

## Kurzzusammenfassung

Das Thema der vorliegenden Arbeit sind neue Synthesestrategien zur Darstellung Cubanartiger  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster mit terminalen Halogenidliganden. Verglichen mit literaturbekannten Darstellungsverfahren zeichnen sich die hier vorgestellten Methoden durch einfache Durchführbarkeit und hohe Ausbeuten aus. Aufbauend auf diesen Methoden ist ebenfalls die Darstellung neuer  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_2\text{Y}_2]^{2-}$ -Cluster mit heteroleptischer Koordination durch Chlor, Brom und Iod möglich. Die spektroskopischen, elektronischen und strukturellen Charakteristika dieser Verbindungen wurden im Detail untersucht. Die literaturbekannte Darstellungsmethode für  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2-}$  mit  $\text{BTMA}^+$  (Benzyltrimethylammonium) und  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  als Gegenionen ausgehend von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , Schwefel, Iod und Iodid konnte verbessert werden. Auf Grundlage der erhaltenen Cluster konnte gezeigt werden, dass sich negative ESI-Massenspektrometrie sowie (Synchrotron-)Röntgenpulverdiffraktometrie ausgezeichnet zur Produktidentifikation eignen. Durch Ersatz der elementaren Halogene durch Eisen(II)halogenide oder Tetrahalidoferrate(II) war die Darstellung der homoleptischen  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2-}$  möglich. Die Kombination verschiedener Halogenidquellen  $\text{FeX}_2$  und  $\text{Y}^-$  ermöglichte die Darstellung der unbekannt Cluster  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_2\text{I}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_2\text{I}_2]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ , deren elektronische Eigenschaften mittels UV/vis-Spektroskopie untersucht wurden. Mit dem BTMA-Kation konnten  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_2\text{I}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_2\text{I}_2]^{2-}$  als Salze gefällt werden. Weiterhin konnten der Prismancluster  $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{Cl}_6]^{3-}$  und der neuartige Prismancluster  $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{Cl}_3\text{I}_3]^{3-}$ , die als Intermediate des Umlagerungs- und Zerfallsprozesses von  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4]^{2-}$  gelten, durch Kristallisation abgefangen werden. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen im Einkristall und in der Gesamtprobe wurden miteinander verglichen. Durch den Ersatz von Iod durch Interhalogenverbindungen konnte die Bildung von  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_{4-n}\text{Y}_n]^{2-}$ -Mischungen erreicht werden. Dies ist auf ein Ligandenaustauschgleichgewicht, das dem für Thiolat-kordinierte Cluster bekannten ähnelt, zurückzuführen. Die Anwendbarkeit von  $(\text{BTMA})_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]$  als Vorläuferkomplex für die Darstellung Thiolat-kordinierter Cluster mittels Ligandenaustauschreaktionen wurde durch Umsetzungen mit Kalium-2-thionaphtholat getestet. Das gebildete Dianion  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(2\text{-NaphS})_4]^{2-}$  wurde spektroskopisch detailliert untersucht. Zusätzlich wurden eine Reihe Tetrahalidometallate(II) des Eisens und des Cobalts mit verschiedenen Gegenionen als Vorläuferkomplexe für die Clustersynthese dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Stabilität des Tetrahalidometallat(II)anions im Festkörper vom Gegenion abhängig ist. Die Kristallstrukturanalyse belegt, dass sterisch anspruchsvolle, schwach koordinierende Kationen wie  $\text{PNP}^+$  (Bis(triphenylphosphan)iminium) zur Kristallisation von  $(\text{PNP})[\text{Fe}(\text{EtOH})\text{X}_3]$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$  anstelle der Bildung des  $[\text{FeX}_4]^{2-}$ -Anions führen.