

Experimentelles

Die Konstanten wurden mit kinetischer ESR-Spektroskopie [3] und unter photochemischer Erzeugung der Benzylradikale durch Spaltung der entsprechenden symmetrischen Ketone [12] oder durch Reaktion primär photolytisch aus Di-*tert*-butylperoxid erzeugter *tert*-Butoxyradikale mit *p*-Cyantoluol ermittelt. Die Additionen erfolgten nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung, wie durch Variation der Alkenkonzentration nachgewiesen wurde. Für rasch reagierende Alkene identifizierte Produktradikale bestätigen den Angriff am unsubstituierten Zentrum. Die Daten aus Abbildung 2 und der Tabelle sind Mittelwerte aus fünf bis zehn Einzelmessungen mit Standardabweichungen von maximal 30%. Sehr schwierig meßbare kleine Werte könnten durch Nebenreaktionen etwas nach oben verfälscht sein.

Eingegangen am 14. Oktober 1991.
veränderte Fassung am 2. Januar 1992 [Z 4966]

- [1] a) B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753–763; b) J. M. Tedder, *ibid.* **1982**, *94*, 433–442 bzw. **1982**, 401–410.
- [2] a) R. Arnaud, R. Subra, V. Barone, F. Leij, S. Olivella, A. Solé, N. Russo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1986**, *2*, 1517–1524; b) K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, D. C. Spellmeyer, N. G. Rondan, S. Nagase, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2874–2879; c) T. Fueno, M. Kamachi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 908–912; d) C. Gonzales, C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2435–2440; e) M. Zipse, J. He, K. N. Houk, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4324–4325.
- [3] a) K. Münger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 809–829; b) H. Fischer in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 123–142; c) I. Beranek, H. Fischer in *Free Radicals in Synthesis and Biology* (Hrsg.: F. Minisci), Kluwer, Amsterdam, **1989**, S. 303–316.
- [4] a) M. S. Conradi, H. Zeldes, R. Livingston, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2160–2161; b) A. M. de P. Nicholas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 270–276.
- [5] a) Zum Beispiel für Benzyl + Ethen: $\Delta H = -62 \text{ kJ mol}^{-1}$, für *tert*-Butyl + Ethen: $\Delta H = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$. H_f° -Werte nach a) H. Hippler, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3803–3806; b) D. Gutman, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 375–380; c) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1976**.
- [6] Vertikale Ionisierungsenergien aus a) F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4067–4073; *ibid.* **1978**, *100*, 3290–3294; b) K. Hayashibara, G. H. Kruppa, J. L. Beauchamp, *ibid.* **1986**, *108*, 5441–5443; c) A. G. Harrison, P. Kebabian, F. P. Lossing, *ibid.* **1961**, *83*, 777–780. Nach Korrektur einiger früheren Daten entsprechend Lit. [6 b, c] sind die IP *para*-X-substituierter Benzyl-Radikale für X = OCH₃ 6.32 eV, für CH₃ 6.96 eV, für F 7.28 eV, für CN 7.86 eV.
- [7] Nicht bereits in Lit. [3 a, b] angegebene Daten für *tert*-Butyl verdanken wir H. Rubin, dieses Institut.
- [8] a) J. M. Dust, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1221–1227, 6531; b) T. H. Fisher, A. W. Meierhofer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 224–228; c) S. Dinctürk, R. A. Jackson, M. Townson, H. Agirbas, N. C. Billingham, G. March, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1981**, *2*, 1121–1126; d) X. Creary, M. E. Mehrsheik-Mohammadi, S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3254–3263.
- [9] J. Pacansky, M. Yoshimine, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1980–1983.
- [10] Für $\cdot\text{CH}_3$ ist $da/dT \cong 1.8 \times 10^{-4} \text{ mTK}^{-1}$, dagegen ist für Benzyl die α -Hyperfeinkopplung über 600 K praktisch konstant: *Magnetic Properties of Free Radicals in Landolt-Börnstein Vol. II/9b, II/17c* (Hrsg.: H. Fischer) Springer, Berlin, **1978**, **1987**.
- [11] K. Riemenschneider, H. M. Bartels, R. Dornow, E. Drechsel-Grau, W. Eichel, H. Luthé, Y. M. Matter, W. Michaelis, P. Boldt, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 205–212.
- [12] S. Chiavarelli, G. Settimj, H. M. Alves, *Gazz. Chim. Ital.* **1956**, *87*, 109–1128.

