

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] (Standardabweichung in Klammern): Ga1–Ga2 245.0(2), Ga1–Ga3 242.6(2), Ga1–Ga4 241.7(2), Ga1–Ga5 242.6(2), $d_{\text{max}}/d_{\text{min}}/d$: Ga–Cl 222.4(3)/220.8(3)/221.7, Ga–O 205.8(7)/203.2(7)/205.0; Ga2–Ga1–Ga3 101.27(5), Ga2–Ga1–Ga4 102.45(5), Ga2–Ga1–Ga5 109.01(5), Ga3–Ga1–Ga4 113.05(5), Ga3–Ga1–Ga5 112.44(5), Ga4–Ga1–Ga5 116.81(5).

nur von einem Cl-Atom und dafür von zwei Ethermolekülen umgeben ist. Hieraus ergeben sich für die Ga-Atome folgende Oxidationszahlen: 0 für Ga1, +1 für Ga2 und +2 für Ga3, Ga4 und Ga5. Trotzdem variieren die Ga-Ga-Abstände nur sehr wenig zwischen 241.7(2) und 245.0(2) pm, wobei der längste Abstand zwischen Ga1 und Ga2 beobachtet wird. Dieser Befund erscheint plausibel aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszahlen der beteiligten Ga-Atome und der daraus resultierenden Größenverhältnisse. Auch im Vergleich zu den Abständen im Metall sind die in **1** ermittelten Ga-Ga-Bindungslängen stimmig, denn hier beobachtet man neben sechs langen Bindungen (270 pm–279 pm) auch eine kurze von 244 pm^[24]. Die Ga-Cl-Abstände liegen mit 220.8(2)–222.4(3) pm ebenfalls im erwarteten Bereich, denn in $[\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ sind diese Bindungen 217 pm lang^[17]. Die Bindungsverkürzung gegenüber **1** ist plausibel, da in **1** aufgrund einer niedrigen mittleren Oxidationszahl größere Radien für die Ga-Atome zu erwarten sind. Deshalb ist in dimerem GaCl_3 – die Ga-Atome sind hier wie in **1** tetraedrisch koordiniert – der terminale Ga-Cl-Abstand aufgrund der höheren Oxidationszahl mit 206 pm auch besonders kurz^[25].

Die gemessenen Winkel im Ga_5 -Tetraeder können durch abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen erklärt werden. So sind Winkel, an denen zwei Ga^{II} -Ionen beteiligt sind größer als der Tetraederwinkel, während bei einer Beteiligung von Ga^I (z.B. Ga5–Ga1–Ga2) aufgrund geringerer Abstoßung ein kleinerer Winkel resultiert^[26].

Verbindung **1**, in der die Ga-Atome in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen, entsteht aus GaCl in Lösung, in der herstellungsbedingt immer ein kleiner Anteil von GaCl_3 (max. 5%) enthalten ist. Es müssen bei der Bildung von **1** also Disproportionierungen ($2\text{Ga}^I \rightarrow \text{Ga}^0 + \text{Ga}^{II}$) und möglicherweise auch Komproportionierungen ($\text{Ga}^{III} + \text{Ga}^I \rightarrow 2\text{Ga}^{II}$) ablaufen. Der Mechanismus, der solchen Reaktionen zugrunde liegt, dürfte dem Halogenidtransfer, der bei analogen Reaktionen von Indiumverbindungen diskutiert wurde^[15], sehr ähnlich sein.

Durch die Isolierung von **1** ist es erstmals gelungen, ein Zwischenprodukt der Disproportionierung von GaCl abzufangen und zu charakterisieren. Komplex **1** und ähnliche Verbindungen könnten – neben ihrer Bedeutung bei der Beurteilung ungewöhnlicher Strukturzusammenhänge – auch geeignete Ausgangsmaterialien für neue Festkörper sein, die mit den klassischen Hochtemperaturmethoden der Festkörperchemie nicht zugänglich sind.

