



Biomimetische [2Fe-2S]-Cluster mit stark delokalisierten gemischtvalenten Eisenzentren

Shenglai Yao, Florian Meier, Nils Lindenmaier, Robert Rudolph, Burgert Blom, Mario Adelhardt, Jörg Sutter, Stefan Mebs, Michael Haumann, Karsten Meyer, Martin Kaupp und Matthias Driess*

In memoriam Heinrich Nöth

Abstract: Eine vollständige Serie von biomimetischen [2Fe-2S]-Clustern $[(L^{Dep}Fe)_2(\mu-S)_2]$ (**3**, $L^{Dep} = CH[CMen(2,6-Et_2C_6H_3)]_2$), $[(L^{Dep}Fe)_2(\mu-S)_2K]$ (**4**), $[(L^{Dep}Fe)_2(\mu-S)_2][Bu_4N]$ (**5**, Bu = n-butyl) und $[(L^{Dep}Fe)_2(\mu-S)_2K_2]$ (**6**) wurde hergestellt und charakterisiert. Das homovalente $[2Fe^{(3+/3+)}-2S]$ -Cluster **3** ist durch die Reaktion von $[(L^{Dep}Fe)_2(\mu-H)_2]$ **2** mit elementarem Schwefel zugänglich. Die chemische Reduktion von **3** mit einem Moläquivalent elementaren Kalium ergibt das Kontaktpaark $K^+[2Fe-2S]^-$ (**4**) in Form eines eindimensionalen Koordinationspolymers, das sich wiederum mit $[Bu_4N]Cl$ zum separierten Ionenpaar $[Bu_4N]^+[2Fe-2S]^-$ (**5**) umsetzen lässt. Weitere Reduktion von **4** mit Kalium erlaubt den Zugang zum superreduzierten homovalenten $[2Fe^{(2+/2+)}-2S]$ -Cluster **6**. Bemerkenswert hierbei ist, dass es sich bei den Komplexen **4** und **5** um [2Fe-2S]-Cluster mit einem jeweils stark delokalisierten $Fe^{2+}Fe^{3+}$ -Paar handelt, was durch ^{57}Fe -Mößbauer-, Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopie (XAS, XES) in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen gesichert ist.

Zweikernige, rhombische Eisen-Schwefel-Cluster [2Fe-2S], wie sie in Ferredoxin- und Rieske-artigen Proteinen vorkommen, stellen weitverbreitete biologische Cofaktoren in der Natur dar.^[1] Die wichtigste Funktion dieser Cluster besteht im Eielektronentransfer der [2Fe-2S]-Einheit, bei der ein Wechsel vom homovalenten $[2Fe^{(3+/3+)}-2S]^{2+}$ zum gemischtvalenten $[2Fe^{(2+/3+)}-2S]^{1+}$ -Zustand erfolgen kann.^[1b] Die Elektronen des $Fe^{2+}Fe^{3+}$ -Paares im [2Fe-2S]¹⁺-Kern sind dabei „normalerweise“ lokalisiert sowie antiferromagnetisch

(AF) miteinander gekoppelt und führen so insgesamt zu einem $S = 1/2$ -Grundzustand mit den beiden Eisenzentren eindeutig zuordenbaren Oxidationsstufen. Bemerkenswert ist, dass der Austausch eines einzelnen koordinierten Cysteins gegen Serin einen delokalisierten $S = 9/2$ -[2Fe-2S]¹⁺- neben einem $S = 1/2$ -[2Fe-2S]¹⁺-Zustand zur Folge hat.^[2] Ferner stellen [2Fe-2S]-Einheiten die Bausteine aller Fe-S-Cluster dar, und gemischtvalente $[2Fe-2S]^{1+}$ -Fragmente sind Bestandteil aller mehrkernigen Fe-S-Clusters in mindestens einem Oxidationszustand.^[1,2] Daher erfährt die Erforschung von biomimetischen [2Fe-2S]-Clustern, besonders im Hinblick auf die Herstellung von delokalisierten, gemischtvalenten $[2Fe-2S]^{1+}$ -Systemen, weiterhin großes Interesse. Es wurde bereits über einige biomimetische [2Fe-2S]-Cluster berichtet,^[3] von denen allerdings die meisten homovalente $[2Fe^{(3+/3+)}-2S]$ -Clustermodelle sind. Synthetische Analoga der gemischtvalenten $[2Fe-2S]^{1+}$ -Cluster wurden bisher nur mittels elektrochemischer Methoden hergestellt^[4a] oder durch chemische Reduktion in situ erzeugt und spektroskopisch in Lösung untersucht.^[4b] 1993 berichteten Gibson und Beardwood über ein isolierbares $[2Fe-2S]^{1+}$ -System, das lediglich anhand von ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie untersucht wurde.^[4c] Kürzlich gelang es Meyer und Mitarbeitern, eine Reihe von [2Fe-2S]-Clustern herzustellen, insbesondere ein $[2Fe-2S]^{1+}$ - sowie ein $[2Fe-2S]^0$ -Cluster.^[5a,b] Inzwischen konnte die gleiche Gruppe auch über strukturell charakterisierte, biomimetischen Rieske-artige $[2Fe-2S]^{2+}$ - und $[2Fe-2S]^{1+}$ -Cluster berichten.^[5c-e] Bisher besitzen alle synthetischen gemischtvalenten $[2Fe-2S]^{1+}$ -Cluster ausschließlich teilweise delokalisierte Paare von Eisenzentren. In der vorliegenden Arbeit stellen wir eine leicht zugängliche Reihe von β -Diketiminato-gestützten $(L^{Dep} = CH[CMen(2,6-Et_2C_6H_3)]_2)$ [2Fe-2S]ⁿ-Clustern ($n = 2+, 1+, 0$) vor, inklusive $[2Fe-2S]^{1+}$ -Cluster mit stark delokalisierten $Fe^{2+}Fe^{3+}$ -Paaren.