IR-spektroskopischer Nachweis von [PdSiO]**

Von Thomas Mehner, Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel*
Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Einfache, koordinativ ungesättigte Carbonylübergangsmetallverbindungen sind unter Matrixbedingungen seit lan-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. T. Mehner, Dipl.-Chem. R. Köppe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ger Zeit bekannt. Diese kleinen Moleküle – z.B. [PdCO] – werden in jüngster Zeit auch mit theoretischen Methoden untersucht [1–3]. Versuche, Übergangsmetallkomplexe mit SiO als Ligand in festem Argon zu erzeugen, führten zur Herstellung von [AgSiO] [4]. Mit der Aufklärung der dort vorliegenden Bindungsverhältnisse beschäftigen sich einige theoretische [5, 6] und experimentelle Arbeiten [7]. Offensichtlich bildet sich ein Ionenpaar Ag^+SiO^- [9], wie die Synthese von SiO^- mit Na^+ oder K^+ als Gegenion zeigt [10]. Im folgenden berichten wir über den ersten Übergangsmetallkomplex mit SiO als Ligand in festem Argon, dessen Bindungsverhältnisse denjenigen in Carbonylkomplexen ähnlich sind. Werden SiO und Palladiumatome gemeinsam mit Argon auf einer heliumgekühlten Kupferfläche abgeschieden, beobachtet man im IR-Spektrum (Abb. 1) neben der Absorption von molekularem SiO bei 1226.0 cm^{-1} eine neue Bande bei 1246.3 cm^{-1} , die wir dem Komplex [PdSiO] 1 zuordnen [8]. Weiterhin entsteht der Komplex [PdCO] 2 ($\tilde{\nu} = 2050.0 \text{ cm}^{-1}$), da CO (2138 cm^{-1}) bei diesen Versuchen stets als Verunreinigung auftritt.

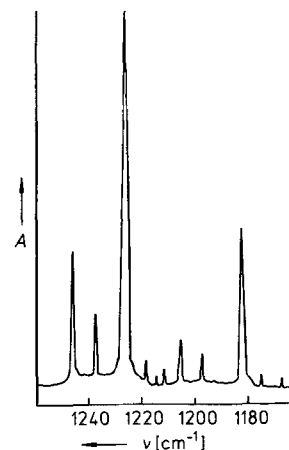


Abb. 1. Ausschnitt aus dem IR-Argonmatrixspektrum nach der Kondensation von Pd-Atomen mit $\text{Si}^{16}\text{O}/\text{Si}^{18}\text{O}$.

Tempern der Matrix führt zu einer Verdopplung der Bandenintensität von 1 und einer zusätzlichen Absorptionsbande bei 1237.1 cm^{-1} . Gleichzeitig wird $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$ (2044.2 cm^{-1}) aus 2 und CO gebildet. Da unter diesen Bedingungen keine Carbonylpalladiumkomplexe mit mehr als einem Pd-Atom entstehen, ist die Absorption bei 1237 cm^{-1} einem aus CO und 1 entstandenen Komplex $[(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})]$ zuzuordnen. Die Bildung von $[\text{Pd}(\text{SiO})_2]$ kann ausgeschlossen werden, da die Dimerisierung von SiO gegenüber der Koordinierung eines zweiten SiO an 1 energetisch bevorzugt ist [11, 12].

Bei hohen CO-Konzentrationen (Ar/CO-Mischungen; ca. 20:1) wird neben den Komplexen $[\text{Pd}(\text{CO})_n]$ ($n = 2-4$) auch ohne Tempern $[(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})]$ beobachtet (1237 cm^{-1}). Da für diese Verbindung keine CO-Absorption gemessen wird [13], beruht die Zuordnung der Absorption bei 1237 cm^{-1} zum einen auf bindungstheoretischen Überlegungen [15], zum anderen auf den spezifischen experimentellen Bedingungen, unter denen sie beobachtet wird.

Eine qualitative Bestätigung für die Zuordnung der SiO-Valenzschwingung von 1 belegt die Lage der SiO-Valenzschwingung des Isotopomers $[\text{PdSi}^{18}\text{O}]$ bei 1205.8 cm^{-1} [16]. Die Absorptionen der Isotopomere mit ^{29}Si und ^{30}Si werden nicht beobachtet. Sie sind offensichtlich von den Banden bei 1237.3 cm^{-1} ($[(\text{CO})\text{Pd}(\text{SiO})]$) und 1226.0 cm^{-1} (unkoordiniertes SiO) überlagert. Die Bande bei 1237.1 cm^{-1} wird durch ^{18}O -Substitution nach 1197.1 cm^{-1} verschoben, so daß diese ebenfalls aus einer $\text{Si}=\text{O}$ -Valenzschwingung resultieren muß.

