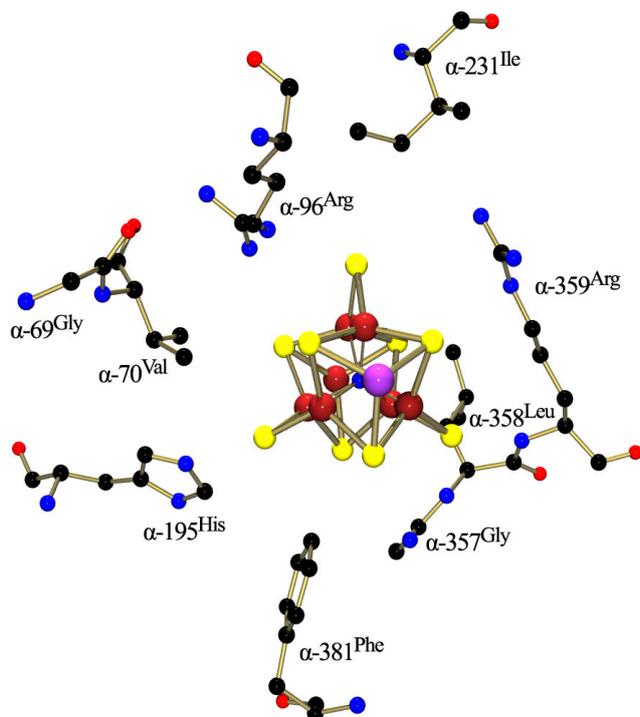


Abbildung 12:

Der FeMo-Co-Faktor mit unmittelbarer Proteinmatrix;
PDB-Eintrag: 1M1N.^[44]

ESR- und ENDOR-Studien identifizierten das Fe₆-Prisma als Koordinationsstelle für CO,^[101, 102] C₂H₂^[103, 104] und CS₂,^[105] wobei diese Substrate wahrscheinlich über das Kohlenstoffatom an ein oder mehrere Eisenatome bindet. Diese Studien klärten aber nicht, welche der geometrisch äquivalenten, nur durch die Proteinmatrix unterscheidbaren Eisenatome für die Substratanbindung in Frage kommen. FeMo-Proteine, welche mittels Aminosäure-Substitution veränderte Proteinumgebungen des Co-Faktors aufweisen, zeigten ein beeinflusstes Reaktionsverhalten gegenüber Acetylen.^[106, 107] Die Substitution von α -96^{Arg} durch Leucin, Glutamin, Alanin oder Histidin ergaben FeMo-Proteine, die

in der Lage sind, Acetylen und Cyanid^[108] ohne die sonst notwendigen Bedingungen eines gegenwärtigen Fe-Proteins oder MgATP zu reduzieren. Besonders aufschlußreich zeigten sich FeMo-Proteine, in denen α -70^{Val} durch Aminosäuren mit kleineren Seitenketten substituiert waren. Sie ermöglichten die katalytische Umsetzung größerer Alkine wie Propargylalkohol oder Propin,^[109] welche durch den Wild-Typ nicht reduziert werden. Bei diesen Umsetzungen kann ein Intermediat mittels Tieftemperatur abgefangen werden. Der normalerweise zu beobachtende Gesamtspin von $S = \frac{3}{2}$ der inaktiven Form des FeMo-Proteins wandelt sich dabei zu einem Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ um.^[110] Diese Ergebnisse identifizierten die Fe₄-Fläche, die in Wechselwirkung mit α -70^{Val} steht, als Bindungsstelle für diese Substrate. ENDOR-Studien^[111] des $S = \frac{1}{2}$ -Intermediats zeigten, das Allyl-Alkohol, ein Reduktionsprodukt des Propargylalkohols, an ein Eisenatom dieser Fe₄-Fläche koordiniert. Untersuchungen der pH-Abhängigkeit des $S = \frac{1}{2}$ -Intermediats ließ auf eine Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken dieses Zustandes durch α -195^{His} schließen.^[112] Schließlich konnten theoretische Modelle diese Beobachtungen unterstützen, wobei eine η^2 -Koordination des π -Liganden an ein Eisenatom in einem Modus, der einem Stadium zwischen *exo*- und *endo*-

Koordination entspricht, angenommen wird.^[113] Allerdings bleibt unklar, ob diese Ergebnisse auf N_2 anwendbar sind. Theoretische Untersuchungen des FeMo-Co-Faktors mit koordinativ ungesättigten Eisenatomen wurden vielfach publiziert.^[114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121] Notwendigerweise muß in solchen Untersuchungen nun das interstitielle Atom berücksichtigt werden. Als Konsequenz des neu entdeckten Atoms sind Situationen, in denen N_2 als verbrückender Ligand über eine Fe_4 -Fläche vorliegt, nicht mehr möglich, da diese in Konflikt mit dem Interstitialatom stehen. Als möglich wird die terminale Anbindung von Distickstoff an jedes der sechs Eisenatome in einem *exo*- oder *endo*-Koordinationsmodus diskutiert. Die *exo*-Koordination von N_2 erfolgt entlang der Verlängerung des Nx -Fe-Vektors, während die *endo*-Koordination durch die Anbindung von N_2 entlang der Verlängerung der (μ_3-S) -Fe-Bindung entsteht. Dabei muß das benachbarte (μ_2-S) -Atom wegklappen. Der erste Modus resultiert in einem annähernd trigonal-bipyramidal koordinierten Eisenatom, beim letzteren Modus liegt eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre des Eisenatoms vor. Desgleichen wird auch eine (η^2-N_2) -Fe-Anbindung als möglicher Koordinationsmodus diskutiert.^[76, 96] In kürzlich veröffentlichten theoretischen Studien^[81, 122] wird das Fe_6 -Prisma ebenfalls als wahrscheinlichere N_2 -Bindungsstelle diskutiert, während das Molybdän eine weiterhin unbekannte Rolle spielt. Der zusätzliche zentrale Ligand verleiht der Käfigstruktur nicht, wie allgemein angenommen, größere Starrheit, sondern erhöhte Flexibilität. Die Anbindung von N_2 an ein Eisenatom erfolgt bei gleichzeitigem Aufbrechen einer μ_2 -Sulfid-Brücke. Dieser Komplex kann in einen verbrückenden Zustand übergehen, in dem N_2 die Position der μ_2 -Sulfid-Brücke einnimmt. Wenn N_2 an das

zweite Eisenatom bindet, kann dabei die entsprechende Nx -Fe-Bindung brechen und es resultieren wieder ausschließlich tetraedrisch koordinierte Eisenatome.^[123] Ob das zentrale Atom nun ein Teil des katalytischen Kreislaufs ist oder ein einfacher struktureller Bestandteil, ist allerdings noch ungewiß.

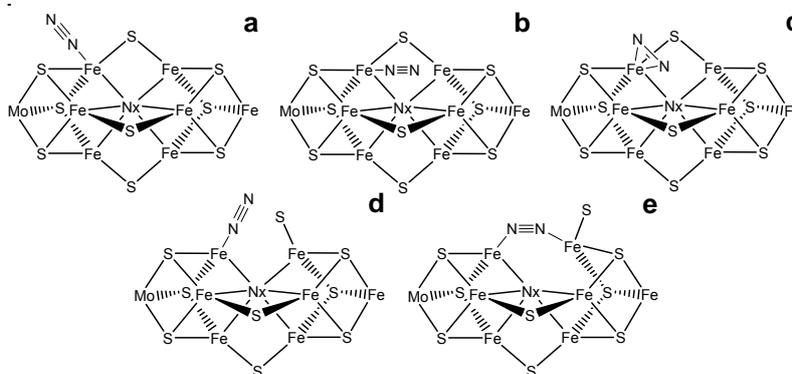
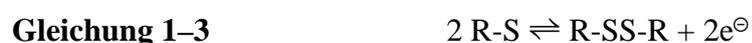


Abbildung 13: a) *Exo*-, b) *Endo*-, c) η^2 -Koordinationsmodus. d) Die N_2 -Anbindung mit synchronem (μ_2-S) -Bindungsbruch kann in den verbrückenden Zustand e) übergehen.

1.5 Modellkomplexe für Eisen-Schwefel-Proteine

Die Synthese und Charakterisierung von Modellkomplexen für die aktiven Zentren der Eisen-Schwefel-Proteine, aber auch anderer metallhaltiger Proteine stellt nach wie vor eine große Herausforderung an den präparativ arbeitenden Bioanorganiker dar. Die Notwendigkeit leitet sich von der Komplexität der natürlichen Vorbilder ab, physikalische und chemische Eigenschaften der Biomoleküle sind meistens schwer zu bestimmen. Mit Hilfe von Modellkomplexen können einerseits strukturelle Parameter der aktiven Zentren gefestigt, andererseits die Funktionsweisen simuliert werden. Seit den frühen 1970`er Jahren erbrachte die Untersuchung der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie eine außerordentliche Vielzahl von Modellkomplexen für Eisen-Schwefel-Proteine.

Entsprechend dem *HSAB*-Konzept sind die elektronenreichen Thiolate und deren Homologe weiche Liganden mit einer sehr hohen Affinität gegenüber Eisen. Schon die einfachsten Vertreter dieser Verbindungen, die monofunktionellen Thiolate, zeigen eine Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten. Sie fungieren als terminal einzähnige oder μ_2 - und μ_3 -verbrückende Liganden. Die difunktionellen Dithiolate haben ein noch viel größeres Spektrum von Koordinationsmöglichkeiten. Thiolate eignen sich hervorragend, um die in biologischen Systemen vertretenen Schwefel-Liganden zu simulieren. Gemäß **Gleichung 1–3** wirken sie als Reduktionsmittel gegenüber $\text{Fe}^{3\oplus}$, so daß häufig Verbindungen mit gemischten Oxidationsstufen erhalten werden.



Durch Modifikationen des organischen Restes können sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften des Liganden beeinflußt werden. Zusammengenommen handelt es sich bei dieser Chemie um ein sehr diffiziles System, bei dem alle beschriebenen Parameter zusammenspielen. Tendenziell liegen in Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Verbindungen immer $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder vor, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind. Aber auch das gemeinsame Auftreten von Ecken- und Kantenverknüpfung und sogar flächenverknüpfter $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder sind beschrieben worden. Mittels sterisch anspruchsvoller Liganden konnten auch Verbindungen synthetisiert werden, die die Koordinationszahl vier unterschreiten.

Der nun folgende Abschnitt beschreibt nur einen repräsentativen Querschnitt dessen, was auf dem Sektor der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie erreicht wurde. Einen umfassenden Überblick leisten entsprechende Übersichtartikel.^[124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132] Von Eisen-Schwefel-Clustern mit nichtbiologisch relevanter Ligandierung, wie Carbonyl und Ferrocenyl^[133] oder Eisen-Komplexen mit speziellen, polyfunktionellen Liganden wie z.B. den Häm-Modellverbindungen^[134] wurde abgesehen.

1.5.1 Synthetische Analoga für einfache Eisen-Schwefel-Proteine

Die Synthese und Charakterisierung synthetischer Analoga für die einfachen Eisen-Schwefel-Proteine (vgl. 1.4.1) ist umfassend gelungen.^[132] Die strukturellen und spektroskopischen Parameter der aktiven Zentren dieser Proteine in den biologisch relevanten Oxidationsstufen konnte mit Hilfe zahlreicher Modellkomplexe reproduziert werden. Dabei kamen sowohl mono- als auch difunktionelle Alkan- und Arenthiolat-Liganden zum Einsatz. Die beobachteten Redox Eigenschaften dieser Verbindungen zeigen eine starke Abhängigkeit vom koordinierten Liganden. Die Spinzustände der Modellkomplexe sind identisch mit denen der biologischen Vorbilder.

Die ersten Modellkomplexe für die aktiven Zentren der Rubredoxine^[135, 136] und [2Fe-2S]-Ferredoxine^[137, 138] wurden bereits 1975 bzw. 1973 mit Hilfe des *o*-Xylol- α - α' -dithiolat-Liganden synthetisiert. Die reduzierten einkernigen Spezies sind durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten Dithiolat bzw. vier Äquivalenten Thiolat mit FeCl₂ in Alkohol zugänglich. Durch anschließende, kontrollierte Oxidation wird die oxidierte Form dieser Verbindungen erreicht, welche aber häufig, aufgrund der reduzierenden Wirkung (vgl. **Gleichung 1–3**) des Thiolats nicht stabil sind. Der Komplex [Fe₂S₂(S₂-*o*-Xyl)₂]^{2⊖} wird durch Umsetzung von FeCl₃ mit zwei Äquivalenten Dithiolat in Gegenwart einer Sulfid-Quelle in Methanol synthetisiert, als alternativer Syntheseweg wird auch die Oxidation von [Fe(SR)₄]^{2⊖, 1⊖} mit elementarem Schwefel oder Ligandensubstitution von [Fe₂S₂X₄]^{2⊖}; (X = RS[⊖], Hal[⊖], RO[⊖]) beschrieben. Die reduzierten Formen dieser Verbindungsklasse sind instabil, da diese ebenso wie der wesentlich stabilere Cubancluster in der durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5 vorliegen und dementsprechend eine irreversible Transformation erfolgt. Das Trianion [Fe₂S₂(S₂-*o*-Xyl)₂]^{3⊖} konnte allerdings in Lösung via ESR- und Mössbauer-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[139, 140, 141] Nachfolgend konnten sowohl weitere rubredoxinartige Modellverbindungen mit Methyl-,^[142] Ethyl-,^[142, 143] und Hydroxyethylmercaptan,^[144] Thiophenol^[142, 145, 146] und ring-substituierten Thiophenolen^[147, 148, 149, 150, 151, 152] als auch weitere [2Fe-2S]-ferredoxinartige Verbindungen mit Thiophenol^[153] und ring-substituierten Thiophenolen^[138, 154, 155] strukturell charakterisiert werden. Neben dieser Fülle von Komplexen mit

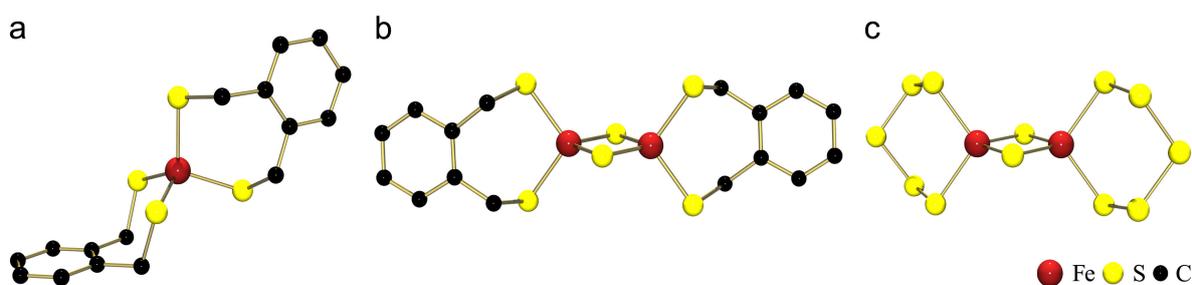


Abbildung 14: Strukturen der Anionen **a**) [Fe(S₂-*o*-Xyl)₂][⊖], **b**) [Fe₂S₂(S₂-*o*-Xyl)₂]^{2⊖} und **c**) [Fe₂S₂(S₅)₂]^{2⊖}.^[151]

[■] Die Protonen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

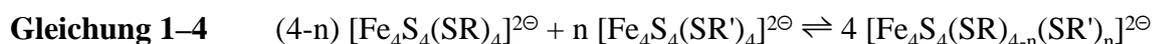
einer vollständigen Schwefel-Ligandensphäre sind auch Verbindungen mit den Homologen des Schwefels und Halogen-Derivate bekannt. Dazu zählen die einkernigen Phenolat-Derivate^[156] und die Komplexe $[\text{Fe}(\text{SePh})_4]^{2\ominus}$ ^[157] und $[\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_4]^{2\ominus}$ ^[158] sowie die zweikernigen Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2\text{Q}_2\text{X}_4]^{2\ominus}$ ($\text{Q} = \text{S}^{2\ominus}$ und $\text{X} = p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{O}^\ominus$ ^[159] oder Cl^\ominus ,^[160, 161] $\text{Q} = \text{Se}^{2\ominus}$ und $\text{X} = \text{PhS}^\ominus$ ^[162]). Außergewöhnlich sind die rein anorganischen Derivate $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}_5)_2]^{2\ominus}$ ^[161, 163] und $[\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}_5)_2]^{2\ominus}$ ^[164, 165] in denen anstelle der terminalen Chalkogenolat-Liganden zweizählige Polychalkogenid-Chelat-Liganden vorliegen.

Die synthetischen Cubancluster haben in der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie die größte Verbreitung. Erstmals wurde diese Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{Q}_4\text{Y}_4]^{z\ominus}$ 1972^[166, 167] durch Umsetzung von FeCl_3 mit drei Äquivalenten Toluol- α -thiolat, Natriumhydrogensulfid und Natriummethoxid in Methanol synthetisiert. Neben vielen weiteren beschriebenen Synthesewegen wird in dem wahrscheinlich einfachsten Reaktionssystem als Sulfidquelle elementarer Schwefel verwandt.^[168, 169] Dermaßen präparierte Cubancluster weisen die Ladungszahl $z = 2$ vor. Der zugehörige Oxidationszustand ist wohl am stabilsten und entspricht dem der oxidierten Form der $[\text{4Fe-4S}]$ -Ferredoxine und dem der reduzierten Form der HiPIPs (vgl. 1.4.1). Die durch Ein-Elektron-Reduktion zugänglichen Cubancluster sind isoelektronisch mit den reduzierten $[\text{4Fe-4S}]$ -Ferredoxinen. Sie sind sowohl elektrochemisch als auch durch Reduktionsmittel wie das Acenaphtyliden-Radikal zugänglich.^[170, 171, 172] Außerdem ist die direkte Synthese aus FeCl_2 , zwei Äquivalenten Thiolat und vier Äquivalenten Natriumhydrogensulfid in DMF beschrieben worden.^[173] Ein-Elektron-Oxidation erreicht den Oxidationszustand, welcher dem der oxidierten Form der HIPIPs entspricht. Allerdings konnte dieser nur im Falle des $[\text{Fe}_4\text{S}_4(2,4,6\text{-}^i\text{Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{S})_4]^\ominus$ strukturell charakterisiert werden.^[174, 175] Dagegen sind Sulfid-Thiolat-Derivate vom Typ $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{z\ominus}$ ($z = 2, 3$) vielfältig strukturell charakterisiert worden.^[†] In der allgemeinen Beschreibung $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Y}_4]^{z\ominus}$ kann der terminale Ligand Y auch Chlorid,^[160, 161, 176] Bromid,^[161, 177] Iodid,^[178, 179] Phosphan^[180] oder Selenolat^[181] sein. Cubancluster mit den höheren Homologen des Schwefels sind durch die Selenid^[170, 182, 183, 184, 185, 186] und Tellurid^[187, 188]-Derivate der Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{Q}_4(\text{SR})_4]^{z\ominus}$ sowie durch die Komplexe $[\text{Fe}_4\text{Se}_4(\text{SeR})_4]^{2\ominus}$ ^[181, 189] und $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{TePh})_4]^{3\ominus}$ ^[190, 191] ebenfalls bekannt.

Cubancluster mit verschieden ligandierten Eisenatomen erlangten durch ihren Modellcharakter für die Aconitase (vgl. 1.4.1) Bedeutung. Entsprechende Derivate der Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh}_2\text{X}_2)]^{2\ominus}$ ($\text{X} = \text{Cl}^\ominus$, $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{O}^\ominus$ ^[192, 228]) sind ebenso bekannt wie die elektroneutralen Cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPPH}_3)\text{I}_2]$,^[193] $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$,^[194] $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}=\text{CR}_2)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{I}^\ominus$,^[195, 196] $2,4,6\text{-}^i\text{Pr})_3\text{PhS}^\ominus$ ^[197, 231]) und die 3:1 funktionalisierten Komplexe vom Typ

[†] Es wurde bereits von über 70 unterschiedlichen Cubanclustern dieses Typs berichtet.^[132] Aufgrund dieser Vielzahl wurde auf eine detaillierte Aufzählung verzichtet. Dazu sei an die o.a. Übersichtsartikel verwiesen.

$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{PR}_3)_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Hal},^{[194]} \text{SPh}^\ominus^{[288]}$) und $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_3(\text{S}=\text{CR}_2)]$.^[195] Allerdings sind diese Verbindungen in ihrer Handhabung in Lösung z.T. problematisch, da diese gemäß **Gleichung 1–4** einem Ligandenaustausch unterliegen oder in polaren Medien disproportionieren.



Diese Probleme wurden durch Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{LS}_3\text{L}')^{z\ominus}]$ umgangen. Dabei ist LS_3 ein spezieller, maßgeschneiderter, tripodaler Ligand. Der erste Vertreter dieses Ligandtyps wird in **Abbildung 15** gezeigt.^[198, 199] Er umschließt den Cluster in einer Art Käfig, wobei der zentrale Ring den Boden und die Thiolatarme die Seitenwände darstellen. Die Thiolatarme werden durch die *p*-Tolythio-Substituenten auf dieselbe Seite gezwungen. Ausgehend von der Verbindung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{LS}_3)(\text{SEt})]^{2\ominus}$, in der das durch Ethanthiolat ligandierte Eisenatom prädestiniert für Substitutionsreaktionen ist,^[200] kann der Thio-Ligand durch Chlorid und Triflat substituiert werden. Schließlich kann durch Umsetzung mit *N*-Methylimidodiacetat dieses Eisenatom entfernt werden. Die Verbindung $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{3\ominus}$ wird als Modellkomplex für die $[3\text{Fe}-4\text{S}]$ -Ferredoxine^[201] diskutiert. Sowohl der Defektcuban als auch der Chlorid-substituierte Cubancluster sind wichtige Vorstufen für die Synthese von substituierten Cubanclustern der Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{LS}_3)\text{Y}]^{z\ominus}$ ($\text{Y} = \text{SR}^\ominus, \text{PhO}^\ominus, \text{CN}^\ominus, \text{PR}_3$) Heterocubanen der Zusammensetzung $[\text{MFe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{z\ominus}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{W}$) und verbrückten Doppelcubanclustern der Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{LS}_3)\text{-X-Fe}_4\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{z\ominus}$ ($\text{X} = \text{S}^{2\ominus}, \text{Se}^{2\ominus}, 1,3\text{-} \text{und } 1,4\text{-Dithiophenol}$).^[129]

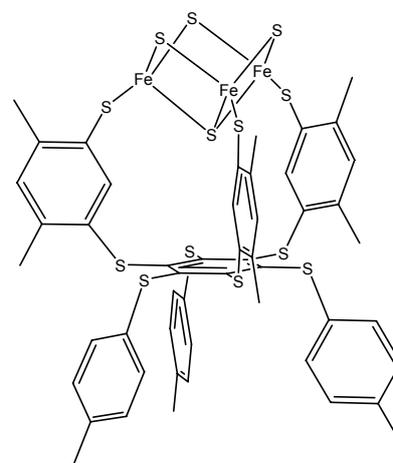


Abbildung 15:
Struktur des Defektcubans
 $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{3\ominus}$.

Der erste Defektcuban wurde zuvor mit Hilfe des difunktionellen Liganden 1,2-(Bismercaptopmethyl)-4,5-dimethylbenzol synthetisiert.^[202, 203] In diesem Eisen-Schwefel-Cluster der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-}o\text{-Dur})_3]^{2\ominus}$ werden die drei Eisenatome durch ein zentrales μ_3 -Sulfid-Ion verbrückt, jeweils ein Thiolatschwefelatom des Liganden fungiert als (μ_2 -S)-Brücke, während das andere terminal koordiniert.

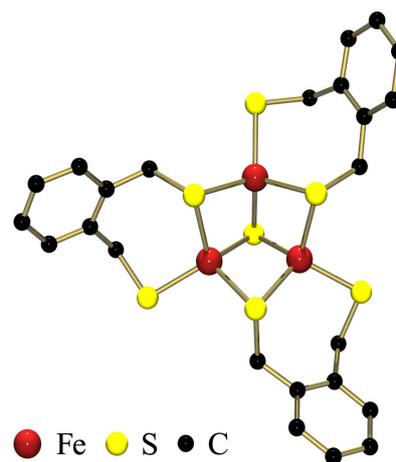


Abbildung 16:
Struktur des Defektcubans
 $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-}o\text{-Dur})_3]^{2\ominus}$.^[•]

• 4,5-Methyl-Substituenten und Protonen wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

1.5.2 Weitere Eisenkomplexe

Die Suche nach Modellverbindungen für die aktiven Zentren von Proteinen führte auch zu einer Vielzahl von weiteren hochinteressanten Verbindungen. Diese Ergebnisse trugen außerdem zum Verständnis der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie bei.

Eisenatome mit trigonaler Koordinationsumgebung können durch Liganden mit hohem sterischen Anspruch erreicht werden. Frühe Beispiele sind der einkernige Komplex $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2-2,4,6-{}^t\text{Bu})_3][\text{PPh}_4]^{[204]}$ und die zweikernigen Komplexe $[\text{Fe}_2(\text{QC}_6\text{H}_2-2,4,6-{}^t\text{Bu})_3]_4$ ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$, $\text{Q} = \text{O}$,^[205] S ;^[206] $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{Q} = \text{S}$ ^[207]). Ausgehend von der Neutralverbindung $[\text{Fe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4]$ sind solche Komplexe durch Umsetzung mit dem entsprechenden Chalkogenol zugänglich, das Amid wirkt dabei als Base, und als Nebenprodukt entsteht nur das flüchtige Bis(trimethylsilyl)amin. Intensive

Untersuchungen des Reaktionssystems $[\text{Fe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4] / \text{HSR}$ zeigten, daß die vier Amid-Liganden sukzessive substituiert werden. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 werden zuerst die verbrückenden Amid-Liganden, bei Einsatz von vier Äquivalenten Thiol werden alle vier Amid-Liganden in unpolaren Lösungsmitteln substituiert. Die Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_4]$ reagiert mit Phosphinoxid zu den einkernigen Neutralverbindungen $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_4-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{OPR}_3]$ ($\text{R} = \text{Et}$, ${}^n\text{Bu}$, Ph), in denen eine verzerrt trigonale FeS_2O -Koordinationsgeometrie vorliegt; das Eisenatom liegt etwas oberhalb der S_2O -Ebene. Nitrile (RCN , $\text{R} = \text{Me}$, Et , ${}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$, Bz) koordinieren unter Erhalt des zweikernigen $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Gerüsts, es resultiert eine verzerrt tetraedrische $[\text{S}_3\text{N}]$ -Koordinationskugel.^[208, 209] Der heteroleptische Komplex $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ kann durch Zugabe eines weiteren Chalkogenols zu Komplexen mit unterschiedlicher Ligandensphäre umgesetzt werden. Dies wurde in dem Komplex

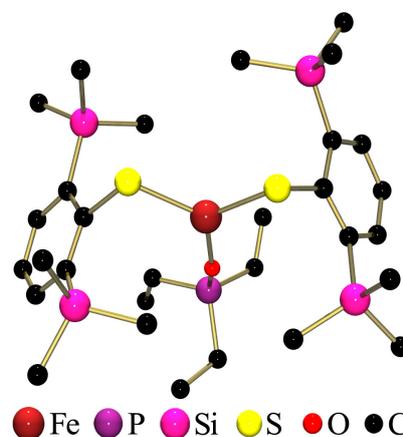


Abbildung 17:
Struktur des Neutralkomplexes $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_3-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{OPET}_3]$.

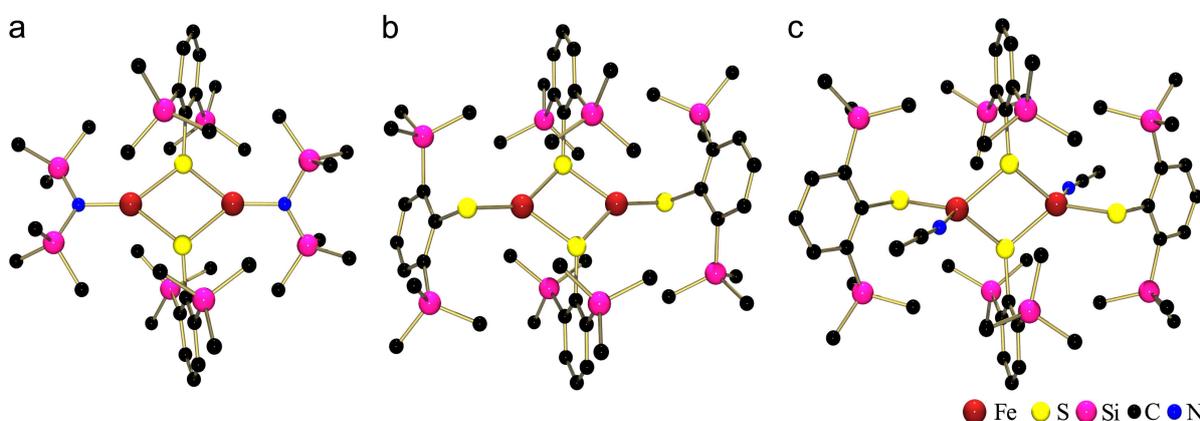


Abbildung 18: Eisenatome mit trigonaler Koordinationskugel in den Komplexen
a) $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ und b) $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_4]$.
c) verzerrt tetraedrische $[\text{S}_3\text{N}]$ -Koordinationskugel in dem Komplex $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3-2,6-(\text{SiMe}_3)_2)_4(\text{MeCN})_2]$.

$[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(SiMe}_3)_2)_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Ph}_3)_2(\text{THF})_2]$ erreicht. Dabei nimmt das Triphenylthiophenol die Position des Brücken-Liganden ein.^[209] Darüber hinaus sind analoge Komplexe mit den Homologen des Schwefels bekannt und durch die Umsetzung mit 2,4,6-Triphenylselenophenol^[210] oder Tritylalkohol^[209] zugänglich.

Der Einsatz von difunktionellen Thiolaten mit kleinem Bißwinkel hat zur Folge, daß Eisenatome mit ungewöhnlicher Koordinationsumgebung resultieren. In dem einkernigen Komplexanion $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2\ominus}$ ^[211] wird das Eisenatom von zwei Benzol-1,2-Dithiol-Liganden chelatisierend koordiniert, so daß eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsumgebung entsteht. In den zweikernigen Spezies sind solchermaßen koordinierte Untereinheiten jeweils über eine axiale Fe-S-Bindung verknüpft, hier liegt die ungewöhnliche Koordinationszahl 5 vor. Verbindungen dieser Art konnten mit Benzol-1,2-Dithiol,^[212] Toluol-3,4-Dithiol^[213, 214] und Ethandithiol^[215, 216, 217] charakterisiert werden.

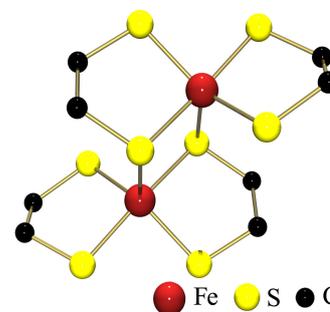


Abbildung 19:
Struktur des Anions
 $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_4]^{4\ominus}$.^[■]

Eine weitere zweikernige Gruppe sind Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2\ominus}$ ($\text{R} = \text{Me}$,^[218] Et ,^[219, 220] Cy ,^[221] $i\text{Pr}$ ^[222, 223]) bzw. $[\text{Fe}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]^{2\ominus}$.^[223] Von dem analog konfigurierten Derivat $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-Xyl})_3]^{2\ominus}$ ^[219, 220] existiert auch ein weiterer Strukturisomer.^[203] In letzterem liegt eine nicht chelatisierende Dithiolat-Brücke vor. Dabei koordiniert jeweils ein Schwefel an ein Eisenatom. Ein heteroleptisches Derivat stellt die Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-Xyl})_2(\text{SPh})_2]^{2\ominus}$ dar. Jeweils ein Schwefel des difunktionellen Liganden koordiniert μ_2 -verbrückend, während das zweite Schwefelatom und die Thiophenolat-Liganden terminal koordinieren.^[203] Die vorliegenden Komplexe mit zwei kantenverknüpften $[\text{Fe}(\text{SR})_4]$ -Tetraeder sind formal reine Thiolat-Derivate der $[2\text{Fe-2S}]$ -Ferredoxin-Modelle. Derzeit wird dem ^{tert}Butan-Derivat besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei zeigen intensive Untersuchungen, daß zwei Konformere derselben Verbindung vorliegen können. Es konnte sowohl eine konventionelle als auch eine inverse Form isoliert werden. In der konventionellen Form liegen spitze Fe-S-Fe-Winkel in der Brücke vor, während in der

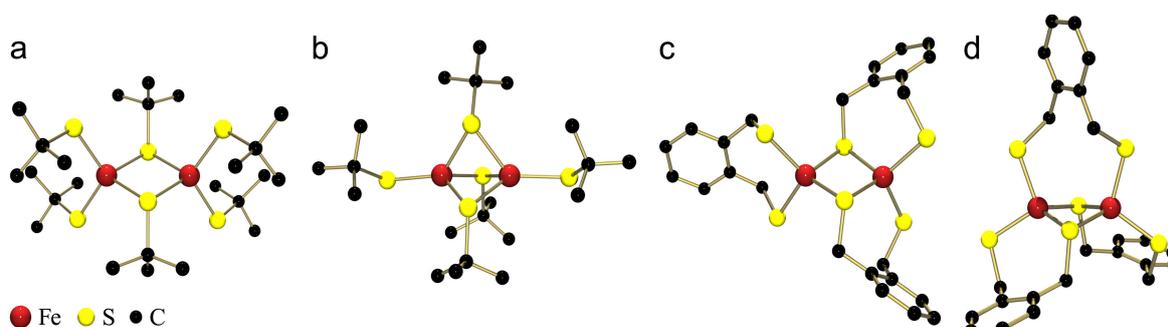


Abbildung 20: Strukturen der zweikernigen Komplexe **a)** $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Bu})_6]^{2\ominus}$ und **b)** $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Bu})_5]^\ominus$.
Strukturisomere **c)** und **d)** des Anions $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-Xyl})_3]^{2\ominus}$, **c)** ist analog zu **a)** konfiguriert.^[■]

zweiten diese Winkel stumpf sind.^[158] Dies resultiert aus unterschiedlich hybridisierten Brückenkopf-Schwefel-Atomen. Die Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{Q}'\text{Bu})_5]^\ominus$ ($\text{Q} = \text{S}$,^[222] Se ^[158]) sind die bislang einzig bekannten Beispiele, in denen zwei $[\text{Fe}(\text{QR})_4]$ -Tetraeder flächenverknüpft vorliegen. Die tetraedrische Koordinationssphäre wird durch drei Brückenchalcogenolat-Funktionen und einem terminalen Liganden gebildet.

Neben den unter 1.5.1 beschriebenen Defektcubanen wurden auch lineare und zyklische dreikernige Verbindungen beschrieben. Letztere Gruppe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{SR})_3\text{X}_6]^{3\ominus}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, 2,6-Me₂-C₆H₃, Cl[⊖], Br[⊖])^[219, 224] weisen eckenverknüpfte $[\text{FeS}_2\text{X}_2]$ -Tetraeder auf, welche in einem $[\text{Fe}_3(\mu_2\text{-SR})_3]$ -Sechsring angeordnet sind. Ausgehend von den unter 1.5.1 beschriebenen zweikernigen Ferredoxin-Modellen lassen sich die linearen dreikernigen Verbindung $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3\ominus}$ ($\text{R} = \text{Et}$, Ph)^[225] formal durch Einschub einer weiteren $[\text{FeS}_2]$ -Einheit herleiten.

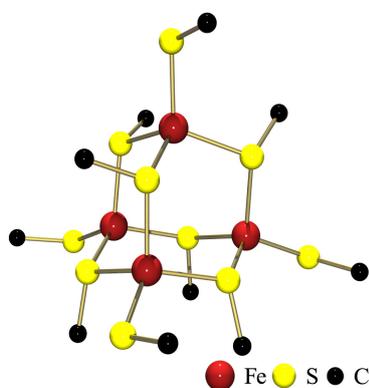


Abbildung 21:

Struktur des Adamantanclusters
 $[\text{Fe}_4(\text{SR})_{10}]^{2\ominus}$.^[*]

Eine reine Thiolatumgebung findet sich in den Adamantan-Komplexen. In diesen Verbindungen sind tetraedrisch koordinierte $[\text{Fe}(\text{SR})_4]$ -Einheiten ausschließlich eckenverknüpft. Jedes zweiwertige Eisenatom wird von einem terminalen und drei verbrückenden Thiolatschwefelatomen koordiniert. Die Struktur des $[\text{Fe}_4\text{S}_6]$ -Gerüsts ähnelt der Kohlenwasserstoffverbindung Adamantan.^[†] Die Komplexe mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_4\text{X}_6\text{Y}_4]^{2\ominus}$, wobei X die Thiolatbrückenposition und Y die Position der terminalen Liganden einnimmt, sind als reine Thiolat-Derivate ($\text{X} = \text{Y} = \text{PhS}^\ominus$ ^[226, 227] oder EtS^\ominus ^[219]) und als gemischte Thiolat-Halogenid-Derivate ($\text{X} = \text{PhS}^\ominus$, $\text{Y} = \text{Cl}^\ominus$ ^[228] oder $\text{X} = \text{BzS}^\ominus$, $\text{Y} = \text{Br}^\ominus$ ^[224]) bekannt. Die Synthese ist vergleichbar mit derjenigen der rubredoxinartigen Verbindungen. Das Produkt wird über das eingesetzte stöchiometrische Verhältnis gesteuert; im Falle der Adamantancluster liegt es bei 3.5 Thiolat / FeCl_3 , bei den einkernigen Verbindungen liegt das Thiolat / FeCl_3 Verhältnis bei ≥ 5 . Durch Oxidation mit elementarem Schwefel erhält man wieder den $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2\ominus}$ -Heterocuban,^[229] Umsetzung mit NaSH resultiert im reduzierten Cubancluster.^[173]

Als treffende Bezeichnung wurde der Name „Basket“-Cluster für die sechskernigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{X}_2\text{Y}_4]$ eingeführt. Über zwei Flächen eines zentralen Fe_4 -Tetraeders liegen zwei weitere Eisenatome, die von vier μ_3 - und jeweils einem μ_4 - und μ_2 -Sulfid-Ion koordiniert werden. Das $[\text{Fe}_6\text{S}_6]$ -Gerüst hat die Form eines

* Die Darstellung der Liganden beschränkt sich zur besseren Übersicht auf die koordinierenden Atome und die α -Kohlenstoffatome ohne Protonen.

† Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan, C₁₀H₁₆.

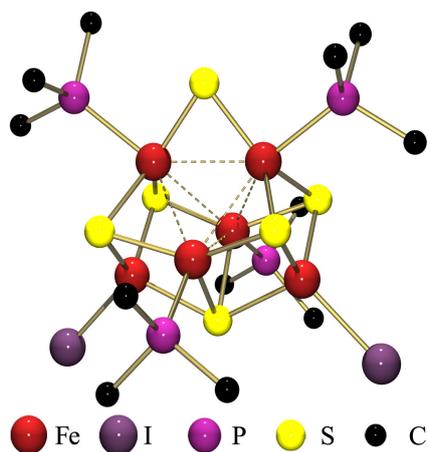


Abbildung 22: Struktur des Basket-Clusters $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{PR})_4\text{I}_2]$, der zentrale Fe_4 -Tetraeder ist durch gestrichelte Linien hervorgehoben.^[*]

^[238, 241]

In dieser Struktur liegen zwei $[\text{Fe}_3\text{S}_3]$ -Sechsringe in Sesselkonformation vor, die um 60° zueinander verdreht sind. Die tetraedrische Koordinationsumgebung der Eisenatome bildet sich aus zwei Sulfid-Ionen des eigenen und einem Sulfid-Ion des benachbarten Ringes sowie dem terminalen Ligand X. Der Prisman-Komplex weist eine strukturelle Verwandtschaft mit den Verbindungen $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{z\ominus}$ ($z = 3$,^[242] 4 ^[243]) und $[\text{Fe}_8\text{S}_6(\text{PCy}_3)_4\text{Cl}_4]$ ^[180] auf. In diesen Komplexen liegt ein Fe_8 -Würfel vor, auf dessen Flächen sechs μ_4 -Sulfid-Ionen koordinieren. Es resultiert ein S_6 -Oktaeder und ein Fe_8 -Würfel, welche ineinandergeschoben sind. Auch die umgekehrte Situation ist in den Verbindungen $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PR}_3)_4]^{z\ominus}$ ($z = 0-4$)^[244, 245, 246, 247, 248] realisiert. Die tetraedrische Koordinationsumgebung der Fe-Atome wird durch die terminalen Liganden vervollständigt. Theoretisch kann der Fe_8 -Würfel durch Entfernen von zwei Eisenatomen, die sich entlang der Raumdiagonalen gegenüberliegen, in den Prisman-Komplex überführt werden.

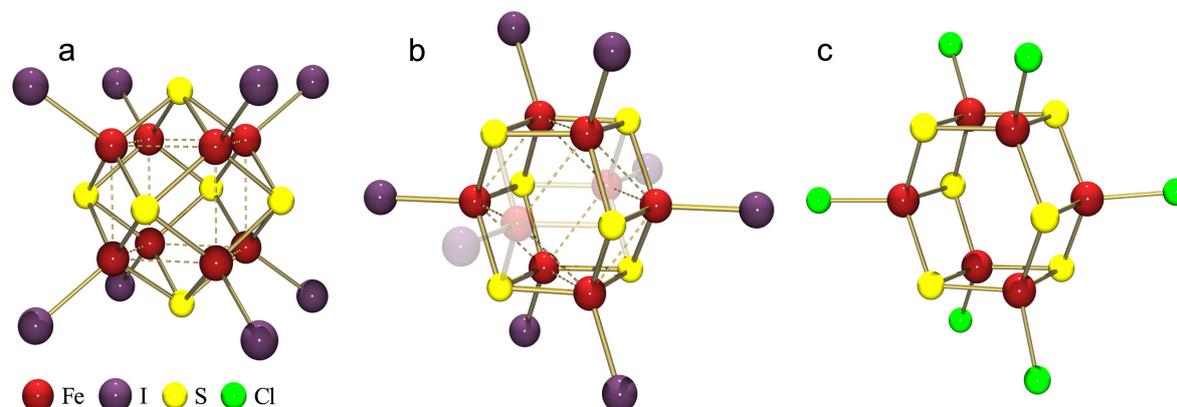


Abbildung 23: Strukturen des a) $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{z\ominus}$ -Anions und des Prismanclusters c) $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{Cl}_6]^{z\ominus}$.

Zur Illustration der strukturellen Verwandtschaft zwischen a) und c) sind in b) zwei $[\text{FeI}]$ -Einheiten entlang der Raumdiagonalen heller dargestellt.

[†] Die Bezeichnung „Prisman“ suggeriert, dass in diesen Verbindungen ein Fe_6 -Prisma vorliegt. Dieser Metall-Polyeder ist in der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie bislang unbekannt.

Der Würfel ist direkt durch die Methode der „reduktiven Entschwefelung“ zugänglich, bei der der $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2\ominus}$ -Heterocuban mit $\text{FeI}_2 / [\text{R}_4\text{N}]\text{I} / \text{PR}_3$ umgesetzt wird. Das Phosphan wird in seiner Funktion als Reduktionsmittel und Sulfidfänger zum Phosphansulfid oxidiert.

1.5.3 Synthetische Analoga für die aktiven Zentren der Nitrogenase

Die Syntheseeziele mit Fokus auf die aktiven Zentren der Nitrogenase sind bislang nicht mit der Vollständigkeit erreicht worden, wie es für die einfachen Eisen-Schwefel-Proteine gelungen ist.^[131] Charakteristisch für die Strukturprinzipien, welche dem P-Cluster und dem FeMo-Co-Faktor zugrunde liegen, sind die speziellen Sulfid-Verbrückungsmodi der beiden verknüpften Heterocuban-Fragmente. Im Fall des FeMo-Co-Faktors liegt zusätzlich ein Molybdän-Heterometall vor. Letztere Situation wurde in den durch zwei $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Fragmente überkappten Prisman-Komplexen realisiert. Diese rhombisch-dodekaedrischen Cluster konnten durch Umsetzung von $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{X}_6]^{z\ominus}$ (vgl. 1.5.2) mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ im Überschuß erreicht werden, sie haben allerdings keine strukturellen Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Nitrogenase.^[249, 250, 251, 252, 253]

Erste Beispiele für Schwefel-verbrückte, heterometallische Doppelcubancluster^[124] sind aus dem Reaktionssystem $[\text{MoS}_4]^{2\ominus} / \text{FeCl}_3 / \text{NaSR}$ zugänglich.^[†] Zwei $[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{SR})_3]$ -Einheiten sind über verzerrt oktaedrisch koordinierte Molybdänatome verknüpft, wobei sowohl Bis(thiolato)sulfido-,^[254, 255] Tris(thiolato)-,^[255, 256, 257, 258, 259] Tris(methoxy)-^[257, 260] als auch $[\text{Fe}(\text{SR})_6]$ -verbrückte^[261, 262] Derivate röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden.

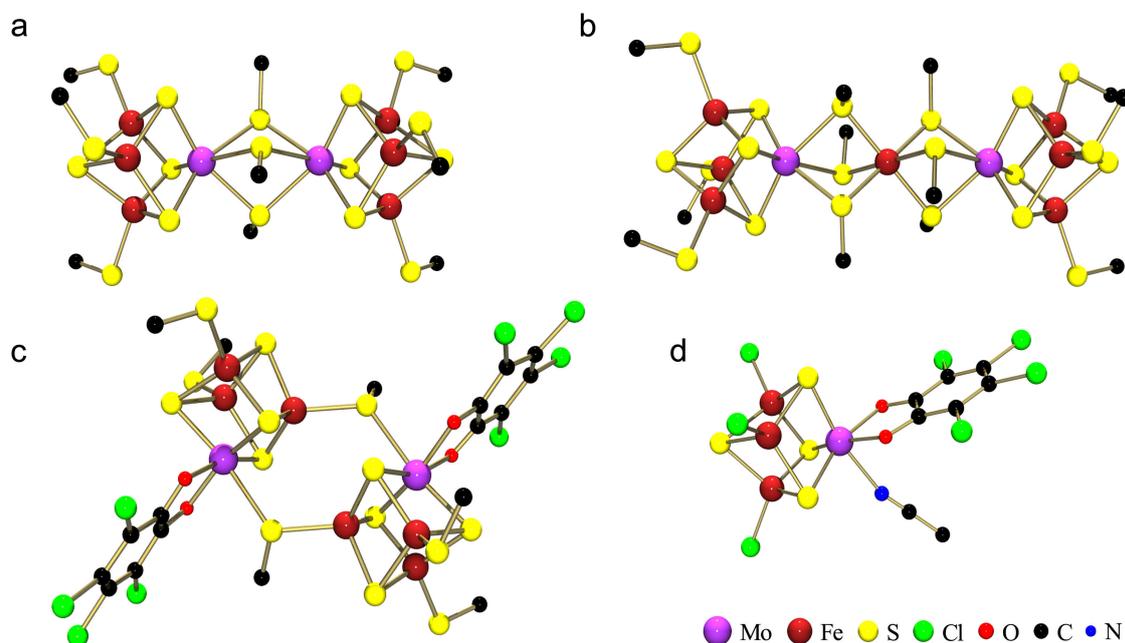


Abbildung 24: a) Der Tris(thiolato)-verbrückte Doppelcuban $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3\ominus}$.
 b) Der $[\text{Fe}(\text{SR})_6]$ -verbrückte Doppelcuban $[\text{Mo}_2\text{Fe}_7(\text{SR})_{12}]^{3\ominus}$ ist Edukt für c).
 c) Der Doppelcuban $[(\text{Cl}_4\text{Cat})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_6]^{4\ominus}$.
 d) Der Heterocuban $[(\text{Cl}_4\text{Cat})(\text{MeCN})\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3]^{2\ominus, \dagger}$ ist Edukt für a) in **Abbildung 25**.

[†] Analoge Wolfram-Verbindungen sind mit $[\text{WS}_4]^{2\ominus}$ ebenfalls zugänglich und charakterisiert worden.

Letztere Verbindung reagiert mit Catechol / Et₃N zu einem einfachen Heterocuban, wobei das Molybdänatom an eine *exo*-[Fe(Cat)₃]^{3⊖}-Gruppe bindet.^[263] Durch Einsatz von 3,6-substituierten Catechol-Derivaten^[264, 265, 266] oder Tetrachlorcatechol^[267] wird die *exo*-Gruppe unterdrückt und es resultiert ein Thiolat-verknüpfter Doppelcubancluster mit zwei [Mo-(μ₂-SR)-Fe]-Brücken. Dieser Cluster unterliegt reversibel der Solvolyse und reagiert in DMF, DMSO oder MeCN zu dem entsprechenden Heterocuban [(Cat)(Solv)MoFe₃S₄(SR)₃]^{2⊖}, in dem zusätzlich ein Solvensmolekül an das Molybdänatom koordiniert. Dieses kann durch stärker koordinierende Liganden, wie Azid Cyanid, Hydrazin, Phenolat und Thiolat verdrängt werden.^[266, 267, 268]

Der durch Carbonsäurechloride zu [(Cl₄Cat)(Solv)MoFe₃S₄Cl₃]^{2⊖} derivatisierte Heterocuban ist ein vielseitiger Synthesebaustein. Der Catechol-Ligand ist durch Dicarbonsäuren wie Oxal-, Malon-, oder N-Metylimidodiameisensäure^[269] substituierbar. Reduktion mit PEt₃ resultiert in einem über zwei μ₄-Schwefelatome verknüpften Doppelcubancluster [(Cl₄Cat)₂(PEt₃)₂Mo₂Fe₆S₈(PEt₃)₄].^[248, 270, 271] Zwei [MoFe₃S₄]-Einheiten sind durch einen planaren [Fe₂-(μ₄-S)₂]-Rhombus miteinander verknüpft, dabei stammt jedes Sulfid aus jeweils einer Untereinheit. Durch Umsetzung dieses Doppelcubanclusters mit [Et₄N]SH / K(C₁₄H₁₀) konnte die 16-kernige Verbindung [(Cl₄Cat)₂(PEt₃)Mo₂Fe₆S₉]₂K₃]^{5⊖}^[272] synthetisiert werden, in welcher zwei, über zwei [Fe-(μ₂-S)-Fe]-Brücken verknüpfte, [Mo₂Fe₆S₉]-Fragmente vorliegen. Jedes Fragment wiederum besteht aus zwei [(Cl₄Cat)(PEt₃)MoFe₃S₃]-Subeinheiten, die entsprechend der Topologie des P^N-Clusters über ein (μ₆-S)- und zwei (μ₂-S)-Atome miteinander verknüpft sind. Die Gesamtstruktur ist fünffach negativ geladen, da zusätzlich drei Kaliumkationen zwischen den beiden Fragmenten eingelagert sind. Zwei dieser [Mo₂Fe₆S₉]-Einheiten finden sich auch in dem 26-kernigen Cluster [(Cl₄Cat)₆Mo₆Fe₂₀S₃₀(PEt₃)₆]^{8⊖}^[273] wieder, welcher durch die analoge Umsetzung in Abwesenheit des Reduktionsmittel dargestellt wurde. In dieser komplizierten Struktur sind beide [Mo₂Fe₆S₉]-Einheiten über ein drittes [Mo₂Fe₈S₁₂]-Fragment verbunden. Dieses dritte Fragment besteht aus zwei [MoFe₃S₄]-Heterocubanen, die über zwei weitere Eisenatome via (μ₅-S)-Ionen miteinander verbunden sind, so daß ein innerer [Fe₂S₂]-Rhombus entsteht. Die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre beider Eisenatome wird durch vier (μ₃-S)-Atome vervollständigt. Diese gewährleisten neben zwei weiteren (μ₃-S)-Atomen die Anbindung an die beiden [Mo₂Fe₆S₉]-Einheiten. Sowohl in dem 16-kernigen als auch in dem 26-kernigen Cluster liegen Fragmente mit der Topologie des P^N-Clusters, allerdings im Verbund eines großen Gesamtclusters, vor. Andere Synthesestrategien gehen von [(Tp)MoS(S₄)] anstelle von [MoS₄]^{2⊖} aus. In diesem Precursor wird Mo^{4⊕} von einem tripodalen Pyrazolyhydroborat-Liganden, einem Tetrasulfid-Ring und einem Sulfid präkoordiniert.^[274] Die Zwischenstufen zu einem singulären P^N-Cluster-Modell sind analog und durchlaufen den Heterocuban [(Tp)MoFe₃S₄X₃]^{⊖/⊕} (X = Cl[⊖],^[275] PEt₃^[276])

und den rhombus-verknüpften Doppelcubancluster $[(\text{Tp})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_4]$.^[277] Die Umsetzung mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{SH}$ resultiert in dem P^{N} -Cluster-Modell, $[(\text{Tp})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SH})_2]^{3\ominus}$. Der Einsatz von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{SeH}$ führte zu einem Cluster, in dem zwei dieser Spezies Selenid-verknüpft sind. Innerhalb eines Fragments liegt eine gemischte Chalkogenid-Ligandensphäre vor, ein ($\mu_6\text{-S}$)-Atom und zwei ($\mu_2\text{-Se}$)-Atome verknüpfen zwei $[(\text{Tp})\text{MoFe}_3\text{S}_3]$ -Fragmente.^[276, 277]

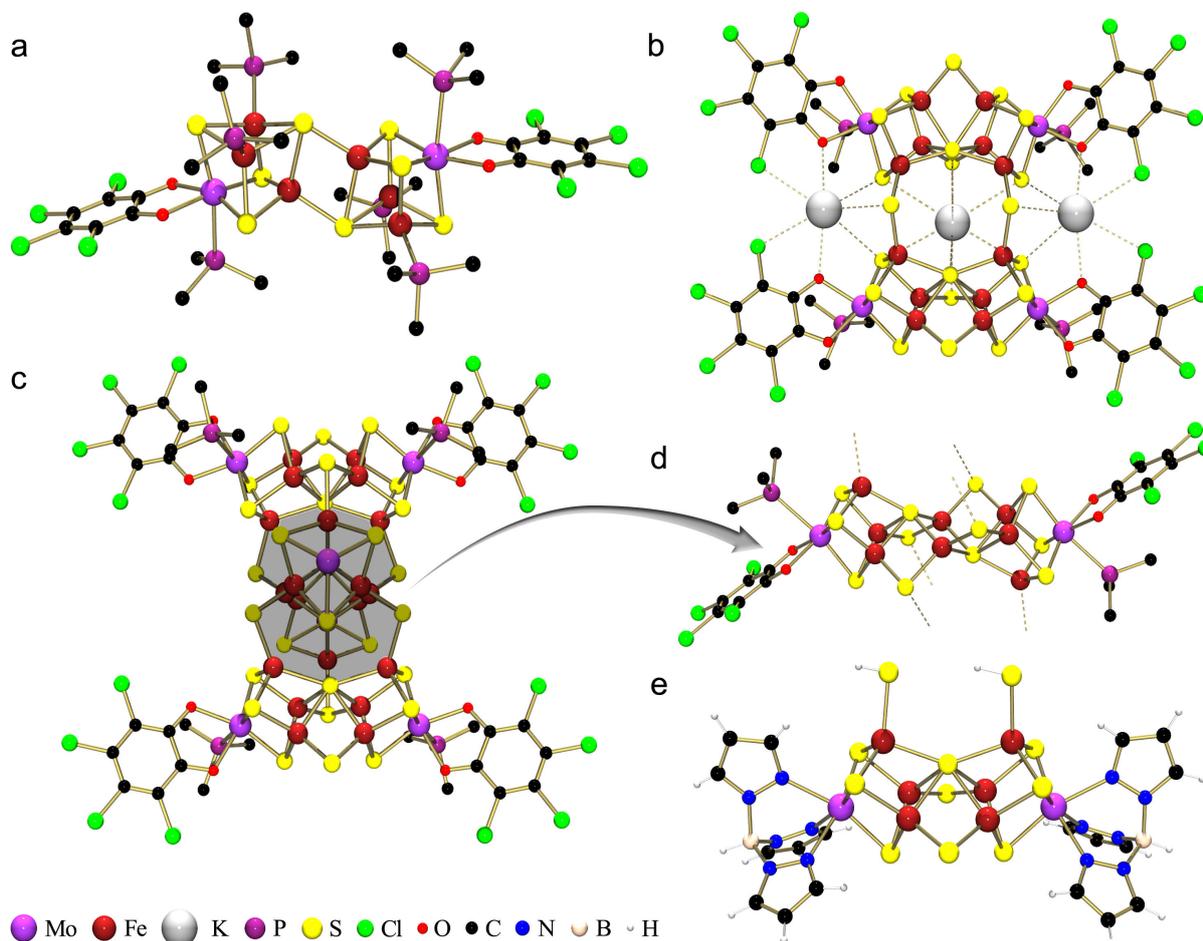


Abbildung 25: a) Der Doppelcubancluster $[(\text{Cl}_4\text{Cat})_2(\text{PEt}_3)_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_4]$ ist Edukt für b) und c). b) Die Komplexe $[(\text{Cl}_4\text{Cat})_2(\text{PEt}_3)\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9]\text{K}_3^{5\ominus}$ und c) $[(\text{Cl}_4\text{Cat})_6\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}(\text{PEt}_3)_6]^{8\ominus}$. Zwei zum P^{N} -Cluster analoge Fragmente sind in b) über drei K^{\oplus} und in c) über das dunkel hervorgehobene $[\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}]$ -Fragment d) verknüpft. Die Brücken sind durch gestrichelte Linien dargestellt.^[1*] e) Das Komplexanion $[(\text{Tp})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SH})_2]^{3\ominus}$.

Vanadium enthaltende, polynukleare Heterometall-Eisen-Cluster finden ebenfalls aufgrund des alternativen FeV-Co-Faktors große Beachtung. Die hier auftretenden Schlüssel-Verbindungen sind allesamt analog aufgebaut, werden aber durch andere Synthesewege erreicht. Ausgehend von $[\text{VS}_4]^{3\ominus}$ ist der Heterocuban $[(\text{Solv})_3\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3]^\ominus$ über die Zwischenstufe $[\text{VFe}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]^{3\ominus}$ präparativ zugänglich.^[278, 279] In dieser linearen Verbindung koordinieren zwei FeCl_2 an die zentrale $[\text{VS}_4]$ -Einheit. Dieser Cluster wird durch weitere Zugabe von FeCl_2 zu dem Heterocuban reduziert. Die drei koordinierenden Solvensmoleküle sind leicht durch DMPE, BPy,^[280] Tp^[281] oder Meida^[282] zu ersetzen, während Thiolate ausschließlich die Chlorid-Liganden der Eisenatome substituieren. $[(\text{Tp})\text{VFe}_3\text{S}_4(\text{PEt}_3)_3]^\ominus$ kann durch

Cobaltocen zu dem rhombus-verknüpften Doppelcubancluster reduziert werden,^[283] welcher schließlich durch Umsatz mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{SH}$ das vanadiumhaltige P^{N} -Cluster-Modell ergibt.^[277, 284]

Die direkte Synthese eines P^{N} -Cluster-Modells gelang kürzlich mit dem Reaktionssystem $8 [\text{Fe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4] / 3 [(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}] / 12 [2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SH}] / 7/8 \text{S}_8$. Zwei $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ -Fragmente sind über ein gemeinsames ($\mu_6\text{-S}$)-Atom und zwei verbrückende Amid-Liganden miteinander verknüpft. Die terminale Ligandierung der Eisenatome erfolgt durch zwei Amid-Stickstoff- und zwei Thioharnstoff-Schwefelatome. Der Komplex ist in Lösung nicht stabil.^[285]

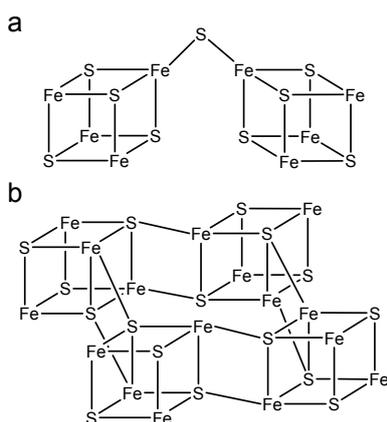


Abbildung 26:

a) Sulfid-verknüpfter Doppelcuban.

b) rhombus-verknüpfter Tetracuban.

Darüber hinaus können diese einfachen Heterocubane ebenfalls durch Reduktion zu Tetracubanclustern aggregieren.^[288] Vier $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^0$ -Einheiten sind in einer zyklischen Struktur angeordnet und über $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Rhomben miteinander verknüpft. Solche Doppel- und Tetracubancluster sind auch über den direkten Syntheseweg durch $[\text{Fe}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2] / \text{NaSPh} / \text{Bz-S}_3\text{-Bz} / \text{PR}_3$ zugänglich.^[180]

Der Komplex $[(\text{PEt}_3)\text{MFe}_4\text{S}_6(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) ist direkt über das Reaktionssystem $[\text{MCl}_3(\text{THF})_3] / [\text{FeCl}_2(\text{PEt}_3)_2] / [(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}]$ zugänglich. In dieser Struktur überkappt ein Heterometallatom via drei ($\mu_2\text{-S}$)-Brücken ein $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ -Heterocuban-Fragment. Das Chlorid koordiniert terminal an das axiale Eisenatom, welches gegenüber dem trigonal-pyramidal koordinierten Heterometallatom liegt. Die äquatorialen Eisenatome werden terminal von den Phosphan-Liganden koordiniert.^[289] Das Chlorid kann ohne strukturelle Änderungen durch Thiophenolat substituiert werden.^[290]

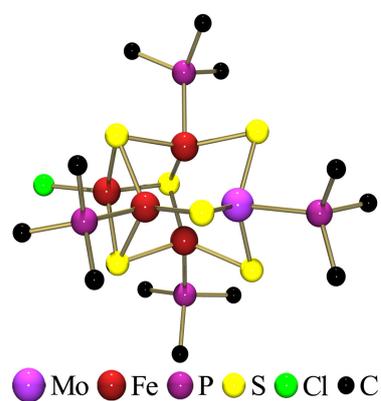


Abbildung 27:
Struktur der Verbindung
 $[(\text{PEt}_3)\text{MoFe}_4\text{S}_6(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}]$.^[*]

Strukturelle Analoga der Co-Faktoren sind bislang in ihrer gesamten Komplexität nicht erreicht worden. Die oben beschriebenen Heterocubane bzw. fünfkernigen Verbindungen

werden als wichtige Strukturmodelle für die entsprechenden Co-Faktoren diskutiert. Allerdings beschreiben diese Verbindungen die Vorbilder nur fragmentarisch. Durch das kürzlich im FeMo-Co-Faktor gefundene interstitielle Atom ergeben sich für die Modellchemie des FeMo-Co-Faktors neue Herausforderungen. Modellverbindungen mit einem interstitiellen Atom wurden in dem achtkernigen Komplex $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_9]^\ominus$ [291] bereits realisiert. In diesem Nickelkomplex bilden sechs Nickelatome ein trigonales Prisma, dessen Dreiecksflächen von zwei weiteren Nickelatomen überkappt werden. Die *tert*-Butan-Thiolat-Liganden koordinieren μ_2 -verbrückend auf den Kanten des Metallpolyeders. Im Zentrum des trigonalen Prismas befindet sich ein μ_6 -Sulfid-Ion welches an die sechs Nickelatome gleichzeitig gebunden ist. Eisenatome mit einer S_3N -Ligandensphäre sind durch die koordinativ ungesättigten, zweikernigen Verbindungen (vgl. 1.5.2) bekannt. Obwohl diese keine strukturellen Gemeinsamkeiten mit dem FeMo-Co-Faktor haben, werden diese Ergebnisse durch die jüngsten Entwicklungen um so wertvoller.

Die sechskernige Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{Q}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ ($\text{Q} = \text{S}$, $\text{R} = \text{Me}$, [292] Et , [225] $t\text{Bu}$, [293, 294] Bz , [292, 295] $\text{Q} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Me}$ [296]) stellt einen Ausschnitt aus den aktiven Zentren der Nitrogenase dar. In diesen Clustern sind sechs $[\text{FeQ}_4]$ -Tetraeder ecken- und kantenverknüpft, so daß eine annähernd planare Anordnung der Eisenatome vorliegt. Die Chalcogenidatome nehmen vier mögliche Koordinationszustände ein, es liegt eine zentrale ($\mu_4\text{-S}$)-Brücke, zwei ($\mu_3\text{-S}$)- und sechs ($\mu_2\text{-S}$)-Brücken vor. Die terminale Ligandierung erfolgt über die Thiolatschwefelatome. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Eisenatome beträgt +2.66. Mössbauer-Spektren und die gefundenen Fe-S-Bindungslängen zeigten, daß die vier zentralen Eisenatome in der Oxidationsstufe +2.5 und die beiden endständigen Eisenatome in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. In der heteronuklearen, 14-kernigen Verbindung $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ sind zwei Einheiten in einer Art Sandwich-Struktur über zwei verzerrt trigonal-prismatisch koordinierte Natriumatome verknüpft. Von den dadurch resultierenden vier $[\text{NaFe}_3\text{S}_4]$ -Fragmenten sind jeweils zwei über ein gemeinsames, für den P^{N} -Cluster charakteristisches μ_6 -Sulfid miteinander verknüpft. Die μ_2 -Cystein-Schwefelatome werden durch zwei μ_2 -Sulfid-Ionen modelliert. Der Syntheseweg erfolgt direkt über das Reaktionssystem $\text{FeCl}_3 / 3 \text{NaSR} / \text{Na}_2\text{Q}_2$ in Methanol. Dieses Syntheseprinzip wird im Weiteren als Dichalcogenidroute bezeichnet und ist mit deren Produkten Hauptgegenstand dieser Arbeit.

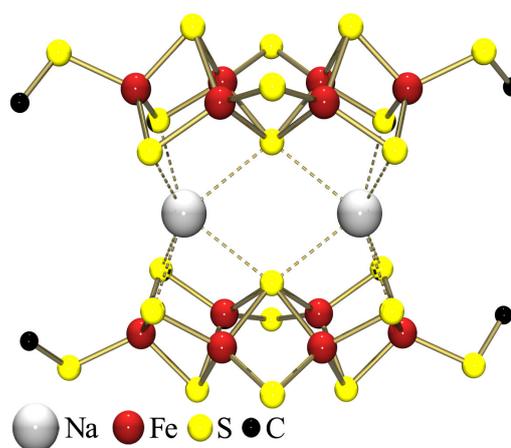


Abbildung 28:
Struktur des Komplexes
 $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$. [4]

2. Zielsetzung

Wie die Einleitung verdeutlicht, werden derzeit sehr große Bemühungen zum Verständnis der Nitrogenasen unternommen. Gerade auf dem Gebiet der komplexchemischen Modellierung der natürlichen Vorbilder besteht aber noch ein sehr großer Handlungsbedarf. Die bislang erreichten Modellkomplexe des P^N-Clusters beschreiben diesen nur topologisch, da es sich nicht um reine Eisen-, sondern um heterometallische, Vanadium oder Molybdän enthaltende Komplexe handelt. Zudem handelt es sich bei diesen Modellverbindungen um sehr aufwendige, mehrstufige Präparate. Umfassende Modellverbindungen des FeMo-Co-Faktors sind ebenso unbekannt wie die der alternativen Co-Faktoren.

Obwohl der durch die Disulfidroute zugängliche sechskernige Cluster $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ schon seit 1982 bekannt ist, wurde diesem im Rahmen der Diskussion um die Cluster der Nitrogenasen bislang nur wenig Beachtung zuteil. Dieser Umstand ist deshalb erstaunlich, da dieser die Cluster der Nitrogenase bereits fragmentarisch beschreibt und eine topologische Modellverbindung des P^N-Clusters durch den Komplex $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)]^{6\ominus}$ bereits realisiert wurde. Dieser Komplex zeigt eindeutig den möglichen Einsatz des $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -Clusters als Metall-Sulfido-Ligand. Bei der Bindung von zwei Eisenatomen an den $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -Cluster könnte direkt ein homometallischer Komplex als Modellverbindung für den P^N-Cluster und den FeFe-Co-Faktor resultieren. Ein Vorteil gegenüber den in der Literatur beschriebenen Reaktionssystemen besteht in der wesentlich einfacheren Zugänglichkeit durch die einstufige Disulfidroute. Daher stellen sich für diese Arbeit folgende Aufgaben:

- Bei dem Fe₆-Cluster könnte es sich um einen wichtigen Baustein mit hohem Potential zur Synthese von neuartigen höherkernigen Modellkomplexen für die aktiven Zentren der Nitrogenase handeln. Es stellt sich daher die Aufgabe, wie dieses noch unbekanntes Potential erschlossen werden kann. Als Synthesziele der vorliegenden Arbeit sollen neue Modellkomplexe des P^N-Clusters und des FeFe-Co-Faktors erreicht werden, was durch geeignete Umsetzungen des Fe₆-Clusters möglich sein sollte.
- Die Disulfidroute ist ein in der Literatur wohletabliertes Syntheseprinzip, welches aber durch geeignete Modifikationen der Reaktionsbedingungen direkt zu neuen Modellkomplexen führen könnte. Es stellt sich daher die Aufgabe, auch die Disulfidroute mit Fokus auf neue Modellkomplexe zu untersuchen.
- Bislang sind nur Thiolato-Sulfido-Derivate der Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ und das Thiolato-Selenido-Derivat $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SMe})_2]^{4\ominus}$ bekannt. Die Synthese von Selenolato-Selenido-Derivaten und auch von entsprechenden Tellur-Derivaten ist deshalb von Bedeutung, da solche Verbindungen neue Metallo-Chalcogenido-Liganden darstellen würden.

Den analytischen Schwerpunkt stellt die Röntgendiffraktometrie an Einkristallen dar. Es ist daher erforderlich, die Reaktionsprodukte in Form von für diese Methode geeigneten Kristallen zu isolieren. Hinzu kommt die Charakterisierung durch gängige spektroskopische Methoden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen und deren Vorstufen sind extrem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Wasser. Um deren sichere Handhabung zu gewährleisten, wurden die entsprechenden Experimente und Umsetzungen entweder in Handschuhkästen oder in geschlossenen Glasgeräten mittels Schlenk-Technik durchgeführt. Als Inertgas diente entweder Argon (> 99.996 %, *Messer-Griesheim*) oder Stickstoff (> 99.996 %, *Messer-Griesheim*).

3.2 Edukte

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung mit den unter 3.2.1 beschriebenen Methoden absolutiert, unter Inertatmosphäre destilliert und schließlich entgast. Das Molekularsieb 3 Å wurde für 48 h bei 250 °C im HV aktiviert. Die kommerziell bezogenen Edukte wurden, wenn nicht anders beschrieben, mit den unter 3.2.2 angegebenen Reinheitsangaben des Herstellers eingesetzt.

3.2.1 Lösungsmittel

Acetonitril

Acetonitril (*reinst*, ≥ 99 %, *Merck*) wurde über CaH_2 getrocknet, destilliert und mit Molekularsieb 3 Å absolutiert.

Ammoniak

Ammoniak (> 99.98 %, *Messer-Griesheim*) wurde direkt mit dem angegebenen Reinheitsgrad eingesetzt.

Dichlormethan

Dichlormethan (*zur Synthese*, ≥ 99 %, *Merck*) wurde über CaH_2 getrocknet und destilliert.

DMF, DMSO

DMF (*Fluka, puriss.*, absolut, über Molekularsieb 4 Å ($\text{H}_2\text{O} \leq 0.01$ %), ≥ 99.8 %) und DMSO (*Fluka, puriss.*, absolut, über Molekularsieb 4 Å ($\text{H}_2\text{O} \leq 0.005$ %), ≥ 99.5 %) wurden direkt mit den angegebenen Reinheitsgraden eingesetzt.

Ether

Diethylether (*zur Synthese*, ≥ 99.5 %, *Merck*; vorgetrocknet über CaCl_2), Diisopropylether (*puriss. p.a.*, ≥ 99 %, *Fluka*) und THF (*zur Synthese*, > 99 %, *Merck*; vorgetrocknet über Na) wurden über Na/K-Legierung / Benzophenon absolutiert und destilliert.

Methanol, Ethanol

20 g Mg wurden in 200 ml Alkohol (*zur Synthese*, ≥ 99.5 %, *Merck*) gelöst. Um die Reaktion zu starten, wurden einige Kristalle Iod zugegeben. Das Volumen wurde auf 1.75 l aufgefüllt und für 36 h zum Rückfluß erhitzt. Der getrocknete Alkohol wurde abdestilliert und mit Molekularsieb 3 Å absolutiert.

Pentan, Petrolether, Toluol

Pentan (zur Synthese, $\geq 99\%$, Merck) und Petrolether (zur Synthese, $\geq 99\%$, Merck) wurden über Na/K-Legierung / Benzophenon absolutiert und destilliert. Toluol (zur Synthese, $\geq 99\%$, Merck) wurde über Na / Benzophenon absolutiert und destilliert.