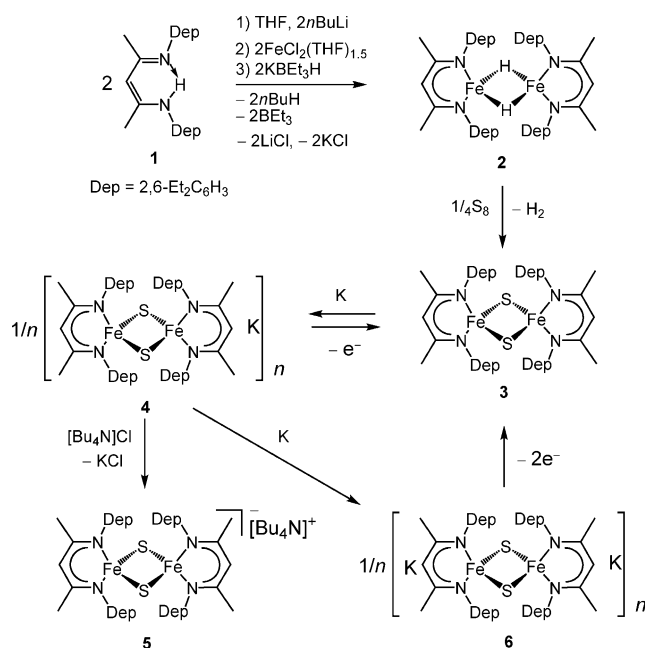
Die [2Fe-2S]ⁿ-Cluster sind ausgehend von dem zweikernigen β -Diketiminatoeisen(II)-hydrid **2** leicht zugänglich (Schema 1). Diese Vorstufe **2** kann aus dem β -Diketimin **1**^[6] in 68 % Ausbeute erhalten werden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt ein Dimer, welches dem bekannten β -Diketiminatoeisen(II)-hydrid $[(L^{Bu}Fe)_2(\mu-H)_2]$ ($L^{Bu} = CH[CrBuN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$) ähnelt (Abbildung 1, links).^[7] Die Umsetzung von **2** mit $1/4$ Moläquivalent S_8 in Toluol ergibt unter Freisetzung von Diwasserstoff den Komplex **3** in fast quantitativer Ausbeute (Schema 1). Letzterer kann in Form eines dunkelbraunen Feststoffs in 87 % Ausbeute isoliert

[*] Dr. S. Yao, Dipl.-Chem. F. Meier, M.Sc. N. Lindenmaier, Dipl.-Chem. R. Rudolph, Dr. B. Blom, Prof. Dr. M. Kaupp, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Sekr. C2
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Dipl.-Chem. M. Adelhardt, Dr. J. Sutter, Prof. Dr. K. Meyer
Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie, Department Chemie und Pharmazie, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Dr. S. Mebs, Priv.-Doz. Dr. M. Haumann
Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen und ORCID IDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506788> zu finden.



Scheme 1. Synthese der Komplexe 2–6, ausgehend von 1.