Eine endgültige Bestätigung für die Zuordnung der Bande bei 1246.3 cm^{-1} zu $[\text{PdSiO}]$ **1** liefert die Normalkoordinatenanalyse unter der Annahme eines einfachen Valenzkraftfeldes ($f(\text{PdSi/SiO}) = 0$). Eine zufriedenstellende Wiedergabe der gemessenen $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung der SiO-Streckschwingung gelingt nur für ein lineares, siliciumverbrücktes Pd-Si-O-Molekül^[17] unter der Annahme einer Pd-Si-Valenzschwingung von 375 cm^{-1} . Die SiO-Kraftkonstante in **1** wird dann zu 8.92 (SiO in Argon: 9.02 mdy n Å^{-1}) und die Pd-Si-Kraftkonstante zu 2.69 mdy n Å^{-1} berechnet.

Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete lineare, siliciumverbrückte Struktur für **1** sowie die auf den Experimenten basierenden Kraftkonstanten werden durch ab-initio-Rechnungen in überzeugender Weise bestätigt: Als Basissatz für Palladium wurde das relativistische Modellpotential von Sakai et al. benutzt^[18], wie es im hier verwendeten Programmpaket CADPAC 4.0^[19] implementiert ist. Die Qualität dieser Basis^[20] wurde durch die Berechnung der Anregungsenergie $4\text{ d}^{10} (^1S) \rightarrow 4\text{ d}^9 5\text{ s}^1 (^3D)$ auf MP2-Niveau (exp.: 91.7 , ber.: 80.0 kJ mol^{-1}) und durch die Geometrieoptimierung an PdH ($2\Sigma^+$) (exp.: $r(\text{PdH}) = 153.5$, ber.: $r(\text{PdH}) = 151\text{ pm}$) überprüft. Die Basissätze für Si, C und O sind von TZ2P-Qualität^[21]. Alle Berechnungen werden auf MP2-Niveau unter Berücksichtigung des Basissatzüberlagerungseffektes durchgeführt.

Die Strukturergebnisse und Atomladungen aus Mulliken-Populationsanalysen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die

Tabelle 1. Berechnete (MP2) Geometrien, Kraftkonstanten und Atomladungen (Mulliken) der linearen Moleküle $[\text{PdCO}]$ **2** und $[\text{PdSiO}]$ **1** und der isolierten Moleküle CO und SiO.

	$r(\text{Pd-X})$ [Å]	$r(\text{X-O})$ [Å]	$f(\text{PdX})$ [mdyn Å ⁻¹] [a]	$f(\text{XO})$ [mdyn Å ⁻¹] [a]	$q(\text{Pd})$	$q(\text{X})$	$q(\text{O})$
$[\text{PdCO}]$	1.86	1.158	2.85	15.42	0.09	0.19	-0.28
$[\text{PdSiO}]$	2.15	1.528	2.45	8.86	0.0	0.75	-0.75
CO [b]	-	1.134	-	18.38	-	0.09	-0.09
SiO [c]	-	1.529	-	8.69	-	0.51	-0.51

[a] $f(\text{PdC/CO}) = 0.66\text{ mdy n Å}^{-1}$, $f(\text{PdSi/SiO}) = 0.007\text{ mdy n Å}^{-1}$. [b] $E_{\text{tot}}^{\text{MP2}} = -113.143575\text{ Hartree}$. [c] $E_{\text{tot}}^{\text{MP2}} = -364.293021\text{ Hartree}$.

geometrische Struktur und die Kraftkonstanten entsprechen denjenigen, die aus den Spektren abgeleitet wurden. Die Pd-Si-Bindung in **1** ist überraschend stark, denn die Wärmetönung für die Reaktion $\text{Pd} + \text{SiO} \rightarrow [\text{PdSiO}]$ beträgt -182 kJ mol^{-1} (unter Berücksichtigung des Basisüberlagerungseffektes). Sie ist damit etwa in der gleichen Größenordnung wie diejenige für die Bildung von $[\text{PdCO}]$ (-162 kJ mol^{-1}). Auch die aus den Rechnungen resultierenden Frequenzen (Tabelle 2) bestätigen den experimentellen Befund: Blauverschiebung der SiO-Valenzschwingung von unkoordiniertem SiO zu $[\text{PdSiO}]$ ($\Delta\nu_{\text{exp.}} = -20.3$, $\Delta\nu_{\text{ber.}} = -25.5\text{ cm}^{-1}$)^[22].