Eingegangen am 25. Januar 1993 [Z 5825]

- [1] P. Pacztold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 559–561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 544.
- [2] H. P. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 897–898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 824.
- [3] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 128.
- [4] G. Gerlach, W. Höhne, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7.
- [5] W. Höhne, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, *61*, 171.
- [6] Die Ga-Ga-Abstände betragen in Ga_2Br_3 243.3 pm [5] und in Ga_2I_3 238.8 pm [4].
- [7] Isolierte $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$ -Einheiten mit kurzem Ga-Ga-Abstand von 239 pm liegen in festem $[\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2(\text{Ga}_2\text{Cl}_6)]$ vor [8].
- [8] K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843.
- [9] W. Klemm, W. Tilk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *207*, 175; W. Klemm, F. Dierks, *ibid.* **1934**, *219*, 42.
- [10] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84.
- [11] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4410.
- [12] In der Gasphase wurden jedoch Ga_2Cl_4 -Spezies nachgewiesen [13].
- [13] H. Schäfer, M. Binnewies, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, *13*, 24.
- [14] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893.
- [15] D. G. Tuck, *Polyhedron* **1990**, *9*, 377.
- [16] F. M. Brewer, J. R. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *23*, 45.
- [17] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 250.
- [18] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [19] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [20] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362.
- [21] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35.
- [22] Eine Lösung von GaCl in Toluol/Diethylether (4:1) [21] wird bei -78°C mit Pentan überschichtet. Dabei entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der in Diethylether aufgenommen wird. Nach einigen Tagen bei -30°C kristallisiert **1** aus. Beim Erwärmen des Feststoffes auf Raumtemperatur setzt bei ca. 0°C während des Schmelzvorgangs die Disproportionierung ein.
- [23] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{Cl}_6\text{Ga}_5\text{O}_4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1142.5(5)$, $b = 1212.2(6)$, $c = 2823.9(10)$ pm, $V = 3910.6 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.55$ g cm $^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$, 200 K, ω -Scan, 2θ -Bereich, $3-56^{\circ}$, Stoe StadiIV-Diffraktometer, 10405 gemessene Reflexe, davon sind 4465 symmetricunabhängig. Verwendung der Rechenprogramme SHELX76, SHELXL86, Schakal; 334 Parameter verfeinert, isotrope Verfeinerung für C, O und anisotrope Verfeinerung für Ga, Cl, $R_1 = 0.048$, $R_w = 0.046$. Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese $+0.77/-0.70 \times 10^{-6}$ pm 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57143, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [24] A. J. Bradley, *Z. Kristallogr.* **1935**, *91*, 302.
- [25] S. C. Wallwork, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1816.
- [26] Deshalb sind auch die nichtbindenden Abstände beispielsweise zwischen Ga3 und Ga2 mit ca. 377 pm kleiner als zwischen Ga3 und Ga4 mit ca. 404 pm.

Wie die N_2 -Aktivierung durch den FeMo-Cofaktor der Nitrogenase vonstatten gehen könnte **

Von Haibin Deng und Roald Hoffmann *

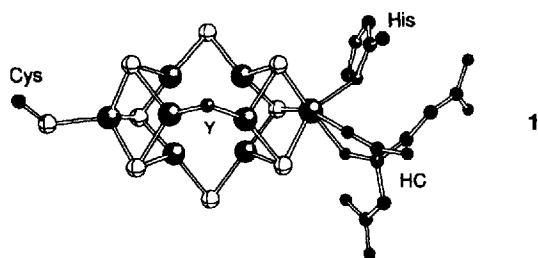
Endlich gibt es ein Strukturmodell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase; es beruht auf einer Kristallstrukturanalyse von J. Kim und D. C. Rees des FeMo-Proteins von *Azotobakter vinelandii* (Auflösung 2.7 Å)^[11]. Wir untersuchten nun die elektronische Struktur dieses Modells und seine möglichen N_2 -Anbindungsmodi.

Der FeMo-Cofaktor **1** enthält zwei Cluster der Zusammensetzung 4Fe:3S bzw. 1Mo:3Fe:3S, die durch drei

[*] Prof. R. Hoffmann, Dr. H. Deng
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter CHE8912070 gefördert. Dr. Douglas Rees war so freundlich, uns seine Verfeinerung der FeMo-Proteinstruktur zur Verfügung zu stellen. Wir sind ihm auch für Diskussionen über die N_2 -Anbindung dankbar.

