

Schema 1. Die Michael-Additionen, die in die Neuronen (6,1), (3,7), (3,12) und (12,12) projiziert wurden; die gestrichelten Bindungen geben die in der Reaktion gebrochenen und geknüpften Bindungen wieder.

elektronenziehende Gruppen aktiviert wird, jedoch wird dieser Effekt über unterschiedliche  $\pi$ -Elektronensysteme übertragen. Es befriedigt, daß diese beiden speziellen Michael-Additionen in ähnliche Regionen der Karte gelangen.

Die Reaktion im Neuron (12,12)<sup>[12]</sup> ist die einzige Michael-Addition in diesem Satz an Reaktionen, bei der eine  $C_{sp^3}$ -H-Bindung reagiert; in allen anderen Fällen ist eine  $C_{sp^2}$ -H-Bindung beteiligt. Diese Reaktion erweitert also den Bereich der Michael-Additionen und wird folgerichtig im Randbereich des Reaktionstyps abgelegt.

Eine der aufregendsten Eigenschaften des Kohonen-Netzes ist, daß es nach der Reaktionsklassifizierung automatisch chemisches Wissen aus diesen Reaktionsbeispielen erworben hat. Folglich kann das „trainierte“ Netz auch eingesetzt werden, um den Reaktionstyp einer unbekannten Reaktion vorherzusagen. Um dies zu verdeutlichen, wurden die 120 Beispielreaktionen in zwei Gruppen aufgeteilt: Die 60 Reaktionen mit ungeraden Indices (siehe Tabelle 2) wurden als Trainingssatz verwendet, die übrigen 60 als Testsatz. Das Ergebnis ist recht eindrucksvoll: Die Reaktionstypen von 95% der Reaktionen aus dem Testsatz (57 Beispielen) wurden korrekt vorhergesagt. Der Grund für zwei nicht eindeutig und eine falsch zugeordnete Reaktion ist sehr einfach: Es gibt kein Beispiel für diese drei speziellen Reaktionen im Trainingssatz. Sie wurden folgerichtig in leere Neuronen am Rand abgelegt.

Zweidimensionale Kohonen-Karten können die Beziehungen zwischen den untersuchten chemischen Reaktionen aufzeigen, die wichtigen Reaktionstypen herausheben, deren Geltungsbereiche darstellen und außerdem auf ungewöhnliche Reaktionen

hinweisen. Sie ermöglichen es dem Chemiker, seine Beobachtungen über chemische Reaktionen in einer intuitiv ansprechenden und chemisch richtigen Art und Weise zu ordnen.

Eingegangen am 6. Oktober 1995 [Z8450]

**Stichworte:** Kohonen-Karte · Michael-Additionen · Neuronale Netze · Reaktionsklassifizierung

- [1] a) T. Kohonen, *Biol. Cybern.* **1982**, 43, 59–69; b) *Self-Organization and Associative Memory*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **1989**.
- [2] J. Zupan, J. Gasteiger, *Neural Networks for Chemists: An Introduction*, VCH, Weinheim, **1993**; J. Gasteiger, J. Zupan, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 510–536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 503–527.
- [3] ISIS Host wird von MDL Information Systems, San Leandro, CA, USA, vertrieben.
- [4] a) A. Parlow, C. Weiske, J. Gasteiger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, 30, 400–402; b) ChemInform-RX: produziert vom Fachinformationszentrum Chemie, Berlin, und vertrieben von MDL Information Systems, San Leandro, CA, USA.
- [5] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **1980**, 36, 3219–3228.
- [6] J. Gasteiger, H. Saller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 699–701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 687–689.
- [7] M. G. Hutchings, J. Gasteiger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2541–2544.
- [8] J. Gasteiger, M. G. Hutchings, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 559–564.
- [9] O. A. Kolyamshin, V. V. Kormachev, Y. N. Mitrasov, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, 60, 2170–2171.
- [10] D. Seebach, U. Mißlitz, P. Uhlmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1845–1852.
- [11] D. M. Floyd, R. V. Moquin, K. S. Atwal, S. Z. Ahmed, S. H. Spergel, J. Z. Gougoutas, M. F. Malley, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5572–5579.
- [12] G. Griffiths, H. Mettler, L. S. Mills, F. Previdoli, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 309–314.