3.2.2 Kommerziell bezogene Edukte

1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (Merck, zur Synthese, $> 98\%$); 4-Methylthiophenol (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Aluminiumtrichlorid (Fluka, wasserfrei, purum, $\geq 98\%$); Ammoniumchlorid (Riedel-de-Haën, purum, $\geq 99\%$); Benzol (Merck, reinst, $\geq 99.5\%$); Benzophenon (Fluka, purum, $\geq 99\%$); Benzyltriethylammoniumchlorid (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Benzyltriethylammoniumiodid (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Benzyltrimethylammoniumchlorid (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid (Fluka, purum $\geq 98.0\%$); Brom (Riedel-de-Haën, puriss., $\geq 99\%$); Bromwasserstoffsäure (Fluka, purum p.a., $\geq 48\%$); Calciumchlorid (Merck, wasserfrei, gekörnt $\sim 2 - 8\text{ mm}$, $> 96\%$); Calciumhydrid (Acros, gekörnt $0 - 2\text{ mm}$, $\sim 93\%$); Calciumoxid (Riedel-de-Haën, puriss., $\geq 96\%$); Cyclooctatetraen (ABCR, 98%); Ethylacetat (Merck, zur Synthese, $\geq 99.5\%$); Eisen (Riedel-de-Haën, puriss., $\geq 99\%$); Eisen(II)chlorid (Aldrich, $> 99\%$); Eisen(III)acetylacetonat (Fluka, purum, $\geq 97\%$); Eisen(III)chlorid (Riedel-de-Haën, wasserfrei, $\geq 98\%$); Eisenpentacarbonyl (Fluka, purum, $\geq 97\%$); Ethylbromid (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Ethanthiol (Fluka, purum, $\geq 97\%$); Ferrocen (Aldrich, $> 98\%$); Hydrazinhydrat-Lösung (Fluka, purum, $\sim 25\%$ in Wasser); Iod (Riedel-de-Haën, $\geq 99.8\%$); Iodwasserstoffsäure (Merck, reinst, 57%); Kalium (Riedel-de-Haën, in Stücken, $\geq 98\%$); Kaliumhexafluorophosphat (Aldrich, $> 98\%$); Kaliumhydroxid (Fluka, puriss. p.a., $\geq 86\%$); Lithium (Aldrich, Stäbe 12.7 mm , 99.9%); Lithiumaluminiumhydrid (Fluka, purum, $\geq 97\%$); Lithiumhydrid (Merck, zur Synthese, $> 97\%$); Lutetium(III)-trifluormethansulfonat (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Magnesium (Merck, zur Synthese, $> 99\%$); Magnesiumsulfat (Riedel-de-Haën, wasserfrei, $\geq 98\%$); Molybdän(V)chlorid (Strem, wasserfrei, 99.6%); Molybdänhexacarbonyl (Strem, 98%); Natrium (Riedel-de-Haën, in Stücken, $\geq 99\%$); Natriumchlorid (Riedel-de-Haën, puriss., $\geq 99.5\%$); Natriumhydroxid (Merck, rein, $\geq 97\%$); Natriumhydroxymethansulfonat (Rongalit[®]) (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Natriumsulfat (Riedel-de-Haën, wasserfrei, $\geq 99\%$); Natriumtriethylborhydrid-Lösung (Aldrich, 1 M in THF); n-Butyllithium-Lösung (Fluka, $\sim 1.6\text{ M}$ in Hexan); Schwefel (Merck, zur Synthese, $> 99\%$); Selen (ABCR, Pulver, 99.5%); Tellur (Fluka, purum p.a., $> 99.7\%$); *tert*-Butylchlorid (Fluka, puriss. p.a., $\geq 99\%$); *tert*-Butylmercaptan (Fluka, purum, $\geq 97\%$); Tetraethylammoniumchlorid (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Tetramethylammoniumchlorid (Fluka, purum, $\geq 98\%$); Tetraphenylphosphoniumbromid (Fluka, purum, $\geq 95\%$); Thallium(I)hexafluorophosphat (Strem, $> 97\%$); Thionylchlorid (Fluka, purum, $\geq 99\%$); Toluol- α -chlorid (Fluka, puriss., $\geq 99.5\%$); Toluol- α -thiol (Fluka, purum, $\geq 99\%$); Triethylaluminium (Aldrich, $> 93\%$); Trimethylphosphat (Fluka, purum, $\geq 97\%$); Triphenylphosphan (Fluka, puriss., $\geq 98.5\%$); Wolframhexacarbonyl (Strem, 99%); Zink(II)chlorid (ABCR, wasserfrei, 98%); Zinn (Riedel-de-Haën, Folie)

3.3 Edukte für die Dichalcogenidrouten

3.3.1 Darstellung von M_2Q_2 [$M = \text{Li, Na; Q} = \text{S, Se, Te}$]^[297]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dichalkogenide Li_2S_2 ,^[298, 299] Na_2S_2 ,^[298, 300] Na_2Se_2 ^[298] und Na_2Te_2 ^[298, 301] synthetisiert. Die Vorgehensweise wird im folgenden anhand der Na_2S_2 -Synthese beschrieben. **Abbildung 29** zeigt die für die Synthese benutzte Apparatur. Beim Einkondensieren diente H^1 als NH_3 -Einlaß. Der Druckausgleich erfolgte über den Quecksilber-Blasenzähler der Schlenk-Line über H^2 . Über den Dreiwegehahn H^3 konnte entweder NH_3 oder Inertgas in die Apparatur eingespeist werden. H^4 sperrte die zuvor eingestellte NH_3 -Atmosphäre bis zur NH_3 -Druckflasche ein.

Natrium wurde in einer Handschuhbox der Firma Braun unter einer Argonatmosphäre bei 1 ppm H_2O und 1 ppm O_2 sorgfältig von den Hydroxid- und Oxid-Krusten befreit und in ca. 1-2 cm große Stücke geschnitten. Von diesem gereinigten Alkalimetall wurden 22.989 g (1 mol) Natrium und 32.060 g S_8 (0.125 mol) sorgfältig eingewogen. Die gesamte Apparatur wurde entsprechend **Abbildung 29** in der Handschuhbox zusammengebaut und ausgeschleust. Die Schläuche wurden zuvor mit Inertgas gespült, bevor die Hähne H^1 , H^2 und H^4 geöffnet wurden. Es wurden ca. 600 ml $\text{NH}_3(\text{liq.})$ mit Ethanol / Trockeneis-Gemisch im Kondensator und Dewar-Gefäß einkondensiert. Dabei muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß sich der Rührkern frei dreht, denn sonst reagiert das gelöste Natrium schlagartig mit dem

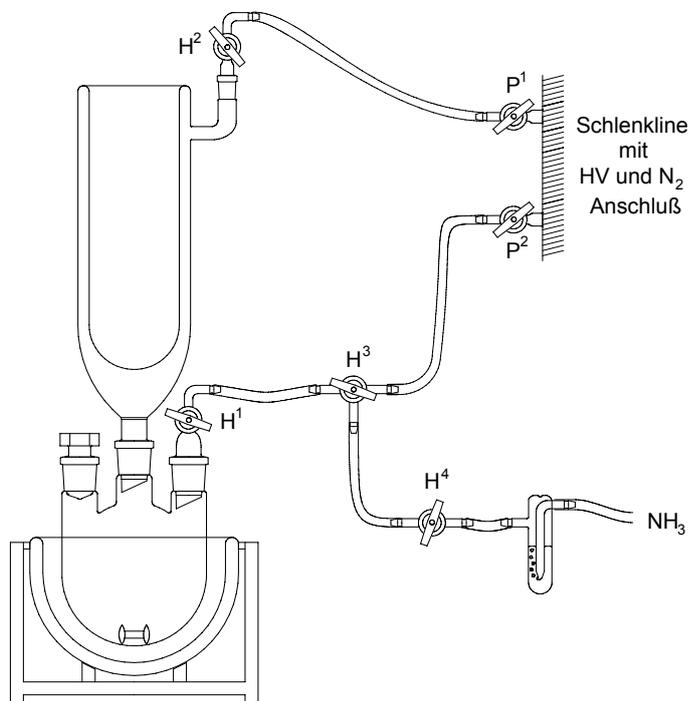


Abbildung 29: Apparatur zur Synthese der Dichalcogenide.

Schwefel und das System gerät außer Kontrolle. Anfangs bildeten sich bronzefarbene Natrium-Phasen, die sich in höherer Verdünnung mit blauer Farbe lösten. Diese Blaufärbung wich über eine Grünfärbung der intensiv gelben Farbe des Produktes.^[†] Dann wurde das Dewar-Gefäß entfernt und so Rückflußbedingungen eingestellt. Dabei mußte der gesamte Rundkolben nach Natrium-Einschlüssen untersucht werden, um diese mit einem Magneten von außen mit dem Rührkern aufzukratzen. Nachdem das Reaktionssystem 1 h unter Rückfluß gerührt hatte, wurde über H^1

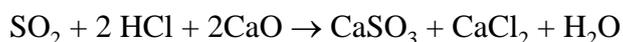
[†] Bei der Li_2S_2 -Synthese war die Produktlösung ebenfalls intensiv gelb gefärbt. Die Na_2Se_2 -Synthese ergab eine dunkelgraue Lösung und das Produkt als violett-graues Pulver. Im Fall des Na_2Te_2 war der Farbumschlag nicht eindeutig zu erkennen, da die Produktlösung ebenfalls von dunkel-blauer Farbe war. Deshalb wurden hier die Rückflußbedingungen für 3 h eingehalten. Das Na_2Te_2 wurde als eine dunkelgraue, glänzende Substanz isoliert.

ein leichter N₂-Strom eingestellt. H² wurde durch einen Silikonöl-Blasenzähler ausgetauscht. Das Lösungsmittel wurde so über den Blasenzähler abgedampft. Zum Schluß wurden Reste des NH_{3(lig.)} im HV bei 100 °C entfernt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Natriumdichalcogenide wurden gemörsert und direkt eingesetzt. Das Lithiumdisulfid wurde gemörsert und mit THF gewaschen, bis die Waschlösung die hellgelbe Farbe des Produktes angenommen hatte. Schließlich wurde das Produkt im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dieser Aufarbeitungsschritt war notwendig, da das eingesetzte Lithium Einschlüsse unbekannter Natur aufwies. Diese konnten mit einer Pinzette entfernt werden. Allerdings verfälschte dies die Einwaage und dementsprechend war ein großer Anteil von Polychalcogeniden zu erwarten. An dieser Stelle sei noch mal betont, daß die Reinheit der Produkte fast ausschließlich von der Präzision der Einwaagen abhing.

3.3.2 Absolutierung von FeCl₃^[302]

250 g „wasserfreies“ FeCl₃ wurde in einem 1-l-Rundkolben vorgelegt und mit soviel frisch destilliertem SOCl₂ versetzt, bis der Feststoff gerade mit der Flüssigkeit bedeckt war. Die Apparatur wurde mit einem Dimrothkühler mit CaCl₂-Trockenrohr versehen und für 12 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Trocknungsmittelzusatz wurde eine leichte Abkühlung des Kolbens beobachtet. Der Flüssigkeitsstand konnte im Verlauf der Absolutierung soweit sinken, daß eine vollständige Bedeckung des FeCl₃ nicht mehr gewährleistet war. In diesem Fall mußte weiteres SOCl₂ nachgegeben werden. Das Reaktionsgemisch war von dunkelgrüner Farbe. Um das überschüssige SOCl₂ im HV abzuziehen, wurde der Kühler durch ein Übergangsstück mit Hahn und Olive ausgetauscht. Manipulationen an der Apparatur waren unkritisch, solange genügend SOCl₂ vorlag, eindringende Feuchtigkeit reagierte sofort mit SOCl₂. Die Vakuumlinie war sowohl mit N_{2(lig.)}-Tieftemperaturfallen als auch mit einer CaO-Falle ausgestattet. Dies war notwendig, um einerseits SOCl₂ auszufrieren, andererseits die durch Hydrolyse entstehenden Gase SO₂ und HCl abzufangen.



Die CaO-Falle diente beim Abziehen außerdem als Indikator für die Vollständigkeit des Entfernens. Erwärmte sich die Falle nicht weiter, war alles SOCl₂ abgezogen worden. Das FeCl₃ verblieb als rieselfähiges, braun-schwarzes Pulver.

3.3.3 Allgemeine Darstellung von Lithiumthiolat

3.97 g Lithiumhydrid (0.5 mol) wurden in 200 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden vorsichtig unter starkem Rühren bei RT 0.55 mol Thiol (Ethanthiol: 40.61 ml, 34.11 g; Toluol- α -thiol: 64.78 ml, 68.21 g) unter Schlenkbedingungen getropft. Es wurde für 18 h bei RT weitergerührt. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde das Reaktionsgemisch 3 h zum Rückfluß erhitzt. Im Fall des Toluol- α -thiols stellte sich eine klare Lösung ein, während der analoge Ansatz mit Ethanthiol zu einer weißen Suspension führte. Das

Lösungsmittel wurde im HV abgezogen, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.3.4 Allgemeine Darstellung von Natrium- und Kaliumthiolat

0.75 mol Alkalimetall (17.24 g Na; 29.32 g K) wurden in großen Stücken in 300 ml THF vorgelegt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 0.5 mol Thiol (Ethanthiol: 36.92 ml, 31.01 g; Toluol- α -thiol: 56.89 ml, 62.02 g) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 38 h bei RT gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 6 h zum Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das überschüssige Alkalimetall wurde mit einer Pinzette entfernt und das Produkt im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.3.5 Darstellung von R-SeSe-R

3.3.5.1 Dibenzylselenid^[303]

30.8 g (0.2 mol) Natriumhydroxymethansulfinat (Rongalit[®]) wurden in einem 2-l-Dreihalskolben mit Dimrothkühler und Innenthermometer vorgelegt und in einem Lösungsmittelgemisch aus 200 ml VE-Wasser und 500 ml Ethanol gelöst. 33.7 g (0.6 mol) KOH wurden zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 65 °C erwärmt und portionsweise unter kräftigem Rühren mit 31.6 g (0.4 mol) schwarzem Selen versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Temperatur für 6 h beibehalten. Zu der resultierenden, dunkel-violetten Lösung wurden 46 ml (50.64 g; 0.4 mol) Toluol- α -chlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h lang weitergerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit 600 ml gesättigter Kochsalz-Lösung verdünnt und dreimal mit jeweils 400 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockne eingengt. Die Umkristallisation des Rückstandes aus Ethanol ergab das Produkt in Form gelber Kristalle, welche im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

Ausbeute: 56.3 g (82.7 % bezogen auf Se; Lit.: 79 %); **Fp.:** 92 - 93 °C; **Fp.**^(Lit.): 90 - 94 °C.

¹H-NMR (d₆-Aceton): 7.31, m, 10 H [(C₆H₅-CH₂-Se)₂]; 3.96, s, 4 H [(C₆H₅-CH₂-Se)₂]; **¹³C-NMR** (d₆-Aceton): 139.37, s, 2 C, [C¹ in C₆H₅]; 128.99, s, 4 C, [C^{2,6} in C₆H₅]; 128.35, s, 4 C, [C^{3,5} in C₆H₅]; 126.96, s, 2 C, [C⁴ in C₆H₅]; 31.14, s, 2 C, [(C₆H₅-CH₂-Se)₂].

Diese Methode wurde analog mit Ethylbromid durchgeführt. Die Ausbeute lag allerdings nur bei 8.4 g (19.4 % bezogen auf Se). Bei der Destillation wurden signifikante Mengen von Diethylselenid beobachtet. Dieses Produkt konnte nicht quantifiziert werden, da es mit dem Ethanol übergang. Zur Synthese von Diethyldiselenid war die folgende Methode daher besser geeignet.

3.3.5.2 Diethyldiselenid^[304]

Zur einer Mischung von 33.7 g (0.3 mol) KOH, 29.2 ml (0.150 mol) Hydrazinhydratlösung ($w(\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 25\%$) und 45 ml VE-Wasser in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Dimrothkühler und Innenthermometer wurde portionsweise 23.69 g (0.3 mol) schwarzes Selen gegeben. Nach vollständiger Zugabe des Selen wurde das Reaktionsgemisch auf 80 -

90 °C erwärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde dann auf 40 - 45 °C abgekühlt und es wurden 22.4 ml (32.69 g, 0.3 mol) Ethylbromid langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h gerührt. Bei RT wurde die untere organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 75 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Fraktionierte Destillation ergab das Produkt als orangefarbenes Öl.

Ausbeute: 30.55 g (94.3 % bezogen auf Se; Lit.: 97 %); **Kp.**^(20 mbar): 80 - 83 °C; **Kp.**^(Lit. / 27 mbar): 82 - 85 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): 2.90, q, ³J_{HH}: 7.44, 4 H, [(CH₃-CH₂-Se)₂]; 1.46, t, ³J_{HH}: 7.44, 6 H, [(CH₃-CH₂-Se)₂];

¹³C-NMR (CDCl₃): 23.18, s, 2 C, [(CH₃-CH₂-Se)₂], aus den Satellitenpeaks folgt: ¹J_{CSe}: 34.77, ²J_{CSe}: 3.73; 16.53, s, 2 C, [(CH₃-CH₂-Se)₂], aus den Satellitenpeaks folgt: ²J_{CSe}: 2.79.

3.3.6 Allgemeine Darstellung von Natriumselenolat

0.015 mol (Dibenzylselenid: 5.10 g; Diethylselenid: 3.24 g) in 20 ml THF wurden tropfenweise mit 30 ml (0.03 mol) Natriumtriethylborhydrid-Lösung (1 M in THF) versetzt. Die Lösung schlug bei vollständiger Zugabe von Orange nach Farblos um. Es wurde für 1 h weitergerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel im HV abgezogen und das Natriumselenolat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.4 Substratsynthesen

3.4.1 Darstellung von Eisen(II)-Bromid^[305]

Zu einer Suspension von 30.72 g (0.55 mol) elementarem Eisen in 50 ml VE-Wasser wurden 112 ml (1 mol) wäßrige HBr-Lösung (w(HBr) = 48 %) unter Schlenkbedingungen zutropft. Die resultierende grüne Lösung wurde filtriert und im HV zur Trockne eingengt. Das FeBr₂ wurde im HV bis zur Gewichtskonstanz bei 200 °C getrocknet.

3.4.2 Darstellung von Eisen(II)-Iodid^[306]

16.75 g (0.3 mol) elementares Eisen wurden in wenig Methanol vorgelegt und mit einigen Tropfen Iodwasserstoffsäure (w(HI) = 55 %) aktiviert. 31.73 g (0.125 mol) I₂, gelöst in 150 ml Methanol, wurde unter Schlenkbedingungen zu der vorgelegten Suspension getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wurde filtriert und im HV zur Trockne eingengt. Das FeI₂ wurde im HV bis zur Gewichtskonstanz bei 100 °C getrocknet.

3.4.3 Darstellung von Eisen(II)-bis(trimethylsilylamid)^[307]

Zu einer Lösung von 37 g (0.230 mol, 47.8 ml) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 400 ml THF wurden bei 0 °C unter Schlenkbedingungen 144 ml (0.230 mol) n-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde nach vollständiger Zugabe 1 h bei RT gerührt. Diese Lösung wurde mit einer Doppelkanüle in einen Tropftrichter überführt und zu einer Suspension von 24.8 g (0.115 mol) FeBr₂ in 800 ml THF unter Eiskühlung getropft. Dabei löste sich das FeBr₂ langsam auf und es resultierte eine dunkelgrüne Lösung. Diese wurde für 12 h bei RT weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV bis zur Trockne

eingengt. Dies wurde erst erreicht, als erste Tropfen des Produktes in der Olive des Übergangsstücks kondensierten. Der Rückstand wurde in 500 ml Pentan aufgenommen und das ausgefallene Lithiumbromid abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren 100 ml Pentan gewaschen. Schließlich wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im HV fraktioniert destilliert, wobei das Produkt als grünes Öl überging.

Ausbeute: 33 g (76.2 %, bezogen auf FeBr₂; Lit.: 90 %); **Kp.**^(0.3 mbar): 115 °C; **Kp.**^(Lit. / 0.013 mbar): 80 - 90 °C.

3.4.4 Darstellung von [Fe₂(S^tBu)₆][Me₄N]₂^[308]

0.63 g (5 mmol) FeCl₂ und 0.55 g (5 mmol) [Me₄N]Cl wurden in 15 ml DMF vorgelegt und mit 1.68 g (15 mmol) NaS^tBu in MeOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt, anschließend filtriert und schließlich via Ether-Diffusion kristallisiert. Das Produkt kristallisiert in Form bernsteinfarbener Kristalle, welche sich nach ca. einer Woche ausbilden.

Ausbeute: 0.87 g (43.8 % bezogen auf FeCl₂).

3.4.5 Darstellung von [Fe₄(p-Me-C₆H₄S)₁₀][BzMe₃N]₂^[229]

1.15 g (50 mmol) Natrium wurden in 100 ml Methanol gelöst und mit 5.90 ml (6.20 g, 50 mmol) 4-Methylthiophenol versetzt. Zu dieser Lösung wurden 2.54 g (20 mmol) FeCl₂ in 50 ml Methanol getropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde für 15 Minuten gerührt und anschließend mit 1.86 g (10 mmol) [BzMe₃N]Cl, gelöst in 25 ml Methanol, versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, aus Acetonitril umkristallisiert und im HV zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 5.69 g (64.8 % bezogen auf FeCl₂, Lit.: 76 %).

3.4.6 Darstellung von [HFe(CO)₄][PPN]^[309]

0.5 ml (3.7 mmol) [Fe(CO)₅] in 2.5 ml Methanol wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0.7 g (17.5 mmol) NaOH in 2.0 ml VE-Wasser unter Schlenkbedingungen versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min gerührt und das Produkt mit 2.1 g (3.7 mmol) Bis-(triphenylphosphin)iminiumchlorid, gelöst in 5 ml Methanol, gefällt. Die Fällung wurde durch Zugabe von weiteren 12.5 ml Methanol vervollständigt. Das goldfarbige [HFe(CO)₄][PPN] wurde abfiltriert, aus Ethanol / Ethylacetat umkristallisiert und im HV zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2.08 g (79.6 % bezogen auf [Fe(CO)₅]).

EA: *Theo.*: 67.91 % C, 4.42 % H, 1.98 % N; *Gef.*: 67.39 % C, 4.40 % H, 1.97 % N.

3.4.7 Darstellung von [Fe(COT)₂]^[310]

2.57 g (7.28 mmol) Fe(III)-acetylacetonat und 4.62 g (5 ml, 44.4 mmol) Cyclooctatetraen wurden in 30 ml Et₂O vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden im Verlauf von 3 h 3.65 g (32 mmol) AlEt₃ in 9 ml Et₂O zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde bei RT für 2 h gerührt und schließlich zur Kristallisation auf -78 °C gekühlt. Das Produkt kristallisierte nach 1 ½ Tagen in Form kleiner, schwarzer, würfelförmiger Kristalle.

Ausbeute: 1.56 g (81.12 % bezogen auf Fe(III)-acetylacetonat, Lit.: 75 %).

3.4.8 Darstellung von $[\text{FeI}_3\text{PPh}_3][\text{BzEt}_3\text{N}]$

0.93 g (3 mmol) FeI_2 , 1.05 g (4 mmol) Triphenylphosphan und 0.96 g (3 mmol) Benzyltriethylammoniumiodid wurden in 75 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt und schließlich filtriert. Das Filtrat wurde in der HV zur Trockne eingengt und der Rückstand aus warmen CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Ausbeute: 1.75 g (65.4 % bezogen auf FeI_2).

3.4.9 Darstellung von $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^t\text{Bu})_3)_4]$ ^[206]

Die Darstellung des $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^t\text{Bu})_3)_4]$ erfolgte durch den Umsatz von $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (vgl. 3.4.3) mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Tri-^{tert}butylthiophenol in der Handschuhbox. Bei dem Liganden handelt es sich um ein dreistufiges Präparat. Benzol wurde durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung zum 1,3,5-Tri-^{tert}butylbenzol umgesetzt, die anschließende Bromierung in Trimethylphosphat ergab 1-Brom-2,4,6-tri-^{tert}butylbenzol. Dieses wurde mit n-Butyllithium umgesetzt, wobei das intermediär produzierte (2,4,6-Tri-^{tert}butylphenyl)lithium mit elementarem Schwefel zum 2,4,6-Tri-^{tert}butylthiophenol reagierte. Die Ligandensynthese erfolgte unter Schlenkbedingungen.

3.4.9.1 1,3,5-Tri-^{tert}butylbenzol^[311]

19.53 g (22.22 ml, 0.25 mol) frisch destilliertes Benzol und 254 g (300 ml, 2.75 mol) frisch destilliertes ^{tert}Butylchlorid wurden in einem 500-ml-Rundkolben vorgelegt und auf -40 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 16.67 g (0.125 mol) wasserfreies AlCl_3 innerhalb von 30 min. zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde langsam auf -15 °C aufgewärmt und für 2 ½ h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 100 ml H_2O gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Abdestillieren des überschüssigen ^{tert}Butylchlorid ergab einen weißen Feststoff, welcher aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 57.30 g (93 % bezogen auf Benzol; Lit.: 66 %).

Fp.: 68.5 - 69 °C; **Fp.**^(Lit.): 69 - 71 °C.

¹H-NMR (CDCl_3): 7.29, s, 3 H, $[\text{C}_6\text{H}_3]$; 1.37, s, 27 H, $[\text{C}-(\text{CH}_3)_3]$; ¹³C-NMR (CDCl_3): 149.90, s, 3 C, $[\underline{\text{C}}^{1,3,5}$ in $\text{C}_6\text{H}_3]$; 119.46, s, 3 C, $[\underline{\text{C}}^{2,4,6}$ in $\text{C}_6\text{H}_3]$; 34.97, s, 3 C, $[\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3]$; 31.58, s, 9 C, $[\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]$.

3.4.9.2 1-Brom-2,4,6-tri-^{tert}butylbenzol^[312]

Zu einer Lösung von 57.30 g (0.217 mol) 1,3,5-Tri-^{tert}butylbenzol in 450 ml Trimethylphosphat wurden 41.60 g (13.5 ml, 0.26 mol) Brom in 200 ml Trimethylphosphat getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 1 h bei 50 °C und schließlich für 20 h bei 100 °C gerührt. Das Produkt wurde nach Abkühlen der Lösung auf RT abfiltriert. Umkristallisation aus Methanol ergab das Produkt in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute: 38.4 g (54.4 % bezogen auf 1,3,5-Tri-^{tert}butylbenzol; Lit.: 59 %)

Fp.: 172 - 173 °C; **Fp.**^(Lit.): 171.5 - 173.5 °C.

¹H-NMR (CDCl_3): 7.44, s, 2 H, $[\text{C}_6\text{H}_2]$; 1.62, s, 18 H, $[\text{o-C}-(\text{CH}_3)_3]$; 1.35, s, 9 H, $[\text{p-C}-(\text{CH}_3)_3]$; ¹³C-NMR (CDCl_3): 148.53, s, 2 C, $[\underline{\text{C}}^{2,6}$ in $\text{C}_6\text{H}_2]$; 148.38, s, 1 C, $[\underline{\text{C}}^4$ in $\text{C}_6\text{H}_2]$; 123.68, s, 2 C, $[\underline{\text{C}}^{3,5}$ in $\text{C}_6\text{H}_2]$; 121.61, s, 1 C, $[\underline{\text{C}}^1$ in $\text{C}_6\text{H}_2]$; 38.34, s, 1 C, $[\text{p-C}-(\text{CH}_3)_3]$; 34.93, s, 2 C, $[\text{o-C}-(\text{CH}_3)_3]$; 31.33, s, 3 C, $[\text{p-C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]$; 30.91, s, 6 C, $[\text{o-C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]$.

3.4.9.3 2,4,6-Tri-^{tert}butyl-thiophenol^[313, 314]

38.4 g (0.118 mol) 1-Brom-2,4,6-tri-^{tert}butyl-benzol wurden in einer Mischung aus 90 ml THF und 350 ml Petrolether (Kp. 40 - 60 °C) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurden innerhalb von 30 min. 78 ml (0.125 mol) n-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag absetzte, wurde die Lösung mit einer Doppelkanüle bei -78 °C in einen anderen Rundkolben überführt und der Rückstand zweimal mit 250 ml kaltem Petrolether gewaschen. Die auf diese Weise gereinigte Lösung wurde mit 450 ml kaltem Toluol und 3.78 g (0.118 mol) elementarem Schwefel versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 1 ½ h bei -20 °C und schließlich 12 h bei RT gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 2.28 g (0.06 mmol) LiAlH₄. Danach wurde 1 h bei RT und anschließend unter Rückflußbedingungen für 2 h gerührt. Zur Hydrolyse wurde das Gemisch mit 250 ml einer gesättigten [NH₄]Cl-Lösung versetzt und die wäßrige Phase zweimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde abdestilliert, Umkristallisation des Rückstandes aus Ethanol ergab das Produkt als einen hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 21.43 g (65.2 % bezogen auf 1-Brom-2,4,6-tri-^{tert}butyl-benzol; Lit.: 61.8 %)

Fp.: 178.5 - 179.5 °C, **Fp.**^(Lit.): 180 - 181 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.50, s, 2 H, [C₆H₂]; 3.65, s, 1 H, [SH]; 1.68, s, 18 H, [*o*-C-(CH₃)₃]; 1.39, s, 9 H, [*p*-C-(CH₃)₃]; ¹³C-NMR (CDCl₃): 150.54, s, 2 C, [C^{2,6} in C₆H₂]; 147.93, s, 1 C, [C⁴ in C₆H₂]; 125.59, s, 1 C, [C¹ in C₆H₂]; 122.63, s, 2 C, [C^{3,5} in C₆H₂]; 37.52, s, 1 C, [*p*-C-(CH₃)₃]; 34.99, s, 2 C, [*o*-C-(CH₃)₃]; 31.43, s, 3 C, [*p*-C-(CH₃)₃]; 31.25, s, 6 C, [*o*-C-(CH₃)₃].

3.4.9.4 [Fe₂(SC₆H₂-2,4,6-(^tBu)₃)₄]^[206]

1.39 g (5 mmol) 2,4,6-Tri-^{tert}butyl-thiophenol wurden in 25 ml Pentan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 0.94 g (2.5 mmol) [Fe(N(SiMe₃)₂)₂] langsam zugetropft. Die Lösung wurde dabei sofort dunkelrot. Es wurde für 2 h bei RT gerührt. Im Verlauf der Reaktion fiel das Produkt als orangefarbener, mikrokristalliner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit Pentan gewaschen wurde.

Ausbeute: 1.36 g (89 % bezogen auf [Fe(N(SiMe₃)₂)₂]; Lit.: quantitativ).

3.4.10 Darstellung von [M(CO)₃(MeCN)₃] (M = Mo, W)^[315]

2 g M(CO)₆ wurden in 40 ml Acetonitril gelöst und unter Schlenkbedingungen zum Rückfluß erhitzt. Um das frei werdende Kohlenstoffmonoxid auszutreiben, wurde ein leichter N₂-Strom übergeleitet. Die farblose Lösung schlug im Verlauf der Reaktion nach gelb um. Zur Reaktionskontrolle wurden Proben der Reaktionslösung IR-spektroskopisch in einer KBr-Küvette vermessen. Die Vollständigkeit wurde für Mo(CO)₆ nach 4 Stunden und für W(CO)₆ nach 5 Tagen erreicht, was durch das Verschwinden der charakteristischen ν_{CO}-Absorptionsbande bei 1985 cm⁻¹ (M = Mo) und 1980 cm⁻¹ (M = W) zu erkennen war. Durch die Symmetrierniedrigung von O_h nach C_{3v}, verschoben sich diese nach 1911 cm⁻¹ und 1774 cm⁻¹ (M =

Mo), bzw. 1889 cm⁻¹ und 1776 cm⁻¹ (M = W). Daraufhin wurde das Lösungsmittel im HV abdestilliert, und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz im HV getrocknet.

3.4.11 Darstellung von MoCl₄·2THF^[316]

1.15 g (4.21 mmol) MoCl₅ und 1 g (8.42 mmol) Zinnfolie wurden in 20 ml Diethylether vorgelegt. Nach 30 min. Rühren bei RT wurde die Zinnfolie aus der Suspension entfernt und diese mit 20 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei RT weitergerührt wobei sich ein orange-gelber Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, zuerst mit 10 ml THF und anschließend mit 10 ml Diethylether gewaschen und schließlich im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g (80.9 % bezogen auf MoCl₅, Lit.: 89 %).

3.5 Analytische Methoden

3.5.1 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle mit einer Größe von ca. 0.2 mm bis 0.8 mm wurden in Perflourpolyether auf einer Glaskapillare befestigt und in einem kalten Stickstoffstrom auf ca. 120 K gekühlt. Die Datensammlung erfolgte an einem Röntgendiffraktometer AXS SMART APEX der Fa. Bruker. Die gemessenen Intensitäten wurden nach einer empirischen Absorptionskorrektur (multi-scan, SADABS) durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturamplituden reduziert. Unter Berücksichtigung der systematischen Auslöschung wurde die Raumgruppe ermittelt.^[317] Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden unter Verwendung der Software SMART 5.62, SAINT 6.02, SADABS 2.03, und SHELXTL 6.10 der Fa. Bruker AXS Inc. (Madison, Wisconsin, USA). Die erhaltenen Startmodelle konnten mit wiederholten Verfeinerungszyklen und Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden. Dabei wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Funktion $R = \sum w(F_0^2 - F_c^2)$ minimiert. Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Atomformfaktoren für freie Neutralatome (Fe, Se, S, N, O, C,) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion wurden einschlägigen Tabellenwerken entnommen.^[318] Als Maß für die Güte der Anpassung des Strukturmodells an die Meßwerte dienen die Residualwerten, die wie folgt definiert sind.

Gleichung 3-1:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

Gleichung 3-2:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^4)}}$$

3.5.2 Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektren wurden mit Hilfe eines Gerätes der Fa. *Perkin-Elmer* (UV-VIS Spektrometer Lambda 45) mit angeschlossener EDV-Anlage erstellt. Die Messung erfolgte in gasdicht verschlossenen Quarzglas-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm gegen reines Lösungsmittel als Referenz. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes wurde die gemessene Extinktion E in den molaren Extinktionskoeffizienten ε umgerechnet.

Gleichung 3-3:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

ε : molarer Extinktionskoeffizient; c : Konzentration; d : Schichtdicke

3.5.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden in der Zentralen Analytik des Departments Chemie der Universität Paderborn durchgeführt. Sie erfolgten unter Verwendung eines Elementaranalysators der Fa. *Perkin Elmer*, Modell PE 240. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beträgt im allgemeinen für Kohlenstoff ± 0.2 %, Wasserstoff ± 0.1 % und für Stickstoff ± 0.1 %.

3.5.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. *Bruker* (IFS 66V) mit angeschlossener EDV-Anlage aufgenommen. Die zu vermessenden Proben wurden mit Kaliumbromid verrieben und als Pressling vermessen.

3.5.5 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. *Bruker* (Avance Fouriertransform-Spektrometer) aufgenommen (500.13 MHz für ^1H , 125.77 für ^{13}C). Die Proben wurden in geeigneten deuterierten Lösungsmitteln gelöst und in NMR-Röhrchen mit 5 mm Durchmesser vermessen. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu TMS in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten in Hz.

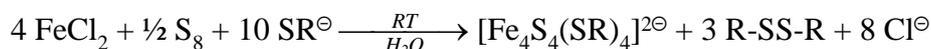
Durch das Reaktionssystem $6 \text{FeCl}_3 / 9 \text{Li}_2\text{S} / 4 \text{LiS}^t\text{Bu} / 12 \text{LiOMe}$ ist das Derivat $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{S}^t\text{Bu})_2]^{4\ominus}$ in Methanol zugänglich (vgl. **Gleichung 4-3**). Der auffällig hohe Überschuß an Lithiummethoxid ist für dieses Reaktionssystem unbedingt notwendig, ansonsten entsteht als Konkurrenzprodukt der entsprechende Cubancluster. Insgesamt ist dieses Reaktionssystem sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Reaktionsbedingungen.^[293, 294]

Gleichung 4-3:

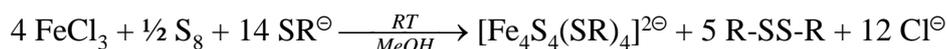


Die beiden als Alternativen zur Disulfidroute beschriebenen Reaktionswege gemäß den **Gleichungen 4-1** und **4-3** entsprechen prinzipiell den allgemein üblichen Reaktionssystemen zur Synthese von Eisen-Sulfid-Thiolat-Clustern. Diese nutzen das reduktive Vermögen des Thiolats (vgl. **Gleichung 1-3**) in Gegenwart einer Sulfidquelle. So wird in **Gleichung 4-3** Eisen in der Oxidationsstufe +3 durch Thiolat zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.66 reduziert, dabei fungiert Li_2S als Sulfidquelle. Diese Funktion kann der elementare Schwefel in **Gleichung 4-1** erst dann übernehmen, wenn dieser zuvor zu $\text{S}^{2\ominus}$ reduziert wurde. Dies erfolgt sowohl durch Reaktion mit Thiolat als auch durch Reaktion mit $\text{Fe}^{2\oplus}$. Dadurch wird im Gegensatz zu **Gleichung 4-3** $\text{Fe}^{2\oplus}$ zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.66 oxidiert. Solchermaßen „gekoppelte“ Redoxprozesse liegen auch in der Reaktion gemäß **Gleichung 4-4**^[169] vor, allerdings wird hier $\text{Fe}^{2\oplus}$ zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5 oxidiert. In den Reaktionen der **Gleichungen 4-5**^[168] und **4-6**^[166, 167] liegen ausschließlich reduktive Prozesse vor. In ersterem Beispiel wird sowohl $\text{Fe}^{3\oplus}$ als auch S_8 durch Thiolat reduziert. In letzterem Beispiel, ähnlich wie in **Gleichung 4-3**, erfolgt ausschließlich eine Reduktion des $\text{Fe}^{3\oplus}$, allerdings zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5. Die drei Reaktionssysteme gemäß den **Gleichungen 4-4** bis **4-6** ergeben allesamt Cubancluster (vgl. 1.4.1 und 1.5.1) als Hauptprodukt.

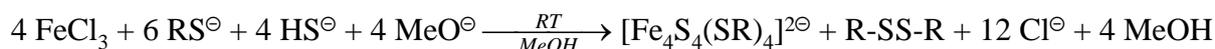
Gleichung 4-4:



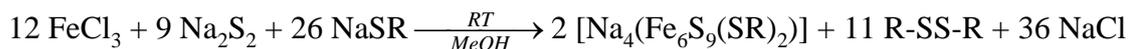
Gleichung 4-5:



Gleichung 4-6:



Die Besonderheit der Disulfidroute besteht aus dem Einsatz von Natriumdisulfid anstelle der üblichen Sulfidquelle $\text{S}^{2\ominus}$ oder S_8 . In diesem Reaktionssystem liegen ähnlich wie in **Gleichung 4-5** nur reduktive Prozesse vor, das eingesetzte Thiolat reduziert $\text{Fe}^{3\oplus}$ zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.66, das Disulfid wird zu Sulfid reduziert.

Gleichung 4-7:

Das Tetranatrium-Salz des Fe₆-Clusters liegt in Lösung nach der ersten Filtration vor. Der Filterkuchen besteht aus einem feinen, grün-schwarzen Material. Er ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und in heißem DMF und Pyridin schwer löslich. Neben NaCl und Dibenzyldisulfid, welche aus dem methanolischen Reaktionsmedium ausfallen, enthält der Filterkuchen wahrscheinlich polymere, schwerlösliche Eisen-Schwefel-Verbindungen unbekannter Zusammensetzung. Dieser Rückstand fällt bei der Disulfidroute in hohen Mengen an. Die Fällung des Dibenzyldisulfids ist nicht quantitativ. Der Rest tritt bei der Isolierung des Fe₆-Clusters als Cokristallat auf. Der Fe₆-Cluster ist vollständig in einer Matrix dieses organischen Nebenproduktes eingebettet. Das Dibenzylsulfid kristallisiert in Form großer farbloser Nadeln und kann durch Waschen mit THF entfernt werden. Durch das Umsalzen des [Na₄(Fe₆S₉(SR)₂)] mit quartärem Fällungskation fallen bei 4 °C abermalig größere Mengen von NaCl aus, welches durch die zweite Filtration als grauer Feststoff abgetrennt wird. Die so gereinigte Mutterlösung kann schließlich zur Kristallisation des Fe₆-Clusters erneut auf 4 °C und schließlich auf -28 °C gekühlt werden.

Vergleicht man die Reaktionswege der alternativen Fe₆-Clustererrouten (**Gleichung 4-1** und **4-3**) mit den Synthesen der Cubancluster (**Gleichung 4-4** bis **4-6**), so fällt auf, daß diese prinzipiell nur leichte Unterschiede bezüglich der stöchiometrischen Verhältnisse aufweisen, allerdings bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Es ist zu erwarten, daß bei beiden Wegen der Fe₆-Cluster in Konkurrenz mit dem Cubancluster steht. Das stöchiometrische Verhältnis der Disulfidroute weist ebenfalls starke Ähnlichkeiten mit dem **Gleichung 4-5** auf, allerdings wird durch den Einsatz von Na₂S₂ anstelle von S₈ ein grundsätzlich anderes Produkt erhalten. Somit ist die Disulfidroute ein effektiverer und auch vielseitigerer Weg. In der Literatur ist sowohl der Einsatz von Methyl-, Ethyl- und Toluol- α -thiol zu entsprechenden Derivaten^[295, 292] als auch der Einsatz von Na₂Se₂ zu einem Thiolato-Selenido-Derivat beschrieben worden.^[292] Entsprechende Derivate sind mittels den **Gleichungen 4-1** und **4-3** nicht beschrieben worden. Im Fall von **Gleichung 4-1** liegt dies möglicherweise an der hohen Empfindlichkeit des [Fe(SR)₄]²⁻-Anions gegenüber der Oxidation, während **Gleichung 4-3** hochspezifisch definierte Reaktionsbedingungen vorschreibt. Als weiterer Grund sollte auch die mögliche Konkurrenzreaktion zum Cubancluster für beide Fälle Berücksichtigung finden.

4.1.3 Optimierung der Disulfidroute

Bedauerlicherweise erwies sich die Natriumdisulfidroute als problematischer, als es die unter 4.1.1 beschriebene Durchführung erwarten ließ. Die ersten Umsetzungen im Rahmen dieser Arbeit wiesen eine Ausbeute von < 1 % auf. Die Ausbeuten konnten sukzessive auf bis zu 12 % gesteigert werden, erforderten allerdings den Einsatz von:

- a) absolutiertem FeCl_3 (vgl. 3.3.2),
- b) sorgfältig absolutiertem und entgastem MeOH (vgl. 3.2.1),
- c) Filtrationen durch Fritte G4.

Die ersten beiden Punkte dokumentieren sehr gut die Wasser- und Sauerstoff-Empfindlichkeit der Produkte. Um eine gleichbleibende Qualität des FeCl_3 zu erhalten, wurde es in einer Handschuhbox der Firma Braun bei <1 ppm H_2O und <1 ppm O_2 gelagert und eingewogen. Punkt c) erwies sich als notwendig, da zum einen das Material des Filterkuchens sehr fein war und gröberes Frittenmaterial durchdrang. Zum anderen konnte der Filterkuchen so am effektivsten ausgewaschen werden und so Ausbeutensteigerungen erzielt werden. Das Auswaschen war ein kritischer Punkt bei der Aufarbeitung, da zuviel Lösungsmittel die Produktlösung zu stark verdünnte und dann im HV eingeengt werden mußte. Alle ermittelten Optimierungsschritte erbrachten maximale Ausbeuten von 12 %. Dieser Wert steht repräsentativ für ca. 60 Durchführungen der Natriumdisulfidroute, wobei die fehlgeschlagenen Versuche ausgenommen wurden. Der Literaturwert von bis zu 26 % konnte nicht erreicht werden. Diese Diskrepanz ist auf unterschiedliche Arbeitsmethoden zurückzuführen. Ursprünglich wurde die Natriumdisulfidroute mittels Schlenk-Technik,^[319] bei der erfahrungsgemäß die Inertbedingungen noch strenger sind als in einer Handschuhbox, durchgeführt. Nachfolgend beschriebene Experimente sollten darüber hinaus Ausbeutenoptimierung erreichen oder ggf. zu neuartigen Clustern führen.

Der Einsatz von zuvor in THF hergestelltem Natriumthiolat (vgl. 3.3.3) anstelle der üblicherweise in situ produzierten Verbindung brachten keine weiteren Erfolge. Die Ausbeuten entsprachen der oben beschriebenen Größenordnung.

Ebenfalls erfolglos waren Experimente, in denen mit $\text{Na}_2\text{S}_4^{\dagger}$ (Durchführung analog 4.1.1) als Ersatz für Na_2S_2 gearbeitet wurde. Dabei wurden sowohl 5.23 g (30 mmol) Na_2S_4 als auch 2.61 g (15 mmol) Na_2S_4 verwendet. Die erste Variante ergab sich aus dem Stoffmengenverhältnis der Disulfidroute. Durch die Verwendung von Tetrasulfid anstatt von Disulfid wurde die Sulfidquelle gewissermaßen verdoppelt, deshalb wurde in der zweiten Variante nur die Hälfte eingesetzt. In beiden Fällen fielen große Mengen an unlöslichem,

[†] Präpariert aus NaHS und S_8 in absolutem EtOH .^[297, 300]

schwarz-grünem Niederschlag an, das Filtrat wies die Farbe einer stark verdünnten Lösung von Eisen-Sulfid-Thiolat-Verbindungen auf, so daß diese Experimente als fehlgeschlagen angesehen werden mußten. Auch aus den im HV eingeeengten Ansätzen konnten bei -28°C keine kristallinen Produkte erhalten werden.

Zur Ermittlung des Lösungsmiteleinflusses auf die Disulfidroute wurde die unter 4.1.1 beschriebene Durchführung mit den gleichen Volumina Acetonitril durchgeführt. Daß die Wahl des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben kann, wird durch das System $\text{NiCl}_2 / 5 \text{NaS}^t\text{Bu}$ deutlich. Die Umsetzung in Methanol führte zu der achtkernigen Verbindung $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_9]^\ominus$ [291], in Acetonitril zu dem fünfkernigen Clusteranion $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^\ominus$. [320] Da die Disulfidroute, durchgeführt in Acetonitril, nur zu einem schwach rot-braun gefärbten Filtrat und einem beträchtlichen, wiederholt unlöslichen, schwarz-grünen Filtrückstand führte, wurden diese Experimente als fehlgeschlagen angesehen.

Wie unter 4.1.2 diskutiert, hat die Stöchiometrie dieser Systeme ebenfalls einen sehr großen Einfluß auf das Produktbild. Durch die Verwendung von Na_2S_2 anstatt der üblichen Sulfidquellen $\text{S}^{2\ominus}$ oder S_8 hebt sich die Disulfidroute von den verbreiteten Reaktionssystemen ab. Deshalb stellte die folgende Experimentreihe eine weitere plausible Möglichkeit sowohl der Ausbeutensteigerung als auch der Synthese neuartiger Komplexe dar. Sie wurde wie unter 4.1.1 beschrieben mit Toluol- α -thiol in halbiertem Lösungsmittelvolumen durchgeführt. Zur Umsalzung wurden 2.06 g (12.5 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ zugegeben. Die Varianten unterliegen einer Systematik, bei der zwei Komponenten konstant blieben und die dritte Komponente halbiert oder verdoppelt wurde. Die sich daraus ergebenden Einwaagen werden in **Tabelle 4–1** aufgeführt.

Tabelle 4–1: Varianten der Disulfidroute.

Variante	Einwaagen			[A]
	FeCl_3	NaSBz^{\dagger}	Na_2S_2	
1	2.43 g (15 mmol)	3.29 g (22.5 mmol)	1.65 g (15 mmol)	$1^{3/2}/1$
2	2.43 g (15 mmol)	13.15 g (90 mmol)	1.65 g (15 mmol)	$1/6/1$
3	2.43 g (15 mmol)	6.57 g (45 mmol)	3.30 g (30 mmol)	$1/3/2$
4	2.43 g (15 mmol)	6.57 g (45 mmol)	0.83 g (7.5 mmol)	$1/3/1/2$
5	4.86 g (30 mmol)	6.57 g (45 mmol)	1.65 g (15 mmol)	$2/3/1$
6	1.22 g (15 mmol)	6.57 g (45 mmol)	1.65 g (15 mmol)	$1/2/3/1$

Bei allen Experimenten konnte weder eine Ausbeutensteigerung erzielt noch neuartige Komplexe isoliert werden. Das Filtrat war immer von heller, rot-brauner Farbe mit leicht unterschiedlicher Intensität, die Filterkuchen waren vom üblichen Habitus. Lediglich aus Experiment 3 konnte nach einigen Tagen bei -28°C ein nadelförmiges, rotes Material isoliert

[†] Das Natriumthiolat wurde in situ aus Natriummethoxid und Benzylmercaptan in Methanol produziert.

^A Resultierendes Stoffmengenverhältnis $\text{FeCl}_3 / \text{NaSBz} / \text{Na}_2\text{S}_2$

werden. Aus einer Elementaranalyse (**C**: 63.01 %; **H**: 9.31 %; **N**: 4.94 %; **S**: 21.75 %) war ersichtlich, dass es sich hier um eine rein organische Verbindung handelt.

4.1.4 Durchführung der Lithiumdisulfidroute

Als weitere Maßnahme zur Ausbeutenoptimierung und zum Ausloten der Grenzen dieser Synthesemethode, wurden anstelle der Natriumsalze die entsprechenden Lithiumsalze eingesetzt. Das Lithiumthiolat wurde zuvor gemäß Abschnitt 3.3.3 präpariert. Alle Schritte wurden in einer Handschuhbox durchgeführt.

In eine Lösung von 90 mmol LiSR (R = Bz: 11.70 g; R = Et: 6.12 g) in 100 ml MeOH wurde eine Lösung von 4.83 g (30 mmol) FeCl₃ in 50 ml MeOH langsam getropft. Nachdem das schwarzgrüne Reaktionsgemisch für ½ h bei RT gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 2.34 g (30 mmol) festem Li₂S₂. Der Ansatz wurde für 18 h bei RT gerührt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit möglichst wenig Methanol gewaschen. Die vereinigten methanolischen Phasen wurden mit 25 mmol Fällungskation (4.13 g [Et₄N]Cl; 5.68 g [BzEt₃N]Cl; 10.45 g [PPh₄]Br, gelöst in möglichst wenig MeOH, versetzt. Der Ansatz kristallisierte nach 3-4 Tagen bei RT. Zur Isolation einer ersten Fraktion wurde filtriert und der Rückstand mit THF und Ether gewaschen. Um eine zweite Fraktion zu isolieren, wurde das Filtrat für 3 Tage bei 4 °C, anschließend für 7 Tage bei -28 °C gelagert. Abschließend wurde kalt filtriert und nacheinander mit kaltem MeOH, THF und Diethylether gewaschen.

Ausbeuten (bezogen auf FeCl₃) für R = Benzyl

Kation	Fraktion I	Fraktion II	Summe
[Et ₄ N] [⊕]	2.73 g (39.25 %)	2.04 g (29.33 %) (Ia) ^[†]	4.77 g (68.58 %)
[BzEt ₃ N] [⊕]	4.81 g (58.04 %) (Ib) ^[†]	1.35 g (16.29 %)	6.16 g (74.33 %)
[PPh ₄] [⊕]	8.45 g (83.53 %) (Ic) ^[†]	nicht bestimmt (< 1 %)	8.45 g (~ 84 %)

Ausbeuten (bezogen auf FeCl₃) für R = Ethyl

[Et ₄ N] [⊕]	1.38 g (21.79 %)	1.59 g (25.10 %)	2.97 g (46.89 %)
[BzEt ₃ N] [⊕]	1.80 g (23.27 %) (IIa) ^[†]	2.58 g (33.35 %)	4.38 g (56.61 %)
[PPh ₄] [⊕]	4.25 g (40.41 %)	0.6 g (6.90 %) (VIIa) ^[‡]	4.25 g (40.41 %)

Die hier verwendeten Molmassen ergeben sich, falls angegeben, aus den durch Röntgenstrukturanalysen bestimmten Zusammensetzungen, ansonsten wurde ein quartäres Ammonium- bzw. Phosphonium-Salz ohne Solvatmoleküle angenommen.

Ausbeuten von max. 84 % sind auch von den alternativ beschriebenen Fe₆-Clusterrouten (32 % und 71 %;^[225] 55-70 %^[293, 294]) nicht erreicht worden. Die Substitution des Natriums

[†] Kristalle dieser Fraktion wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (vgl. 4.1.5.2 und 4.1.5.3).

[‡] Die Röntgenstrukturanalyse ergab die Verbindung [Fe₄S₄(SEt)₄][PPh₄]₂ (vgl. 5.4.1)

durch Lithium bewirkte eine Ausbeutensteigerung von bis zu 700 %. Dabei ist die Ausbeute auch von dem eingesetzten Thiolat abhängig. Wie schon bei der Natriumroute zu erkennen war, sind bei der Lithiumroute die Ausbeuten des Ethanthiolat-Derivates ebenfalls wesentlich geringer. Bei der Verwendung von Ethanthiol scheint die Konkurrenzreaktion zum Cubancluster wesentlich ausgeprägter zu sein. So wurden Kristalle der zweiten Kristallfraktion eines Reaktionsansatzes mit $[\text{PPh}_4]^\oplus$ als Cubancluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4][\text{PPh}_4]_2$ **VIIa** identifiziert. Der Nachweis des Cubanclusters als direktes Konkurrenzprodukt des Fe_6 -Clusters ist bislang nicht unter den Reaktionsbedingungen der Disulfidroute gelungen. Diese Problematik stellte sich bei Einsatz von Toluol- α -thiol nicht. Obwohl das Filtrat der zweiten Fraktion immer noch die charakteristische rot-braune Farbe von Eisen-Sulfid-Thiolat-Clustern aufwies, konnte der entsprechende Cubancluster nicht isoliert werden. Wahrscheinlich bildete sich dieser auch hier, allerdings zu einem wesentlich geringeren Anteil. Da die Cubancluster erfahrungsgemäß die bessere Löslichkeit aufweisen, blieb dieser geringe Prozentsatz selbst bei -28°C in Lösung oder wurde durch den Waschvorgang mit MeOH entfernt.

Die Löslichkeit der Fe_6 -Cluster ist sowohl von dem Thiolat als auch von dem verwendeten Kation abhängig. Sie sinkt vom $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ -, über das $[\text{BzEt}_3\text{N}]^\oplus$ - zum $[\text{PPh}_4]^\oplus$ -Salz. Diese Eigenschaft ergibt sich direkt aus den Auswaagen der einzelnen Kristallfraktionen des Toluol- α -thiolat-Derivates. Das Tetraphenylphosphonium-Salz ist bei Raumtemperatur quantitativ gefallen, während bei den beiden anderen Salzen zunehmende Anteile in Lösung blieben. Dritte Kristallfraktionen wurden für die letztgenannten Salze nicht isoliert, diese würden möglicherweise die vorliegende Differenz zu der hypothetischen 84-prozentigen Ausbeute erklären. Die Ethanthiolat-Derivate sind, wie die ersten Feststoff-Fractionen andeuten, vergleichsweise besser löslich als die Toluol- α -thiolat-Derivate. Auch hier ist das $[\text{PPh}_4]^\oplus$ -Salz in der ersten Fraktion quantitativ gefallen. Da der Kristallhabitus der zweiten Fraktion des $[\text{PPh}_4]^\oplus$ -Salzes sehr einheitlich war, kann davon ausgegangen werden, daß der Cubancluster **VIIa** auch das einzige Produkt dieser zweiten Fraktion war. Vermutlich liegen auch variierende Cuban-Verunreinigungen in den zweiten Fraktionen der $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ - und $[\text{BzEt}_3\text{N}]^\oplus$ -Salze vor, so daß eine etwa 40-prozentige Ausbeute als Charakteristikum für das Ethanthiolat-Derivat des Fe_6 -Clusters angesehen werden kann. Generell sind die $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ - und die $[\text{BzEt}_3\text{N}]^\oplus$ -Salze in Methanol noch gut, während die $[\text{PPh}_4]^\oplus$ -Salze schwer löslich sind. In MeCN, DMF und DMSO sind alle Salze gut bis sehr gut löslich.

Die eingesetzten Edukte und Lösungsmittel waren von der unter 4.1.3 beschriebenen Qualität. Nach Zugabe der FeCl_3 -Lösung wies der Reaktionsansatz dieselbe schwarzgrüne Farbe auf, wurde aber nicht so zäh. Die Filtration mußte ebenfalls durch eine Fritte G4 erfolgen, was durch das Auftreten von wesentlich feineren Nebenprodukten erforderlich war. Sowohl dieser dichte Filterkuchen als auch die dickflüssige Konsistenz der Produktlösung

erschwerten die Filtration, so daß es durchaus 24 h dauern konnte, bis der gesamte Reaktionsansatz zuzüglich der Waschlösung durchgelaufen war. Die Menge an Nebenprodukten war wesentlich kleiner als bei der Natriumdisulfidroute. Die Erschwernis der extrem langsamen ersten Filtration wird durch die entfallende zweite Filtration kompensiert. Dies liegt an der hervorragenden Löslichkeit von LiCl in Methanol,^[†, 321] welches ebenfalls während der Umsalzung mit quartärem Fällungskation entsteht, hier aber in Lösung bleibt. Zudem kristallisiert das Produkt durch seine hohe Konzentration schon bei Raumtemperatur in sehr hoher Reinheit. Die bis dahin übliche kalte Filtration war z.T. problematisch. Im Verlauf einer zu langsamen Filtration konnte sich das Produkt durch die Erwärmung des Lösungsmittels wieder auflösen.

Überraschenderweise erwies sich die Ausbeute der Disulfidroute als sehr stark von den eingesetzten Alkalimetallsalzen abhängig. Das Reaktionssystem 30 mmol FeCl₃ / 90 mmol LiSBz / 30 mmol Na₂S₂ ergab Ausbeuten von ~35 %. Diese Experimente wurden analog zu Abschnitt 4.1.1 durchgeführt. Bei der Verwendung von Kaliumsalzen versagt die Synthesemethode gänzlich. Die ebenfalls zu Abschnitt 4.1.1 analog durchgeführten Experimente mit 14.61 g (90 mmol) Kaliumtoluol- α -thiolat (vgl. 3.3.3) anstelle des Natriumthiolats wurden im Verlauf der ersten Filtration abgebrochen. Aufgrund des klaren Filtrats und des in sehr hoher Menge angefallenen Filterkuchens wurden diese Syntheseveruche als fehlgeschlagen angesehen. Zudem war der Filterkuchen vom oben beschriebenen Habitus und in üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Abhängigkeit der Ausbeute von den verwendeten Alkalimetallsalzen kann wie folgt zusammengefaßt werden.

FeCl ₃ / LiSBz / Li ₂ S ₂	>	FeCl ₃ / LiSBz / Na ₂ S ₂	>	FeCl ₃ / NaSBz / Na ₂ S ₂	>	FeCl ₃ / KSBz / Li ₂ S ₂
~84 %		~35 %		max. 12 %		0 %

[†] 0.438 g LiCl / 1 g Methanol bei 20°C

4.1.5 Strukturdiskussionen

4.1.5.1 Allgemeine Strukturbetrachtung

Der Fe_6 -Cluster vereint vielfältige strukturelle Merkmale der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Cluster. Es liegen vier unterschiedlichen Koordinationsmodi der Schwefelatome vor: μ_2 -, μ_3 - μ_4 - verbrückend und terminale Koordination. Das Vorliegen von vier unterschiedlich koordinierenden Schwefelatomen in einem Cluster war mit Ausnahme der Basket-Cluster^[232, 233] lange Zeit einzigartig. Erst die jüngeren PN-Cluster-Modellkomplexe und deren Edukte (vgl. 1.5.3) erweiterten dieses Spektrum. Dabei konnten auch μ_5 - und μ_6 -verbrückende Zustände der Schwefelatome neben (μ_2 -S)- und (μ_3 -S)-Brücken erreicht werden.

Die sechs $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder sind über gemeinsame Kanten und Ecken miteinander verknüpft. S(1) bildet die gemeinsame Ecke von vier $[\text{FeS}_4]$ -Tetraedern (Fe(2), Fe(3), Fe(4) und Fe(5)), während S(2) und S(3) als gemeinsame Ecke für die Polyeder $\text{Fe}(1)\text{S}_4$, $\text{Fe}(2)\text{S}_4$, $\text{Fe}(3)\text{S}_4$ bzw. $\text{Fe}(4)\text{S}_4$, $\text{Fe}(5)\text{S}_4$ und $\text{Fe}(6)\text{S}_4$ fungieren. Insgesamt liegen acht gemeinsame Kanten zwischen jeweils zwei $[\text{FeS}_4]$ -Tetraedern vor. **Abbildung 31** zeigt den Fe_6 -Cluster in einer Polyederansicht. Die Symmetrie des $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüsts kann in seiner idealisierten Form durch die Punktgruppe C_{2v} beschrieben werden. Dem zufolge liegen eine C_2 -Achse durch S(1) und zwei zu S(1) vertikale Spiegelebenen σ_v , welche durch S(1), S(6) und S(7) und S(1), S(2) und S(3) verlaufen, vor. Gemäß dieser Symmetrie ist eine Einteilung der Fe- und (μ_2 -S)-

Atome in die Sätze Fe^A (Fe(2), Fe(3), Fe(4), Fe(5)) und S^A (S(6), S(7)) und Fe^B (Fe(1), Fe(6)) und S^B (S(4), S(5), S(8), S(9)) erforderlich. Außerdem müssen Bindungsabstände zwischen symmetrieäquivalenten Atomen gleich lang sein. Dies gilt für die vier (μ_4 -S)- Fe^A -Bindungen, die vier (μ_3 -S)- Fe^A -Bindungen und die beiden (μ_3 -S)- Fe^B -Bindungen ebenso wie für die (μ_2 - S^A)- Fe^A -, (μ_2 - S^B)- Fe^A - und (μ_2 - S^B)- Fe^B -Abstände. Diese Einteilung wird noch in den detaillierten Diskussionsabschnitten Bedeutung erlangen. Durch unterschiedlich stark ausgeprägte Verzerrungen der $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüste im Festkörper werden diese Kriterien allerdings nur näherungsweise erfüllt.

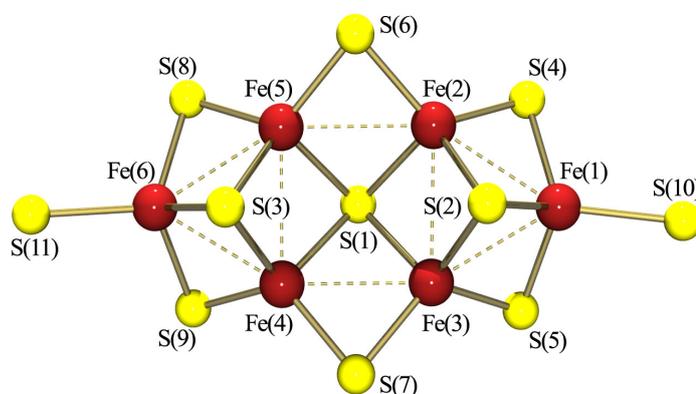


Abbildung 30: Das $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüst mit Nummerierungsschema. Das Schema ist für alle vorgestellten Verbindungen gültig.

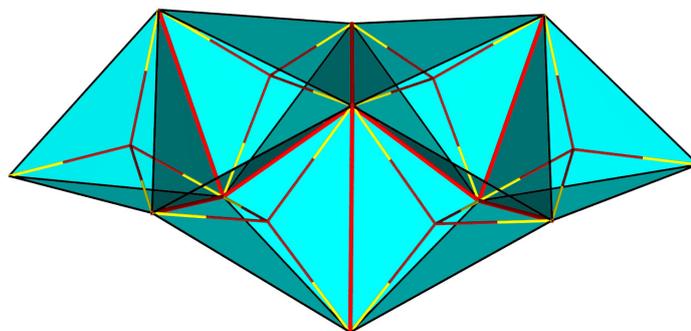


Abbildung 31: Polyederansicht des Fe_6 -Clusters. Die gemeinsamen Kanten sind durch rote Linien gekennzeichnet.

4.1.5.2 Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2]^{4\ominus}$ (**I**)

Das Komplexanion **I** konnte im Rahmen dieser Arbeit mehrfach bei unterschiedlichen Bedingungen kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Diese Häufung von unterschiedlichen Salzen desselben Komplexes resultiert aus der oben beschriebenen Beobachtung, dass die Disulfidroute mit Toluol- α -thiolat am effektivsten war, deshalb wurde dieses Derivat bevorzugt als Edukt für weitere Umsetzungen (vgl. 5) eingesetzt. Kristalle von **Ia-Ic** bestehen aus diskreten Clusteranionen und organischen Kationen.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$ (**Ia**) befanden sich in der zweiten Fraktion der Lithiumdisulfidroute. Unter diesen Bedingungen kristallisiert **Ia** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalle von **Ia** lagen als kompakte Quader vor.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Ib**) lagen direkt in der ersten Kristallfraktion der Lithiumdisulfidroute vor. Hier liegt zusätzlich ein isoliertes H_2O -Solvatmolekül vor, als dessen Quelle nur das eingesetzte $[\text{BzEt}_3\text{N}]\text{Cl}$ in Frage kommt, da die Fällungssalze die einzigen Edukte waren, die direkt ohne weitere Absolutierungsmaßnahmen eingesetzt wurden. **Ib** kristallisiert unter diesen Bedingungen in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Kristallhabitus von **Ib** entspricht extrem dünnen, quaderförmigen Plättchen.

In $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{PPh}_4]_3[\text{Li}(\text{MeOH})_4]$ (**Ic**) erfolgt die Ladungskompensation nicht durch vier quartäre Ammoniumkationen, sondern durch drei Tetraphenylphosphoniumkationen und einem durch vier Methanolmoleküle koordinierten Lithiumkation. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **Ic** befanden sich direkt in der ersten Kristallfraktion der Lithiumdisulfidroute. **Ic** kristallisiert unter diesen Bedingungen in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form sehr feiner Nadeln.

Schließlich wurde die Verbindung $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot 2\text{DMF}$ (**Id**) durch Diffusion von Diethylether in eine DMF-Lösung erhalten. Diese Produktlösung resultierte aus der Umsetzung des Fe_6 -Clusters mit $[\text{HFe}(\text{CO})_4][\text{PPN}]$ (vgl. **Tabelle 5–1** Nr.(14)). Hier liegen zusätzlich zwei isolierte DMF-Solvatmoleküle vor. **Id** kristallisiert aus DMF / Diethylether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei den Kristallen von **Id** handelt es sich um kleine, kompakte Quader. Die Zellparameter von **Ia-Ic** werden in **Tabelle 4–2**, detaillierte Einzelheiten zur Strukturlösung werden im Anhang aufgeführt.

Verbindung	$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$	$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Summenformel	$\text{Fe}_6\text{S}_{11}\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{N}_4$	$\text{Fe}_6\text{S}_{11}\text{C}_{66}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{O}$	
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 16.141(1) \text{ \AA}$ $b = 18.977(1) \text{ \AA}$ $c = 20.906(1) \text{ \AA}$	$a = 14.511(1) \text{ \AA}$ $b = 15.450(1) \text{ \AA}$ $c = 19.186(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 82.44(1)^\circ$ $\beta = 67.85(1)^\circ$ $\gamma = 72.53(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$6403.6(6) \text{ \AA}^3$	$3810.4(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	2	
Verbindung	$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{PPH}_4]_3[\text{Li}(\text{MeOH})_4]$	$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot 2\text{DMF}$	
Summenformel	$\text{Fe}_6\text{S}_{11}\text{C}_{90}\text{H}_{90}\text{Li}_1\text{O}_4\text{P}_3$	$\text{Fe}_6\text{S}_{11}\text{C}_{52}\text{H}_{108}\text{N}_6\text{O}_2$	
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 15.799(1) \text{ \AA}$ $b = 16.505(1) \text{ \AA}$ $c = 18.711(1) \text{ \AA}$	$a = 14.436(1) \text{ \AA}$ $b = 25.240(1) \text{ \AA}$ $c = 20.064(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 98.71(1)^\circ$ $\beta = 108.31(1)^\circ$ $\gamma = 100.53(1)^\circ$ $\beta = 97.37(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$4438.7(5) \text{ \AA}^3$	$7250.1(5) \text{ \AA}^3$	
Z	2	4	

Tabelle 4-2: Zellparameter der Verbindungen **Ia-Id**.

Die sechs Eisenatome liegen in **Ia-Id** in erster Näherung in einer Ebene, wobei die mittlere Abweichung von der besten Ebene für **Ia** 4.2 pm, für **Ib** 14.1 pm, für **Ic** 2.0 pm und für **Id** 9.7 pm beträgt. Die Fe-Atome Fe(2), Fe(3), Fe(4) und Fe(5) sind so angeordnet, daß sie ein zentrales Fe_4 -Rechteck aufspannen. Die sich gegenüberliegenden Kanten Fe(2)-Fe(3) und Fe(4)-Fe(5) des Rechtecks bilden wiederum die Basis zweier Fe_3 -Dreiecke, die durch Fe(1) und Fe(6) als jeweils dritte Ecke vervollständigt werden. Somit ergeben sich drei Flächen, mit deren Hilfe eine präzisere Beschreibung der Fe-Lagen in der Ebene ermöglicht wird. Die Abweichung der vier Eisenatome des Rechtecks von der entsprechenden besten Ebene ist deutlich kleiner, durchschnittlich für **Ia** 0.15 pm, für **Ib** 0.56 pm, für **Ic** 1.2 pm und für **Id** 0.43 pm. Die Dreiecksflächen sind entlang der mit dem Rechteck gemeinsamen Kanten angewinkelt, die resultierenden Diederwinkel werden in **Tabelle 4-3** aufgeführt. Offensichtlich liegen **Ia**, **Ib**, und **Id** in einer Wannenkongformation vor, während **Ic** in Sesselkongformation vorliegt. Dieser Unterschied wird wahrscheinlich durch das Lithiumkation verursacht. Der Einfluß der Lithiumkationen wird an anderer Stelle in diesem Abschnitt diskutiert.

Flächen	Ia	Ib	Ic	Id
	1.9°	7.1°	-1.1°	6.5°
	2.8°	8.7°	2.5°	4.3°

Tabelle 4-3:

Diederwinkel zwischen den Fe-Polygenen in **Ia-Id**.

Die Fe-Fe-Abstände innerhalb des Rechtecks liegen für **Ia** zwischen $2.751(1) \text{ \AA}$ und $2.804(1) \text{ \AA}$, für **Ib** zwischen $2.745(1) \text{ \AA}$ und $2.779(1) \text{ \AA}$, für **Ic** zwischen $2.743(1) \text{ \AA}$ und $2.771(1) \text{ \AA}$ und für **Id** zwischen $2.740(1) \text{ \AA}$ und $2.783(1) \text{ \AA}$. Die Fe-Fe-Abstände der Dreiecke

sind, abgesehen von den mit dem Rechteck gemeinsamen Kanten, etwas verkürzt und liegen für **Ia** zwischen 2.691(1) Å und 2.723(1) Å, für **Ib** zwischen 2.689(1) Å und 2.696(1) Å, für **Ic** zwischen 2.682(1) Å und 2.716(1) Å und für **Id** zwischen 2.673(1) Å und 2.704(1) Å. Berücksichtigt man zusätzlich die Fe-Fe-Fe-Winkel, so ist ersichtlich, daß die geometrischen Bezeichnungen „Rechteck“ und „gleichseitiges Dreieck“ nur näherungsweise zutreffen. Die Fe-Fe-Fe-Winkel des Vierecks weichen nur geringfügig von 90° ab. Durch den Umstand, daß jeweils eine Dreieckskante gleichzeitig einer längeren Rechteckskante entspricht, werden die Fe-Fe-Fe-Winkel, die gegenüber dieser gemeinsamen Kanten liegen, etwas stumpfer als 60°. Als Konsequenz dessen sind die restlichen Winkel etwas spitzer als 60°. Zusammengekommen erscheint die Bezeichnung „gleichschenkliges Dreieck“ zutreffender. Eine vollständige Übersicht mit allen Werten findet sich in **Tabelle 4–6**.

