

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

Eingegangen am 27. Oktober 1995 [Z 8508]

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

- [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*, 21569; 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*, 11004.
- [7] Die Berechnungen wurden mit Hilfe des DMOL-Programms [8] ausgeführt, wobei das lokale Austausch-Korrelation-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  $d_x$  und  $d_z$  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 Energiedifferenz wurde mit Hilfe der Methoden 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 Symmetrieverfordernissen 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:

$$D_{AB} = \frac{1}{(1 + |\varrho_A \varrho_B|)} \left[ \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) + c_3 \frac{(x_A - x_B)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} + c_4 \frac{\varrho_A \varrho_B}{d_{AB}} \right] \quad (49)$$

Des weiteren sind drei Korrekturen in Tabelle 5 notwendig:  $c_3 = 18.36 \frac{\text{kcal}}{\text{mol eV}}$ ,  $c_4 = -751.98 \frac{\text{kcal}}{\text{mol e}^2}$ , und die Bindungsenergie von N(t)e sollte 87.2 kcal mol $^{-1}$  sein.

In der Zuschrift „Einkettige Polypropenylphosphate bilden primitive Membranen“ von G. Ourisson et al. (*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 190–192) wurde für Nilrot fälschlich die Struktur von 9-Methylanthracen 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.