## Elektronenstruktur von Nicht-Häm-Oxo-eisen-komplexen in hohen Oxidationsstufen mit der bislang unbekannten $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Einheit\*\*

Abhik Ghosh, Jan Almlöf† und Lawrence Que, Jr.\*

Die Chemie der Disauerstoffaktivierung an Nicht-Häm-Dieisenzentren in Enzymen wie Ribonucleotid-Reduktase und Methan-Monooxygenase hat in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit erregt<sup>[1,2]</sup>. Für das letztere Enzym ist eine instabile Zwischenstufe, Verbindung Q genannt, Mößbauer-spektroskopisch charakterisiert worden<sup>[2]</sup>. Die gekoppelte Dieisen(IV)-Spezies ist in der Lage, Methan zu hydroxylieren. Unsere Anstrengungen zur Synthese von Modellverbindungen solcher Zwischenstufen mit hohen Oxidationsstufen führten zu zwei Komplexen der allgemeinen Formel  $[\text{LFe}(\mu\text{-O})_2\text{FeL}](\text{ClO}_4)_3$  [1: L = Tris(2-pyridylmethyl)amin (tpa); 2: L = Tris(5-methyl-2-pyridylmethyl)amin (tpa')], die die bislang unbekannte hochvalente  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Einheit enthalten<sup>[3,4]</sup>. Die ESR-Spektren von 1 und 2 deuten auf einen Quartett-Spinzustand ( $S = 3/2$ ) hin, und die Parameter der Mößbauer-Spektren ähneln denen der Verbindung Q<sup>[4]</sup>. Obwohl formal die Oxidationsstufen der Eisenzentren in der  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Einheit einfach mit III und IV ange-

[\*] Prof. Dr. L. Que, Jr., Dr. A. Ghosh<sup>[+]</sup>, Prof. Dr. J. Almlöf<sup>†</sup>  
Department of Chemistry  
University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)  
Telefax: Int. + 612/624-7029

[†] Neue Adresse: Department of Chemistry  
Institute of Mathematical and Physical Sciences (IMR)  
University of Tromsø  
Breivika, N-9037 Tromsø (Norwegen)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minnesota Supercomputer Institute (Rechenzeit auf einem Cray-C90-Computer), von den National Institutes of Health (GM-38767(LQ)), der National Science Foundation (CHE-9223782(JA)) und von Biosym Technologies, Inc. (San Diego, CA) unterstützt.

geben werden könnten, sind die Eisenzentren in **1** und **2** Mößbauer-Spektren zufolge identisch. Um die Elektronenstruktur dieser neuen Verbindungen zu ermitteln, wurden ab-initio-Berechnungen an **1** ( $C_{2h}$ ) durchgeführt.

Die Größe des Moleküls schränkt die Wahl einer angemessenen theoretischen Methode stark ein. Übergangsmetallkomplexe werden im allgemeinen auf Hartree-Fock-Niveau nur schlecht beschrieben, während korrelierte ab-initio-Methoden viel Rechenzeit und Speicherplatz benötigen. Im Gegensatz dazu ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>[5,6]</sup> wegen der rechnerischen Möglichkeiten und der Tatsache interessant, daß die Elektronenkorrelation implizit durchgeführt werden kann. Berechnungen lokaler Dichtefunktionen (LDF) einschließlich einer Optimierung der Geometrie wurden an **1**<sup>[7]</sup> (ohne Perchlorat-Ionen) ausgeführt, wobei  $C_{2v}$ -Symmetrie vorgegeben wurde, um von der experimentell gefundenen Ununterscheidbarkeit der beiden Eisenzentren Gebrauch zu machen. Von den verschiedenen Elektronenkonfigurationen, die untersucht wurden, hatte die Konfiguration mit der niedrigsten Energie drei ungepaarte Elektronen mit parallelen Spins, in Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Quartett-Spinzuständen von **1** und **2**<sup>[4]</sup>.