Diese Ergebnisse weisen auf ein ähnliches Bindungsverhalten in **1** und **2** hin. Dies wird auch durch die Populationsanalysen bestätigt, denn die Ladungen am Pd zeigen für

Tabelle 2. Gemessene und berechnete (MP2) Frequenzen von CO, SiO, $[\text{PdCO}]$ und $[\text{PdSiO}]$ (Frequenzen in cm^{-1} , Intensitäten in Klammern in km mol^{-1}).

	$\nu(\text{Pd-X})$		$\nu(\text{XO})$		$\delta(\text{PdXO})$	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
SiO	-	-	1226.0	1203.4 (9.9)	-	-
$[\text{PdSiO}]$	-	359.0 (6.4)	1246.3	1228.9 (65.6)	-	164.3 (8.9)
CO	-	-	2138.0	2133.0 (30.2)	-	-
$[\text{PdCO}]$	-	462.0 (27.2)	2050.0	1969.2 (632.2)	-	343.7 (30.4)

diese Pd-Komplexe ähnliche Verteilungen (**2**: $\text{Pd } 4\text{ p}^{5.97} 5\text{ s}^{0.45} 4\text{ d}^{9.39} \text{ p}_{\text{Pol}}^{0.10}$; **1**: $\text{Pd } 4\text{ p}^{5.97} 5\text{ s}^{0.39} 4\text{ d}^{9.52} \text{ p}_{\text{Pol}}^{0.12}$).

Die hier vorgelegten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigen, daß die Bindungsverhältnisse in $[\text{PdSiO}]$ mit denen in $[\text{PdCO}]$ verglichen werden können, d.h. die σ -Donorbindung wird durch π -Acceptoranteile verstärkt. Allerdings ist der Einfluß von σ - und π -Bindungsanteilen für **2** und **1** unterschiedlich, so daß in bezug auf die Frequenz der unkoordinierten Liganden für **2** eine Rotverschiebung, für **1** jedoch eine Blauverschiebung resultiert.

Eingegangen am 31. Oktober 1991 [Z 5000]

CAS-Registry-Nummern:

SiO, 10097-28-6; Pd, 7440-05-3; $[\text{PdSiO}]$, 139495-54-8; $[\text{PdCO}]$, 41772-86-5; $[(\text{CO})\text{Pd}(\text{SiO})]$, 139523-85-6; CO, 630-08-0.