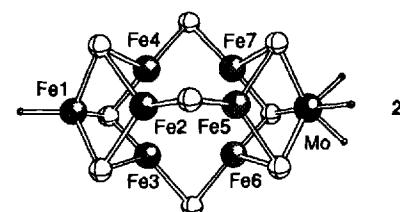
Nichtprotein-Liganden verbrückt sind. Der Cofaktor ist über die Metallatome Fe 1 und Mo (siehe 2) an das Protein gebunden: Fe 1 wird vom S-Atom des Cys²⁷⁵-Restes koordiniert, während das Mo-Atom sowohl an die Imidazolgruppe des His²⁴⁴-Restes als auch über Hydroxy- und Carboxy-Sauerstoffatome an ein Homocitrat HC gebunden ist^[11]. Der 4Fe:3S- und der 1Mo:3Fe:3S-Cluster lassen sich von den bekannten 4Fe:4S-Cubanen ableiten, indem man aus letzteren eines der S-Atome entfernt. Die sechs inneren Eisenatome des Cofaktors (Fe 2-Fe 7, siehe 2) bilden näherungsweise ein trigonales Prisma. Mo ist annähernd oktaedrisch, Fe 1 tetraedrisch und Fe 2-Fe 7 sind recht verzerrt trigonal-planar koordiniert. Zwei der drei die beiden Cluster verbrückenden Liganden sind Sulfid-Ionen S²⁻, während der dritte Ligand Y vermutlich ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom oder auch ein leicht fehlgeordnetes Schwefelatom ist^[11].



Wir untersuchten zunächst die elektronische Struktur und die Bindungsverhältnisse dieses Cofaktor-Modells^[2]. Um die Analyse zu vereinfachen, ohne jedoch wichtige chemische Information zu unterschlagen, haben wir das ungewisse Y-Atom durch S²⁻ und die Ligandenatome von Cystein, Histidin und Homocitrat durch den einfachsten Liganden, H⁻, ersetzt. Schließlich haben wir für die Struktur vereinfachend die höhere Punktsymmetrie C_{3v} angenommen^[3]. Die Bindungslängen wurden auf 2.75 (alle Fe-Fe), 2.85 (Fe-Mo), 2.3 (Fe-S), 2.35 (Mo-S), 1.6 (Fe-H) und 1.70 Å (Mo-H) festgesetzt. In vielen früheren Arbeiten hat es sich als nützlich erwiesen, die Bindungslängen gleich zu setzen und die Über-

lappungspopulationen OP zu Rate zu ziehen, um herauszufinden, welche Bindungen stärker sind. Aus diesem Grunde haben wir die Fe-Fe-Abstände in 2 einander angeglichen.

In welchen Oxidationsstufen liegen die Metallzentren in 1 vor? ENDOR- und EXAFS-Untersuchungen am Molybdänzentrum deuten darauf hin, daß seine wahrscheinlichste formale Oxidationsstufe +4 ist^[4]; nach Mößbauer-Untersuchungen scheint das Mo außerdem seine Oxidationsstufe bei der Reduktion des FeMo-Proteins nicht zu ändern^[5]. Wir teilten den vier Eisenatomen des 4Fe:3S-Clusters insgesamt eine Ladung von +10 wie in den Cubanclustern [Fe₄S₄(SR)₄]²⁻^[6] zu. Die drei Eisenatome des 1Mo:3Fe:3S-Clusters erhielten eine Gesamtladung von +7, um dem Spinzustand des FeMo-Cofaktors ($S = 3/2$)^[4] gerecht zu werden. Das tatsächlich von uns berechnete Molekül, das Modell eines Modells, ist also [HFe₄S₃(μ -S)₃Fe₃S₃MoH₃]⁻ 2.



Die genannte Ladungzuweisung ist keineswegs die einzige mögliche oder gar die korrekte. Aber wir mußten schließlich irgendwo anfangen. Von Thorneley und Lowe aufgestellte kinetische Modelle der Distickstoffreduktion^[7] legen nahe, daß der Distickstoff an reduziertere Formen des Cofaktors bindet. Deshalb untersuchten wir auch die Konsequenzen des Hinzufügens von bis zu drei Elektronen zu 2 (d. h. der Reduktion aller Fe-Atome zu Fe^{II}).