Die optimierte Struktur von **1** (Abb. 1) gibt wertvolle Strukturinformationen über die neue hochvalente  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$ -Einheit

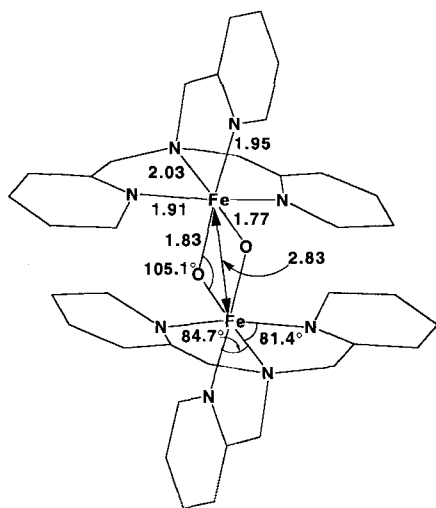


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der optimierten Struktur von **1**.

von **1** und **2**. Die beiden symmetrieverschiedenen Fe-O-Bindungen sind 1.77 und 1.83 Å lang, wobei die kürzere *trans* zum Stickstoffatom der aliphatischen Aminogruppe angeordnet ist. Der außergewöhnlich kurze Fe-Fe-Abstand (2.83 Å) und der gestauchte Fe-O-Fe-Winkel (105.1°) resultieren aus der  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ -Struktur und erinnern an analoge Verhältnisse in den Ionen  $[(\text{tpa})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tpa})]^{3+}$ <sup>[10]</sup>,  $[(\text{tpa}^{\text{II}})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa}^{\text{II}})]^{3+}$  ( $\text{tpa}^{\text{II}}$  = Tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin)<sup>[11]</sup> und  $[(\text{tpa}^{\text{II}})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa}^{\text{II}})]^{2+}$ <sup>[12]</sup>. Die Fe-N-Bindungen, die in der  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ -Ebene liegen, weisen Längen von 1.95 und 2.03 Å auf; letztere gilt für die Bindung zwischen dem Eisenzentrum und dem schwächer gebundenen Stickstoffatom der aliphatischen Aminogruppe, während die Fe-N-Abstände außerhalb der  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ -Ebene 1.91 Å betragen. Diese sind deutlich kürzer als die in High-spin- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})]$ -Komplexen<sup>[13]</sup>, stimmen aber gut mit denen in Low-spin- $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{acac})](\text{ClO}_4)_3$  [ $\text{acac}$  = 2,4-Pentandionat]<sup>[14]</sup> überein. Die optimierte Geometrie von **1** kann mit experimentell erhaltenen EXAFS-Daten (Fe-K-Kante) des verwandten Komplexes **2**<sup>[4]</sup> verglichen

werden. Die beste EXAFS-Anpassung für **2** enthält einen Fe-N/O-Vektor von 1.76 Å, drei Fe-N/O-Vektoren von 1.94 Å, zwei Fe-N/O-Vektoren von 2.17 Å und einen Fe-Fe-Vektor von 2.89 Å Länge. Die optimierte Geometrie ist im Einklang mit dem Vorhandensein von Schalen im Abstand von 1.76, 1.94 und 2.89 Å, gibt aber die im Abstand von 2.17 Å nicht wieder. Es ist noch nicht klar, ob diese Abweichung eine Einschränkung unserer Berechnung oder der der EXAFS-Analyse widerspiegelt. Abgesehen von einigen Diskrepanzen besteht im ganzen gute Übereinstimmung zwischen der optimierten Struktur von **1** und den experimentellen Daten.