- [1] G. W. Smith, E. A. Carter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2327, zit. Lit.
- [2] C. M. Rohlfing, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4641.
- [3] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, J. J. Moore, D. M. McPherson, R. P. Cooney, G. A. Bowmaker, M. Dolg, D. Andrae, *Langmuir*, **1991**, *7*, 116.
- [4] T. Mehner, H. Schnöckel, M. J. Almond, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 117.
- [5] G. E. Quelch, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1498.
- [6] J. S. Tse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1179.
- [7] B. Chenier, H. A. Joly, J. A. Howard, B. Mile, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 581.
- [8] SiO wird durch Überleiten von O_2 über 1200°C heißes Silicium synthetisiert, Pd-Atome entstehen durch Verdampfen des 1450°C heißen Metalls. Der Kryostat und die Aufdampfbedingungen wurden bereits früher beschrieben: R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7905. Die IR-Spektren wurden mit einem IFS-113v- und einem IFS-66v-FT-IR-Spektrometer in Absorption mit Hilfe einer Reflexionseinheit aufgenommen.
- [9] R. Köppe, H. Schnöckel, C. Jouany, F. X. Gadea, J. C. Barthelat, *Heteroat. Chem.*, im Druck.
- [10] R. Köppe, H. Schnöckel, *Heteroat. Chem.*, im Druck.
- [11] H. Schnöckel, T. Mehner, H. S. Plitt, S. Schunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4578.
- [12] Aus einer ab-initio-Rechnung für lineares $[(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})]$ ($E_{\text{tot}}^{\text{MP2}} = -573.873915\text{ Hartree}$; $r(\text{CO}) = 1.135$, $r(\text{PdC}) = 2.02$, $r(\text{PdSi}) = 2.25$, $r(\text{SiO}) = 1.525\text{ Å}$) erhält man folgende Reaktionsenergien.
 $[\text{PdCO}] + \text{SiO} \rightarrow [(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})] \Delta E = -107.4\text{ kJ mol}^{-1}$
 $[\text{PdSiO}] + \text{CO} \rightarrow [(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})] \Delta E = -87.4\text{ kJ mol}^{-1}$
 $\text{Pd} + \text{CO} + \text{SiO} \rightarrow [(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})] \Delta E = -296.4\text{ kJ mol}^{-1}$
- [13] Die entsprechenden Banden im Carbonylbereich könnten durch Überlagerung der CO-Valenzschwingungen der verschiedenen Carbonylpalladiumkomplexe verdeckt sein.
- [14] E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3587.
- [15] Die Frequenzerniedrigung beim Übergang von $[\text{PdSiO}]$ zu $[\text{PdSiO}(\text{CO})]$ ist plausibel, da die Pd-Si-Bindung infolge verringerter Rückbindungsanteile geschwächt und damit die SiO-Bindung und deren Frequenz derjenigen in unkoordiniertem SiO (1226 cm^{-1}) ähnlicher werden sollte. Dies wird auch durch die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen gestützt [12]: Sowohl der Pd-C- als auch der Pd-Si-Abstand in $[\text{PdSiO}(\text{CO})]$ sind größer als die entsprechenden Abstände in **2** bzw. **1**. Einen zusätzlichen Hinweis für die Richtigkeit dieser Argumentation liefern die Verhältnisse in **2** und $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$: Die CO-Kraftkonstante $f(\text{CO})$ als ein von Kopplungseinflüssen freier Bindungsparameter ist in **2** mit $16.97\text{ mdy n Å}^{-1}$ kleiner als in $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$ mit $17.16\text{ mdy n Å}^{-1}$ [14]. Damit ist die CO-Bindung von $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$ derjenigen von freiem CO ($f(\text{CO}) = 18.36\text{ mdy n Å}^{-1}$ (Ar-Matrix)) ähnlicher als dies für **2** der Fall ist. Sowohl die CO-Bindung in **2** als auch die SiO-Bindung in **1** werden also durch zusätzliche CO-Liganden am Pd in Richtung auf die Bindungsverhältnisse in unkoordiniertem CO bzw. SiO verändert.
- [16] $\tilde{\nu}(\text{Si}^{16}\text{O}) = 1226.0$; $\tilde{\nu}(\text{Si}^{18}\text{O}) = 1182.2\text{ cm}^{-1}$ (Argonmatrix).
- [17] Bei Sauerstoffverbrückung wären die Siliciumisotopenverschiebungen ($\text{Pd-O-}^{29}\text{Si}$ und $\text{Pd-O-}^{30}\text{Si}$) viel kleiner und hätten daher durch das Fehlen einer Überlagerung mit starken Absorptionen anderer Verbindungen (z.B. $[(\text{SiO})\text{Pd}(\text{CO})]$ oder SiO) beobachtet werden müssen. Frequenzberechnungen für die Siliciumisotopomere $[\text{Pd}^{29}\text{SiO}]$ und $[\text{Pd}^{30}\text{SiO}]$ bestätigen, daß diese Banden durch Überlagerung verdeckt werden.
- [18] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 226.
- [19] R. D. Amos, J. E. Rice, CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package, issue 4.0, Cambridge, **1987**.
- [20] Explizit behandelt werden in triple-zeta-Kontraktion die 5 s- und 4 d-Elektronen, sowie die 4 p-Elektronen, um einem möglichen Betrag dieser Elektronen zur Bindungsbildung Rechnung zu tragen. Wie von Sakai und