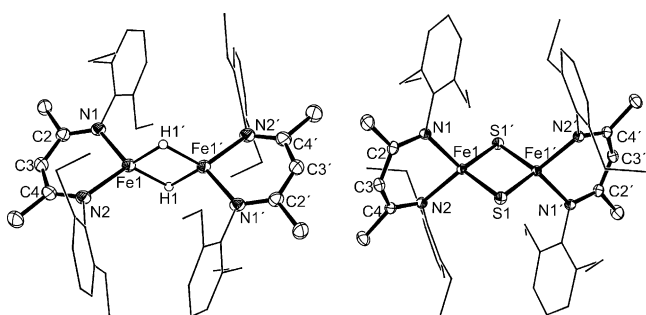


Abbildung 1. Kristallstrukturen von 2 (links) und 3 (rechts). Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome (ausgenommen H1 und H1') sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Symmetrietransformationen, die zur Erzeugung äquivalenter Atome (') in 2 benutzt wurden: $-x+1$, $-y+2$, $-z$ und in 3: $-x+1/2$, $-y+1/2$, $-z$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) für 2: Fe1–N1 1.990(2), Fe1–N2 1.995(2), Fe1–Fe1' 2.6347(9); für 3: Fe1–N1 1.996(1), Fe1–N2 2.012(1), Fe1–S1' 2.1813(5), Fe1–S1 2.2057(5), Fe1–Fe1' 2.6792(5), S1–Fe1' 2.1813(5).

werden. Indes ist die Bildung von 3 eher unerwartet, da, wie vor kurzem von Münck und Holland et al. berichtet, die Reaktion von $[(L^{Dipp}Fe)_2(\mu-N_2)]$ ($L^{Dipp} = CH[CMeN(2,6-iPr_2C_6H_3)_2]$) mit elementarem Schwefel den Monosulfidokomplex $[(L^{Dipp}Fe)_2(\mu-S)]$ in hoher Ausbeute ergibt.^[8] Die Molekülstruktur von 3, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurde, weist einen $[Fe_2(\mu-S)_2]$ Kern auf, der von zwei β -Diketiminatoliganden koordiniert ist und insgesamt jeweils zu einem stark verzerrten sechsgliedrigen C_3N_2Fe -Ring führt (Abbildung 1, rechts). Die strukturellen Parameter des $[Fe_2S_2]$ -Kerns sind mit den entsprechenden Daten des synthetischen $[2Fe-2S]^{2+}$ -Clusters mit Bis(benzimidazolato)-Liganden vergleichbar.^[5a] Das ¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in $[D_6]$ Benzol bei Raumtemperatur,

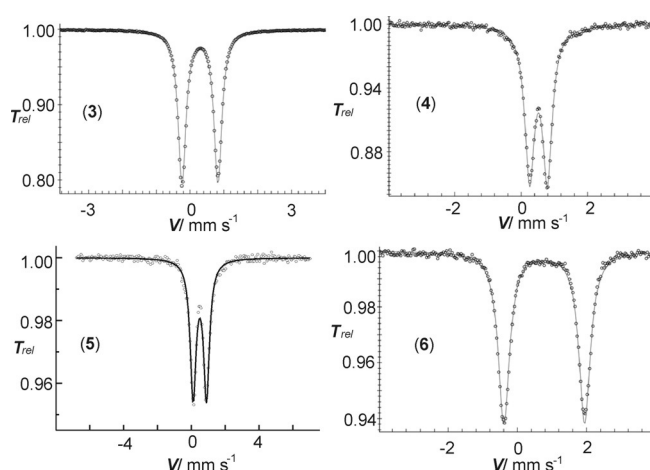


Abbildung 2. Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren von 3, 4, 5 und 6, jeweils aufgenommen bei 80 K. Die durchgängigen Linien sind Kurvenanpassungen an die experimentellen Daten unter Verwendung von Lorentz-Dubletts, wobei folgende Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen verwendet wurden: $\delta = 0.29 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm s}^{-1}$ für 3; $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ für 4; $\delta = 0.50 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.79 \text{ mm s}^{-1}$ für 5; bzw. $\delta = 0.77 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.34 \text{ mm s}^{-1}$ für 6.

zeigt sechs Resonanzsignale, die paramagnetische Verschiebungen aufweisen (Tabelle S14 in den Hintergrundinformationen (SI)). Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von 3, gelöst in Benzol, ergab ein magnetisches Moment von $1.09 \mu_B$ bei 298 K. Die SQUID-Messung im Festkörper zeigte ein temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment (Abbildung S21). Das effektive magnetische Moment μ_{eff} nimmt dabei mit steigender Temperatur im Verlauf von 2 bis 290 K von 0.15 auf $1.57 \mu_B$ zu, was auf eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung beider Fe^{3+} -Ionen mit $S = 5/2$ hindeutet. Die Kopplungskonstante J betrug -209 cm^{-1} ($H = -2JS_A \cdot S_B$). Außerdem wurde Komplex 3 mittels ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie bei 80 K untersucht (Abbildung 2). Das Nullfeld-Mößbauer-Spektrum zeigt ein Quadrupoldublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.29 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm s}^{-1}$, welches die vermuteten High-Spin- Fe^{3+} -Zentren in einer Umgebung von kovalent gebundenen Liganden belegt. Die gefundenen Werte sind denen für andere homovalente $[2Fe^{(3+/3+)}-2S]^{2+}$ -Cluster ähnlich.^[3]

