

Systematik der Bildung von Elektronentransfer-Clusterzentren $\{\text{Fe}_n\text{S}_n\}^{m\oplus}$ mit Relevanz zur Evolution von Ferredoxinen**

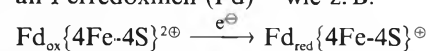
Achim Müller* und Norbert Schladerbeck

Abstract: The cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Br}_4]^{2\ominus}$ ($\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$ salt **1**) containing the $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}^{2\oplus}$ core (formally $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}$) is simply formed by bubbling H_2S through a solution of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in DMF/methanol in presence of $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Br}$, whereby oxygen acts as electron acceptor, and $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}_2)]^{2\ominus}$ ($\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$ salt **2**) can conveniently be obtained from a solution of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in dimethyl formamide (DMF) and an ethanol solution of $\text{S}_x^{2\ominus}$. A general equation for the reaction of Fe^{II} with $\text{S}^{2\ominus}$ in presence or absence of simple electron acceptors is discussed regarding the possible formation of species with $\{\text{Fe}_n\text{S}_n\}^{m\oplus}$ cores ($m = 0-2$) on the early earth.

*Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller, N. Schladerbeck
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

**Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung (Nordrhein-Westfalen) unterstützt.

Anionische Cluster mit der zentralen Einheit $\{\text{Fe}_n\text{S}_n\}^{m\oplus}$ gehören zu den bemerkenswertesten Spezies der anorganischen Chemie^[1a], da Elektronentransfer-Prozesse an Ferredoxinen (Fd)^[1b] wie z. B.



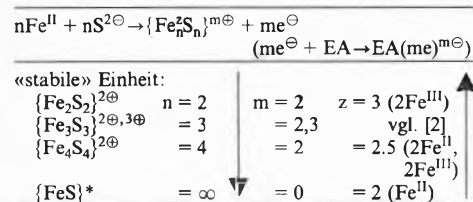
für die verschiedenartigsten biologischen Vorgänge (z. B. Elektronentransfer in der

Atmungskette, bei der Photosynthese, der Stickstofffixierung, der Sulfatatmung, der mikrosomalen Hydroxylierung, der Nitrit- und Sulfitreduktion sowie bei dem Wasserstoffmetabolismus) von ausschlaggebender Bedeutung sind. Weiterhin wird heute angenommen, dass die Ferredoxine zu den evolutionär einfachsten Proteinen gehören, d.h. dass sie schon in der Biosphäre der präkambrischen Erde eine Rolle gespielt haben sollten^[2].

In diesem Zusammenhang ist die Frage interessant, ob es ein gemeinsames Bildungsprinzip für Ur-Ferredoxine (einfache Vorläufer der Ferredoxine), genauer ihre zentralen Cluster-Einheiten, gibt. Obwohl synthetische Analoga der Ferredoxine bekannt und intensiv untersucht worden sind^[1], sind Arbeitsvorschriften zu ihrer Herstellung zum Teil noch relativ kompliziert^[3, 4].

Wir konnten jetzt durch ungewöhnlich einfache Modellreaktionen Cluster mit 2Fe-2S- und 4Fe-4S-Zentren erhalten. $(PPh_4)_2[Fe_4S_4Br_4]$ **1** bildet sich z.B. beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von $(PPh_4)Br$ und $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in *N,N*-Dimethylformamid und Methanol unter Luftzutritt (Zugabe von Ether führt nach Abfiltrieren des schwarzen Niederschlags zur Kristallisation)^[5]. Analog entsteht aus $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und S_x^{2-} -haltigen Lösungen $(PPh_4)_2[Fe_2S_2(S_5)_2]$ **2**^[7]. Das Salz **1** ist sehr einfach auch durch Reaktion von Fe^{III} mit S^{2-} zugänglich^[6]. Der erstgenannte Weg zu **1** ist insofern bedeutend, als sich die $\{Fe_4^{III}S_4\}^{2+}$ -Einheit direkt aus Fe^{II} und S^{2-} bildet und als Elektronenacceptor (EA) der anwesende Sauerstoff fungiert^[5]. Die Oxidation bei der analogen Bildung von **2** wird durch Schwefel (oder S_x^{2-}) bewirkt.

Für die Reaktion von Fe^{II} mit S^{2-} lässt sich eine allgemeine Reaktionsgleichung formulieren (zu Angaben über $\{Fe_nS_n\}^{m\oplus}$ -Zentren vgl.^[11]):



* Formale Schreibweise.