Das zentrale Fe₄-Rechteck wird annähernd symmetrisch durch ein μ₄-Sulfid zu einer quadratisch-pyramidalen [(μ₄-S)-Fe₄]-Einheit überkappt. Die mittleren (μ₄-S)-Fe-Bindungsängen betragen für **Ia** 2.340 Å, für **Ib** 2.324 Å, für **Ic** 2.333 Å und für **Id** 2.325 Å. Relativ zu dieser Einheit werden rückseitig die beiden Fe₃-Dreiecke durch jeweils ein μ₃-Sulfid zu einer schiefwinkligen, trigonal-pyramidalen [(μ₃-S)-Fe₃]-Einheit überkappt. Der Symmetriebetrachtung entsprechend, liegen zwei Sätze unterschiedlicher Bindungen vor. Für die (μ₃-S)-Fe^A-Bindungen treten mittlere Abstände von 2.301 Å (**Ia**), 2.316 Å (**Ib**), 2.315 Å (**Ic**) und 2.311 Å (**Id**) auf, während die Abstände (μ₃-S)-Fe^B deutlich kürzer sind und im Mittel 2.273 Å (**Ia**), 2.269 Å (**Ib**), 2.248 Å (**Ic**) und 2.262 Å (**Id**) betragen. Die verzerrt tetraedrischen Koordinationssphären der Fe^A-Atome werden durch μ₂-Sulfid-Ionen, im Falle der Fe^B-Atome zusätzlich terminal durch Thiolat-Schwefelatome vervollständigt. Die Fe-S^{Bz}-Abstände betragen im Mittel für **Ia-Id** 2.285 Å. Im Vergleich zu den (μ₃-S)-Fe-Abständen unterliegen die (μ₂-S)-Fe-Abstände einem tendenziell gegensätzlichen Trend. Die (μ₂-S)-Fe^A-Abstände betragen durchschnittlich für **Ia** 2.223 Å, für **Ib** 2.215 Å, für **Ic** 2.219 Å und für **Id** 2.218 Å, während die (μ₂-S)-Fe^B-Abstände mit durchschnittlichen Werten von 2.246 Å (**Ia**), 2.242 Å (**Ib**), 2.248 Å (**Ic**) und 2.237 Å (**Id**) etwas länger sind.^[†] Der hier zu beobachtende Trend abnehmender durchschnittlicher Bindungsabstände läßt sich wie folgt zusammenfassen.

	(μ ₄ -S)-Fe ^A		(μ ₃ -S)-Fe ^A		(μ ₃ -S)-Fe ^B		(μ ₂ -S)-Fe ^B		(μ ₂ -S)-Fe ^A
Ia	2.340 Å	>	2.301 Å	>	2.273 Å	>	2.246 Å	>	2.223 Å
Ib	2.324 Å	>	2.316 Å	>	2.269 Å	>	2.242 Å	>	2.215 Å
Ic	2.333 Å	>	2.315 Å	>	2.248 Å	=	2.248 Å	>	2.219 Å
Id	2.325 Å	>	2.311 Å	>	2.262 Å	>	2.237 Å	>	2.218 Å

Ic stellt eine Ausnahme dar, die durchschnittlichen (μ₃-S)-Fe^B- und (μ₂-S)-Fe^B-Abstände differieren nur minimal, was ebenfalls auf das koordinierende Lithiumkation zurückgeführt

[†] Bei der Ermittlung dieser Durchschnittswerte wurde nicht zwischen (μ₂-S^A)-Fe^A und (μ₂-S^B)-Fe^A differenziert, da die Unterschiede kleiner als 0.1 pm sind. Wird im Text nicht explizit auf eine Unterscheidung hingewiesen, so wurde über alle acht (μ₂-S)-Fe^A, bzw. (μ₂-S)-Fe^B-Abstände gemittelt.

werden kann. Der Einfluß des Lithiumkations auf die Fe-S-Bindungslängen wird an anderer Stelle in diesem Abschnitt erörtert. Ein weiteres Merkmal ergibt sich aus den gemittelten Fe-S-Bindungslängen der sechs $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder. Dabei sind die Mittelwerte der $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder immer etwas größer als diejenigen der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder. Die gemittelten Fe-S-Bindungslängen der $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder sowie eine Übersicht aller Bindungsabstände von **Ia-I d** werden in der **Tabelle 4–6** aufgeführt.

Die S-Fe-S-Winkel ergeben im Durchschnitt für jeden einzelnen der sechs $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder annähernd 109.5° . In einem idealen $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder liegt T_d -Symmetrie, mit vier C_3 -Achsen entlang den Fe-S-Bindungen, drei C_2 -Achsen, die jeweils das Eisenatom und die Kantenmitten gegenüberliegender S-S-Kanten durchlaufen und sechs Spiegelebenen, die jeweils durch das Eisenatom und zwei Schwefelatome definiert werden, vor. Bei den hier vorliegenden $[\text{FeS}_4]$ -Tetraedern liegt bis auf die Identität keine Symmetrie vor. Diese Eigenschaft ergibt sich direkt aus den leicht unterschiedlichen Fe-S-Bindungslängen, welche von dem Koordinationsmodus der Schwefelatome und der Fe-Spezies abhängt.

Die stärkste Aufweitung mit Durchschnittswerten von 121.82° für **Ia**, 121.5° für **Ib**, 120.65° für **Ic** und 121.81° für **I d** weisen immer die $(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Winkel auf. Durch die $(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Kanten, dem entsprechenden Fe^{A} -Atom und den gegenüberliegenden $(\mu_4\text{-S})\text{-}(\mu_3\text{-S})$ -Kanten läuft jeweils eine mögliche C_2 -Achse, wobei der zweite Winkel entlang dieser Achse, die $(\mu_4\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_3\text{-S})$ -Winkel, signifikant kleiner als 109.5° sind. Winkel die ebenfalls kleiner als 109.5° sind, finden sich entlang einer zweiten möglichen C_2 -Achse. Diese werden durch eine $(\mu_4\text{-S})\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})$ -Kante, dem Fe^{A} -Atom und einer $(\mu_3\text{-S})\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Kante definiert. Die Durchschnittswerte der Winkel auf dieser C_2 -Achse betragen 103.21° und 102.39° für **Ia**, 103.52° und 102.03° für **Ib**, 102.94° und 102.17° für **Ic** und 103.52° und 102.24° für **I d**. Die verbleibenden zwei Winkel eines jeden Fe_4S -Tetraeders weisen Werte vor, die systematisch zwischen den oben beschriebenen Maximal- und Minimalwerten liegen. Dabei handelt es sich um die Winkel entlang der dritten C_2 -Achse, die jeweils durch die Mitten der $(\mu_4\text{-S})\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ - und $(\mu_3\text{-S})\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})$ -Kanten und dem Zentralatom verlaufen. Zusammenfassend kann für die Fe^{A} -Tetraeder eine Systematik formuliert werden, bei der sich in **Ia-I d** gleichartige Aufweitungen oder Stauchungen immer entlang der jeweiligen C_2 -Achsen manifestieren. Im Gegensatz dazu verhält sich das Verzerrungsmuster der Fe^{B} -Tetraeder nicht einheitlich. Bei den kleinsten Winkeln der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder handelt es sich zwar immer um die beiden $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Winkel mit Mittelwerten für **Ia** von 102.56° , für **Ib** von 102.58° , für **Ic** von 103.46° und für **I d** von 103.08° , während der $(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})\text{-Fe}^{\text{B}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Winkel immer über 109.5° liegt. Eine vollständige Übersicht aller Durchschnittswerte symmetrieäquivalenter Bindungswinkel liefert **Tabelle 4–17**.

Allerdings unterliegen die Winkel, welche durch die anorganischen Sulfide und dem terminalen organischen Schwefelatom eingeschlossen werden, keinem einheitlichen Trend. Dies resultiert aus unterschiedlichen Orientierungen beider Toluol- α -Substituenten im Kristall. In **Ia**, **Ic** und **Id** sind diese so orientiert, dass sich die *para*-Positionen beider Toluol- α -Gruppen auf der gleichen Seite der Fe_6 -Ebene wie die μ_3 -Schwefelatome befinden. In **Ib** weisen diese auf die jeweils gegenüberliegende Seite der Fe_6 -Ebene. Da die Kohlenstoffatome des Liganden nahezu planar angeordnet sind, ist zur Beschreibung der relativen Orientierung der Substituenten der Winkel zwischen der besten Fe_6 -Ebene (E_1) und der besten Ebene einer C_7 -Gruppe (E_2) hervorragend geeignet. Diese Werte und die Fe-S-C^α -Bindungswinkel werden in **Tabelle 4-4** aufgeführt. Obwohl die hier vorgestellten Verbindungen **Ia-Id** hinsichtlich ihres Eisen-Schwefel-Kerns z.T. nur geringe Abweichungen zeigen und in erster Näherung identisch sind, unterscheiden sich diese signifikant durch ihre unterschiedlichen Konfigurationen der Substituenten. Somit handelt es sich hier um vier unterschiedliche Isomere. Wahrscheinlich rotieren diese in Lösung um das Thiolatschwefelatom ohne große Energiebarriere, im Festkörper werden diese energetisch kaum unterschiedlichen Zustände entsprechend einer bestmöglichen Packung eingefroren. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Orientierungen sind in **Abbildung 32** immer die gleichen Blickwinkel eingestellt worden.

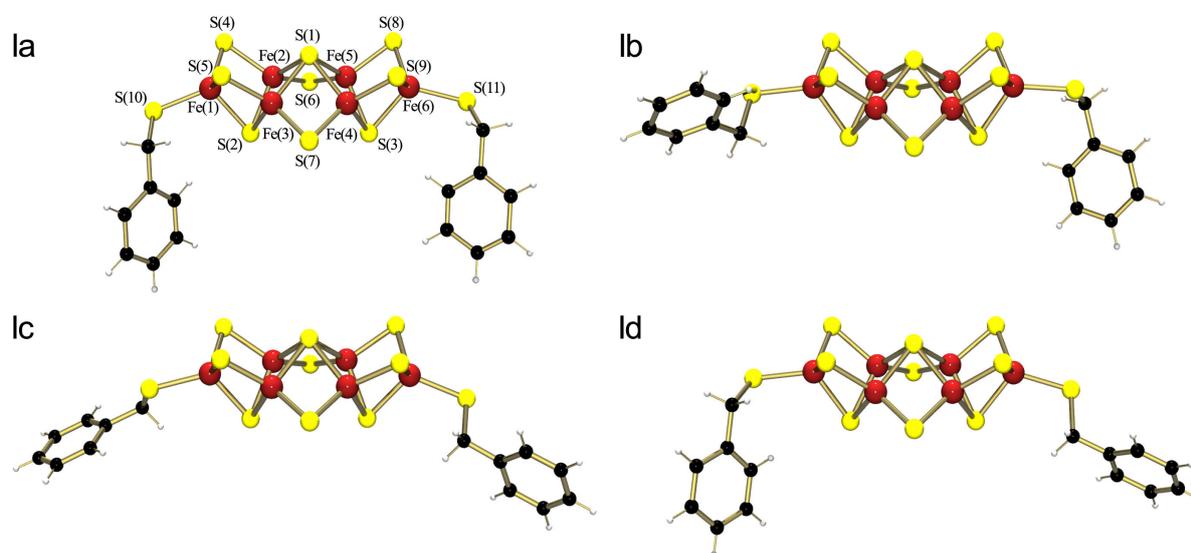


Abbildung 32: Die Verbindungen **Ia-Id** mit Toluol- α -thiolat-Liganden. Das Nummerierungsschema in **Ia** ist gleichermaßen auch auf **Ib-Id** anwendbar.

	Ia	Ib	Ic	Id
$\text{Fe}(1)\text{-S}(10)\text{-C}(1)$	102.2(3)°	103.25(11)°	106.10(18)°	107.70(20)°
$\text{Fe}(6)\text{-S}(11)\text{-C}(8)$	105.2(3)°	104.77(10)°	97.84(18)°	98.65(15)°
$E_1\text{-}E_2^{\text{S}(10)}$	94.7°	126.8°	24.7°	97.8°
$E_1\text{-}E_2^{\text{S}(11)}$	72.8°	106°	115.5°	52.5°

Tabelle 4-4: Fe-S-C^α -Bindungswinkel und Winkel zwischen E_1 und E_2 .

Ic fällt durch einen extrem flachen Winkel zwischen der Fe_6 -Fläche und der Fläche $E_2^{S(10)}$ auf. Des weiteren liegt hier eine Sessel- anstatt einer Wannenkongformation der Eisenatome vor, gleichzeitig unterscheiden sich die $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ - und $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Mittelwerte kaum. Als Besonderheit liegt in **Ic** ein Lithiumkation vor, welches durch vier Methanolmoleküle verzerrt tetraedrisch koordiniert wird. Die Li-O-Abstände und O-Li-O-Winkel des $[\text{Li}(\text{MeOH})_4]^{\ominus}$ -Kations werden in **Tabelle 4–5** aufgeführt. Die Verzerrung resultiert aus einem um 175 pm signifikant längeren O(4)-Bindungsabstand und einer Drehung von O(4) in Richtung O(3), was zu der auffälligen Stauchung des O(3)-Li-O(4)-Winkels führt. Diese Anordnung der Methanol-Liganden ergibt eine aufgeweitete Fläche mit den Ecken O(1), O(2) und O(4). Durch die Sauerstoff-Donor-Atome der Methanol-Liganden wird die polarisierende Wirkung der Lithiumkationen erheblich reduziert, dennoch verursachen diese womöglich eine im Vergleich zu **Ia**, **Ib** und **Id** unübliche Verzerrung des $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüsts.

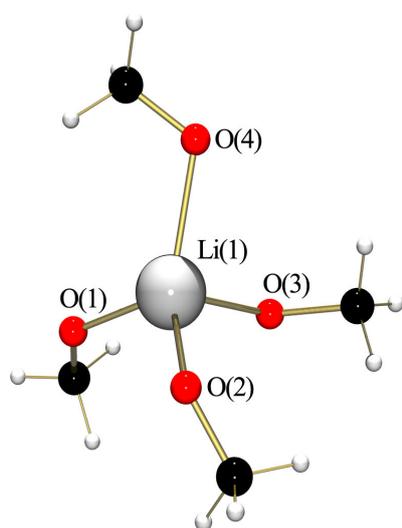


Abbildung 33:

Das $[\text{Li}(\text{MeOH})_4]^{\ominus}$ -Kation in **Ic**.

Diese Tetramethanollithium-Kationen nehmen im Kristall spezielle Positionen zwischen zwei symmetrieäquivalenten Fe_6 -Clustern ein. Dadurch entsteht eine sandwichartige Anordnung mit der Schichtfolge $\text{Fe}_6\text{-Cluster-}[\text{Li}(\text{MeOH})_4]_2^{2\ominus}\text{-Fe}_6\text{-Cluster}$.

	Ic
Li(1)-O(1)	1.832 (16)
Li(1)-O(2)	1.954 (13)
Li(1)-O(3)	1.922 (15)
Li(1)-O(4)	2.114 (19)
\emptyset	1.956

	Ic
O(1)-Li(1)-O(2)	106.8 (8)
O(1)-Li(1)-O(3)	106.5 (8)
O(1)-Li(1)-O(4)	117.5 (7)
O(2)-Li(1)-O(3)	105.9 (6)
O(2)-Li(1)-O(4)	124.0 (8)
O(3)-Li(1)-O(4)	93.2 (7)
\emptyset	108.98

Tabelle 4–5:

Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] des $[\text{Li}(\text{MeOH})_4]^{\ominus}$ -Kations in **Ic**.

Durch die aufgeweitete Fläche O(1)-O(2)-O(4) werden anziehende Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumkation und S(4) und S(5) ermöglicht. Allerdings beträgt der Li(1)-S(4)-Abstand 4.05 \AA und Li(1)-S(5) 3.86 \AA , so daß deutlich wird, das es sich nur um sehr schwache elektrostatische Kräfte handeln kann, zumal durch die Koordination der Methanol-Liganden an das Lithiumkation dessen polarisierende Wirkung eingeschränkt ist. So wurden in Röntgenstrukturanalysen diverser Lithiumthiolate Li-S-Abstände von 2.4 - 2.6 \AA gefunden,^[204, 322, 323] die Summe der van-der-Waals-Radien beträgt 3.6 \AA .^[324] Ferner ist das $[\text{Li}(\text{MeOH})_4]^{\ominus}$ -Kation so im Kristall orientiert, daß sich zusätzlich O-H \cdots S-Wasserstoffbrücken (O(2)-S(10): 3.30 \AA ; O(1)-S(4): 3.09 \AA ; O(3)-S(9): 3.16 \AA ; O(4)-S(8): 3.38 \AA) ausbilden können. Die O(2)-H \cdots S(10)-Brücke wirkt dabei dirigierend auf die Lage des zugehörigen Toluol- α -Substituenten, welcher, wie oben beschrieben, eine vergleichsweise ungewöhnliche Position einnimmt. Darüber hinaus liegt eine C-H \cdots S-Brücke zwischen einem

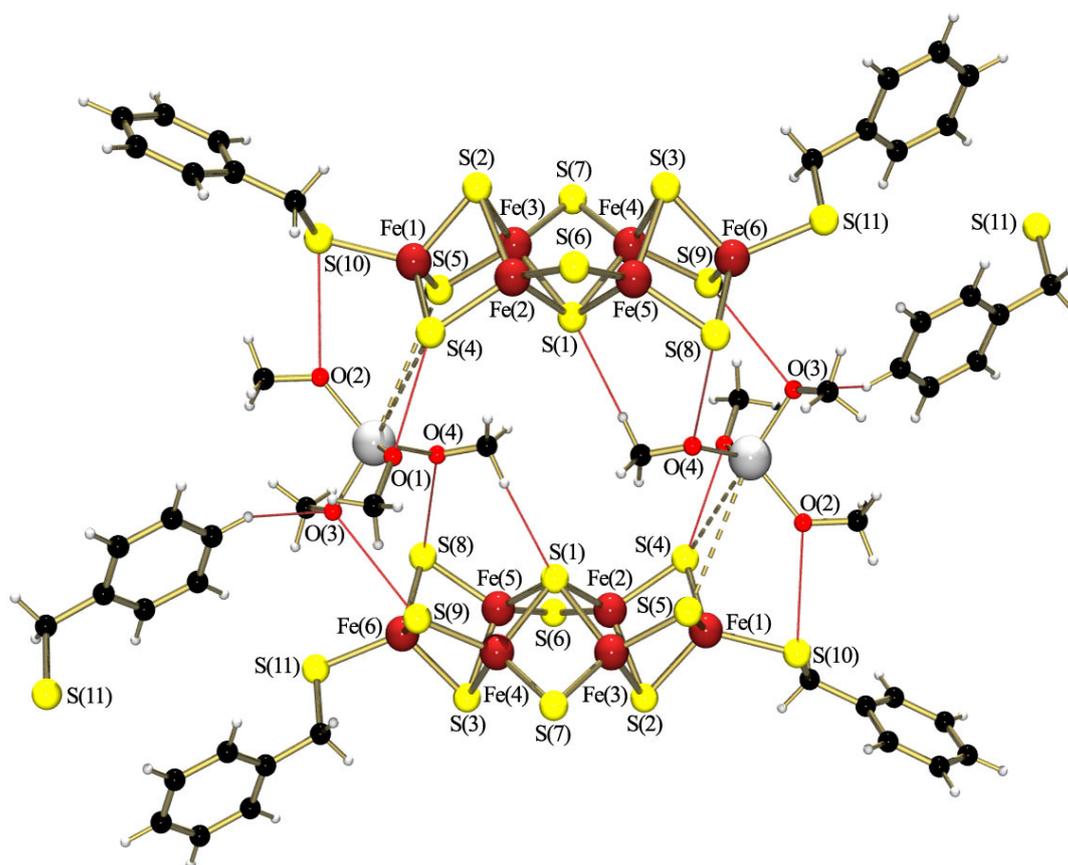


Abbildung 34: Die Positionen der $[\text{Li}(\text{MeOH})_4]^\ominus$ -Kationen und Fe_6 -Cluster im Festkörper in **1c**.

Methylproton und S(1) (C-S-Abstand: 3.59 Å) und eine C-H...O-Brücke zwischen O(3) und dem *para*-Proton eines Toluol- α -Substituenten eines dritten symmetrieäquivalenten Clusters (C-O-Abstand: 3.26 Å) vor. Die Wasserstoff-Brücken sind in **Abbildung 34** durch rote Linien gekennzeichnet. Die für **1c** gefundenen Abstände der Wasserstoffbrücken sind in guter Übereinstimmung mit Werten von in der Literatur beschriebenen Komplexen. O-H...S-Wasserstoffbrücken sind z.B. in den Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{SCy})_6][\text{Et}_4\text{N}]_2 \cdot \text{MeOH}$ ^[221] oder $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Bu})_5][\text{Me}_4\text{N}] \cdot \text{MeOH}$ ^[222] zu finden. Die im Kristall co-kristallisierten Methanolkoleküle bilden Wasserstoffbrücken mit den Thiolatschwefelatomen aus, es liegen Schwefel-Sauerstoff-Abstände von 3.19 Å - 3.23 Å vor. In diesem Kontext ist auch der Komplex $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6](\text{Na}_2(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_2)$,^[223] in der zwei durch zwei Wasser-Liganden verbrückte Natriumkationen vorliegen, von Bedeutung. Die Methanol-Liganden koordinieren terminal an die oktaedrisch koordinierten Natriumkationen. Ähnlich wie in **1c** sind die Kationen und Anionen durch O-H...S-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Hier liegen ebenfalls Schwefel-Sauerstoff-Abstände von 3.26 Å (H_2O) und 3.19 Å (MeOH) vor.

Der Einfluß des Lithiumkations auf die Fe-S-Bindungsabstände ist relativ klein. Die größte Abweichung zeigen unerwarteterweise nur die $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände, welche im Vergleich zu **1a**, **1b** und **1d** so stark verkürzt sind, das diese in etwa die Größenordnung der $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände erreichen. Dabei weisen die $(\mu_3\text{-S})$ -Atome keinen direkten Kontakt zum

Alkalimetallatom auf. Andererseits zeigen sich Fe-S-Abstände, die entweder mit dem Lithiumkation direkt in Kontakt stehen oder die Wasserstoff-Brücken zu den Methanol-Liganden des Lithiumatoms ausbilden, unbeeinflusst und zeigen Werte von vergleichbarer Größe. Dies trifft auch für die S-Fe-S-Bindungswinkel zu.

Da keine strukturellen Besonderheiten innerhalb der organischen Kationen, Solvatomoleküle und Toluol- α -Substituenten vorliegen, wurde auf eine detaillierte Diskussion der entsprechenden Bindungslängen und -Winkel verzichtet.

Tabelle 4-6: Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$] der Verbindungen Ia-Id.

	Ia	Ib	Ic	Id		Ia	Ib	Ic	Id
(μ_4-S)-Fe^A					S-Fe-S				
Fe(2)-S(1)	2.348 (2)	2.3254 (7)	2.3381 (16)	2.3205 (10)	S(2)-Fe(1)-S(4)	102.52 (9)	102.84 (3)	102.73 (6)	102.98 (4)
Fe(3)-S(1)	2.333 (2)	2.3191 (7)	2.3282 (15)	2.3270 (10)	S(2)-Fe(1)-S(5)	103.36 (9)	102.45 (3)	103.95 (7)	102.53 (4)
Fe(4)-S(1)	2.348 (2)	2.3281 (6)	2.3347 (16)	2.3306 (10)	S(2)-Fe(1)-S(10)	110.02 (8)	118.09 (3)	119.33 (6)	117.82 (4)
Fe(5)-S(1)	2.330 (2)	2.3223 (7)	2.3299 (16)	2.3206 (10)	S(4)-Fe(1)-S(5)	115.17 (9)	115.56 (3)	114.62 (7)	115.50 (4)
\emptyset	2.340	2.3237	2.3327	2.3247	S(4)-Fe(1)-S(10)	113.54 (9)	108.24 (3)	112.82 (7)	105.37 (4)
(μ_3-S)-Fe^A					S(5)-Fe(1)-S(10)	111.24 (10)	109.78 (3)	103.53 (7)	112.68 (5)
Fe(2)-S(2)	2.297 (2)	2.3167 (7)	2.3256 (16)	2.3091 (11)	\emptyset	109.31	109.49	109.50	109.48
Fe(3)-S(2)	2.303 (2)	2.3168 (7)	2.3082 (17)	2.3234 (11)	S(1)-Fe(2)-S(2)	104.38 (8)	106.91 (3)	104.14 (6)	106.50 (4)
Fe(4)-S(3)	2.292 (2)	2.3132 (8)	2.3186 (16)	2.3109 (11)	S(1)-Fe(2)-S(4)	110.38 (9)	106.02 (3)	110.59 (6)	105.51 (4)
Fe(5)-S(3)	2.312 (2)	2.3158 (7)	2.3086 (16)	2.3017 (10)	S(1)-Fe(2)-S(6)	102.58 (9)	103.11 (3)	102.63 (6)	104.13 (4)
\emptyset	2.301	2.3156	2.3153	2.3113	S(2)-Fe(2)-S(4)	101.47 (8)	101.94 (3)	101.09 (6)	102.57 (4)
(μ_3-S)-Fe^B					S(2)-Fe(2)-S(6)	114.48 (9)	115.89 (3)	116.57 (6)	115.57 (4)
Fe(1)-S(2)	2.262 (2)	2.2738 (7)	2.2483 (17)	2.2721 (10)	S(4)-Fe(2)-S(6)	122.42 (9)	121.91 (3)	120.85 (7)	121.42 (4)
Fe(6)-S(3)	2.284 (2)	2.2639 (7)	2.2478 (16)	2.2523 (11)	\emptyset	109.29	109.29	109.31	109.28
\emptyset	2.273	2.2689	2.2481	2.2622	S(1)-Fe(3)-S(2)	104.68 (8)	107.12 (3)	105.01 (6)	105.81 (4)
(μ_2-S)-Fe^A					S(1)-Fe(3)-S(5)	108.80 (8)	106.01 (3)	108.67 (6)	107.33 (4)
Fe(2)-S(4)	2.246 (2)	2.2150 (7)	2.2268 (17)	2.2101 (11)	S(1)-Fe(3)-S(7)	103.89 (8)	103.96 (2)	103.16 (6)	102.95 (4)
Fe(2)-S(6)	2.232 (2)	2.2175 (8)	2.2237 (16)	2.2225 (11)	S(2)-Fe(3)-S(5)	103.42 (9)	102.44 (3)	102.70 (7)	101.66 (4)
Fe(3)-S(5)	2.212 (2)	2.2053 (7)	2.2104 (18)	2.2165 (11)	S(2)-Fe(3)-S(7)	113.30 (8)	115.36 (3)	115.57 (6)	116.73 (4)
Fe(3)-S(7)	2.222 (2)	2.2215 (7)	2.2125 (18)	2.2233 (11)	S(5)-Fe(3)-S(7)	121.60 (9)	121.02 (3)	120.70 (7)	121.27 (4)
Fe(4)-S(7)	2.213 (2)	2.2174 (7)	2.2138 (16)	2.2217 (11)	\emptyset	109.28	109.32	109.30	109.29
Fe(4)-S(9)	2.209 (2)	2.2120 (7)	2.2156 (16)	2.2082 (11)	S(1)-Fe(4)-S(3)	105.04 (8)	106.37 (3)	104.15 (6)	104.72 (4)
Fe(5)-S(6)	2.247 (2)	2.2182 (7)	2.2187 (16)	2.2234 (12)	S(1)-Fe(4)-S(7)	103.68 (8)	103.80 (3)	102.91 (6)	102.89 (4)
Fe(5)-S(8)	2.223 (2)	2.2134 (7)	2.2303 (15)	2.2185 (11)	S(1)-Fe(4)-S(9)	110.04 (8)	104.60 (3)	113.46 (6)	109.05 (4)
\emptyset	2.223	2.2150	2.2190	2.2180	S(3)-Fe(4)-S(7)	113.25 (9)	117.18 (3)	115.17 (6)	115.97 (4)
(μ_2-S)-Fe^B					S(3)-Fe(4)-S(9)	102.89 (9)	102.11 (3)	102.37 (6)	101.74 (4)
Fe(1)-S(4)	2.248 (2)	2.2299 (8)	2.2521 (18)	2.2346 (11)	S(7)-Fe(4)-S(9)	121.02 (9)	121.38 (3)	118.27 (7)	121.38 (5)
Fe(1)-S(5)	2.256 (2)	2.2489 (7)	2.2320 (20)	2.2405 (11)	\emptyset	109.32	109.24	109.39	109.29
Fe(6)-S(8)	2.232 (2)	2.2534 (7)	2.2428 (16)	2.2224 (12)	S(1)-Fe(5)-S(3)	105.00 (8)	106.48 (3)	104.61 (6)	105.33 (4)
Fe(6)-S(9)	2.247 (2)	2.2340 (8)	2.2648 (17)	2.2483 (12)	S(1)-Fe(5)-S(6)	102.68 (9)	103.19 (3)	103.04 (6)	104.10 (4)
\emptyset	2.246	2.2416	2.2479	2.2365	S(1)-Fe(5)-S(8)	109.03 (9)	106.26 (3)	109.94 (6)	105.94 (4)
Fe^B-SBz					S(3)-Fe(5)-S(6)	115.02 (9)	116.47 (3)	112.76 (6)	113.91 (4)
Fe(1)-S(10)	2.289 (2)	2.2932 (7)	2.2832 (16)	2.2779 (12)	S(3)-Fe(5)-S(8)	101.76 (9)	101.64 (3)	102.51 (6)	102.97 (4)
Fe(6)-S(11)	2.280 (2)	2.2841 (7)	2.2872 (16)	2.2745 (11)	S(6)-Fe(5)-S(8)	122.25 (9)	121.68 (3)	122.78 (6)	123.17 (5)
\emptyset	2.285	2.2887	2.2852	2.2762	\emptyset	109.29	109.29	109.27	109.24

Fe-S-Abstandsmittel der [FeS₄]-Tetraeder

Fe^AS₄				
Fe(2)S ₄	2.281	2.2687	2.2786	2.2656
Fe(3)S ₄	2.268	2.2657	2.2648	2.2726
Fe(4)S ₄	2.266	2.2677	2.2707	2.2679
Fe(5)S ₄	2.278	2.2674	2.2719	2.2661
\emptyset	2.273	2.2674	2.2715	2.2681

Fe^BS₄				
Fe(1)S ₄	2.264	2.2613	2.2539	2.2563
Fe(6)S ₄	2.261	2.2589	2.2607	2.2494
\emptyset	2.263	2.2601	2.2573	2.2529

Fe-Fe				
Fe(1)-Fe(2)	2.7135 (16)	2.6952 (5)	2.7158 (11)	2.6947 (7)
Fe(1)-Fe(3)	2.6909 (16)	2.6960 (5)	2.6818 (12)	2.7046 (7)
Fe(2)-Fe(3)	2.7637 (16)	2.7160 (5)	2.7687 (12)	2.7402 (7)
Fe(2)-Fe(5)	2.8045 (16)	2.7792 (5)	2.7714 (11)	2.7510 (7)
Fe(3)-Fe(4)	2.7670 (15)	2.7568 (5)	2.7522 (11)	2.7836 (7)
Fe(4)-Fe(5)	2.7511 (15)	2.7452 (5)	2.7435 (11)	2.7590 (8)
Fe(4)-Fe(6)	2.6964 (16)	2.6892 (5)	2.6944 (11)	2.6935 (8)
Fe(5)-Fe(6)	2.7232 (16)	2.6965 (5)	2.7039 (11)	2.6725 (8)

Fe-Fe-Fe				
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	61.51 (4)	60.501 (13)	61.72 (3)	60.996 (19)
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	58.84 (4)	59.764 (13)	58.54 (3)	59.681 (19)
Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	59.65 (4)	59.736 (13)	59.75 (3)	59.323 (19)
Fe(5)-Fe(4)-Fe(6)	59.98 (4)	59.485 (13)	59.63 (3)	58.69 (2)
Fe(4)-Fe(5)-Fe(6)	59.02 (4)	59.223 (13)	59.28 (3)	59.43 (2)
Fe(4)-Fe(6)-Fe(5)	61.01 (4)	61.292 (13)	61.09 (3)	61.88 (2)
Fe(3)-Fe(2)-Fe(5)	88.96 (4)	90.071 (15)	89.73 (3)	90.64 (2)
Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)	90.79 (5)	90.532 (15)	89.74 (3)	89.75 (2)
Fe(3)-Fe(4)-Fe(5)	89.99 (5)	89.936 (15)	90.65 (3)	89.57 (2)
Fe(2)-Fe(5)-Fe(4)	90.27 (4)	89.457 (15)	89.87 (3)	90.04 (2)

S(3)-Fe(6)-S(8)	102.37 (9)	102.03 (3)	104.08 (6)	104.46 (4)
S(3)-Fe(6)-S(9)	101.98 (8)	103.00 (3)	103.08 (6)	102.35 (4)
S(3)-Fe(6)-S(11)	115.10 (9)	121.61 (3)	112.24 (6)	109.72 (4)
S(8)-Fe(6)-S(9)	116.00 (10)	117.75 (3)	112.33 (6)	115.01 (5)
S(8)-Fe(6)-S(11)	108.06 (9)	110.23 (3)	114.79 (6)	110.38 (4)
S(9)-Fe(6)-S(11)	112.98 (10)	102.96 (3)	109.62 (6)	114.05 (5)
\emptyset	109.42	109.60	109.36	109.33

Fe-S-Fe				
Fe(2)-S(1)-Fe(3)	72.37 (6)	71.57 (2)	72.79 (5)	72.26 (3)
Fe(2)-S(1)-Fe(4)	113.95 (8)	113.33 (3)	112.93 (6)	113.85 (4)
Fe(2)-S(1)-Fe(5)	73.66 (7)	73.45 (2)	72.84 (5)	72.70 (3)
Fe(3)-S(1)-Fe(4)	72.47 (6)	72.77 (2)	72.35 (5)	73.40 (3)
Fe(3)-S(1)-Fe(5)	113.58 (8)	113.80 (3)	114.06 (6)	114.30 (4)
Fe(4)-S(1)-Fe(5)	72.03 (7)	72.36 (2)	72.05 (5)	72.77 (3)
Fe(1)-S(2)-Fe(2)	73.05 (7)	71.90 (2)	72.83 (5)	72.05 (3)
Fe(1)-S(2)-Fe(3)	72.24 (7)	71.92 (2)	72.10 (5)	72.10 (3)
Fe(2)-S(2)-Fe(3)	73.85 (7)	71.77 (2)	73.38 (5)	72.53 (3)
Fe(4)-S(3)-Fe(5)	73.39 (7)	72.75 (2)	72.73 (5)	73.48 (3)
Fe(4)-S(3)-Fe(6)	72.20 (7)	71.95 (2)	72.30 (5)	72.34 (3)
Fe(5)-S(3)-Fe(6)	72.67 (7)	72.13 (2)	72.79 (5)	71.86 (3)
Fe(1)-S(4)-Fe(2)	74.29 (7)	74.65 (2)	74.65 (6)	74.64 (3)
Fe(1)-S(5)-Fe(3)	74.05 (8)	74.49 (2)	74.26 (6)	74.72 (4)
Fe(2)-S(6)-Fe(5)	77.54 (8)	77.59 (3)	77.19 (5)	76.45 (4)
Fe(3)-S(7)-Fe(4)	77.21 (7)	76.79 (2)	76.89 (6)	77.54 (4)
Fe(5)-S(8)-Fe(6)	75.36 (7)	74.26 (2)	74.38 (5)	74.00 (4)
Fe(4)-S(9)-Fe(6)	74.47 (8)	74.43 (2)	73.93 (5)	74.37 (4)

4.1.5.3 Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2]^{4\ominus}$ (II)

Das Komplexanion **II** konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals aus der Produktlösung der Disulfidroute kristallisiert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lagen in der ersten Kristallfraktion der Lithiumdisulfidroute vor. Unter diesen Bedingungen kristallisiert $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$ (**IIa**) in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form feiner Nadeln. Kristalle von **IIa** bestehen aus isolierten Fe_6 -Clusteranionen, Benzyltriethylammoniumkationen und Methanol-Solvat-Molekülen. Die Zellparameter werden in **Tabelle 4–7**, detaillierte Einzelheiten zur Strukturlösung werden im Anhang aufgeführt.

Verbindung	$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$
Summenformel	$\text{Fe}_6\text{S}_{11}\text{C}_{57}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_1$
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 12.391(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.91(1)^\circ$ $b = 17.565(1) \text{ \AA}$ $\beta = 100.99(1)^\circ$ $c = 18.069(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 110.46(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3541.7(5) \text{ \AA}^3$
Z	2

Tabelle 4–7: Zellparameter der Verbindung **IIa**.

Die Abweichung der sechs Eisenatome in **IIa** von der besten Ebene beträgt 4.6 pm. Durch die bereits angewendete Einteilung in ein Fe_4 -Rechteck und zwei Fe_3 -Dreiecke ist hier ebenfalls eine präzisere Beschreibung der Lagen der Eisenatome möglich. Die mittlere Abweichung von der besten Ebene des Fe_4 -Rechtecks beträgt nur 0.4 pm. Die Diederwinkel zwischen der Rechtecksfläche $\text{Fe}(2)\text{-Fe}(3)\text{-Fe}(4)\text{-Fe}(5)$ und der Dreiecksfläche $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)\text{-Fe}(3)$ beträgt 2.0° bzw. 3.1° für $\text{Fe}(4)\text{-Fe}(5)\text{-Fe}(6)$. Damit ist die Anordnung der Fe-Atome in der Ebene am besten vergleichbar mit der von **Ia**. Die Geometrien der durch die Fe-Atome gebildeten Flächen sind ebenfalls mit denen der Fe_6 -Cluster in **Ia–Id** vergleichbar. Die Fe-Fe-Abstände des Rechtecks liegen hier zwischen $2.747(1) \text{ \AA}$ und $2.792(1) \text{ \AA}$, während die Dreieckskanten ebenfalls mit Abständen zwischen $2.687(1) \text{ \AA}$ und $2.697(1) \text{ \AA}$ etwas verkürzt sind. Unter Berücksichtigung der Fe-Fe-Fe-Winkel erfüllen die Fe-Polygone in Näherung die Bedingungen eines „Rechtecks“ und eines „gleichschenkligen Dreiecks“.

Die Fe-S-Bindungslängen nehmen wie in **Ia–Id** in der Abfolge $(\mu_4\text{-S})\text{-Fe}$, $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}$, $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}$ ab, wobei zusätzlich zwischen den in idealisierter Form symmetrieäquivalenten Fe^{A} - und Fe^{B} -Atomen differenziert werden muß. Dabei sind die Bindungslängen $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$ im Vergleich zu $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ etwas länger bzw. für $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$ im Vergleich zu $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ etwas verkürzt. Somit ergibt sich derselbe wie schon für **Ia–Id** beschriebene Trend. Die Werte der $(\mu_4\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abstände liegen zwischen $2.321(2) \text{ \AA}$ und $2.335(2) \text{ \AA}$, der $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abstände zwischen $2.309(2) \text{ \AA}$ und $2.316(2) \text{ \AA}$, die $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände betragen jeweils $2.268(2) \text{ \AA}$, die $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände liegen zwischen $2.233(2) \text{ \AA}$ und $2.242(2) \text{ \AA}$ und die $(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abstände zwischen $2.211(2) \text{ \AA}$ und $2.231(2) \text{ \AA}$. Die Fe-S^{Et}-Abstände betragen im Mittel 2.292 \AA . Die Abnahme der mittleren Fe-S-Bindungsabstände läßt sich wie folgt zusammenfassen.

	$(\mu_4\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$		$(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$		$(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$		$(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}$		$(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}$
IIa	2.331 Å	>	2.312 Å	>	2.268 Å	>	2.236 Å	>	2.219 Å

Dabei sind die durchschnittlichen Fe-S-Bindungsabstände der vier $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder in **IIa** ebenfalls etwas größer und betragen 2.271 Å, während die beiden $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder im Mittel einen Wert von 2.258 Å aufweisen.

Die Durchschnittswerte der S-Fe-S-Winkel ergeben in **IIa** ebenfalls näherungsweise 109.5°, wobei die $[\text{FeS}_4]$ -Polyeder dem gleichen Verzerrungsmuster wie in **Ia-Id** unterliegen. Die Winkel der $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder liegen zwischen 102.52(8)° und 121.50(8)°, wobei die größten Werte immer die $(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Winkel aufweisen. Werte, welche kleiner als 109.5° sind, zeigen hier ebenfalls die $(\mu_4\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_3\text{-S})$ -Winkel und die Winkelpaare $(\mu_4\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})$ und $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$, welche analog zu **Ia-Id**, gemeinsam auf den bereits beschriebenen C_2 -Achsen liegen. Die Winkel der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder weisen Werte zwischen 103.20(8)° und 116.05(8)° auf, wobei die kleinsten Werte wieder bei den $(\mu_3\text{-S})\text{-Fe}^{\text{B}}\text{-}(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Winkeln zu beobachten sind. Eine vollständige Übersicht aller Mittelwerte symmetrieäquivalenter Bindungswinkel liefert **Tabelle 4–17**.

Die Ethylsubstituenten der terminalen Liganden in **IIa** sind unterschiedlich, für Ethylgruppen typisch fehlgeordnet. In der ersten Ethylgruppe liegt die Methylgruppe auf zwei Positionen, entsprechend C(21) und C(22). Der Besetzungsfaktor für C(21) beträgt 0.56(1), bzw. 0.44(1) für C(22). Der Winkel zwischen den beiden Positionen und C(1) beträgt 111.4(11)°. In der zweiten Ethylgruppe sind beide Kohlenstoffatome auf zwei Positionen fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren betragen für C(32) und C(42) 0.55(2) und für C(31) und C(41) 0.45(2). Der Winkel zwischen S(11) und den möglichen Lagen der α -Kohlenstoffatome C(31) und C(32) beträgt 28.4(9)°. Durch die Fehlordnung ergeben sich drei zu berücksichtigende Bindungswinkel, Fe(1)-S(10)-C(1) zu 103.1(3)°, Fe(6)-S(11)-C(31) zu 94.1(6)° und Fe(6)-S(11)-C(32) zu 105.3(7)°. In **Abbildung 35** sind die Kohlenstoffatome mit **a)** höheren und **b)** niedrigeren Besetzungsfaktoren kombiniert dargestellt.

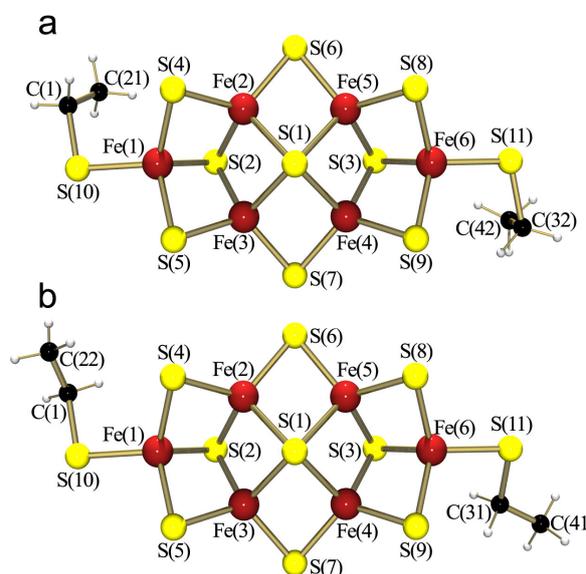


Abbildung 35:
Das $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SET})_2]^{4\ominus}$ -Anion in **IIa**.

Da die Solvatmoleküle und die organischen Kationen keine strukturellen Besonderheiten aufweisen, wurde auf eine eingehende Diskussion verzichtet.

Tabelle 4-8: Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$] der Verbindung **IIa**.

		IIa			IIa			IIa
(μ_4-S)-Fe^A			S-Fe-S			Fe-S-Fe		
Fe(2)-S(1)	2.335 (2)	S(2)-Fe(1)-S(4)	103.32 (8)	Fe(2)-S(1)-Fe(3)	73.50 (6)			
Fe(3)-S(1)	2.331 (2)	S(2)-Fe(1)-S(5)	103.20 (8)	Fe(2)-S(1)-Fe(4)	114.07 (8)			
Fe(4)-S(1)	2.335 (2)	S(2)-Fe(1)-S(10)	116.05 (8)	Fe(2)-S(1)-Fe(5)	72.35 (6)			
Fe(5)-S(1)	2.321 (2)	S(4)-Fe(1)-S(5)	114.86 (8)	Fe(3)-S(1)-Fe(4)	72.14 (6)			
\emptyset	2.331	S(4)-Fe(1)-S(10)	112.58 (8)	Fe(3)-S(1)-Fe(5)	114.25 (8)			
(μ_3-S)-Fe^A		S(5)-Fe(1)-S(10)	106.73 (8)	Fe(4)-S(1)-Fe(5)	73.28 (6)			
Fe(2)-S(2)	2.316 (2)	\emptyset	109.46	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	72.06 (6)			
Fe(3)-S(2)	2.310 (2)	S(1)-Fe(2)-S(2)	103.59 (7)	Fe(1)-S(2)-Fe(3)	72.01 (7)			
Fe(4)-S(3)	2.314 (2)	S(1)-Fe(2)-S(4)	108.70 (8)	Fe(2)-S(2)-Fe(3)	74.23 (6)			
Fe(5)-S(3)	2.309 (2)	S(1)-Fe(2)-S(6)	103.11 (8)	Fe(4)-S(3)-Fe(5)	73.88 (6)			
\emptyset	2.312	S(2)-Fe(2)-S(4)	102.74 (8)	Fe(4)-S(3)-Fe(6)	71.80 (7)			
(μ_3-S)-Fe^B		S(2)-Fe(2)-S(6)	116.21 (8)	Fe(5)-S(3)-Fe(6)	71.92 (6)			
Fe(1)-S(2)	2.268 (2)	S(4)-Fe(2)-S(6)	121.12 (8)	Fe(1)-S(4)-Fe(2)	74.54 (7)			
Fe(6)-S(3)	2.268 (2)	\emptyset	109.25	Fe(1)-S(5)-Fe(3)	74.56 (7)			
\emptyset	2.268	S(1)-Fe(3)-S(2)	103.88 (7)	Fe(2)-S(6)-Fe(5)	76.42 (7)			
(μ_2-S)-Fe^A		S(1)-Fe(3)-S(5)	109.17 (7)	Fe(3)-S(7)-Fe(4)	76.26 (7)			
Fe(2)-S(4)	2.211 (2)	S(1)-Fe(3)-S(7)	104.39 (8)	Fe(5)-S(8)-Fe(6)	74.29 (6)			
Fe(2)-S(6)	2.228 (2)	S(2)-Fe(3)-S(5)	102.52 (8)	Fe(4)-S(9)-Fe(6)	74.24 (7)			
Fe(3)-S(5)	2.211 (2)	S(2)-Fe(3)-S(7)	114.12 (8)					
Fe(3)-S(7)	2.219 (2)	S(5)-Fe(3)-S(7)	121.50 (8)	Fe-Fe-Fe				
Fe(4)-S(7)	2.231 (2)	\emptyset	109.26	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	62.41 (4)			
Fe(4)-S(9)	2.218 (2)	S(1)-Fe(4)-S(3)	103.96 (8)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	58.70 (4)			
Fe(5)-S(6)	2.215 (2)	S(1)-Fe(4)-S(7)	103.91 (8)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	58.88 (4)			
Fe(5)-S(8)	2.217 (2)	S(1)-Fe(4)-S(9)	108.39 (8)	Fe(5)-Fe(4)-Fe(6)	58.89 (4)			
\emptyset	2.219	S(3)-Fe(4)-S(7)	115.28 (8)	Fe(4)-Fe(5)-Fe(6)	58.86 (4)			
(μ_2-S)-Fe^B		S(3)-Fe(4)-S(9)	102.58 (8)	Fe(4)-Fe(6)-Fe(5)	62.25 (4)			
Fe(1)-S(4)	2.242 (2)	S(7)-Fe(4)-S(9)	121.40 (9)	Fe(3)-Fe(2)-Fe(5)	89.70 (4)			
Fe(1)-S(5)	2.233 (2)	\emptyset	109.25	Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)	90.02 (4)			
Fe(6)-S(8)	2.235 (2)	S(1)-Fe(5)-S(3)	104.54 (7)	Fe(3)-Fe(4)-Fe(5)	89.99 (4)			
Fe(6)-S(9)	2.234 (2)	S(1)-Fe(5)-S(6)	103.99 (8)	Fe(2)-Fe(5)-Fe(4)	90.28 (4)			
\emptyset	2.236	S(1)-Fe(5)-S(8)	108.38 (8)					
Fe^B-S^{Et}		S(3)-Fe(5)-S(6)	116.20 (8)	Fe-Fe				
Fe(1)-S(10)	2.293 (2)	S(3)-Fe(5)-S(8)	102.54 (8)	Fe(1)-Fe(2)	2.6966 (14)			
Fe(6)-S(11)	2.291 (2)	S(6)-Fe(5)-S(8)	120.11 (8)	Fe(1)-Fe(3)	2.6916 (15)			
\emptyset	2.292	\emptyset	109.29	Fe(2)-Fe(3)	2.7919 (15)			
Fe-S-Abstandsmittel der [FeS₄]-Tetraeder		S(3)-Fe(6)-S(8)	103.30 (8)	Fe(2)-Fe(5)	2.7479 (14)			
Fe^AS₄		S(3)-Fe(6)-S(9)	103.55 (8)	Fe(3)-Fe(4)	2.7473 (14)			
Fe(2)S ₄	2.273	S(3)-Fe(6)-S(11)	112.45 (9)	Fe(4)-Fe(5)	2.7785 (15)			
Fe(3)S ₄	2.268	S(8)-Fe(6)-S(9)	115.48 (8)	Fe(4)-Fe(6)	2.6870 (14)			
Fe(4)S ₄	2.275	S(8)-Fe(6)-S(11)	110.66 (8)	Fe(5)-Fe(6)	2.6879 (15)			
Fe(5)S ₄	2.266	S(9)-Fe(6)-S(11)	110.99 (9)					
\emptyset	2.271	\emptyset	109.41					
Fe^BS₄								
Fe(1)S ₄	2.259							
Fe(6)S ₄	2.257							
\emptyset	2.258							

4.1.5.4 Vergleichende Diskussion I

Ein Vergleich der Bindungslängen und -Winkel zeigt, daß die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen **Ia-Id** und **IIa** sehr große Ähnlichkeiten bezüglich ihres $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüsts aufweisen. So differieren die Mittelwerte korrespondierender Fe-S-Bindungslängen lediglich um 0.025 Å. Gleichsam weisen analoge S-Fe-S-Winkel Unterschiede von maximal 2.2°, im allgemeinen sogar weniger als 1° auf. Die Fe-S-Fe-Winkel können um bis zu 5° voneinander abweichen, wobei die Verzerrungen der $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder immer einem gleichen Muster folgen. Einzig die Winkel unter Beteiligung terminaler S-Atome können nicht vereinheitlicht werden. Dies wird, wie schon diskutiert, durch unterschiedliche Orientierungen der organischen Substituenten im Festkörper verursacht. Zusammenfassend sind die hier vorgestellten Fe_6 -Cluster isometrisch mit nahezu identischen Geometrien. Als weitere Gemeinsamkeit ergibt sich in **Ia-Id** und **IIa** durchweg der gleiche Trend abnehmender Fe-S-Bindungslängen in Abhängigkeit vom Koordinationsmodus der Schwefelatome und der in idealisierter Form durch die Punktgruppe C_{2v} erreichten Symmetrieäquivalenz der Eisenatome in denselben Reihenfolgen. Des weiteren sind die durchschnittlichen Fe-S-Bindungslängen der $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder immer etwas größer als die Mittelwerte der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder.

Grundsätzlich haben die fünf Cluster in **Ia-Id** und **IIa** ebenfalls sehr große strukturelle Gemeinsamkeiten mit in der Literatur beschriebenen Fe_6 -Clustern. Dazu zählen die Clusteranionen in $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{S}^t\text{Bu})_2][\text{BzMe}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$,^[293, 294] $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot 4 \text{ MeCN}$,^[225] $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[292, 295] und $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2\text{Na}_2][\text{Et}_4\text{N}]_6$.^[292] In letzterer Verbindung verursachen die koordinierenden Natriumkationen leichte Veränderungen des $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüsts. Die Fe-S-Bindungslängen in diesem Natrium-verknüpften Dimer sind, im Vergleich zu den Monomeren, etwas länger, wenn ein entsprechendes Schwefelatom an ein Natriumkation koordiniert, bzw. etwas verkürzt, wenn dieses nicht der Fall ist. Ansonsten zeigen diese zitierten Verbindungen bezüglich ihrer Bindungslängen und -Winkel keine auffälligen Unterschiede, deren Werte reihen sich durchgehend in die Wertebereiche der hier vorgestellten Verbindungen **Ia-Id** und **IIa** ein. Somit sind die in der Literatur und die hier vorgestellten Clusteranionen isostrukturell.

Die durchschnittliche Oxidationsstufe der sechs Eisenatome beträgt für die in dieser Arbeit und in der Literatur beschriebenen Fe_6 -Cluster +2.67. Aufgrund der in idealisierter Form erreichten Symmetrieeigenschaften sind die sechs Eisenatome in zwei Spezies Fe^{A} und Fe^{B} zu unterteilen. Daher ist die Beschreibung der formalen Oxidationsstufen nicht nur als $4 \cdot \text{Fe}^{3\oplus} + 2 \cdot \text{Fe}^{2\oplus}$, sondern auch als $4 \cdot \text{Fe}^{2.5\oplus} + 2 \cdot \text{Fe}^{3\oplus}$ hypothetisch möglich. Diese Problematik konnte für die Verbindung $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[292] mittels der Korrelation zwischen den durchschnittlichen Fe-S-Bindungslängen der $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder mit dem Oxidationszustand

des Zentralatoms^[325] geklärt werden. Für die Verbindung $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ betrug der $\text{Fe}^{\text{A}}\text{-S}$ -Mittelwert 2.272 Å und war etwas größer als das $\text{Fe}^{\text{B}}\text{-S}$ -Mittel mit 2.260 Å. In **Ia-Id** und **IIa** liegen nahezu identische Werte mit Unterschieden von ± 0.003 Å vor. Die leicht differierenden, durchschnittlichen Fe-S-Bindungslängen im Fe_6 -Cluster stimmen eindeutig mit der letzteren der beiden o.a. Beschreibungen der Oxidationsstufen überein. Dieser Sachverhalt konnte für $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe von ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren^[295] gestützt werden. Diese wiesen bei 77K zwei Quadrupoldoublets in einem Intensitätsverhältnis von 2/1 auf, diese wurden zwei Sorten nicht-äquivalenter Fe-Atome (Fe^{A} : $\delta = 0.30$, $\Delta\text{Eq} = 0.69$ mm/s; Fe^{B} : $\delta = 0.11$, $\Delta\text{Eq} = 0.55$ mm/s) zugeordnet. Zusammenfassend haben die Fe_6 -Cluster in **Ia-Id**, **IIa** und $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[292, 295] wesentliche Gemeinsamkeiten:

- a) Abnehmende Fe-S-Bindungslängen in Abhängigkeit vom Koordinationsmodus der Schwefelatome und der, in idealisierter Form, Symmetrieäquivalenz der Eisenatome.
- b) Die durchschnittlichen Fe-S-Bindungslängen der $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder sind größer als die entsprechenden Mittelwerte der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder. Folglich haben die vier Fe^{A} -Atome eine mittlere Oxidationsstufe von 2.5, für die beiden Fe^{B} -Atome beträgt diese +3.
- c) Die Gesamtstrukturen sind isostrukturell.

Aufgrund dieser strukturellen Analogien kann postuliert werden, daß die sechs Clusteranionen isoelektronisch sind und somit für alle hier vorgestellten Verbindungen die Beschreibung der formalen Oxidationsstufen als $4\cdot\text{Fe}^{2.5\ominus} + 2\cdot\text{Fe}^{3\ominus}$ formuliert werden kann.

Die Aussagekraft von Punkt **b)** kann darüber hinaus durch Vergleich von durchschnittlichen ($\mu_3\text{-S}$)-Fe-Bindungslängen in Cubanclustern gefestigt werden. Repräsentative Werte für $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{2\ominus}$, $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2\ominus}$, $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4]^{2\ominus}$ betragen 2.286 Å,^[167] 2.279 Å^[326] und 2.280 Å,^[†] diese sind mit dem Abstandsmittel der $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder vergleichbar. In den reduzierten Cubanclustern $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{3\ominus}$, $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{3\ominus}$, $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4]^{3\ominus}$ liegen etwas höhere Durchschnittswerte vor, sie betragen 2.305 Å,^[327] 2.306 Å^[172] und 2.313 Å.^[173] Schließlich liegt im oxidierten Cubancluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(2,4,6\text{-}^i\text{Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{S})_4]^\ominus$ ein kleinerer Mittelwert von 2.261 Å vor. Obwohl in dieser Verbindung vier $\text{Fe}^{2.75}$ -Ionen vorliegen, ist dieser Mittelwert mit dem der $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{S}_4]$ -Tetraeder vergleichbar. Erwartungsgemäß nehmen in den zitierten Cubanclustern, in derselben Weise wie in den Fe_6 -Clustern, die mittleren Fe-S-Bindungslängen bei zunehmender durchschnittlicher Oxidationsstufe der Eisenatome ab. Typische ($\mu_2\text{-S}$)-Fe-Bindungslängen finden sich in den $[2\text{Fe-2S}]$ -ferredoxinartigen Modellverbindungen (vgl. 1.5.1). Sowohl in $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S-}p\text{-Tol})_4]^{2\ominus}$,^[138] $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{tmbt})_4]^{2\ominus}$ ^[154] und $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S-}2,6\text{-}^t\text{BuCONH})_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^{2\ominus}$ ^[155] als auch in $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-Xyl})_2]^{2\ominus}$ ^[138] liegen ausschließlich $\text{Fe}^{3\ominus}$ -Ionen vor. Die durchschnittlichen Fe-S-Bindungsabstände betragen durch-

[†] Vorliegende Arbeit, vgl. **VIIa**.

weg 2.255 Å (± 0.004 Å), entsprechend einem Wert, wie er hier für die $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{S}_4]$ -Tetraeder gefunden wurde. In den Fe_8 -Würfeln $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3/4\ominus}$ liegen sechs $(\mu_4\text{-S})$ -Ionen vor.^[242, 243] Obwohl sich diese Verbindungen aus $\text{Fe}^{2\ominus}$ bzw. $\text{Fe}^{2.125\ominus}$ -Ionen aufbauen, sind die $(\mu_4\text{-S})$ -Fe-Bindungslängen (2.309(9) Å - 2.332(10) Å bzw. 2.313(3) Å - 2.326(3) Å) nahezu gleich groß, bzw. nur wenig kürzer als in den hier vorgestellten Fe_6 -Clustern.

Die Basket-Cluster $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{X}_2(\text{PR}_3)_4]^{[230, 231, 232, 233]}$ (vgl. 1.5.2) sind neben den Fe_6 -Clustern die einzigen Eisen-Schwefel-Cluster, in denen gleichzeitig $(\mu_2\text{-S})$ -, $(\mu_3\text{-S})$ - und $(\mu_4\text{-S})$ -Koordinationen auftreten. Allerdings vergrößern sich hier die Fe-S-Abstände nicht einheitlich mit dem Verbrückungsgrad der Schwefelatome, wie es als Charakteristikum der Fe_6 -Cluster in dieser Arbeit beschrieben wurde. Hier liegen die $(\mu_2\text{-S})$ -Fe-Bindungen ebenso wie in den Fe_6 -Clustern als Minimum vor. Die weiteren Fe-S-Abstände weichen aber von dem für die Fe_6 -Cluster beobachteten Trend ab, da zwei der vier $(\mu_4\text{-S})$ -Fe-Abstände kürzer als die $(\mu_3\text{-S})$ -Fe-Abstände sind. Dabei handelt es sich um die Eisenatome, welche von dem terminalen Phosphan-Liganden koordiniert werden. Die Eisenatome, die terminal von dem Liganden X koordiniert werden, weisen wiederum $(\mu_4\text{-S})$ -Fe-Abstände auf, die länger als die $(\mu_3\text{-S})$ -Fe-Abstände sind. Diese Eisenatome ergänzen das Eisengerüst des Basket-Clusters, indem sie den zentralen Fe_4 -Tetraeder auf zwei gegenüberliegenden Flächen überkappen. Lediglich diese markanten Atome weisen Fe-S-Bindungsabstände auf, die mit entsprechenden $\text{Fe}^{\text{A}}\text{-S}$ -Abständen des Fe_6 -Clusters vergleichbar sind. Die verbleibenden Werte des Basket-Clusters sind systematisch kürzer als in den Fe_6 -Clustern.

Die Struktur des Fe_6 -Clusters läßt sich auch als eckenverknüpftes $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ -Defektcubandimer beschreiben, dessen gemeinsame Ecke das $(\mu_4\text{-S})$ -Atom ist. Die terminale Ligandierung beider Defektcubane ergibt sich dann aus den $(\mu_2\text{-S}^{\text{A}})$ -Brücken und den Thiolatfunktionen. Theoretisch könnte durch eine Trennung dieses Dimers ein $[\text{Fe}_3\text{S}_4]^0$ -Kern erreicht werden, welcher isoelektronisch mit der Verbindung $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{LS}_3)]^{3\ominus[201]}$ ist. Das Fe-S-Abstandsmittel dieses Defektcubans beträgt für die $(\mu_3\text{-S})$ -Fe-Bindungen 2.31 Å und für $(\mu_2\text{-S})$ -Fe-Bindungen 2.26 Å. Während der erstere Wert kaum von dem $(\mu_3\text{-S})$ - Fe^{A} -Mittel des Fe_6 -Clusters abweicht, ist der letztere Wert etwas größer als die durchschnittlichen $(\mu_2\text{-S})$ - Fe^{B} -Werte. Ein ähnliches $(\mu_3\text{-S})$ -Fe-Mittel (2.303 Å) wurde auch in dem Defektcuban $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-Dur})_3]^{2\ominus[202]}$ gefunden. Aufgrund der hergeleiteten strukturellen Verwandtschaft sind die Fe_6 -Cluster auch wichtige Modellverbindungen für die aktiven Zentren von $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ -Proteinen (vgl. 1.4.1). Eine trigonale Anordnung dreier Eisenatome stellt in der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie ein nach wie vor seltenes Beispiel dar.

Neben den bereits beschriebenen $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Derivaten existiert nur noch das Derivat $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Cl}]^{4\ominus}$, in welcher ein Hydroxyethylmercaptid und ein Chlorid terminal an ein $[\text{Fe}_6\text{S}_9]$ -Gerüst koordinieren.^[328] Topologisch verwandt mit den hier vorgestellten

Verbindungen ist ein $[\text{Fe}_6\text{S}_5]$ -Gerüst, welches von zwei EtN_2S_2 -Liganden chelatisierend koordiniert wird.^[329] In dieser Verbindung sind die $(\mu_2\text{-S}^{\text{B}})$ -Ionen durch die beiden Thiolate eines tetrafunktionellen Liganden substituiert. Die quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung der Fe^{B} -Atome ergibt sich aus den vier Koordinationsatomen eines EtN_2S_2 -Liganden und einem $(\mu_3\text{-S})$ -Ion. Das Motiv der Fe_6 -Cluster findet sich auch einem polynuklearen, zyklischen Cluster der Zusammensetzung $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8\ominus}$. Von diesen rein anorganischen Eisen-Sulfid-Verbindungen sind zwei Strukturisomere, benannt als α - und β -Form, bekannt. Dabei findet sich das $[\text{Fe}_6\text{S}_9]$ -Gerüst nur in der α -Form wieder. Diese Form besteht aus zwei $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Einheiten und zwei $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ -Ketten, welche analog zu $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3\ominus}$ (vgl. 1.5.2) aufgebaut sind,^[330, 331] während sich die β -Form aus vier $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ -Defektcuban-Einheiten mit terminalen Sulfid-Liganden, zwei $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Fragmenten vom Typ der Ferredoxinanaloga (vgl. 1.5.1) und zwei Eisenatomen aufbaut.^[332, ‡]

Die Fe_6 -Cluster modellieren fragmentarisch die aktiven Zentren der Nitrogenasen. Der P^{N} -Cluster läßt sich aus dem $[\text{Fe}_6\text{S}_9]$ -Gerüst herleiten, indem zwei zusätzliche Eisenatome in die trigonalen Taschen $\text{S}(1)\text{-S}(4)\text{-S}(5)$ und $\text{S}(1)\text{-S}(8)\text{-S}(9)$ des Fe_6 -Clusters eingeführt werden.^[†] In dieser hypothetischen Verbindung würden die Cysteinat-Brücken $\alpha 87^{\text{Cys}}$ und $\alpha 93^{\text{Cys}}$ durch $\text{S}(6)$ und $\text{S}(7)$ modelliert werden. Die Einführung einer Fe-S-Fe -Brücke in diese Taschen würde direkt zu einer Modellverbindung des FeFe-Co -Faktors führen, in der ein interstitielles μ_6 -Sulfid den Liganden Nx darstellen würde (vgl. 1.4.3). **Abbildung 36** illustriert die strukturelle Verwandtschaft zwischen den Fe_6 -Clustern und den natürlichen Vorbildern. Obgleich die Fe_6 -Cluster den P^{N} -Cluster und den FeFe-Co -Faktor fragmentarisch modellieren, liegen unterschiedliche Fe-Fe -Abstände vor. Im P^{N} -Cluster liegen diese zwischen 2.58(2) Å und

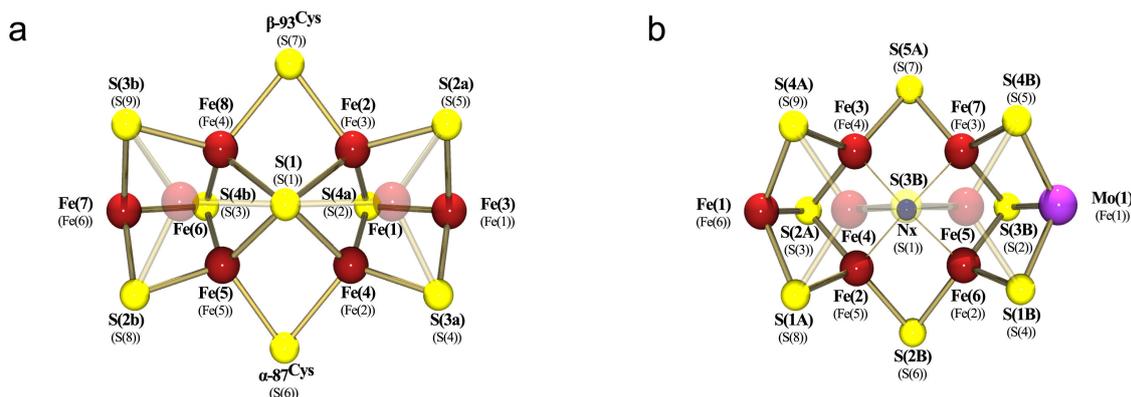


Abbildung 36: Strukturelle Verwandtschaft zwischen dem Fe_6 -Cluster und dem **a)** P^{N} -Cluster und **b)** FeMo-Co -Faktor.

In **a)** ergänzen $\text{Fe}(1)$ und $\text{Fe}(6)$, in **b)** $\text{Fe}(4)$, $\text{Fe}(5)$ und $\text{S}(3\text{B})$ den Fe_6 -Cluster zu den aktiven Zentren. Diese Atome sind zur Verdeutlichung heller dargestellt. Es handelt sich hier um das allgemein in der Literatur^[91, 93] übliche Nummerierungsschema, während in Klammern das Schema des Fe_6 -Clusters ergänzend aufgeführt wird.

‡ Für eine detaillierte Strukturbeschreibung beider Formen sei auf Kapitel 4.2.2.5 verwiesen.

† Diese strukturelle Verwandtschaft gilt auch für die P^{N} -Clustermodelle $[(\text{Cl}_4\text{Cat})_2(\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9)_2(\text{PEt}_3)_2\text{K}_3]^{5\ominus}$, $[(\text{Cl}_4\text{Cat})_6\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}(\text{PEt}_3)_6]^{8\ominus}$ und $[(\text{Tp})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SH})_2]^{3\ominus}$ (vgl. 1.5.3).

2.94(2) Å.^[93] Dabei entsprechen die kürzesten Fe-Fe-Abstände den Kanten Fe(2)-Fe(3) und Fe(4)-Fe(4) im Fe₆-Cluster; sie sind im Vergleich zu **Ia-Id** und **IIa** etwas gestaucht. Die längsten Abstände entsprechen den Verbindungskanten der beiden Fe₃-Dreiecke (Fe(2)-Fe(5) und Fe(3)-Fe(4) im Fe₆-Cluster) und sind wiederum etwas länger als in **Ia-Id** und **IIa**. Durch die strukturelle Beziehung korrespondieren das μ₆-Schwefelatom des P^N-Clusters und das μ₄-Schwefelatom des Fe₆-Clusters. Dabei sind erwartungsgemäß die Fe-(μ₆-S)-Abstände (Mittelwert 2.45 Å) wesentlich länger als die Fe-(μ₄-S)-Abstände. Während sechs Fe-(μ₃-S)-Abstände des P^N-Clusters (Mittelwert 2.29 Å) und die zum Fe₆-Cluster analogen Fe-S(2)- und Fe-S(3)-Bindungen sehr ähnlich sind, weisen die übrigen Fe-(μ₃-S)-Abstände immer größere Werte auf (Mittelwert 2.33 Å). Der durch Ersatz des Molybdänatoms des FeMo-Co-Faktors durch ein Eisenatom resultierende FeFe-Co-Faktor spiegelt das Fe₆-Clustermotiv in drei verschiedenen Orientierungen wider. Hypothetisch kann es als ein kantenverknüpftes Fe₆-Cluster-Trimer beschrieben werden, bei dem die Monomeren entlang einer C₃-Achse, welche durch Fe(1), S(1) und Fe(6) verläuft, angeordnet sind. Diese Herleitung gilt aber nur begrenzt, da im Fe₆-Cluster die Eisenatome im Gegensatz zum FeMo-Co-Faktor annähernd planar vorliegen. Im FeMo-Co-Faktor liegen Fe-Fe-Abstände zwischen 2.58(1) Å und 2.73(1) Å^[†, 91] vor, wobei hier die Verbindungskanten der beiden Fe₃-Dreiecke die kürzesten Abstände aufweisen und im Vergleich zu **Ia-Id** und **IIa** gestaucht sind. Die Fe-(μ₃-S)- und Fe-(μ₂-S)-Abstände (Durchschnittswerte: 2.27 Å und 2.21 Å) des FeMo-Co-Faktors sind in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Mittelwerten des Fe₆-Clusters.

Interessanterweise zeigen sich kleine Unterschiede bezüglich der Lagen der sechs Eisenatome relativ zu einer besten Ebene. In **Ia-Id** und **IIa** zeigen die Diederwinkel zwischen der Fe₄-Rechtecksfläche und den Fe₃-Dreiecksflächen z.T. eklatante Unterschiede. Dabei weichen die Eisenatome der Fe₄-Rechtecksflächen immer nur marginal von der besten Ebene ab. Diese Diederwinkel zeigen sehr anschaulich, wie stark das [Fe₆S₁₁]-Gerüst verzerrt ist und so von seiner idealen Form, dessen Symmetrie durch die Punktgruppe C_{2v} beschrieben wird, abweicht. **Ib** und **Id** zeigen im Vergleich zu **Ia**, **Ic** und **IIa** die stärksten Abweichungen, da die Eisenatome Fe(1) und Fe(6) außergewöhnlich stark aus der ideal planaren Fe₆-Fläche herausgerückt sind. **Ia**, **Ic** und **IIa** zeigen eine vergleichsweise hohe Planarität der sechs Eisenatome. Diese Unterschiede sind auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen, wobei einer bestmöglichen Packung entsprechend die [Fe₆S₁₁]-Gerüste verzerrt werden. Durch die variierenden Lagen der beiden äußeren Eisenatome wird deutlich, daß diesen dabei eine größere Beweglichkeit zur Verfügung steht als den inneren vier Eisenatomen, welche in allen fünf Verbindungen ähnliche Positionen einnehmen.

[†] vgl. **Abbildung 9**

4.2 Die Diselenidroute

Neben der Disulfidroute wurde in der Literatur^[296] auch die entsprechende Diselenidroute beschrieben. Einziges bislang isoliertes und röntgenstrukturanalytisch charakterisiertes Produkt ist dabei das Thiolato-Selenido-Derivat $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SMe})_2]^{4\ominus}$. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals reine Selenolato-Selenido-Derivate des Fe_6 -Clusters synthetisiert und charakterisiert werden. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Synthesevorschrift wurde nicht in einem DMF / Methanol-Gemisch gearbeitet, sondern in reinem Methanol. Als Diselenidquelle wurde hier festes Na_2Se_2 (vgl. 3.3.1) anstelle einer in DMF hergestellten Polyselenidsuspension eingesetzt.

4.2.1 Durchführung der Natriumdiselenidroute

30 mmol NaSeR (R = Et: 3.96 g; R = Bz: 5.82 g; vgl. 3.3.6) wurden in 30 ml Methanol vorgelegt. Nach erfolgter tropfenweiser Zugabe von 1.61 g (10 mmol) FeCl_3 in 15 ml Methanol wurde das Reaktionsgemisch für ½ h gerührt und danach mit 2.06 g (10 mmol) festem Na_2Se_2 versetzt. Die anfangs dunkle, rot-braune Suspension schlug dabei nach schwarz-braun um. Es wurde für 18 h gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit ca. 75 ml Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit 8.50 mmol Salz (1.41 g $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$; 1.94 g $[\text{BzEt}_3\text{N}]\text{Cl}$; 3.56 g $[\text{PPh}_4]\text{Br}$) versetzt. Der Reaktionskolben wurde für 2 Stunden auf 4°C gekühlt, erneut filtriert und das Filtrat für 3-4 Tage bei RT ruhig stehengelassen. Dabei kristallisierte das Produkt immer annähernd quantitativ, die Ausbeuten der zweiten Fraktionen waren normalerweise kleiner als 1 %. Das Produkt wurde schließlich mit kaltem MeOH, THF und Ether gewaschen.