Die Redox Eigenschaften von 3 wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV, in THF bei 295 K, Abbildungen S1–S6 in SI) untersucht. Hierbei wurde ein reversibler Redoxprozess bei $E = -1.45 \text{ V}$ (referenziert gegen Fc/Fc^+ , $Fc = [Fe(C_5H_5)_2]$) beobachtet, sowie ein quasi-reversibler Elektrodenvorgang bei $E = -2.55 \text{ V}$, der vermutlich an eine chemische Folgereaktion oder geometrische Strukturänderung gekoppelt ist. Dies entspricht der Bildung des gemischtvalenten $Fe^{2+}Fe^{3+}$ - bzw. des homovalenten $Fe^{2+}Fe^{2+}-[2Fe-2S]$ -Clusters. Entsprechend wurde 3 mit einem Moläquivalent Kalium in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und dabei $[(L^{Dep}Fe)_2(\mu-S)_2K]$ (4) in 59% Ausbeute in Form dunkelbrauner Kristalle isoliert (Schema 1). Komplex 4 kristallisiert als eindimensionales Polymer, mit den Kaliumionen als „Bindeglied“. Trotz der koordinierten Kaliumionen erinnert die Struktur der

$[(L^{\text{Dep}}\text{Fe})_2(\mu\text{-S})_2]^-$ -Einheit an die ihrer Vorläuferverbindung **3**. Allerdings können leichte Verlängerungen der Fe-N- (2.035(2) und 2.044(2) Å in **4** gegenüber 1.996(1) und 2.012(1) Å in **3**) sowie der Fe-S-Abstände beobachtet werden (2.2177(8) und 2.2504(8) Å in **4** vs. 2.1813(5) und 2.2057(5) Å in **3**). Das Gleiche gilt für den Fe...Fe- (2.7087(8) Å in **4** gegenüber 2.6792(5) Å in **3**) sowie den S...S-Abstand (3.554 Å in **4** vs. 3.474 Å in **3**).

Überraschenderweise zeigt das Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **4**, aufgenommen bei 80 K, nur ein Quadrupoldublett mit $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ (Abbildung 2). Die Isomerieverschiebung von $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$, die innerhalb der für ein gemischtvalentes $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -Paar mit lokalisierter Elektronendichte zu erwartenden Werte liegt,^[2c] deutet, zumindest auf der Zeitskala der Messung (ca. 10^{-7} s in der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie), auf eine Delokalisierung der Ladung hin. Der letztere Wert ist dem für das delokalisierte $[\text{2Fe-2S}]^{1+}$ -System mit $S = 9/2$, welches durch Cystein/Serin-Mutation erhalten wurde, ähnlich ($\delta = 0.50 \text{ mm s}^{-1}$, 4.2 K).^[2b] Es ist bemerkenswert, dass Dieisenkomplexe mit vollständig delokalisierten $\text{Fe}^{2.5+}\text{Fe}^{2.5+}$ -Zentren im Allgemeinen selten sind.^[9] Das X-Band-EPR-Spektrum von **4**, das von einer gefrorenen THF-Lösung bei 12 K aufgenommen wurde (Abbildung S24), ist rhombisch mit g -Werten von 2.06, 1.95 und 1.73, was charakteristisch für ein $S = 1/2$ -System ist. Der gemittelte g -Wert von 1.91 stimmt mit den für das Rieske-Cluster und die für Modellverbindungen beobachteten Werte überein ($g_d = 1.91$ bzw. 1.92).^[10a-c] Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von **4**, ebenfalls gelöst in $[\text{D}_8]\text{THF}$, ergab einen μ_{eff} -Wert von $2.44 \mu_B$ bei 298 K. Darüber hinaus zeigte die SQUID-Messung ein temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment, welches im Temperaturverlauf zwischen 2 bis 300 K von 2.6 auf $3.4 \mu_B$ ansteigt (Abbildung S22).

