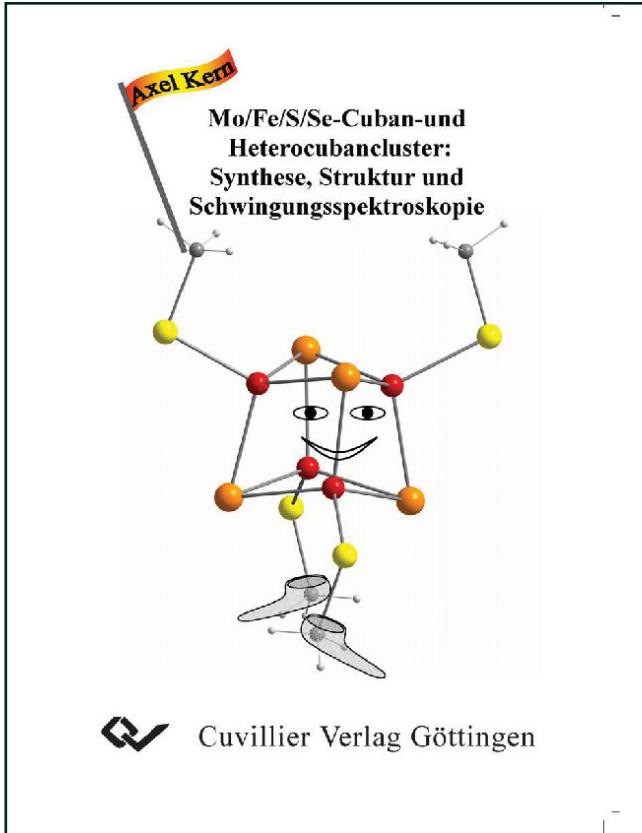




Axel Matthias Kern (Autor)

MO/Fe/S/Se-Cuban- und Heterocubancluster: Synthese, Struktur und Schwingungsspektroskopie



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3674>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|----------|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 2. | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Eisen-Schwefel-Proteine..... | 3 |
| 2.1.1 | Rubredoxine $[\text{FeS}_4]^{2/3+}$ | 3 |
| 2.1.2 | Rieske-Zentren $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{+/2+}$ | 3 |
| 2.2.3 | Ferredoxine $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{+/2+}$ | 4 |
| 2.2.4 | Ferredoxine $[\text{Fe}_3\text{S}_4]^{2+/3+}$ | 4 |
| 2.2.5 | Ferredoxine $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{+/2+}$ | 5 |
| 2.2.6 | HiPIP's $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+/3+}$ | 6 |
| 2.2 | Nitrogenase..... | 7 |
| 2.2.1 | Struktur und Eigenschaften der Nitrogenaseproteine..... | 8 |
| 2.2.1.1 | Fe-Protein | 9 |
| 2.2.1.2 | MoFe-Protein | 10 |
| 2.2.1.3 | FeMoCo | 12 |
| 2.2.1.4 | P-Cluster | 13 |
| 2.2.2 | Mechanismus der Nitrogenasereaktion | 15 |
| 2.2.2.1 | Thorneley-Lowe-Mechanismus | 15 |
| | - Fe-P-Zyklus | |
| | - MoFe-P-Zyklus | |
| 2.2.2.2 | Nitrogenasekomplex | 18 |
| 2.2.2.3 | MgATP-Hydrolyse | 18 |
| 2.2.3 | Alternative Nitrogenasen | 19 |
| 2.2.3.1 | V- und Fe-Nitrogenase | 19 |
| 2.2.3.2 | Nitrogenase von <i>Streptomyces thermoautotrophicus</i> | 20 |
| 2.2.4 | Zusammenfassung | 20 |