Abbildung 2 zeigt ein Energieniveaudiagramm derjenigen Grenzorbitale von **1**, die überwiegend Fe-3d-Charakter aufweisen<sup>[15]</sup>. Während die Symmetrien der Grenzorbitale qualitativ

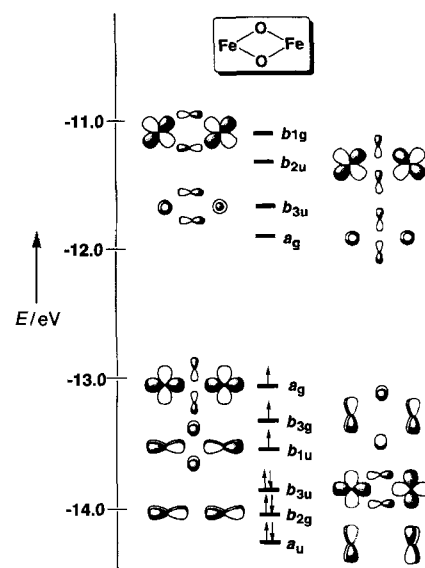


Abb. 2. Formen und Energieabstände der kanonischen Molekülorbitale, die das 3d-Band von **1** bilden. Sie beziehen sich auf die Punktgruppe  $D_{2h}$ , welche die maximal erreichbare Symmetrie der  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]$ -Einheit darstellt.  $E$  = Orbitalenergie.

vorhergesagt werden können, folgen die Orbitalenergien und -besetzungen aus unseren Berechnungen. Die Besetzung dieser Molekülorbitale mit den neun 3d-Elektronen des zweikernigen  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}]$ -Zentrums gemäß den Hundschen Regeln ergibt die dargestellte Konfiguration, wie sie auch aufgrund der großen HOMO-LUMO-Lücke ( $>1$  eV) erwartet wird. Diese Konfiguration weist – in Einklang mit den Ergebnissen von ESR-Messungen – drei ungepaarte Elektronen auf. Die sechs in Abbildung 2 gezeigten, einfach oder doppelt besetzten Molekülorbitale sind genau die, die aus symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen der drei  $3d_{\pi}$ -Atomorbitale („ $t_{2g}$ -Typ““) beider Eisenzentren abgeleitet werden können. Gleichmaßen können die unbesetzten Molekülorbitale in Abbildung 2 betrachtet werden, als stammten sie von  $3d_{\sigma}$ -Atomorbitalen („ $e_g$ “). Der Quartett-Spinzustand von Verbindung **1** scheint als Folge der erheblichen  $t_{2g}$ - $e_g$ -Energilücke aufzutreten<sup>[16]</sup>.

Weitere Einblicke in die Elektronenverteilung der  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_3]^{3+}$ -Einheit einschließlich der Brutto-Atomorbital-Besetzungen und -Spinverteilungen können aus den Ergebnissen einer Mulliken-Verteilungsanalyse gewonnen werden (Tabelle 1). Man könnte Abbildung 2 entnehmen, daß die  $3d_{\pi}$ - oder „ $t_{2g}$ -Typ“-Atomorbitale ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{x^2-y^2}$ ) höhere Mulliken-Besetzungen als die  $3d_{\sigma}$ - oder „ $e_g$ -Typ“-Atomorbitale ( $d_{xy}$  und  $d_{z^2}$ ) aufweisen. Die geringere Besetzung des  $3d_{z^2}$ -Atomorbitals

Tabelle 1. Brutto-Elektronen- und Spinbesetzung der Atomorbitale in **1** [a].