In Abbildung 1a ist ein Energieniveaudiagramm für 2 gezeigt. Das HOMO ist einfach besetzt; ein weiteres Orbital liegt nur 0.03 eV darüber. Insgesamt liegen neun Orbitale in einem 0.5 eV breiten Bereich um das HOMO. Es sollte sich also bei 2 um ein High-spin-System handeln. Die Kopplung zwischen den Elektronen des Cofaktors 1 ist wahrscheinlich

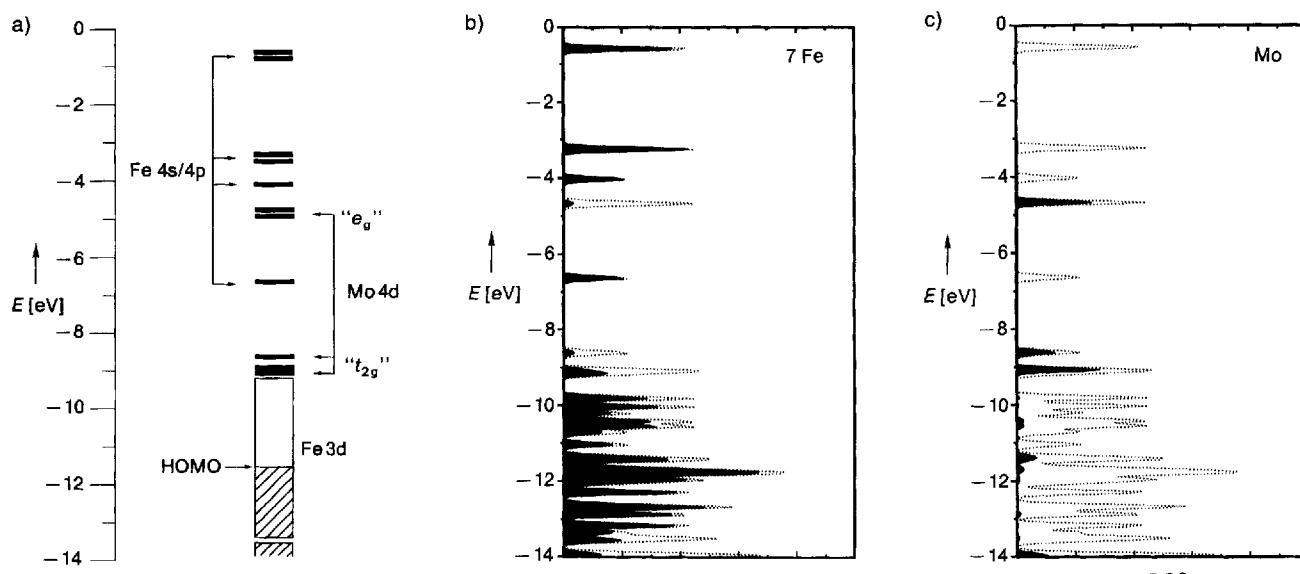
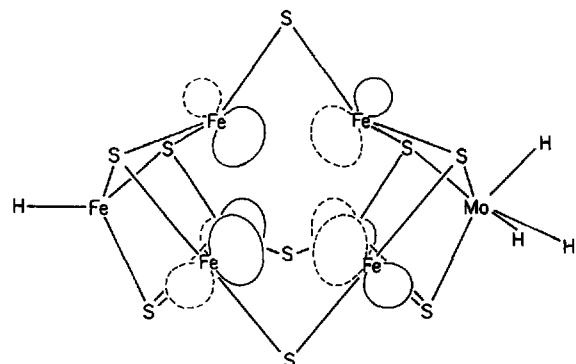


Abb. 1. a) Energieniveaudiagramm für 2. Fe 4s/4p steht für Hybridorbitale, der angeschnittene Block ganz unten repräsentiert Ligandenorbitale (S, H). b) und c) DOS-Diagramme für 2; die punktierte Linie stellt jeweils die Gesamt-DOS von 2 dar, die Beiträge der sieben Fe-Atome bzw. des Mo-Atoms zur Gesamt-DOS werden durch die dunklen Flächen in b) bzw. c) wiedergegeben.

