

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- ξ -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 θ , 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 Zeitschrift „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.