Die $\{Fe_nS_n\}^{m\oplus}$ -Cluster lassen sich als Vorstufe (oder Reaktionsprodukt (!)) von FeS auffassen, dessen Bildung in Gegenwart eines Elektronenacceptors (EA) nicht erfolgen muss (EA für die beiden hier diskutierten Reaktionen zu **1** bzw. **2** ist O_2 bzw. S_x^{2-})^[7]. Es fällt auf, dass mit abnehmender Aggregation der « Fe_nS_n -Cluster» die Zahl der Fe^{III} -Zentren zunimmt (siehe Pfeile). Dies führt durch Verringerung der Elektronendichte an den «Schwefel-Atomen» zu einer Stabilisierung der Systeme. Bei einer Reduktion $\{Fe_nS_n\}^{m\oplus} \rightarrow \{Fe_nS_n\}^{(m-1)\oplus}$ wird vor allem die Elektronendichte an den «Schwefel-

Atomen» erhöht (delokalisierte MOs ermöglichen eine Verteilung der negativen Ladung^[8a]). Stark reduzierte $\{Fe_nS_n\}$ -Zentren (z.B. $\{Fe_2S_2\}^0$ in $[Fe_2S_2(WS_4)_2]^{2-}$ ^[8b]) sind jedoch nur mit stark elektronenziehenden Liganden wie WS_4^{2-} ^[9] stabil^[10].

Somit wird deutlich, dass entsprechend der angegebenen Gleichung die Reaktion zu $\{Fe_nS_n\}^{m\oplus}$ -Zentren z.B. auf der Ur-Erde eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von FeS gewesen sein müsste; die Bildung von FeS kann in Gegenwart von Elektronenacceptoren wie z.B. Sauerstoff (der auf der präkambrischen Ur-Erde allmählich durch die Photosynthese blaugrünlicher Lebewesen erzeugt wurde^[2]) verhindert werden. Aber auch auf der Oberfläche von FeS könnten $\{Fe_nS_n\}^{m\oplus}$ -Cluster durch Oxidation entstanden und wirksam gewesen sein.

Weiterhin wird verständlich, dass sich die 2Fe-2S-Ferredoxine (nur Fe^{III} in der oxidierten Form des Proteins!) in einem späteren Stadium der Evolution entwickelten, als auf dem Planeten Erde eine sauerstoffhaltige Atmosphäre bereits vorhanden war (vgl.^[2]).

Received: November 20, 1984 [FC 3]

[1] a) R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455 und zit. Lit.; b) W. E. Newton «Sulfide and other Sulfur Containing Ligands in Metalloproteins and Enzymes» in A. Müller, B. Krebs: *Sulfur – its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmospere and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984.
 [2] H. Reinbothe, G.-J. Krauss: *Entstehung und molekulare Evolution des Lebens*, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1982; H. Follmann: *Chemie und Biochemie der Evolution*, Quelle und Meyer, Heidelberg 1981.

[3] G. Christou, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1093; Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3809.
 [4] G. B. Wong, M. A. Bobrick, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 578; D. Coucouvanis, D. Swenson, P. Stremple, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3392 (Eigenschaften von **2**).
 [5] Die Umsetzung führt unter Ausschluss von O_2 (in entgastem Lösungsmittel) nur zu einem schwarzen Niederschlag. Die Art des gebildeten Clusters (der Grad der Oxidation) hängt auch von der Art der Liganden ab (mit $(PPh_4)Cl$ und $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ bildet sich bevorzugt $(PPh_4)_2[Fe_2S_2Cl_4]$, ohne dass ein Niederschlag von FeS entsteht; die Niederschlagsbildung wird bei Verwendung von Eisenhalogeniden statt Eisensulfat als Edukt durch starke Eisen-Halogen-Bindungen verhindert). Auf Verwendung von Liganden SR^{\ominus} wurde verzichtet, da in diesem Fall intramolekulare Redoxreaktionen (Bildung von Disulfiden) die Interpretation der Redox-Clusterbildungsprozesse erschweren können.
 [6] A. Müller, N. Schladerbeck, H. Bögge, *Chimia* 39 (1985) 24.
 [7] Die Bildung von **2** verläuft in Systemen Fe^{II}/S_x^{2-} (z.B. S_5^{2-}) mit hoher Präferenz. Mit S_3^{2-} als Agens liesse sich die Reaktion als $Fe^{II} + 4S_3^{2-} \rightarrow [Fe_2S_2(S_5)_2]^{2-} + 2S_4^{2-}$ formulieren (im vorliegenden Fall Reaktion in DMF-Lösung und mit ethanolischer Polysulfidlösung).
 [8] a) A. Müller, W. Hellmann, U. Schimanski, R. Jostes, W. E. Newton, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 528; b) A. Müller, W. Hellmann, C. Römer, M. Römer, H. Bögge, R. Jostes, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 83 (1984) L75.
 [9] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
 [10] Die Art des sich aus S_x^{2-} und Fe^{II} in Anwesenheit von Liganden L bildenden Aggregats $Fe_nS_n(L)_n$ mit der zentralen Einheit $\{Fe_n^zS_n\}^{m\oplus}$ (entsprechend der Reaktionsgleichung) hängt wesentlich von der Art des Liganden L und möglicher Redoxprozesse ab. Die leichte Umwandelbarkeit der Zentren ineinander (auch in solche mit verschiedener Elektronenpopulation) wird durch die Stöchiometrie der angegebenen allgemeinen Reaktionsgleichung und durch das grosse Elektronen-Donor- und -Acceptorvermögen deutlich!