Ausbeuten:	Kation	R = Benzyl	R = Ethyl
(bezogen auf FeCl_3):	$[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$	2.23 g (70.16 %)	nicht verwendet
	$[\text{BzEt}_3\text{N}]^\oplus$	2.55 g (70.99 %) (IIIa) ^[†]	2.45 g (72.38 %) (IVa) ^[†]
	$[\text{PPh}_4]^\oplus$	2.98 g (65.17 %)	2.93 g (67.11 %)

Die hier verwendeten Molmassen ergeben sich, falls angegeben, aus den durch Röntgenstrukturanalysen bestimmten Zusammensetzungen, ansonsten wurde ein quartäres Ammonium- bzw. Phosphonium-Salz ohne Solvatmoleküle angenommen.

Die isolierten Selenderivate sind in Methanol nahezu unlöslich, in MeCN schwer löslich und in DMF und DMSO sehr gut löslich. Unterschiedliche Löslichkeiten in Abhängigkeit vom Kation können aufgrund der quantitativen Fällung im Verlauf der Synthese nicht angegeben werden, sind aber wahrscheinlich. Die hier ermittelten Ausbeuten sind mit der des in der Literatur beschriebenen Clusteranions $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SMe})_2]^{4\ominus}$ vergleichbar (71 %).^[296] Bei der Aufarbeitung eines Reaktionsansatzes mit Toluol- α -Selenolat und $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ konnte eine zweite, bei -28 °C kristallisierte Fraktion erhalten werden (ca. 500 mg). Diese löste sich bei

[†] Kristalle dieser Fraktion wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (vgl. 4.2.2.1, 4.2.2.2 und 4.2.2.3).

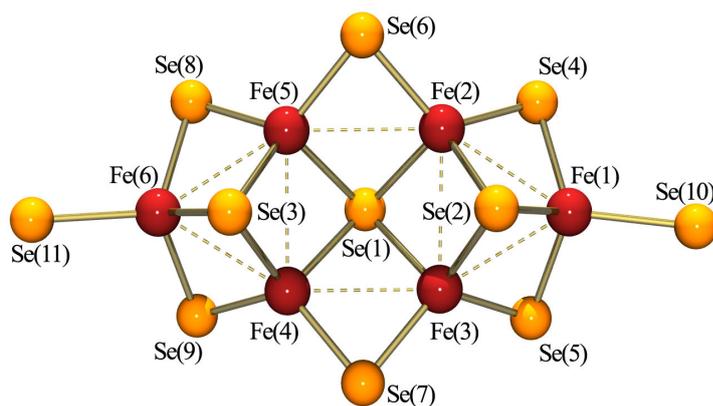


Abbildung 37: Das $[Fe_6Se_{11}]$ -Gerüst mit Nummerierungsschema. Das Schema ist für alle vorgestellten Verbindungen gültig.

dem Waschen mit MeOH und THF wieder auf und aus den vereinigten Waschlösungen konnte bei -28°C die Verbindung **Va**^[†] kristallisiert werden (Ausbeute von **Va**: 11.60 %). Dieses Phänomen trat auch bei dem entsprechenden Ethanselenolat-Ansatz auf, es konnte aber kein zu **V** analoges Ethanderivat kristallisiert werden.

4.2.2 Strukturdiskussionen

4.2.2.1 Das Komplexanion $[Fe_6Se_9(SeBz)_2]^{4\ominus}$ (**III**)

Das Komplexanion **III** kristallisiert als $[Fe_6Se_9(SeBz)_2][BzEt_3N]_4$ (**IIIa**) in Form extrem dünner, quadratischer Plättchen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lagen in der ersten Kristallfraktion der Natriumdiselelenidroute vor. **IIIa** kristallisiert unter den 4.2.1 beschriebenen Bedingungen in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellparameter werden in **Tabelle 4-9**, detaillierte Einzelheiten zur Strukturlösung werden im Anhang aufgeführt. **IIIa** besteht aus diskreten Fe_6 -Clusteranionen und Benzyltriethylammoniumkationen.

Verbindung	$[Fe_6Se_9(SeBz)_2][BzEt_3N]_4$
Summenformel	$Fe_6Se_{11}C_{66}H_{102}N_4$
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten	$a = 14.644(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.96(1)^\circ$ $b = 15.627(6) \text{ \AA}$ $\beta = 68.14(1)^\circ$ $c = 19.545(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 68.49(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3861(3) \text{ \AA}^3$
Z	2

Tabelle 4-9: Zellparameter der Verbindung **IIIa**.

Das Se_{11} -Derivat $[Fe_6Se_9(SeBz)_2]^{4\ominus}$ zeigt bezüglich seiner Struktur sehr große Gemeinsamkeiten mit den bereits diskutierten S_{11} -Derivaten. Die Anordnung der sechs Eisenatome ist nur näherungsweise planar, es liegt eine Abweichung von der besten Ebene von 12.5 pm vor. Desgleichen befinden sich diese in einer Wannenkongformation, wobei Diederwinkel von 7.6° bzw. 6.0° zwischen dem Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)-Fe(5)-Viereck (Abweichung von der besten Ebene 1.1 pm) und dem Dreieck Fe(1)-Fe(2)-Fe(3), bzw. dem Dreieck Fe(4)-Fe(5)-Fe(6) zu beobachten sind. Zusammengenommen entspricht die Kongformation der Fe-Atome näherungsweise der von **Ib**. Die Geometrie der Fe-Polygone weist allerdings kleine Unterschiede auf. In den Schwefelderivaten konnten die Fe-Polygone eindeutig als „gleichschenkliges Dreieck“ und als „Rechteck“ beschrieben werden. Die hier vorliegenden Fe_3 -Polygone erfüllen die Bedingungen eines gleichseitigen Dreiecks, wobei diese Beschreibung für das Fe_3 -Dreieck Fe(1)-Fe(2)-Fe(3) allerdings nur in Näherung zutrifft. Die vorliegenden Fe-Fe-Abstände ($2.710(4) \text{ \AA}$ - $2.794(4) \text{ \AA}$) und Fe-Fe-Fe-Winkel $58.65(11)^\circ$ - $61.74(11)^\circ$)

lassen auf Verzerrungen schließen. Das zweite Dreieck Fe(4)-Fe(5)-Fe(6) erfüllt die Bedingungen eines gleichseitigen Dreiecks mit Fe-Fe-Abständen von 2.754 Å (± 0.002 Å) und Winkeln von 60° (± 0.06) uneingeschränkt. Die Fe-Fe-Abstände des zentralen Polygons Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)-Fe(5) liegen zwischen 2.754(4) Å und 2.909(4) Å, die Fe-Fe-Fe-Winkel liegen zwischen 87.93(12)° und 91.26(12)°, es handelt sich hier um ein verzerrtes Rechteck.

Neben den erwartungsgemäß größeren Fe-Fe-Abständen im Vergleich zu den Schwefelderivaten sind auch die Fe-Se-Abstände signifikant länger als die entsprechenden Fe-S-Abstände der Schwefelhomologen. Die längsten Fe-Se-Abstände finden sich auch in **IIIa** zwischen dem (μ_4 -Se)- und den Fe^A-Ionen. Die Werte liegen zwischen 2.437(4) Å und 2.451(4) Å. Die (μ_3 -Se)-Fe-Abstände sind etwas kürzer und liegen für die Fe^A-Ionen zwischen 2.418(4) Å und 2.439(3) Å bzw. betragen für die Fe^B-Ionen 2.379(4) Å und 2.385(4) Å. Die (μ_2 -Se)-Fe-Abstände liegen für die Fe^A-Ionen zwischen 2.328(3) Å und 2.361(3) Å, für die Fe^B-Ionen zwischen 2.343(4) Å und 2.362(3) Å. Der gemittelte Wert der Fe-Se^{Bz}-Abstände beträgt 2.406 Å. Grundsätzlich ergibt sich der für die Schwefelderivate bereits beschriebene Trend abnehmender mittlerer Fe-S-Bindungslängen in der gleichen Reihenfolge.

	(μ_4 -Se)-Fe ^A		(μ_3 -Se)-Fe ^A		(μ_3 -Se)-Fe ^B		(μ_2 -Se)-Fe ^B		(μ_2 -Se)-Fe ^A
IIIa	2.443 Å	>	2.431 Å	>	2.382 Å	>	2.356 Å	>	2.342 Å

Die gemittelten Fe-Se-Bindungslängen der [Fe^ASe₄]-Tetraeder sind analog zu den Schwefelderivaten mit 2.390 Å etwas größer als die durchschnittlichen Fe-Se-Abstände der [Fe^BSe₄]-Tetraeder mit 2.375 Å. Diese Analogie läßt auf die bereits für die Schwefelderivate formulierte Beschreibung der formalen Oxidationsstufen schließen, es liegen in **IIIa** vier Fe^A-Atome mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5 und zwei Fe^B-Atome mit einer mittleren Oxidationsstufe von jeweils +3 vor.

Die gemittelten Se-Fe-Se-Winkel ergeben sowohl für die Fe^A-Tetraeder als auch für die Fe^B-Tetraeder näherungsweise den Tetraederwinkel. Das Verzerrungsmuster der Fe^A-Tetraeder ist analog zu dem der Schwefelanalogen, aber mit dem Unterschied, das in **IIIa** die (μ_4 -S)-Fe^A-(μ_3 -S)-Winkel annähernd dem Tetraederwinkel entsprechen, während in **Ia-Id** und **IIa** diese Winkel signifikant kleiner als 109.5° sind. Die Werte der Se-Fe^A-Se-Winkel liegen zwischen 102.32(13)° und 120.31(14)°. In den Fe^B-Tetraedern sind, wie in den Schwefelderivaten, die (μ_3 -S)-Fe^B-(μ_2 -S^B)-Winkel (103.35(12)° - 105.74(15)°) kleiner, und die (μ_2 -S^B)-Fe^B-(μ_2 -S^B)-Winkel (für Fe(1) 120.76(14)°; für Fe(6) 115.56(14)°) größer als 109.5°. Dabei erscheint der (μ_2 -S^B)-Fe(1)-(μ_2 -S^B)-Winkel als ungewöhnlich groß im Vergleich zu den sämtlich hier vorgestellten Fe₆-Clustern. Dieser [Fe(1)Se₄]-Tetraeder zeigt andererseits einen ungewöhnlich kleinen Se(4)-Fe(1)-Se(10)-Winkel von 98.83(13)°. Allerdings konnten Winkel unter Beteiligung von organischen Chalcogenidatomen auch bisher nicht vereinheitlicht

werden, da diese von der Orientierung der Substituenten abhängt. Eine vollständige Übersicht der Mittelwerte symmetrieäquivalenter Bindungswinkel liefert **Tabelle 4–17**.

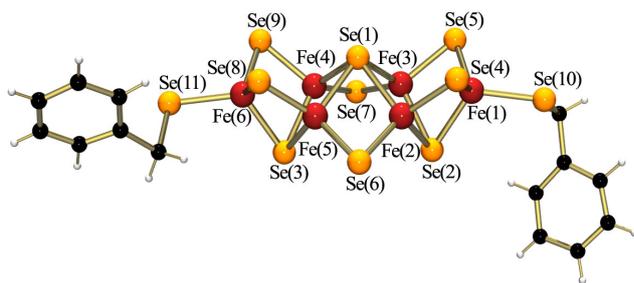


Abbildung 38:
Das $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2]^{4-}$ -Anion in **IIIa**.

In **IIIa** sind die *para*-Positionen der Toluol- α -Substituenten auf die jeweils gegenüberliegenden Seiten der Fe_6 -Fläche orientiert. Die Fe-Se-C $^\alpha$ -Winkel betragen für Fe(1) $104.9(7)^\circ$ und für Fe(6) $102.1(5)^\circ$. Die Winkel zwischen den besten Ebenen E_1 und E_2 , welche sich auch hier aus den Lagen der sechs

Eisen- und jeweils sieben Kohlenstoffatome ergeben (vgl. 4.1.5.2), lassen auf eine Orientierung der Substituenten schließen, die näherungsweise der von **Ib** entspricht. Es liegen Werte von 120.8° zwischen E_1 und $E_2^{(\text{Se}10)}$, bzw. 116.2° zwischen E_1 und $E_2^{(\text{Se}11)}$ vor. Die ähnlichen relativen Lagen der Eisenatome sowie die nahezu identischen Orientierungen der Substituenten in **IIIa** im Vergleich zu **Ib** werden wiederum durch Packungseffekte gleichermaßen eingefroren.

Auf eine eingehende Diskussion der Benzyltriethylammoniumkationen wurde verzichtet, da keine strukturellen Besonderheiten vorliegen.

Tabelle 4-10: Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$] der Verbindung IIIa.

	IVa		IVa		IVa
(μ_4-Se)-Fe^A		Se-Fe-Se		Fe-Se-Fe	
Fe(2)-Se(1)	2.438 (3)	Se(2)-Fe(1)-Se(4)	105.74 (15)	Fe(2)-Se(1)-Fe(3)	69.72 (11)
Fe(3)-Se(1)	2.451 (4)	Se(2)-Fe(1)-Se(5)	103.35 (12)	Fe(2)-Se(1)-Fe(4)	108.38 (12)
Fe(4)-Se(1)	2.445 (3)	Se(2)-Fe(1)-Se(10)	118.11 (14)	Fe(2)-Se(1)-Fe(5)	70.02 (11)
Fe(5)-Se(1)	2.437 (4)	Se(4)-Fe(1)-Se(5)	120.76 (14)	Fe(3)-Se(1)-Fe(4)	72.89 (11)
\emptyset	2.443	Se(4)-Fe(1)-Se(10)	98.83 (13)	Fe(3)-Se(1)-Fe(5)	109.71 (13)
(μ_3-Se)-Fe^A		Se(5)-Fe(1)-Se(10)	110.89 (15)	Fe(4)-Se(1)-Fe(5)	68.67 (11)
Fe(2)-Se(2)	2.418 (4)	\emptyset	109.61	Fe(1)-Se(2)-Fe(2)	68.78 (12)
Fe(3)-Se(2)	2.439 (3)	Se(1)-Fe(2)-Se(2)	109.44 (13)	Fe(1)-Se(2)-Fe(3)	69.22 (11)
Fe(4)-Se(3)	2.431 (4)	Se(1)-Fe(2)-Se(4)	103.37 (13)	Fe(2)-Se(2)-Fe(3)	70.25 (11)
Fe(5)-Se(3)	2.436 (3)	Se(1)-Fe(2)-Se(6)	106.43 (14)	Fe(4)-Se(3)-Fe(5)	68.91 (11)
\emptyset	2.431	Se(2)-Fe(2)-Se(4)	104.91 (14)	Fe(4)-Se(3)-Fe(6)	69.72 (12)
(μ_3-Se)-Fe^B		Se(2)-Fe(2)-Se(6)	114.80 (14)	Fe(5)-Se(3)-Fe(6)	69.72 (11)
Fe(1)-Se(2)	2.379 (4)	Se(4)-Fe(2)-Se(6)	117.19 (14)	Fe(1)-Se(4)-Fe(2)	70.70 (12)
Fe(6)-Se(3)	2.385 (4)	\emptyset	109.36	Fe(1)-Se(5)-Fe(3)	71.25 (11)
\emptyset	2.382	Se(1)-Fe(3)-Se(2)	108.31 (13)	Fe(2)-Se(6)-Fe(5)	73.31 (12)
(μ_2-Se)-Fe^A		Se(1)-Fe(3)-Se(5)	107.91 (13)	Fe(3)-Se(7)-Fe(4)	76.21 (12)
Fe(2)-Se(4)	2.335 (3)	Se(1)-Fe(3)-Se(7)	103.12 (13)	Fe(5)-Se(8)-Fe(6)	71.66 (11)
Fe(2)-Se(6)	2.339 (4)	Se(2)-Fe(3)-Se(5)	102.32 (13)	Fe(4)-Se(9)-Fe(6)	72.23 (12)
Fe(3)-Se(5)	2.336 (4)	Se(2)-Fe(3)-Se(7)	114.42 (14)		
Fe(3)-Se(7)	2.361 (3)	Se(5)-Fe(3)-Se(7)	120.31 (14)	Fe-Fe-Fe	
Fe(4)-Se(7)	2.353 (4)	\emptyset	109.40	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	61.74 (11)
Fe(4)-Se(9)	2.328 (3)	Se(1)-Fe(4)-Se(3)	109.83 (12)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	59.61 (10)
Fe(5)-Se(6)	2.346 (3)	Se(1)-Fe(4)-Se(7)	103.55 (13)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	58.65 (11)
Fe(5)-Se(8)	2.337 (4)	Se(1)-Fe(4)-Se(9)	105.37 (13)	Fe(5)-Fe(4)-Fe(6)	60.06 (10)
\emptyset	2.342	Se(3)-Fe(4)-Se(7)	114.67 (13)	Fe(4)-Fe(5)-Fe(6)	59.97 (11)
(μ_2-Se)-Fe^B		Se(3)-Fe(4)-Se(9)	103.44 (14)	Fe(4)-Fe(6)-Fe(5)	59.98 (10)
Fe(1)-Se(4)	2.348 (4)	Se(7)-Fe(4)-Se(9)	119.51 (13)	Fe(3)-Fe(2)-Fe(5)	91.26 (12)
Fe(1)-Se(5)	2.362 (3)	\emptyset	109.40	Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)	87.93 (12)
Fe(6)-Se(8)	2.371 (3)	Se(1)-Fe(5)-Se(3)	109.96 (13)	Fe(3)-Fe(4)-Fe(5)	89.76 (11)
Fe(6)-Se(9)	2.343 (4)	Se(1)-Fe(5)-Se(6)	106.23 (13)	Fe(2)-Fe(5)-Fe(4)	91.03 (13)
\emptyset	2.356	Se(1)-Fe(5)-Se(8)	104.82 (13)		
Fe^B-SeBz		Se(3)-Fe(5)-Se(6)	113.14 (13)	Fe-Fe	
Fe(1)-Se(10)	2.395 (4)	Se(3)-Fe(5)-Se(8)	104.15 (12)	Fe(1)-Fe(2)	2.710 (4)
Fe(6)-Se(11)	2.417 (4)	Se(6)-Fe(5)-Se(8)	118.16 (14)	Fe(1)-Fe(3)	2.737 (4)
\emptyset	2.406	\emptyset	109.41	Fe(2)-Fe(3)	2.794 (4)
Fe-Se-Abstandsmittel der [FeSe₄]-Tetraeder		Se(3)-Fe(6)-Se(8)	104.67 (12)	Fe(2)-Fe(5)	2.797 (4)
Fe^ASe₄		Se(3)-Fe(6)-Se(9)	104.40 (15)	Fe(3)-Fe(4)	2.909 (4)
Fe(2)Se ₄	2.383	Se(3)-Fe(6)-Se(11)	118.80 (14)	Fe(4)-Fe(5)	2.754 (4)
Fe(3)Se ₄	2.397	Se(8)-Fe(6)-Se(9)	115.56 (14)	Fe(4)-Fe(6)	2.753 (5)
Fe(4)Se ₄	2.389	Se(8)-Fe(6)-Se(11)	105.59 (15)	Fe(5)-Fe(6)	2.756 (4)
Fe(5)Se ₄	2.389	Se(9)-Fe(6)-Se(11)	108.27 (13)		
\emptyset	2.390	\emptyset	109.55		
Fe^BSe₄					
Fe(1)Se ₄	2.371				
Fe(6)Se ₄	2.379				
\emptyset	2.375				

4.2.2.2 Das Komplexanion $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2]^{4\ominus}$ (IV)

Das Komplexanion **IV** konnte im Rahmen dieser Arbeit als $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4$ (**IVa**) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lagen in der ersten Kristallfraktion der Natriumdiselenidroute vor.

Verbindung	$[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4$
Summenformel	$\text{Fe}_6\text{Se}_{11}\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{N}_4$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 20.049(1) \text{ \AA}$ $b = 22.856(1) \text{ \AA}$ $\beta = 108.23(1)^\circ$ $c = 16.361(1) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$7120.8(7) \text{ \AA}^3$
Z	4

IVa kristallisiert unter den Bedingungen der Diselenidroute (vgl. 4.2.1) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalle lagen als sehr dünne, rechteckige Plättchen vor. Kristalle von **IVa** bestehen aus isolierten Fe_6 -Anionen und Benzyltriethylammoniumkationen. Die Zellparameter werden in **Tabelle 4–11**, detaillierte Einzelheiten werden im Anhang aufgeführt.

Tabelle 4–11: Zellparameter der Verbindung **IVa**.

IVa ist der letzte der monomeren Fe_6 -Cluster, welcher im Rahmen dieser Arbeit röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde. Die sechs Eisenatome sind nahezu planar angeordnet, die Abweichung von der besten Ebene beträgt nur 2.8 pm. Die Eisenatome des zentralen Vierecks weisen eine Abweichung von 0.2 pm auf. Zwischen diesem Viereck und dem Fe_3 -Dreieck Fe(1)-Fe(2)-Fe(3) liegt ein Diederwinkel von 0.5° , respektive 2.5° für den zweiten Diederwinkel zwischen dem Viereck und dem Fe_3 -Dreieck Fe(4)-Fe(5)-Fe(6). Dementsprechend kann auch hier auf eine Wannenkongformation der Eisenatome geschlossen werden, wobei die hier vorliegende Form die höchste Planarität aufweist. Hier liegen zwei fast gleichseitige Fe_3 -Dreiecke mit Kantenlängen von $2.789 \pm 0.015 \text{ \AA}$ und Fe-Fe-Fe-Winkeln von annähernd 60° vor. Durch die Verbindung dieser beiden Dreiecke ergibt sich das zentrale Viereck mit zwei signifikant längeren Kanten von $2.879(1) \text{ \AA}$ und $2.932(1) \text{ \AA}$ zu einem leicht windschiefen Rechteck.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen wiederholt sich der Trend abnehmender Fe-Se-Bindungslängen in Abhängigkeit von der Symmetrieeigenschaft der Eisenatome und dem Koordinationsmodus der Chalcogenidatome nicht in der für die Verbindungen **Ia–Id**, **IIa** und **IIIa** gefundenen Reihenfolge. Erwartungsgemäß wurden für die $(\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abstände die größten Werte zwischen $2.439(1) \text{ \AA}$ und $2.456(1) \text{ \AA}$ gefunden, etwas kürzer sind die $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abstände mit Werten zwischen $2.431(1) \text{ \AA}$ und $2.443(1) \text{ \AA}$. Die kleinsten Werte finden sich, ebenfalls mit bisherigen Beobachtungen konform, bei den $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abständen, welche zwischen $2.345(1) \text{ \AA}$ und $2.365(1) \text{ \AA}$ liegen. Erstmals sind die $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände in **IVa** mit $2.368(1) \text{ \AA}$ bis $2.391(1) \text{ \AA}$ größer als die $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände ($2.363(1) \text{ \AA}$ und $2.364(1) \text{ \AA}$), was im Vergleich zu den bisher diskutierten Verbindungen eine Ausnahme darstellt. Der Mittelwert der Fe-Se^{Et}-Abstände beträgt 2.423 \AA . Die hier erstmalig zu

beobachtende Reihenfolge abnehmender durchschnittlicher Bindungsabstände läßt sich wie folgt zusammenfassen.

	$(\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$	$(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$	$(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$	$(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$	$(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$
IVa	2.449 Å	> 2.436 Å	> 2.376 Å	> 2.364 Å	> 2.354 Å

Dagegen zeigen die durchschnittlichen Fe-Se-Bindungsängen der $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraeder keine Abweichung von bisher gemachten Beobachtungen. In den Tetraedern der Fe^{A} -Spezies sind die gemittelten Fe-Se-Bindungsängen etwas größer (2.398 Å) als der entsprechende Durchschnittswert der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{Se}_4]$ -Tetraeder (2.385 Å). Obwohl hier ein Sonderfall im Abnahmetrend vorliegt, trifft auch hier die bisher gemachte Beschreibung der formalen Oxidationsstufen als $4\cdot\text{Fe}^{2.5\oplus} + 2\cdot\text{Fe}^{3\oplus}$ zu, was sich abermals aus den differierenden durchschnittlichen Fe-Se-Bindungsängen der individuellen $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraeder ergibt.

Die durchschnittlichen Se-Fe-Se-Winkel ergeben auch in diesem Cluster für jeden der sechs $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraeder einen Wert von 109.5° . Das Verzerrungsmuster entspricht sowohl für die Fe^{A} - als auch für die Fe^{B} -Tetraeder dem von **IIIa**, letzterer mit Ausnahme der Winkel mit Beteiligung von organischen Selenid-Ionen. Die Se- Fe^{A} -Se-Winkel weisen Werte zwischen $102.20(4)^\circ$ und $120.18(4)^\circ$ auf, die Se- Fe^{B} -Se-Winkel liegen zwischen $103.79(4)^\circ$ und $115.54(4)^\circ$. Dabei sei angemerkt, dass hier ein Wertebereich vorliegt, welcher dem der Schwefelanaloga entspricht; dabei treten keine außergewöhnlich großen und kleinen Werte wie in **IIIa** auf. Eine vollständige Übersicht aller Mittelwerte symmetrieäquivalenter Bindungswinkel liefert **Tabelle 4–17**.

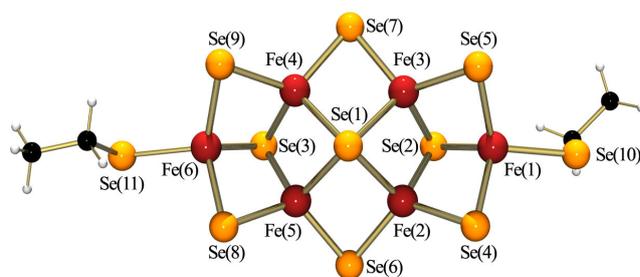


Abbildung 39:
Das $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2]^{4\ominus}$ -Anion in **IVa**.

Die Ethylsubstituenten weisen in **IVa** keine Fehlordnung auf. Hier liegen Bindungswinkel von $108.8(6)^\circ$ für Fe(1)-Se(10)-C(1), respektive $95.0(2)^\circ$ für Fe(6)-Se(11)-C(3) vor, und entsprechen in ihrer Größenordnung den Werten, die auch für **IIa** gefunden wurden. Die Ethylsubstituenten in **IIa** und **IVa** sind

unterschiedlich im Festkörper orientiert. Während in **IIa** sich beide Gruppen auf der gleichen Seite der Fe_6 -Ebene befinden, entsprechend einer *cis*-Konfiguration horizontal zur Fe_6 -Ebene, liegen in **IVa** diese *trans*-konfiguriert vor.

Auf eine eingehende Diskussion der Kationen wurde auch hier verzichtet, da keine strukturellen Besonderheiten vorliegen.

Tabelle 4-12: Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$] der Verbindung IVa.

	IVa		IVa		IVa
(μ_4-Se)-Fe^A		Se-Fe-Se		Fe-Se-Fe	
Fe(2)-Se(1)	2.4557 (11)	Se(2)-Fe(1)-Se(4)	105.33 (4)	Fe(2)-Se(1)-Fe(3)	68.74 (3)
Fe(3)-Se(1)	2.4529 (11)	Se(2)-Fe(1)-Se(5)	104.42 (4)	Fe(2)-Se(1)-Fe(4)	110.88 (4)
Fe(4)-Se(1)	2.4468 (11)	Se(2)-Fe(1)-Se(10)	113.25 (5)	Fe(2)-Se(1)-Fe(5)	72.07 (3)
Fe(5)-Se(1)	2.4393 (11)	Se(4)-Fe(1)-Se(5)	112.28 (5)	Fe(3)-Se(1)-Fe(4)	73.51 (3)
\emptyset	2.4487	Se(4)-Fe(1)-Se(10)	108.00 (4)	Fe(3)-Se(1)-Fe(5)	110.41 (4)
(μ_3-Se)-Fe^A		Se(5)-Fe(1)-Se(10)	113.32 (5)	Fe(4)-Se(1)-Fe(5)	70.11 (3)
Fe(2)-Se(2)	2.4312 (11)	\emptyset	109.43	Fe(1)-Se(2)-Fe(2)	70.95 (4)
Fe(3)-Se(2)	2.4324 (11)	Se(1)-Fe(2)-Se(2)	108.38 (4)	Fe(1)-Se(2)-Fe(3)	70.99 (4)
Fe(4)-Se(3)	2.4427 (11)	Se(1)-Fe(2)-Se(4)	107.93 (4)	Fe(2)-Se(2)-Fe(3)	69.47 (4)
Fe(5)-Se(3)	2.4368 (11)	Se(1)-Fe(2)-Se(6)	103.93 (4)	Fe(4)-Se(3)-Fe(5)	70.22 (4)
\emptyset	2.4358	Se(2)-Fe(2)-Se(4)	103.83 (4)	Fe(4)-Se(3)-Fe(6)	71.07 (4)
(μ_3-Se)-Fe^B		Se(2)-Fe(2)-Se(6)	112.17 (4)	Fe(5)-Se(3)-Fe(6)	70.67 (4)
Fe(1)-Se(2)	2.3633 (12)	Se(4)-Fe(2)-Se(6)	120.18 (4)	Fe(1)-Se(4)-Fe(2)	72.22 (4)
Fe(6)-Se(3)	2.3644 (11)	\emptyset	109.40	Fe(1)-Se(5)-Fe(3)	72.26 (4)
\emptyset	2.3639	Se(1)-Fe(3)-Se(2)	108.43 (4)	Fe(2)-Se(6)-Fe(5)	75.40 (4)
(μ_2-Se)-Fe^A		Se(1)-Fe(3)-Se(5)	110.21 (4)	Fe(3)-Se(7)-Fe(4)	77.02 (4)
Fe(2)-Se(4)	2.3511 (11)	Se(1)-Fe(3)-Se(7)	102.53 (4)	Fe(5)-Se(8)-Fe(6)	72.20 (4)
Fe(2)-Se(6)	2.3545 (11)	Se(2)-Fe(3)-Se(5)	102.90 (4)	Fe(4)-Se(9)-Fe(6)	71.98 (4)
Fe(3)-Se(5)	2.3521 (11)	Se(2)-Fe(3)-Se(7)	112.66 (4)		
Fe(3)-Se(7)	2.3534 (11)	Se(5)-Fe(3)-Se(7)	119.88 (4)	Fe-Fe-Fe	
Fe(4)-Se(7)	2.3559 (11)	\emptyset	109.44	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	59.69 (3)
Fe(4)-Se(9)	2.3645 (11)	Se(1)-Fe(4)-Se(3)	107.74 (4)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	60.19 (3)
Fe(5)-Se(6)	2.3546 (11)	Se(1)-Fe(4)-Se(7)	102.64 (4)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	60.11 (3)
Fe(5)-Se(8)	2.3454 (11)	Se(1)-Fe(4)-Se(9)	109.85 (4)	Fe(5)-Fe(4)-Fe(6)	59.46 (3)
\emptyset	2.3539	Se(3)-Fe(4)-Se(7)	113.66 (4)	Fe(4)-Fe(5)-Fe(6)	60.06 (3)
(μ_2-Se)-Fe^B		Se(3)-Fe(4)-Se(9)	102.20 (4)	Fe(4)-Fe(6)-Fe(5)	60.48 (3)
Fe(1)-Se(4)	2.3714 (11)	Se(7)-Fe(4)-Se(9)	120.37 (4)	Fe(3)-Fe(2)-Fe(5)	90.61 (4)
Fe(1)-Se(5)	2.3718 (11)	\emptyset	109.41	Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)	90.08 (4)
Fe(6)-Se(8)	2.3684 (11)	Se(1)-Fe(5)-Se(3)	108.17 (4)	Fe(3)-Fe(4)-Fe(5)	88.85 (3)
Fe(6)-Se(9)	2.3906 (11)	Se(1)-Fe(5)-Se(6)	104.44 (4)	Fe(2)-Fe(5)-Fe(4)	90.47 (4)
\emptyset	2.3756	Se(1)-Fe(5)-Se(8)	106.77 (4)		
Fe^B-SeEt		Se(3)-Fe(5)-Se(6)	113.69 (4)	Fe-Fe	
Fe(1)-Se(10)	2.4266 (12)	Se(3)-Fe(5)-Se(8)	103.66 (4)	Fe(1)-Fe(2)	2.7831 (13)
Fe(6)-Se(11)	2.4195 (12)	Se(6)-Fe(5)-Se(8)	119.57 (4)	Fe(1)-Fe(3)	2.7852 (13)
\emptyset	2.4231	\emptyset	109.38	Fe(2)-Fe(3)	2.7712 (13)
Fe-Se-Abstandsmittel der [FeSe₄]-Tetraeder		Se(3)-Fe(6)-Se(8)	105.21 (4)	Fe(2)-Fe(5)	2.8797 (13)
Fe^ASe₄		Se(3)-Fe(6)-Se(9)	103.79 (4)	Fe(3)-Fe(4)	2.9321 (13)
Fe(2)Se ₄	2.3981	Se(3)-Fe(6)-Se(11)	114.33 (5)	Fe(4)-Fe(5)	2.8063 (13)
Fe(3)Se ₄	2.3978	Se(8)-Fe(6)-Se(9)	115.54 (4)	Fe(4)-Fe(6)	2.7946 (13)
Fe(4)Se ₄	2.4025	Se(8)-Fe(6)-Se(11)	105.90 (4)	Fe(5)-Fe(6)	2.7775 (13)
Fe(5)Se ₄	2.3940	Se(9)-Fe(6)-Se(11)	112.14 (4)		
\emptyset	2.3981	\emptyset	109.49		
Fe^BSe₄					
Fe(1)Se ₄	2.3833				
Fe(6)Se ₄	2.3857				
\emptyset	2.3845				

4.2.2.3 Das Komplexanion $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)_2(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)]^{5\ominus}$ (**V**)

Bei dem Komplexanion **V** handelt es sich um ein durch drei Natriumatome verknüpftes Dimer von zwei $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2]$ -Fragmenten. Es resultiert ein Verknüpfungsmuster, welches vollständig von denen in der Literatur beschriebenen, sandwichartig verknüpften Dimeren abweicht und in der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie ein einzigartiges Beispiel darstellt. **V** konnte als $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)_2(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)][\text{PPh}_4]_5 \cdot 5\text{THF}$ (**Va**) erhalten werden. Es kristallisiert bei -28°C aus einem THF / MeOH-Gemisch in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalle lagen als sehr dünne, rechteckige Plättchen vor. Die Zellparameter werden in **Tabelle 4–13**, detaillierte Einzelheiten werden im Anhang aufgeführt. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)(\text{Na}_2(\text{MeOH})_2\text{THF})]$ -Fragmenten **Va'** und **Va''**, fünf Tetraphenylphosphoniumkationen und fünf THF-Solvat-Molekülen. Das Komplexanion ist inversionssymmetrisch, dabei werden die Inversionszentren *i* durch Na(12) für **Va'** und Na(22) für **Va''** besetzt.

Verbindung	$[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)_2(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)][\text{PPh}_4]_5 \cdot 5\text{THF}$	
Summenformel	$\text{Fe}_{12}\text{Se}_{22}\text{C}_{180}\text{H}_{200}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{P}_5$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Gitterkonstanten	$a = 17.299(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.84(7)^\circ$
	$b = 20.703(19) \text{ \AA}$	$\beta = 75.88(8)^\circ$
	$c = 32.15(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 69.92(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$10486(16) \text{ \AA}^3$	
Z	2	

Tabelle 4–13: Zellparameter der Verbindung **Va**.

Durch die Koordination eines Natriumkations wird der $[\text{Fe}_6\text{Se}_{11}]$ -Kern zu einem $[\text{NaFe}_6\text{Se}_{11}]$ -Gerüst erweitert. Es ergibt sich ein $[\text{NaFe}_3\text{Se}_4]$ -Heterocuban- und ein $[\text{Fe}_3\text{Se}_4]$ -Defektcuban-Fragment, die mit dem μ_4 -Selenatom eine gemeinsame Ecke haben. Die terminalen Liganden dieser Fragmente werden durch die Toluol- α -Selenolat- und durch (μ_2 -Se^A)-Atome modelliert. Schließlich sind zwei $[\text{NaFe}_6\text{Se}_{11}]$ -Gerüste inversionssymmetrisch verknüpft. Durch die Anbindung der Natriumatome werden die Verbrückungsgrade einiger Selenatome erweitert. Das in Bezug auf die Eisenatome μ_4 -verbrückende Selenatom koordiniert zusätzlich an zwei Natriumkationen und ergibt einen μ_6 -Koordinationsmodus. Außerdem liegen zwei Selenatome, welche bezogen auf die Eisenatome μ_2 -verbrückend sind, durch Anbindung an ein Natriumkation jeweils in einer μ_3 -Koordination vor.^[†]

[†] Die erweiterten Verbrückungsgrade werden in der folgenden Diskussion nicht verwendet. Zur besseren Übersicht wird die bisher übliche Bezeichnung (μ_4 -Se) und (μ_2 -Se^B) verwendet.

In erster Näherung können die sechs Eisenatome einer monomeren Einheit sowohl in **Va'** als auch in **Va''** als planar angesehen werden. Die mittlere Abweichung von der besten Ebene der sechs Eisenatome beträgt für **Va'** 2.1 pm und für **Va''** 4.3 pm. Die Diederwinkel zwischen den Fe-Polygonen lassen für beide Fragmente, analog zu **Ic**, auf eine Sesselkonformation schließen. Dabei ist der Grad der Verzerrung aus einer ideal planaren Anordnung sowohl in **Va'** als auch **Va''** ähnlich stark ausgeprägt. Die Fe₃-Dreiecke des Monomers in **Va'** spannen mit dem zentralen Fe₄-Polygon Diederwinkel von -1.5° und 2.3° auf, in **Va''** betragen diese -1.4° und 5°, wobei die Werte mit positivem Vorzeichen bei den Eisenatomen vorliegen, dessen Selenid-Ionen an ein Natriumkation koordinieren (Fe(11)-Fe(12)-Fe(13) für **Va'**; Fe(24)-Fe(25)-Fe(26) für **Va''**). Die mittlere Abweichung von der besten Ebene beider Fe₄-Vierecke ergibt sich jeweils zu 0.6 pm. Die Fe-Fe-Abstände und Fe-Fe-Fe-Winkel der Fe₃-Polygone erfüllen die Bedingungen eines gleichschenkligen Dreiecks. Dabei sind die mit den Fe₄-Polygonen gemeinsamen Kanten (2.815(3) Å - 2.853(3) Å) etwas länger als die zugehörigen Dreiecksschenkel (2.767(3) Å - 2.793(4) Å). Die korrespondierenden Winkel sind dementsprechend; Winkel die etwas stumpfer als 60° sind, werden ausschließlich durch die Dreiecksschenkel eingeschlossen. Eine Ausnahme bildet das Dreieck Fe(24)-Fe(25)-Fe(26), in dem diese Geometrie invertiert vorliegt. Die Schenkel sind mit 2.831(3) Å und 2.824(3) Å etwas länger als die Kante Fe(24)-Fe(26) (2.764(4) Å). Dieser besonderen Geometrie entsprechend findet sich nur ein Winkel, der kleiner als 60° ist (Fe(24)-Fe(25)-Fe(26) 58.52(8)°), und zwei Winkel, die größer als 60° sind. Die zentralen Fe₄-Polygone ergeben sich durch Verbindung der Dreiecksbasen. Bei dem Polygon Fe(12)-Fe(13)-Fe(14)-Fe(15) handelt es sich um ein nahezu reguläres Rechteck, welches sich aus zwei gleich langen Dreieckskanten und den etwas längeren Kanten Fe(12)-Fe(15) (2.880(3) Å) und Fe(13)-Fe(14) (2.903(3) Å) ergibt. Es resultieren dadurch fast rechtwinklige Fe-Fe-Fe-Winkel. Das zweite Fe₄-Rechteck ist etwas verzerrt, da die Verbindungskante Fe(23)-Fe(24) (2.822(3) Å) etwas kürzer ist als die zweite Kante Fe(22)-Fe(25) mit 2.900(3) Å.

Die mittleren Fe-Se-Bindungsabstände in **Va'** und **Va''** nehmen tendenziell in der schon für **Ic** gefundenen Reihenfolge ab. Als Besonderheit treten hier ebenfalls keine ausgeprägten Unterschiede zwischen den mittleren (μ_3 -Se)-Fe^B und (μ_2 -Se)-Fe^B-Abständen auf.

	(μ_4 -Se)-Fe ^A		(μ_3 -Se)-Fe ^A		(μ_3 -Se)-Fe ^B		(μ_2 -Se)-Fe ^B		(μ_2 -Se)-Fe ^A
Va'	2.472 Å	>	2.432 Å	>	2.375 Å	≈	2.373 Å	>	2.343 Å
Va''	2.470 Å	>	2.425 Å	>	2.369 Å	≈	2.376 Å	>	2.342 Å

Das zentrale Fe₄-Polygon wird in beiden Fragmenten durch das μ_4 -Selenatom symmetrisch überkappt. Hier liegen die längsten Fe-Se-Bindungsabstände zwischen 2.459(3) Å und 2.489(3) Å vor. Im Vergleich zu dem monomeren Derivat **IIIa** sind diese Abstände im Mittel um 0.026 Å länger, was direkt durch die koordinierenden Natriumatome verursacht wird. Die Werte der Se-Fe^A-Abstände liegen für die μ_3 -Selenatome zwischen 2.416(2) Å und

2.439(3) Å, respektive für die μ_2 -Selenatome zwischen 2.326(3) Å und 2.362(3) Å. Die (μ_3 -Se)-Fe^A-Abstände weisen im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in **IIIa** keine Unterschiede auf. Die Durchschnittswerte der (μ_2 -Se)-Fe^A-Abstände unterscheiden sich ebenfalls nur ganz geringfügig von dem des Monomers. Allerdings sollte hier, entsprechend der in idealisierter Form vorliegenden Symmetrie (vgl. 4.1.5.1), differenziert werden. Neben den ausnahmslos nicht an die Natriumkationen koordinierenden Se^A-Atomen sind in **Va** die vier (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Abstände zusätzlich zu unterscheiden, abhängig davon, ob das Se^B-Atom an das Alkalimetall koordiniert oder aber O-H...Se-Wasserstoffbrücken mit den an die Natriumkationen koordinierenden Methanolmolekülen ausbildet. Der Mittelwert der jeweils vier (μ_2 -Se^A)-Fe^A-Abstände beträgt für **Va'** 2.338 Å und für **Va''** 2.335 Å, und sind somit etwas kleiner als in dem Monomer **IIIa** (2.350 Å). Die Se^B-Atome, die mit dem Natriumkation in Kontakt stehen, weisen (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Mittelwerte von 2.339 Å (**Va'**) und 2.340 Å (**Va''**) auf. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem Durchschnittswert der vier (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Abstände von 2.334 Å in **IIIa**. Die Mittelwerte der (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Abstände (die Se^B-Atome bilden die O-H...Se-Wasserstoffbrücken aus) betragen für **Va'** 2.358 Å und **Va''** 2.359 Å. Es zeigt sich ein wenngleich kleiner Einfluß des Alkalimetalls sowie der Wasserstoffbrücken. Obwohl die Se^A-Atome keine dieser Wechselwirkungen aufweisen, sind die (μ_2 -Se^A)-Fe^A-Abstände kürzer als in dem Monomer **IIIa**. Im Fall der an das Natriumkation koordinierenden Se^B-Atome ergibt sich ein durchschnittlicher Wert, der fast dem (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Abstandsmittel von **IIIa** entspricht, aber im Vergleich zu den beiden anderen (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Abständen in **Va** wiederum etwas verkürzt ist. Die Wasserstoffbrücken bewirken dabei eine deutliche Verlängerung dieser (μ_2 -Se^B)-Fe^A-Abstände. Die (μ_3 -Se)-Fe^B-Abstände unterliegen stark dem Einfluß der koordinierenden Natriumatome, obwohl diese ebenfalls keine direkten Kontakte miteinander haben. Die vorliegenden Individualwerte müssen zur präzisen Beschreibung unterteilt werden, einerseits wurde jeweils in **IVa'** und **IVa''** ein kurzer Abstand (2.358(3) Å und 2.346(3) Å) und jeweils ein langer Abstand (beide 2.392(3) Å) gefunden. Dabei treten die langen Abstände bei den [FeSe₄]-Tetraedern auf, welche direkt an das Natriumatom koordinieren. In der Verbindung **IIIa** ist diese eindeutige Differenzierung nicht möglich, wobei der resultierende Durchschnittswert mit denen von **Va** vergleichbar ist. Die (μ_2 -Se)-Fe^B liegen zwischen 2.365(2) Å und 2.386(3) Å. Auch diese Werte sollten innerhalb eines Fragments unterscheidbar sein, da zwei von vier μ_2 -Selenatomen an ein Natriumkation koordinieren. Allerdings sind bei den beiden anderen Selenatomen ebenfalls die O-H...Se-Wasserstoffbrücken zu berücksichtigen, so daß hier diese Abstände in einem einheitlichen Wertebereich vorliegen. Die Wasserstoff-Brücken sind in **Abbildung 40** durch rote Linien gekennzeichnet. Dabei liegen durchschnittliche O-Se-Abstände von 3.34 Å vor. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Abständen, die in Röntgenstrukturanalysen verschiedener (Phenylseleno)phenole gefunden wurden.^[333] Die O-H...Se-

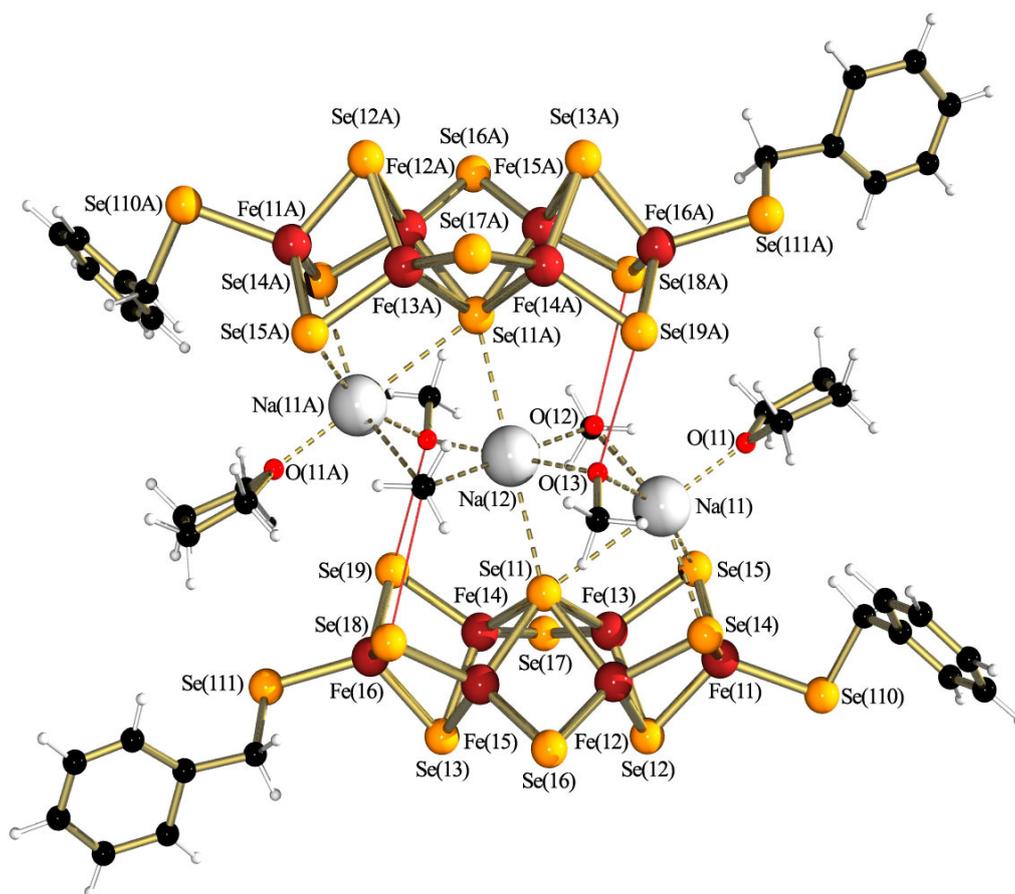


Abbildung 40: Das $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)]^{5-}$ -Anion in **Va**.

Wasserstoffbrücken bilden sich dort durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Hydroxid-Gruppen mit den Selenoetherfunktionen, die Abstände liegen zwischen 3.15 Å und 3.53 Å. Die Fe-Se^{Bz}-Abstände zeigen im Vergleich zu dem Monomer **IIIa** keine Unterschiede, sie betragen im Durchschnitt für **Va'** 2.396 Å und für **Va''** 2.415 Å.

Zusammenfassend bewirken die Natriumkationen eine leichte Verlängerung einiger Se-Fe-Bindungslängen bei gleichzeitiger Koordination des entsprechenden Selenatoms. Dies umfaßt die $(\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A-}}$, $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ und $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B-}}$ -Abstände. Die $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A-}}$ -Abstände unterliegen ebenfalls dem Einfluß des Alkalimetalls. Interessanterweise sind dabei diejenigen Bindungen ausgenommen, deren Selenatome direkt mit dem Alkalimetall wechselwirken. Dieses Phänomen ist auch bei den $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abständen zu beobachten. Die Durchschnittswerte der Fe-Se-Bindungsabstände aller $[\text{Fe}^{\text{A}}\text{Se}_4]$ -Tetraeder sind sowohl in **Va'** als auch **Va''** etwas größer (2.398 Å und 2.395 Å) als der entsprechende Wert der $[\text{Fe}^{\text{B}}\text{Se}_4]$ -Tetraeder (2.380 Å und 2.384 Å). Dementsprechend gilt auch für **Va** die bereits formulierte Beschreibung der formalen Oxidationsstufen als $4\cdot\text{Fe}^{2.5\oplus} + 2\cdot\text{Fe}^{3\oplus}$.

Die Mittelwerte der Se-Fe-Se-Winkel weichen sowohl für die Fe^{A-} als auch für die Fe^{B-}-Atome nur geringfügig von 109.5° ab. Dabei liegen die Werte für Fe^A zwischen 102.61(9)° und 122.57(9)°, für Fe^B zwischen 103.99(9)° und 117.66(9)°. Das Verzerrungsmuster der

Fe^A-Tetraeder ist annähernd zu dem Monomeren **IIIa** gleich, lediglich die (μ_4 -Se)-Fe^A-(μ_2 -Se^B)-Winkel sind auf ca. 109.5° aufgeweitet. Diese Aufweitung wird wahrscheinlich durch die Na-Se^B-Kontakte, bzw. die O-H...Se^B-Wasserstoffbrücken verursacht. Die Se-Fe^B-Se-Winkel zeigen keine Besonderheiten. Eine vollständige Übersicht aller Mittelwerte symmetrieäquivalenter Bindungswinkel liefert **Tabelle 4–17**.

Die Toluol- α -Substituenten sind in **Va'** und **Va''** unterschiedlich orientiert. In **Va'** befinden sich diese auf unterschiedlichen Seiten der Fe₆-Ebene, während in **Va''** sich beide Toluol- α -Gruppen auf der Seite der μ_2 -Selenatome befinden. Die Fe-Se-C ^{α} -Bindungswinkel zeigen keine nennenswerten Unterschiede zu den bereits beschriebenen Toluol- α -thiolat-Derivaten des Fe₆-Clusters. Diese werden ebenso wie die Winkel zwischen den besten Fe₆-Ebenen (E_1) und den besten Ebenen der C₇-Gruppen (E_2) (vgl. 4.1.5.2) in **Tabelle 4–14** aufgeführt. Die Winkel zwischen E_1 und E_2 sind im einzelnen mit den bereits diskutierten Werten für **Ia–Id** und **IIIa** vergleichbar, allerdings sind hier diese verschieden kombiniert, so daß jeweils eine unterschiedliche Gesamtkonfiguration der Toluol- α -Substituenten vorliegt.

	Va'		Va''
Fe(11)-Se(110)-C(11)	96.0(3)°	Fe(21)-Se(210)-C(21)	99.4(3)°
Fe(16)-Se(111)-C(18)	100.0(3)°	Fe(26)-Se(211)-C(28)	104.6(3)°
E_1 - E_2 ^{S(110)}	129.7°	E_1 - E_2 ^{S(210)}	97.4°
E_1 - E_2 ^{S(111)}	99.4°	E_1 - E_2 ^{S(211)}	25.6°

Tabelle 4–14: Fe-Se-C ^{α} -Bindungswinkel und Winkel zwischen E_1 und E_2 .

Die stark verzerrte, oktaedrische Ligandensphäre von Na(11) und Na(21) ergibt sich aus einem μ_4 -Selenatom und zwei μ_2 -Selenatomen eines Fe₆-Clusters, zwei Methanol- und einem THF-Sauerstoffatom. In diesem Koordinationsoktaeder werden die axialen Positionen von dem μ_4 -Selenatom und dem THF-Sauerstoffatom besetzt, die äquatorialen Liganden sind die μ_2 -Selen- und den Methanolsauerstoffatome. Bei der [Se₃O₃]-Sphäre handelt es sich um eine faciale Geometrie, dabei sind die Se₃-Dreiecksflächen durch den längeren (μ_4 -Se)-Na-Abstand gestreckt, während die O₃-Dreiecksflächen durch den kürzeren O^{THF}-Na-Abstand gestaucht sind. Zudem sind die Natriumatome aus der äquatorialen Ebene um 0.46 Å in Richtung des O^{THF}-Atoms verschoben. Die drei Selenid-Liganden und die Methanol-Liganden sind zusammengerückt, so daß wesentlich kleinere Se-Na-Se-, bzw. O^{MeOH}-Na-O^{MeOH}-Winkel als 90° entstehen. Dem entgegengesetzt sind die O^{THF}-Na-O^{MeOH}-Winkel größer als 90°. Die (μ_4 -Se)-Na-O^{THF}-Winkel weichen dadurch stark von 180° ab. Na(12) und Na(22) werden axial von zwei μ_4 -Selenatomen und äquatorial durch vier Methanolsauerstoffatome koordiniert. Da diese Natriumkationen gleichzeitig die Inversionszentren von **Va** sind, resultiert ein Koordinationsoktaeder mit Symmetrie der Punktgruppe D_2 . Dieser ist durch die längeren (μ_4 -Se)-Na-Abstände gestreckt. Jeweils zwei Methanol-Liganden und ein μ_4 -Selenatom sind zusammengerückt und ergeben O^{MeOH}-Na-O^{MeOH}- bzw. (μ_4 -Se)-Na-O^{MeOH}-Winkel, die kleiner

als 90° sind. Die drei vorliegenden Polyeder sind *trans*-flächenverknüpft, wobei der [Se₂O₄]-Oktaeder zwischen den beiden anderen Oktaedern angeordnet ist. Als Brücken fungieren die Methanol-Liganden und die μ_4 -Selenatome. Die hier gefundenen Na-Se-Abstände (2.964(5) Å - 3.176(4) Å) sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien mit 4.2 Å.^[324] Es wird deutlich, daß im Gegensatz zu **Ic** in **Va** sehr starke elektrostatische Wechselwirkungen der Natriumkationen mit den Selenidatomen vorliegen müssen. Ähnliche Na-Se-Abstände (2.87(2) Å - 3.14(1) Å) wurden auch in [Na₉Fe₂₀Se₃₀]^{9⊖} gefunden. In dieser zyklischen Struktur sind neun Natriumkationen in einem zentralen Käfig des [Fe₂₀Se₃₀]-Gerüsts gebunden.^[332, 334] Auf eine Diskussion der Tetraphenylphosphoniumkationen und THF-Solvat-Moleküle in **Va** wird verzichtet, da keine strukturellen Besonderheiten vorliegen.

Tabelle 4-15: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Natrium-Oktaeder.

	Va'		Va'		Va''
Na-Q		Q_{axial}-Na-Q_{axial}			
Na(11)-Se(11)	3.176 (4)	Se(11)-Na(11)-O(11)	174.1 (3)	Se(21)-Na(21)-O(21)	175.5 (3)
Na(11)-Se(14)	2.964 (5)				
Na(11)-Se(15)	2.998 (4)	Q_{äquat.}-Na-Q_{äquat.}			
Na(11)-O(11)	2.234 (8)	Se(14)-Na(11)-Se(15)	81.19 (11)	Se(28)-Na(21)-Se(29)	79.90 (11)
Na(11)-O(12)	2.423 (7)	Se(14)-Na(11)-O(12)	159.7 (2)	Se(28)-Na(21)-O(22B)	161.7 (2)
Na(11)-O(13)	2.451 (8)	Se(14)-Na(11)-O(13)	96.92 (19)	Se(28)-Na(21)-O(23B)	99.67 (19)
		Se(15)-Na(11)-O(12)	97.7 (2)	Se(29)-Na(21)-O(22B)	97.5 (2)
Na(12)-Se(11)	3.079 (3)	Se(15)-Na(11)-O(13)	159.5 (2)	Se(29)-Na(21)-O(23B)	159.5 (2)
Na(12)-O(12)	2.385 (7)				
Na(12)-O(13)	2.389 (6)	O(12)-Na(11)-O(13)	77.0 (2)	O(22B)-Na(21)-O(23B)	76.4 (2)
		O(12)-Na(12)-O(13)	79.0 (2)	O(22)-Na(22)-O(23)	78.5 (2)
	Va''	O(12)-Na(12)-O(13A)	101.0 (2)	O(22)-Na(22)-O(23B)	101.5 (2)
Na-Q					
Na(21)-Se(21)	3.147 (4)	Q_{axial}-Na-Q_{äquat.}			
Na(21)-Se(28)	3.002 (5)	Se(11)-Na(11)-Se(14)	79.31 (13)	Se(21)-Na(21)-Se(28)	80.88 (13)
Na(21)-Se(29)	3.006 (4)	Se(11)-Na(11)-Se(15)	79.26 (11)	Se(21)-Na(21)-Se(29)	79.02 (11)
Na(21)-O(21)	2.332 (8)	Se(11)-Na(11)-O(12)	80.6 (2)	Se(21)-Na(21)-O(22B)	80.85 (19)
Na(21)-O(22)	2.436 (7)	Se(11)-Na(11)-O(13)	80.30 (18)	Se(21)-Na(21)-O(23B)	80.67 (18)
Na(21)-O(23)	2.442 (7)	O(11)-Na(11)-Se(14)	103.5 (2)	O(21)-Na(21)-Se(28)	99.6 (2)
		O(11)-Na(11)-Se(15)	96.0 (3)	O(21)-Na(21)-Se(29)	96.6 (3)
Na(22)-Se(21)	3.077 (3)	O(11)-Na(11)-O(12)	96.7 (3)	O(21)-Na(21)-O(22B)	98.7 (3)
Na(22)-O(22)	2.398 (7)	O(11)-Na(11)-O(13)	104.3 (3)	O(21)-Na(21)-O(23B)	103.6 (3)
Na(22)-O(23)	2.370 (6)				
		Se(11)-Na(12)-O(12)	83.22 (16)	Se(21)-Na(22)-O(22B)	82.89 (16)
		Se(11)-Na(12)-O(13)	83.29 (17)	Se(21)-Na(22)-O(23B)	83.25 (16)
		Se(11)-Na(12)-O(12A)	96.78 (16)	Se(21)-Na(22)-O(22)	97.11 (16)
		Se(11)-Na(12)-O(13A)	96.71 (17)	Se(21)-Na(22)-O(23)	96.75 (16)
		Na-Se-Na			
		Na(12)-Se(11)-Na(11)	66.97 (11)	Na(22)-Se(21)-Na(21)	67.44 (11)
		Na-O-Na			
		Na(12)-O(12)-Na(11)	91.8 (2)	Na(22)-O(22B)-Na(21)	91.3 (2)
		Na(12)-O(13)-Na(11)	91.0 (2)	Na(22)-O(23B)-Na(21)	91.8 (2)

Symmetrietransformationen: A: -x+1, -y, -z+1; B: -x+2, -y, -z+2.

Tabelle 4–16: Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$] von Va.

	Va'		Va''		Va'		Va''
(μ_4-Se)-Fe^A				Se-Fe-Se			
Fe(12)-Se(11)	2.484 (3)	Fe(22)-Se(21)	2.464 (3)	Se(12)-Fe(11)-Se(14)	105.65 (9)	Se(22)-Fe(21)-Se(24)	104.05 (10)
Fe(13)-Se(11)	2.482 (2)	Fe(23)-Se(21)	2.461 (3)	Se(12)-Fe(11)-Se(15)	105.21 (10)	Se(22)-Fe(21)-Se(25)	105.03 (9)
Fe(14)-Se(11)	2.464 (3)	Fe(24)-Se(21)	2.467 (3)	Se(12)-Fe(11)-Se(110)	112.86 (9)	Se(22)-Fe(21)-Se(210)	114.33 (10)
Fe(15)-Se(11)	2.459 (3)	Fe(25)-Se(21)	2.489 (3)	Se(14)-Fe(11)-Se(15)	109.89 (9)	Se(24)-Fe(21)-Se(25)	117.26 (9)
\emptyset	2.472	\emptyset	2.470	Se(14)-Fe(11)-Se(110)	109.92 (9)	Se(24)-Fe(21)-Se(210)	111.24 (10)
(μ_3-Se)-Fe^A				Se(15)-Fe(11)-Se(110)	112.97 (10)	Se(25)-Fe(21)-Se(210)	105.12 (11)
Fe(12)-Se(12)	2.430 (2)	Fe(22)-Se(22)	2.439 (3)	\emptyset	109.42	\emptyset	109.51
Fe(13)-Se(12)	2.433 (3)	Fe(23)-Se(22)	2.429 (3)	Se(11)-Fe(12)-Se(12)	107.03 (9)	Se(21)-Fe(22)-Se(22)	106.33 (8)
Fe(14)-Se(13)	2.427 (3)	Fe(24)-Se(23)	2.416 (3)	Se(11)-Fe(12)-Se(14)	108.76 (10)	Se(21)-Fe(22)-Se(24)	109.23 (9)
Fe(15)-Se(13)	2.438 (3)	Fe(25)-Se(23)	2.416 (2)	Se(11)-Fe(12)-Se(16)	103.41 (9)	Se(21)-Fe(22)-Se(26)	103.13 (9)
\emptyset	2.432	\emptyset	2.425	Se(12)-Fe(12)-Se(14)	104.14 (10)	Se(22)-Fe(22)-Se(24)	103.10 (8)
(μ_3-Se)-Fe^B				Se(12)-Fe(12)-Se(16)	112.53 (9)	Se(22)-Fe(22)-Se(26)	115.28 (9)
Fe(11)-Se(12)	2.358 (3)	Fe(21)-Se(22)	2.392 (3)	Se(14)-Fe(12)-Se(16)	120.36 (9)	Se(24)-Fe(22)-Se(26)	119.16 (9)
Fe(16)-Se(13)	2.392 (3)	Fe(26)-Se(23)	2.346 (3)	\emptyset	109.37	\emptyset	109.37
\emptyset	2.375	\emptyset	2.369	Se(11)-Fe(13)-Se(12)	106.98 (8)	Se(21)-Fe(23)-Se(22)	106.73 (9)
(μ_2-Se)-Fe^A				Se(11)-Fe(13)-Se(15)	109.65 (9)	Se(21)-Fe(23)-Se(25)	108.13 (10)
Fe(12)-Se(14)	2.340 (3)	Fe(22)-Se(24)	2.361 (3)	Se(11)-Fe(13)-Se(17)	102.61 (9)	Se(21)-Fe(23)-Se(27)	105.17 (8)
Fe(12)-Se(16)	2.328 (3)	Fe(22)-Se(26)	2.347 (3)	Se(12)-Fe(13)-Se(15)	104.00 (10)	Se(22)-Fe(23)-Se(25)	104.30 (9)
Fe(13)-Se(15)	2.337 (3)	Fe(23)-Se(25)	2.356 (3)	Se(12)-Fe(13)-Se(17)	113.32 (10)	Se(22)-Fe(23)-Se(27)	113.40 (9)
Fe(13)-Se(17)	2.341 (3)	Fe(23)-Se(27)	2.333 (3)	Se(15)-Fe(13)-Se(17)	119.75 (8)	Se(25)-Fe(23)-Se(27)	118.53 (9)
Fe(14)-Se(17)	2.338 (3)	Fe(24)-Se(27)	2.328 (3)	\emptyset	109.39	\emptyset	109.38
Fe(14)-Se(19)	2.362 (3)	Fe(24)-Se(29)	2.326 (3)	Se(11)-Fe(14)-Se(13)	107.04 (9)	Se(21)-Fe(24)-Se(23)	106.08 (9)
Fe(15)-Se(16)	2.346 (3)	Fe(25)-Se(26)	2.333 (3)	Se(11)-Fe(14)-Se(17)	103.26 (8)	Se(21)-Fe(24)-Se(27)	105.17 (9)
Fe(15)-Se(18)	2.354 (3)	Fe(25)-Se(28)	2.355 (3)	Se(11)-Fe(14)-Se(19)	109.48 (9)	Se(21)-Fe(24)-Se(29)	109.55 (9)
\emptyset	2.343	\emptyset	2.342	Se(13)-Fe(14)-Se(17)	114.13 (8)	Se(23)-Fe(24)-Se(27)	111.64 (10)
(μ_2-Se)-Fe^B				Se(13)-Fe(14)-Se(19)	103.09 (9)	Se(23)-Fe(24)-Se(29)	105.58 (11)
Fe(11)-Se(14)	2.364 (2)	Fe(21)-Se(24)	2.377 (3)	Se(17)-Fe(14)-Se(19)	119.37 (9)	Se(27)-Fe(24)-Se(29)	118.25 (9)
Fe(11)-Se(15)	2.375 (3)	Fe(21)-Se(25)	2.370 (3)	\emptyset	109.40	\emptyset	109.39
Fe(16)-Se(18)	2.386 (3)	Fe(26)-Se(28)	2.378 (2)	Se(11)-Fe(15)-Se(13)	106.84 (8)	Se(21)-Fe(25)-Se(23)	105.39 (9)
Fe(16)-Se(19)	2.368 (3)	Fe(26)-Se(29)	2.380 (3)	Se(11)-Fe(15)-Se(16)	103.65 (9)	Se(21)-Fe(25)-Se(26)	102.79 (9)
\emptyset	2.373	\emptyset	2.376	Se(11)-Fe(15)-Se(18)	109.05 (9)	Se(21)-Fe(25)-Se(28)	110.88 (11)
Fe^B-SeBz				Se(13)-Fe(15)-Se(16)	115.34 (9)	Se(23)-Fe(25)-Se(26)	111.59 (9)
Fe(11)-Se(110)	2.394 (3)	Fe(21)-Se(210)	2.402 (3)	Se(13)-Fe(15)-Se(18)	103.53 (8)	Se(23)-Fe(25)-Se(28)	102.65 (10)
Fe(16)-Se(111)	2.397 (3)	Fe(26)-Se(211)	2.427 (3)	Se(16)-Fe(15)-Se(18)	117.94 (9)	Se(26)-Fe(25)-Se(28)	122.57 (9)
\emptyset	2.396	\emptyset	2.415	\emptyset	109.39	\emptyset	109.31

Fe-Se-Abstandsmittel der [FeSe₄]-Tetraeder

Fe^ASe₄			
Fe(12)Se ₄	2.396	Fe(22)Se ₄	2.403
Fe(13)Se ₄	2.398	Fe(23)Se ₄	2.395
Fe(14)Se ₄	2.398	Fe(24)Se ₄	2.384
Fe(15)Se ₄	2.399	Fe(25)Se ₄	2.398
\emptyset	2.398	\emptyset	2.395

Fe^BSe₄			
Fe(11)Se ₄	2.373	Fe(21)Se ₄	2.385
Fe(16)Se ₄	2.386	Fe(26)Se ₄	2.383
\emptyset	2.380	\emptyset	2.384

Fe-Fe			
Fe(11)-Fe(12)	2.778 (3)	Fe(21)-Fe(22)	2.791 (4)
Fe(11)-Fe(13)	2.781 (4)	Fe(21)-Fe(23)	2.767 (3)
Fe(12)-Fe(13)	2.815 (3)	Fe(22)-Fe(23)	2.853 (3)
Fe(12)-Fe(15)	2.880 (3)	Fe(22)-Fe(25)	2.900 (3)
Fe(13)-Fe(14)	2.903 (3)	Fe(23)-Fe(24)	2.822 (3)
Fe(14)-Fe(15)	2.838 (3)	Fe(24)-Fe(25)	2.831 (3)
Fe(14)-Fe(16)	2.786 (3)	Fe(24)-Fe(26)	2.764 (4)
Fe(15)-Fe(16)	2.793 (4)	Fe(25)-Fe(26)	2.824 (3)

Fe-Fe-Fe			
Fe(12)-Fe(11)-Fe(13)	60.85 (7)	Fe(22)-Fe(21)-Fe(23)	61.78 (7)
Fe(11)-Fe(12)-Fe(13)	59.63 (8)	Fe(21)-Fe(22)-Fe(23)	58.69 (8)
Fe(11)-Fe(13)-Fe(12)	59.52 (9)	Fe(21)-Fe(23)-Fe(22)	59.52 (8)
Fe(15)-Fe(14)-Fe(16)	59.54 (8)	Fe(25)-Fe(24)-Fe(26)	60.61 (9)
Fe(14)-Fe(15)-Fe(16)	59.30 (9)	Fe(24)-Fe(25)-Fe(26)	58.52 (8)
Fe(14)-Fe(16)-Fe(15)	61.16 (7)	Fe(24)-Fe(26)-Fe(25)	60.87 (7)
Fe(13)-Fe(12)-Fe(15)	90.08 (10)	Fe(23)-Fe(22)-Fe(25)	89.55 (10)
Fe(12)-Fe(13)-Fe(14)	90.38 (10)	Fe(22)-Fe(23)-Fe(24)	89.98 (10)
Fe(13)-Fe(14)-Fe(15)	89.15 (10)	Fe(23)-Fe(24)-Fe(25)	91.58 (10)
Fe(12)-Fe(15)-Fe(14)	90.38 (10)	Fe(22)-Fe(25)-Fe(24)	88.87 (10)

Se(13)-Fe(16)-Se(18)	103.99 (9)	Se(23)-Fe(26)-Se(28)	104.08 (10)
Se(13)-Fe(16)-Se(19)	104.01 (9)	Se(23)-Fe(26)-Se(29)	106.13 (11)
Se(13)-Fe(16)-Se(111)	114.49 (10)	Se(23)-Fe(26)-Se(211)	108.62 (9)
Se(18)-Fe(16)-Se(19)	117.66 (9)	Se(28)-Fe(26)-Se(29)	108.34 (9)
Se(18)-Fe(16)-Se(111)	108.58 (9)	Se(28)-Fe(26)-Se(211)	116.03 (9)
Se(19)-Fe(16)-Se(111)	108.27 (11)	Se(29)-Fe(26)-Se(211)	112.85 (10)
\emptyset	109.50	\emptyset	109.34

Fe-Se-Fe			
Fe(13)-Se(11)-Fe(14)	71.88 (8)	Fe(23)-Se(21)-Fe(24)	69.88 (8)
Fe(13)-Se(11)-Fe(15)	109.30 (8)	Fe(23)-Se(21)-Fe(25)	109.89 (10)
Fe(14)-Se(11)-Fe(15)	70.42 (8)	Fe(24)-Se(21)-Fe(25)	69.68 (8)
Fe(12)-Se(11)-Fe(14)	110.15 (10)	Fe(22)-Se(21)-Fe(24)	108.95 (9)
Fe(12)-Se(11)-Fe(13)	69.07 (8)	Fe(22)-Se(21)-Fe(23)	70.80 (8)
Fe(12)-Se(11)-Fe(15)	71.26 (8)	Fe(22)-Se(21)-Fe(25)	71.68 (9)
Fe(11)-Se(12)-Fe(12)	70.92 (9)	Fe(21)-Se(22)-Fe(22)	70.56 (9)
Fe(11)-Se(12)-Fe(13)	70.94 (10)	Fe(21)-Se(22)-Fe(23)	70.03 (9)
Fe(12)-Se(12)-Fe(13)	70.74 (8)	Fe(22)-Se(22)-Fe(23)	71.76 (8)
Fe(14)-Se(13)-Fe(15)	71.39 (9)	Fe(24)-Se(23)-Fe(25)	71.73 (8)
Fe(14)-Se(13)-Fe(16)	70.66 (9)	Fe(24)-Se(23)-Fe(26)	70.95 (10)
Fe(15)-Se(13)-Fe(16)	70.67 (9)	Fe(25)-Se(23)-Fe(26)	72.73 (9)
Fe(11)-Se(14)-Fe(12)	72.39 (9)	Fe(21)-Se(24)-Fe(22)	72.18 (9)
Fe(11)-Se(15)-Fe(13)	72.33 (10)	Fe(21)-Se(25)-Fe(23)	71.66 (9)
Fe(12)-Se(16)-Fe(15)	76.07 (8)	Fe(22)-Se(26)-Fe(25)	76.58 (9)
Fe(13)-Se(17)-Fe(14)	76.69 (8)	Fe(23)-Se(27)-Fe(24)	74.53 (8)
Fe(15)-Se(18)-Fe(16)	72.21 (8)	Fe(25)-Se(28)-Fe(26)	73.26 (9)
Fe(14)-Se(19)-Fe(16)	72.19 (9)	Fe(24)-Se(29)-Fe(26)	71.94 (10)

4.2.2.4 Vergleichende Diskussion II

Die verwendeten Mengen an Fällungssalz sind ausreichend, um selbst bei 100-prozentiger Ausbeute eine vollständige Ladungskompensation und somit eine vollständige Umsalzung des vierfach negativ geladenen Fe_6 -Clusters zu erreichen. Es ist daher plausibel, daß ein Unterschub an organischem Kation, welcher durch Einwaagefehler nicht auszuschließen ist, die Ausbildung eines gemischten Alkalimetall / Phosphonium-Salzes begünstigt. Andererseits wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit Tetraphenylphosphoniumbromid, im einzelnen **Ic** und **Va**, Alkalimetallsalze des Fe_6 -Clusters wiederholt isoliert. Dabei zeigte sich bei der Isolierung von **Va** eine ungewöhnlich gute Löslichkeit in THF / MeOH. Dieses Aufarbeitungsphänomen trat ebenfalls bei einem Ethanselenolat-Ansatz mit $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ auf, so daß höchstwahrscheinlich ein zu **Va** analoges Ethanderivat vorlag, welches aber nicht kristallisiert werden konnte. Die Bildung von Alkalimetallsalzen des Fe_6 -Clusters wird daher durch spezielle Packungseffekte, die bei der Verwendung des Tetraphenylphosphoniumkations vorliegen, begünstigt. Diese Packungseffekte führen schließlich zu einer Stabilisierung der Dimeren **Ic** und **Va**. In Lösung liegen diese Verbindungen wahrscheinlich als Monomere vor.