Die Metathesereaktion von **4** mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ ergibt $[(L^{\text{Dep}}\text{Fe})_2(\mu\text{-S})_2][\text{Bu}_4\text{N}]$ (**5**) in 88% isolierter Ausbeute (Schema 1). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt wie erwartet das dissoziierte Ionenpaar **5** (Abbildung 3, rechts). Die strukturellen Parameter des $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Kerns in **5** sind mit den entsprechenden Werten des Anions **4** vergleichbar. Ebenso zeigt das Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **5**, aufgenommen bei 80 K, nur ein Quadrupoldublett mit einer Isomerieverschiebung und einer Quadrupolaufspaltung, die den für **4** beobachteten Werten ähnlich sind (**4**: $\delta = 0.52$, $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ gegenüber **5**: $\delta = 0.50$, $\Delta E_Q = 0.79 \text{ mm s}^{-1}$, Abbildung 2). Das magnetische Moment einer mikrokristallinen Probe des Komplexes **5** wurde bei 2 K zu $1.73 \mu_B$ bestimmt und ist bis 80 K temperaturunabhängig (Abbil-

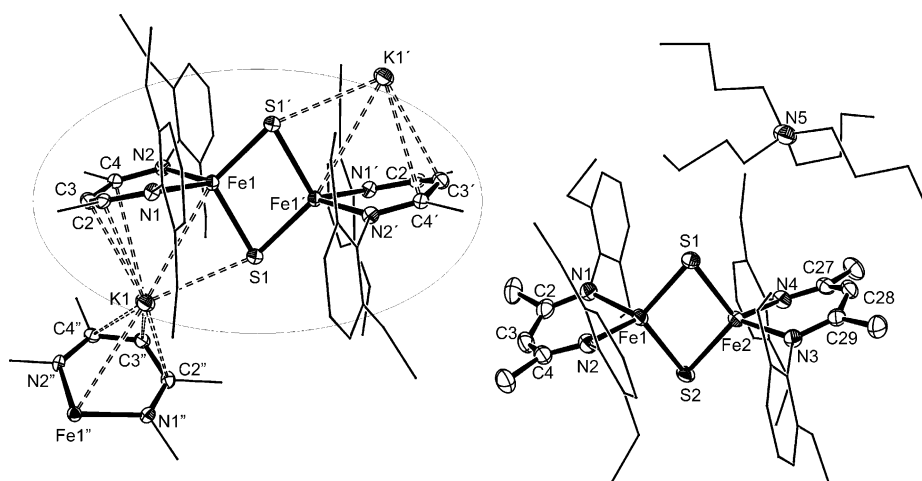


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** (links, Ausschnitt der eindimensionalen polymeren Struktur. K1', Fe1'', N1'', C2'', C3'', C4'' und N2'' gehören zu einer weiteren molekularen Einheit) und **5** (rechts). Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Symmetrietransformationen, die zur Erzeugung äquivalenter Atome (') bzw. (") benutzt wurden: $-x, -y+1, -z$; bzw. ("): $-x, y, -z+1/2$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) für **4**: Fe1–N2 2.035(2), Fe1–N1 2.044(2), Fe1–S1' 2.2177(8), Fe1–S1 2.2504(8), Fe1–Fe1' 2.7087(8); für **5**: Fe1–N1 2.036(2), Fe1–N2, 2.049(2), Fe1–S1 2.2152(5), Fe1–S2 2.2335(5), Fe1–Fe2 2.6894(4), S1–Fe2 2.2272(5), Fe2–N3 2.042(2), Fe2–N4 2.045(2), Fe2–S2 2.2161(5).

dung S23). Darüber hinaus nimmt das effektive magnetische Moment mit steigender Temperatur von 1.8 bis $2.3 \mu_B$ bei Raumtemperatur zu. In Übereinstimmung mit dem beobachteten „spin-only“-Wert für ein ungepaartes Elektron ist im X-Band-EPR-Spektrum von **5** in einer gefrorenen THF-Lösung bei 8 K, ähnlich wie für **4**, ein für ein $S = 1/2$ -System charakteristisches Signal mit g -Werten von 1.77, 1.97 und 2.07 ($g_d = 1.94$, Abbildung S25) zu beobachten.

Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass die gemischtvalenten Eisenzentren in **5** mittels ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen bei angelegtem externen Magnetfeld voneinander unterschieden werden können. Im Gegensatz zum Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **5**, das bei 4 K aufgenommen wurde und lediglich ein Quadrupoldublett zeigt (Abbildung S28), ist bei angelegtem Magnetfeld zwar weiterhin nur ein Quadrupoldublett zu beobachten, allerdings mit anderen Parametern ($\delta = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.17 \text{ mm s}^{-1}$) und signifikanter Verbreiterung, die durch unterschiedliche Spindynamik und Elektronendelokalisierung im gemischtvalenten Dieisenzentrum erklärt werden können. Tatsächlich belegt das Mößbauer-Spektrum von **5** bei angelegtem externen Magnetfeld ($B = 2 \text{ T}$, Abbildungen S29 und S30), dass die beiden Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Zentren bereits bei 60 K voneinander unterscheidbar sind. Außerdem konnte keine Intervallenzbande im untersuchten Bereich des UV/Vis/NIR-Spektrums beobachtet werden, die auf ein vollständig delokalisiertes, der Robin-Day-Klassifizierung III^[10d] entsprechendes, $\text{Fe}^{+2.5}\text{Fe}^{+2.5}$ -Paar hindeutet (Abbildung S20). Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass für die beiden Eisenzentren in **5** das Phänomen der temperaturabhängigen Gemischtvalenz auf der Zeitskala der Mößbauer-Spektroskopie beobachtet werden kann. Darüber hinaus sind die gemischtvalenten Eisenzentren in **4** und **5** auf der wesentlich

schnelleren Zeitskala von XAS und XES (ca. 10^{-14} s) als stark delokalisiert zu beobachten (siehe unten).