- Huzinaga et al. vorgeschlagen [18], wurden zwei p-artige Polarisationsfunktionen hinzugefügt (Pd (MP) (5p8s5d2p)/[3p3s3d2p]).
- [21] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions. Technical Report 1971*; University of Alberta, Canada, 1971.
- [22] Die in unseren Rechnungen für [PdCO] berechneten Strukturdaten und Bindungsenergien befinden sich in guter Übereinstimmung mit MP2-Rechnungsergebnissen früherer Autoren [2] (dort: $r(\text{Pd-C}) = 1.882$, $r(\text{C-O}) = 1.185$ Å, $\angle(\text{PdCO}) = 180^\circ$, Pd-C-Bindungsenergie: -156 kJ mol^{-1}). In einer neuen, detaillierten theoretischen Arbeit [3] werden die Bindungsverhältnisse in **2** mit verschiedenen Rechenverfahren und mit gegenüber unseren Rechnungen verbesserten Basissätzen untersucht. Unter den Rechenverfahren, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen (MP2, MP3, CISD, CISC), liefert dort die MP2-Rechnung die größte Bindungsenergie (-109 kJ mol^{-1}), d. h. auch in unseren MP2-Rechnungen wird die Pd-Si-Bindung hinsichtlich ihrer Stärke etwas überschätzt, der Pd-Si-Abstand ist zu klein und die Bindungsenergie ($\text{Pd} + \text{SiO} \rightarrow [\text{PdSiO}]$) zu groß. Dies steht auch im Einklang mit der von uns berechneten Frequenzverschiebung ($\nu_{\text{CO}}(\text{CO}) - \nu_{\text{CO}}(\text{PdCO})$) von 164 bzw. 122 cm^{-1} [3] gegenüber dem experimentellen Wert von 88 cm^{-1} .

Biochemischer Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid**

Von Lydia M. Estermaier*, A. Heidemarie Sieber, Friedrich Lottspeich, Dagmar H. M. Matern und Guido R. Hartmann†

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

Stickstoff steht im Boden den meisten Pflanzen, die unter normalen Feldbedingungen wachsen, überwiegend in Form von Nitrat-Ionen zur Verfügung und wird so als Stickstoffquelle aufgenommen. Nitrat-Ionen entstehen aus Ammonium-Ionen durch Oxidation, die von Mikroorganismen im Boden katalysiert wird (Nitrifikation)^[1]. Durch die Kationenaustauschereigenschaften des Bodens wird NH_4^+ leichter gespeichert als NO_3^- , das durch Auswaschen rasch verloren geht^[2]. Die meisten künstlichen Düngemittel enthalten Stickstoff in Form von Nitrat- oder Ammonium-Ionen. Aber die erste synthetische Verbindung, die als Stickstoffdünger eingesetzt worden ist, war Cyanamid, das aus Calciumcarbid und atmosphärischem Stickstoff in einer exothermen Reaktion synthetisiert wird. Cyanamid wird trotz seiner relativ hohen Kosten wegen seiner zusätzlichen nützlichen Eigenschaften immer noch in Landwirtschaft und Gartenbau als Düngemittel, besonders in der Form seines Calciumsalzes (Kalkstickstoff) verwendet. Zusätzlich zu seiner Eigenschaft als Stickstofflieferant wirkt Cyanamid auch als Herbizid (durch Entblätterung des Unkrauts)^[3], als Pestizid, Fungizid und Bakterizid^[4]. In dieser zuletzt genannten Wirkung wird es zur Geruchsbeseitigung von Gülle benutzt. Cyanamid bricht auch die Knospenruhe in Weinreben^[5] und anderem Obst. Diese Entdeckung eröffnete einen neuen Anwendungsbereich als Wachstumsregulator für Pflanzen.

Dicyandiamid, das Produkt der Dimerisierung von Cyanamid, wird in der Landwirtschaft als Hemmer der Nitrifikation verwendet. Es hemmt die Oxidation von NH_4^+ durch

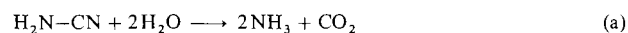
Nitrosomonas europaea^[6] und stabilisiert dadurch den Stickstoffvorrat im Boden.

Der Mechanismus des biologischen Abbaus dieser Verbindungen ist ein interessantes ökologisches Problem. Nach seiner Ausbringung auf die Felder verschwindet Cyanamid gewöhnlich innerhalb von einigen Tagen, in Abhängigkeit vom Boden und seiner Feuchtigkeit. Es war von Anfang an klar, daß irgend ein katalytischer Mechanismus am Abbau beteiligt sein muß. Lange Zeit glaubte man, daß anorganische Katalysatoren im Boden diesen Prozeß bewirken. Die Experimente von Ernst^[7] zeigten dann aber klar das Übergewicht von biologischen Abbaumechanismen, obgleich die Biochemie dieses Abbaus nicht aufgeklärt wurde.