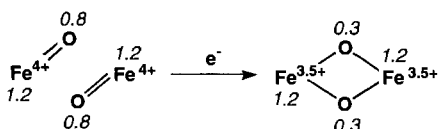
	Fe-,t <sub>2g</sub> -MOs			Fe-,e <sub>g</sub> -MOs		O		
AO	d <sub>xy</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>yz</sub>	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>
AO-Besetzung	1.63	1.59	1.48	0.68	0.04	1.93	1.36	1.77
AO-Spinbesetzung	0.36	0.39	0.41	0.00	0.00	0.00	0.11	0.23

[a] AO = Atomorbital. MO = Molekülorbital.

wäre damit konsistent. Andererseits ist das Fe-d<sub>xy</sub>-Atomorbital (3d<sub>xy</sub>) mit 0.68 recht stark besetzt, dieser Wert stammt jedoch einzig aus dem von den Eisenzentren verursachten Anteil der hauptsächlich auf Sauerstoff basierenden Molekülorbitale mit Fe-O-Bindungscharakter, was die im wesentlichen kovalente Art der Wechselwirkung zwischen den hochvalenten Eisenzentren und den Oxid-Ionen widerspiegelt. Eine relativ hohe Besetzung des Fe-3d<sub>xy</sub>-Atomorbitals ist auch bei Berechnungen an anderen Low-spin-Oxoeisenverbindungen wie (Fe<sup>IV</sup>=O)-Porphyrinkomplexen gefunden worden; diese weisen Besetzungen des Fe-3d<sub>xy</sub>-Atomorbitals von 0.73–0.76<sup>[17]</sup> auf (der (Fe=O)-Vektor definiert die z-Achse). Die Fe-3d<sub>xy</sub>-Atomorbitale tragen jedoch nur zu doppelt besetzten Molekülorbitalen bei und weisen damit keinen Spin auf. Insgesamt, soweit den einzelnen Atomen in einem mehrkernigen Komplex überhaupt Spin-zustände zugewiesen werden können, lassen sich aufgrund der Berechnungen die Eisenzentren in **1** als Low-spin-Zentren beschreiben. Dies ist eine bedeutende Erkenntnis, da die Mehrzahl der bekannten tpa- oder methylsubstituierten tpa-Komplexe High-spin-Konfigurationen aufweisen<sup>[13, 14]</sup>.

Die drei ungepaarten Elektronen in **1** sind nahezu vollständig an der Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit lokalisiert, wobei sie in einem Verhältnis von 4:1 und mit Spinbesetzungen von 1.16 und 0.34 zwischen Eisen- bzw. Sauerstoffatomen verteilt sind. Dies weist auf einen stark kovalenten Bindungsanteil in der [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Einheit hin. Ausschließlich ionische Formulierungen<sup>[4]</sup> der Elektronenkonfiguration von **1** (z.B. Fe<sup>III</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>Fe<sup>IV</sup> ↔ Fe<sup>IV</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup> oder Fe<sup>III</sup>(O<sup>2-</sup>)(O<sup>2-</sup>)Fe<sup>III</sup> ↔ Fe<sup>III</sup>(O<sup>2-</sup>)(O<sup>•</sup>)Fe<sup>III</sup>) geben die Verhältnisse stark vereinfacht wieder. Die LDF-Spindichteverteilungen der neuen [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexe und die von (Fe<sup>IV</sup>=O)-Porphyrinen weisen eine interessante Ähnlichkeit auf. In beiden Verbindungsklassen ist die Spindichte auf die Eisen- und Sauerstoffatome beschränkt und kaum über die organischen Liganden verteilt, die den Rest des Moleküls ausmachen. Weiterhin sind die Spinbesetzungen der Eisenzentren in [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexen und in (Fe<sup>IV</sup>=O)-Porphyrinen nahezu identisch (ca. 1.2)<sup>[6]</sup>. Die Besetzung eines (Fe<sup>IV</sup>=O)-Sauerstoffatoms beträgt etwa 0.8<sup>[6]</sup>, das ist ungefähr ein halber Elektronenspin mehr als die Besetzung jedes Sauerstoffatoms in der [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Einheit. Damit ähnelt deren Elektronenverteilung der eines einfach reduzierten (Fe<sup>IV</sup>=O)-Dimers, wobei der Verlust der Spinbesetzung ausschließlich an den zwei Sauerstoffatomen auftritt (Abbildung 3).