| | |
|---|-----------|
| 3. Synthese & Strukturen | 21 |
| 3.1 Allgemeine Angaben | 21 |
| 3.1.1 Synthesen | 21 |
| 3.1.2 Analytik | 21 |
| 3.2 Fe ₄ (S/Se) ₄ -Cluster | 24 |
| 3.2.1 Allgemeines | 24 |
| 3.2.2 [Fe ₄ S ₄ (SR) ₄] ²⁻ -Cluster | 29 |
| 3.2.2.1 Aliphatische Mercaptane | 29 |
| 3.2.2.2 Aromatische Mercaptane | 45 |
| 3.2.3 Oxidierte Cluster [Fe ₄ S ₄ (dtc) ₄] ⁻ | 47 |
| 3.2.4 Selensubstituierte Cluster [Fe ₄ (S/Se) ₄ (SR/SeR) ₄] ²⁻ | 48 |
| 3.2.5 Halogenierte Cluster [Fe ₄ (S/Se) ₄ Hal ₄] ²⁻ | 68 |
| 3.3 Heterocubancluster [MoFe ₃ S ₄] ³⁺ | 76 |
| 3.3.1 Allgemeines | 76 |
| 3.3.2 Synthesen | 79 |
| 4. Normalkoordinatenanalyse | 95 |
| 4.1 Klassische Behandlung molekularer Schwingungen - Innere Koordinaten | 96 |
| 4.1.1 Wilsons gf-Matrixmethode | 98 |
| - Kinetische Energie und g-Matrix | |
| - Potentielle Energie und f-Matrix | |
| - Säkulargleichung/-determinante | |
| 4.1.2 Normalkoordinaten | 104 |
| 4.2 Kraftfelder | 109 |
| 4.2.1 UBS-Kraftfeld am Beispiel des CCl ₄ | 115 |
| 4.2.2 Urey-Bradley-Wechselwirkung im Molekül A ₂ B ₂ | 121 |
| 4.2.3 Vereinfachtes Kraftfeld für cubanartige Verbindungen am Beispiel von Tl ₄ (OEt) ₄ | 128 |

| | |
|--|------------|
| 5. Schwingungsspektroskopie und NKA an Cuban- und Heterocubanclustern | 131 |
| 5.1 [Fe ₄ S ₄ (SCH ₂ Ph) ₄] ²⁻ “Benzylcluster“ | 131 |
| 5.1.1 Klassifizierung der Normalschwingungen in T _d - und D _{2d} -Symmetrie | 133 |
| 5.1.1.1 T _d -Symmetrie | 133 |
| 5.1.1.2 D _{2d} -Symmetrie | 134 |
| 5.1.2 Transformation der UB-Kraftkonstanten ins GVFF | 137 |
| 5.1.3 Analyse der Schwingungsspektren | 142 |
| 5.1.4 Berechnung der Normalschwingungen | 146 |
| 5.2 Benzylcluster mit verschiedenen Gegenionen | 150 |
| 5.3 Geometrieabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen | 152 |
| 5.4 [Fe ₄ S ₄] ²⁺ -Cluster mit substituierten Benzylmercaptanen | 154 |
| 5.5 [Fe ₄ S ₄] ²⁺ -Cluster mit aliphatischen Mercaptanen | 162 |
| 5.6 [Fe ₄ S ₄] ²⁺ -Cluster mit aromatischen Mercaptanen | 165 |
| 5.7 Selensubstituierte Cluster [Fe ₄ (S/Se) ₄ (SR/SeR) ₄] ²⁻ | 172 |
| 5.8 Halogencluster [Fe ₄ (S/Se) ₄ Hal ₄] ²⁻ | 192 |
| 5.9 Molybdähnliche Heterocubancluster des Typs [MoFe ₃ S ₄] ³⁺ | 195 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 202 |
| 7. Literaturverzeichnis | 205 |
| 8. Kristallographischer Anhang | 213 |
| 8.1 [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ [Fe ₄ S ₄ (S-CH ₂ -C ₆ H ₄ -(CH ₃) ₃] ^{2,4,6}] | 213 |
| 8.2 [(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Fe ₄ Se ₄ (SCH ₃) ₄] | 224 |
| 8.3 [(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Fe ₄ S ₄ (Se-CH ₂ -C ₆ H ₅) ₄] | 230 |
| 8.4 [(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Fe ₄ Se ₄ (SeCH ₃) ₄] | 240 |
| 8.5 [(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Fe ₄ Se ₄ I ₄] | 246 |
| 8.6 [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₃ [MoFe ₄ S ₄ (SC ₂ H ₅) ₃ (3,5-Di-t-Bu-cat) ₃] | 253 |