Für die weiterführende Untersuchung der elektronischen Struktur der Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5** wurden XAS/XES-Messungen durchgeführt (Abbildungen S31–S35).^[11] Geringe Abweichungen in der Röntgenabsorptionsstruktur (X-ray absorption near edge structure, XANES) sowie der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS, extended X-ray absorption fine structure) von **4** und **5** spiegeln die geringen geometrischen Unterschiede der beiden Gegenionen im Kristall wider. Die ausgeprägte Intensität des K_{β} -Spinpolarisationsignals in nicht-resonant angeregten K_{β} -Hauptlinienemissionsspektren ($3p \rightarrow 1s$) deutet ausschließlich auf High-Spin(h.s.)-Fe-Ionen in allen Komplexen hin, was durch das Fehlen der K_{β} -Emissionslinie in resonant angeregten Spektren bestätigt wurde. Identische Charakteristika der K_{β} -Linien für die Komplexe **3**, **4** und **5** deuteten auf ähnliche effektive Fe(d)-Spinzustände hin und damit auf die Delokalisierung des zusätzlichen Elektrons in **4** und **5**. Durch die Vorkantenabsorption in der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur lassen sich resonante $1s$ -Elektronenübergänge in unbesetzte Molekülorbitale (z.B. mit Fe(d)-Charakter, Kern-Schale-Anregungen, core-to-valence excitation, $c2v$) untersuchen, wohingegen mit K_{β} -Röntgensatelliten ($K_{\beta_{2,5}}$) die Relaxation in das $1s$ -Elektronenloch aus besetzten MOs (z.B. mit Ligandcharakter (s,p), Schale-Kern-Zerfall, valence-to-core decay, $v2c$) beobachtet wird. Insgesamt können so Vergleichswerte für die Berechnung der elektronischen Struktur erhalten werden. Experimentelle $c2v$ - und $v2c$ -Spektren wurden aufgenommen (Abbildungen S33 und S34) und mittels DFT (BP86/TZVPP) berechnet. Eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Spektren kann dabei allerdings nur für den Fall der ferromagnetisch gekoppelten h.s.- Fe^{2+} -Ionen im paramagnetischen Komplex **2** sowie der antiferromagnetisch gekoppelten h.s.- Fe^{3+} -Ionen in Komplex **3** und für gemischtvalente Eisenzentren in den Verbindungen **4** und **5** mit $S = 1/2$ festgestellt werden. Diese Daten zeigen eine erhebliche Delokalisierung der besetzten Molekülorbitale mit Fe(d)-Charakter über beide Eisenzentren ($v2c$), über eher asymmetrisch lokalisierte, unbesetzte MOs mit Fe(d)-Charakter ($c2v$), wohingegen für die ligandbasierten MOs das Gegenteil der Fall ist. Hieraus ergeben sich spektroskopisch unterscheidbare Beiträge der Eisenzentren und ihrer Liganden zu den elektronischen Übergängen, die auch die kleinen Unterschiede in den Spektren von **4** und **5** erklären. Die XAS/XES-Untersuchungen untermauern damit die Annahme von stark – jedoch nicht vollständig – delokalisierten Valenzschalen in den Komplexen **4** und **5**, wobei die Delokalisierung in Verbindung **4** im Vergleich zum Komplex **5** aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit dem Kaliumgegenion geringer, aber immer noch messbar ist.

Die elektrochemische Untersuchung der Komplexe **4** und **5** mittels CV ließ auf eine vielversprechende Reduktion des Anions schließen (Abbildungen S7–S17). Dementsprechend führte die weitere Reduktion von **4** mit einem Kaliumspiegel zu einem grünen Niederschlag des Komplex $[(L^{Dsp}Fe)_2(\mu-S)_2K_2]$ (**6**) in 49% Ausbeute (Schema 1). Verbindung **6** ist allerdings in THF oder anderen üblichen aprotischen orga-