Der Hauptunterschied zwischen **Ic** und **Va** besteht grundsätzlich aus einer unterschiedlichen Ligandierung der Alkalimetallkationen. In **Va** werden drei Natriumkationen verzerrt oktaedrisch koordiniert, dabei fungiert der Fe_6 -Cluster als Metall-Selenido-Ligand, die Ligandensphäre wird durch Solvatmoleküle vervollständigt. Die Situation ist prinzipiell vergleichbar mit der „sandwichartig“ aufgebauten Verbindung $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$, in welcher der Fe_6 -Cluster als Metall-Sulfido-Ligand für die Natriumkationen fungiert. Allerdings liegen in dieser Verbindung trigonal-prismatisch koordinierte Natriumkationen mit einer S_6 -Koordinationsphäre vor. Dem gegenüber werden in **Ic** die Lithiumkationen verzerrt tetraedrisch von vier Methanol-Liganden koordiniert. Die Kontakte, die zu dem Dimer in **Ic** führen, erfolgen im Wesentlichen durch Wasserstoff-Brücken-Bindungen. Diese verschiedenartigen Ligandierungen können auf das von *Pearson* eingeführte *HSAB*-Konzept zurückgeführt werden. Dieses Prinzip erlaubt die Vorhersage der Stabilität eines Komplexes, wobei zwischen *harten* und *weichen* Lewis-Säuren und -Basen unterschieden wird und sich gleichartig klassifizierte Atome bevorzugt miteinander verbinden. Die durch dieses Konzept ermöglichten Prognosen spiegeln sich in der Ligandierung der Alkalimetalle in **Ic** und **Va** wider. So wird das harte Lithiumkation in **Ic** ausschließlich von den harten Sauerstoff-Donor-Atomen der Methanolmoleküle koordiniert, während in **Va** das weichere Natriumkation mit weichen Selenid-Liganden, aber auch mit den harten Sauerstoff-Donor-Atomen der Solvatmoleküle wechselwirken. Gemäß dem *HSAB*-Konzept ist eher zu erwarten, daß in **Va** ebenfalls, analog zu der Verbindung $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$, eine Se_6 -Koordinationsphäre vorliegt. Allerdings erlaubt die spezielle Anordnung der beiden Fe_6 -Cluster in **Va** nur eine

partielle Selenid-Koordinationssphäre, welche durch Sauerstoff-Donor-Atome der Solvatomoleküle vervollständigt wird. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal dieser beiden Komplexen, neben der Tatsache, daß zum einen zwei und zum anderen drei Natriumkationen gebunden werden, ist ein wesentlich größerer Abstand zwischen den beiden Fe_6 -Flächen, 6.5 Å in $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ und 8.85 Å in **Va**. Dabei sind in beiden Verbindungen die Fe_6 -Flächen coplanar zueinander orientiert, in **Va** sind allerdings die beiden Flächen etwas versetzt. Einen weiteren großen Unterschied zwischen den beiden Verknüpfungsmustern bildet der Winkel zwischen dem Einheitsvektor der Natriumatome und den Fe_6 -Flächen. In **Va** beträgt dieser etwa 72°, während in $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ der Einheitsvektor parallel zu den Fe_6 -Flächen verläuft. Diese grundsätzlichen Unterschiede könnten möglicherweise durch die verschiedenartigen terminalen Liganden von Fe(1) und Fe(6), einerseits Methanthiol, andererseits Toluol- α -Selenolat, mit verursacht werden. Der höhere sterische Anspruch der Toluol- α -Gruppen verhindert dabei, daß sich die monomeren Fe_6 -Cluster so weit annähern können wie in $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$. Daher ist dieser höhere sterische Anspruch mit verantwortlich, daß im Verlauf der Kristallisation des Dimers **Va** sich ein gänzlich neues Verknüpfungsmuster bilden konnte.

Sowohl in **Ic** als auch in **Va** liegen Verzerrungen der $[\text{Fe}_6\text{Q}_{11}]$ -Gerüste vor, die zu einer Sesselkonformation der Eisenatome führen. Dabei ist der Grad der Abweichung von einer ideal planaren Anordnung der einzelnen Fe_3 -Dreiecke in beiden Verbindungen ähnlich groß. Die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallkationen und den Chalcogenid-Ionen sind unterschiedlich stark ausgeprägt. In **Ic** sind durch große Li-S-Abstände diese Wechselwirkungen als sehr schwach, in **Va** durch relativ kurze Na-Se-Abstände diese als sehr stark zu bewerten. Ob diese Wechselwirkungen maßgeblich an der unüblichen Ausrichtung der Fe_3 -Dreiecke beteiligt sind, ist allerdings fraglich. Dafür spricht zwar der eindeutige Trend, daß eine Sesselkonformation nur in den Dimeren **Ic** und **Va** vorliegt. Die nur auf ein Fe_3 -Dreieck wirkenden anziehenden Kräfte könnten dabei dieses aus einer Wannens- in eine Sesselkonformation umklappen, während die monomeren Fe_6 -Cluster, welche diesem Einfluß nicht unterliegen, sich einheitlich in einer Wannenskonformation befinden. Jedoch sind die Li-S-Kontakte in **Ic** höchstwahrscheinlich zu schwach für eine signifikante Auslenkung des entsprechenden Fe_3 -Dreiecks, so daß sowohl für **Ic** als auch für **Va** postuliert werden kann, daß Packungseffekte im Festkörper maßgeblich für die andersartige Konformation verantwortlich sind.

Durch die Koordination der Natriumatome in $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ sind, im Vergleich zu monomeren Fe_6 -Clustern, die Fe-S-Bindungsabstände immer etwas länger, wenn die Schwefelatome an die Natriumkationen binden und verkürzt, wenn die Schwefelatome keine direkten Kontakte mit den Natriumkationen haben. Durch die niedrigere Symmetrie des

Clusteranions **V** müssen die Fe-Se-Abstände allerdings differenzierter betrachtet werden als in $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$. Dabei weisen nur zwei der vier Se^{B} -Ionen direkte Kontakte mit den Natriumkationen auf, die verbleibenden beiden Selenatome bilden O-H...Se-Wasserstoffbrücken mit Methanolmolekülen. Die Unterschiede der Fe-Se-Bindungsabstände im Vergleich zu dem Monomer **IIIa** können wie folgt zusammengefaßt werden:

- a) Das Mittel der (μ_4 -Se)-Fe-Abstände ist größer.
- b) Das Mittel der (μ_3 -Se)- Fe^{A} -Abstände ist unverändert.
- c) Jeweils ein längerer und ein kürzerer (μ_3 -Se)- Fe^{B} -Abstand. Der längere Abstand liegt bei dem $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraeder vor, der in Kontakt mit dem Natriumkation steht.
- d) Das Mittel der (μ_2 - Se^{A})- Fe^{A} -Abstände ist kleiner.
- e) Das Mittel der beiden (μ_2 - Se^{B})- Fe^{A} -Abstände, deren Selenatome O-H...Se-Wasserstoffbrücken ausbilden, ist größer als in **IIIa**.
- f) Das Mittel der beiden (μ_2 - Se^{B})- Fe^{A} -Abstände, deren Selenatome in Kontakt mit dem Natriumkation stehen, ist im Vergleich zu **IIIa** unverändert, ist aber gleichzeitig kleiner als das unter e) beschriebene Mittel.
- g) Das Mittel der (μ_2 - Se^{B})- Fe^{B} -Abstände ist größer. Dies gilt sowohl für die Selenatome die in Wechselwirkung mit dem Natriumkation stehen als auch für die Selenatome, die O-H...Se-Wasserstoffbrücken ausbilden.

Die bereits für $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ beschriebenen Veränderungen der Bindungsabstände ergibt sich auch für **Va**. Dabei bewirken hier sowohl die Natriumkationen als auch die O-H...Se-Wasserstoffbrücken eine Verlängerung entsprechender Fe-Se-Bindungsabstände. Verkürzte Bindungsabstände sind nur zwischen den Fe^{A} -Atomen und den μ_2 - Se^{A} -Atomen, welche keine Wechselwirkungen aufweisen, zu erkennen. Die Dehnung der (μ_2 -Se)- Fe^{B} -Abstände ist so stark ausgeprägt, daß das Mittel nahezu so groß wird wie das der (μ_3 -Se)- Fe^{B} -Abstände. Dieses Phänomen ist auch in **Ic** zu beobachten, allerdings sind in dieser Verbindung die (μ_3 -S)- Fe^{B} -Abstände so stark gestaucht, daß dieser Mittelwert nahezu gleich dem (μ_2 -S)- Fe^{B} -Mittel wird. Alle anderen Bindungsabstände in **Ic** sind im Vergleich zu den monomeren Fe_6 -Clustern unverändert. Dies verdeutlicht ebenfalls, daß die Coulomb-Kräfte zwischen den Alkalimetallkationen und Chalcogenid-Ionen in **Ic** und **Va** unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Im Gegensatz zu **Va** haben die O-H...S-Wasserstoffbrücken in **Ic** keinen Einfluß auf entsprechende Fe-S-Bindungsabstände.

Die $[\text{Fe}_6\text{Se}_9]$ -Gerüste der monomeren Fe_6 -Cluster **IIIa** und **IVa** weisen nur kleine strukturelle Unterschiede zu dem Thiolato-Selenido-Derivat $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SMe})_2]^{4\ominus}$ auf. Die maximale Abweichung korrespondierender durchschnittlicher Fe-Se-Abstände beträgt 0.04 Å, ist aber

im allgemeinen $< 0.018 \text{ \AA}$. Die Fe-Se-Fe-Winkel differieren im Durchschnitt höchstens um 1.6° , während analoge Se-Fe-Se-Winkel bis zu 4.25° voneinander abweichen können. Die dabei resultierenden Verzerrungsmuster der $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraeder sind in allen Selenderivaten gleich, wobei auch hier Winkel unter Beteiligung der terminalen Liganden keinem einheitlichen Trend unterliegen. Bei Vernachlässigung der durch die Natriumkationen und Wasserstoffbrücken verursachten kleineren Abweichungen gilt dies auch für das Dimer **Va**.

Bei einem Vergleich der Fe-Se-Bindungsabstände in den monomeren Se_{11} -Derivaten **IIIa** und **IVa** fällt auf, daß diese signifikante Unterschiede aufweisen. Dies betrifft den in **IVa** gefundenen durchschnittlichen $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstand, der deutlich kürzer ist als in **IIIa** sowie die Mittelwerte der $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -, $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ - und Fe-Se^{Et} -Abstände, die im Vergleich zu entsprechenden Werten in **IIIa** länger sind. Die verbleibenden durchschnittlichen $(\mu_4\text{-Se})$ - und $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abstände sind nahezu gleich. Dadurch ergibt sich für **IVa** eine Ausnahme des Trends abnehmender Fe-Se-Bindungslängen in Abhängigkeit von dem Verbrückungsgrad der Chalcogenidatome und der Symmetrieäquivalenz der Eisenatome. Obgleich in **IVa** diese Ausnahme vorliegt, liegt für die Clusteranionen in **IIIa**, **IVa** und **Va** die bereits für die Fe_6S_{11} -Cluster formulierte Beschreibung der formalen Oxidationsstufen als $4\cdot\text{Fe}^{2.5\oplus} + 2\cdot\text{Fe}^{3\oplus}$ vor. Dies ergibt sich analog für alle Se_{11} -Derivate aus den einheitlich größeren $\text{Fe}^{\text{A}}\text{-Se}$ -Abstandsmitteln. Die hier vorliegenden $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}$ -Abstände sind mit denen der Cubancluster $[\text{Fe}_4\text{Se}_4(\text{SPh})_4]^{3\ominus}$ (2.44 \AA)^[186] und $[\text{Fe}_4\text{Se}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_4]^{2\ominus}$ (2.42 \AA)^[189] vergleichbar. Im Vergleich zu $[\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SPh})_4]^{2\ominus}$ (Fe-Se: 2.33 \AA)^[162] sind die $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände in **IIIa**, **IVa** und **Va** dagegen etwas länger.

Die Verzerrungsmuster der $[\text{FeQ}_4]$ -Tetraeder der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Fe_6 -Cluster sind für $\text{Q} = \text{S}$ und $\text{Q} = \text{Se}$ nahezu identisch. Der auffälligste Unterschied besteht bei den $(\mu_4\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_3\text{-Q})$ -Winkeln, welche für $\text{Q} = \text{S}$ systematisch kleiner als 109.5° sind, während diese für $\text{Q} = \text{Se}$, mit Ausnahme von **Va**, nur unwesentlich vom Tetraederwinkel abweichen. Eine Aufweitung der Q-Fe-Q-Winkel bei dem Übergang von Sulfid zu Selenid kann, wenngleich nicht so deutlich, auch bei den Mittelwerten der $(\mu_4\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{A}})$ - und $(\mu_3\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A/B}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})$ -Winkel beobachtet werden. Die übrigen Q-Fe-Q-Winkel weisen ähnliche Mittelwerte auf, bzw. die S-Fe-S-Winkel sind etwas größer als korrespondierende Se-Fe-Se-Winkel, so daß für alle $[\text{FeQ}_4]$ -Tetraeder ein Mittel von 109.5° resultiert. Sehr deutlich ist der Übergang von Sulfid zu Selenid bei den Fe-Q-Fe-Winkeln zu erkennen. Bei den Se-Fe-Se-Winkeln handelt es sich durchgehend um spitzere Winkel als in den analogen $[\text{S-Fe-S}]$ -Einheiten. Die Fe-Q-Bindungsabstände nehmen erwartungsgemäß bei dem Übergang von Sulfid zu Selenid zu. Repräsentativ für diese Zunahmen steht ein Wert von 5.2 %. Im Vergleich dazu nehmen die Fe-Fe-Abstände aber nur um 3.2 % zu, eine Konsequenz der spitzeren Se-Fe-Se-Winkel. Ähnliche strukturelle Änderungen sind auch bei den Cuban-

clustern zu beobachten. So nehmen die Fe-Q-Abstände in $[\text{Fe}_4\text{Se}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_4]^{2\ominus}$ [189] im Vergleich zu $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{2\ominus}$ [167] im Durchschnitt um 5.2 % zu, während die Fe-Fe-Abstände sich nur um 1.7 % vergrößern. Strukturänderungen in Abhängigkeit größer werdender Chalcogenidatome wurden für Cubancluster sehr intensiv untersucht, [335] die dort beschriebenen Trends stimmen mit den hier gefundenen überein.

Zusammengenommen bewirkt die Substitution des Sulfids durch Selenid aber nur sehr kleine strukturelle Unterschiede. Des weiteren zeigt der strukturelle Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit sowie der in der Literatur beschriebenen Fe_6 -Cluster, daß der Ersatz der terminalen Liganden keinen Einfluß auf die Gesamtstruktur hat. Die $[\text{Fe}_6\text{Q}_6]$ -Gerüste aller dieser Verbindungen sind isostrukturell und isoelektronisch.

Tabelle 4-17: Übersicht der durchschnittlichen symmetriäquivalenten Bindungswinkel [°].

Q-Fe-Q	Q = S					Q = Se			
	Ia	Ib	Ic	Id	Ila	IIla	IVa	Va'	Va''
$(\mu_4\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_3\text{-Q})$	104.78	106.72	104.48	105.59	103.99	109.39	108.18	106.97	106.13
$(\mu_4\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{A}})$	103.21	103.52	102.94	103.52	103.85	104.83	103.39	103.23	104.07
$(\mu_4\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})$	109.56	105.72	110.67	106.96	108.66	105.37	108.69	109.24	109.45
$(\mu_3\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{A}})$	114.01	116.23	115.02	115.55	115.45	114.26	113.05	113.83	112.98
$(\mu_3\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})$	102.39	102.03	102.17	102.24	102.60	103.71	103.15	103.69	103.91
$(\mu_3\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{B}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})$	102.56	102.58	103.46	103.08	103.34	104.54	104.69	104.72	104.82
$(\mu_2\text{-Q}^{\text{A}})\text{-Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})$	121.82	121.50	120.65	121.81	121.03	118.79	120.00	119.36	119.63
$(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})\text{-Fe}^{\text{B}}\text{-}(\mu_2\text{-Q}^{\text{B}})$	115.59	116.66	113.48	115.26	115.17	118.16	113.91	113.78	112.80
Fe-Q-Fe									
$\text{Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_4\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}$	72.63	72.54	72.51	72.78	72.82	70.33	71.11	70.66	70.51
	113.77	113.57	113.50	114.08	114.16	109.05	110.65	109.73	109.42
$\text{Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_3\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}$	73.62	72.26	73.06	73.01	74.06	69.58	69.85	71.07	71.75
$\text{Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_3\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{B}}$	72.54	71.98	72.51	72.09	71.95	69.36	70.92	70.80	71.07
$\text{Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{A}}$	77.38	77.19	77.04	77.00	76.34	74.76	76.21	76.38	75.56
$\text{Fe}^{\text{A}}\text{-}(\mu_2\text{-Q})\text{-Fe}^{\text{B}}$	74.54	74.46	74.31	74.43	74.41	71.46	72.17	72.28	72.26

4.2.2.5 Das Komplexanion $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})]^{5\ominus}$ (VI)

Bei dem Komplexanion **VI** handelt es sich um das unerwartete Produkt mehrfacher Versuche zur Umkristallisation. Dazu wurde das Komplexsalz $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2][\text{PPh}_4]_4$, welches im Verlauf der Diselendiroute als pulveriger Feststoff isoliert wurde, in unterschiedlichen Solvenzien aufgenommen. Ausgehend von einer DMF-Lösung ergab die Diffusion von Diethylether in diese Vorlage nach ca. fünf Wochen lediglich einen schwarzen klebrigen Feststoff mit einer überstehenden klaren Lösung. Der Feststoff konnte durch Filtration abgetrennt und quantitativ in frischem DMF aufgenommen werden. Das analoge Diffusionsexperiment mit Diisopropylether in diese DMF-Lösung ergab das gleiche Resultat. Nachdem sich die Lösung erneut vollständig entfärbt hatte, wurde der Rückstand abfiltriert und in DMSO aufgenommen. Da sich auch zu diesem Zeitpunkt der Rückstand noch quantitativ löste, können alle bis dahin getätigten Schritte als unkritisch angesehen werden. Die beiden bisher verwendeten Ether sind nicht mit DMSO mischbar, deshalb wurde THF zur Diffusion eingesetzt. Dadurch war zusätzlich ein extrem langsamer Verlauf des Diffusionsexperiments gewährleistet. Nach ca. fünf bis sechs Wochen bildete sich eine erste Fraktion schwarzen Feststoffs, allerdings wies das THF-DMSO-Gemisch noch eine charakteristische, tief schwarz-braune Färbung auf. Dieses Gemisch wurde durch Dekantieren von dem Feststoff getrennt. Weitere Diffusion von THF ergab nach weiteren fünf Wochen eine zweite Feststoff-Fraktion, die ebenfalls dekantiert wurde. Schließlich befanden sich in einer dritten Fraktion nach weiterem Eindiffundieren wenige quaderförmiger Kristalle von **VIa** mit einer überstehenden klaren Lösung. Alle beschriebenen Schritte benötigten insgesamt einen Zeitraum von etwa sechs Monaten.

VIa kristallisiert aus DMSO / THF in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellparameter werden in Tabelle 4-18 , Details zur Strukturlösung werden im Anhang aufgeführt. Kristalle von VIa bestehen aus isolierten Komplexanionen, Tetraphenylphosphoniumkationen so wie DMSO- und THF-Solvat-Molekülen.	Verbindung	$[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})][\text{PPh}_4]_5 \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{THF}$	
	Summenformel	$\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}\text{C}_{136}\text{H}_{141}\text{O}_7\text{P}_5\text{S}_4$	
	Kristallsystem	Triklin	
	Raumgruppe	$P\bar{1}$	
	Gitterkonstanten	$a = 15.821(1) \text{ \AA}$ $b = 20.215(1) \text{ \AA}$ $c = 27.167(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 103.04(1)^\circ$ $\beta = 90.05(1)^\circ$ $\gamma = 99.19(1)^\circ$
	Volumen der Elementarzelle	8350.0(5) \AA^3	
	Z	2	

Tabelle 4-18: Zellparameter der Verbindung **VIa**.

In der außergewöhnlichen zyklischen Struktur des Komplexanions **VI** liegen drei Defektcuban-Einheiten vor, dabei entsprechen die terminalen Liganden dieser Fragmente jeweils zwei Selenid-Ionen und dem zentralen Hydroxid-Ion. Dieses Hydroxid-Ion fungiert als (μ_3 -O)-Brücke, welche die drei Defektcuban-Einheiten über jeweils ein Eisenatom miteinander verbindet, gleichzeitig bildet es die zentrale Nabe dieser Struktur. Die drei Unter-einheiten sind durch zwei weitere Eisenatome miteinander verknüpft, das zyklische Gerüst

dieser Verbindung wird schließlich durch einen $[(\mu_2\text{-Se})_2\text{-Fe}_2]$ -Rhombus vervollständigt. Jedes der vier verknüpfenden Eisenatome koordiniert an jeweils ein terminales und ein μ_2 -verbrückendes Selenid-Ion einer isoliert betrachteten Defektcuban-Einheit. Dieses Koordinationsmuster ist prinzipiell mit dem der zweikernigen Komplexe $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-Xyl})_3]^{2\ominus}$ [203, 219, 220] und des Defektcubans $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-}o\text{-Dur})_3]^{2\ominus}$ [202, 203] vergleichbar (vgl. 1.5.1 und 1.5.2). In diesen Verbindungen koordiniert ein Schwefelatom eines $\alpha\text{-}\alpha'$ -Dithiolat-Liganden terminal und das zweite Schwefelatom μ_2 -verbrückend. Dadurch wird ein Eisenatom chelatisierend von beiden Thiolatfunktionen des Liganden koordiniert. Während in diesen Komplexen der organische Rest als Brücke fungiert, wird diese Funktion hier durch die verknüpfenden Eisenatome erfüllt. Durch diese Anordnung resultiert ein äußerer Ring von zehn Eisenatomen, die drei verbleibenden Eisenatome sind innerhalb dieses Ringes gebunden. In **Abbildung 41** werden die drei Defektcuban-Einheiten durch Fe(12), Fe(19) und durch den $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]$ -Rhombus, welcher durch Fe(15), Fe(16), Se(11) und Se(12) definiert ist, verknüpft. Ausgehend von einer isolierten Betrachtung einer Defektcuban-Einheit ändert sich durch die hier vorliegende Verknüpfung der Verbrückungsgrad der beiden terminalen sowie von zwei der drei μ_2 -verbrückenden Selenid-Ionen. Erstere liegen in der Gesamtstruktur als $(\mu_2\text{-Se})$ -Brücken vor, während für letztere ein defekt- μ_4 -verbrückender Modus resultiert. Insgesamt finden sich elf μ_2 -Selen-, drei μ_3 -Selen- und sechs defekt- μ_4 -Selenatome. Gegenüberliegende $(\mu_2\text{-Se})$ -Brücken haben einen Abstand von nahezu 12 Å. Die Symmetrie des Komplexanions **VI** kann näherungsweise durch die Punktgruppe C_s beschrieben werden. Die dieser Punktgruppe zugrunde liegende Spiegelebene verläuft durch O(1), Se(1), Se(2), Se(11), Se(12) und Fe(1).

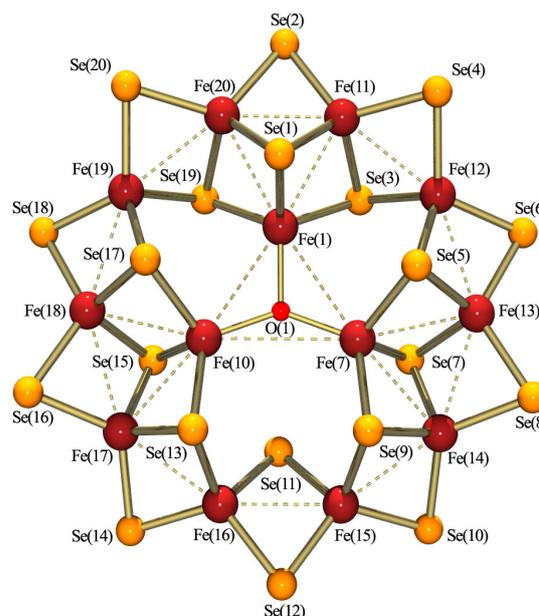


Abbildung 41:
Das $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})]^{5\ominus}$ -Anion in **VIa**.

Die Röntgenstrukturanalyse von **VIa** ergab eine Fehlordnung der drei inneren Eisenatome auf insgesamt zehn unterschiedliche Positionen. Dabei gehören diejenigen Eisenatome zu jeweils einem Satz eines individuellen Komplexanions, wenn ausgehend von einem beliebigen Eisenatom zwei Positionen im Uhrzeigersinn und zwei Positionen gegen den Uhrzeigersinn übersprungen werden. In **Abbildung 42** werden die dadurch ebenfalls zu berücksichtigenden neun weiteren Kombinationen der inneren Eisenatome dargestellt. Die beobachtete Fehlordnung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß es sich hier um die Subzelle einer Überstruktur handeln könnte. Für diese Vermutung spricht der Umstand, daß die in dieser Beschreibung

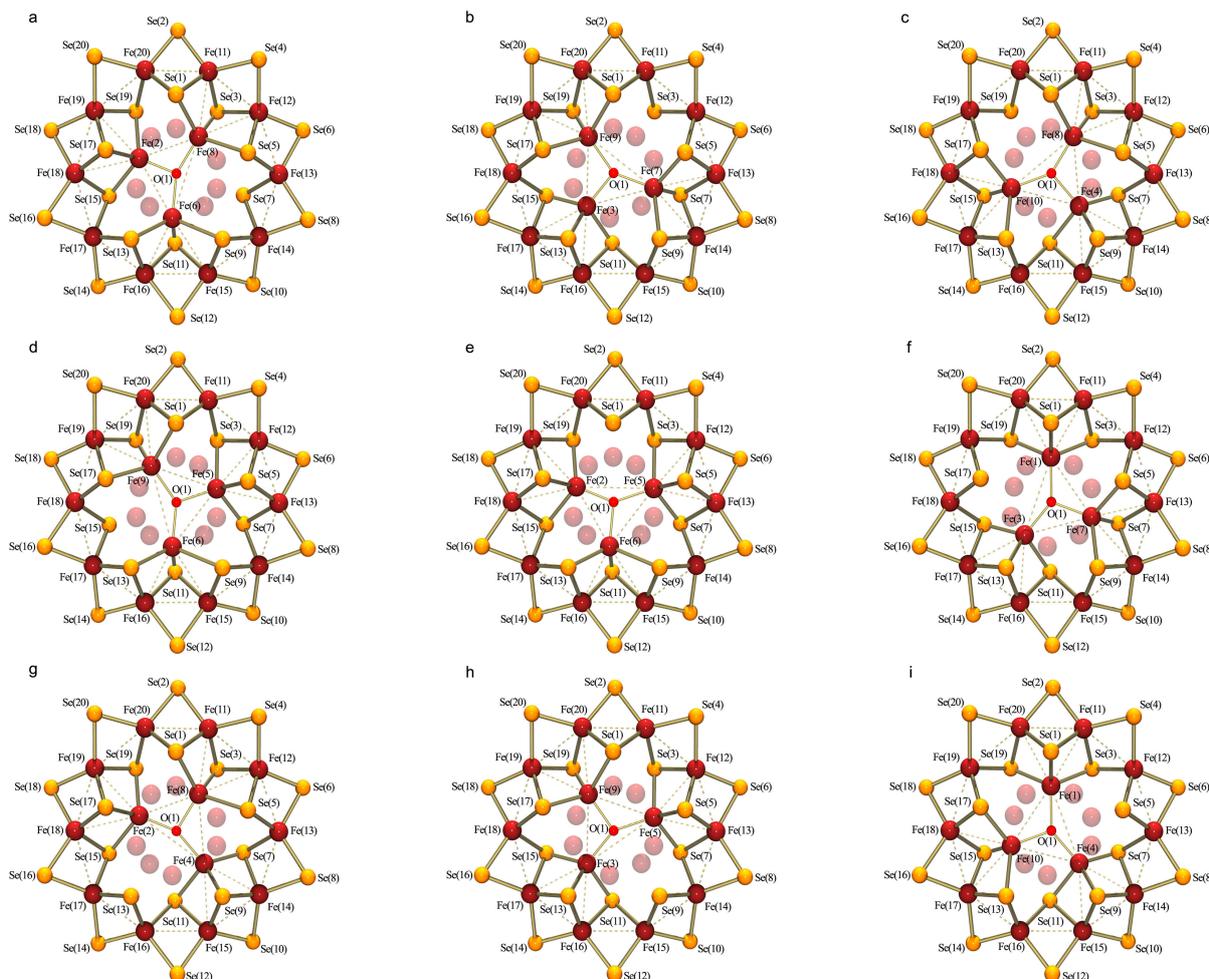


Abbildung 42: Die neun alternativen Anordnungsmöglichkeiten. Die Kombinationen **a)** Fe(2)-Fe(6)-Fe(8), **b)** Fe(3)-Fe(7)-Fe(9), **c)** Fe(4)-Fe(8)-Fe(10), **d)** Fe(5)-Fe(6)-Fe(9), **e)** Fe(6)-Fe(2)-Fe(5), **f)** Fe(7)-Fe(1)-Fe(3), **g)** Fe(8)-Fe(2)-Fe(4), **h)** Fe(9)-Fe(3)-Fe(5) und **i)** Fe(10)-Fe(1)-Fe(4) entsprechen dem in **Abbildung 41** dargestellten Anion. Zur Illustration der Überlagerungsstruktur wurden die überzähligen Eisenatome einer Kombination heller dargestellt. Ein größeres Format der **Abbildung 42** findet sich im Anhang.

überlagerten Komplexanionen ein zentrosymmetrisches Gesamtbild ergeben, wobei das Inversionszentrum mit dem zentralen Sauerstoffatom zusammenfällt und auf der Position $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ in der (triklinen) Subzelle liegt.

Die zehn äußeren Eisenatome Fe(11) - Fe(20) bilden ein regelmäßiges Zehneck mit Fe-Fe-Abständen zwischen 2.745(1) Å - 2.782(1) Å und nur sehr geringfügigen Abweichungen von einer gemeinsamen Ebene (0.03 Å). Der Durchschnittswert der Fe-Fe-Fe-Winkel liegt bei 143.99°. Nachfolgend werden die äußeren Eisenatome als Fe^C und die inneren Eisenatome als Fe^D bezeichnet. Jedes der Fe^D-Atome ist aus der gemeinsamen Ebene des Fe₁₀-Zehnecks herausgerückt (0.025 Å). Dabei liegen Fe(1)-Fe(5) und Fe(6)-Fe(10) auf den entgegengesetzten Seiten dieser Ebene. Von den insgesamt zehn verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten des Komplexanions wird stellvertretend diejenige mit den Fe^D-Atomen Fe(1), Fe(7) und Fe(10) ausgewählt. Diese bilden mit sechs Eisenatomen des äußeren Rings die Dreiecksflächen Fe(1)-Fe(11)-Fe(20), Fe(7)-Fe(13)-Fe(14) und Fe(10)-Fe(17)-Fe(18) mit jeweils einer Fe^C-

Fe^C-, einer Fe^C-Fe^D- und einer weiteren Fe^C-Fe^D-Kante. Diese Kanten unterscheiden sich nicht in ihrer Länge. Für Fe(1)-Fe(11) und Fe(1)-Fe(20) ergeben sich z.B. Werte von 2.780(3) bzw. 2.784(3) Å, so daß Fe-Fe-Fe-Winkel von 60° (±0.1°) resultieren. Die Fe^D-Atome Fe(1), Fe(7) und Fe(10) weisen ihrerseits Fe-Fe-Abstände von 3.01(6) Å (Fe(1)-Fe(7)), 3.09 (6) Å (Fe(1)-Fe(10)) und 3.52(8) Å (Fe(7)-Fe(10)) auf. Dementsprechend ist der Winkel Fe(7)-Fe(1)-Fe(10) mit 69.3(8)° deutlich stumpfer als die verbleibenden zwei Fe^D-Fe^D-Fe^D-Winkel. Alle individuellen Fe-Fe-Abstände und Fe-Fe-Fe-Winkel für die zu berücksichtigenden Möglichkeiten liefert **Tabelle 4–19**.

Die zehn Kanten des Fe₁₀-Zehnecks werden von jeweils einem (μ₂-Se)-Ion überbrückt. Die dabei zu beobachtenden (μ₂-Se)-Fe^C-Abstände zwischen 2.323(1) Å und 2.354(1) Å ergeben einen Mittelwert von 2.337 Å. Die Koordinationssphären der zehn Fe^C-Atome werden durch zehn weitere Selenatome vervollständigt. Bei der individuellen Betrachtung einer Anordnungsmöglichkeit sollten diese Fe^C-Se-Abstände entsprechend dem Verbrückungsgrad der Selenatome differenzierbar sein, so daß sich zwölf (^dμ₄-Se)-Fe^C-, sechs (μ₃-Se)-Fe^C- sowie zwei (μ₂-Se)-Fe^C-Abstände ergeben. Für die stellvertretend ausgewählte Anordnungsmöglichkeit mit den Fe^D-Atomen Fe(1), Fe(7) und Fe(10) liegt Se(11) als (μ₂-Se)-Brücke vor. Deshalb sollten die Bindungsabstände Fe(15)-Se(11) und Fe(16)-Se(11) eigentlich typische Werte für (μ₂-Se)-Fe-Abstände aufweisen, es liegen aber deutlich größere Werte vor, die eher auf (μ₃-Se)-Fe-Abstände schließen lassen. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der alternativen Anordnungsmöglichkeiten unter Beteiligung von Fe(6) würde Se(11) einem (μ₃-Se)-Atom, unter Beteiligung von Fe(3) oder Fe(4) einem (^dμ₄-Se)-Atom entsprechen. Genau genommen gilt diese Mannigfaltigkeit, entweder μ₂-, μ₃- oder ^dμ₄-verbrückend, für jedes der zehn inneren Selenatome, abhängig davon, welche der zehn Anordnungsmöglichkeit individuell betrachtet wird. Als Konsequenz dieser Betrachtung kann keine eindeutige Korrelation zwischen dem Verbrückungsfaktor und den Abständen zwischen den Fe^C-Atomen und den inneren Selenatomen beschrieben werden. Diese insgesamt zwanzig Fe^C-Se-Abstände liegen einheitlich in der Größenordnung von (μ₃-Se)-Fe-Abständen mit Werten zwischen 2.389(1) Å und 2.420(1) Å und einem Mittelwert von 2.406 Å. Der sehr enge Wertebereich dieser Abstände macht außerdem deutlich, daß die zehn unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten statistisch im Festkörper vorliegen, ansonsten wäre die beschriebene Differenzierbarkeit zwischen (μ₂-Se)-Fe^C-, (μ₃-Se)-Fe^C- und (^dμ₄-Se)-Fe^C-Abständen ermöglicht. Die Fe^D-Atome sind von zwei ^dμ₄-Selenatomen und einem μ₃-Selenatom koordiniert. Die (μ₃-Se)-Fe^D-Abstände ergeben einen Mittelwert von 2.355 Å, der erwartungsgemäß deutlich kürzer ist als der Mittelwert der (^dμ₄-Se)-Fe^D-Abstände mit 2.461 Å. Alle individuellen Fe-Se-Abstände werden in **Tabelle 4–19** aufgeführt. Die gefundenen durchschnittlichen Fe-Se-Abstände lassen sich wie nachfolgend aufgeführt zusammenfassen.

VI	$(^d\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{D}}$ 2.461 Å	>	$(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ 2.406 Å	>	$(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{D}}$ 2.355 Å	>	$(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ 2.337 Å
-----------	---	---	---	---	---	---	---

Die durchschnittliche Oxidationsstufe der 13 Eisenatome beträgt +2.77, so daß eine Beschreibung der formalen Oxidationsstufen als $10\text{-Fe}^{3\oplus} + 3\text{-Fe}^{2\oplus}$ erfolgen kann. Da der durchschnittliche Fe-Se-Abstand der Fe^{C} -Atome mit einem Mittelwert von 2.372 Å etwas kleiner ist als das der Fe^{D} -Atome mit 2.427 Å, wird deutlich, daß den zehn Fe^{C} -Atomen die Oxidationsstufe +3 und den drei Fe^{D} -Atomen die Oxidationsstufe +2 zukommt.

Wie bereits diskutiert, liegen die Fe^{B} -Atome der Fe_6 -Cluster ebenfalls in der Oxidationsstufe +3 vor. Deshalb sollten analoge mittlere Fe^{C} -Se-Bindungsabstände von **VI** mit entsprechenden Werten der Fe^{B} -Se-Abstände von **III** und **IV** vergleichbar sein. Dabei zeigen sich erwartungsgemäß kleine Unterschiede. Durch die vorangegangene beschriebene Mannigfaltigkeit der inneren Selenatome ergibt sich das $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ -Abstandsmittel aus $(^d\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ - (10 x 12), $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ - (10 x 6) und $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ -Abständen (10 x 2). Deshalb ist dieser Wert im Vergleich zu den für **III** und **IV** gefundenen $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstandsmitteln um 0.035 Å größer. Der Durchschnittswert der $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}$ -Abstände ist wiederum 0.035 Å kleiner als das Mittel der $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände in **III** und **IV**. Da die Fe^{A} -Atome in den Fe_6 -Clustern mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.5 vorliegen, sollten analoge mittlere Fe^{C} -Se-Abstände etwas kürzer sein als Fe^{D} -Se-Abstände von **VI**. Dies trifft bei einem Vergleich zwischen den mittleren $(\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Abständen von **III** und **IV** mit den $(^d\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{D}}$ -Abstandsmitteln auch zu. Dem gegenüber sind sowohl die durchschnittlichen $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ - als auch der $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{B}}$ -Abstände der Fe_6 -Cluster deutlich länger als das $(\mu_3\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{D}}$ -Abstandsmittel von **VI**. Allerdings werden die Fe^{D} -Atome nicht von vier Selenid-Ionen koordiniert, sondern nur von drei Selenid-Ionen und einem zentralen Hydroxid-Ion. Dementsprechend ist eine direkte Vergleichbarkeit nicht gewährleistet. Die Fe^{D} -O-Abstände betragen im Durchschnitt 1.86 Å. Die Fe^{D} -Atome liegen mit der Geometrie eines gleichschenkligen Dreiecks vor, demzufolge ergibt sich für das Hydroxid-Ion eine verzerrt trigonal-planare Eisenumgebung.

Alle Se-Fe-Se-Winkel ergeben im Mittel näherungsweise den Wert von 109.5°, wobei sowohl die $[\text{Fe}^{\text{C}}\text{Se}_4]$ - als auch die $[\text{Fe}^{\text{D}}\text{Se}_3\text{OH}]$ -Tetraeder Verzerrungen unterliegen. Das Verzerrungsmuster der ersteren $[\text{Fe}^{\text{C}}\text{Se}_4]$ -Tetraeder ergibt sich aus aufgeweiteten $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{C}}\text{-}(\mu_2\text{-Se})$ -Winkeln, welche Werte zwischen 117.89(6)° und 121.53(6)° aufweisen. Durch die Kantenverknüpfung der $[\text{Fe}^{\text{C}}\text{Se}_4]$ -Tetraeder ergeben sich zehn $[\text{Fe}_2^{\text{C}}\text{Se}_2]$ -Rhomben, deren Se- Fe^{C} -Se-Winkel deutlich kleiner sind als 109.5° (101.56(6)° - 104.26(6)°). Die verbleibenden drei Se- Fe^{C} -Se-Winkel weichen maximal um ±4° von 109.5° ab. Die $[\text{Fe}^{\text{D}}\text{Se}_3\text{OH}]$ -Tetraeder sind in Richtung der Fe-O-Achse gedehnt. Dadurch resultieren aufgeweitete O- Fe^{D} -Se-Winkel und stumpfer Se- Fe^{D} -Se-Winkel. Dabei sind die $(^d\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{D}}\text{-}(\mu_4\text{-Se})$ -Winkel am

stärksten gestaucht und weisen Werte zwischen $98.5(8)^\circ$ - $101.1(8)^\circ$ auf. Die durchschnittlichen Fe-Se-Fe-Winkel weisen im Vergleich zu entsprechenden Bindungswinkeln des Fe_6 -Clusters nur geringfügige Unterschiede auf. Der größte Unterschied besteht bei den $\text{Fe}^{\text{D}}-(\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{D}}$ -Winkeln, welche im Durchschnitt 69.87° bzw. 99.17° betragen. Letzterer Wert ist um etwa 10° kleiner als die Mittelwerte der $\text{Fe}^{\text{A}}-(\mu_4\text{-Se})\text{-Fe}^{\text{A}}$ -Winkel in den Fe_6 -Clustern. Allerdings gilt der Vergleich der Brückenkopfwinkel bei unterschiedlichen Verbrückungsgraden auch nur eingeschränkt. Für einen typischen $(\mu_3\text{-Se})$ -Brückenkopfwinkel ist dieser Wert allerdings viel zu groß, die bisherige Bezeichnung als *defekt- μ_4 -Selenanion* war daher angemessen. Eine detaillierte Übersicht der Bindungswinkel findet sich in **Tabelle 4-19**.

Eine Wiederholung der Diselenidroute mit Ethanselenolat ergab erwartungsgemäß das Komplexanion **IV**. Dieses konnte als **IVa** diffraktometrisch charakterisiert werden. Da alle Umsetzungen des Reaktionssystems $\text{FeCl}_3 / 3 \text{NaSeEt} / \text{Na}_2\text{Se}_2$ in ihrem Verlauf keine zu beobachtenden Unterschiede aufwiesen, handelt es sich bei dem Komplexanion **VI** höchstwahrscheinlich um ein Produkt, welches sich im Verlauf des Umkristallisationsexperimentes aus dem Komplexanion **IV** gebildet hat. Die Eisenatome sind in **VI** mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +2.77 höher oxidiert als in den Fe_6 -Clustern. Dies könnte auf eine Oxidation durch Sauerstoff zurückzuführen sein. Da speziell die Eisen-Selenido-Selenolato-Cluster eine überragende Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aufweisen, könnten Spuren von Sauerstoff bereits ausreichen, das Komplexanion **IV** oxidativ zu **VI** umzusetzen. Allerdings kann auch eine licht- oder wärmeinduzierte Umlagerungs- bzw. Disproportionierungsreaktion nicht ausgeschlossen werden. All diesen Möglichkeiten ist gemein, daß der Fe_6 -Cluster als Edukt für ein höherkerniges Produkt fungierte.

Das Komplexanion **VI** weist noch rudimentäre strukturelle Gemeinsamkeiten mit den Fe_6 -Clustern auf. Bezogen auf die in **Abbildung 41** dargestellte Anordnung würde bei einem hypothetischen Bindungsbruch von Fe(1)-Se(1) und Fe(1)-Se(3) und bei gleichzeitiger Neubildung einer Bindung Fe(1)-Se(17) der Verbrückungsgrad von Se(17) zu einem $(\mu_4\text{-Se})$ -Anion erweitert werden. Die dadurch erreichte Anordnung entspricht einem $[\text{Fe}_6\text{Se}_9]$ -Gerüst, bei dem die $(\mu_2\text{-Se})$ -Brücke zwischen Fe(1) und (10) durch das Hydroxid-Ion ersetzt wäre. Diese hypothetische Betrachtung gilt ebenso für den Bindungsbruch Fe(1)-Se(1) und Fe(1)-Se(19) unter gleichzeitiger Bildung der Bindung Fe(1)-Se(5) und für alle anderen Anordnungsmöglichkeiten. Noch deutlicher zeigt **Abbildung 43** die strukturelle Verwandtschaft zwischen **VI** und den Fe_6 -Clustern. In dieser Abbildung sind fünf Eisenatome der Überlagerungsstruktur dargestellt. Bei diesen fünf Eisenatomen handelt es sich um die fünf Atome, die entweder alle oberhalb oder unterhalb der besten Ebene des Fe_{10} -Zehnecks liegen. Deshalb wurde auf ein Nummerierungsschema verzichtet, da diese Betrachtung sowohl für Fe(1)-Fe(5) als auch für Fe(6)-Fe(10) gleichermaßen gilt. Bei dieser Überlagerung ergeben abwechselnd fünf Fe_3 -

Dreiecke und fünf Fe_4 -Vierecke einen Ring, bei dem die einzelnen Polygone ihrerseits durch Selenid-Ionen alternierend überkappt sind. Es resultiert eine Gesamtstruktur, bei der fünf $[\text{Fe}_6\text{Se}_9]$ -Gerüste über gemeinsame Fe_3 -Dreiecksflächen kondensiert sind. Es sei angemerkt, daß in dieser Überlagerungsstruktur sehr kurze $\text{Fe}^{\text{D}}\text{-Fe}^{\text{D}}$ -Abstände mit durchschnittlich 2.17 \AA vorliegen. Deshalb wird eine solche Struktur nicht zugänglich sein. Diese strukturellen Überlegungen implizieren auch einen möglichen Mechanismus. Aufgrund der sehr kurzen $\text{Fe}^{\text{D}}\text{-Fe}^{\text{D}}$ -Abstände ist zu erwarten, daß sich aus einem solchen Kondensationsprodukt zwei Eisenatome abtrennen, so daß schließlich das Komplexanion **VI** entsteht.

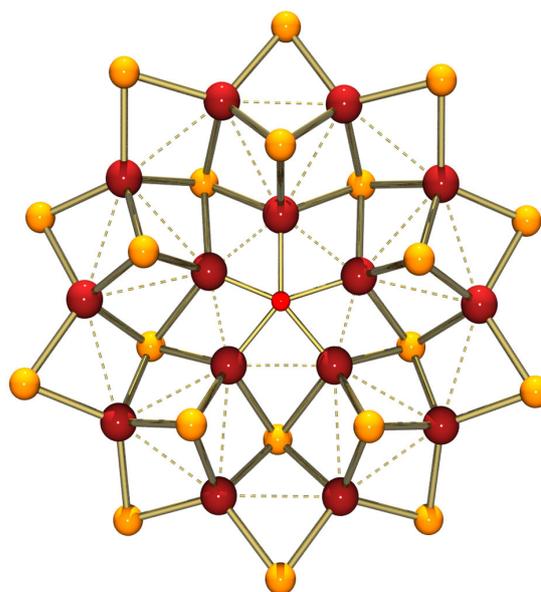


Abbildung 43: Die Überlagerungsstruktur von **VI** zur Illustration der strukturellen Verwandtschaft mit dem Fe_6 -Cluster.

Als einfachstes Beispiel für einen Eisen-Chalcogenolat-Cluster mit einem zyklischen Gerüst stellt sich die Verbindung $[\text{Fe}_3(\text{SR})_3\text{X}_6]^{3\ominus}$ (vgl. 1.5.2) dar. Die Eisen- und Thiolat-schwefelatome bilden zwei Dreiecke, die so angeordnet sind, daß sich ein $[\text{Fe}_3(\mu_2\text{-SR})_3]$ -Sechsring bildet. Das Verknüpfungsprinzip weicht aber von dem des Komplexanions **VI** ab, da in diesen Komplexen drei $[\text{FeS}_2\text{X}_2]$ -Tetraeder eckenverknüpft sind. Die Defektcubane (vgl. 1.5.1) können ebenfalls als dreigliedrige Ringe kantenverknüpfter $[\text{FeS}_4]$ -Tetraedern angesehen werden. Das den Zyklus überkappende ($\mu_3\text{-S}$)-Atom dieser Komplexe ist gleichzeitig die gemeinsame Ecke aller drei Koordinationspolyeder. Neben diesen einfachen Beispielen für niedrigkernige zyklische Verbindungen sind höherkernige Eisenringe eher selten. So wurde ein Fe_6 -Sechsring mit dem Neutralkomplex $[\text{Fe}_6(\text{CO})_{12}(\text{TePh})_{12}]$ realisiert. Die Eisenatome sind verzerrt oktaedrisch von jeweils vier μ_2 -verbrückenden Telluratomen und zwei terminalen Carbonylgruppen koordiniert.^[336] Dadurch ergeben sich sechs kantenverknüpfte Koordinationsoktaeder. In der Verbindung $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ sind zehn Eisen(III)-Atome durch μ_2 -verbrückende Methanolat- und nicht chelatisierende Chlorcarboxylat-Brücken zu einem zehngliedrigen Ring verbunden.^[337] Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Eisenatome wird durch die Carboxylat-Liganden vervollständigt. Die Koordinationspolyeder sind in dieser Struktur flächenverknüpft. Das in diesen beiden Verbindungen vorliegende Verknüpfungsprinzip weicht somit von dem der Verbindung **VI** ab. Analog zu **VI** liegen in der Verbindung $[\text{Fe}_{12}(\text{SePh})_{24}]$ ^[338] ausschließlich kantenverknüpfte $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraeder vor. Allerdings ist dieser Ring mit zwölf Eisenatomen um zwei Eisenatome weiter als der von **VI**.

Bei der α - und β -Form der Verbindung $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8\ominus}$ handelt es sich um zyklische Eisen-Chalcogenid-Cluster. Beide Strukturisomere weisen vierzehngliedrige Ringe kantenverknüpfter $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder auf. Innerhalb der Ringe binden zwei $[\text{Fe}(\mu_2\text{-S})\text{-Fe}]$ -Einheiten an nach innen gerichtete Sulfid-Ionen, so daß sich für die α -Form^[330, 331] zwei gegenüberliegende $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Fragmente und für die β -Form^[332] vier $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ -Defektcuban-Einheiten ergeben. In beiden Strukturisomeren befinden sich die beiden Natriumkationen ober- und unterhalb der Gesamtstruktur und werden von sechs Sulfid-Ionen gebunden. In der bipyklischen Struktur von $[\text{Na}_9\text{Fe}_{20}\text{Se}_{38}]^{9\ominus}$ ^[332, 334] sind drei $[\text{Fe}_6\text{Se}_{14}]$ -Ketten durch zwei Selen-Ionen eckenverknüpft. Zwei zusätzliche Eisenatome werden von jeweils einem dieser Selen-Ionen und von drei endständigen Selen-Ionen der $[\text{Fe}_6\text{Se}_{14}]$ -Ketten koordiniert und bilden so zwei gegenüberliegende Brückenköpfe. Die neun Natriumkationen befinden sich innerhalb des durch den Bizyklus aufgespannten Volumens. Da diese Kationen mit allen $(\mu_2\text{-Se})$ -Ionen in Kontakt stehen, sind die dort vorliegenden $(\mu_2\text{-Se})\text{-Fe}$ -Abstände systematisch länger als das entsprechende Mittel in **VIa**. Durch das gleichzeitige Vorliegen von kanten- und eckenverknüpften $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraedern weicht die Struktur der Zyklen in $[\text{Na}_9\text{Fe}_{20}\text{Se}_{38}]^{9\ominus}$ von der der Verbindung **VI** ab. Zudem befinden sich keine zusätzlichen Eisenatome innerhalb der Ringe. Dieses Strukturmerkmal findet sich nur in der α - und β -Form von $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8\ominus}$ und in **VI**. Als Unterscheidungskriterium zwischen **VI**, α - und β - $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8\ominus}$ und $[\text{Na}_9\text{Fe}_{20}\text{Se}_{38}]^{9\ominus}$ ist der Zyklus von **VI** um vier Eisenatome enger. Dabei läßt sich die β -Form von $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8\ominus}$ in das Komplexanion **VI** überführen, indem **VI** um eine Defektcuban-Einheit und um ein $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Fragment erweitert wird. Bei der α -Form ist eine solche einfache Überführbarkeit nicht gegeben. Ein weiterer Unterschied besteht in der Form der Eisenringe. Während es sich bei den drei in der Literatur beschriebenen Eisen-Chalcogenid-Clustern um Ellipsen handelt, sind die äußeren Eisenatome in **VI** zu einem nahezu idealen Fe_{10} -Zehneck angeordnet. Dieser Spezialfall eines regulären Polygons besteht auch bei den zyklischen Eisen-Chalcogenolat-Clustern. Die Eisenatome in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ ergeben, analog zu **VI**, ebenfalls ein regelmäßiges Fe_{10} -Zehneck. Auch die Fe-Polygone in $[\text{Fe}_6(\text{CO})_{12}(\text{TePh})_{12}]$ und $[\text{Fe}_{12}(\text{SePh})_{24}]$ erfüllen mit Fe-Fe-Fe-Winkeln von durchschnittlich 120° bzw. 150° die Bedingungen eines idealen Fe_6 -Sechs- und Fe_{12} -Zwölfecks. Durch die wesentlich größeren Fe-Fe-Abstände von durchschnittlich 3.028 \AA wird in $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ auch eine größere Fläche umschlossen als in **VI**. Diese Fläche wird teilweise von nach innen gerichteten Methylgruppen von zehn Methanolat-Liganden gefüllt. In den beiden anderen Chalcogenolat-Komplexen sind die Phenylgruppen so angeordnet, daß die den Ring nach oben und unten abschirmen. Obwohl in $[\text{Fe}_{12}(\text{SePh})_{24}]$ eine relativ große Fläche umschlossen wird, befinden sich keine weiteren Atome in der umschlossenen Fläche. Zusammengenommen besteht eine strukturelle Verwandtschaft von **VI** am ehesten mit β - $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8\ominus}$, allerdings mit dem Unterschied, daß in **VI** die äußeren Eisenatome zu einem idealen Fe_{10} -Zehneck angeordnet

sind, während β -[Na₂Fe₁₈S₃₀]^{8⊖} einen vierzehngliedrigen ellipsenförmigen Zyklus aufweist. Der bislang einzig bekannte zehngliedrige Eisenzyklus in [Fe(OMe)₂(O₂CCH₂Cl)]₁₀ unterscheidet sich von **VI** durch die unterschiedlichen Verknüpfungsprinzipien der Koordinationspolyeder. Somit reiht sich **VI** als gänzlich neues Mitglied in die als *ferric wheels*^[337] bezeichnete Gruppe von Verbindungen mit zyklischen Gerüsten ein.

Von den fünf Tetraphenylphosphoniumkationen ist eines fehlgeordnet. Dabei liegen zwei Kohlenstoffatome eines Phenylrings auf zwei Positionen und drei Kohlenstoffatome eines weiteren Phenylrings auf drei Positionen. Ein dritter Phenylring ist gänzlich auf zwei Positionen fehlgeordnet. Ferner ist das Schwefelatom eines weiteren DMSO-Solvat-Moleküls auf zwei Positionen fehlgeordnet. Ein weiteres DMSO-Molekül liegt als Überlagerung mit einem THF-Solvat-Molekül vor. Diese Fehlordnungen sind vermutlich ebenfalls darauf zurückzuführen, daß es sich hier um die Subzelle einer Überstruktur handeln könnte.

Tabelle 4-19: Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$] der Verbindung VIa.

	VIa	VIa	VIa	VIa	
(μ_3-Se)-Fe^C		Se-Fe^C-Se		Se-Fe^D-Se	
Fe(11)-Se(1)	2.400 (1)	Se(1)-Fe(11)-Se(2)	102.21 (6)	O(1)-Fe(1)-Se(1)	115.9 (8)
Fe(11)-Se(3)	2.419 (1)	Se(1)-Fe(11)-Se(3)	108.27 (6)	O(1)-Fe(1)-Se(3)	112.0 (8)
Fe(12)-Se(3)	2.406 (1)	Se(1)-Fe(11)-Se(4)	111.76 (6)	O(1)-Fe(1)-Se(19)	113.6 (8)
Fe(12)-Se(5)	2.400 (1)	Se(2)-Fe(11)-Se(3)	111.73 (6)	Se(1)-Fe(1)-Se(3)	107.6 (8)
Fe(13)-Se(5)	2.394 (1)	Se(2)-Fe(11)-Se(4)	120.26 (6)	Se(1)-Fe(1)-Se(19)	107.7 (8)
Fe(13)-Se(7)	2.420 (1)	Se(3)-Fe(11)-Se(4)	102.39 (6)	Se(3)-Fe(1)-Se(19)	98.6 (8)
Fe(14)-Se(7)	2.412 (1)	\emptyset	109.44	\emptyset	109.2
Fe(14)-Se(9)	2.396 (1)	Se(3)-Fe(12)-Se(4)	103.56 (6)	O(1)-Fe(2)-Se(15)	110.7 (8)
Fe(15)-Se(9)	2.411 (1)	Se(3)-Fe(12)-Se(5)	107.51 (6)	O(1)-Fe(2)-Se(17)	118.8 (8)
Fe(15)-Se(11)	2.398 (1)	Se(3)-Fe(12)-Se(6)	113.22 (6)	O(1)-Fe(2)-Se(19)	116.1 (8)
Fe(16)-Se(11)	2.399 (1)	Se(4)-Fe(12)-Se(5)	110.85 (6)	Se(15)-Fe(2)-Se(17)	102.7 (8)
Fe(16)-Se(13)	2.418 (1)	Se(4)-Fe(12)-Se(6)	117.89 (6)	Se(15)-Fe(2)-Se(19)	98.6 (8)
Fe(17)-Se(13)	2.416 (1)	Se(5)-Fe(12)-Se(6)	103.58 (6)	Se(17)-Fe(2)-Se(19)	107.3 (8)
Fe(17)-Se(15)	2.402 (1)	\emptyset	109.44	\emptyset	109.0
Fe(18)-Se(15)	2.408 (1)	Se(5)-Fe(13)-Se(6)	104.26 (6)	O(1)-Fe(3)-Se(11)	107.6 (8)
Fe(18)-Se(17)	2.389 (1)	Se(5)-Fe(13)-Se(7)	105.28 (6)	O(1)-Fe(3)-Se(13)	117.0 (8)
Fe(19)-Se(17)	2.404 (1)	Se(5)-Fe(13)-Se(8)	112.42 (6)	O(1)-Fe(3)-Se(15)	118.2 (8)
Fe(19)-Se(19)	2.403 (1)	Se(6)-Fe(13)-Se(7)	111.01 (6)	Se(11)-Fe(3)-Se(13)	105.9 (8)
Fe(20)-Se(19)	2.415 (1)	Se(6)-Fe(13)-Se(8)	119.49 (6)	Se(11)-Fe(3)-Se(15)	97.4 (8)
Fe(20)-Se(1)	2.414 (1)	Se(7)-Fe(13)-Se(8)	103.67 (6)	Se(13)-Fe(3)-Se(15)	108.3 (8)
\emptyset	2.406	\emptyset	109.36	\emptyset	109.1
(μ_2-Se)-Fe^C		Se(7)-Fe(14)-Se(8)	103.74 (6)	O(1)-Fe(4)-Se(9)	118.9 (8)
Fe(11)-Se(2)	2.345 (1)	Se(7)-Fe(14)-Se(9)	106.98 (6)	O(1)-Fe(4)-Se(7)	118.1 (8)
Fe(11)-Se(4)	2.352 (1)	Se(7)-Fe(14)-Se(10)	108.76 (6)	O(1)-Fe(4)-Se(11)	103.4 (8)
Fe(12)-Se(4)	2.325 (1)	Se(8)-Fe(14)-Se(9)	110.94 (6)	Se(7)-Fe(4)-Se(9)	109.9 (8)
Fe(12)-Se(6)	2.342 (1)	Se(8)-Fe(14)-Se(10)	121.53 (6)	Se(7)-Fe(4)-Se(11)	98.5 (8)
Fe(13)-Se(6)	2.325 (1)	Se(9)-Fe(14)-Se(10)	104.19 (6)	Se(9)-Fe(4)-Se(11)	104.5 (8)
Fe(13)-Se(8)	2.333 (1)	\emptyset	109.36	\emptyset	108.9
Fe(14)-Se(8)	2.339 (1)	Se(9)-Fe(15)-Se(10)	103.35 (6)	O(1)-Fe(5)-Se(5)	114.1 (8)
Fe(14)-Se(10)	2.334 (1)	Se(9)-Fe(15)-Se(11)	106.81 (6)	O(1)-Fe(5)-Se(3)	112.0 (8)
Fe(15)-Se(10)	2.340 (1)	Se(9)-Fe(15)-Se(12)	110.05 (6)	O(1)-Fe(5)-Se(7)	114.0 (8)
Fe(15)-Se(12)	2.323 (1)	Se(10)-Fe(15)-Se(11)	112.77 (6)	Se(3)-Fe(5)-Se(5)	108.5 (8)
Fe(16)-Se(12)	2.334 (1)	Se(10)-Fe(15)-Se(12)	119.59 (6)	Se(3)-Fe(5)-Se(7)	100.7 (8)
Fe(16)-Se(14)	2.331 (1)	Se(11)-Fe(15)-Se(12)	103.77 (6)	Se(5)-Fe(5)-Se(7)	106.5 (8)
Fe(17)-Se(14)	2.329 (1)	\emptyset	109.39	\emptyset	109.3
Fe(17)-Se(16)	2.346 (1)	Se(11)-Fe(16)-Se(12)	103.43 (6)	O(1)-Fe(6)-Se(9)	105.3 (8)
Fe(18)-Se(16)	2.341 (1)	Se(11)-Fe(16)-Se(13)	107.75 (6)	O(1)-Fe(6)-Se(11)	115.9 (8)
Fe(18)-Se(18)	2.325 (1)	Se(11)-Fe(16)-Se(14)	113.16 (6)	O(1)-Fe(6)-Se(13)	116.4 (8)
Fe(19)-Se(18)	2.341 (1)	Se(12)-Fe(16)-Se(13)	112.14 (6)	Se(9)-Fe(6)-Se(11)	103.4 (8)
Fe(19)-Se(20)	2.340 (1)	Se(12)-Fe(16)-Se(14)	118.41 (6)	Se(9)-Fe(6)-Se(13)	100.4 (8)
Fe(20)-Se(20)	2.353 (1)	Se(13)-Fe(16)-Se(14)	101.80 (6)	Se(11)-Fe(6)-Se(13)	112.8 (8)
Fe(20)-Se(2)	2.354 (1)	\emptyset	109.45	\emptyset	109.1
\emptyset	2.337	Se(13)-Fe(17)-Se(14)	101.95 (6)	O(1)-Fe(7)-Se(5)	111.1 (8)
($^d\mu_4$-Se)-Fe^D		Se(13)-Fe(17)-Se(15)	107.03 (6)	O(1)-Fe(7)-Se(7)	117.9 (8)
Fe(1)-Se(3)	2.457 (3)	Se(13)-Fe(17)-Se(16)	111.87 (6)	O(1)-Fe(7)-Se(9)	114.3 (8)
Fe(1)-Se(19)	2.423 (4)	Se(14)-Fe(17)-Se(15)	111.18 (6)	Se(5)-Fe(7)-Se(7)	106.1 (8)
Fe(2)-Se(15)	2.64 (6)	Se(14)-Fe(17)-Se(16)	121.12 (6)	Se(5)-Fe(7)-Se(9)	98.4 (8)
Fe(2)-Se(19)	2.49 (3)	Se(15)-Fe(17)-Se(16)	103.18 (6)	Se(7)-Fe(7)-Se(9)	107. (8)
Fe(3)-Se(11)	2.462 (6)	\emptyset	109.39	\emptyset	109.1
Fe(3)-Se(15)	2.369 (6)	Se(15)-Fe(18)-Se(16)	103.16 (6)	O(1)-Fe(8)-Se(1)	115.7 (8)
Fe(4)-Se(7)	2.401 (7)	Se(15)-Fe(18)-Se(17)	107.11 (6)	O(1)-Fe(8)-Se(3)	119.6 (8)
Fe(4)-Se(11)	2.55 (1)	Se(15)-Fe(18)-Se(18)	109.23 (6)	O(1)-Fe(8)-Se(5)	106.0 (8)
Fe(5)-Se(3)	2.450 (9)	Se(16)-Fe(18)-Se(17)	113.43 (6)	Se(1)-Fe(8)-Se(3)	108.8 (8)
Fe(5)-Se(7)	2.444 (7)	Se(16)-Fe(18)-Se(18)	118.72 (6)	Se(1)-Fe(8)-Se(5)	100.4 (8)
Fe(6)-Se(9)	2.66 (1)	Se(17)-Fe(18)-Se(18)	104.71 (6)	Se(3)-Fe(8)-Se(5)	103.8 (8)
Fe(6)-Se(13)	2.42 (1)	\emptyset	109.39	\emptyset	109.1
Fe(7)-Se(5)	2.411 (5)	Se(17)-Fe(19)-Se(18)	103.76 (6)	O(1)-Fe(9)-Se(1)	112.2 (8)

Fe(7)-Se(9)	2.408 (3)	Se(17)-Fe(19)-Se(19)	107.99 (6)	O(1)-Fe(9)-Se(17)	111.4 (8)
Fe(8)-Se(1)	2.43 (1)	Se(17)-Fe(19)-Se(20)	112.76 (6)	O(1)-Fe(9)-Se(19)	116.5 (8)
Fe(8)-Se(5)	2.55 (3)	Se(18)-Fe(19)-Se(19)	111.23 (6)	Se(1)-Fe(9)-Se(17)	99.6 (8)
Fe(9)-Se(1)	2.460 (9)	Se(18)-Fe(19)-Se(20)	118.47 (6)	Se(1)-Fe(9)-Se(19)	106.7 (8)
Fe(9)-Se(17)	2.396 (8)	Se(19)-Fe(19)-Se(20)	102.44 (6)	Se(17)-Fe(9)-Se(19)	109.1 (8)
Fe(10)-Se(13)	2.424 (3)	\emptyset	109.44	\emptyset	109.3
Fe(10)-Se(17)	2.430 (4)	Se(1)-Fe(20)-Se(2)	101.56 (6)	O(1)-Fe(10)-Se(13)	115.2 (8)
\emptyset	2.463	Se(1)-Fe(20)-Se(19)	107.03 (6)	O(1)-Fe(10)-Se(15)	115.0 (8)
(μ_3-Se)-Fe^D		Se(1)-Fe(20)-Se(20)	112.49 (6)	O(1)-Fe(10)-Se(17)	111.0 (8)
Fe(1)-Se(1)	2.382 (2)	Se(2)-Fe(20)-Se(19)	113.37 (6)	Se(13)-Fe(10)-Se(15)	107.0 (8)
Fe(2)-Se(17)	2.38 (2)	Se(2)-Fe(20)-Se(20)	120.38 (6)	Se(13)-Fe(10)-Se(17)	101.1 (8)
Fe(3)-Se(13)	2.418 (4)	Se(19)-Fe(20)-Se(20)	101.70 (6)	Se(15)-Fe(10)-Se(17)	106.3 (8)
Fe(4)-Se(9)	2.333 (6)	\emptyset	109.42	\emptyset	109.3
Fe(5)-Se(5)	2.321 (7)	Fe^C-(μ_2-Se)-Fe^C		Fe^C-(μ_3-Se)-Fe^C	
Fe(6)-Se(11)	2.282 (9)	Fe(11)-Se(2)-Fe(20)	72.43 (4)	Fe(11)-Se(1)-Fe(20)	70.48 (4)
Fe(7)-Se(7)	2.387 (3)	Fe(11)-Se(4)-Fe(12)	73.05 (4)	Fe(11)-Se(3)-Fe(12)	70.51 (4)
Fe(8)-Se(3)	2.38 (1)	Fe(12)-Se(6)-Fe(13)	71.91 (4)	Fe(12)-Se(5)-Fe(13)	69.76 (4)
Fe(9)-Se(19)	2.368 (6)	Fe(13)-Se(8)-Fe(14)	71.90 (4)	Fe(13)-Se(7)-Fe(14)	69.17 (4)
Fe(10)-Se(15)	2.396 (3)	Fe(14)-Se(10)-Fe(15)	72.29 (4)	Fe(14)-Se(9)-Fe(15)	69.90 (4)
\emptyset	2.355	Fe(15)-Se(12)-Fe(16)	72.96 (4)	Fe(15)-Se(11)-Fe(16)	70.52 (4)
O-Fe^D		Fe(16)-Se(14)-Fe(17)	72.90 (4)	Fe(16)-Se(13)-Fe(17)	69.86 (4)
O(1)-Fe(2)	1.72 (3)	Fe(17)-Se(16)-Fe(18)	71.83 (4)	Fe(17)-Se(15)-Fe(18)	69.71 (4)
O(1)-Fe(8)	1.83 (2)	Fe(18)-Se(18)-Fe(19)	72.23 (4)	Fe(18)-Se(17)-Fe(19)	70.02 (4)
O(1)-Fe(3)	1.847 (7)	Fe(19)-Se(19)-Fe(20)	70.40 (4)	Fe(19)-Se(20)-Fe(20)	72.56 (4)
O(1)-Fe(6)	1.83 (1)	\emptyset	72.19	\emptyset	70.25
O(1)-Fe(4)	1.856 (8)	Fe^D-(μ_3-Se)-Fe^C		Fe^D-(μ_4-Se)-Fe^C	
O(1)-Fe(7)	1.862 (6)	Fe(1)-Se(1)-Fe(11)	71.1 (1)	Fe(1)-Se(19)-Fe(20)	70.2 (1)
O(1)-Fe(10)	1.887 (6)	Fe(1)-Se(1)-Fe(20)	71.0 (1)	Fe(1)-Se(3)-Fe(11)	69.6 (1)
O(1)-Fe(5)	1.90 (1)	Fe(8)-Se(3)-Fe(11)	70.3 (1)	Fe(10)-Se(13)-Fe(17)	70.5 (1)
O(1)-Fe(9)	1.92 (1)	Fe(8)-Se(3)-Fe(12)	73.6 (1)	Fe(10)-Se(17)-Fe(18)	70.8 (1)
O(1)-Fe(1)	1.901 (6)	Fe(5)-Se(5)-Fe(12)	70.9 (1)	Fe(2)-Se(15)-Fe(18)	71.6 (1)
\emptyset	1.862	Fe(5)-Se(5)-Fe(13)	73.2 (1)	Fe(2)-Se(19)-Fe(19)	69.5 (1)
Fe-Se-Abstandsmittel		Fe(7)-Se(7)-Fe(13)	71.9 (1)	Fe(3)-Se(11)-Fe(16)	70.8 (1)
Fe^CSe₄		Fe(7)-Se(7)-Fe(14)	71.3 (1)	Fe(3)-Se(15)-Fe(17)	71.5 (1)
Fe(11)Se ₄	2.379	Fe(4)-Se(9)-Fe(14)	71.0 (1)	Fe(4)-Se(11)-Fe(15)	69.5 (1)
Fe(12)Se ₄	2.368	Fe(4)-Se(9)-Fe(15)	73.2 (1)	Fe(4)-Se(7)-Fe(14)	69.6 (1)
Fe(13)Se ₄	2.368	Fe(6)-Se(11)-Fe(15)	75.4 (1)	Fe(5)-Se(3)-Fe(12)	68.4 (1)
Fe(14)Se ₄	2.369	Fe(6)-Se(11)-Fe(16)	69.4 (1)	Fe(5)-Se(7)-Fe(13)	70.3 (1)
Fe(15)Se ₄	2.368	Fe(3)-Se(13)-Fe(16)	71.3 (1)	Fe(6)-Se(13)-Fe(16)	66.5 (1)
Fe(16)Se ₄	2.371	Fe(3)-Se(13)-Fe(17)	70.4 (1)	Fe(6)-Se(9)-Fe(15)	68.3 (1)
Fe(17)Se ₄	2.373	Fe(10)-Se(15)-Fe(17)	71.1 (1)	Fe(7)-Se(5)-Fe(13)	72.2 (1)
Fe(18)Se ₄	2.366	Fe(10)-Se(15)-Fe(18)	70.9 (1)	Fe(7)-Se(9)-Fe(14)	71.1 (1)
Fe(19)Se ₄	2.372	Fe(2)-Se(17)-Fe(18)	75.2 (1)	Fe(8)-Se(1)-Fe(11)	69.0 (1)
Fe(20)Se ₄	2.384	Fe(2)-Se(17)-Fe(19)	71.7 (1)	Fe(8)-Se(5)-Fe(12)	69.9 (1)
\emptyset	2.372	Fe(9)-Se(19)-Fe(19)	69.9 (1)	Fe(9)-Se(1)-Fe(20)	70.0 (1)
Fe^DSe₃		Fe(9)-Se(19)-Fe(20)	71.7 (1)	Fe(9)-Se(17)-Fe(19)	69.2 (1)
Fe(1)Se ₃	2.421	\emptyset	71.7	\emptyset	69.9
Fe(2)Se ₃	2.471	Fe^D-Se-Fe^D		Fe(1)-Se(19)-Fe(19)	98.3 (1)
Fe(3)Se ₃	2.414	Fe(1)-Se(1)-Fe(8)	27.6 (4)	Fe(1)-Se(3)-Fe(12)	99.4 (1)
Fe(4)Se ₃	2.425	Fe(1)-Se(1)-Fe(9)	30.1 (4)	Fe(10)-Se(13)-Fe(16)	96.8 (1)
Fe(5)Se ₃	2.411	Fe(8)-Se(1)-Fe(9)	49.8 (4)	Fe(10)-Se(17)-Fe(19)	101.0 (1)
Fe(6)Se ₃	2.441	Fe(1)-Se(3)-Fe(5)	53.9 (4)	Fe(2)-Se(15)-Fe(17)	100.5 (1)
Fe(7)Se ₃	2.402	Fe(1)-Se(3)-Fe(8)	27.7 (4)	Fe(2)-Se(19)-Fe(20)	97.5 (1)
Fe(8)Se ₃	2.456	Fe(5)-Se(3)-Fe(8)	33.3 (4)	Fe(3)-Se(11)-Fe(15)	103.0 (1)
Fe(9)Se ₃	2.415	Fe(5)-Se(5)-Fe(7)	31.7 (4)	Fe(3)-Se(15)-Fe(18)	96.8 (1)
Fe(10)Se ₃	2.414	Fe(5)-Se(5)-Fe(8)	32.3 (4)	Fe(4)-Se(11)-Fe(16)	101.9 (1)
\emptyset	2.427	Fe(7)-Se(5)-Fe(8)	54.8 (4)	Fe(4)-Se(7)-Fe(13)	94.9 (1)