Die qualitative Beschreibung des Bindungsschemas ist konsistent mit den ungewöhnlichen Parametern der Mößbauer-Spektren dieser Verbindung. Die Low-spin-Konfiguration der Eisenzentren in **1** stimmen mit den geringen Isomerenver-

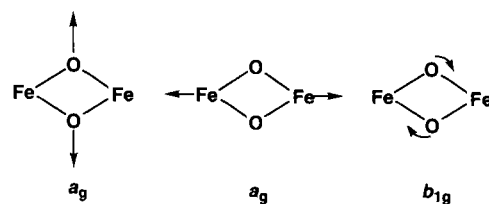
Abb. 3. Besetzungen ungepaarter Spins (kursiv) in den [Fe=O]<sup>2+</sup>- und [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Einheiten.

schiebungen ( $\approx 0.13 \text{ mm s}^{-1}$ ) solcher Fe-O-Einheiten im Mößbauer-Spektrum überein. Zusätzlich sind die Besetzungen der drei 3d<sub>xy</sub>-Atomorbitale jedes Eisenatoms ziemlich ähnlich, was die verblüffend niedrigen Mößbauer-Quadrupolaufspaltungen von **1** und **2** ( $\approx 0.5 \text{ mm s}^{-1}$ ) erklären könnte.

Aus den Berechnungen sind auch Informationen über die Raman-aktiven Schwingungen der [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Einheit erhältlich. Der Einfachheit halber haben wir ein Modell von **1** mit D<sub>2h</sub>-Symmetrie, ([py]<sub>4</sub>Fe(μ-O)<sub>2</sub>Fe(py)<sub>4</sub>)<sup>3+</sup> (**3** (py = Pyridin))), verwendet, um die Energiehyperfläche zu berechnen. Die potentielle Energie *V* berechnet sich gemäß Gleichung (a), wobei *r*<sub>1</sub>

$$V = A(\Delta r_1)^2 + B(\Delta r_2)^2 + C(\Delta r_1)(\Delta r_2) + D(\Delta \theta)^2 \quad (\text{a})$$

der Fe-Fe-Abstand, *r*<sub>2</sub> der O-O-Abstand, *θ* der Winkel zwischen den Fe-Fe- und den O-O-Vektoren und *Δ* die Abweichung von den Gleichgewichtswerten sind<sup>[18, 19]</sup>. Die so erhaltene potentielle Energie wurde zur Analyse der Normalschwingungen der vieratomigen [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-Einheit verwendet. Die Normalschwingungen sind in Abbildung 4 schematisch und etwas übertrieben dargestellt, und die berechneten Frequenzen und Isotopenverschiebungen finden sich in Tabelle 2. Eine der a<sub>g</sub>-Normal-

Abb. 4. Schematische Darstellung der berechneten Normalschwingungen der [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-Einheit von **3**.Tabelle 2. Berechnete Frequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Isotopenverschiebungen (in Klammern [Δcm<sup>-1</sup>]) der Raman-aktiven Normalschwingungen der [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-Einheit in **3**.

Symmetrie	<sup>56</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>56</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	<sup>54</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>58</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
a <sub>g</sub>	712.6 (0.0)	673.4 (−39.2)	713.1 (0.5)	712.1 (−0.5)
a <sub>g</sub>	445.3 (0.0)	444.2 (−1.1)	453.2 (7.9)	437.8 (−7.5)
b <sub>1g</sub>	577.6 (0.0)	549.4 (−28.2)	579.1 (1.5)	576.1 (−1.5)