nischen Lösungsmitteln unlöslich. Erwartungsgemäß wird durch die Umsetzung von **6** in THF mit zwei Moläquivalenten $[Cp_2Fe][B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]$ oder einem Überschuss von elementarem Schwefel Verbindung **3** gebildet. Das Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **6** zeigt ein Quadrupoldublett mit $\delta = 0.77 \text{ mm s}^{-1}$ sowie $\Delta E_Q = 2.34 \text{ mm s}^{-1}$ (bei 80 K), was auf zwei h.s.- Fe^{2+} -Zentren hindeutet (Abbildung 2). Diese Werte sind mit denen für die superreduzierten Formen des $[2Fe-2S]$ -Ferrodoxins sowie des Rieske-Proteins ermittelten Werten sehr ähnlich.^[12] Die für **6** beobachteten Werte sind auch den Parametern des von Meyer et al. berichteten, superreduzierten biomimetischen $[2Fe-2S]$ -Clusters ähnlich ($\delta = 0.79 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.67 \text{ mm s}^{-1}$, bei 6 K).^[5b]

Die Strukturoptimierung (B3LYP-D3(BJ)/basis-1, siehe auch Details der DFT-Rechnungen in den Hintergrundinformationen) von **3** sowie des Monoanions 3^- und des Dianions 3^{2-} in ferromagnetisch gekoppelter h.s.- sowie antiferromagnetisch gekoppelter „broken-symmetry“(b.s.)-Konfiguration ergaben eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse (Tabelle S10). Für den neutralen Komplex **3** ergaben die Berechnungen unter den genannten Bedingungen (unter Verwendung der Yamaguchi-Spinprojektionsformel)^[13] eine antiferromagnetische Heisenberg-Kopplungskonstante von $J = -217 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle S11) in hervorragender Übereinstimmung mit den SQUID-Daten. Die berechneten Spindichteverteilungen (Tabellen S12 und S18) unterstreichen die Ähnlichkeit mit den homovalenten $Fe^{3+}Fe^{3+}$ -Zuständen des Ferrodoxins sowie von Rieske-artigen $[2Fe-2S]^{2+}$ -Clustern. Während die Spindichte im h.s.-Zustand nennenswert über die beiden verbrückenden Sulfidatome delokalisiert ist, ist im Fall der b.s.-Konfiguration jedoch die Delokalisierung durch die antiferromagnetische Kopplung teilweise gestört. Dies ist eine bekannte Folge des Superaustauschs in Eisen-Schwefel-Clustern.^[14–16,10d] Die optimierte Struktur von 3^- , die ein gemischtvalentes $[2Fe-2S]^{1+}$ -Zentrum enthält, weicht nur wenig von einer symmetrischen Struktur ab, was auf ein stark delokalisiertes gemischtvalentes System hindeutet. Bemerkenswert ist dabei, dass dies sowohl auf die h.s.- als auch die b.s.-Lösung zutrifft. Obwohl die Spindichte des b.s.-Zustandes ein kleines Ungleichgewicht zwischen den beiden Hälften des Komplexes aufweist (Tabellen S12 und S18), ist eine Interpretation im Sinne eines lokalisierten gemischtvalenten Systems im vorliegenden Fall unangebracht, auch wegen der fast symmetrischen NPA-Ladungsdichteverteilung (Tabelle S13). Selbst wenn es zwei identische Minima geben sollte, die von einer idealen Symmetrie abweichen, scheint es keine relevante Barriere zwischen ihnen zu geben. Interessanterweise ist selbst in der b.s.-Konfiguration die Spindichte merklich über die verbrückenden Sulfido-Schwefelatome verteilt (Tabellen S12 und S18), trotz der antiferromagnetischen Kopplung und stärker als im neutralen oder dianionischen Komplex.

Die Strukturoptimierung des superreduzierten Dianions 3^{2-} (d.h. des Anions von Verbindung **6**) wurde ebenfalls mit dem gleichen DFT-Funktional und Basisatz in h.s.- und b.s.-Konfiguration durchgeführt. Erwartungsgemäß zeigt die berechnete Struktur dieses $Fe^{2+}Fe^{2+}$ -Komplexes eine erweiterte Koordinationsumgebung an den Eisenzentren und

einen noch größeren S...S-Abstand im Vergleich zum gemischtvalenten Monoanion 3^- (Tabelle S10). Die Delokalisierung der Spindichte über die Sulfidobrücken ist weniger stark ausgeprägt als im Monoanion, was vergleichbar mit der Situation im $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$ -Komplex **3** ist (Tabellen S12 und S18).