Fe(4)-Fe(5)	2.03 (1)	Fe(3)-Fe(17)-Fe(16)	60.92 (6)	Fe(10)-Fe(17)-Fe(16)	81.17 (9)
Fe(6)-Fe(7)	2.26 (1)	Fe(10)-Fe(17)-Fe(18)	60.39 (6)	Fe(3)-Fe(17)-Fe(18)	80.37 (9)
Fe(6)-Fe(10)	1.98 (1)	Fe(2)-Fe(18)-Fe(19)	59.07 (6)	Fe(2)-Fe(18)-Fe(17)	85.76 (9)
Fe(7)-Fe(8)	2.31 (2)	Fe(10)-Fe(18)-Fe(17)	60.57 (6)	Fe(10)-Fe(18)-Fe(19)	84.55 (9)
Fe(8)-Fe(9)	2.08 (3)	Fe(2)-Fe(19)-Fe(18)	62.98 (6)	Fe(2)-Fe(19)-Fe(20)	82.86 (9)
Fe(9)-Fe(10)	2.23 (1)	Fe(9)-Fe(19)-Fe(20)	61.11 (6)	Fe(9)-Fe(19)-Fe(18)	84.50 (9)
		Fe(1)-Fe(20)-Fe(11)	59.95 (6)	Fe(9)-Fe(20)-Fe(11)	83.34 (9)
		Fe(9)-Fe(20)-Fe(19)	58.66 (6)	Fe(1)-Fe(20)-Fe(19)	82.12 (9)

Fe^D-Fe^D-Fe^D		Fe^C-Fe^D-Fe^D			
Fe(3)-Fe(1)-Fe(7)	55.6 (8)	Fe(11)-Fe(1)-Fe(10)	161.73 (8)	Fe(18)-Fe(2)-Fe(8)	164.19 (8)
Fe(4)-Fe(1)-Fe(10)	56.7 (8)	Fe(11)-Fe(1)-Fe(3)	166.67 (8)	Fe(18)-Fe(2)-Fe(4)	132.47 (8)
Fe(7)-Fe(1)-Fe(10)	69.3 (8)	Fe(11)-Fe(1)-Fe(4)	127.63 (8)	Fe(18)-Fe(2)-Fe(5)	165.86 (8)
Fe(4)-Fe(2)-Fe(8)	54.6 (8)	Fe(11)-Fe(1)-Fe(7)	111.86 (8)	Fe(18)-Fe(2)-Fe(6)	107.10 (8)
Fe(6)-Fe(2)-Fe(8)	77.2 (8)	Fe(20)-Fe(1)-Fe(10)	113.89 (8)	Fe(19)-Fe(2)-Fe(4)	168.59 (8)
Fe(5)-Fe(2)-Fe(6)	58.8 (8)	Fe(20)-Fe(1)-Fe(3)	130.80 (8)	Fe(19)-Fe(2)-Fe(5)	135.54 (8)
Fe(1)-Fe(3)-Fe(7)	56.1 (8)	Fe(20)-Fe(1)-Fe(4)	169.85 (8)	Fe(19)-Fe(2)-Fe(6)	161.13 (8)
Fe(5)-Fe(3)-Fe(9)	55.9 (8)	Fe(20)-Fe(1)-Fe(7)	164.00 (8)	Fe(19)-Fe(2)-Fe(8)	114.07 (8)
Fe(7)-Fe(3)-Fe(9)	72.5 (8)	Fe(16)-Fe(3)-Fe(1)	163.80 (8)	Fe(15)-Fe(4)-Fe(1)	161.97 (8)
Fe(1)-Fe(4)-Fe(10)	55.4 (8)	Fe(16)-Fe(3)-Fe(5)	127.37 (8)	Fe(15)-Fe(4)-Fe(10)	106.70 (8)
Fe(2)-Fe(4)-Fe(8)	50.5 (8)	Fe(16)-Fe(3)-Fe(7)	107.77 (8)	Fe(15)-Fe(4)-Fe(2)	127.93 (8)
Fe(8)-Fe(4)-Fe(10)	69.2 (8)	Fe(16)-Fe(3)-Fe(9)	164.82 (8)	Fe(15)-Fe(4)-Fe(8)	168.09 (8)
Fe(2)-Fe(5)-Fe(6)	68.9 (8)	Fe(17)-Fe(3)-Fe(1)	135.80 (8)	Fe(14)-Fe(4)-Fe(1)	138.51 (8)
Fe(3)-Fe(5)-Fe(9)	52.4 (8)	Fe(17)-Fe(3)-Fe(5)	171.65 (8)	Fe(14)-Fe(4)-Fe(10)	161.06 (8)
Fe(6)-Fe(5)-Fe(9)	67.9 (8)	Fe(17)-Fe(3)-Fe(7)	161.33 (8)	Fe(14)-Fe(4)-Fe(2)	171.96 (8)
Fe(2)-Fe(6)-Fe(5)	52.4 (8)	Fe(17)-Fe(3)-Fe(9)	116.23 (8)	Fe(14)-Fe(4)-Fe(8)	121.64 (8)
Fe(2)-Fe(6)-Fe(8)	50.1 (8)	Fe(12)-Fe(5)-Fe(2)	130.93 (8)	Fe(15)-Fe(6)-Fe(2)	163.66 (8)
Fe(5)-Fe(6)-Fe(9)	55.4 (8)	Fe(12)-Fe(5)-Fe(3)	164.27 (8)	Fe(15)-Fe(6)-Fe(5)	105.54 (8)
Fe(1)-Fe(7)-Fe(3)	68.3 (8)	Fe(12)-Fe(5)-Fe(6)	163.52 (8)	Fe(15)-Fe(6)-Fe(8)	127.31 (8)
Fe(1)-Fe(7)-Fe(10)	55.3 (8)	Fe(12)-Fe(5)-Fe(9)	112.35 (8)	Fe(15)-Fe(6)-Fe(9)	160.82 (8)
Fe(3)-Fe(7)-Fe(9)	52.6 (8)	Fe(13)-Fe(5)-Fe(2)	167.06 (8)	Fe(16)-Fe(6)-Fe(2)	120.66 (8)
Fe(2)-Fe(8)-Fe(4)	74.9 (8)	Fe(13)-Fe(5)-Fe(3)	133.99 (8)	Fe(16)-Fe(6)-Fe(5)	160.64 (8)
Fe(2)-Fe(8)-Fe(6)	52.7 (8)	Fe(13)-Fe(5)-Fe(6)	115.39 (8)	Fe(16)-Fe(6)-Fe(8)	170.21 (8)
Fe(4)-Fe(8)-Fe(10)	57.8 (8)	Fe(13)-Fe(5)-Fe(9)	162.55 (8)	Fe(16)-Fe(6)-Fe(9)	137.36 (8)
Fe(3)-Fe(9)-Fe(5)	71.7 (8)	Fe(13)-Fe(7)-Fe(1)	112.18 (8)	Fe(11)-Fe(8)-Fe(10)	137.38 (8)
Fe(3)-Fe(9)-Fe(7)	55.4 (8)	Fe(13)-Fe(7)-Fe(10)	167.38 (8)	Fe(11)-Fe(8)-Fe(2)	117.17 (8)
Fe(5)-Fe(9)-Fe(6)	56.7 (8)	Fe(13)-Fe(7)-Fe(3)	165.11 (8)	Fe(11)-Fe(8)-Fe(4)	160.89 (8)
Fe(1)-Fe(10)-Fe(4)	68.0 (8)	Fe(13)-Fe(7)-Fe(9)	131.29 (8)	Fe(11)-Fe(8)-Fe(6)	169.78 (8)
Fe(1)-Fe(10)-Fe(7)	55.5 (8)	Fe(14)-Fe(7)-Fe(1)	162.35 (8)	Fe(12)-Fe(8)-Fe(10)	162.56 (8)
Fe(4)-Fe(10)-Fe(8)	53.0 (8)	Fe(14)-Fe(7)-Fe(10)	133.10 (8)	Fe(12)-Fe(8)-Fe(4)	104.77 (8)
		Fe(14)-Fe(7)-Fe(3)	116.58 (8)	Fe(12)-Fe(8)-Fe(6)	129.64 (8)
		Fe(14)-Fe(7)-Fe(9)	168.17 (8)	Fe(12)-Fe(8)-Fe(2)	165.54 (8)
		Fe(19)-Fe(9)-Fe(3)	110.57 (8)	Fe(17)-Fe(10)-Fe(1)	160.79 (8)
		Fe(19)-Fe(9)-Fe(5)	161.76 (8)	Fe(17)-Fe(10)-Fe(4)	117.02 (8)
		Fe(19)-Fe(9)-Fe(6)	128.86 (8)	Fe(17)-Fe(10)-Fe(7)	132.75 (8)
		Fe(19)-Fe(9)-Fe(7)	165.36 (8)	Fe(17)-Fe(10)-Fe(8)	168.51 (8)
		Fe(20)-Fe(9)-Fe(3)	162.80 (8)	Fe(18)-Fe(10)-Fe(1)	110.26 (8)
		Fe(20)-Fe(9)-Fe(5)	112.24 (8)	Fe(18)-Fe(10)-Fe(4)	162.97 (8)
		Fe(20)-Fe(9)-Fe(6)	168.32 (8)	Fe(18)-Fe(10)-Fe(7)	164.96 (8)
		Fe(20)-Fe(9)-Fe(7)	131.87 (8)	Fe(18)-Fe(10)-Fe(8)	128.39 (8)

4.3 Die Ditelluridroute

Die Verwendung von Dinatriumditellurid (vgl. 3.3.1) zur Synthese von Eisen-Tellurid-Chalcogenolat-Clustern zeigte sich problematisch. Nachfolgend wird die durchgeführte Ditelluridroute beschrieben.

4.3.1 Durchführungen der Natriumditelluridroute

670 mg (30 mmol) Natrium wurden in 60 ml Methanol gelöst und anschließend mit 3.72 g (3.55 ml, 30 mmol) Toluol- α -thiol versetzt. Zu dieser Lösung wurden 1.61 g (10 mmol) FeCl_3 gelöst in 20 ml MeOH tropfenweise zugegeben. Es wurde für $\frac{1}{2}$ h gerührt und anschließend mit 3.01 g (30 mmol) festem Na_2Te_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei RT gerührt. Die Filtration ergab eine braune Lösung und einen Filterkuchen vom bereits beschriebenen Habitus. Der Filterkuchen wurde mit 20 ml MeOH gewaschen und die vereinigten Filtrate wurden mit 8.50 mmol Fällungskation (1.41 g $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$; 1.94 g $[\text{BzEt}_3\text{N}]\text{Cl}$; 3.56 g $[\text{PPh}_4]\text{Br}$) versetzt. Die Ansätze wurden für 2 Stunden auf 4°C gekühlt und erneut filtriert. Aus dem Filtrat des Reaktionsansatzes mit $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ konnten erst bei -28°C nach einigen Tagen wenige Kristalle isoliert werden. Die beiden anderen Salze ergaben wenig mikrokristallines Material. Die Ausbeute betrug bei allen Experimenten $\approx 5\%$.

Bei der Zugabe des Na_2Te_2 blieb der bislang immer zu beobachtende schnelle Farbumschlag von schwarz-grün nach schwarz-braun aus. Auch nach Ablauf der 18 h war keine signifikante Farbänderung zu erkennen. Diese Beobachtung könnte die geringen Ausbeuten erklären; das Ditellurid scheint, aufgrund einer Reaktionsträgheit gegenüber dem Reaktionssystem $\text{FeCl}_3 / 3 \text{NaSBz}$ nicht mit diesem bei RT zu reagieren. Für eine thermische Aktivierung des Na_2Te_2 wurde der Reaktionsansatz wie oben beschrieben in einer geeigneten Ampulle vorgelegt. Die Ampulle wurde mit $\text{N}_{2(\text{liq})}$ gekühlt, im HV evakuiert, abgeschmolzen und schließlich bei 75°C in einem Ofen für 20 h getempert. Das Aufbrechen der Ampulle erfolgte anschließend wieder in einer Handschuhbox, dort wurde der Reaktionsansatz wie oben beschrieben aufgearbeitet. Dabei konnte eine erste, bei allen Salzen mikrokristalline Fraktion isoliert werden. Eine zweite Fraktion konnte bei -28°C isoliert werden, wobei auch hier für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ebenfalls nur bei dem Reaktionsansatz mit $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ vorlagen (**VIIIa**)[†]. Zusammengenommen waren die bei diesen Reaktionsbedingungen erzielten Ausbeuten erheblich größer und betragen, bezogen auf FeCl_3 :

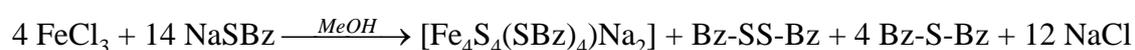
$[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ 0.63 g (22.80 %); $[\text{BzEt}_3\text{N}]^\oplus$ 0.74 g (24.10 %); $[\text{PPh}_4]^\oplus$ 1.09 g (28.62 %).

Die Röntgenstrukturanalyse von **VIIIa** ergab den Cubancluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4][\text{Et}_4\text{N}]_2$ (**VIIIa**), welcher auch bei der eingangs beschriebenen Umsetzung bei RT entstand. Die Identifizierung dieser Kristalle erfolgte über die Zellparameter (vgl. **Tabelle 5–4**) von **VIIIa**.

[†] Kristalle dieser Fraktion wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (vgl. 5.4.1)

Somit sind die angegebenen Ausbeuten allesamt auf Grundlage der $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4]^{2\ominus}$ -Salze berechnet worden. Dieses Ergebnis stützt die aufgrund der Beobachtung eines ausbleibenden Farbumschlags, gemachten These, daß das Na_2Te_2 nicht an der Reaktion teilnimmt. Der Cubancluster kann hier nur entstehen, wenn das eingesetzte Toluol- α -thiol auch als Sulfidquelle fungiert. Dies könnte über eine Dissoziation des Thiolats in ein Toluol- α -Carbokation, welches ein relativ stabiles Intermediat ist, und ein Sulfid-Anion erfolgen. Mit einem weiteren Äquivalent Toluol- α -thiolat reagiert das Carbokation zu dem entsprechenden Thioether.^[†] Somit könnte gemäß Bruttoreaktionsgleichung **Gleichung 4-8** der Cubancluster gebildet werden. Die erhöhte Temperatur bei der zweiten Reaktionsführung begünstigt die Dissoziation des Thiolats, so daß hier eine wesentlich höhere Ausbeute des Cubanclusters gefunden wurde.

Gleichung 4-8:



Schließlich wurde die Ditelluridroute analog bei RT mit 3.96 g NaSeEt (30 mmol vgl. 3.3.6) durchgeführt. Der Ethansubstituent hat eine geringere Tendenz zur Ausbildung eines Carbokations, so daß hier die Bildung von Selenid als weniger wahrscheinlich angesehen wurde. Andererseits ist Ethanselenolat leichter als die Thio-Homologen zu dem entsprechenden organischen Diselenid oxidierbar, so daß Na_2Te_2 hier als Oxidationsmittel wirken kann. Die im Verlauf dieser Reaktionen gemachten Beobachtungen ließen aber darauf schließen, daß das Ditellurid auch an diesem Reaktionssystem nicht teilgenommen hat. Es konnten aber aus diesen Experimenten keine Verbindungen isoliert werden.

[†] Das Carbokation könnte ebenfalls mit MeOH zu Benzylmethylether unter Protonenabspaltung reagieren. Erfahrungsgemäß beeinflusst aber ein saures Reaktionsmedium nachteilig die Clusteraufbaureaktionen. Andererseits sind alle hier vorliegenden Ausbeuten für eine gezielte Cubanclustersynthese sehr gering.

4.4 Bilanz der Dichalcogenidrouten

Die erfolgreichste Synthesevariante zur Ausbeutenoptimierung der Disulfidroute ergab sich aus dem Einsatz von Lithium- anstatt von Natriumsalzen. Es stellte sich heraus, daß der Erfolg der Disulfidroute sehr stark von der Verwendung unterschiedlicher Alkalimetallsalze abhängt. Die Ausbeuten der im Rahmen dieser Untersuchung gemachten Experimente lagen zwischen 0 % und 84 % (vgl. 4.1.4). Eine solche Abhängigkeit der Ausbeute vom Alkali- metall wurde bislang nicht in der Literatur der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie be- schrieben. So sind die Cubancluster sowohl mit Lithium- als auch mit Natriumsalzen immer in sehr guten Ausbeuten zugänglich.^[229] Die alternative Fe₆-Clusterroute gemäß **Gleichung 4–3** erfordert zwar den Einsatz von Lithiumsalzen,^[293, 294] aber durch Konkurrenzreaktionen zum Cubancluster beschränkt sich die Bildung des Fe₆-Clusters hier auf einen sehr engen Be- reich von Reaktionsbedingungen. Aufgrund der bereits in Abschnitt 4.1.2 festgestellten Ana- logien zwischen der Disulfidroute und gängigen Synthesewegen von Cubanclustern war eher zu erwarten, daß die Ausbeute der Disulfidroute nicht von der Verwendung unterschiedlicher Alkalimetallsalze abhängig ist.

Der erste Schritt der Disulfidroute besteht aus der Umsetzung von Thiolat mit FeCl₃ mit einem Stoffmengenverhältnis von 3/1 in Methanol. Diese Umsetzung führt zu einem hetero- genen grün-schwarzen Reaktionsgemisch. Die Schwerlöslichkeit der festen Phase läßt auf einen polymeren Aufbau schließen, wobei es sich um flächenverknüpfte [Fe(SR)₆]-Oktaeder oder um eckenverknüpfte [Fe(SR)₆]-Oktaeder mit einer ReO₃-Struktur handeln könnte. Letztere Möglichkeit ist aber auszuschließen, da in einer solchen Struktur linear koordinierte Schwefelatome vorliegen würden. Außerdem sind eckenverknüpfte [Fe(SR)₄]-Tetraeder mit einer SO₃-Struktur und kantenverknüpfte [Fe(SR)₄]-Tetraeder mit einer Zusammensetzung [Fe_n(SR)_{(2n)]^{n⊖} denkbar. Während die letztere Möglichkeit dem in der Eisen-Chalcogenid- Chalcogenolat-Chemie fast ausschließlich auftretenden Struktur-Motiv entspricht, würden die erstgenannten Strukturen in ihrer Zusammensetzung mit dem verwendeten Stoffmengenver- hältnis der Disulfidroute am besten übereinstimmen. Ein kationisches Eisen-Chalcogenolat- Polymer ist aber nicht existent. Reduktion des [Fe_n(SR)_{(2n)]^{n⊖}-Polymers mit n Äquivalenten Thiolat würde zu einem dianionischen Polymer führen, das eingesetzte Fe^{3⊕} wäre dann quan- titativ zu Fe^{2⊕} reduziert. Eine quantitative Reduktion des eingesetzten Eisens steht aber im Gegensatz zu bereits gemachten Erkenntnissen des Arbeitskreises.^[292] Die Verwendung von Arenthiolat bei der Disulfidroute führte zu einem Cubancluster. Durch die Synthese des ada- mantanartig aufgebauten, Fe^{2⊕}-haltigen Komplexes [Fe₄(SPh)₁₀]^{2⊖} durch Umsetzung von FeCl₃ mit 3½ Äquivalenten NaSPh in Methanol^[226] wird deutlich, daß der Einsatz von Aren- thiolat bei der Disulfidroute ebenfalls zu einem solchen Zwischenprodukt führen muß. Deshalb führt die Oxidation mittels Disulfid zu einem Cubancluster, der im Vergleich zum}}

Fe₆-Cluster auch niedriger oxidiertes Eisen aufweist. Bei Alkanthiolaten und Toluol- α -thiolat liegt das eingesetzte Eisen nicht reduziert vor, so daß sich der Fe₆-Cluster bildet. Demnach liegt durch die Verschiedenartigkeit der Thiolate ein unterschiedlicher Reduktionsgrad des eingesetzten Eisens vor. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals der Cubancluster **Va** bei der Verwendung von Ethanthiolat als direktes Konkurrenzprodukt zum Fe₆-Cluster isoliert werden konnte, sollte bei der Verwendung von Ethanthiolat ein zumindest teil-reduziertes Intermediat vorliegen. Bei der Verwendung von Toluol- α -thiolat konnte weder ein Cubancluster isoliert werden noch ließen die gemachten Beobachtungen auf die Bildung eines solchen schließen. Zusätzlich waren lösliche Komponenten im ersten Schritt der Disulfidroute zu beobachten. Neben dem bereits diskutierten adamantanartig aufgebauten Eisen-Chalcogenolat-Komplex sind auch andere lösliche Verbindungen wie z.B. dem rubredoxinartig aufgebauten [Fe(SR)₄]^{2⊖}-Komplex denkbar. Es wird deutlich, daß bereits dieses Stadium der Disulfidroute so vielschichtig ist, daß eine eindeutige Beschreibung der Vorgänge nach dem jetzigen Kenntnisstand nicht möglich ist.

Durch die Bildung der Polymere hatte das heterogene Reaktionsgemisch ein haftendes Erscheinungsbild. Im Falle des Kalium- oder Natriumthiolats konnte dieses so steif werden, daß sich gegebenenfalls der Rührkern nicht mehr frei drehen konnte. Ansätze mit Lithiumthiolat konnten im Vergleich dazu immer weitaus besser gerührt werden. Im zweiten Schritt der Disulfidroute wird festes Disulfid in dieses Reaktionssystem eingebracht. Nach der Zugabe verlor das heterogene Reaktionsgemisch innerhalb weniger Minuten sein steifes Erscheinungsbild, was dem Aufbrechen des zuvor gebildeten Polymers entspricht. Als Intermediate kommen dann Eisen-Polysulfid-Komplexe, deren Existenz durch die Verbindung [Fe₂S₂(S₅)₂]^{2⊖} bereits nachgewiesen werden konnte,^[161, 163] in Frage. Durch die Reaktion des Disulfids mit Thiolat zum organischen Disulfid R-SS-R oder mit Fe^{2⊖}, welches seinerseits zuvor durch Thiolat reduziert wurde, resultieren Sulfidanionen, die für die Bildung des Clusters notwendig sind. Wie in Abschnitt 4.1.2 bereits diskutiert wurde, handelt es sich bei der Disulfidroute um ein Reaktionssystem, welches sich prinzipiell nur wenig von den gängigen Systemen unterscheidet (vgl. **Gleichung 4-5** und **4-7**). Als Besonderheit wurde in diesem Abschnitt der Einsatz von Disulfid anstatt von elementarem Schwefel herausgestellt. Ein Hauptunterschied dieser beiden Oxidationsmittel ist eine erheblich bessere Löslichkeit des Na₂S₂, bzw. Li₂S₂ in Methanol als S₈. Dies hat zur Folge, daß eine wesentlich schnellere Reaktion des gelösten Disulfids mit dem Primärprodukt stattfinden kann. Im Vergleich dazu kann der als Suspension in einem heterogenen Reaktionsgemisch vorliegende elementare Schwefel nur sehr langsam reagieren. Zudem unterliegen die Disulfide auch Disproportionierungsreaktionen, wodurch höheren Polysulfide entstehen. Diese könnten die bereits beschriebenen Eisen-Polysulfid-Komplexe ausbilden.



Die verwendeten Alkalimetallkationen unterscheiden sich in ihrer abnehmenden polarisierenden Wirkung und in der abnehmende Härte gemäß dem *HSAB*-Konzept in der Reihenfolge Lithium > Natrium > Kalium. Letzterer Unterschied manifestiert sich auch in der Ligandierung der Alkalimetallkationen in $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ und **Ic** (vgl. 4.2.2.4). Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß auch im Verlauf der Disulfidroute die Alkalimetallkationen unterschiedlich koordiniert sind. Die harten Lithiumkationen bilden im Reaktionssystem eine reine Methanol-Solvat-Hülle aus, und als solche konnten diese in der Röntgenstrukturanalyse von **Ic** auch nachgewiesen werden. Bei den weicheren Natriumkationen ist zu erwarten, daß zusätzlich Wechselwirkungen mit den Schwefelatomen vorliegen. Diese sollten bei den noch weicheren Kaliumkationen noch stärker ausgeprägt sein. So zeigte das Primärprodukt des ersten Schrittes in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkalimetallthiolat unterschiedliche Steifheiten. Es konnte aber nicht geklärt werden, ob dies ausschließlich auf die eingangs beschriebenen Unterschiede zurückzuführen ist. Für das Gelingen der Disulfidroute ist aber nicht nur dieses Primärprodukt verantwortlich, wie die Durchführungen der Disulfidroute mit 3 LiSBz / FeCl₃ / Na₂S₂ zeigten. Diese Ansätze wiesen wesentlich geringere Ausbeuten auf als die Lithiumdisulfidroute, obwohl in beiden Fällen das Primärprodukt gleich sein sollte. Dabei könnten die solvatisierten Lithiumkationen einen separierenden Effekt für höherkernige Eisen-Sulfid-Thiolat-Intermediate besitzen und so eine bessere Löslichkeit dieser Zwischenstufen erreichen. Die zu erwartenden Wechselwirkungen der schwereren Alkalimetallkationen mit den Schwefelatomen würde dann zu einer schlechteren Löslichkeit führen. Dieser Effekt könnte ein Grund für die beschriebene Ausbeutensteigerung sein, zumal das durch Natriumkationen verknüpfte Dimer $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2)_2]^{6\ominus}$ ebenfalls als schlecht löslich beschrieben wurde.^[319]

Die Ausbeute der Dichalcogenidroute hängt aber auch von dem Chalcogen selbst ab. Die sehr guten Ausbeuten der Natriumdiselenidroute stehen im Gegensatz zu den schlechten Ausbeuten der Natriumdisulfidroute. Eigentlich sollten die Natriumkationen ebenfalls in Wechselwirkung mit den Selenatomen stehen, was ebenfalls zu schwerlöslichen Intermediaten führen sollte. Gemäß den bisher gemachten Überlegungen sind dann ebenfalls schlechte Ausbeuten zu erwarten. Außerdem handelt es sich bei Diselenid um ein schlechteres Oxidationsmittel als Disulfid.^[†, 324] Die oxidierende Wirkung von Ditellurid ist so gering, daß keine Reaktion zu beobachten war (vgl. 4.3). Wenn aber einzig die unterschiedlichen Reduktionspotentiale für das Gelingen der Disulfidrouten verantwortlich sind, so sollten die Disulfidrouten wiederum keine unterschiedlichen Ausbeuten in Abhängigkeit von den

† Standard-Elektrodenpotentiale in wäßrigen basischen Lösungen bei 25°C ($a_{\text{OH}^\ominus} = 1 \text{ mol/l}$) für $\text{Q} + 2\text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{Q}^{2\ominus}$:
(Q = S: -0.447 V, Q = Se: -0.92 V und Q = Te: -1.143 V).

verwendeten Alkalimetallsalzen aufweisen, da die Kationen keinen Einfluß auf das Reduktionspotential des $S_2^{2\ominus}$ haben sollten. Zusammengenommen handelt es sich bei den Dichalcogenidrouten um ein sehr vielschichtiges Reaktionssystem. Nach dem jetzigen Kenntnisstand ist weder eine umfassende Erklärung für die erreichte Ausbeutensteigerung von 700 % möglich, noch können eindeutige Mechanismen der Dichalcogenidrouten formuliert werden.

4.5 Spektroskopische Eigenschaften der Produkte

4.5.1 Elektronenspektren

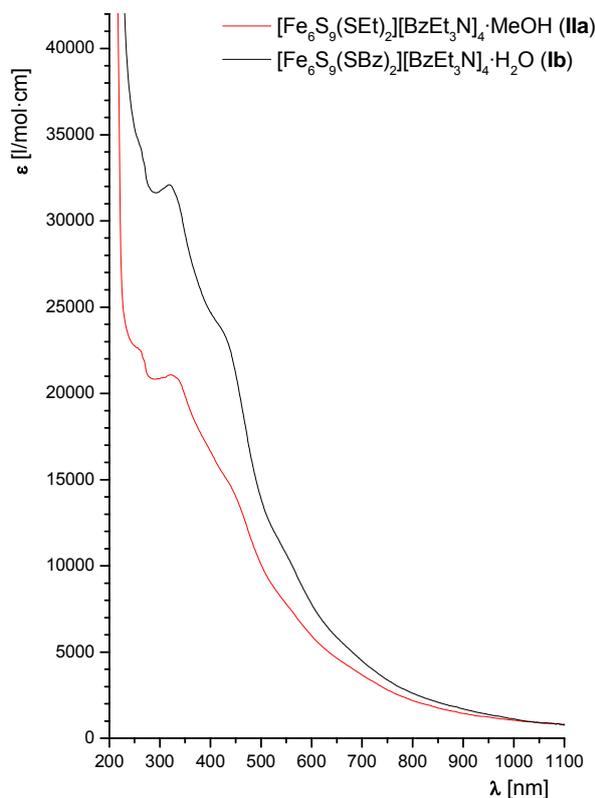


Abbildung 44: UV-Vis-Spektren in MeCN.

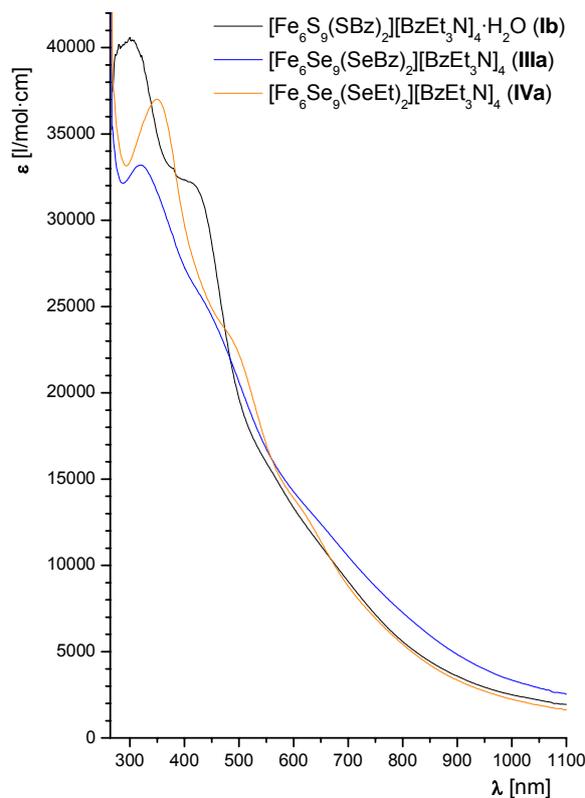


Abbildung 45: UV-Vis-Spektren in DMF.

In **Abbildung 44** und **Abbildung 45** werden die Elektronenspektren der Komplexanionen **I**, **II**, **III** und **IV** dargestellt. Die Spektren von **I** und **II** in MeCN sind im wesentlichen identisch, sie zeigen ein Absorptionsmaximum bei 320 nm sowie eine Schulter bei 260 nm und 450 nm. Der intensitätsschwächste Elektronenübergang liegt bei ca. 550 nm. In dem Spektrum von **I** ist dieser noch als Schulter zu erkennen, während in **II** diese Bande nicht eindeutig zu identifizieren ist. Bei einem Lösungsmittelwechsel zu DMF verschieben sich die Banden von **I**, das Absorptionsmaximum erscheint bei 300 nm, eine Schulter liegt bei 420 nm. Der zu erwartende intensitätsschwächste Elektronenübergang kann in diesem Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden. Ebenfalls nur zwei eindeutige Banden weist das Spektrum von **III** in DMF auf. Die entsprechenden Banden sind im Vergleich zu **I** in DMF rotverschoben, das Absorptionsmaximum liegt bei 320 nm, die Schulter bei 470 nm. Eine noch stärkere Verschiebung weist **IV** auf. Die entsprechenden Signale erscheinen bei 350 nm und 500 nm sowie eine dritte Schulter bei 620 nm. Auf Elektronenspektren der Komplexanionen **III** und **IV** in MeCN wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit in diesem Solvens abgesehen. Die Spektren in **Abbildung 44** und **Abbildung 45** zeigen sehr große Übereinstimmungen mit denen der Literatur.^[319]

4.5.2 IR-Spektren

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$ (**Ia**)

407 w, 418 w, 467 w, 480 w, 511 w, 532 w, 555 w, 586 w, 619 w, 669 w, 702 m, 779 m, 818 w, 997 vs, 1022 m, 1053 m, 1065 m, 1115 m, 1169 vs, 1180 m, 1223 m, 1261 m, 1296 m, 1340 m, 1363 m, 1387 s, 1405 m, 1419 m, 1430 m, 1437 s, 1448 s, 1457 m, 1465 m, 1475 s, 1623 m, 2938 vw, 2969 w.

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Ib**)

420 m, 447 w, 462 w, 539 w, 555 w, 605 vw, 617 vw, 702 vs, 752 s, 771 w, 791 w, 802 w, 903 w, 918 w, 976 w, 1007 m, 1030 m, 1049 w, 1065 w, 1080 w, 1099 w, 1153 m, 1180 w, 1211 w, 1257 w, 1296 w, 1334 m, 1365 m, 1392 m, 1404 m, 1450 vs, 1473 m, 1492 w, 1550 vw, 1581 w, 1597 w, 1624 w, 1658 w, 2854 w, 2927 m, 2966 m, 3001 w, 3051 w, 3456 w.

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{PPh}_4]_3[\text{Li}(\text{MeOH})_4]$ (**Ic**)

420 m, 444 m, 474 w, 528 vs, 559 vw, 613 w, 687 m, 721 s, 756 w, 802 vw, 852 vw, 926 vw, 995 m, 1026 m, 1068 sh, 1107 s, 1161 w, 1188 w, 1219 vw, 1261 w, 1315 w, 1338 w, 1435 m, 1481 w, 1512 vw, 1527 vw, 1547 vw, 1585 w, 1628 w, 1639 w, 1658 w, 1689 vw, 2831 w, 2916 w, 2939 w, 3047 w, 3074 w, 3240 w.

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$

469 w, 480 w, 503 w, 526 w, 536 w, 548 w, 592 w, 602 w, 625 w, 636 w, 642 w, 658 w, 669 w, 783 m, 903 w, 956 m, 999 vs, 1053 m, 1078 m, 1115 m, 1171 vs, 1180 m, 1261 w, 1302 w, 1340 m, 1363 m, 1388 s, 1419 m, 1436 s, 1448 s, 1456 s, 1477 vs, 1635 m, 2939 vw, 2972 w, 3415 w.

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$ (**IIa**)

461 w, 494 vw, 538 vw, 604 w, 619 w, 704 s, 750 s, 800 vs, 866 m, 903 w, 941 w, 1020 s, 1093 s, 1151 m, 1182 m, 1211 m, 1261 m, 1331 w, 1363 w, 1373 w, 1390 m, 1406 w, 1419 w, 1448 m, 1471 m, 1496 vw, 2908 vw, 2964 w, 2999 vw, 547 vw, 686 m, 661 m, 1081 s, 1380 w, 1490 vw, 1455 m, 2915 vw.

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{PPh}_4]_4$

413 w, 472 m, 526 vs, 557 vw, 569 vw, 580 vw, 592 vw, 606 vw, 615 vw, 629 vw, 642 vw, 688 m, 721 s, 752 m, 800 m, 864 vw, 876 vw, 995 m, 1024 m, 1049 m, 1107 s, 1161 w, 1186 w, 1259 m, 1313 w, 1338 w, 1363 w, 1435 m, 1457 w, 1465 w, 1481 m, 1558 w, 1581 w, 1616 w, 1653 w, 1684 w, 2848 w, 2918 w, 2960 w, 3047 w, 3404 w, 3735 w, 3745 w.

$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4][\text{PPh}_4]_2$ (**VIIa**)

420 m, 455 w, 524 vs, 582 w, 617 w, 686 s, 721 s, 752 m, 817 vw, 844 vw, 929 w, 995 m, 1025 w, 1106 s, 1149 m, 1184 w, 1311 w, 1338 w, 1353 m, 1384 w, 1434 m, 1465 w, 1481 w, 1585 w, 1673 vw, 2842 w, 2881 w, 2908 w, 2927 w, 2946 w, 3050 w.

Die Infrarotspektren der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen **Ia**, **Ib**, **Ic**, **IIa** und **VIIa** sowie der $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ - und $[\text{PPh}_4]^\oplus$ -Salze des Komplexanions **II** sind lediglich zu deren Charakterisierung aufgeführt. Die Spektren in dem Wellenlängenbereich von 400 - 4000 cm^{-1} werden im Wesentlichen von den Schwingungen der organischen Kationen und der terminalen Liganden bestimmt. Für die Strukturermittlung der Komplexe ist diese

Methode nicht gut geeignet. So kann nicht eindeutig zwischen dem Cubancluster und dem Fe_6 -Cluster differenziert werden, einem Aspekt, der für die hier vorliegende Arbeit von Bedeutung wäre. So liegen in den Spektren von **VIIa** und dem $[\text{PPh}_4]^{\oplus}$ -Salz von **II** die intensivsten Banden bei identischen Wellenzahlen vor. Dies gilt auch für die gleichen Salze der unterschiedlichen Fe_6 -Cluster **I** und **II**. Daher ist auch nicht zu erwarten, daß die Infrarotspektren der Se_{11} -Derivate **III**, **IV** und **V** bedeutende Unterschiede zu den hier aufgeführten Spektren aufweisen, so daß von einer Charakterisierung dieser Verbindungen mit Hilfe dieser Methode abgesehen wurde.

4.5.3 Elementaranalysen

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$ (**Ia**)

	C	H	N
<i>Theorie:</i>	39.72 %	6.81 %	4.03 %
<i>Gefunden:</i>	39.46 %	6.82 %	4.00 %

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Ib**)

	C	H	N
<i>Theorie:</i>	47.83 %	6.32 %	3.38 %
<i>Gefunden:</i>	46.92 %	6.35 %	3.30 %

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{PPh}_4]_3[\text{Li}(\text{MeOH})_4]$ (**Ic**)

	C	H	N
<i>Theorie:</i>	53.43 %	4.48 %	-
<i>Gefunden:</i>	52.95 %	4.16 %	-

$[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$ (**IIa**)

	C	H	N
<i>Theorie:</i>	44.24 %	6.64 %	3.62 %
<i>Gefunden:</i>	42.72 %	6.20 %	3.18 %

Die Elementaranalysen der Komplexsalze **Ia-Ic** sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Speziell hier wird der Unterschied zwischen der Natrium- und Lithiumdisulfidroute deutlich. Produktproben der ersteren Route ergaben systematisch zu geringe Werte. Dies wurde, wie auch in 4.1.4 diskutiert, durch NaCl -Verunreinigungen verursacht. Die erste Kristallfraktion der Lithiumdisulfidroute war bereits elementaranalytisch rein. Die Elementaranalysen der Komplexsalze von **II** zeigten sich problematischer. Es wurden etwas geringere Werte gefunden als die Theorie erwarten ließ. Dies könnte durch die in 4.1.4 bereits beschriebenen Verunreinigungen durch Salze des Cubanclusters verursacht werden. Möglicherweise ist das Ethanthiolat-Derivat auch empfindlicher gegenüber Sauerstoff als das Toluol- α -thiolat-Derivat. Die Se_{11} -Derivate **III**, **IV** und **V** ergaben keine reproduzierbaren Elementaranalysen, was gewiß auf deren extremen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff zurückzuführen ist. Dies wird durch die Beobachtung ergänzt, daß sich Proben von diesen Salzen auch einer Handschuhbox zersetzen konnten.

5. Das Reaktionsverhalten des Fe₆-Clusters

Aufgrund der topologischen Verwandtschaft (vgl. 4.1.5.4 und **Abbildung 36**) der in Kapitel 4 vorgestellten Fe₆-Cluster, ist dieser ein vielversprechendes Edukt für die Synthese von Modellverbindungen für die aktiven Zentren der Nitrogenase. Der Fe₆-Cluster ist mit seiner Zusammensetzung Fe₆S₉ im Vergleich zu dem P-Cluster Fe₈S₇(S^{Cys})₂ und FeMo-Co-Faktor MoFe₇S₉ sulfidreicher. Daher bieten sich vorrangig Umsetzungen des Fe₆-Clusters mit verschiedenen Eisenverbindungen zu acht- oder höherkernigen Komplexen an. Die Eisenatome in den Clustern der Nitrogenase liegen in den Oxidationsstufen < +2.5 vor. Da im Fe₆-Cluster die durchschnittliche Oxidationsstufe der Eisenatome +2.66 beträgt, sind Eisen(0)- und Eisen(II)-Substrate besonders gut für solche Umsetzungen geeignet. Aber auch Eisen(III)-Verbindungen wurden im Zuge dieser Untersuchung eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, dabei wurden als Edukte hauptsächlich Toluol- α -thiolat-Derivate eingesetzt. Die Wahl dieser Edukte ergab sich aus der höheren Effektivität, entsprechend einer höheren Ausbeute und höheren Reinheit, der Disulfidroute mit diesem Thiolat. Alle Umsetzungen wurden in einer Handschuhbox unter Inertatmosphäre durchgeführt.

5.1 Umsetzungen bei Raumtemperatur

Umsetzungen des Komplexanions **I** wurde bei Raumtemperatur mit einem weiten Spektrum unterschiedlicher Substrate durchgeführt. Die Experimente wurde gemäß 5.1.1 durchgeführt, lediglich das Solvens und stöchiometrische Verhältnis wurde variiert. Die Lösungsmittelmenge war vom verwendeten Lösungsmittel und vom Komplexbildung des Eduktes abhängig. Beide Einflußgrößen waren, wie beschrieben (vgl. 4.1.3) für unterschiedliche Löslichkeiten des Fe₆-Clusters verantwortlich. Die Volumina wurden so abgestimmt, daß sich der Fe₆-Cluster vollständig in Lösung befand.

5.1.1 Allgemeine Durchführung der Umsetzungen bei RT

200 mg des Komplexanionsalzes wurden in 15-40 ml in einem Lösungsmittel gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Substrat-Lösung, produziert mit dem gleichen Solvens zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt und anschließend filtriert. Bei der Filtration fielen Filtrerrückstände in meist hohen Quantitäten an. Bei kleinem Filterkuchen wurde direkt das Filtrat zur Kristallisation präpariert, ansonsten wurde versucht, den Niederschlag aufzunehmen. Detaillierte Angaben über die Experimente sowie Einwaagen, verwendete Lösungsmittel und Kristallisationsmethoden werden nachfolgend aufgeführt.

Tabelle 5–1: Umsetzungen mit [Fe₆S₉(SBz)₂][Et₄N]₄ (**Ia**).

Nr.	Solvens	Einwaage / Substrat	^[A]	Aufarbeitung / Beobachtungen
(1)	MeCN	18 mg FeCl ₂	1/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein dunkles, braun-schwarzes Filtrat. Diffusion von Diethylether oder Diisopropylether in das Filtrat sowie Überschichten des Filtrats mit diesen Lösungsmitteln ergaben immer einen schwarzen, pulverigen Feststoff. Ebenfalls erfolglos waren Ansätze die in der HV eingeeengt und dann bei -28°C gelagert wurden.
(2)	MeCN	36 mg FeCl ₂	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (1).
(3)	MeOH	36 mg FeCl ₂	2/1	Filtration ergab große Mengen eines schwarzen Niederschlags und ein nahezu farbloses Filtrat. Der Rückstand konnte mit DMF extrahiert werden. Dabei erwiesen sich Anteile als unlöslich. Kristallisationsversuche erfolgten durch Überschichten und Diffusion mit Diethylether oder Diisopropylether. Diese Versuche resultierten ebenfalls in einem schwarzem Feststoff.
(4)	MeCN	31 mg FeBr ₂	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (1).
(5)	MeCN	62 mg FeBr ₂	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (1).
(6)	MeOH	62 mg FeBr ₂	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (3).
(7)	MeCN	45 mg FeI ₂	1/1	Filtration ergab große Mengen eines unlöslichen Niederschlags sowie ein braun-schwarzes Filtrat, welches allerdings verdünnter erschien als bei (1) - (6). Diffusion von Diethylether oder Diisopropylether in das Filtrat und Überschichten des Filtrats mit diesen Lösungsmitteln resultierten immer in wenig schwarzem Feststoff.
(8)	MeCN	89 mg FeI ₂	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (7).
(9)	MeCN	28 mg (19 µl) [Fe(CO) ₅]	1/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet, das Filtrat war tief schwarz. Diffusion von Diisopropylether oder Diethylether in das Filtrat ergab einen schwarzen, voluminösen Feststoff. Bei dem Diffusionsvorgang verfärbte sich die Ethervorlage orange-gelb.
(10)	MeCN	56 mg (39 µl) [Fe(CO) ₅]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (9).
(11)	MeOH	56 mg (39 µl) [Fe(CO) ₅]	2/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Das Filtrat wurde in der HV eingeeengt, filtriert und bei -28°C gelagert. Dabei bildete sich ein schwarzer, pulveriger Feststoff.
(12)	MeCN	115 mg [Fe ₂ (S ^t Bu) ₆][Me ₄ N] ₂	1/1	Filtration ergab nur sehr wenig unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat. Diffusion von Diisopropylether in die Produktlösung ergab Kristalle von XIa .

^A Resultierendes Stoffmengenverhältnis Substrat / Fe₆-Cluster

(13)	DMF	115 mg [Fe ₂ (S ^t Bu) ₆][Me ₄ N] ₂	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitung ist analog zu (12) Kristalle wurden durch die Zellparameter als XIa identifiziert.
(14)	MeCN	102 mg [HFe(CO) ₄][PPN]	1/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet, das Filtrat war tiefschwarz. Lagern des Filtrats bei -28°C ergab nur einen schwarzen Feststoff. Das LM wurde zur weiteren Aufarbeitung im HV abdestilliert und der Rückstand in DMF aufgenommen und filtriert. Diffusion von Diethylether in dieses Filtrat ergab Kristalle von Id .
(15)	MeCN	204 mg [HFe(CO) ₄][PPN]	2/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Lagern des Filtrats bei -28°C resultierte in einem schwarzen Feststoff.
(16)	DMF	102 mg [HFe(CO) ₄][PPN]	1/1	Die direkt Darstellung der zu (14) analogen DMF-Lösung resultierte ebenfalls durch Diffusion von Diisopropylether in Kristallen von Id , welche durch die Zellparameter identifiziert wurden.
(17)	MeCN	38 mg [Fe(COT) ₂]	1/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat. Diffusion von Diethylether oder Diisopropylether in das Filtrat sowie Übersichten des Filtrats mit diesen Lösungsmitteln ergaben immer einen schwarzen, pulvrigen Feststoff. Ebenfalls erfolglos waren Ansätze die in der HV eingengt und dann bei -28°C gelagert wurden.
(18)	MeCN	76 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).
(19)	MeOH	76 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Das Lösungsmittel verfärbte sich nach der Reaktionszeit gelb. Der Filterkuchen konnte mit MeCN extrahiert werden. Dabei erwiesen sich Anteile als unlöslich. Mit dem Extrakt wurde analog zu (17) verfahren.
(20)	DMF	76 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).

Tabelle 5–2: Umsetzungen mit [Fe₆S₉(SBz)₂][BzEt₃N]₄·H₂O (**Ib**).

Nr.	Solvens	Einwaage/Substrat	^[A]	Aufarbeitung / Anmerkungen
(21)	MeCN	26 mg FeBr ₂	1/1	Filtration ergab große Mengen an unlöslichem Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat, welches verdünnter erschien als bei (4). Das Filtrat wurde in der HV eingengt. Lagern der Lösung bei -28°C resultierte in wenig schwarzem Feststoff.
(22)	MeCN	52 mg FeBr ₂	2/1	Beobachtungen waren analog zu (21). Diffusion von Diisopropylether das Filtrat ergab nach 4 Wochen wenige Kristalle von Xb .
(23)	MeOH	52 mg FeBr ₂	2/1	Filtration ergab große Mengen eines schwarzen Niederschlags und ein nahezu farbloses Filtrat. Der Rückstand konnte mit MeCN extrahiert werden. Dabei erwiesen sich Anteile als unlöslich. Lagern bei -28°C resultierte in wenig schwarzem Feststoff.

(24)	MeCN	75 mg FeI ₂	2/1	Filtration ergab große Mengen an unlöslichem Niederschlag. Das rotbraune Filtrat erschien stark verdünnt. Diffusion von Diethylether das Filtrat ergab nach 4 Wochen wenige Kristalle von XIIa .
(25)	MeCN	95 mg (65 µl) [Fe(CO) ₅]	4/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet, das Filtrat war tief schwarz. Diffusion von Diisopropylether oder Diethylether in das Filtrat ergab einen schwarzen, voluminösen Feststoff. Bei dem Diffusionsvorgang verfärbte sich die Ethervorlage orange-gelb.
(26)	MeCN	95 mg (65 µl) [Fe(CO) ₅]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (25).
(27)	MeCN	32 mg [Fe(COT) ₂]	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).
(28)	MeCN	64 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).
(29)	MeOH	64 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (19).
(30)	MeCN	96 mg [Fe ₂ (S ⁱ Bu) ₆][Me ₄ N] ₂	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (12). Es konnten dagegen keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.
(31)	DMF	96 mg [Fe ₂ (S ⁱ Bu) ₆][Me ₄ N] ₂	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (30).
(32)	MeCN	150 mg [Fe ₂ (SC ₆ H ₂ -2,4,6-(^t Bu) ₃) ₄]	1/1	Filtration ergab sehr wenig unlöslichen Niederschlag. Diffusion von Diethylether in die Produktlösung ergab einen schwarzen, voluminösen Feststoff.
(33)	DMF	150 mg [Fe ₂ (SC ₆ H ₂ -2,4,6-(^t Bu) ₃) ₄]	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (32).
(34)	MeCN	195 mg ^[a] [Fe(SBz) ₄][Et ₄ N] ₂	2/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Das Filtrat wurde in der HV eingengt und filtriert. Lagern dieser Lösung bei -28°C ergaben einen haftenden, schwarzen Feststoff.
(35)	MeCN	150 mg [Mo(CO) ₃ (MeCN) ₃]	4/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Diffusion von Diethylether in das Filtrat ergab einen schwarzen Feststoff.
(36)	MeCN	190 mg [W(CO) ₃ (MeCN) ₃]	4/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (35).
(37)	MeCN	330 mg [FeI ₃ PPh ₃][BzEt ₃ N]	3/1	Filtration ergab sehr große Mengen an schwarzem Niederschlag, das Lösungsmittel war farblos. Der Filtrerrückstand war in MeOH, MeCN und DMF unlöslich. Der Ansatz wurde verworfen.
(38)	MeCN	110 mg [FeI ₃ PPh ₃][BzEt ₃ N]	1/1	Das Resultat war analog zu (37).
(39)	MeCN	220 mg [FeI ₃ PPh ₃][BzEt ₃ N]	2/1	Die [FeI ₃ PPh ₃][BzEt ₃ N]-Lösung wurde vorgelegt, dazu wurde die Fe ₆ -Cluster-Lösung getropft. Das Resultat war analog zu (37).
(40)	MeCN	150 mg [Lu(CF ₃ SO ₃) ₃]	2/1	Das Resultat war analog zu (37).

^a [Fe(Bz)₄][Et₄N]₂ wurde in situ aus 110 mg [FeCl₄][Et₄N]₂ und 125 mg LiSBz in MeCN hergestellt. Die resultierende rot-braune Lösung wurde direkt eingesetzt.

Tabelle 5–3: Umsetzungen mit [Fe₆S₉(SBz)₂][PPh₄]₃[Li(MeOH)₄] (**Ic**).

Nr.	Solvens	Einwaage/Substrat	^[A]	Anmerkungen / Aufarbeitung
(41)	MeCN	16 mg FeCl ₃	1/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat. Das Filtrat wurde in der HV eingengt und bei -28°C gelagert. Es konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.
(42)	MeCN	32 mg FeCl ₃	2/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat. Diffusion von Diethylether in die Produktlösung ergab nach 2 Wochen Kristalle von IXa .
(43)	DMF	16 mg FeCl ₃	1/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat, welches etwas konzentrierter erschien als in (42). Diffusion von Diethylether in die Produktlösung ergab nach 3-4 Wochen Kristalle, welche über die Zellparameter als IXa identifiziert wurden.
(44)	MeOH	32 mg FeCl ₃	2/1	Lösungsmittel war farblos mit sehr großen Mengen an unlöslichem schwarzem Niederschlag. Der Ansatz wurde verworfen.
(45)	MeCN	21 mg FeBr ₂	1/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein schwarz braunes Filtrat. Das Filtrat wurde in der HV eingengt und bei -28°C gelagert. Es konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.
(46)	MeCN	43 mg FeBr ₂	2/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat. Diffusion von Diethylether in die Produktlösung ergab nach ca. 1 Woche Kristalle, welche über die Zellparameter als Xa identifiziert wurden.
(47)	MeCN	43 mg FeBr ₂	2/1	Die FeBr ₂ -Lösung wurde vorgelegt, dazu wurde eine Fe ₆ -Cluster-Lösung getropft. Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag, und ein braun-schwarzes Filtrat, welches ähnlich zu (46) erschien. Diffusion von Diethylether das Filtrat ergab nach 1-2 Woche Kristalle von Xa .
(48)	MeOH	43 mg FeBr ₂	2/1	Lösungsmittel war nahezu farblos mit sehr großen Mengen an schwarzem Niederschlag. Dieser wurde mit DMF extrahiert. Überschichten des DMF-Extraktes mit Diisopropylether sowie Diffusion von Diethylether in das DMF-Extrakt resultierte in wenig schwarzem Feststoff
(49)	MeCN	61 mg FeI ₂	2/1	Aufarbeitung und Beobachtungen waren analog zu (48).
(50)	MeOH	61 mg FeI ₂	2/1	Aufarbeitung und Beobachtungen waren analog zu (48).
(51)	MeCN	75 mg [Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₂]	2/1	Filtration ergab wenig unlöslichen Niederschlag. Diffusion von Diethylether das Filtrat ergab nach 5-6 Wochen Kristalle, welche durch die Zellparameter als VIIIb identifiziert wurden.
(52)	MeCN	26 mg [Fe(COT) ₂]	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).
(53)	DMF	26 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).

(54)	MeCN	52 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).
(55)	DMF	52 mg [Fe(COT) ₂]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (17).
(56)	MeCN	77 mg (53 µl) [Fe(CO) ₅]	4/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (9).
(57)	MeCN	39 mg (27 µl) [Fe(CO) ₅]	2/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (9).
(58)	MeCN	125 mg [Fe ₂ (SC ₆ H ₂ -2,4,6-(^t Bu) ₃) ₄]	1/1	Filtration ergab wenig unlöslichen Niederschlag und ein dunkles schwarz-braunes Filtrat. Diffusion von Diisopropylether in die Produktlösung ergab schwarzen, pulvrigen Feststoff.
(59)	DMF	125 mg [Fe ₂ (SC ₆ H ₂ -2,4,6-(^t Bu) ₃) ₄]	1/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (58).
(60)	MeCN	37 mg Ferrocen	2/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Diffusion von Diisopropylether resultierte in einem schwarzen Rückstand und in einer orange-gelben überstehenden Lösung.
(61)	MeCN	70 mg ^[b] Fe(PF ₆) ₂	2/1	Filtration ergab sehr große Mengen an schwarzem Niederschlag, das Lösungsmittel war farblos. Der Filtrerrückstand war in MeOH, MeCN und DMF unlöslich. Der Ansatz wurde verworfen.
(62)	MeCN	38 mg MoCl ₄ 2THF	1/1	Filtration ergab viel unlöslichen Niederschlag und ein braun-schwarzes Filtrat. Diffusion von Diethylether ergab einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in DMF aufgenommen wurde. Diffusion von Diethylether in die DMF Lösung ergab ebenfalls nur den dunkelbraunen Feststoff.
(63)	DMF	38 mg MoCl ₄ 2THF	1/1	Die direkt Darstellung der zu (62) analogen DMF-Lösung resultierte in viel unlöslichem Niederschlag und einem braun-schwarzen Filtrat. Auch hier konnten durch Diffusion von Diisopropylether keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.
(64)	MeCN	69 mg TlPF ₆	2/1	Filtration ergab eine schwach rot-braun gefärbte Lösung und große Mengen eines Niederschlags, welcher mit DMF extrahiert werden konnte. Diffusion von Diethylether in das DMF-Extrakt ergab wenig schwarzen Feststoff.
(65)	MeCN	27 mg ZnCl ₂	2/1	Filtration ergab sehr große Mengen an schwarzem Niederschlag, das Lösungsmittel war farblos. Der Filtrerrückstand war in MeOH, MeCN und DMF unlöslich. Der Ansatz wurde verworfen.
(66)	MeCN	120 mg [Mo(CO) ₃ (MeCN) ₃]	4/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Diffusion von Diisopropylether in das Filtrat ergab einen schwarzen, pulvrigen Feststoff.
(67)	MeCN	155 mg [W(CO) ₃ (MeCN) ₃]	4/1	Beobachtungen und Aufarbeitungen waren analog zu (66).
(68)	MeCN	30 mg KPF ₆	1.5/1	Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet. Es konnten keine Kristalle durch Diffusion von Diethylether und Überschichten des Filtrats mit Diisopropylether erhalten werden.

^b Fe(PF₆)₂ wurde in situ aus 25 mg FeCl₂ und 140 mg TlPF₆ in 5 ml MeCN hergestellt. Das entstandene TlCl wurde abfiltriert und das Filtrat wurde direkt eingesetzt.

Die im allgemeinen immer anfallenden schwerlöslichen Niederschläge sollten durch Überschichtungsexperimente direkt kristallisiert werden. Dazu wurde eine DMF- oder DMSO-Lösung der Fe₆-Cluster mit einer Methanol- oder Acetonitril-Lösung der Substrate FeBr₂, FeI₂ und [FeI₃PPh₃][BzEt₃N] überschichtet. Der Fe₆-Cluster wurde in diesen Lösungsmitteln vorgelegt, damit eine bessere Phasengrenze erreicht werden konnte. Der Umsatz des Fe₆-Clusters sollte dann langsam bei gleichzeitiger Kristallisation an der Phasengrenze erfolgen. In der Praxis scheiterten diese Versuche aber gänzlich, da eine sehr schnelle Reaktion an der Phasengrenze erfolgte und auch hier nur schwerlösliche Pulver resultierten.

5.2 Umsetzungen in Ampullen

Zusätzlich zu den unter 5.1 beschriebenen Umsetzungen bei Raumtemperatur wurde der Fe₆-Cluster auch unter solvothermalen Bedingungen umgesetzt. Dazu wurden die Einwaagen des Fe₆-Clusters und des Substrats sowie 3-5 ml Acetonitril in einer Ampulle vorgelegt. Die Ampulle wurde mit N₂(liq.) gekühlt, im HV evakuiert und abgeschmolzen. Schließlich wurde die Ampulle in einem Ofen für 12 h bei 75°C getempert.

Nr.	Einwaagen		[A]
(69)	46 mg FeCl ₂	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(70)	78 mg FeBr ₂	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(71)	89 mg FeI ₂	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(72)	135 mg [Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₂]	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(73)	145 mg [Fe ₂ (S ^t Bu) ₆][Me ₄ N] ₂	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(74)	320 mg [FeI ₃ PPh ₃][BzEt ₃ N]	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(75)	155 mg [Fe ₄ (<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ S) ₁₀][BzMe ₃ N] ₂	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	½/1
(76)	35 mg 25 µl [Fe(CO) ₅]	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	1/1
(77)	71 mg 50 µl [Fe(CO) ₅]	250 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][Et ₄ N] ₄ (Ia)	2/1
(78)	35 mg 25 µl [Fe(CO) ₅]	300 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][BzEt ₃ N] ₄ (Ib)	1/1
(79)	71 mg 50 µl [Fe(CO) ₅]	300 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][BzEt ₃ N] ₄ (Ib)	2/1
(80)	35 mg 25 µl [Fe(CO) ₅]	370 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][PPh ₄] ₃ [Li(MeOH) ₄] (Ic)	1/1
(81)	71 mg 50 µl [Fe(CO) ₅]	370 mg [Fe ₆ S ₉ (SBz) ₂][PPh ₄] ₃ [Li(MeOH) ₄] (Ic)	2/1

Allen Experimenten war die Beobachtung gemein, daß sich quantitativ unlöslicher Rückstand mit einem überstehenden farblosen Lösungsmittel bildete. Lediglich aus Experiment (75) konnte direkt der Cubancluster [Fe₄(*p*-Me-C₆H₄S)₁₀]^{2⊖} röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Umsetzungen (76), (78), (80) ergaben ebenfalls sehr großen Mengen unlöslichen Rückstandes sowie eine braun-schwarze überstehende Lösung, welche allerdings sehr stark verdünnt erschien. Durch Diffusion von Diethylether in diese Lösungen konnte aus dem Filtrat der Umsetzung (80) der Cubancluster [Fe₄S₄(SBz)₄][PPh₄]₂ (**VIIIb**) isoliert werden. Die Experimente (76) - (81) wurde mit den angegebenen Einwaagen in 3-5 ml Methanol bei 90 °C wiederholt. Dabei resultierte im Gegensatz zu (76) - (81) ein klares rubin-

rotes Filtrat. Es konnten allerdings keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

Die Experimente bei hohen Temperaturen sind ungeeignet für die Umsetzung des Fe₆-Clusters, da das Edukt vollständig zerstört wird. In diesem Zusammenhang ergänzt die folgende Beobachtung diesen Eindruck. Bei dem Versuch eine größere Menge des Fe₆-Clusters aus heißem Acetonitril umzukristallisieren wurden diese Charge ebenfalls zerstört. Dazu wurden 2 g des Fe₆-Clusters in 80 ml des Lösungsmittels suspendiert und für ca. 15 Minuten unter Rückflußbedingungen gekocht. Filtration des heißen Lösungsmittels ergab ein nahezu farbloses Filtrat. Aus dem unter diesen Bedingungen erzeugten Rückstand konnten mit heißem Acetonitril, DMF, DMSO und Pyridin keine Anteile mehr in Lösung gebracht werden. Die Bildung des Cubanclusters in Experiment (75) und (80) aber auch im Verlauf der Ditelluridroute (vgl. 4.3.1) scheint unter den hier eingestellten Temperaturen möglich, da die Zersetzungstemperaturen der Cubancluster zu über 160°C bestimmt wurden.^[167] Aufgrund der Wärmelabilität des Fe₆-Clusters wurde von weiteren Experimenten unter solvothermalen Bedingungen abgesehen.

5.3 Umsetzungen „in situ“

Zur Umgehung der immer wieder anfallenden schwerlöslichen Niederschläge wurden Umsetzungen „in situ“ durchgeführt. Bei diesen Umsetzungen wurde anstatt der isolierten Salze mit organischem Kation eine Mutterlösung des Fe₆-Clusters eingesetzt. Diese liegt im Verlauf der Disulfidroute nach der ersten Filtration vor. In diesem Stadium liegt das Tetralithium-Salz des Fe₆-Clusters in Methanol vor. Anstatt der normalerweise erfolgenden Umsalzung mit organischem Fällungskation wurden Substrate zur Reaktion zugegeben. Die Berechnung der Substrateinwaagen erfolgte auf Grundlage einer volumetrischen Bestimmung der Mutterlösung bei gleichzeitiger Annahme einer 75-prozentigen Ausbeute. Dazu wurde das Gesamtvolumen einer Disulfidroute nach der ersten Filtration auf 200 ml aufgefüllt, woraus schließlich eine Konzentration von $1.875 \cdot 10^{-5}$ mmol/ml folgte.

5.3.1 Allgemeine Durchführung der Umsetzungen „in situ“

10 ml, entsprechend 0.1875 mmol Fe₆-Cluster, der Mutterlösung wurde mit 10 ml Methanol verdünnt und zu einer Lösung von 0.375 mmol eines Substrats, gelöst in 5 ml Methanol, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei RT gerührt, erneut filtriert und schließlich mit 1.25 mmol Fällungskation (210 mg [Et₄N]Cl; 280 mg [BzEt₃N]Cl; 520 mg [PPh₄]Br, gelöst in möglichst wenig Methanol, versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß für 24 h ruhig stehengelassen.

Diese Durchführung mit 80 mg FeBr₂ ergab nach der Filtration ein sehr dunkles, braunschwarzes Filtrat sowie, in Relation zu den Umsetzungen bei RT, sehr wenig unlöslichen Filterrückstand. Diese vielversprechende Synthesevariante ergab nach der Zugabe des

organischen Kations sehr rasche Fällung eines Niederschlags, welcher in Abhängigkeit des Kations in unterschiedlichem Habitus auftrat. Während die Ammonium-Salze als Pulver fielen, bildete sich das Phosphonium-Salz als polykristallines, nadelförmiges Material mit dendritischem Kristallwachstum, welche nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Durchführung ohne 1:1-Verdünnung der Mutterlösung sowie die Zugabe des Kations als Feststoff wurde ebenso angewandt wie eine stark verdünnte Variante, in welcher 80 mg FeBr₂ in 15 ml Methanol vorgelegt wurden und die Zugabe des Kations als Lösung in weiteren 15 ml Methanol erfolgte. Alternativ wurden 10 ml der Mutterlösung im HV auf 2-3 ml eingengt und das Experiment in Acetonitril durchgeführt. Keines dieser Varianten ergab ein einheitliches Produktbild, das einzige Produkt, welches diffraktometrisch über die Zellparameter charakterisiert werden konnten, waren einzelne Kristalle des Cubanclusters **VIIIa**, welche in einer Feststoffmatrix eingebettet waren. Aus einer analogen Umsetzungsreihe mit jeweils 61 mg FeCl₃ konnten keine Produkte charakterisiert werden. Die Filtrate erschienen hier verdünnter als bei den Umsetzungen mit FeBr₂, der Filtrerrückstand war von höherer Quantität. Der Einsatz von 120 mg FeI₂ führte zu einer sehr stark verdünnten Lösung sowie sehr große Mengen unlöslichen Niederschlags. Das Filtrat wurde bei -28°C gelagert, dabei kristallisierten vereinzelte Kristalle von [Fe₆S₉(SBz)₂][BzEt₃N]₄ (**Id**), welche über die Zellparameter identifiziert wurden. Ein Experiment mit 330 mg [FeI₃PPh₃][BzEt₃N] wurde nach der Filtration abgebrochen, da das Filtrat farblos war. Bei der Umsetzung mit 130 mg TlPF₆ wurden Kristalle des Cubanclusters **VIIIb**, welche über die Zellparameter identifiziert wurden, isoliert. Die Kristalle waren wiederum in einer Matrix schwarzen, pulverförmigen Feststoffs eingebettet.

5.4 Strukturdiskussionen

5.4.1 Die Cubancluster (VII) – (XI)

Die Cubancluster [Fe₄S₄(SEt)₄]^{2⊖} (**VII**), [Fe₄S₄(SBz)₄]^{2⊖} (**VIII**), [Fe₄S₄Cl₄]^{2⊖} (**IX**), [Fe₄S₄Br₄]^{2⊖} (**X**) und [Fe₄S₄(S^tBu)₄]^{2⊖} (**XI**) wurden vornehmlich im Zuge der Untersuchungen der Reaktionseigenschaften der Fe₆-Cluster gegenüber Substraten, aber auch bei den Dichalcogenidrouten isoliert.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [Fe₄S₄(SEt)₄][PPh₄]₂ **VIIa** lagen in der zweiten Kristallfraktion der Lithiumdisulfidroute (vgl. 4.1.4) vor. Unter diesen Bedingungen kristallisiert **VIIa** in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Kristallhabitus entsprach dünner, fast quadratischer Plättchen.

Kristalle von [Fe₄S₄(SBz)₄][Et₄N]₂ **VIIIa** wurden im Rahmen dieser Arbeit bei den Untersuchungen der Ditelluridroute (vgl. 4.3.1) sowie bei der Umsetzung „in situ“ mit FeBr₂ isoliert. **VIIIa** kristallisiert unter diesen Bedingungen in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c in Form von rechteckigen dünnen Nadeln.

Die Kristallisation des Cubanclusters [Fe₄S₄(SBz)₄][PPh₄]₂ **VIIIb** setzte durch Diffusion von Diethylether bzw. Diisopropylether in die Filtrate der Umsetzungen Nr. (51) und Nr. (80) ein. Kristalle wurden auch direkt bei der Umsetzung „*in situ*“ mit TlPF₆ aus Methanol erhalten. **VIIIb** kristallisiert unter diesen Bedingungen in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [Fe₄S₄Cl₄][PPh₄]₂ **IXa** konnten durch Diffusion von Diethylether in die Filtrate der Umsetzungen Nr. (42) und Nr. (43) erhalten werden. Mit Hilfe dieser Methode konnten ebenfalls Kristalle von [Fe₄S₄Br₄][PPh₄]₂ **Xa** aus den Produktlösungen der Umsetzungen Nr. (46) und Nr. (47) erzeugt werden. **IXa** und **Xa** kristallisieren aus MeCN / Diethylether in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Diffusion von Diisopropylether in das das Filtrat der Umsetzung Nr. (22) ergab Kristalle der Verbindung [Fe₄S₄Br₄][BzEt₃N]₂ **Xb**, welche unter diesen Bedingungen in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert.

[Fe₄S₄(S^tBu)₄][Et₄N]₂ **XIa** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I4 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Diese Verbindung konnte bei den Umsetzungen Nr. (12) und Nr. (13) durch Diffusion von Diisopropylether in die Filtrate kristallisiert werden.

Die Kristalle von **VIIIb** bis **XIa** hatten die Form kompakter Quader mit unterschiedlichen Größen. Die Zellparameter aller Verbindungen werden in **Tabelle 5–4** aufgeführt, detaillierte Angaben zur Strukturlösung finden sich im Anhang.

Tabelle 5–4: Zellparameter der Verbindungen **VIIa–XIIa**.

Verbindung	[Fe ₄ S ₄ (SEt) ₄][PPh ₄] ₂ (VIIa)	[Fe ₄ S ₄ (SBz) ₄][Et ₄ N] ₂ (VIIIa)
Summenformel	C ₅₆ H ₆₀ P ₂ Fe ₄ S ₈	C ₄₄ H ₆₈ Fe ₄ N ₂ S ₈
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 11.023(1) Å α = 102.08(1)° b = 11.045(1) Å β = 99.10(1)° c = 23.970(1) Å γ = 90.32(1)°	a = 11.812(1) Å b = 34.286(1) Å β = 95.71(1)° c = 12.594(1) Å
Volumen der Elementarzelle	2815.5(2) Å ³	5075.2(4) Å ³
Z	2	4
Verbindung	[Fe ₄ S ₄ (SBz) ₄][PPh ₄] ₂ (VIIIb)	[Fe ₄ S ₄ Cl ₄][PPh ₄] ₂ (IXa)
Summenformel	C ₇₆ H ₆₈ Fe ₄ P ₂ S ₈	C ₄₈ H ₄₀ Cl ₄ Fe ₄ P ₂ S ₄
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P1	C2/c
Gitterkonstanten	a = 14.915(1) Å α = 102.06(1)° b = 14.929(1) Å β = 102.56(1)° c = 16.082(1) Å γ = 90.28(1)°	a = 15.821(1) Å b = 14.094(1) Å β = 106.66(1)° c = 22.969(1) Å
Volumen der Elementarzelle	3413.1(2) Å ³	4906.9(6) Å ³
Z	2	4

Fortsetzung von Tabelle 5-4.