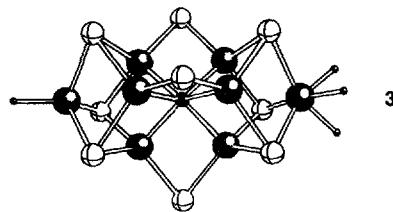
sehr kompliziert, so daß unsere Ergebnisse an **2** einem Spin von $3/2$ für **1** nicht unbedingt widersprechen. Wir können die Energieniveaus auch in Form der „Zustandsdichte“ (DOS)^[81] darstellen (Abb. 1 b und c). Das ist günstig, wenn man die Beiträge einzelner Atomorbitale oder Molekülfragmentorbitale erkennen will. Abbildung 1 b und 1 c zeigen solche Beiträge für die Fe-Atome bzw. das Mo-Atom.

Eine ausführlichere Analyse dieser Orbitale ergab folgendes: Die Orbitale unterhalb -13.5 eV bestehen vorwiegend aus den Liganden-Atomorbitalen (S und H) und sind Metall-Ligand-bindend. Zwischen -13.5 und -9 eV liegt ein 35 Niveaus umfassender Block (vor allem Fe-3d-Orbitale). Der untere Teil dieses Blocks ist Fe-Fe-bindend, der obere Fe-Fe-antibindend. Das HOMO liegt etwa in der Mitte dieses Fe-3d-Blocks. Die Mo-4d-Orbitale sind energiereicher als die Fe-3d-Orbitale; sie spalten in „ e_g “- und „ t_{2g} “-Sätze auf, wie es für oktaedrische Übergangsmetallkomplexe typisch ist^[91]. Die sechs unbesetzten Niveaus (oberhalb -7 eV) lassen sich weitgehend als Hybridorbitale aus den 4s- und 4p-Orbitalen der dreifach koordinierten Fe-Atome beschreiben, die annähernd senkrecht zur lokalen Koordinationsebene dieser Fe-Atome stehen. Eines dieser MOs ist in Schema 1 dargestellt. Auf diesen Orbitalen beruht die koordinative



Schema 1. Eines der 4s/4p-Hybridorbitale von **2**.

„Ungesättigtheit“ der Fe-Atome, also ihre Reaktivität gegenüber Basen. Die Existenz dieser Acceptororbitale und der „offene“ Hohlraum in dem trigonalen Prisma aus Fe 2-Fe 7 geben Anlaß, an eine Besetzung dieses Hohlraums zu denken, obwohl es *keinen* strukturellen Hinweis auf eine solche Spezies gibt. **3** hat die zur Diskussion stehende Geometrie.

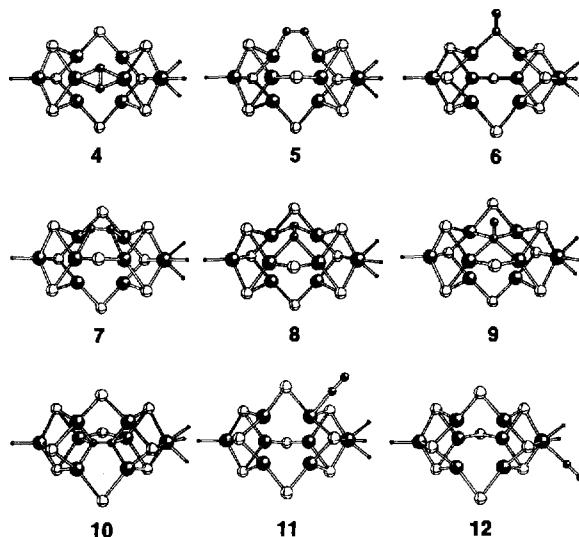


Eine Rechnung mit einem Hauptgruppenelement, z.B. O²⁻ (Fe-O = 2.1 Å), in der Mitte zeigte, daß dann tatsächlich vier der sechs Fe-Acceptororbitale energetisch angehoben werden. Elektronisch gesehen spricht also nichts gegen ein zentrales Atom in **2**.