schwingungen (712.6 cm<sup>-1</sup>) hängt stark davon ab, welches Sauerstoffisotop vorliegt – die <sup>18</sup>O-Verschiebung beträgt −39 cm<sup>-1</sup> – was sich in der experimentell bestimmten Frequenz von 666 cm<sup>-1</sup> in den Resonanz-Raman-Spektren von **1** oder **2** widerspiegelt<sup>[4]</sup>. Die experimentell bestimmten <sup>18</sup>O-Verschiebungen von −29 bis −32 cm<sup>-1</sup> stimmen qualitativ gut mit der Theorie überein, besonders wenn man die unterschiedlichen Punktgruppensymmetrien von **1** und **2** (C<sub>2h</sub>) im Vergleich mit **3** (D<sub>2h</sub>)<sup>[19]</sup> berücksichtigt. Tabelle 2 sagt voraus, daß diese Schwingung gegenüber der Eisenisotopenmarkierung unempfindlich sein sollte, was qualitativ in Abbildung 4 angedeutet ist. Experimente zur Verifizierung dieser Vorhersage werden derzeit durchgeführt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß DFT-Berechnungen einige schwingungsspezifische und vollständige Strukturinformationen über [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexe liefern konnten. Ein Konzept zum Verständnis der wichtigsten Elektronenstrukturdaten (ESR- und Mößbauer-Spektren) wurde ebenfalls deutlich. Die erfolgreiche Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf Oxoeisenverbindungen mit hochvalenten Eisenzentren verspricht gute Aussichten für DFT-Untersuchun-

gen der Wechselwirkung von Disauerstoff mit eisenhaltigen Enzymen und neuer reaktiver Zwischenstufen wie der Verbindung Q der Methan-Monooxygenase.

Eingegangen am 27. Oktober 1995 [Z 8508]

**Stichworte:** ab-initio-Rechnungen · Eisenverbindungen · Elektronenstruktur · Geometrieoptimierungen

- [1] a) L. Que, Jr. in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Dekker, New York, 1993, S. 347; b) A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* 1994, 94, 759.
- [2] a) S.-K. Lee, B. G. Fox, W. A. Froland, J. D. Lipscomb, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6450; b) S.-K. Lee, J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* 1993, 268, 21 569; c) K. E. Liu, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7465.
- [3] Spektroskopische Charakterisierung von 1 in Lösung: R. A. Leising, B. A. Brennan, L. Que, Jr., B. G. Fox, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3988. In dieser Veröffentlichung wurde eine falsche, einkernige Struktur für 1 vorgeschlagen.
- [4] Spektroskopische Charakterisierung von festem 2: ( $\delta = 0.13 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ ), Y. Dong, H. Fujii, M. P. Hendrich, R. A. Leising, G. Pan, C. R. Randall, E. Wilkinson, Y. Zang, L. Que, Jr., B. G. Fox, K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2778.
- [5] Anwendungen der DFT in der Chemie siehe: T. Ziegler, *Chem. Rev.* 1991, 91, 651.
- [6] DFT-Berechnungen an Oxo(porphyrinato)eisen(IV)-Komplexen, siehe: A. Ghosh, J. Almlöf, L. Que, Jr., *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11 004.
- [7] Die Berechnungen wurden mit Hilfe des DMOL-Programms [8] ausgeführt, wobei das lokale Austausch-Korrelations-Potential nach Hedin und von Barth [9] und Basis-Sätze mit Double- $\xi$ -Qualität inklusive einer Polarisationsfunktion verwendet wurden.
- [8] B. Delley, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508.
- [9] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* 1972, 5, 1629.
- [10] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1153.
- [11] Y. Zang, G. Pan, L. Que, Jr., B. G. Fox, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3653.
- [12] Y. Zang, Y. Dong, L. Que, Jr., K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1169.
- [13] a) S. Yan, D. D. Cox, L. L. Pearce, C. Juarez-Garcia, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2507; b) R. E. Norman, R. C. Holz, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, S. Menage, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4629; c) R. C. Holz, T. E. Elgren, L. L. Pearce, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* 1993, 32, 5844.
- [14] Y. Dong, L. Que, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Die Kohn-Sham-Orbitale in der DFT sind oft ihren Gegenstücken aus der Hartree-Fock-Theorie ähnlich, und ihre rechnerische Behandlung ist nahezu identisch. Trotz des formalen Mangels an einer Mehr-Elektronen-Wellenfunktion erlaubt uns eine Analyse der LDF-Molekülorbitale das Errichten eines qualitativen Rahmens für das Verständnis der Elektronenverteilung und der Spinzustände von 1.