Verbindung	[Fe ₄ S ₄ Br ₄][PPh ₄] ₂ (Xa)	[Fe ₄ S ₄ Br ₄][BzEt ₃ N] ₂ (Xb)
Summenformel	C ₄₈ H ₄₀ Br ₄ Fe ₄ P ₂ S ₄	C ₂₆ H ₄₄ Br ₄ Fe ₄ N ₂ S ₄
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 15.757(1) Å b = 14.305(1) Å c = 23.071(1) Å	a = 14.640(1) Å b = 14.774(1) Å c = 17.451(1) Å
	β = 106.20(1)°	β = 90.80(1)°
Volumen der Elementarzelle	4993.8(4) Å ³	3773.8(6) Å ³
Z	4	4
Verbindung	[Fe ₄ S ₄ (S'Bu) ₄][Et ₄ N] ₂ (XIa)	[Fe ₂ S ₂ I ₄][BzEt ₃ N] ₂ (XIIa)
Summenformel	C ₃₂ H ₇₆ Fe ₄ N ₂ S ₈	C ₂₆ H ₄₄ Fe ₂ I ₄ N ₂ S ₂
Kristallsystem	Tetragonal	Orthorhombisch
Raumgruppe	I $\bar{4}$	Pbca
Gitterkonstanten	a = 11.666(1) Å b = 11.666(1) Å c = 19.212(1) Å	a = 15.825(1) Å b = 13.995(1) Å c = 15.930(1) Å
Volumen der Elementarzelle	2614.8(3) Å ³	3528.0(3) Å ³
Z	2	4

Bei dem charakteristischsten Strukturmerkmal der Cubancluster handelt es sich um die alternierend auf den Ecken eines Würfels angeordneten Eisenatome und Sulfid-Ionen. Es resultieren ein Fe₄- und ein S₄-Tetraeder, welche sich konzentrisch durchdringen. Die Kantenlängen der Fe₄-Tetraeder betragen 2.7 - 2.8 Å und der S₄-Tetraeder 3.7 - 3.8 Å. Bei einer solchen Anordnung sollte das [Fe₄S₄]-Gerüst Symmetrie der Punktgruppe *T_d* aufweisen. In diesem Fall müssen allerdings alle Fe-Fe-, Fe-S-, und S-S-Abstände gleich lang sein und alle Fe-Fe-Fe- und S-S-S-Winkel 60° betragen. Der einzige bislang röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Cubancluster, der diese Bedingungen erfüllt, ist ein [Fe₄S₄Cl₄]^{2⊖}-Heterocuban.^[339] Normalerweise sind die [Fe₄S₄]-Gerüste im Festkörper durch Stauchung oder Streckung entlang einer S₄-Achse tetragonal verzerrt. Dadurch ergibt sich eine reale Symmetrie der Punktgruppe *D_{2d}*, welche in den meisten Fällen sowie in den hier vorliegenden Cubanclustern allerdings nur in Näherung vorliegt. Beide Verzerrungsarten lassen üblicherweise eine Differenzierbarkeit der Fe-Fe- und S-S-Abstände in jeweils eine Gruppe von 2+4 Werten und bezüglich der Fe-S-Abstände in 4+8 Werten zu.

Eine Verzerrung liegt ausnahmslos auch in jedweder der hier vorgestellten Cubancluster **VIIa**, **VIIIa**, **VIIIb**, **IXa**, **Xa**, **Xb** und **XIa** vor. So sind die Cubancluster in **VIIa**, **VIIIa**, **VIIIb** und **Xb** entlang einer im idealen Fall vorliegenden S₄-Achse gestaucht. Diese spezielle Symmetrieachse verläuft durch die Kantenmitten von Fe(1)-Fe(3) und Fe(2)-Fe(4). Dadurch ergeben sich vier kürzere (Fe(1)-S(2); Fe(2)-S(1); Fe(3)-S(4); Fe(4)-S(3)) sowie acht längere Fe-S-Abstände. Diese Durchschnittswerte betragen für **VIIa** 2.285 Å und 2.272 Å, für **VIIIa**

2.309 Å und 2.228 Å, für **VIIIb**[†] 2.285 Å und 2.272 Å und für **Xb** 2.291 Å und 2.262 Å. Der Verzerrungsgrad ist in diesen Cubanclustern somit unterschiedlich stark ausgeprägt. In **VIIa** und **VIIIb** ist die Stauchung des [Fe₄S₄]-Gerüsts nur minimal, die Differenz der Fe-S-Mittel beträgt hier nur 0.013 Å, während in **Xb** diese 0.029 Å beträgt. **VIIIa** zeigt die stärkste Stauchung. Durch die Art der Verzerrung sollten zwei längere Fe-Fe- und S-S-Abstände (Fe(1)-Fe(3), (Fe(2)-Fe(4) und S(1)-S(3), (S(2)-S(4)) sowie vier kürzere Fe-Fe- und S-S-Abstände signifikant unterscheidbar sein.

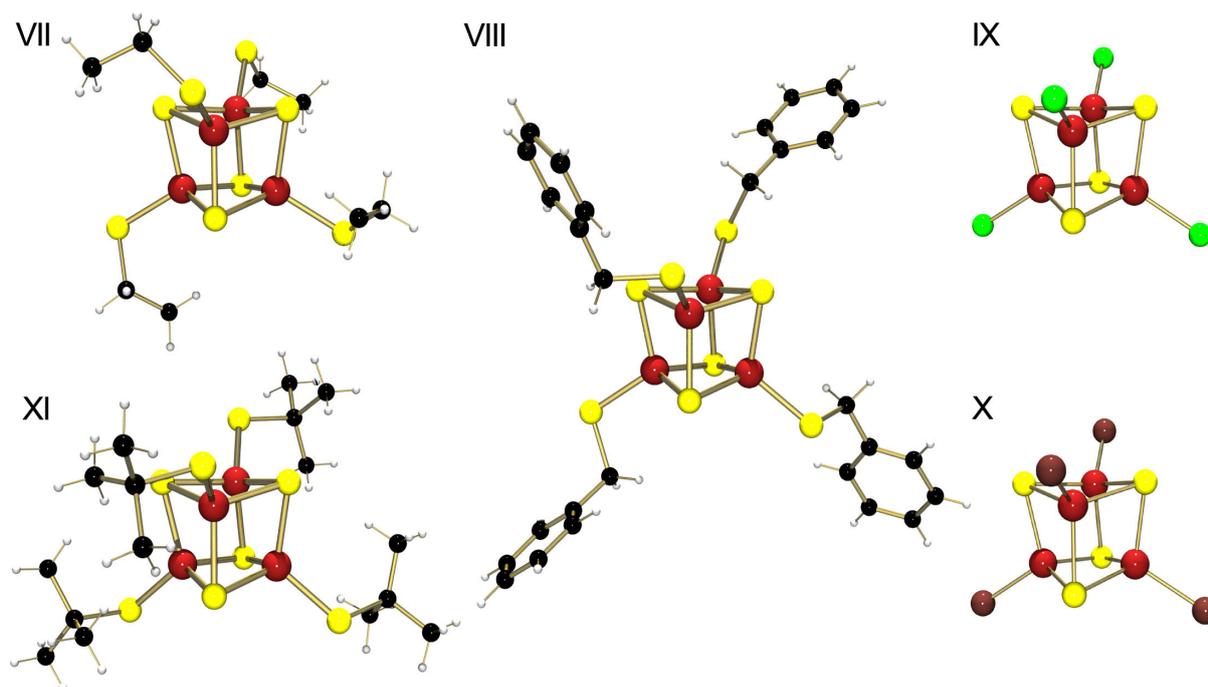


Abbildung 46: Die Cubancluster (VII) - (XI).

VII [Fe₄S₄(SEt)₄]^{2⊖}; **VIII** [Fe₄S₄(SBz)₄]^{2⊖}; **IX** [Fe₄S₄Cl₄]^{2⊖}; **X** [Fe₄S₄Br₄]^{2⊖}; **XI** [Fe₄S₄(S^tBu)₄]^{2⊖}.

Die Stauchung der Fe₄- und S₄- Tetraeder sollte ebenfalls parallel zu der S₄-Achse verlaufen. Tatsächlich trifft dies nur bei **VIIIa** mit Durchschnittswerten von 2.773 Å und 2.717 Å (Fe-Fe) und 3.642 Å und 3.581 Å (S-S) zu. Die Cubancluster in **VIIa**, **VIIIa** und **Xb** weichen diesbezüglich von dem Verzerrungsschema ab. In **VIIa** ist zusätzlich Fe(3)-Fe(4) etwas länger, so daß hier die Fe-Fe-Abstände in zwei mal drei Werten, gemittelt zu 2.765 Å und 2.725 Å, zu unterteilen sind. Der S₄-Tetraeder ist im Gegensatz zu **VIIIa** entlang einer weiteren S₄-Achse, welche orthogonal zu der ersten S₄-Achse durch die Kantenmitten von Fe(1)-Fe(2) und Fe(3)-Fe(4) verläuft, gestreckt. Es resultieren zwei kürzere (S(1)-S(2), S(3)-S(4)) und vier längere S-S-Abstände, welche sich zu 3.567 Å und 3.605 Å mitteln. Eine analoge Streckung des S₄-Tetraeders liegt ebenfalls mit Mittelwerten von 3.565 Å und 3.606 Å in **Xb** vor. Der Fe₄-Tetraeder ist hier allerdings mit Abständen zwischen 2.733 Å und 2.756

[†] Streng genommen liegt hier eine Abweichung von dem Verzerrungsschema vor. Die Fe(1)-S-Abstände sind nicht eindeutig unterscheidbar, sie betragen im Mittel 2.272 (± 0.015) Å. Dessen ungeachtet wurden für die Ermittlung der Durchschnittswerte diese Abstände dem Verzerrungsschema entsprechend eingesetzt.

Å (Mittelwert: 2.748 Å) nur wenig verzerrt. Schließlich sind in **VIIIb** keine eindeutigen Differenzierungen möglich, gemittelt über die alle sechs Abstände ergibt sich ein Wert von 2.752 Å (Fe-Fe) und 3.588 Å (S-S). In **XIa** erfolgt die Stauchung entlang einer kristallographischen S₄-Achse. Folglich liegen hier drei längere symmetrieunabhängige Fe-S-Abstände mit einem Mittelwert von 2.293 Å und zwei verkürzte symmetrieunabhängige Fe-S-Abstände (2.261 Å und 2.261 Å) vor. Der Fe₄-Tetraeder ist entsprechend der Verzerrung des [Fe₄S₄]-Gerüsts ebenfalls (2.727(1) Å, (2x) und 2.760(1) Å) parallel zur S₄-Achse gestaucht, während der S₄-Tetraeder mit S-S-Abständen von 3.599 Å - 3.608 Å nahezu unverzerrt ist. Es sei angemerkt, daß das [Fe₄S₄]-Gerüst hier nur sehr wenig von der Symmetrie der Punktgruppe D_{2d} abweicht.

IXa und **Xa** sind, im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Cubanclustern, entlang einer in idealisierter Form vorliegenden S₄-Achse leicht gestreckt. Diese Symmetrieachse verläuft orthogonal zu der kristallographischen C₂-Achse durch die Kantenmitten von Fe(1)-Fe(2A) und Fe(2)-Fe(1A). Durch die Dehnung sollten hier vier längere und acht kürzere Fe-S-Abstände sowie zwei kurze und vier längere Fe-Fe- und S-S-Abstände vorliegen. Sowohl in **IXa** (2.292(1) Å, 2.302(1) Å) als auch in **Xa** (2.290(1) Å, 2.300(1) Å) sind beide Fe(1)-S(1)- und Fe(2)-S(2)-Abstände im Vergleich zu den weiteren vier Fe-S-Abständen gedehnt. Der Mittelwert beträgt für beide Verbindungen jeweils 2.268 Å. Die Fe₄-Tetraeder beider Komplexe weisen lediglich eine verkürzte Fe(1)-Fe(1A)-Kante (**IXa**: 2.743(7) Å, **Xa**: 2.734(7) Å) auf, während die restlichen Fe-Fe-Abstände im Vergleich zu dieser Kante etwas länger sind (im Mittel: 2.765 Å für **IXa**, 2.755 Å für **Xa**:). Die Verzerrung der S₄-Tetraeder in **IXa** und **Xa** sind wiederum konform mit dem gestreckten [Fe₄S₄]-Gerüst, so daß S(1)-S(2A) und S(2)-S(1A) (**IXa**: 3.542 Å, **Xa**: 3.551 Å) etwas kürzer sind als die restlichen vier S-S-Abstände. Diese betragen für **IXa** im Durchschnitt 3.595 Å und für **Xa** 3.596 Å.

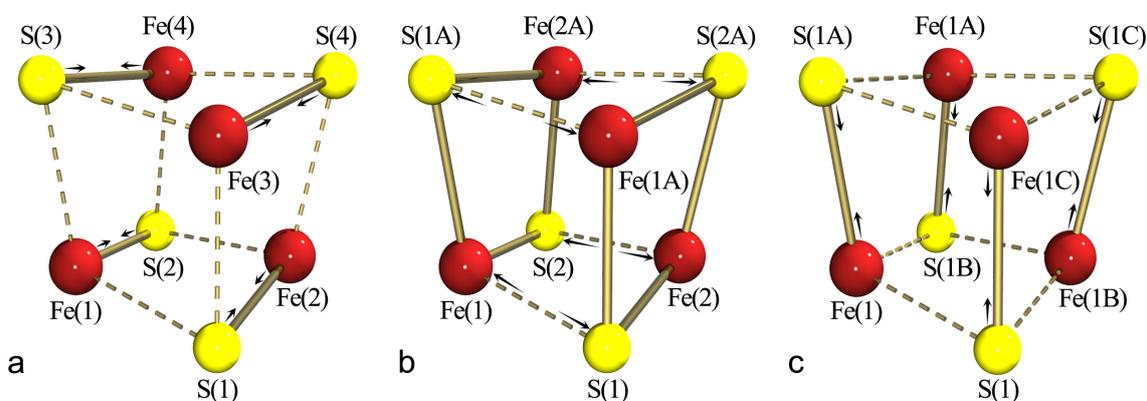


Abbildung 47: Nummerierungsschemata und Verzerrungsmuster der Cubancluster.

Das Nummerierungsschema für **a**) (**VIIa**), (**VIIIa**), (**VIIIb**) und (**Xb**); **b**) (**IXa**) und (**Xa**); **c**) (**XIa**).

Die [Fe₄S₄]-Gerüste sind in Richtung der Pfeile gestaucht bzw. gedehnt.

Die gestrichelten Fe-S-Bindungen kennzeichnen die längeren Abstände.

Die tetraedrische Koordinationssphäre der Eisenatome in **VIIa**, **VIIIa**, **VIIIb**, **IXa**, **Xa**, **Xb** und **XIa** wird durch einen terminalen Liganden vervollständigt. Dabei weichen die S-Fe-S-, bzw. Hal-Fe-S-Winkel bei allen Cubanclustern verschieden stark von 109.5° ab, der Koordinationspolyeder der Eisenatome ist somit verzerrt. Der Durchschnitt dieser Winkel ergibt bei allen Cubanclustern nahezu 109.5°. Die hier vorliegenden Fe-SR-Abstände^[340] von 2.24 Å - 2.27 Å, Fe-Cl-Abstände^[160, 161, 176] von 2.21 Å sowie Fe-Br-Abstände^[161, 177] von 2.35 Å sind charakteristisch und mit entsprechenden Werten der Literatur vergleichbar. Auf eine eingehende Diskussion der organischen Kationen wurde verzichtet, da keine strukturellen Besonderheiten vorliegen. Eine Übersicht der Abstände und -Winkel liefert **Tabelle 5-5**.

Die Cubancluster in **VIIIa**, **IXa**, **Xa**, **XIa** zeigen keine strukturellen Unterschiede zu den in der Literatur beschriebenen Verbindungen [Fe₄S₄(SBz)₄][Et₄N]₂,^[167] [Fe₄S₄Cl₄][PPh₄]₂,^[161] [Fe₄S₄Br₄][PPh₄]₂^[161] und [Fe₄S₄(S'Bu)₄][Et₄N]₂.^[341] Röntgenstrukturanalysen des dianionischen [Fe₄S₄(SEt)₄]-Heterocubans sind bislang nicht in der Literatur bekannt. Lediglich die Verbindung [Fe₄S₄(SEt)₄][Me₄N]₃ wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.^[173] Das [Fe₄S₄]-Gerüst in [Fe₄S₄Cl₄][Et₄N]₂^[160] wiederum ist entlang der bei Symmetrie der Punktgruppe D_{2d} vorhandenen S₄-Achse gestaucht und weicht somit von dem für **IXa** gefundenen Verzerrungsschema ab. Der S₄-Tetraeder in [Fe₄S₄Cl₄][Et₄N]₂ zeigt sich ebenfalls gestaucht, während der Fe₄-Tetraeder entlang dieser Symmetrieachse gedehnt ist. In der Verbindung [Fe₄S₄(S'Bu)₄][BzMe₃N]₂^[341] ist die vorliegende Stauchung des [Fe₄S₄]-Gerüsts noch ausgeprägter als in **XIa**. Dabei ist der S₄-Tetraeder im Gegensatz zu **XIa** deutlich gestaucht, während der Fe₄-Tetraeder parallel zu der S₄-Achse gestreckt ist.

Obwohl alle hier diskutierten Cubancluster sehr ähnliche Gesamtarchitekturen aufweisen, liegen in den unterschiedlichen Komplexsalzen verschiedenartige Verzerrungen der Clusteranionen vor. Dabei ist sowohl Art als auch der Grad der Verzerrung verschieden. Die Stauchungen des Komplexanions [Fe₄S₄(SBz)₄]^{2⊖} in **VIIIa** und **b** sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Diese Beobachtung trifft auch bei dem Vergleich der [Fe₄S₄]-Gerüste in **XIa** und in [Fe₄S₄(S'Bu)₄][BzMe₃N]₂^[341] zu. Die [Fe₄S₄(Hal)₄]^{2⊖}-Clusteranionen der Bis(tetraphenylphosphonium)-Salze **VIIIa** und **Xa** sind leicht gedehnt, während in [Fe₄S₄Cl₄][Et₄N]₂^[160] und in **Xb** die [Fe₄S₄]-Gerüste gestaucht sind. Analog zu den Fe₆-Clustern sind für die verschiedenartigen Verzerrungen der Cubancluster Packungseffekte verantwortlich. Dabei manifestieren sich diese in Form von tetragonalen Stauchungen oder Dehnungen, die Fe₆-Cluster weisen unterschiedliche Abweichungen der Eisenatome aus einer idealen Fe₆-Ebene auf (vgl. 4.1.5.4). Neben den Packungseffekten werden für die Verzerrungen der Cubanclustern aber auch elektronische Einflüsse diskutiert.^[342]

Tabelle 5–5: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Verbindungen VIIa - XIa.

	VIIa	VIIIa	VIIIb		VIIa	VIIIa	VIIIb		VIIa	VIIIa	VIIIb
Fe-S				S-Fe-S				Fe-S-Fe			
Fe(1)-S(1)	2.2927 (13)	2.3135 (17)	2.2781 (8)	S(1)-Fe(1)-S(2)	104.14 (4)	104.53 (6)	103.29 (3)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	73.37 (4)	72.99 (5)	74.84 (2)
Fe(1)-S(2)	2.2651 (12)	2.2196 (18)	2.2815 (8)	S(1)-Fe(1)-S(3)	103.68 (4)	103.81 (6)	104.30 (3)	Fe(1)-S(1)-Fe(3)	74.00 (4)	73.99 (5)	74.16 (2)
Fe(1)-S(3)	2.2896 (12)	2.3168 (18)	2.2719 (8)	S(1)-Fe(1)-S(5)	120.32 (5)	116.83 (7)	112.98 (3)	Fe(2)-S(1)-Fe(3)	73.31 (4)	73.27 (6)	74.58 (2)
Fe(1)-S(5)	2.2518 (12)	2.2486 (17)	2.2571 (8)	S(2)-Fe(1)-S(3)	104.86 (5)	103.93 (7)	103.62 (3)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	73.78 (4)	73.71 (5)	74.10 (2)
				S(2)-Fe(1)-S(5)	108.95 (5)	111.42 (6)	119.28 (3)	Fe(1)-S(2)-Fe(4)	73.67 (4)	74.03 (6)	74.23 (2)
Fe(2)-S(1)	2.2753 (13)	2.2388 (18)	2.2566 (7)	S(3)-Fe(1)-S(5)	113.50 (5)	114.98 (6)	111.86 (3)	Fe(2)-S(2)-Fe(4)	74.66 (4)	73.92 (5)	73.89 (2)
Fe(2)-S(2)	2.2808 (12)	2.2946 (16)	2.2916 (8)	∅	109.24	109.25	109.22	Fe(1)-S(3)-Fe(3)	73.86 (4)	73.93 (5)	74.37 (2)
Fe(2)-S(4)	2.2806 (12)	2.3102 (18)	2.2888 (8)	S(1)-Fe(2)-S(2)	104.20 (4)	104.54 (6)	103.65 (3)	Fe(1)-S(3)-Fe(4)	73.31 (4)	73.54 (6)	74.49 (2)
Fe(2)-S(6)	2.2545 (12)	2.2434 (18)	2.2535 (8)	S(1)-Fe(2)-S(4)	104.88 (4)	104.10 (7)	103.63 (3)	Fe(3)-S(3)-Fe(4)	74.88 (4)	73.69 (5)	74.07 (2)
				S(1)-Fe(2)-S(6)	116.19 (5)	116.59 (7)	110.56 (3)	Fe(2)-S(4)-Fe(3)	73.43 (4)	73.57 (6)	74.33 (2)
Fe(3)-S(1)	2.2818 (12)	2.3115 (18)	2.2887 (8)	S(2)-Fe(2)-S(4)	103.16 (5)	104.43 (6)	104.24 (3)	Fe(2)-S(4)-Fe(4)	74.67 (4)	73.42 (5)	73.74 (2)
Fe(3)-S(3)	2.2923 (12)	2.3112 (16)	2.2835 (8)	S(2)-Fe(2)-S(6)	112.26 (4)	109.56 (6)	116.36 (3)	Fe(3)-S(4)-Fe(4)	75.22 (4)	73.77 (5)	74.05 (2)
Fe(3)-S(4)	2.2703 (12)	2.2239 (18)	2.2698 (8)	S(4)-Fe(2)-S(6)	114.77 (4)	116.34 (6)	116.87 (3)				
Fe(3)-S(7)	2.2628 (12)	2.2583 (18)	2.2649 (8)	∅	109.24	109.26	109.22	Fe-Fe-Fe			
				S(1)-Fe(3)-S(3)	103.94 (4)	104.05 (6)	103.58 (3)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	59.51 (2)	59.27 (3)	59.988 (13)
Fe(4)-S(2)	2.2809 (11)	2.2998 (17)	2.2822 (8)	S(1)-Fe(3)-S(4)	105.01 (4)	104.54 (7)	103.22 (3)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(4)	60.95 (2)	61.16 (3)	59.869 (14)
Fe(4)-S(3)	2.2757 (12)	2.2283 (18)	2.2786 (8)	S(1)-Fe(3)-S(7)	111.20 (5)	114.06 (7)	118.55 (3)	Fe(3)-Fe(1)-Fe(4)	60.91 (2)	59.28 (3)	59.861 (14)
Fe(4)-S(4)	2.2801 (12)	2.3112 (16)	2.2932 (8)	S(3)-Fe(3)-S(4)	102.56 (5)	104.13 (7)	104.26 (3)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	60.69 (2)	61.74 (3)	59.970 (13)
Fe(4)-S(8)	2.2630 (14)	2.2392 (18)	2.2693 (8)	S(3)-Fe(3)-S(7)	120.42 (5)	113.14 (7)	112.29 (3)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(4)	59.46 (2)	59.66 (3)	60.039 (14)
				S(4)-Fe(3)-S(7)	112.25 (5)	115.67 (7)	113.45 (3)	Fe(3)-Fe(2)-Fe(4)	60.81 (2)	59.60 (3)	59.912 (14)
Fe-Fe				∅	109.23	109.27	109.23	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	59.80 (2)	59.00 (3)	60.043 (13)
Fe(1)-Fe(2)	2.7289 (8)	2.7083 (12)	2.7554 (5)	S(2)-Fe(4)-S(3)	104.80 (4)	104.21 (6)	103.38 (3)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(4)	59.05 (2)	59.24 (3)	60.079 (13)
Fe(1)-Fe(3)	2.7531 (8)	2.7830 (11)	2.7534 (5)	S(2)-Fe(4)-S(4)	103.17 (4)	104.23 (6)	104.40 (3)	Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)	60.40 (2)	61.05 (3)	59.959 (14)
Fe(1)-Fe(4)	2.7254 (9)	2.7217 (12)	2.7540 (5)	S(2)-Fe(4)-S(8)	113.17 (5)	109.06 (7)	112.17 (3)	Fe(1)-Fe(4)-Fe(2)	59.59 (2)	59.18 (3)	60.092 (14)
Fe(2)-Fe(3)	2.7207 (8)	2.7159 (12)	2.7539 (5)	S(3)-Fe(4)-S(4)	102.78 (4)	103.99 (6)	103.66 (3)	Fe(1)-Fe(4)-Fe(3)	60.03 (2)	61.48 (3)	60.060 (13)
Fe(2)-Fe(4)	2.7661 (9)	2.7625 (12)	2.7492 (5)	S(3)-Fe(4)-S(8)	115.59 (5)	117.82 (7)	118.80 (4)	Fe(2)-Fe(4)-Fe(3)	58.79 (2)	59.35 (3)	60.129 (14)
Fe(3)-Fe(4)	2.7772 (9)	2.7228 (12)	2.7479 (5)	S(4)-Fe(4)-S(8)	115.83 (5)	116.11 (7)	112.97 (3)				
				∅	109.22	109.24	109.23				
	IXa			Xa				Xb			XIa
Fe-S		Fe-S		Fe-S		Fe-S		Fe-S		Fe-S	
Fe(1)-S(1)	2.2919 (8)	Fe(1)-S(1)	2.2903 (8)	Fe(1)-S(1)	2.2803 (11)	Fe(3)-S(1)	2.2991 (13)	Fe(1)-S(1)	2.2941 (7)		
Fe(1)-S(2)	2.2667 (7)	Fe(1)-S(2)	2.2704 (8)	Fe(1)-S(2)	2.2643 (11)	Fe(3)-S(3)	2.2927 (11)	Fe(1)-S(1A)	2.2612 (8)		
Fe(1)-S(1A)	2.2594 (7)	Fe(1)-S(1A)	2.2582 (8)	Fe(1)-S(3)	2.2878 (13)	Fe(3)-S(4)	2.2596 (12)	Fe(1)-S(1B)	2.2929 (7)		
Fe(1)-Cl(1)	2.2112 (7)	Fe(1)-Br(1)	2.3479 (5)	Fe(1)-Br(1)	2.3450 (7)	Fe(3)-Br(3)	2.3517 (7)	Fe(1)-S(2)	2.2454 (7)		
Fe(2)-S(1)	2.2759 (8)	Fe(2)-S(1)	2.2733 (8)	Fe(2)-S(1)	2.2609 (12)	Fe(4)-S(2)	2.2903 (12)	Fe(1B)-S(1)	2.2928 (7)		

Fe(2)-S(2)	2.3017 (7)	Fe(2)-S(2)	2.3001 (7)	Fe(2)-S(2)	2.2864 (10)	Fe(4)-S(3)	2.2617 (12)	Fe(1C)-S(1)	2.2611 (8)
Fe(2)-S(2A)	2.2708 (7)	Fe(2)-S(2A)	2.2700 (8)	Fe(2)-S(4)	2.3044 (12)	Fe(4)-S(4)	2.2866 (11)		
Fe(2)-Cl(2)	2.2136 (8)	Fe(2)-Br(2)	2.3551 (5)	Fe(2)-Br(2)	2.3579 (7)	Fe(4)-Br(4)	2.3589 (7)		
Fe-Fe		Fe-Fe		Fe-Fe		Fe-Fe		Fe-Fe	
Fe(1)-Fe(2)	2.7665 (5)	Fe(1)-Fe(2)	2.7585 (5)	Fe(1)-Fe(2)	2.7529 (8)	Fe(2)-Fe(3)	2.7479 (8)	Fe(1)-Fe(1A)	2.7269 (6)
Fe(1)-Fe(1A)	2.7427 (7)	Fe(1)-Fe(1A)	2.7337 (7)	Fe(1)-Fe(3)	2.7567 (8)	Fe(2)-Fe(4)	2.7496 (9)	Fe(1)-Fe(1B)	2.7603 (6)
Fe(1)-Fe(2A)	2.7642 (5)	Fe(1)-Fe(2A)	2.7518 (5)	Fe(1)-Fe(4)	2.7330 (8)	Fe(3)-Fe(4)	2.7503 (7)	Fe(1)-Fe(1C)	2.7268 (6)
Fe(2)-Fe(2A)	2.7668 (8)	Fe(2)-Fe(2A)	2.7576 (8)						
Fe(2)-Fe(1A)	2.7642 (5)	Fe(2)-Fe(1A)	2.7518 (5)						
S-Fe-S, Cl-Fe-S		S-Fe-S, Br-Fe-S		S-Fe-S, Br-Fe-S		S-Fe-S, Br-Fe-S		S-Fe-S	
S(1)-Fe(1)-S(2)	103.97 (3)	S(1)-Fe(1)-S(2)	104.00 (3)	S(1)-Fe(1)-S(2)	103.17 (4)	S(1)-Fe(3)-S(3)	103.80 (4)	S(1)-Fe(1)-S(1A)	104.37 (2)
S(1)-Fe(1)-S(1A)	104.15 (3)	S(1)-Fe(1)-S(1A)	104.32 (3)	S(1)-Fe(1)-S(3)	104.55 (4)	S(1)-Fe(3)-S(4)	104.15 (5)	S(1)-Fe(1)-S(1B)	103.74 (2)
S(2)-Fe(1)-S(1A)	102.98 (3)	S(2)-Fe(1)-S(1A)	103.27 (3)	S(2)-Fe(1)-S(3)	104.20 (4)	S(3)-Fe(3)-S(4)	103.21 (4)	S(1A)-Fe(1)-S(1B)	104.41 (2)
Cl(1)-Fe(1)-S(1)	111.41 (3)	Br(1)-Fe(1)-S(1)	111.31 (2)	Br(1)-Fe(1)-S(1)	113.27 (4)	Br(3)-Fe(3)-S(1)	112.72 (3)	S(1)-Fe(1)-S(2)	117.70 (3)
Cl(1)-Fe(1)-S(2)	116.93 (3)	Br(1)-Fe(1)-S(2)	117.18 (2)	Br(1)-Fe(1)-S(2)	115.33 (4)	Br(3)-Fe(3)-S(3)	117.73 (4)	S(1A)-Fe(1)-S(2)	107.46 (3)
Cl(1)-Fe(1)-S(1A)	115.92 (3)	Br(1)-Fe(1)-S(1A)	115.34 (2)	Br(1)-Fe(1)-S(3)	114.97 (4)	Br(3)-Fe(3)-S(4)	113.76 (4)	S(1B)-Fe(1)-S(2)	117.68 (3)
∅	109.23	∅	109.24	∅	109.25	∅	109.23	∅	109.23
S(1)-Fe(2)-S(2)	103.37 (3)	S(1)-Fe(2)-S(2)	103.59 (3)	S(1)-Fe(2)-S(2)	103.08 (4)	S(2)-Fe(4)-S(3)	104.20 (4)		
S(1)-Fe(2)-S(2A)	102.33 (3)	S(1)-Fe(2)-S(2A)	102.80 (3)	S(1)-Fe(2)-S(4)	103.94 (4)	S(2)-Fe(4)-S(4)	104.69 (4)		
S(2)-Fe(2)-S(2A)	103.97 (2)	S(2)-Fe(2)-S(2A)	104.08 (3)	S(2)-Fe(2)-S(4)	104.24 (4)	S(3)-Fe(4)-S(4)	103.34 (4)		
Cl(2)-Fe(2)-S(1)	116.97 (3)	Br(2)-Fe(2)-S(1)	116.10 (3)	Br(2)-Fe(2)-S(1)	114.43 (4)	Br(4)-Fe(4)-S(2)	112.83 (3)		
Cl(2)-Fe(2)-S(2)	113.22 (3)	Br(2)-Fe(2)-S(2)	113.15 (2)	Br(2)-Fe(2)-S(2)	115.87 (4)	Br(4)-Fe(4)-S(3)	117.57 (4)		
Cl(2)-Fe(2)-S(2A)	115.33 (3)	Br(2)-Fe(2)-S(2A)	115.57 (2)	Br(2)-Fe(2)-S(4)	113.85 (4)	Br(4)-Fe(4)-S(4)	112.89 (4)		
∅	109.20	∅	109.22	∅	109.24	∅	109.25		
	IXa		Xa		Xb		Xb		XIa
Fe-S-Fe		Fe-S-Fe		Fe-S-Fe		Fe-Fe-Fe		Fe-S-Fe	
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	74.55 (2)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	74.38 (2)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	74.63 (3)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	59.83 (2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1B)	74.00 (2)
Fe(1)-S(1)-Fe(1A)	74.11 (2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1A)	73.88 (3)	Fe(1)-S(1)-Fe(3)	74.02 (4)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(4)	60.16 (2)	Fe(1)-S(1)-Fe(1C)	73.54 (2)
Fe(2)-S(1)-Fe(1A)	75.10 (2)	Fe(2)-S(1)-Fe(1A)	74.78 (2)	Fe(2)-S(1)-Fe(3)	74.11 (4)	Fe(3)-Fe(1)-Fe(4)	60.13 (2)	Fe(1B)-S(1)-Fe(1C)	73.56 (2)
Fe(1)-S(2)-Fe(2)	74.54 (2)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	74.24 (2)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	74.45 (3)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	60.15 (2)	Fe-Fe-Fe	
Fe(1)-S(2)-Fe(2A)	75.06 (2)	Fe(1)-S(2)-Fe(2A)	74.61 (2)	Fe(1)-S(2)-Fe(4)	73.75 (4)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(4)	59.56 (2)	Fe(1A)-Fe(1)-Fe(1B)	59.593 (8)
Fe(2)-S(2)-Fe(2A)	74.47 (2)	Fe(2)-S(2)-Fe(2A)	74.22 (2)	Fe(2)-S(2)-Fe(4)	73.85 (3)	Fe(3)-Fe(2)-Fe(4)	60.04 (2)	Fe(1A)-Fe(1)-Fe(1C)	60.815 (16)
				Fe(1)-S(3)-Fe(3)	74.00 (4)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	60.01 (2)	Fe(1B)-Fe(1)-Fe(1C)	59.592 (8)
Fe-Fe-Fe		Fe-Fe-Fe		Fe(1)-S(3)-Fe(4)	73.84 (4)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(4)	59.51 (2)		
Fe(2)-Fe(1)-Fe(1A)	60.228 (12)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(1A)	60.136 (13)	Fe(3)-S(3)-Fe(4)	74.29 (4)	Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)	60.01 (2)		
Fe(2)-Fe(1)-Fe(2A)	60.036 (17)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(2A)	60.058 (17)	Fe(2)-S(4)-Fe(3)	74.03 (4)	Fe(1)-Fe(4)-Fe(2)	60.28 (2)		
Fe(1A)-Fe(1)-Fe(2A)	60.312 (12)	Fe(1A)-Fe(1)-Fe(2A)	60.378 (13)	Fe(2)-S(4)-Fe(4)	73.58 (4)	Fe(1)-Fe(4)-Fe(3)	60.36 (2)		
Fe(1)-Fe(2)-Fe(1A)	59.460 (16)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(1A)	59.485 (17)	Fe(3)-S(4)-Fe(4)	74.45 (4)	Fe(2)-Fe(4)-Fe(3)	59.95 (2)		
Fe(1)-Fe(2)-Fe(2A)	59.941 (12)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(2A)	59.851 (13)						
Fe(1A)-Fe(2)-Fe(2A)	60.023 (12)	Fe(1A)-Fe(2)-Fe(2A)	60.091 (13)						

Symmetrietransformationen: **IXa** und **Xa**: (A) -x, y, -z+½; **XIa**: (A) -y+1, x-1, -z, (B) -x+2, -y, z, (C) y+1, -x+1, -z

5.4.2 Das Komplexanion [Fe₂S₂I₄]^{2⊖} (XII)

Bei dem Komplexanion **XII** handelt es sich um das Reaktionsprodukt der Umsetzung (24). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von Diisopropylether in das Filtrat der Umsetzung als [Fe₂S₂I₄][BzEt₃N]₂ (**XIIa**) erhalten werden. **XIIa** kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form schwarzer Nadeln. Die Zellparameter werden in **Tabelle 5–4**, Details zur Strukturlösung werden im Anhang aufgeführt. **XIIa** besteht aus isolierten Clusteranionen und organischen Kationen.

Das zentrosymmetrische Komplexanion [Fe₂S₂I₄]^{2⊖} ergibt sich aus zwei [FeI₂S₂]-Tetraedern, welche durch eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind. Dabei besetzt das Anion im Kristall ein Inversionszentrum (½, ½, ½), woraus ein perfekt planarer [Fe₂S₂]-Rhombus resultiert. Der Fe-Fe-Abstand ist mit 2.651(1) Å deutlich kürzer als in den Cuban- und Fe₆-Clustern. Die Fe-S-Abstände betragen 2.207(8) Å und 2.210(1) Å, der Brückenkopfwinkel Fe(1)-S(1)-Fe(1A) ergibt sich zu 73.77(3)°. Die vorliegenden Werte sind charakteristisch für ferredoxinartige Komplexe, ähnliche Werte wurden auch für das Chlorderivat [Fe₂S₂Cl₄][Et₄N]₂^[160] (Fe-Fe: 2.716(1) Å; Fe-S: 2.199(1) Å, 2.202(1) Å; Fe-S-Fe: 76.21(3)°) oder für die Thiolat-Derivate [Fe₂S₂(S-*p*-Tol)₄][Et₄N]₂^[138] (Fe-Fe: 2.691(1) Å; Fe-S: 2.200(1) Å, 2.202(1) Å; Fe-S-Fe: 75.39(4)°) und [Fe₂S₂(S₂-*o*-Xyl)₂][Et₄N]₂^[138] (Fe-Fe: 2.698(1) Å; Fe-S: 2.185(2) Å, 2.232(1) Å; Fe-S-Fe: 75.27(5)°) gefunden. Lediglich der Fe-Fe-Abstand in **XIIa** ist, ebenso wie in [Fe₄S₄I₄][Fe₂S₂I₄][Et₄N]₆^[178] (Fe-Fe: 2.672(8) Å; Fe-S: 2.222(11) Å, 2.139(10) Å; Fe-S-Fe 77.3(5)°, 73.9(5)°) im Vergleich zu den anderen zitierten Komplexen etwas kürzer. Die hier vorliegenden Fe-I-Abstände von 2.604(1) Å und 2.583(1) Å sind mit entsprechenden Werten der Literatur^[178] vergleichbar. Die Bindungswinkel weichen nur geringfügig von 109.5° ab und liegen zwischen 106.23(3)° und 111.12(3)°. Durch die kleine Differenz zwischen den beiden Fe-I-Abständen wird die Symmetrie des Anions von D_{2h} auf C_{2h} erniedrigt. Wahrscheinlich wird dieser Unterschied durch schwache van der Waals Wechselwirkungen zweier Iod-Atome mit benachbarten Wasserstoffatomen des Kations verursacht. Auf eine Diskussion der organischen Kationen wird verzichtet, da keine struk-

Fe(1)-Fe(1A)	2.6506(8)	Fe(1)-S(1)-Fe(1A)	73.77 (3)
Fe(1)-S(1)	2.2068(8)	S(1)-Fe(1)-I(1)	110.10 (3)
Fe(1)-S(1A)	2.2095(8)	S(1)-Fe(1)-I(2)	111.12 (3)
Fe(1)-I(1)	2.6039(5)	S(1)-Fe(1)-S(1A)	106.23 (3)
Fe(1)-I(2)	2.5832(5)	I(1)-Fe(1)-S(1A)	109.85 (3)
		I(2)-Fe(1)-S(1A)	110.68 (3)
		I(1)-Fe(1)-I(2)	108.845(16)
		∅	109.47

Tabelle 5–6: Bindungsabstände [Å] und -Winkel [°] von **XIIa**.

Symmetrietransformation: (A) -x, -y+1, -z.

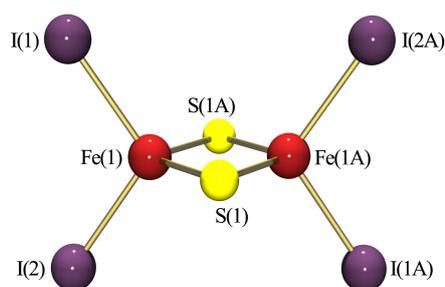


Abbildung 48:
Das Komplexanion in **XIIa** mit
Nummerierungsschema.

turellen Besonderheiten vorliegen. **Tabelle 5–6** liefert eine Übersicht der Bindungsabstände und -Winkel.

5.5 Bilanz der Umsetzungen

Trotz der umfassenden Experimente mit der Zielsetzung, das $[Fe_6S_{11}]$ -Gerüst zu einem höherkernigen Cluster umzusetzen, ist es nicht gelungen, dieses Ziel zu erreichen. **Abbildung 49** zeigt eine Übersicht der röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Clusteranionen.

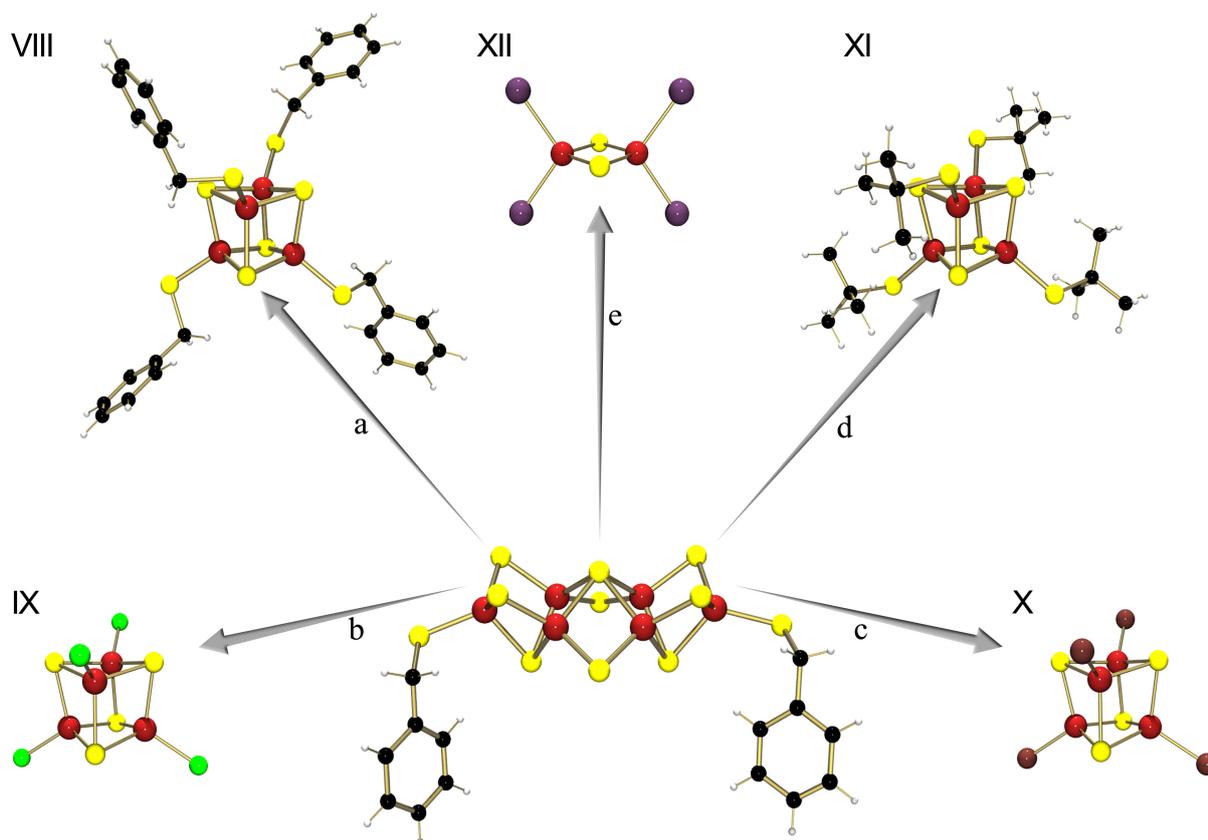


Abbildung 49: Zusammenfassende Übersicht röntgenstrukturanalytisch charakterisierter Produkte.

- a) $[VIII][Et_4N]_2$ (**VIIIa**): Umsetzung mit $FeBr_2$ „in situ“ (vgl. 5.3).
 $[VIII][PPh_4]_2$ (**VIIIb**): Umsetzung mit $[Fe(N(SiMe_3)_2)_2]$ bei RT (Nr. (51)).
 Umsetzung mit $TIPF_6$ „in situ“ (vgl. 5.3).
 Umsetzung mit $[Fe(CO)_5]$ (Nr. (80)) unter solvothermalen Bedingungen.
- b) $[IX][PPh_4]_2$ (**IXa**): Umsetzung mit $FeCl_3$ bei RT (Nr. (42), (43)).
- c) $[X][PPh_4]_2$ (**Xa**): Umsetzung mit $FeBr_2$ bei RT (Nr. (46), (47)).
 $[X][BzEt_3N]_2$ (**Xb**): Umsetzung mit $FeBr_2$ bei RT (Nr. (22)).
- d) $[XI][Et_4N]_2$ (**XIa**): Umsetzung mit $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2\ominus}$ bei RT (Nr. (12), (13)).
- e) $[XII][BzEt_3N]_2$ (**XIIa**): Umsetzung mit FeI_2 bei RT (Nr. (24)).

Bei Experimenten, bei denen andere Fe_6 -Cluster-Salze eingesetzt wurden, ansonsten aber unter Verwendung der gleichen Substrate sowie bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, ist zu erwarten, dass die gleichen Produkte resultierten, da die Ammonium- bzw. Phosphoniumkationen keinen Einfluß auf die Reaktion haben. Zu diesen analogen Experimenten zählt der Umsatz von **Ia**, **Ib** und **Ic** mit $FeBr_2$ (Nr. (4), (5), (6), (21), (45)), FeI_2 (Nr. (7), (8), (49)), $FeCl_3$ (Nr. (41)) und $[Fe_2(S^tBu)_6]^{2\ominus}$ (Nr. (30), (31)). Da die im Verlauf

dieser Experimente gemachten Beobachtungen immer gleich waren, sind bei diesen Umsetzungen ebenfalls entsprechende Cubancluster bzw. der zweikernige Komplex **XII** zu erwarten. Zu den gemachten Beobachtungen zählen insbesondere die Farbe des Filtrats und die Quantität des unlöslichen Filterkuchens. Aber auch die Umsetzungen mit FeCl₂ (Nr. (1), (2)) ergaben höchstwahrscheinlich den Cubancluster **IX**, allerdings konnte ein Produkt dieser Umsetzungen nicht kristallisiert werden. Diese Vermutung ergibt sich ebenfalls aus den im Verlauf der Umsetzungen gemachten Beobachtungen. Im Gegensatz zu diesen Experimenten wurden die Umsetzungen Nr. (3), (23), (44), (48) und (50) in MeOH durchgeführt. Es stellte sich aber heraus, dass dieses Lösungsmittel ungeeignet für diese Umsetzungen war, da immer fast farblose Filtrate entstanden, die verworfen wurden. Aus den Extrakten der Filtrerrückstände konnte immer nur sehr wenig schwarzer Feststoff isoliert werden. Ein Lösungsmiteleinfluß konnte bei Ersatz des MeCN durch DMF nicht beobachtet werden, wie die Experimente (12), (13) und (42), (43) verdeutlichen. Ferner hatte die Reihenfolge der Zugaben ebenfalls kein Gewicht. So wurde bei der Umsetzung (46) entsprechend der allgemeinen Durchführung verfahren, während bei Umsetzung (47) das Substrat vorgelegt und eine Fe₆-Cluster-Lösung zugetropft wurde. Der Einsatz unterschiedlicher Stoffmengenverhältnisse führte ebenfalls zu den gleichen Resultaten. Allen diesen Experimenten war gemein, daß sehr große Mengen schwarzen Niederschlags entstanden, der auch in DMF, DMSO oder Pyridin unlöslich war und verworfen wurden. Die Ausbeuten der Cubancluster wurden nicht exakt bestimmt, lagen aber in der Größenordnung < 10 %. Die Ausbeute von **XIIa** beschränkte sich auf einige Kristalle.

Aus keiner der Umsetzungen Nr. (9), (10), (11), (25), (26), (56), (57) von **Ia-Ic** mit [Fe(CO)₅] bei RT konnten kristalline Produkte isoliert werden. Im Fe₆-Cluster liegt eine durchschnittliche Oxidationsstufe der Eisenatome von +2.66 vor, während in den Clustern der Nitrogenase diese < +2.5 beträgt. Deshalb sollten Eisen(0)-haltige Substrate sowohl einen höherkernigen Komplex bei gleichzeitiger Reduktion der durchschnittlichen Oxidationsstufe der Eisenatome erreichen. Diese Experimentenreihe umfaßt sowohl den Einsatz von Methanol und Acetonitril bei verschiedenen Stoffmengenverhältnissen. Es ist aber zu vermuten, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Im Verlauf der Kristallisationsversuche via Diffusion verfärbten sich die Ethervorlagen gelb-orange. Diese Beobachtung ist nur durch die Diffusion von nicht reagiertem [Fe(CO)₅] in die Etherphase zu erklären. Außerdem wurde hier keine Niederschlagsbildung beobachtet, was ebenfalls gegen eine stattgefundene Reaktion spricht. Aus Umsetzungen unter solvothermalen Bedingungen konnte nur aus Experiment (80) der Cubancluster **VIII** charakterisiert werden. Dementsprechend ist zu erwarten, daß auch in Umsetzung Nr. (76) und (78) dieses Produkt entstand. Die Verwendung von zwei Äquivalenten

[Fe(CO)₅] (Nr. (77), (79), (81)) führte wie bei den Experimenten (Nr. (69) - (74)) zu einer quantitativen Zerstörung des eingesetzten Fe₆-Clusters.

Ein sehr vielversprechendes Substrat für das Erreichen eines höherkernigen Clusters war [Fe(COT)₂]. In diesem π-Komplex wird ein Fe⁰-Atom von zwei Cyclooctatetraen-Liganden koordiniert. Da die Liganden hier labiler als in [Fe(CO)₅] binden, sollte dieses Substrat eine Reaktion mit dem Fe₆-Cluster eingehen. Bei den Umsetzungen Nr. (17) - (20), (27) - (29) und (52) - (55) wurde [Fe(COT)₂] in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen eingesetzt. Allerdings ergab keines dieser Experimente für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Der Filterkuchen war, ähnlich wie bei den Umsetzungen mit den Eisenhalogeniden, von hoher Quantität. Zudem wiesen die Umsetzungen auch bereits beschriebene Abhängigkeit vom Solvens vor. Während mit Acetonitril ein Filtrat mit der charakteristischen braun-schwarzen Farbe von Eisen-Chalcogenid-Cluster resultierte, ergaben diese Umsetzungen in Methanol gelbe Lösungen; die Filterkuchen konnten allerdings extrahiert werden. Aber auch die Extrakte ergaben nur einen für die Diffraktometrie ungeeigneten schwarzen Feststoff.

Nachweislich keine Reaktion zeigte **Ia** gegenüber [HFe(CO)₄][PPN] (Nr. (14) - (16)). Dieses Substrat wurde in Acetonitril oder DMF mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen mit dem Fe₆-Cluster umgesetzt. Allerdings kristallisierte nur der Fe₆-Cluster wiederholt aus DMF als **Id** aus. Ferner konnte im Verlauf dieser Umsetzungen keine Niederschlagsbildung beobachtet werden.

Eine Reaktion mit Ferrocen (Nr. (60)) blieb wahrscheinlich ebenfalls aus, da das Lösungsmittel nach der vollständigen Fällung der Eisen-Schwefel-Verbindungen durch Diffusion von Diisopropylether eine für Ferrocen charakteristische orange-rote Farbe aufwies.

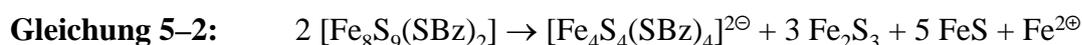
Mit Hilfe der Substrate [M(CO)₃(MeCN)₃] (M = Mo, W) konnten die sechskernigen Prisman-Komplexe [Fe₆S₆X₆]^{2⊖} zu heterometallischen, achtkernigen rhombisch-dodekaedrischen Clustern überkappt werden. Diese Synthesemethode wurde auch mit dem Fe₆-Cluster durchgeführt (Nr. (35), (36) und (66), (67)). Es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet, allerdings konnte nicht geklärt werden, ob eine Reaktion stattgefunden hat. Es konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erzeugt werden.

Die Umsetzungen mit thiolat-reichen Substraten wie [Fe(SBz)₄]^{2⊖} (Nr. (34)), [Fe₂(SC₆H₂-2,4,6-(^tBu)₃)₄] (Nr. (32), (33) und (58), (59)) führten höchstwahrscheinlich zu den entsprechenden Heterocubanen. Es konnten aber keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erzeugt werden. Diese Vermutung ergibt sich aus den Resultaten der Umsetzungen mit [Fe₂(S^tBu)₆]^{2⊖} ((12), (13)) bei RT oder der Umsetzung (74) mit [Fe₄(*p*-Me-C₆H₄S₁₀)]^{2⊖} unter solvothermalen Bedingungen. Umsetzungen mit diesen ebenfalls thiolat-reichen Substraten hatten nachweislich Cubancluster als Produkt.

In den Cubanclustern, die aus den Umsetzungen isoliert und charakterisiert werden konnten, liegt eine durchschnittliche Oxidationsstufe von +2.5 vor. Bei Einsatz von Fe^{2⊖}-haltigen Substraten könnte bei Addition von zwei Äquivalenten Fe^{2⊖} folgendes Intermediat entstanden sein:



In diesem Intermediat liegt ebenfalls eine durchschnittliche Oxidationsstufe von +2.5 vor. Dieser hypothetische Komplex zerfällt schließlich zu einem Cubancluster. Da der Fe₆-Cluster im Vergleich zu dem Heterocuban thiolat-ärmer ist, sind zwei Äquivalente des Intermediats notwendig, um ein Äquivalent des stabileren Cubanclusters zu bilden.

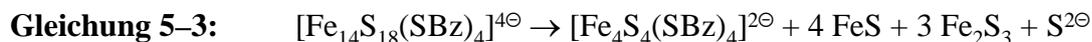


Es wird deutlich, daß es sich bei den Niederschlägen der Reaktionen wahrscheinlich um Eisensulfide handelt. Entsprechend dieser Reaktionsgleichung könnte Experiment Nr. (51) mit [Fe(N(SiMe₃)₂)₂] verlaufen sein. Da bei Verwendung von Eisen(II)bromid neben der Mangelkomponente Toluol- α -thiolat zusätzlich Bromid als geeigneter Ligand in Frage kommt, bildet sich anstatt des Komplexes **VIII** das Clusteranion **X**. Bei den Umsetzungen (12) und (13) lag zusätzliches *tert*-Butanthiolat vor. Bei der Umsetzung Nr. (61) wurde Fe(PF₆)₂ eingesetzt. Hier liegt ein von vier Acetonitrilmolekülen koordiniertes Eisen(II)atom vor, welches wesentlich reaktiver ist als das der Eisen(II)halogenide. Entsprechend der höheren Reaktivität ergab dieses Experiment nur unlösliche Niederschläge.

Alternativ ist hier auch eine Ein-Elektron-Reduktion des Fe₆-Clusters vorstellbar. In dem Pentakation [Fe₆S₉(SBz)₂]^{5⊖} würden ebenfalls sechs Fe^{2.5}-Atome vorliegen, was schließlich auch zu dem Cubancluster führen kann. Solche irreversiblen Transformationen bei Erreichen der durchschnittlichen Oxidationsstufe +2.5 finden auch bei den ferredoxinartigen Komplexen [Fe₂S₂(SR)₄]^{2⊖} (vgl. 1.5.1) statt. Um im Verlauf der Reaktionen oberhalb dieser Grenze zu bleiben, wurde auch FeCl₃ eingesetzt. Eine analoge Addition von zwei Äquivalenten würde den dikationische Komplex [Fe₈S₉(SBz)₂]^{2⊖} bilden. In diesem hypothetischen Komplex würde eine durchschnittliche Oxidationsstufe der Eisenatome von 2.75 vorliegen. Trotzdem bildete sich auch hier der Cubancluster.

Strukturell betrachtet könnte die Addition der Eisenatome zu einem Cluster führen, der analog aufgebaut ist wie [Na₂(Fe₆S₉(SMe)₂)₂]^{6⊖}. Die zusätzlichen Eisenatome besetzten dabei die Position der Natriumkationen. Während bei dem Natrium-verknüpften Dimer die resultierenden [NaFe₃S₄]-Heterocuban-Einheiten stabil sind, zerfallen die hypothetischen Komplexe [Fe₂(Fe₆S₉(SBz)₂)₂]^{z⊖} (Fe^{2⊖}: z = 4; Fe^{3⊖}: z = 2) zu den Cubanclustern. Auch ein Komplex der Zusammensetzung [Fe(Fe₆S₉(SBz)₂)₂]^{z⊖} könnte entstehen. Diese Anordnung wäre

dann analog zu **Va**, bei der nur eine der beiden trigonalen Koordinationsstellen eines Fe₆-Cluster-Monomeren durch ein Eisenatom besetzt ist. Die Defektcuban-Einheiten trennen sich schließlich ab und als stabiles Produkt resultieren die Heterocubancluster.



Diese Abläufe können schon bei einem äquimolaren Verhältnis Fe₆-Cluster / Substrat eingesetzt und sind unabhängig von der Oxidationsstufe des Substrats. Die eingangs beschriebene Transformation bei Erreichen der durchschnittlichen Oxidationsstufe +2.5 waren auf ein stöchiometrisches Verhältnis Fe₆-Cluster / Substrat von 2 / 1 und auch auf Fe^{2⊖}-haltige Substrate begrenzt. Da unabhängig vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis und der Substrate die Bildung des Cubanclusters einsetzte, beschreiben **Gleichung 5-3** und **Gleichung 5-4** die Abläufe nachvollziehbarer und eindeutiger als **Gleichung 5-2**. Es sei angemerkt, daß die Mechanismen der Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Chemie z.T. sehr diffizil sein können. **Gleichung 5-2** kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, außerdem sind auch alternative Mechanismen zum Cubancluster denkbar. So könnte zuvor eine vollkommene Zerstörung in die Komponenten des Fe₆-Clusters eingetreten sein, und der Cubancluster bildet sich schließlich aus diesen. Da im Fe₆-Cluster in seiner Beschreibung als eckenverknüpftes [Fe₃S₄]-Defektcubandimer (vgl. 4.1.5.4) der Cubancluster fragmentarisch bereits vorliegt, werden die mechanistischen Abläufe durch **Gleichung 5-3** und **Gleichung 5-4** aber sehr gut beschrieben.

Die Umsetzungen mit FeI₂ (Nr. (7), (8), (24), (49), (50)) und [FeI₃PPh₃][BzEt₃N] (Nr. (37) - (39)) führten wahrscheinlich zu einer quantitativen Zerstörung des Fe₆-Clusters durch Reduktion, da diese Fe^{2⊖}-haltigen Substrate zusätzliche Reduktionsmittel in das Reaktionssystem mit einbringen. Diese Vermutung ergibt sich aus den schwach gefärbten Filtraten und den unlöslichen Filterkuchen. Lediglich aus der Umsetzung (24) konnte einige Kristalle von **XIIa** in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. In diesem zweikernigen Komplex liegen zwei Fe^{3⊖}-Atome vor. Möglicherweise sind die reduzierten Fe₆-Cluster noch reaktiver als die tetraanionische Spezies gegenüber Fe^{2⊖}, so daß sofort der Zerfall zu Eisensulfiden eintritt. Im Vergleich dazu entfärbten sich Reaktionsgemische mit äquimolaren Mengen LiSBz und Hydrazinderivaten in ihrem Verlauf nicht, es konnten aber keine kristallinen Produkte isoliert werden. Es wird aber deutlich, daß für einen Zerfall eine zusätzliche Eisenquelle erforderlich ist. Das Substrat [FeI₃PPh₃][BzEt₃N] entspricht dem der „reduktiven Entschwefelung“. Mit Hilfe dieser Methode wurde aus dem Cubancluster [Fe₄S₄I₄]^{2⊖} der sulfid-ärmere Fe₈-Würfel [Fe₈S₆]^{z⊖} erzeugt.^[242, 243] Die Anwendung dieser Methode versagt bei den Fe₆-Clustern allerdings vollkommen.

Da die Bildung des Cubanclusters bei der Umsetzung mit eisenhaltigen Substraten überwiegt, sollte dies durch den Einsatz von alternativen Substraten verhindert werden. Dazu wurden Lu(CF₃SO₃)₃ (Nr. (40)), TlPF₆ (Nr. (64)) und ZnCl₂ (Nr. (65)) mit dem Fe₆-Cluster umgesetzt. Überraschenderweise bildete sich bei (40) und (65) ein farbloses Filtrat und unlösliche Niederschläge. Die Umsetzung mit TlPF₆ (Nr. (64)) führte zu einem schwach gefärbten Filtrat, aus dem Niederschlag konnte aber extrahiert werden. Die Metallkationen sind in dem hier vorliegenden Reaktionssystem als redox-inert anzusehen, so daß eine Zerstörung des Fe₆-Clusters oder eine durch Änderung der durchschnittlichen Oxidationsstufe der Eisenatome bedingte Transformation auszuschließen ist. Durch diese Beobachtung wurde fraglich, ob die Niederschläge nur aus Eisensulfid bestehen, oder ob möglicherweise auch bei den Umsetzungen mit eisenhaltigen Substraten höherkernige, aber nur schwerlösliche Produkte entstanden sind.

Zur Umgehung dieser Niederschläge wurden die „*in situ*“-Experimente (vgl. 5.3) durchgeführt. Der Vorteil dieser Synthesevariante besteht aus der erheblich besseren Löslichkeit des Tetralithium-Salzes im Vergleich zu den Ammonium- und Phosphonium-Salzen des Fe₆-Clusters. Es bildete sich hier bei der Umsetzung mit FeBr₂ ein deutlich kleinerer Filterkuchen. Ebenfalls besser verliefen die Ansätze mit FeCl₃ und TlPF₆, während der Einsatz von FeI₂ und [FeI₃PPh₃][BzEt₃N] erneut zu nahezu farblosen Filtraten sowie großer Mengen unlöslichen Niederschlags führte. Allerdings konnte aus den erstgenannten Umsetzungen keine Kristalle neuartiger Produkte außer denen des Komplexes **VIII** isoliert werden. Nach der Zugabe der Fällungssalze fielen die Produkte sehr rasch aus, auch bei sehr starker Verdünnung. Dieses ungewöhnliche Löslichkeitsverhalten sowie das Auftreten eines polykristallinen Materials mit dendritischem Kristallwachstum bei der Verwendung von [PPh₄]Br sprechen für die These, daß die höherkernigen Produkte schwerlöslich sind und die isolierten Cubancluster nur als Nebenprodukt auftraten. Bei den Umsetzungen der Ammonium- und Phosphonium-Salze sind diese im Verlauf der Reaktion sofort ausgefallen und konnten nicht wieder aufgenommen werden. Ein Nachteil der Synthesevariante „*in situ*“ ergibt sich allerdings auch durch den Einsatz der Mutterlösung. In dieser müssen neben dem [Li₄(Fe₆S₉(SBz)₂)] auch mögliche Nebenprodukte oder nicht reagierte Edukte der Disulfidroute berücksichtigt werden. Deshalb sind neben der direkten Reaktion des Fe₆-Clusters mit den Substraten, auch unvorhersehbare Nebenreaktionen zu erwarten. Ob tatsächlich höherkernige Cluster entstanden sind oder ob der Cluster **VIII** das einzige Produkt war, konnte nicht geklärt werden.

Wie der Komplex [Na₂(Fe₆S₉(SMe)₂)]^{6⊖} belegt, handelt es sich bei dem Fe₆-Cluster um einen geeigneten Metall-Sulfido-Ligand. Allerdings kommen bei diesem Komplex nicht nur die trigonalen Koordinationsstellen, an denen in dem Dimer die Natriumkationen gebunden werden, für eine Anbindung eines Metallkations in Frage. Auch die verbleibenden Sulfid-

Ionen des Fe₆-Clusters könnten Metallkationen binden, so daß schließlich ein Polymer mit einem undefinierten Verknüpfungsmuster resultiert. Ein solches Fe₆-Cluster-Polymer sollte die immer wieder zu beobachtende Schwerlöslichkeit aufweisen. Die Bildung solcher Polymere könnte auch die quantitative Fällung des Reaktionsproduktes erklären, die im Verlauf der Umsetzungen Nr. (40) und (65) zu beobachten war. Prinzipiell ist bei allen durchgeführten Experimenten auch eine solche Polymerbildung zu erwarten. Der Fe₆-Cluster kann zusammenfassend als hochreaktive Verbindung klassifiziert werden. Wie schnell dieser mit Substraten reagieren kann, zeigten die Überschichtungsexperimente, bei denen der Umsatz innerhalb einer Stunde quantitativ stattfand. Neben den nachweislich isolierten Cubanclustern bildeten sich immer schwarze Niederschläge, bei denen es sich gewiß um Eisensulfide handelt. Ferner besteht dieser entweder aus definierten Produkten, die z.B. von der Art von [Na₂(Fe₆S₉(SMe)₂)₂]^{6⊖} aufgebaut sein können, gleichzeitig aber schwerlöslich sind oder aber um schwerlösliche Fe₆-Cluster-Polymere mit undefiniertem Verknüpfungsmuster. Diese Fragen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

5.6 Derivatisierungsexperimente

Neben den beschriebenen Umsetzungen des Fe₆-Clusters mit metall-haltigen Substraten zur Synthese von höherkernigen Clustern wurden auch Derivatisierungsexperimente durchgeführt. Diese hatten zum Ziel die terminalen Thiolat-Liganden zu substituieren. Dazu wurden gängige, in der Literatur beschriebene Methoden angewandt. Mit deren Hilfe konnten Cubancluster durch Umsetzung mit Benzoylchlorid oder H₂S in die Derivate [Fe₄S₄Cl₄]^{2⊖} und [Fe₄S₄(SH)₄]^{2⊖} überführt werden. Nachfolgend werden die Durchführungen dieser Experimente beschrieben.

5.6.1 Umsetzung mit H₂S [343, 344]

Zu einer Lösung von 500 mg (0.359 mmol) [Fe₆S₉(SBz)₂][Et₄N]₄ (**Ia**) in 75 ml MeCN wurde für 45 min. ein milder H₂S-Strom eingeleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit 400 ml Diethylether versetzt. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag wurde abfiltriert und in möglichst wenig MeCN gelöst. Zur Kristallisation wurde Diethylether via Diffusion eingeleitet. Es resultierten kleine, nadelförmige, schwarze Kristalle, die nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

5.6.2 Umsetzung mit Benzoylchlorid [176, 345]

Eine Lösung von 500 mg (0.359 mmol) [Fe₆S₉(SBz)₂][Et₄N]₄ (**Ia**) in 100 ml MeCN wurde auf 0°C gekühlt. Diese Lösung wurde über einen Zeitraum von 70 min. tropfenweise mit 110 mg (0.790 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml MeCN versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend im HV zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit Aceton extrahiert, das Extrakt wurde in der HV zur Trockne eingengt. Dieser Rückstand

wurde schließlich in möglichst wenig MeCN aufgenommen. Diffusion von Diisopropylether in diese Produktlösung ergab würfelförmige schwarze Kristalle.

Durch Röntgenstrukturanalyse konnten diese Kristalle als Bis(tetraethylammonium)-tetrachloroferrat(II) identifiziert werden. Es kristallisiert aus MeCN / Diisopropylether in der tetragonalen Raumgruppe I4₁cd mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 17.508(2) \text{ \AA}$ und $c = 30.55(5) \text{ \AA}$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R = 0.0496$ und $wR2 = 0.1358$. Für eine detaillierte Strukturdiskussion sei auf die Literatur^[346] verwiesen. Die Extraktion mit Aceton war nicht quantitativ, es verblieb ein Rückstand, der sich in weiterem Aceton nicht löste. Dieser Rückstand konnte in MeCN aufgenommen werden. Das Kühlen dieser Lösung auf -28°C ergab keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle, höchstwahrscheinlich handelte es sich bei dieser Fraktion um nicht umgesetzten Fe₆-Cluster.

6. Zusammenfassung

Die hier vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit einem Reaktionssystem, welches seit 1982 in der Literatur als Dichalcogenidroute bekannt ist. Sie formuliert die Umsetzung von FeCl_3 , NaSR und Na_2S_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 1 / 3 / 1 in Methanol. Der mit Hilfe dieser Methode zugängliche sechskernige Cluster der Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ weist bereits – wenngleich nur fragmentarisch – strukturelle Merkmale der aktiven Zentren der Nitrogenase, namentlich der P-Cluster und der FeMo-Co-Faktor, auf. Deshalb handelt es sich bei dieser als Fe_6 -Cluster bezeichneten Verbindung um einen vielversprechenden Baustein mit hohem Potential zur Synthese höherkerniger Modellverbindungen für die aktiven Zentren.

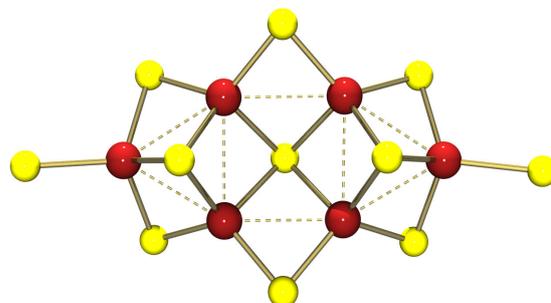


Abbildung 50: Struktur des Fe_6 -Clusters.

Unerwarteterweise konnte die in der Literatur beschriebene Ausbeute nicht reproduziert werden. Erst nach einer konsequenten Fehleranalyse sowie diverser Optimierungsschritte gelang die Synthese mit einer im Vergleich zum Literaturwert etwas geringeren Ausbeute. Zu den Maßnahmen der Optimierung zählte u.a. der Einsatz von FeCl_3 , welches zuvor mit SOCl_2 absolutiert wurde und auch sorgfältig absolutiertem Methanol. Aber auch der Lösungsmittel-einfluß und alternative Stoffmengenverhältnisse wurden allerdings ohne Erfolg untersucht.

Der eigentliche Wendepunkt der Optimierungsmaßnahmen erbrachte unerwarteterweise die Substitution der Natriumsalze durch Lithiumsalze, wodurch eine Steigerung der Ausbeute um 700 % erzielt wurde. Weitere Untersuchungen zeigten eine fast lineare Abhängigkeit der Ausbeute bei Verwendung unterschiedlicher Alkalimetallsalze. Dabei zeichnete sich der Trend ab, daß die Ausbeute mit größer werdendem Anteil der schwereren Alkalimetallkationen bis auf 0% abnahm. Diese Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

$\text{FeCl}_3 / 3 \text{ LiSBz} /$	$\text{FeCl}_3 / 3 \text{ LiSBz} /$	$\text{FeCl}_3 / 3 \text{ NaSBz} /$	$\text{FeCl}_3 / 3 \text{ KSBz} /$
Li_2S_2	Na_2S_2	Na_2S_2	Li_2S_2
~84 %	~35 %	max. 12 %	0 %

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten fünf neue Salze des Fe_6 -Clusters isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden:

- $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$ (**Ia**)
- $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Ib**)
- $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{PPh}_4]_3[\text{Li}(\text{MeOH})_4]$ (**Ic**)
- $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot 2\text{DMF}$ (**Id**)
- $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$ (**IIa**)

Von diesen Salzen wurde bisher nur das Tetraethylammonium-Salz röntgenstrukturanalytisch als $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ charakterisiert.

Ein sehr interessantes Strukturmerkmal liegt in **Ic** vor. Im Festkörper sind zwei Fe_6 -Cluster über Tetramethanollithium-Kationen zu einem Dimer miteinander verbunden. Die Verknüpfung ergibt sich im wesentlichen durch Wasserstoffbrücken zwischen den Methanol-Molekülen und den Sulfid-Ionen des Fe_6 -Clusters. Schließlich konnte auch der Cubancluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4][\text{PPh}_4]_2$ (**VIIa**) erstmals als direktes Konkurrenzprodukt der Disulfidroute nachgewiesen werden.