Ein induzierbares Enzym, Cyanamid-Hydratase (EC 4.2.1.69), das sehr spezifisch die Wasseranlagerung an Cyanamid (aber nicht an Dicyandiamid) katalysiert, wurde zuerst im Bodenpilz *Myrothecium verrucaria*^[8] entdeckt und bis zur Homogenität gereinigt^[9]. Allerdings ist es unwahrscheinlich, daß dieses Enzym für den biologischen Abbau des Cyanamids im Boden ganz allgemein verantwortlich ist, da es vom Pilz nur bei vollständiger Abwesenheit jeder anderen Stickstoffquelle exprimiert wird. Die Expression hört auch sofort auf, wenn eine andere Stickstoffquelle verfügbar wird.

Hofmann et al.^[10] beschrieben eine Enzymaktivität in Extrakten aus käuflichem Sojamehl, welche bei Inkubation mit Cyanamid zu dessen Verschwinden führte. Wir haben dieses Cyanamid-abbauende Enzym aus Sojamehl (Typ I, nicht geröstet, Sigma München) in sechs Schritten bis zur Homogenität angereichert. Seine relative Molekülmasse ist etwa 600 000, und es besteht aus sechs identischen Untereinheiten. Die ersten 23 Aminosäuren am N-Terminus der Untereinheit wurden nach der von Eckerskorn et al.^[11] beschriebenen Methode sequenziert. Die Sequenz war die gleiche wie die am N-Terminus der Urease der Schwertbohne^[12]. Dieser Befund deutete darauf hin, daß das isolierte Enzym möglicherweise mit der Urease aus Soja identisch sein könnte.

Wir prüften daher die käufliche, hoch gereinigte Urease aus der Schwertbohne (*Canavalia ensiformis*) (Typ VII, Sigma, München) auf seine Fähigkeit, Cyanamid abzubauen. Ein solcher Vergleich zeigte, daß in der Tat Schwertbohnen-Urease die gleiche spezifische enzymatische Aktivität ($310 \pm 20 \text{ nmol min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) und den gleichen K_m -Wert ($0.15 \pm 0.25 \text{ M}$) mit Cyanamid als Substrat hat wie das Enzym aus der Sojabohne. Ebenso war das Optimum des pH-Werts (7.0) und der Temperatur (70°C) das gleiche. In der Reaktion entstanden für jedes Mol Cyanamid zwei Mol Ammoniak. Offensichtlich katalysiert Urease eine Cyanamid-Hydrolase-Reaktion [Gl. (a)].



Einen zusätzlichen Hinweis dafür, daß Urease für die Cyanamid-Hydrolase-Aktivität verantwortlich ist, lieferte der Effekt von spezifischen Inhibitoren der Urease^[13, 14]. Alle hemmten auch die Cyanamid-Hydrolase-Aktivität (Tabelle 1).

Um die Substratspezifität zu bestimmen, haben wir nicht nur Cyanamid, sondern auch Cyanamid-Derivate wie N-Formylcyanamid, N-Acetylcyanamid und N-Benzoylcyanamid auf Hydrolyse durch Urease geprüft. Aber selbst mit einer 100fach höheren Enzymkonzentration als sie in den Experimenten mit unsubstituiertem Cyanamid verwendet worden war und nach einer Verlängerung der Inkubationszeit auf 24 Stunden konnte keine Hydrolyse nachgewiesen werden.

Da Cyanamid von Urease hydrolysiert wird, haben wir auch Cyansäure als Substrat untersucht (Tabelle 2). Im Ge-

[*] Dr. L. M. Estermaier, A. H. Sieber, Dipl.-Chem. D. H. M. Matern, Prof. Dr. G. R. Hartmann†
Institut für Biochemie der Universität
Karlstraße 23, W-8000 München 2
Dr. F. Lottspeich
Laboratorium für Molekulare Biologie – Genzentrum
W-8033 Martinsried

[**] Diese Arbeit wurde von der SKW Trostberg AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. M. H. Zenk und Dr. T. Kutchan, München, für großzügige Hilfe mit Pflanzenzellkulturen und Diskussionen, Herrn Dr. R. J. Youngman, Trostberg, für Informationen, Prof. K. Kobashi, Toyama, für N-Isopentenylphosphoryl-trisamid sowie Prof. A. Böck und G. Müller, München, für die Überlassung der Bakterienstämme.