- [16] Die Terme „ $e_g$ -Typ“ und „ $t_{2g}$ -Typ“ werden benutzt, um salopp solche Molekülorbitale zu beschreiben, deren Amplitude oder Gestalt in der Nähe der etwa oktaedrisch konfigurierten Metallzentren, den streng  $e_g$ - bzw.  $t_{2g}$ -d-symmetrischen Atomorbitalen der Zentren mit perfekter lokaler  $O_h$ -Symmetrie ähneln. Die Terme  $d_{xy}$  und  $d_{xz}$  werden synonym mit „ $e_g$ -Typ“ und „ $t_{2g}$ -Typ“ benutzt und beziehen sich nicht auf die Spiegelebene in 1.
- [17] a) S. Yamamoto, J. Teraoka, H. Kashiwagi, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 303; b) S. Yamamoto, H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.* 1988, 145, 111.
- [18] Eine Reihe von Einzelpunkt-Berechnungen wurden an 3 durchgeführt mit unterschiedlichen Werten von  $r_1$ ,  $r_2$  und  $\theta$ , wobei alle anderen internen Koordinaten auf den optimierten Werten gehalten wurden. Die Energiehyperfläche wurde mit Hilfe der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate für mehrere Variablen für Datensätze von  $V(r_1, r_2, \theta)$  bestimmt. Dabei wurden Polynome bis zu quadratischen Termen berücksichtigt. Die berechneten Werte von  $\partial^2 V / \partial r_1^2$  ( $= 2A$ ),  $\partial^2 V / \partial r_2^2$  ( $= 2B$ ) und  $\partial^2 V / \partial r_1 r_2$  ( $= C$ ) sind 0.22226, 0.15013 und 0.03338 Hartree  $\times$  Bohr $^{-2}$ , und  $\partial^2 V / \partial \theta^2$  ( $= 2D$ ) ist 1.48105 Hartree  $\times$  Radian $^{-2}$ ; alle Kraftkonstanten wurden bei der Geometrie des Gleichgewichtszustandes ausgewertet.
- [19] Entsprechend den Symmetrieeigenschaften sind die Kraftkonstanten  $\partial^2 V / \partial r_1 \partial \theta$  und  $\partial^2 V / \partial r_2 \partial \theta$  in 3 gleich null, nicht jedoch in 1 oder 2.

## Berichtigungen

In dem Aufsatz „Elektronegativität und Moleküleigenschaften“ von D. Bergmann und J. Hinze (*Angew. Chem.* 1996, 108, 162–176) sollte Gleichung (49) wie folgt lauten:

$$D_{AB} = \frac{1}{(1 + |Q_A Q_B|)} \left[ \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) + c_3 \frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} + c_4 \frac{Q_A Q_B}{d_{AB}} \right] \quad (49)$$

Des weiteren sind drei Korrekturen in Tabelle 5 notwendig:

$c_3 = 18.36 \frac{\text{kcal}}{\text{mol eV}}$ ,  $c_4 = -751.98 \frac{\text{kcal Å}}{\text{mol e}^2}$ , und die Bindungsenergie von N(te) sollte  $87.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  sein.

In der Zuschrift „Einkettige Polyprenylphosphate bilden primitive Membranen“ von G. Ourisson et al. (*Angew. Chem.* 1996, 108, 190–192) wurde für Nilrot fälschlich die Struktur von 9-Methylantracen angegeben, wie sie auch in dem Katalog steht (Molecular Probes), aus dem das Nilrot bestellt worden war. Die in der Veröffentlichung genannten Anregungs- und Emissionswellenlängen dagegen sind die tatsächlich verwendeten.