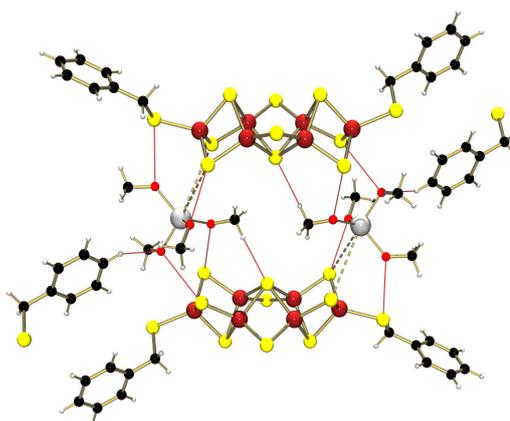


Abbildung 51: Das Dimer in **Ic**.

Neben der Disulfidroute ist in der Literatur auch die Diselenidroute beschrieben worden. Die Untersuchungen dieser Route erbrachten in dieser Arbeit erstmals Selenolato-Selenido-Derivate des Fe_6 -Clusters. Dazu zählen die Komplexsalze:

- $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4$ (**IIIa**)
- $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4$ (**IVa**)
- $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)_2(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)][\text{PPh}_4]_5 \cdot 5\text{THF}$ (**Va**)

Dabei zeigt **Va** ein neuartiges Verknüpfungsprinzip zweier Eisen-Chalcogenid-Chalcogenolat-Cluster. Die drei Alkalimetallkationen sind linear angeordnet und durch Methanol-Moleküle miteinander verknüpft. Die beiden Fe_6 -Cluster-Einheiten sind durch diese drei Natriumkationen verbunden, indem die beiden endständigen Natriumkationen an jeweils eine Einheit koordiniert, gleichzeitig bindet das zentrale Natriumkation an beide Einheiten. Somit unterscheidet sich dieses Verknüpfungsmuster von den in der Literatur bisher beschriebenen „sandwich-artigen“ Dimeren. Im Zuge der weiteren Untersuchung konnte erstmals die Verbindung $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})][\text{PPh}_4]_5 \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{THF}$ **VIa** isoliert werden. Sie entstand im Verlauf eines Diffusionsexperimentes zur Kristallisation des Komplexsalzes $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SEt})_2][\text{PPh}_4]_4$. In dieser außergewöhnlichen zyklischen Struktur liegt ein Ring aus zehn kantenverknüpften $[\text{FeSe}_4]$ -Tetraedern vor. Dabei beschreiben die Eisenatome ein regelmäßiges Zehneck. Im

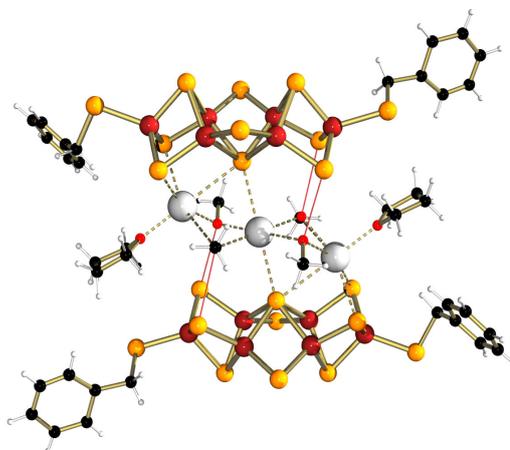


Abbildung 52: Das Dimer in **Va**.

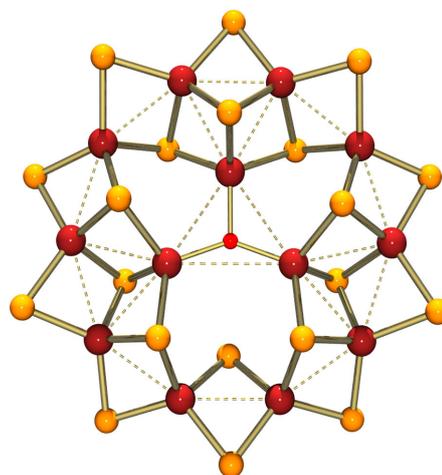


Abbildung 53: Das Komplexanion in **VIa**.

Inneren dieses Zyklus binden drei weitere Eisenatome an den Ring, wodurch drei Defekt-cuban-Fragmente resultieren. Diese sind ihrerseits durch ein zentrales Hydroxid-Ion miteinander verknüpft. Diese dreizehnkernige Verbindung reiht sich als neues Mitglied in die selten auftretende Gruppe der sogenannten *ferric wheels* ein.

Nachdem der Fe_6 -Cluster in sehr guter Ausbeute zugänglich wurde, konnten systematische Untersuchungen des Reaktionsverhaltens gegenüber Substraten durchgeführt werden. Diese Experimente umfaßten den Einsatz eisenhaltiger Substrate, in denen Eisen in den Oxidationsstufen 0, +2 und +3 vorlag. Ferner wurden die Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel variiert, allerdings konnten keine neuartigen Cluster isoliert werden. Die nebenstehende Übersicht faßt die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen zusammen. Mit nahezu allen Substraten bildet sich aus dem Fe_6 -Cluster der besonders stabile vierkernige Cubancluster. Eine Ausnahme stellt die Umsetzung mit FeI_2 dar, die zu einem zweikernigen Komplex führte.

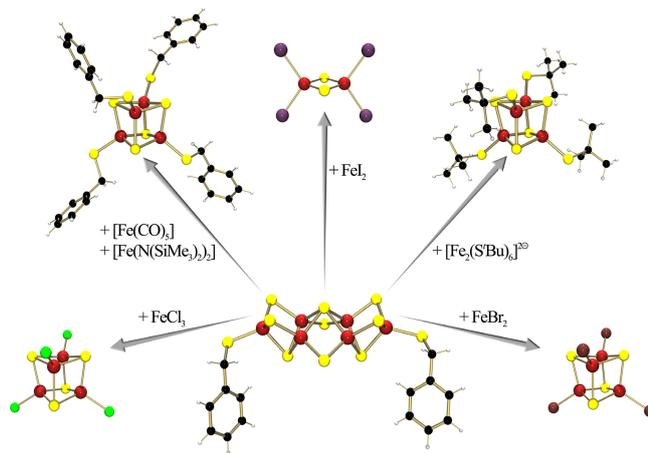


Abbildung 54: Das Reaktionsverhalten des Fe_6 -Clusters.

Bei allen Umsetzungen traten zusätzlich sehr große Mengen unlöslichen Niederschlags auf. Experimente zur Vermeidung dieses Niederschlags brachten nicht den angestrebten Erfolg. Erste Umsetzungen des Fe_6 -Clusters mit $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) waren schließlich sehr vielversprechend. Es konnten allerdings noch keine Produkte kristallisiert werden. Die Umsetzung des Fe_6 -Clusters sollte in Zukunft mit solchen Substraten fortgeführt werden. Es kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, daß der Fe_6 -Cluster zu einem höherkernigen Komplex umgesetzt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Substrate eingesetzt, die der Zielsetzung hätten gerecht werden können, sich aber schließlich als ungeeignet erwiesen. Da durch diese Arbeit der Fe_6 -Cluster zu einem leicht zugänglichen Präparat wurde, muß nun die Suche nach geeigneten Substraten und alternativen Reaktionsbedingungen erfolgen. Dabei sollten Umsetzungen mit der Zielsetzung des Aufbaus höherkerniger Cluster auch mit den in dieser Arbeit beschriebenen Se_{11} -Derivaten des Fe_6 -Clusters ergänzt werden. Welche noch unbekanntes Möglichkeiten speziell diese Derivate verbergen, veranschaulicht diese Arbeit bereits mit der Bildung von **VI** aus dem Komplexanion **IV**.

7. Literatur

- ¹ J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 5. Auflage, Spektrum-Verlag, **2003**.
- ² S.J. Lippard, J.M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum-Verlag, **1995**.
- ³ W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Auflage, Teubner-Verlag, **2004**.
- ⁴ H. Vahrenkamp, *Chemie in unserer Zeit* **1973**, 7, 97-105.
- ⁵ J. Emsley, *Nature's Building Blocks*, Oxford University Press, **2001**.
- ⁶ A. Hartwig, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34, 224-231.
- ⁷ G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 801-824.
- ⁸ P. J. Sadler, Z. Guo, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 1610-1630; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1512-1531.
- ⁹ E.A. Dertz, K.N. Raymond in J.A. McCleverty und T.J. Meyer (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2003**, 8, 141-168.
- ¹⁰ B. Mason, C. B. Moore, *Grundzüge der Geochemie*, Enke-Verlag, **1985**.
- ¹¹ K.N. Raymond, G. Müller, B.F. Matzanke, *Top. Curr. Chem.*, **1984**, 123, 49-101.
- ¹² F. Pattus, M.A. Abdallah, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2000**, 47, 1-20.
- ¹³ G. Winkelmann, *Biochem. Soc. Trans.*, **2002**, 30, 691-696.
- ¹⁴ K.N. Raymond, E.A. Dertz, S.S. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 3584-3588.
- ¹⁵ E.N. Baker, *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, 41, 389-463.
- ¹⁶ P.M. Proulx-Curry, N.D. Chasteen, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 144, 347-368.
- ¹⁷ A.K. Powell in J.A. McCleverty und T.J. Meyer (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2003**, 8, 169-194.
- ¹⁸ P.F. Lindley, *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, 59, 867-933.
- ¹⁹ C.J. Reedy, B.R. Gibney, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 617-649.
- ²⁰ R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 38, 281-322.
- ²¹ R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2239-2314.
- ²² H. Beinert, R.H. Holm, E. Münck, *Science*, **1997**, 277, 653-659.
- ²³ S. Bian, C.A. Cowan, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 1049-1066.
- ²⁴ H. Beinert, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2000**, 5, 2-25.
- ²⁵ R. Bau, D.C. Rees, D.M. Kurtz Jr., R.A. Scott, H.S. Huang, M.W.W. Adams, M.K. Eidsness, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1998**, 3, 484-493.
- ²⁶ T. Min, C.E. Ergenekan, M.K. Eidsness, T. Ichiye, C. Kang, *Protein Sci.*, **2001**, 10, 613-621.
- ²⁷ C. Binda, A. Coda, A. Aliverti, G. Zanetti, A. Mattevi, *Acta Cryst.*, **1998**, D54, 1353-1358.
- ²⁸ R. Morales, M.H. Charon, G. Hudry-Clergeon, Y. Petillot, S. Norager, M. Medina, M. Frey, *Biochemistry*, **1999**, 38, 15764-15773.
- ²⁹ D. Xia, C.A. Yu, H. Kim, J.Z. Xia, A.M. Kachurin, L. Zhang, L. Yu, J. Deisenhofer, *Science*, **1997**, 277, 60-66.
- ³⁰ S. Iwata, J.W. Lee, K. Okada, J.K. Lee, M. Iwata, B. Rasmussen, T.A. Link, S. Ramaswamy, B.K. Jap, *Science*, **1998**, 281, 64-71.
- ³¹ C.J. Carrell, H. Zhang, W.A. Cramer, J.L. Smith, *Structure*, **1997**, 5, 1613-1625.
- ³² K. Fukuyama, T. Okada, Y. Kakuta, Y. Takahashi, *J. Mol. Biol.*, **2002**, 315, 1155-1166.
- ³³ C.W. Carter Jr., J. Kraut, S.T. Freer, N.-H. Xuong, R.A. Alden, R.G. Bartsch, *J. Biol. Chem.*, **1974**, 249, 4212-4225.
- ³⁴ T. Nogi, I. Fathir, M. Kobayashi, T. Nozawa, K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2000**, 97, 13561-13566.
- ³⁵ Z. Dauter, K.S. Wilson, L.C. Sieker, J. Meyer, J.-M. Moulis, *Biochemistry*, **1997**, 36, 16065-16073.
- ³⁶ C.R. Kissenger, L.C. Sieker, E.T., Adman, L.H. Jensen, *J. Mol. Biol.*, **1991**, 219, 693-715.
- ³⁷ M.S. Nielsen, P. Harris, B.L. Ooi, H.E.M. Christensen, *Biochemistry*, **2004**, 43, 5188-5194.
- ³⁸ R. Camba, Y.-S. Jung, L.M. Hunsicker-Wang, B.K. Burgess, C.D. Stout, J. Hirst, F.A. Armstrong, *Biochemistry*, **2003**, 42, 10589-10599.
- ³⁹ H. Beinert, M.C. Kennedy, C.D. Stout, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2335-2373.
- ⁴⁰ D.J. Evans, C.J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 268-275.

- ⁴¹ A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12989-12996.
- ⁴² R.P. Happe, W. Roseboom, A.J. Pierik, S.P.J. Albracht, K.A. Bagley, *Nature*, **1997**, *385*, 126.
- ⁴³ P.M. Matias, C.M. Soares, L.M. Saraiva, R. Coelho, J. Morais, J. LeGall M.A. Carrondo, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2001**, *6*, 63-81.
- ⁴⁴ H.M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T.N. Bhat, H. Weissig, I.N. Shindyalov, P.E. Bourne, *Nucleic Acids Research* **2000**, *28*, 235-242.
www.rcsb.org.
- ⁴⁵ Y. Nicolet, B.J. Lemon, J.C. Fontecilla-Camps, J.W. Peters, *Trends Biochem. Sci.*, **2000**, *25*, 138-143.
- ⁴⁶ A.J. Pierik, M. Hulstein, W.R. Hagen, S.P.J. Albracht, *Eur. J. Biochem.*, **1998**, *258*, 572-578.
- ⁴⁷ Y. Nicolet, A.L. de Lacey, X. Vernède, V.M. Fernandez, E.C. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1596-1601.
- ⁴⁸ Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, E.C. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13-23.
- ⁴⁹ J.W. Peters, W.N. Lanzilotta, B.J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, *282*, 1853-1858.
- ⁵⁰ F.B. Simpson, R.H. Burris, *Science* **1984**, *224*, 1095-1097.
- ⁵¹ J.B. Howard, D.C. Rees, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2965-2982.
- ⁵² B.K. Burgess, D.J. Lowe, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2983-3011.
- ⁵³ B.E. Smith, *Adv. Inorg. Chem.*, **1999**, *47*, 159-218.
- ⁵⁴ J.B. Howard, D.C. Rees, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2000**, *4*, 559-566.
- ⁵⁵ J. Christiansen, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, *Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.*, **2001**, *52*, 269-295.
- ⁵⁶ R.Y. Igarashi, L.C. Seefeldt, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **2003**, *38*, 351-384.
- ⁵⁷ P.C. Dos Santos, D.R. Dean, Y. Hu, M.W. Ribbe, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1159-1173.
- ⁵⁸ P.E. Bishop, M.L. Jarlenski, D.R. Hetherington, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1980**, *77*, 7342-7346.
- ⁵⁹ J.R. Chisnell, R. Premakumar, P.E. Bishop, *J. Bacteriol.*, **1988**, *170*, 27-33.
- ⁶⁰ R.R. Eady, R.L. Robson, T.H. Richardson, R.W. Miller, M. Hawkins, *Biochem. J.*, **1987**, *244*, 197-207.
- ⁶¹ B.E. Smith, R.E. Eady, D.J. Lowe, C. Gormal, *Biochem. J.*, **1988**, *250*, 299-302.
- ⁶² K. Schneider, A. Müller, U. Schramm, W. Klipp, *Eur. J. Biochem.*, **1991**, *195*, 653-661.
- ⁶³ K. Schneider, U. Gollan, W. Selsemeier-Voigt, W. Plass, A. Müller, *Naturwissenschaften*, **1994**, *81*, 405-408.
- ⁶⁴ K. Schneider, U. Gollan, M. Dröttboom, S. Selsemaier-Voigt, A. Müller *Eur. J. Biochem.*, **1997**, *244*, 789-780.
- ⁶⁵ L.J. Lehman, G.P. Roberts, *J. Bacteriol.*, **1991**, *173*, 5705-5711.
- ⁶⁶ R. Davis, L. Lehman, R. Petrovich, V.K. Shah, G.P. Roberts, P.W. Ludden, *J. Bacteriol.*, **1996**, *178*, 1445-1450.
- ⁶⁷ R.R. Eady, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 3013-3030.
- ⁶⁸ G.N. George, C.L. Coyle, B.J. Hales, S.P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4057-4059.
- ⁶⁹ J.M. Arber, B.R. Dobson, R.R. Eady, S.S. Hasnain, C.D. Garner, T. Matsushita, M. Nomura, B.E. Smith, *Biochem. J.*, **1989**, *258*, 733-737.
- ⁷⁰ I. Harvey, J.M. Arber, R.R. Eady, B.E. Smith, C.D. Garner, S.S. Hasnain, *Biochem. J.*, **1990**, *266*, 929-931.
- ⁷¹ J. Chen, J. Christiansen, R.C. Tittsworth, B.J. Hales, S.J. George, D. Coucouvanis, S.P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5509-5515.
- ⁷² N. Ravi, V. Moore, S.G. Lloyd, B.J. Hales, B.H. Huynh, *J. Biol. Chem.*, **1994**, *269*, 20920-20924.
- ⁷³ 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*, 37-45.
- ⁷⁴ P.L. Holland in J.A. McCleverty und T.J. Meyer (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2003**, *8*, 569-599.
- ⁷⁵ J. Kim, D.C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677-1682.
- ⁷⁶ I. Dance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2003**, 324-325.
- ⁷⁷ B. Hinnemann, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1466-1467.
- ⁷⁸ T. Lovell, T. Liu, D.A. Case, L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8377-8383.
- ⁷⁹ V. Vrajmasu, E. Münck, E.L. Bominaar, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 5974-5988.

- ⁸⁰ H.I. Lee, P.M. Benton, M. Laryukhin, R.Y. Igarashi, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5604-5605.
- ⁸¹ B. Hinnemann, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3920-3927.
- ⁸² H.I. Lee, B.J. Hales, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11395-11400.
- ⁸³ S.J. Yoo, H.C. Angove, V. Papaefthymiou, B.K. Burgess, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4926-4936.
- ⁸⁴ M.M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J.J. Kornuc, D.C. Rees, *Science*, **1992**, *257*, 1653-1659.
- ⁸⁵ J.L. Schlessman, D. Woo, L. Joshua-Tor, J.B. Howard, D.C. Rees, *J. Mol. Biol.*, **1998**, *280*, 669-685.
- ⁸⁶ S.B. Jang, L.C. Seefeldt, J.W. Peters, *Biochemistry*, **2000**, *39*, 641-648.
- ⁸⁷ S.B. Jang, L.C. Seefeldt, J.W. Peters, *Biochemistry*, **2000**, *39*, 14745-14752.
- ⁸⁸ J. Kim, D.C. Rees, *Nature*, **1992**, *360*, 553-560.
- ⁸⁹ M.K. Chan, J. Kim, D.C. Rees, *Science*, **1993**, *260*, 792-794.
- ⁹⁰ J.W. Peters, M.H.B. Stowell, S.M. Soltis, M.G. Finnegan, M.K. Johnson, D.C. Rees, *Biochemistry*, **1997**, *36*, 1181-1187.
- ⁹¹ O. Einsle, F.A. Tezcan, S.L.A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J.B. Howard, D.C. Rees, *Science*, **2002**, *297*, 1696-1700.
- ⁹² J. Kim, D. Woo, D.C. Rees, *Biochemistry*, **1993**, *32*, 7104-7115.
- ⁹³ S.M. Mayer, D.M. Lawson, C.A. Gormal, S.M. Roe, B.E. Smith, *J. Mol. Biol.*, **1999**, *292*, 871-891.
- ⁹⁴ H. Schindelin, C. Kisker, J.L. Schlessman, J.B. Howard, D.C. Rees, *Nature*, **1997**, *387*, 370-376.
- ⁹⁵ H.-J. Chiu, J.W. Peters, W.N. Lanzilotta, M.J. Ryle, L.C. Seefeldt, J.B. Howard, D.C. Rees, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 641-650.
- ⁹⁶ L.C. Seefeldt, I.G. Dance, D.R. Dean, *Biochemistry*, **2004**, *41*, 1401-1409.
- ⁹⁷ S.M. Mayer, C.A. Gormal, B.E. Smith, D.M. Lawson, *J. Biol. Chem.*, **2002**, *277*, 35263-35266
- ⁹⁸ K.L.C. Gronberg, C.A. Gormal, M.C. Durrant, B.E. Smith, R.A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10613-10621.
- ⁹⁹ M.C. Durrant
Inorg. Chem. Commun., **2001**, *4*, 60-62; *Biochemistry*, **2002**, *41*, 13934-13945.
- ¹⁰⁰ R.K. Szilagy, D.K. Musae, K. Morokuma, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 766-775.
- ¹⁰¹ H.I. Lee, L.M. Cameron, B.J. Hales, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10121-10126.
- ¹⁰² P.D. Christie, H.I. Lee, L.M. Cameron, B.J. Hales, W.H. Orme-Johnson, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8707-8709.
- ¹⁰³ H.I. Lee, M. Sørli, J. Christiansen, R. Song, D.R. Dean, B.J. Hales, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5582-5587.
- ¹⁰⁴ M. Sørli, J. Christiansen, D.R. Dean, B.J. Hales, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9457-9458.
- ¹⁰⁵ M.J. Ryle, H.I. Lee, L.C. Seefeldt, B.M. Hoffman, *Biochemistry*, **2000**, *39*, 1114-1119.
- ¹⁰⁶ J. Christiansen, V.L. Cash, L.C. Seefeldt, D.R. Dean, *J. Biol. Chem.*, **2000**, *275*, 11459-11464.
- ¹⁰⁷ J. Christiansen, L.C. Seefeldt, D.R. Dean, *J. Biol. Chem.*, **2000**, *275*, 36104-36107.
- ¹⁰⁸ P.M.C. Benton, S.M. Mayer, J. Shao, B.M. Hoffman, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 13816-13825.
- ¹⁰⁹ S.M. Mayer, W.G. Niehaus and D.R. Dean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 802-807.
- ¹¹⁰ P.M.C. Benton, M. Laryukhin, S.M. Mayer, B. M. Hoffman, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, *Biochemistry*, **2003**, *42*, 9102-9109.
- ¹¹¹ H.-I. Lee, R. Igarashi, M. Laryukhin, P.E. Doan, P.C. Dos Santos, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9563-9569.
- ¹¹² R. Igarashi, P.C. Dos Santos, W.G. Niehaus, I.G. Dance, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, *J. Biol. Chem.*, **2004**, *279*, 34770-34775.
- ¹¹³ I. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11852-11863.
- ¹¹⁴ H. Deng, R. Hoffmann,
Angew. Chem., **1993**, *105*, 1125-1128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1062-1065.
- ¹¹⁵ I.G. Dance,
Aust. J. Chem., **1994**, *47*, 979-990; *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, *1*, 581-586;
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1997**, 165-166; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 523-530.

- ¹¹⁶ K.K. Stavrev, M.C. Zerner, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 83-87; *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, *96*, 141-145; *Int. J. Quantum Chem.*, **1998**, *70*, 1159-1168.
- ¹¹⁷ S.-J. Zhong, C.W. Liu, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 653-661.
- ¹¹⁸ P.E.M. Siegbahn, J. Westerberg, M. Svensson, R.H. Crabtree, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1615-1623.
- ¹¹⁹ T.H. Rod, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12751-12763.
- ¹²⁰ T. Lovell, J. Li, D.A. Case, L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4546-4547; *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2002**, *7*, 735-749.
- ¹²¹ T. Lovell, R.A. Torres, W.-G. Han, T. Liu, D.A. Case, L. Noodleman, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5744-5753.
- ¹²² U. Huniar, R. Ahlrichs, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2588-2601.
- ¹²³ J. Schimpl, H.M. Petrelli, P.E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15772-15778.
- ¹²⁴ R.H. Holm, *Chem. Soc. Rev.*, **1981**, *19*, 455-490.
- ¹²⁵ I. G. Dance, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1037-1104.
- ¹²⁶ B. Krebs, G. Henkel in H.W. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, **1989**, 439-502.
- ¹²⁷ B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 785-804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 769-788.
- ¹²⁸ R.H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, *38*, 1-71.
- ¹²⁹ R.H. Holm, *Pure & Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 931-938.
- ¹³⁰ R.H. Holm in J.A. McCleverty und T.J. Meyer (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2003**, *8*, 61-91.
- ¹³¹ S.C. Lee, R.H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1135-1157.
- ¹³² P. Venkateswara Rao, R.H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 527-559.
- ¹³³ H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2093-2121.
- ¹³⁴ J.P. Collman, R. Boulatov, C.J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 561-588.
- ¹³⁵ R.W. Lane, J.A. Ibers, R.B. Frankel, R.H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1975**, *72*, 2868-2872.
- ¹³⁶ R.W. Lane, J.A. Ibers, R.B. Frankel, G.C. Papaefthymiou, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 84-98.
- ¹³⁷ 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*, 2429-2433.
- ¹³⁸ J.J. Mayerle, S.E. Denmark, B.V. dePamphilis, J.A. Ibers, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1032-1045.
- ¹³⁹ P.K. Mascharak, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6110-6116.
- ¹⁴⁰ P. Beardwood, J.F. Gibson, C.E. Johnson, J.D. Rush, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2015-2020.
- ¹⁴¹ P. Beardwood, J.F. Gibson, P. Bertrand, J.-P. Gayda, *Biochim. Biophys. Acta*, **1983**, *742*, 426-433.
- ¹⁴² L.E. Maelia, M. Millar, S.A. Koch, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4594-4600.
- ¹⁴³ S.A. Koch, L.E. Maelia, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5944-5945.
- ¹⁴⁴ M.T. Werth, D.M. Kurtz Jr., B.D. Howes, B.H. Huynh, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1357-1361.
- ¹⁴⁵ D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, D.G. Holah, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5721-5723.
- ¹⁴⁶ D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, C. Murphy, D.G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3350-3362.
- ¹⁴⁷ M. Millar, J.F. Lee, S.A. Koch, R. Fikar, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 4105-4106.
- ¹⁴⁸ M. Millar, S.A. Koch, R. Fikar, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *88*, L15-L16.
- ¹⁴⁹ A. Silver, S.A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *205*, 9-14.
- ¹⁵⁰ J. Huang, J.C. Dewan, M.A. Walters, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *228*, 199-206.
- ¹⁵¹ M. Millar, J.F. Lee, T. O'Sullivan, S.A. Koch, R. Fikar, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *243*, 333-343.
- ¹⁵² T. Okamura, S. Takamizawa, N. Ueyama, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 18-28.
- ¹⁵³ L.E. Maelia, S.A. Koch, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1896-1904.
- ¹⁵⁴ N. Ueyama, S. Ueno, T. Sugawara, K. Tatsumi, A. Nakamura, N. Yasuoka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2723-2727.
- ¹⁵⁵ N. Ueyama, Y. Yamada, T. Okamura, S. Kimura, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6473-6484.
- ¹⁵⁶ S.A. Koch, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5255-5257.

- ¹⁵⁷ J.M. McConnachie, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1770-1773.
- ¹⁵⁸ Rücksprache mit B. Hamann.
- ¹⁵⁹ A. Salifoglou, A. Simopoulos, A. Kostikas, R.W. Dunham, M.G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3394-3406.
- ¹⁶⁰ M.A. Bobrik, K.O. Hodgson, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1851-1851.
- ¹⁶¹ A. Müller, N.H. Schladerbeck, E. Krickemeyer, H. Bogge, K. Schmitz, E. Bill, A.X. Trautwein, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1989**, *570*, 7-36.
- ¹⁶² S.-B. Yu, G.C. Papaefthymiou, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3476-3485.
- ¹⁶³ D. Coucouvanis, D. Swenson, P. Stremple, N.C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3392-3394.
- ¹⁶⁴ H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *89*, L11-L13.
- ¹⁶⁵ U. Müller, M.-L. Ha-Eirdanz, G. Kräuter, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1991**, *46b*, 175-182.
- ¹⁶⁶ T. Herskovitz, B.A. Averill, R.H. Holm, J.A. Ibers, W.D. Phillips, J.F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1972**, *69*, 2437-2441.
- ¹⁶⁷ B.A. Averill, T. Herskovitz, R.H. Holm, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3523-3534.
- ¹⁶⁸ G. Christou, C.D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1093-1094.
- ¹⁶⁹ F. Bonomi, M.T. Werth, D.M. Kurtz Jr., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4331-4335.
- ¹⁷⁰ J. Cambray, R.W. Lane, A.G. Wedd, R.W. Johnson, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2565-2571.
- ¹⁷¹ E.J. Laskowski, R.B. Frankel, W.O. Gillum, G.C. Papaefthymiou, J. Renaud, J.A. Ibers, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5322-5337.
- ¹⁷² M.J. Carney, G.C. Papaefthymiou, M.A. Whitener, K. Spertalian, R.B. Frankel, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 346-352.
- ¹⁷³ K.S. Hagen, A.D. Watson, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2984-2990.
- ¹⁷⁴ T. O'Sullivan, M.M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4096-4097.
- ¹⁷⁵ V. Papaefthymiou, M.M. Millar, E. Münck, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3010-3014.
- ¹⁷⁶ G.B. Wong, M.A. Bobrik, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 578-584.
- ¹⁷⁷ A. Müller, N. Schladerbeck, H. Bogge, *Chimia*, **1985**, *39*, 24-25.
- ¹⁷⁸ S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch.*, **1985**, *40b*, 1105-1112.
- ¹⁷⁹ S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43b*, 457-462.
- ¹⁸⁰ C. Goh, B.M. Segal, J. Huang, J.R. Long, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11844-11853.
- ¹⁸¹ A. Kern, C. Näther, F. Studt, F. Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5003-5010.
- ¹⁸² G. Christou, B. Ridge, H.N. Rydon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 1423-1425.
- ¹⁸³ M.A. Bobrik, E.J. Laskowski, R.W. Johnson, W.O. Gillum, J.M. Berg, K.O. Hodgson, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1402-1410.
- ¹⁸⁴ S. Ciurli, S.-B. Yu, R.H. Holm, K.K.P. Srivastava, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8169-8171.
- ¹⁸⁵ S.B. Yu, G.C. Papaefthymiou, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3476-3485.
- ¹⁸⁶ R. Hauptmann, J. Schneider, C. Chen, G. Henkel, *Acta Cryst.*, **1999**, *C55*, 192-194.
- ¹⁸⁷ P. Barbaro, A. Bencini, I. Berini, F. Briganti, S. Midollini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7238-7246.
- ¹⁸⁸ H.-O. Stephan, C. Chen, G. Henkel, K. Griesar, W. Haase, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 886-888.
- ¹⁸⁹ J. Lackmann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg **1997**.
- ¹⁹⁰ G. Henkel, W. Simon, W. Wilk, B. Krebs, *Z. Kristallogr.*, **1987**, *178*, 92-93.
- ¹⁹¹ W. Simon, A. Wilk, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 1039-1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1009-1010.
- ¹⁹² M.G. Kanatzidis, N.C. Baenziger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4500-4511.
- ¹⁹³ W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43b*, 813-817.
- ¹⁹⁴ M.A. Tyson, K.D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4519-4520.
- ¹⁹⁵ S. Pohl, U. Bierbach, *Z. Naturforsch.*, **1991**, *46b*, 68-74.
- ¹⁹⁶ S. Pohl, U. Bierbach, *Z. Naturforsch.*, **1992**, *47b*, 1266-1270.
- ¹⁹⁷ U. Bierbach, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, **1991**, *46b*, 1629-1634.
- ¹⁹⁸ T.D.P. Stack, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2546-2547.

- ¹⁹⁹ T.D.P. Stack, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2484-2594.
- ²⁰⁰ C. Zhou, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4066-4077.
- ²⁰¹ J. Zhou, Z. Hu, E. Münck, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1966-1980.
- ²⁰² G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1981**, *93*, 1072-1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 1033-1034.
- ²⁰³ G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1983**, *95*, 317-318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 319-320. *Angew. Chem. Suppl.*, **1983**, 323-346.
- ²⁰⁴ F.M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J.J. Ellison, R.H. Holm, P.P. Power *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1815-1822.
- ²⁰⁵ R.A. Bartlett, J.J. Ellison, P.P. Power, S.C. Shoner, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2888-2894.
- ²⁰⁶ P.P. Power, S.C. Shoner, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 308-309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 330-332.
- ²⁰⁷ K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, *129*, 594-589.
- ²⁰⁸ R. Hauptmann, R. Kliss, J. Schneider, G. Henkel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1927-1936.
- ²⁰⁹ R. Kliss, *Dissertation*, Universität Duisburg **2000**.
- ²¹⁰ R. Hauptmann, R. Kliss, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 389-391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 377-379.
- ²¹¹ D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *263*, 321-331.
- ²¹² B.S. Kang, L.H. Weng, D.X. Wu, F. Wang, Z. Guo, L.R. Huang, Z.Y. Huang, H.Q. Liu *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1128-1130.
- ²¹³ G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord., Chem.*, **1980**, *21*, 351.
- ²¹⁴ D.T. Sawyer, G.S. Srivatsa, M.E. Bodini, W.P. Schäfer, R.M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 936-942.
- ²¹⁵ M.R. Snow, J.A. Ibers, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 249-254.
- ²¹⁶ T. Herskovitz, B.V. DePamphilis, W.O. Gillum, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1426-1429.
- ²¹⁷ C.P. Rao, J.R. Dorfman, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 428-439.
- ²¹⁸ C. Chen, R. Hauptmann, J. Lackmann, G. Henkel, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **1999**, *214*, 137-138.
- ²¹⁹ K.S. Hagen, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5496-5497.
- ²²⁰ K.S. Hagen, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 418-427.
- ²²¹ R. Hauptmann, J. Lackmann, G. Henkel, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **1999**, *214*, 132-134.
- ²²² G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1064-1065.
- ²²³ R. Hauptmann, J. Lackmann, C. Chen, G. Henkel, *Acta Cryst.*, **1999**, *C55*, 1084-1087.
- ²²⁴ M.A. Whitener, J.K. Bashkin, K.S. Hagen, J.-J. Girerd, E. Gamp, N. Edelstein, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5607-5620.
- ²²⁵ K.S. Hagen, A.D. Watson, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3905-3913.
- ²²⁶ K.S. Hagen, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *45*, L17-L18.
- ²²⁷ K.S. Hagen, D.W. Stephan, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3928-3936.
- ²²⁸ D. Coucouvanis, M. Kanatzidis, E. Simhon, N.C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1874-1882.
- ²²⁹ K.S. Hagen, J.G. Reynolds, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4054-4063.
- ²³⁰ B.S. Snyder, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2339-2347.
- ²³¹ M. Harmjanz, C. Junghans, U.-A. Opitz, B. Bahlmann, S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, **1996**, *51b*, 1040-1048.
- ²³² B.S. Snyder, M.S. Reynolds, I. Noda, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 595-597.
- ²³³ M.S. Reynolds, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4494-4499.
- ²³⁴ B.S. Snyder, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 274-279.
- ²³⁵ C. Chen, J. Cai, Q. Liu, D. Wu, X. Lei, K. Zhao, B. Kang, J. Lu, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4878-4881.
- ²³⁶ M.G. Kanatzidis, W.R. Dunham, W.R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 356-358.
- ²³⁷ M.G. Kanatzidis, W.R. Hagen, W.R. Dunham, R.K. Lester, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 953-961.

- ²³⁸ M.G. Kanatzidis, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2460-2568.
- ²³⁹ D. Coucouvanis, M.G. Kanatzidis, A. Salifoglou, W.R. Dunham, A. Simopoulos, J.R. Sams, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, C.E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6863-6865.
- ²⁴⁰ W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 153-154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 150-151.
- ²⁴¹ M.G. Kanatzidis, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3358-3360.
- ²⁴² S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 886-887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 907-908.
- ²⁴³ S. Pohl, U. Opitz, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 950-952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 863-864.
- ²⁴⁴ F. Cecconi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 640-641.
- ²⁴⁵ A. Agresti, M. Bacci, F. Cecconi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 689-695.
- ²⁴⁶ A. Bencini, C.A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, U. Russo, M.G. Uytterhoeven, C. Zanchini *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 963-974.
- ²⁴⁷ C.A. Goddard, J.R. Long, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4347-4354.
- ²⁴⁸ J. Han, M. Koutmos, S. Al Ahmad, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5985-5999.
- ²⁴⁹ D. Coucouvanis, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5005-5006.
- ²⁵⁰ M.G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 337-338.
- ²⁵¹ D. Coucouvanis, A. Salifoglou, M.G. Kanatzidis, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3807-3808.
- ²⁵² D. Coucouvanis, A. Salifoglou, M.G. Kanatzidis, W.R. Dunham, A. Simopoulos, A. Kostikas, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4066-4077.
- ²⁵³ S.A. Al-Ahmad, A. Salifoglou, M.G. Kanatzidis, W.R. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 927-938.
- ²⁵⁴ T.E. Wolff, J.M. Berg, C. Warrick, K.O. Hodgson, R.H. Holm, R.B. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4630-4632.
- ²⁵⁵ T.E. Wolff, J.M. Berg, K.O. Hodgson, R.B. Frankel, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4140-4150.
- ²⁵⁶ G. Christou, C.D. Garner, F.E. Mabbs, T.J. King, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 740-741.
- ²⁵⁷ S.R. Acott, G. Christou, C.D. Garner, T.J. King, F.E. Mabbs, R.M. Miller, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *35*, L337-L338.
- ²⁵⁸ G. Christou, C.D. Garner, F.E. Mabbs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 91-93.
- ²⁵⁹ G. Christou, P.K. Mascharak, W.H. Armstrong, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2820-2831.
- ²⁶⁰ G. Christou, C.D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2354-2362.
- ²⁶¹ T.E. Wolff, J.M. Berg, P.P. Power, K.O. Hodgson, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 430-437.
- ²⁶² T.E. Wolff, P.P. Power, R.B. Frankel, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4694-4703.
- ²⁶³ T.E. Wolff, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 174-180.
- ²⁶⁴ W.H. Armstrong, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6246-6248.
- ²⁶⁵ W.H. Armstrong, P.K. Mascharak, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4373-4383.
- ²⁶⁶ P.K. Mascharak, W.H. Armstrong, Y. Mizobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 475-483.
- ²⁶⁷ R.E. Palermo, R. Singh, J.K. Bashkin, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2600-2612.
- ²⁶⁸ W.H. Armstrong, P.K. Mascharak, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1699-1701.
- ²⁶⁹ K.D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 436-448.
- ²⁷⁰ K.D. Demadis, C.F. Campana, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7832-7833.
- ²⁷¹ F. Osterloh, B.M. Segal, C. Achim, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 980-989.
- ²⁷² F. Osterloh, C. Achim, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 224-232.
- ²⁷³ F. Osterloh, Y. Sanakis, R.J. Staples, E. Münck, R.H. Holm, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2199-2203; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2066-2070.
- ²⁷⁴ H. Seino, Y. Arai, N. Iwata, S. Nagao, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1677-1682.
- ²⁷⁵ D.V. Fomitchhev, C.C. McLauchlan, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 958-966.
- ²⁷⁶ Y. Zhang, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3910-3920.
- ²⁷⁷ Y. Zhang, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14292-14293.
- ²⁷⁸ J.A. Kovacs, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 340-341.

- ²⁷⁹ J.A. Kovacs, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 702-711.
- ²⁸⁰ J.A. Kovacs, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 711-718.
- ²⁸¹ S.M. Malinak, K.D. Demadis, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3126-3133.
- ²⁸² J. Huang, S. Mukerjee, B.M. Segal, H. Akashi, J. Zhou, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8662-8674.
- ²⁸³ C. Hauser, E. Bill, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1615-1624.
- ²⁸⁴ J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4624-4631.
- ²⁸⁵ Y. Ohki, Y. Sunada, M. Honda, M. Katada, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4052-4053.
- ²⁸⁶ J. Huang, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2247-2254.
- ²⁸⁷ P.R. Challen, S.M. Koo, W.R. Dunham, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2455-2456.
- ²⁸⁸ H.-C. Zhou, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 11-21.
- ²⁸⁹ E. Nordlander, S.C. Lee, W. Cen, Z.Y. Wu, C.R. Natoli, A. Di Cicco, A. Filipponi, B. Hedman, K.O. Hodgson, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5549-5558.
- ²⁹⁰ W. Cen, F.M. MacDonnell, M.J. Scott, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5809-5818.
- ²⁹¹ T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 54-55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 61-62.
- ²⁹² H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1816-1825.
- ²⁹³ G. Christou, R.H. Holm, M. Sabat, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6269-6271.
- ²⁹⁴ G. Christou, M. Sabat, J.A. Ibers, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3518-3526.
- ²⁹⁵ G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1982**, *94*, 204-205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 201-202.; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 489-498.
- ²⁹⁶ H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42b*, 565-572.
- ²⁹⁷ Georg Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3 Auflage, Enke-Verlag **1975**.
- ²⁹⁸ W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1939**, *241*, 281-304.
- ²⁹⁹ K. Tatsumi, Y. Inoue, H. Kawaguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, R.E. Cramer, W. VanDoorne, G.J. Taogoshi, P.N. Richmann, *Organometallics*, **1993**, *12*, 352-364.
- ³⁰⁰ F. Fehér, H.J. Berthold, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1953**, *273*, 144-160.
- ³⁰¹ L.D. Schultz, W.H. Koehler, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1989-1999.
- ³⁰² H. Hecht, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1947**, *254*, 37-51.
- ³⁰³ H.J. Reich, C.P. Jasperse, J.M. Renga, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2981-2988.
- ³⁰⁴ N.A. Korchevin, P.A. Podkuiko, V.K. Stankevich, É.N. Deryagina, M.G. Voronkov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1989**, *59*, 1592-1594; *Zh. Obshch. Khim.*, **1989**, *59*, 1788-1790.
- ³⁰⁵ B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer Verlag, **1986**.
- ³⁰⁶ G. Winter, *Inorg. Synth.*, **1973**, *14*, 101-104.
- ³⁰⁷ R.A. Andersen, K. Faegri, J.C. Green, A. Haaland, M.F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1782-1786.
- ³⁰⁸ B. Hammann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg **2000**.
- ³⁰⁹ M.Y. Darensbourg, D.J. Darensbourg, H.L.C. Barros, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 297-301.
- ³¹⁰ D.H. Gerlach, W.G. Peet, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4545-4549.
- ³¹¹ S.R. Ditto, R.J. Card, P.D. Davis, D.C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 894-896.
- ³¹² D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer, L.C. Washburn, *Synthesis*, **1976**, 621-623.
- ³¹³ W. Rundel, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 2956-2962.
- ³¹⁴ W.-W. du Mont, L. Lange, H.H. Karsch, K. Peters, E.M. Peters, H.G. von Schnering, *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 11-14.
- ³¹⁵ B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey, H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1023-1030.
- ³¹⁶ F. Stoffelbach, D. Saurenz, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2699-2703.
- ³¹⁷ T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Band A, D. Riedel Publishing Company, New York **1983**.
- ³¹⁸ J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band 4, Kynoch Press, Birmingham **1974**.

- ³¹⁹ H. Strasdeit, *Diplomarbeit*, Universität Münster **1981**.
- ³²⁰ A. Müller, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1005-1006.
- ³²¹ Gmelin-Institut (Hrsg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, **1960**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- ³²² J.J. Ellison, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4231-4234.
- ³²³ K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, M.O. Senge, S. Chadwick, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5820-5827.
- ³²⁴ J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walther de Gruyter, **1988**.
- ³²⁵ J.T. Hoggins, H. Steinfink, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1682-1685.
- ³²⁶ J. Gloux, P. Gloux, H. Hendriks, G. Rius, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3220-3224.
- ³²⁷ J. Gloux, P. Gloux, J. Laugier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11644-11653.
- ³²⁸ Z. Zhigui, L. Xisheng, F. Yuguo, *Kexue Tongbao, Chin. Bull. Sci. (Engl. Transl.)*, **1985**, *30*, 1351-1354.
- ³²⁹ F. Osterloh, W. Saak, S. Pohl, M. Kroeckel, C. Meier, A.X. Trautwein, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3581-3587.
- ³³⁰ J.-F. You, B.S. Snyder, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6589-6591.
- ³³¹ J.-F. You, B.S. Snyder, G.C. Papaefthymiou, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1067-1076.
- ³³² J.-F. You, G.C. Papaefthymiou, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2697-2710.
- ³³³ J. Oddershede, L. Henriksen, S. Larsen, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 1053-1060.
- ³³⁴ J.-F. You, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1431-1433.
- ³³⁵ G. Henkel, W. Simon, B. Krebs, *Z. Kristallogr.*, **1989**, *186*, 125-126.
- ³³⁶ M. Bettenhausen, D. Fenske, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1999**, *625*, 13-14.
- ³³⁷ K.L. Taft, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9629-9630.
- ³³⁸ D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 340-342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 307-309.
- ³³⁹ J.B. Willems, M. Köckerling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, 1380-1381.
- ³⁴⁰ B.M. Segal, H.R. Hoveyda, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3440-3443.
- ³⁴¹ P.K. Mascharak, K.S. Hagen, J.T. Spence, R.H. Holm, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *80*, 157-170.
- ³⁴² M.J. Carney, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1497-1503.
- ³⁴³ L. Cai, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7177-7188.
- ³⁴⁴ H.R. Hoveyda, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4571-4578.
- ³⁴⁵ R.E. Palermo, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4310-4318.
- ³⁴⁶ I.G. Gusakovskaya, S.I. Pirumova, N.S. Ovanesyan, N.I. Golovina, R.F. Trofimova, G.V. Shilov, E.A. Lavrent'eva, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, **1998**, *68*, 1202-1206; *Zh. Obshch. Khim.*, **1998**, *68*, 1264-1269.

8. Anhang

8.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 8–1: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4$ (**Ia**).

Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{Fe}_6\text{N}_4\text{S}_{11}$
Formelgewicht	1391.01
Meßtemperatur [K]	153(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 16.141(1) b = 18.977(1) c = 20.906(1)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6403.6(6)
Z	4
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.443
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.715
F(000)	2920
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.25 x 0.15
Θ-Bereich	1.59 bis 27.10°.
Index-Bereiche	$-20 \leq h \leq 20, -24 \leq k \leq 24, -26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	71938
davon unabhängig	14113 [R(int) = 0.0832]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.10^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.823 und 0.678
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²
Reflexe / restraints / Variablen	14113 / 48 / 621
Goodness-of-fit für F ²	0.999
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1462
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1003, wR2 = 0.1549
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	1.078 und -0.567 e.Å ⁻³

Tabelle 8–2: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Ib**).

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{104}\text{Fe}_6\text{N}_4\text{OS}_{11}$	
Formelgewicht	1657.29	
Meßtemperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 14.511(1)	$\alpha = 82.44(1)$
	b = 15.450(1)	$\beta = 67.805(1)$
	c = 19.186(1)	$\gamma = 72.53(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3810.4(4)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.444	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.455	
F(000)	1736	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.30 x 0.08	
Θ -Bereich	1.58 bis 26.37°.	
Index-Bereiche	$-18 \leq h \leq 18, -19 \leq k \leq 19, -23 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	41244	
davon unabhängig	15479 [R(int) = 0.0255]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.37^\circ$	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.905 und 0.783	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	15479 / 0 / 804	
Goodness-of-fit für F ²	1.048	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0887	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0936	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.911 und -0.598 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–3: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{PPh}_4]_3[\text{Li}(\text{MeOH})_4]$ (**1c**).

Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{90}\text{Fe}_6\text{LiO}_4\text{P}_3\text{S}_{11}$	
Formelgewicht	2023.23	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 15.799 (1)	$\alpha = 98.71(1)$
	b = 16.505(1)	$\beta = 108.31(1)$
	c = 18.711(1)	$\gamma = 100.53(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4438.7(5)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.514	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.318	
F(000)	2084	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.08 x 0.04	
Θ -Bereich	1.18 bis 28.34°.	
Index-Bereiche	$-21 \leq h \leq 20, -21 \leq k \leq 21, -22 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	56936	
davon unabhängig	21987 [R(int) = 0.1177]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.34^\circ$	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.991 und 0.673	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	21987 / 10 / 1070	
Goodness-of-fit für F ²	0.988	
R-Indices [$ \gt 2\sigma(I) $]	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1159	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1674, wR2 = 0.1430	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.557 und -0.590 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–4: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SBz})_2][\text{Et}_4\text{N}]_4 \cdot 2\text{DMF}$ (**Id**).

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{108}\text{Fe}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_{11}$	
Formelgewicht	1537.20	
Meßtemperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 14.436(1)	
	b = 25.240(1)	$\beta = 97.37$ (1)
	c = 20.064(1)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7250.1(5)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.408	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.525	
F(000)	3240	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.35 x 0.20	
Θ -Bereich	1.64 bis 28.32°.	
Index-Bereiche	$-17 \leq h \leq 18, -33 \leq k \leq 22, -26 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	45839	
davon unabhängig	17066 [R(int) = 0.0355]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.32^\circ$	94.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.750 und 0.617	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	17066 / 2 / 646	
Goodness-of-fit für F ²	0.937	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1262	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1340	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	1.074 und -0.715 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–5: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4 \cdot \text{MeOH}$ (**IIa**).

Summenformel	$\text{C}_{57}\text{H}_{102}\text{Fe}_6\text{N}_4\text{OS}_{11}$	
Formelgewicht	1547.19	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 12.391(1)	$\alpha = 96.91(1)$
	b = 17.565(1)	$\beta = 100.99(1)$
	c = 18.069(1)	$\gamma = 110.46(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3541.7(5)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.451	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.560	
F(000)	1624	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.03 x 0.02	
Θ -Bereich	1.17 bis 28.24°.	
Index-Bereiche	$-16 \leq h \leq 16, -23 \leq k \leq 23, -22 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	45152	
davon unabhängig	17439 [R(int) = 0.0637]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.24^\circ$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.974 und 0.588	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	17439 / 3 / 760	
Goodness-of-fit für F ²	0.710	
R-Indices [$ \gt 2\sigma(I) $]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1080	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1768, wR2 = 0.1561	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.698 und -0.663 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–6: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4$ (**IIIa**).

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{102}\text{Fe}_6\text{N}_4\text{Se}_{11}$	
Formelgewicht	2155.16	
Meßtemperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 14.644(6)$	$\alpha = 82.96(1)$
	$b = 15.627(6)$	$\beta = 68.14(1)$
	$c = 19.545(8)$	$\gamma = 68.49(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3861(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.854	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.321	
F(000)	2112	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.35 x 0.01	
Θ-Bereich	1.40 bis 28.42°.	
Index-Bereiche	$-19 \leq h \leq 19, -20 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 15$	
Gemessene Reflexe	24634	
davon unabhängig	17286 [R(int) = 0.1818]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.42^\circ$	89.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.903 und 0.224	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	17286 / 1270 / 784	
Goodness-of-fit für F ²	0.698	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0795, wR2 = 0.1540	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.3081, wR2 = 0.2239	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	1.441 und -1.144 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–7: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeEt})_2][\text{BzEt}_3\text{N}]_4$ (**IVa**).

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{Fe}_6\text{N}_4\text{Se}_{11}$	
Formelgewicht	2031.04	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 20.049(1)$	
	$b = 22.856(1)$	$\beta = 108.23(1)$
	$c = 16.361(1)$	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7120.8(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.895	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.849	
F(000)	3968	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.25 x 0.02	
Θ-Bereich	1.07 bis 28.25°.	
Index-Bereiche	$-26 \leq h \leq 26, -25 \leq k \leq 30, -21 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	45430	
davon unabhängig	17600 [R(int) = 0.0690]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.25^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.982 und 0.391	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	17600 / 0 / 699	
Goodness-of-fit für F^2	1.043	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1424	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0878, wR2 = 0.1589	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	1.310 und -1.038 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–8: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von
 $[(\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SeBz})_2)_2(\text{Na}_3(\text{MeOH})_4(\text{THF})_2)][\text{PPh}_4]_5 \cdot 5\text{THF}$ (**Va**).

Summenformel	$\text{C}_{180}\text{H}_{200}\text{Fe}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{P}_5\text{Se}_{22}$	
Formelgewicht	5170.54	
Meßtemperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 17.299(16)$	$\alpha = 85.84(7)$
	$b = 20.703(19)$	$\beta = 75.88(8)$
	$c = 32.15 (3)$	$\gamma = 69.92(4)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	10486(16)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.638	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.716	
F(000)	5072	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.30 x 0.07	
Θ-Bereich	1.31 bis 27.84°.	
Index-Bereiche	$-22 \leq h \leq 22, -27 \leq k \leq 26, -42 \leq l \leq 42$	
Gemessene Reflexe	120596	
davon unabhängig	47839 [R(int) = 0.0930]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.84^\circ$	96.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	47839 / 599 / 2060	
Goodness-of-fit für F ²	0.755	
R-Indices [$ \text{I} > 2\sigma(\text{I})$]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1145	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1443, wR2 = 0.1243	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	1.042 und -0.704 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–9: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von
 $[\text{Fe}_{13}\text{Se}_{20}(\text{OH})][\text{PPh}_4]_5 \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{THF}$ (**VIa**).

Summenformel	$\text{C}_{136}\text{H}_{141}\text{Fe}_{13}\text{O}_7\text{P}_5\text{S}_4\text{Se}_{20}$	
Formelgewicht	4402.72	
Meßtemperatur [K]	120(2) K	
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 15.821(1)$	$\alpha = 103.04(1)^\circ$
	$b = 20.215(1)$	$\beta = 90.05(1)^\circ$
	$c = 27.167(1)$	$\gamma = 99.19(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	8350.0(5)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.751	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.594	
F(000)	4258	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.16 x 0.14	
Θ-Bereich	0.77 bis 28.08°	
Index-Bereiche	-20 ≤ h ≤ 20, -26 ≤ k ≤ 26, -35 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	105924	
davon unabhängig	40492 [R(int) = 0.0763]	
Vollständigkeit bis Θ = 28.08°	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.5081 und 0.3353	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares für F2	
Reflexe / restraints / Variablen	40492 / 0 / 1416	
Goodness-of-fit für F ²	0.778	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1303	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1248, wR2 = 0.1407	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.975 und -0.646 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–10: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4][\text{PPh}_4]_2$ (VIIa).

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Fe}_4\text{P}_2\text{S}_8$	
Formelgewicht	1274.86	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 11.023(1)$	$\alpha = 102.08(1)$
	$b = 11.045(1)$	$\beta = 99.10(1)$
	$c = 23.970(1)$	$\gamma = 90.32(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2815.5(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.504	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.401	
F(000)	1316	
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.18 x 0.04	
Θ-Bereich	0.88 bis 28.32°.	
Index-Bereiche	$-14 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 14, -31 \leq l \leq 31$	
Gemessene Reflexe	22967	
davon unabhängig	13898 [R(int) = 0.0515]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.32^\circ$	99.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.978 und 0.597	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	13898 / 0 / 635	
Goodness-of-fit für F^2	0.664	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0734	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1053, wR2 = 0.0861	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.706 und -0.688 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–11: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4][\text{Et}_4\text{N}]_2$ (VIIIa).

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Fe}_4\text{N}_2\text{S}_8$	
Formelgewicht	1104.88	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 11.812(1)$	
	$b = 34.286(1)$	$\beta = 95.71(1)$
	$c = 12.594(1)$	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5075.2(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.446	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.482	
F(000)	2312	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.12 x 0.02	
Θ-Bereich	1.19 bis 28.24°.	
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 15, -45 \leq k \leq 45, -16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	64354	
davon unabhängig	12557 [R(int) = 0.1741]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.24^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.977 und 0.802	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	12557 / 0 / 531	
Goodness-of-fit für F^2	0.737	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.0851	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1596, wR2 = 0.1305	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.441 und -0.445 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–12: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SBz})_4][\text{PPh}_4]_2$ (VIIIb).

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{Fe}_4\text{P}_2\text{S}_8$	
Formelgewicht	1523.12	
Meßtemperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 14.915(1)$	$\alpha = 102.06(1)$
	$b = 14.929(1)$	$\beta = 102.56(1)$
	$c = 16.082(1)$	$\gamma = 90.28(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3413.1(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.482	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.169	
F(000)	1572	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.25 x 0.20	
Θ-Bereich	1.33 bis 28.35°.	
Index-Bereiche	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	47721	
davon unabhängig	16946 [R(int) = 0.0400]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.35^\circ$	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.954 und 0.811	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	16946 / 0 / 811	
Goodness-of-fit für F^2	1.075	
R-Indices [$ \gt 2\sigma(I) $]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1004	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1068	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.869 und -0.633 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–13: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4][\text{PPh}_4]_2$ (IXa).

Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{P}_2\text{S}_4$	
Formelgewicht	1172.18	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 15.821(1)	
	b = 14.094(1)	$\beta = 106.66(1)$
	c = 22.969(1)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4906.9(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.587	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.646	
F(000)	2376	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	
Θ -Bereich	1.85 bis 28.38°.	
Index-Bereiche	$-21 \leq h \leq 21, -16 \leq k \leq 18, -30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	20755	
davon unabhängig	6110 [R(int) = 0.0524]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.38^\circ$	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.939 und 0.632	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	6110 / 0 / 280	
Goodness-of-fit für F ²	0.837	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0664	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.0701	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.574 und -0.275 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–14: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4][\text{PPh}_4]_2$ (**Xa**).

Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{Fe}_4\text{P}_2\text{S}_4$	
Formelgewicht	1350.02	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 15.757(1)	
	b = 14.305(1)	$\beta = 106.20(1)$
	c = 23.071(1)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4993.8(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.796	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.605	
F(000)	2664	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.30	
Θ -Bereich	1.84 bis 28.25°.	
Index-Bereiche	$-20 \leq h \leq 20$, $-19 \leq k \leq 19$, $-30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	31161	
davon unabhängig	6173 [R(int) = 0.0603]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.25^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²	
Reflexe / restraints / Variablen	6173 / 0 / 280	
Goodness-of-fit für F ²	0.846	
R-Indices [$ \mathbf{l} > 2\sigma(\mathbf{l})$]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0578	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0602	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.813 und -0.483 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–15: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4][\text{BzEt}_3\text{N}]_2$ (**Xb**).

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{Fe}_4\text{N}_2\text{S}_4$	
Formelgewicht	1055.91	
Meßtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$	
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 14.640(1)$	
	$b = 14.774(1)$	$\beta = 90.80(1)$
	$c = 17.451(1)$	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3773.8(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.858	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.984	
F(000)	2088	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.25 x 0.20	
Θ-Bereich	1.81 bis 28.44°.	
Index-Bereiche	$-14 \leq h \leq 19, -18 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	29057	
davon unabhängig	9229 [R(int) = 0.0728]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.44^\circ$	97.1 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.908 und 0.193	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F^2	
Reflexe / restraints / Variablen	9229 / 0 / 367	
Goodness-of-fit für F^2	0.829	
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0754	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.0792	
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.955 und -0.660 e.Å ⁻³	

Tabelle 8–16: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}^t\text{Bu})_4][\text{Et}_4\text{N}]_2$ (**XIa**).

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{76}\text{Fe}_4\text{N}_2\text{S}_8$
Formelgewicht	968.83
Meßtemperatur [K]	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$\bar{I}4$
Gitterkonstanten [Å] [°]	$a = 11.666(1)$ $c = 19.212(1)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2614.8(3)
Z	2
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.231
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.428
F(000)	1028
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.40 x 0.20
Θ-Bereich	2.04 bis 28.44°.
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	13419
davon unabhängig	3294 [R(int) = 0.0345]
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.44^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.950 und 0.782
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F^2
Reflexe / restraints / Variablen	3294 / 15 / 61
Goodness-of-fit für F^2	1.043
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0926
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0946
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	0.517 und -0.216 e.Å ⁻³

Tabelle 8–17: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4][\text{BzEt}_3\text{N}]_2$ (XIIa).

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{I}_4\text{N}_2\text{S}_2$
Formelgewicht	1068.05
Meßtemperatur [K]	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten [Å] [°]	a = 15.825(1) b = 13.995(1) c = 15.930(1)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3528.0(3)
Z	4
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	2.011
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.459
F(000)	2040
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.15 x 0.10
Θ-Bereich	2.33 bis 28.29°.
Index-Bereiche	-15 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	26258
davon unabhängig	4379 [R(int) = 0.0280]
Vollständigkeit bis Θ = 28.29°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.966 und 0.639<
Verfeinerung	Full-matrix least-squares für F ²
Reflexe / restraints / Variablen	4379 / 0 / 166
Goodness-of-fit für F ²	1.073
R-Indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0660
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0678
Max. und min. Rest-Differenzelektronendichte	1.008 und -0.333 e.Å ⁻³

8.2 Stadien im Verlauf der Na_2S_2 -Synthese



Abbildung 55: Die Na_2S_2 -Synthese zu Beginn der Ammoniak-Kondensation. Das rote Schwefel-Ammoniak-Gemisch ist noch sehr haftend, so daß der Rührkern in diesem Stadium leicht festsitzen kann. Auf der Oberfläche der Natriumstücke ist deutlich die für dieses Stadium typische bronzene Färbung zu erkennen.



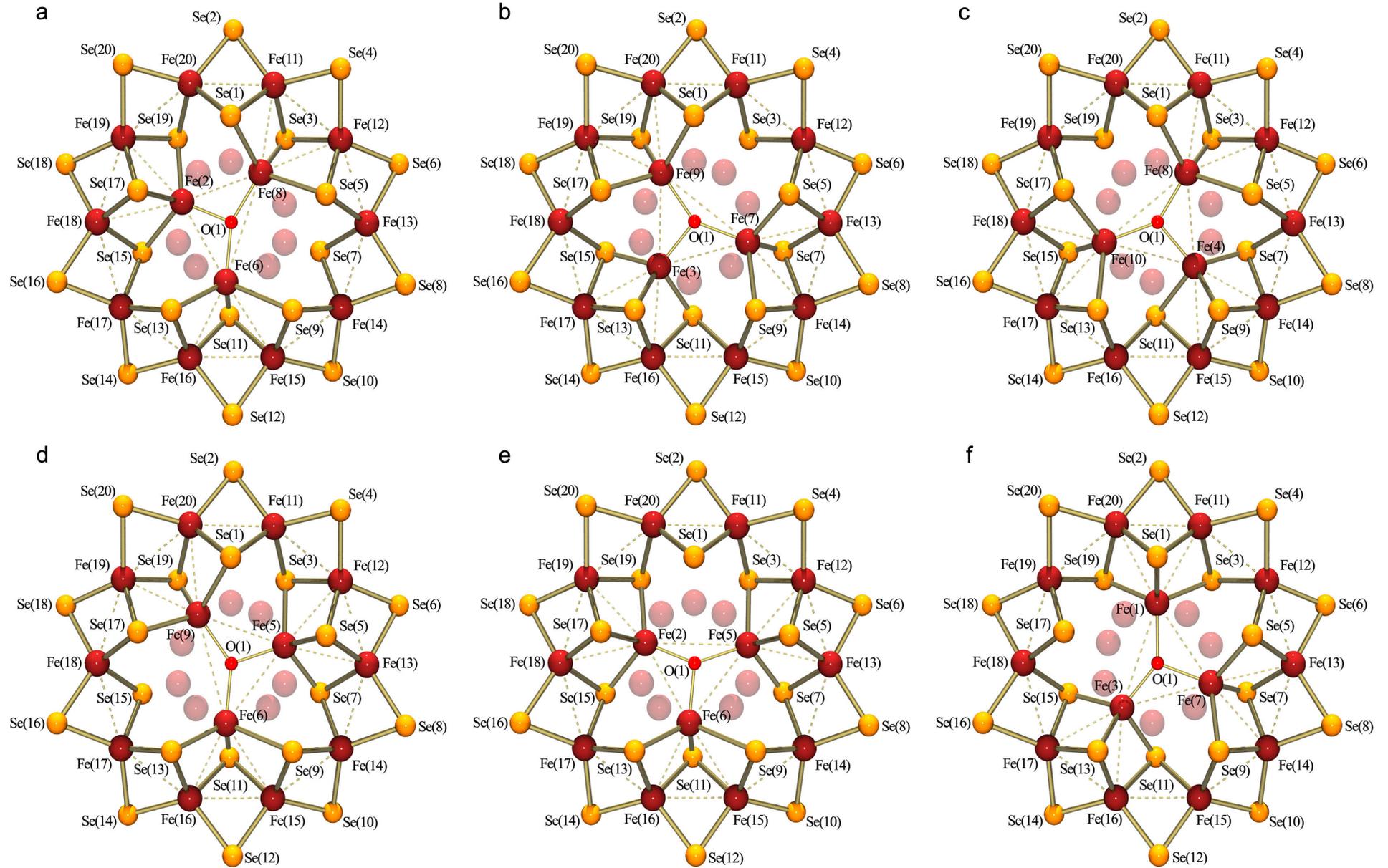
Abbildung 56: Mittleres Stadium der Na_2S_2 -Synthese. Die grüne Farbe des Reaktionsgemisches ergibt sich aus der blauen Farbe des gelösten Natriums und der gelben Farbe des Produktes. Die am Rand zu erkennenden blauen Verkrustungen müssen mit dem Rührkern, der mit einem starken Magneten von außen dirigiert werden kann, abgekratzt werden. Über diesem blauen Rand ist weißes Na_2S zu erkennen. Dieses reagiert mit den noch vorliegenden höheren Polychalcogeniden zu Na_2S_2 .

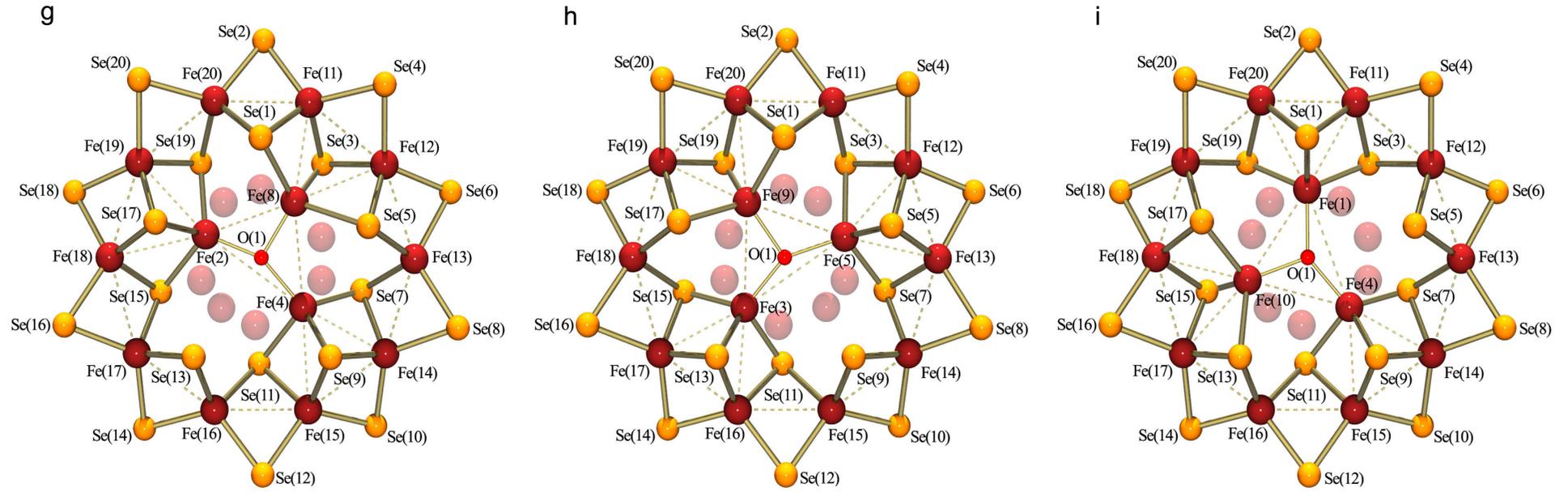
Bei der Aufnahme dieser Bilder ging das Anfangsstadium direkt in dieses Stadium über. Die in 3.1.1 beschriebene Blaufärbung konnte bei anderen Reaktionsansätzen beobachtet werden. Erfahrungsgemäß kann sich aber bei Erreichen einer blauen Farbe bereits so viel Natrium gelöst haben, daß eine schlagartige Reaktion mit dem vorgelegten Schwefel einsetzt. Dies wird durch kontinuierliches Rühren verhindert. Deshalb ist es dringend erforderlich darauf zu achten, daß sich der Rührkern immer frei drehen kann!



Abbildung 57: Endstadium der Na_2S_2 -Synthese. Nach Erreichen der gelben Farbe kann das Kältebad entfernt werden, so daß Rückflußbedingungen vorliegen.

8.3 Vergrößerung von Abbildung 42





Abkürzungsverzeichnis

ADP	Adenosin-5'-diphosphat	HV	Hochvakuum
ATP	Adenosin-5'-triphosphat	LS ₃	1,3,5-Tris((4,6-dimethyl-3-mercapto-phenyl)thio-2,4,6-tris(<i>p</i> -tolylthio)benzol
BPy	2,2'-Bipyridin	Me	Methyl
Bu	Butyl (ⁿ Bu: 1-Butyl; ^t Bu: <i>tert</i> Butyl)	MeCN	Acetonitril
Bz	Toluol- α -Thiol (Benzyl)	Meida	N-Methylimidodiacetat
Cat	allg. Catechol oder 3,6 substituierete Derivate	MeOH	Methanol
Cl ₄ Cat	Tetrachlorcatechol	NADP [®]	Nicotinamidadenindinucleotidphosphat oxidierte Form
Cy	Cyclohexyl	NADPH	Nicotinamidadenindinucleotidphosphat reduzierte Form
Cys	Cystein	Ph	Phenyl
DMF	N,N-Dimethylformamid	P _i	anorganisches (inorganic) Phosphat
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)-ethan	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	Q	Chalcogen
ENDOR	Elektron Nuclear Double Resonance	R	allg. organischer Substituent
ESEEM	Electron Spin-Echo Envelope Modulation	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl	S ₂ -Dur	Durol- α - α' -dithiolat 1,2-(Bismercaptomethyl)-4,5-dimethylbenzol
EtN ₂ S ₂	N,N'-diethyl-3,7-diazanonane-1,9-dithiol	S ₂ - <i>o</i> -Xyl	<i>o</i> -Xylol- α - α' -dithiolat
EtOH	Ethanol	Solv	allg. Solvensmolekül
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure	THF	Tetrahydrofuran
Hal	Halogenid	tmbt	2,4,6-Trimethyl-thiophenol
HiPIP	Hochpotentialeisenproteine	TP	Trispyrazolylhydroborat
His	Histidin	X, Y	allg. Ligand

Danksagung

An dieser Stelle sei mir erlaubt, einige persönliche Anmerkungen nieder zu schreiben. Mit der Fertigstellung dieser Arbeit erreiche ich nun ein Ziel, auf welches ich lange Zeit hingearbeitet habe und dessen Weg an der Universität Duisburg begann und mich schließlich zur Universität Paderborn führte. Im Verlauf dieser Zeit bin ich vielen Mitmenschen begegnet, welche direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und denen ich an dieser Stelle Dank sagen möchte.

Für die interessante Themenstellung danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. G. Henkel. Seine engagierte Förderung, auch in finanzieller Hinsicht, seine fortwährende Diskussionsbereitschaft und die mir zur Verfügung gestellte Freiheit, eigene Ideen umzusetzen ermöglichten mir, diese Arbeit fertigzustellen.

Herrn Dr. U. Flörke danke ich für die Untersuchung von Einkristallen durch Röntgendiffraktometrie. Er zeigte sich geduldig bei unangenehmen Proben und bei der Erläuterung von kristallographischen Problemen.

Frau M. Busse und Frau K. Stolte danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises FKC, Universität Duisburg, insbesondere meinem Laborkollegen Herrn Dr. Jörg Lackmann gilt mein Dank für das kollegiale und freundschaftliche Arbeitsklima. Aber auch Herrn Dr. Stefan Weißgräber, Herrn Dr. Martin Köckerling, Herrn Dr. Rainer Kließ, Herrn Dr. Ralf Hauptmann, Herrn Dr. Christian Scholten, Herrn Dr. Björn Lippold, Herrn Dr. Thomas Meyer, Herrn Dipl.-Chem. Martin Stickel, Herrn Dipl.-Chem. Jörg Schröder und Frau Christel von der Warth möchte ich auf diesem Wege danken.

Bei den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Henkel, Universität Paderborn, namentlich Herr PD Dr. Hans Egold, Herr Dr. T. Seshadri, Herr Dr. Andreas J. Heuwing, Herr Dr. Bernd Hamann, Herr Dr. Oliver Seewald, Frau Dr. Sonja Herres-Pawlis, Herr Dipl.-Chem. Mehmet Özer, Herr Dipl.-Chem. Adam Neuba und Herr Dipl.-Chem. Enver Akin möchte ich mich für deren stete Hilfsbereitschaft, fortwährende Diskussionsfreude und das hervorragende Arbeitsklima bedanken.

Für die Lösung von kleineren und größeren Problemen des Alltags möchte ich mich bei Herrn Martin Bechberger, Herrn Stefan Kießling, Herrn Rolf Kießling, Herrn Falk Steger, Herrn Dr. Uwe Klingenberger und Herrn Carsten Siewert bedanken.

Mein Dank gilt auch meiner Freundin Frau Katharina Baars für Ihre Unterstützung und Geduld während meiner Zeit in Paderborn.

Meinen Eltern gilt mein ganz besonderer Dank. Ihr Rückhalt und ihre Unterstützung bis zu diesem Zeitpunkt ermöglichten mir erst diese Arbeit.