Kehren wir jedoch nun zu unserem symmetrisierten Cofaktormodell **2** zurück. Die Überlappungspopulationen zwischen den dreifach koordinierten Fe-Atomen (z.B. Fe 2-Fe 3, Fe 2-Fe 5, Fe 5-Fe 6) sind mit 0.14–0.15 beträchtlich. Dem entspricht in der Tat so etwas wie eine Einfachbindung. Zum Beispiel hat das keine Brücken aufweisende

[Fe₂(CO)₈]²⁻ bei gleichem Fe-Fe-Abstand eine Fe-Fe-OP von 0.21. Ganz zweifellos treten überall in **2** Metall-Metall-Bindungen auf, insbesondere über den trigonal-prismatischen Hohlraum hinweg^[10]. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den kürzeren Abständen Fe 2-Fe 5, Fe 3-Fe 6 und Fe 4-Fe 7 (2.5–2.6 Å) des strukturell verfeinerten Cofaktormodells wider.

Wir nehmen an, daß der erste Schritt der Stickstoff-Fixierung die Anbindung von Distickstoff an den FeMo-Cofaktor ist^[11]. Einige von uns untersuchte Modelle mit gebundem N₂ sind in Schema 2 gezeigt. Das Modell **4** ist auch von



Schema 2. Theoretisch untersuchte Komplexe aus N₂ und **2**.

Orme-Johnson vorgeschlagen worden. Wir setzten alle Fe-N- und Mo-N-Abstände auf 2.0 Å und den N-N-Abstand auf 1.1 Å, den Wert im freien Distickstoff. Dann verglichen wir die Überlappungspopulationen der N-N-Bindungen sowie die Nettoladungen der N-Atome (Tabelle 1) für die unterschiedlichen Formen der Anbindung und für zwei verschiedene Oxidationsstufen des Cofaktors. Da die N-N-Bindung gelockert werden und eine Protonierung am N stattfinden muß, bevor koordiniertes N₂ zu NH₃ reduziert werden kann, sollte ein kleiner Wert der N-N-OP und eine negative Nettoladung an den N-Atomen mit einer Aktivierung des N₂-Moleküls für die Reduktion korrelieren.

Tabelle 1. Überlappungspopulationen OP der N-N-Bindungen und Nettoladungen der N-Atome für die in Schema 2 gezeigten N₂-FeMo-Cofaktormodelle.

	nativer Zustand		reduzierter Zustand (drei Elektronen mehr)	
	OP(N-N)	Ladung an N [a]	OP(N-N)	Ladung an N [a]
freies N ₂	1.73	0		
4	1.47	-0.12	1.47	-0.18
5	1.61	0.11, 0.09	1.60	0.08, 0.06
6	1.58	0.49, -0.37	1.56	0.46, -0.43
7	1.45	0.28, 0.35	1.45	0.26, 0.32
8	1.51	0.20	1.49	0.16
9	1.52	0.58, -0.34	1.52	0.57, -0.39
10 [b]	1.23	0.43, 0.42	1.27	0.41, 0.28
10 [c]	1.35	0.34, 0.33	1.43	0.24, 0.16
11	1.70	0.62, -0.16	1.70	0.62, -0.17
12	1.72	0.45, -0.12	1.71	0.44, -0.14

[a] Bei zwei nichtäquivalenten N-Atomen bezieht sich der erste Wert auf das „linke“ oder auf das gebundene Stickstoffatom in den Strukturen in Schema 2.

[b] Fe-N = 1.79, Fe-Fe = 2.75 Å (alle Kanten des trigonalen Fe₆-Prismas).

[c] Fe-N = 2.0, Fe-Fe = 3.03 Å (alle Kanten des trigonalen Fe₆-Prismas).

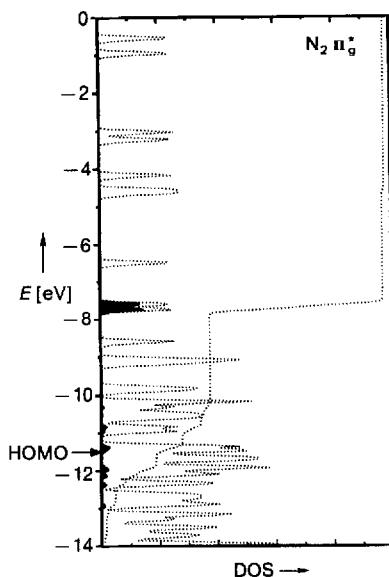


Abb. 2. Der Beitrag des $N_2\pi_g^*$ -Orbitals (dunkle Fläche) zur Gesamt-DOS von 4 (punktierter Linie). Die Integrationskurve zeigt die prozentuale Besetzung des π_g^* -Orbitals auf einer Skala von 0 bis 100 %.