Insgesamt wurde ausgehend von dem Eisen(II)-dihydrid **2** eine vollständige Reihe biomimetischer, β -Diketiminato-gestützter $[\text{2Fe-2S}]^n$ -Cluster (**3**: $n = 2 +$; **4**, **5**: $n = 1 +$; **6**: $n = 0$) hergestellt. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften zeigten eine starke antiferromagnetische Kopplung beider Eisenzentren in den entsprechenden $[\text{2Fe-2S}]$ -Clustern. Hervorzuheben ist hierbei, dass die gemischtvalenten $[\text{2Fe-2S}]^{1+}$ -Cluster **4** und **5** eine starke Ladungsdelokalisierung des $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -Zentrums zeigen, wie durch ^{57}Fe -Mößbauer- und XAS/XES-Spektroskopie in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen gesichert wurde. Die einfach zugänglichen $[\text{2Fe-2S}]$ -Cluster, insbesondere die stark delokalisierten, gemischtvalenten $[\text{2Fe-2S}]$ -Cluster **4** und **5** könnten Anwendung in der Redoxkatalyse finden und ein besseres Verständnis über die Reaktivität von $[\text{2Fe-2S}]$ -Clustern ermöglichen, besonders im Hinblick auf selektive Eielektronentransferreaktionen zur Aktivierung kleiner Moleküle.

Danksagung

Wir danken dem Exzellenzcluster UniCat für finanzielle Unterstützung (EXC 314/2, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)). M.A. und K.M. danken der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg für finanzielle Unterstützung. M.H. dankt der DFG (Ha3263/6-2 und Heisenberg-Stipendium) und dem BMBF (05K14KE1) für finanzielle Unterstützung und der Arbeitsgruppe von P. Glatzel (ID26 ESRF) für technische Unterstützung. Wir bedanken uns bei Dr. Eckhard Bill (MPI Mülheim) für die Durchführung einiger Mößbauer- und SQUID-Messungen und wertvolle Diskussionen.

Stichwörter: Eisen · Gemischtvalente Verbindungen · Rieske-Cluster · Schwefel · β -Diketiminatoligand

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12506–12510
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12686–12690

- [1] a) H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653; b) E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623.
[2] a) B. R. Crouse, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9612; b) C. Achim, M.-P. Golinelli, E. Bominaar, J. Meyer, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8168; c) C. Achim, E. Bominaar, J. Meyer, J. Peterson, E. Münck, *J. Am.*

Chem. Soc. **1999**, *121*, 3704; d) S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4567.

- [3] P. V. Rao, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 527.
[4] a) P. K. Mascharak, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6110; b) P. Beardwood, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2457; c) X.-Q. Ding, E. Bill, A. X. Trautwein, H. Winkler, A. Kostikas, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos, P. Beardwood, J. F. Gibson, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6421.
[5] a) A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9191; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9357; b) A. Albers, S. Demeshko, K. Pröpper, S. Dechert, E. Bill, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1704; c) A. Albers, T. Bayer, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10101; d) J. Ballmann, A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, U. Ryde, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9537; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9680; e) A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, C. T. Saouma, J. M. Mayer, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3946.
[6] D. J. E. Spencer, A. M. Reynolds, P. L. Holland, B. A. Jazdzewski, C. Duboc-Toia, L. L. Pape, S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6307.
[7] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15752.
[8] J. Vela, S. Stoian, C. J. Flaschenriem, E. Münck, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4522.
[9] a) S. Drüeke, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, X. Q. Ding, E. Bill, A. Sawaryn, A. X. Trautwein, H. Winkler, S. J. Gurman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 59; b) C. Ercolani, S. Hewage, R. Heucher, G. Rossi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2975.
[10] a) J. A. Fee, K. L. Findling, T. Yoshida, R. Hille, G. E. Tarr, D. O. Hearshen, W. R. Dunham, E. P. Day, T. A. Kent, E. Münck, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 124; b) P. Bertrand, B. Guigliarelli, J. P. Gayda, P. Beardwood, J. F. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta Protein Struct. Mol. Enzymol.* **1985**, *831*, 261; c) M. Orío, J. M. Mouesca, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5394; d) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247.
[11] a) C. Lambertz, P. Chernev, K. Klingan, N. Leidel, K. G. Siegfriedsson, T. Happe, M. Haumann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1187; b) P. Chernev, C. Lambertz, A. Brunje, N. Leidel, K. G. Siegfriedsson, R. Kositzki, C. H. Hsieh, S. Yao, R. Schiwon, M. Driess, C. Limberg, T. Happe, M. Haumann, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12164.
[12] a) S. J. Yoo, J. Meyer, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10450; b) E. J. Leggate, E. Bill, T. Essigke, G. M. Ullmann, J. Hirst, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 10913.
[13] S. Yamanaka, T. Kawakami, H. Nagao, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 25.
[14] L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, J. M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199.
[15] L. Noodleman, D. A. Case, J. M. Mouesca, B. Lamotte, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 177.
[16] H. Beinert, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 2.

Eingegangen am 23. Juli 2015

Online veröffentlicht am 3. September 2015