

„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 $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2\ominus}$.