Bei den Modellen 4–6 ersetzt der Distickstoff den Liganden Y, während er sich in 7–9 über einer der Seitenflächen des trigonalen Fe_6 -Prismas befindet. Die Modelle 7–9 ergeben zu kurze N-S-Abstände; wir würden sie aus diesem Grund gerne verwerfen, zögern jedoch, da sich die Bindungen im Cofaktor bei der Reduktion oder schon bei der Anbindung von N_2 verlängern könnten. Bei Modell 10 führt die einfache Insertion von N_2 in das trigonale Fe_6 -Prisma zu sehr kurzen Fe-N-Abständen (ca. 1.8 Å). Um den realistischeren Wert von 2 Å für diese Abstände zu erhalten, muß man das trigonale Fe_6 -Prisma so vergrößern, daß die Fe–Fe-Abstände von ursprünglich 2.75 auf 3 Å anwachsen. Tabelle 1 enthält die Daten für beide Geometrien von 10. Mit 11 und 12 werden zwei Modelle mit einer end-on-Koordination des N_2 betrachtet. Bei 12 muß einer der Mo-Liganden von 2 abdissoziieren, damit N_2 gebunden werden kann.

Aus Tabelle 1 ersieht man, daß die OP der N-N-Bindung bei 10 am kleinsten ist; die Nettoladungen an N sind hier jedoch recht positiv, was für eine Protonierung ungünstig ist. 4 erscheint uns als der beste Kompromiß, da es zwei für die N_2 -Reduktion wesentliche Aspekte vereint: eine erniedrigte N-N-OP und eine negative Nettoladung an N. Die Abnahme der OP ist in erster Linie eine Folge der Besetzung des π_g^* -Orbitals von N_2 . Abbildung 2 zeigt den Beitrag dieses Molekülfragmentorbitals zu allen MOs von 4. Das π_g^* -Niveau ist zu 20 % besetzt. Die Bindungsmodi von 6 und 9 sind auch noch möglich, da die N-N-Bindung in ihnen stark polarisiert ist und das endständige N-Atom eine beträchtliche negative Nettoladung trägt.

Der reduzierte Zustand ergibt OPs der N-N-Bindung und Nettoladungen an den N-Atomen, die mit denen des nativen Zustands vergleichbar sind. Das ist deshalb der Fall, weil die drei zusätzlichen Elektronen-Niveaus ein oder zwei Stufen oberhalb des HOMO im Fe-3d-Block besetzt sind, die nur einen geringen N_2 -Orbitalanteil aufweisen. Die Fe- oder Mo-Atome, an die N_2 bindet, erhalten negativere Nettoladungen^[13].

Unsere Untersuchung legt also nahe, daß im Modell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase Metall-Metall-Bindungen eine wichtige Rolle spielen; die Fe-Fe-Bindungen sind zwischen den dreifach koordinierten Eisenatomen besonders stark. Unter den N_2 -Komplexen von 2 sind, wie wir glauben, 4 sowie möglicherweise 6 und 9 am besten für die N_2 -Reduktion aktiviert.

Eingegangen am 29. Januar 1993 [Z 5841]

[1] J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677–1682; J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560; siehe auch D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 64. Kürzlich wurde eine Verfeinerung mit 2.2 Å Auflösung veröffentlicht: M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792–794. Sie ergab keine größeren Veränderungen des Modells.

[2] Unsere Berechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **1962**, *36*, 2179–2188, 3489–3493. Die Parameter für Fe, Mo und S haben wir aus früheren Arbeiten entnommen: J. Silvestre, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4108–4119; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240–7254. Wir haben auch zwei weitere Parametersets ausprobiert; bei dem einen wurde das S- H_u -Element um 2.3 eV angehoben und bei dem andern das Mo-4d- H_u -Element auf die Energie der Fe-3d-Orbitale abgesenkt. Die wesentlichen Ergebnisse in bezug auf die Schwächung der N–N-Bindung und die Polarität des gebundenen N_2 bleiben jedoch von diesen Parameteränderungen unberührt.

[3] Wir haben auch Rechnungen für das Cofaktor-Modell mit den realen Ligandenatomen und der Geometrie aus der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und ähnliche Ergebnisse erhalten.

[4] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1377–1406.

[5] R. Zimmermann, A. X. Trautwein in *Nitrogen Fixation* (Hrsg.: A. Müller, W. E. Newton), Plenum, New York, **1983**, S. 63–81.

[6] S. Harris, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2843–2882.

[7] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 221–284.

[8] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878; *Solid and Surfaces*, VCH, New York, **1988**; G. F. Holland, D. E. Ellis, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1884–1894.

[9] Gibt man die Mo-4d-Orbitale mit der Energie der Fe-3d-Niveaus ein (siehe Schluß von [2]), so wird der „ t_{2g} “-Satz aufgefüllt und das Mo reduziert. Die Ergebnisse über die N_2 -Anbindung werden davon jedoch nicht berührt.

[10] In dem hypothetischen Modell 3 mit einem zentralen O-Atom sind alle Fe–Fe und Fe–Mo-Wechselwirkungen nur schwach, aber eindeutig bindend (OP zwischen 0.04 und 0.09), ähnlich denen in einem $[Fe_4S_4(SR)]^{2-}$ -Cubancluster (OP = 0.07). Zusätzlich hegen eindeutig Fe–O-Bindungen vor.

[11] Es könnten auch ein oder zwei Protonen an das FeMo-Protein gebunden werden [7], allerdings muß dies nicht unbedingt an den Cofaktor sein. Binden sie aber an ihn, dann würden sie lediglich mit den Donorniveaus des Cofaktors (z.B. den freien Elektronenpaaren der Sulfid-Ionen oder den besetzten Fe-3d-Orbitalen) wechselwirken und sollten dessen Bindungen und N_2 -Bindieigenschaften wenig beeinflussen. Wir haben dies überprüft, indem wir die Untersuchungen über die N_2 -Anbindung für Modelle wiederholten, in denen zwei Protonen an zwei verbrückende Sulfid-Ionen oder an Fe2 und Fe5 senkrecht zur Koordinationsebene gebunden waren.

[12] W. H. Orme-Johnson, *Science* **1992**, *257*, 1639–1640.

[13] Wir haben auch Rechnungen unter der Annahme ausgeführt, daß N_2 an das O^{2-} -zentrierte Modell 3 bindet, gehen darauf aber hier nicht im einzelnen ein. Die 7–9 entsprechenden Bindungsmodi ergeben unvernünftig kurze N–O-Abstände. In den Analoga von 5, 6, 11 und 12 hat das O^{2-} -Ion in der Mitte nur wenig Einfluß auf die OPs der N–N-Bindung. Nur beim Analogon von 4 sind sowohl die OP der N–N-Bindung als auch die Nettoladungen der N-Atome wesentlich erniedrigt (1.39 bzw. –0.32), und zwar, weil die Energieniveaus innerhalb eines halben eV über dem HOMO einige Beiträge vom π^* -Zustand des N_2 -Fragments erhalten und diese besetzt werden, wenn das O^{2-} -Ion in der Mitte die HOMO-Energie um 0.4 eV anhebt. Selbstverständlich ist die 10 entsprechende Bindungsart in diesem Fall nicht möglich.

Struktur und Reaktivität eines stark verdrillten Amids**

Von Shinji Yamada*

Die Herstellung und die ungewöhnlichen Eigenschaften von verdrillten Amiden erregten großes Interesse^[1], und eine Reihe solcher Verbindungen wurde synthetisiert^[2]. Über Amide mit einem Verdrillungswinkel^[2a] an der C(O)-N-Bin-

[*] Dr. S. Yamada
Department of Materials Science
Faculty of Science, Kanagawa University
Hiratsuka, Kanagawa 259-12 (Japan)

[**] Der Autor dankt Frau Noriko Kasuga an der Kanagawa University für ihre hilfreichen Anregungen zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse.