

- Evans, B. W. Trotter, B. Côté, P. J. Coleman, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2741–2744; c) D. A. Evans, B. W. Trotter, B. Côté, P. J. Coleman, L. C. Dias, A. N. Tyler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2957–2961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2744–2747.
- [8] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 190–196.
- [9] a) M. M. Claffey, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7646–7647; b) C. J. Hayes, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2678–2679.
- [10] a) L. A. Paquette, D. Zuev, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5115–5118; b) L. A. Paquette, A. Braun, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5119–5122.
- [11] a) I. Paterson, R. M. Oballa, R. D. Norcross, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8581–8584; b) I. Paterson, L. E. Keown, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5727–5730; c) I. Paterson, R. M. Oballa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8241–8244; d) I. Paterson, D. J. Wallace, K. R. Gibson, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8911–8914; e) Eine Synthese des C1–28-Segmentes wurde kürzlich beendet: I. Paterson, persönliche Mitteilung.
- [12] a) A. B. Smith III, L. Zhuang, C. S. Brook, A. M. Boldi, M. D. McBriar, W. H. Moser, N. Murase, K. Nakayama, P. R. Verhoest, Q. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8667–8670; b) A. B. Smith III, L. Zhuang, C. S. Brook, Q. Lin, W. H. Moser, R. E. Lee Trout, A. M. Boldi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8671–8674; c) A. B. Smith III, Q. Lin, K. Nakayama, A. M. Boldi, C. S. Brook, M. D. McBriar, W. H. Moser, M. Sobukawa, L. Zhuang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8675–8678; d) über die Synthese einer C39–C51-Modellverbindung und die dazugehörigen Cytotoxizitätswerte wurde kürzlich berichtet: A. B. Smith III, Q. Lin, G. R. Pettit, J.-C. Chapuis, J. M. Schmidt, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 567–568.
- [13] K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, R. K. Guy, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 38–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 15–44, zit. Lit.
- [14] a) G. Höfle, N. Bedorf, H. Steinmetz, D. Schomburg, K. Gerth, H. Reichenbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1671–1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1567–1569; b) L. Wessjohann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 739–742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 739–742, zit. Lit.
- [15] G. R. Pettit, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1991**, *57*, 153–195, zit. Lit.

Neue Entwicklungen in der Stickstoff-Fixierung

Felix Tuczek* und Nicolai Lehnert

Die Aussicht, in Analogie zur Natur aus atmosphärischem Distickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck Ammoniak herzustellen, fasziniert Koordinationschemiker seit langem. Die Modellierung der Bedingungen des biologischen Systems mit niedermolekularen Verbindungen ist allerdings außergewöhnlich schwierig. So konnte der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco), an dem N_2 im Enzym Nitrogenase gebunden und reduziert wird,^[1] bisher nicht synthetisiert werden.^[2] Außerdem bindet der Cofaktor in isolierter Form kein N_2 . Für die Realisierung eines Katalysezyklus erscheint es daher erfolgversprechender, von den ein- und zweikernigen N_2 -haltigen Übergangsmetallverbindungen auszugehen, die bei der Protonierung NH_3 oder N_2H_4 liefern. Andererseits ist ein biomimetischer Ansatz wichtig, um Aspekte der Funktion des Enzyms auf molekularer Ebene zu verstehen.^[3] Die Ergebnisse dieser beiden unterschiedlichen Forschungsrichtungen sind immer in engem Zusammenhang gesehen worden.

Durch Koordination an ein oder mehrere Metallzentren wird der in freier Form extrem reaktionsträge Distickstoffligand unterschiedlich stark aktiviert (Abb. 1).^[4] Für Protonierungen sind prinzipiell Verbindungen geeignet, die mäßig bis stark aktivieren, und solche, die das N_2 -Molekül bei Koordination spalten. Strebt man eine große Ähnlichkeit mit der biologischen Reaktion an, sind allerdings möglichst milde Bedingungen wichtig. Obwohl Verbindungen, die nicht

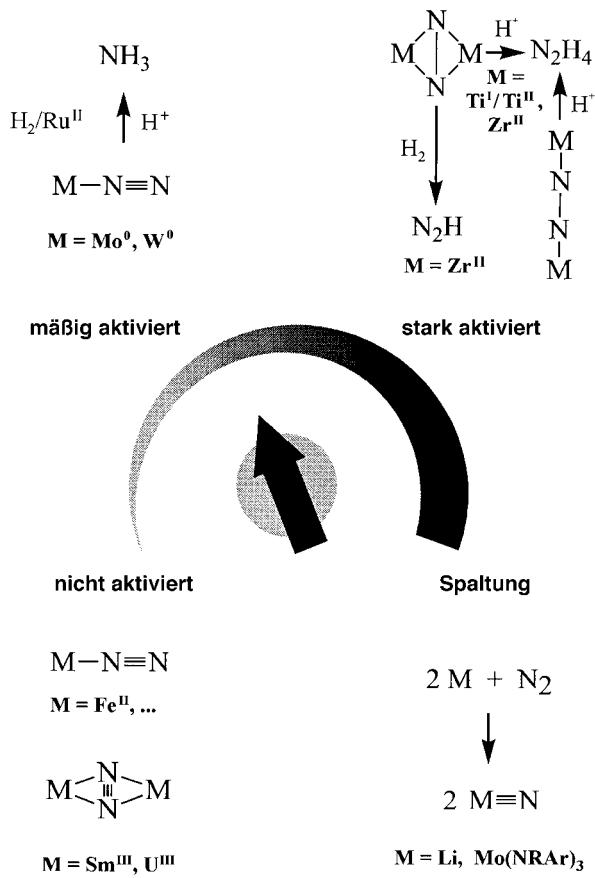


Abb. 1. Die Aktivierung des N_2 -Liganden lässt sich durch die Wahl des koordinierenden Metallzentrums beeinflussen. Die Aktivierungsskala reicht von nicht aktiviert bis Spaltung. Der Pfeil weist auf den minimalen Aktivierungsgrad, der für Protonierung notwendig ist.

[*] Dr. habil. F. Tuczek, Dipl.-Chem. N. Lehnert

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Staudingerweg 9, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 6131-39-2990
E-mail: Tuczek@iacgu7.chemie.uni-mainz.de

aktivieren, auch nicht protonierbar sind, können sie ebenfalls grundlegende Informationen für ein Verständnis der Metall-N₂-Bindung liefern. Neben den beiden erwähnten zentralen Fragestellungen gehören zur Stickstoff-Fixierung auch Reaktionen des Distickstoffliganden und seiner teilreduzierten, komplexgebundenen Derivate, die zum Einbau von Stickstoff aus N₂ in (zumeist organische) Moleküle führen. In jüngster Zeit hat es dabei wichtige Fortschritte gegeben, über die hier berichtet wird. Wir gehen dabei in der Reihenfolge zunehmender Aktivierung von N₂ vor.

N₂-haltige Systeme, bei denen die N-N-Abstände dem im freien Distickstoff ähneln, werden als nichtaktiviert bezeichnet und kommen bei Verbindungen vor, in denen N₂ *end-on* an Übergangsmetallzentren koordiniert ist, z.B. an Fe^{II}. In dieser Kategorie ist noch eine weitere Bindungsweise möglich: die nichtaktivierende *side-on*-Koordination an Lanthanoid- und Actinoidzentren. Bislang war dieser Bindungstyp nur von einem Sm^{III}-Komplex bekannt.^[5] Mit der Isolierung und strukturellen Charakterisierung des durch N₂ *side-on*-verbrückten Uran(II)-Komplexes $[\{U(NN'_3)\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)]$ (NN'_3 = N(CH₂CH₂NSi₂Me₂)₃; Abb. 2) gelang nun der

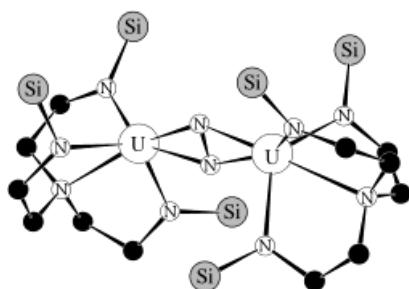


Abb. 2. Der Komplex $[\{U(NN'_3)\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)]$. Die terminalen Reste an den Silylgruppen sind weggelassen.

Nachweis, daß auch Actinoide N₂ in dieser Geometrie binden können.^[6] Der N-N-Abstand ähnelt mit 1.109(7) Å dem von gasförmigem N₂ (1.0975 Å). Darin unterscheidet sich dieser Komplex deutlich von den *side-on*- und *edge-on*-verbrückten Komplexen der frühen Übergangsmetalle wie Titan oder Zirconium, die zu den am stärksten aktivierten Distickstoffverbindungen zählen (siehe unten). Während die Reduktion von N₂ in diesen Systemen durch Übertragung von Metallelektronen in die antibindenden π^* -Orbitale des Liganden ermöglicht wird (Abb. 3), koordiniert N₂ in den *side-on*-koordinierten Lanthanoid- und Actinoidsystemen vermutlich über eine σ -Donor-Wechselwirkung des bindenden π^b -Orbitals. Die Art dieser Bindung wird aber noch nicht genau verstanden. Da die *side-on*-Koordination der wesentlich häufigeren *end-on*-Koordination vorgezogen wird, muß die σ -Donor-Wechselwirkung von p_σ energetisch ungünstiger sein als die *side-on*-Koordination über π^b (Abb. 3). Eventuell wirkt sich auch hier die von den Komplexen der d-Metalle bekannte, extrem schwache σ -Donorfähigkeit des N₂-Liganden über p_σ aus.

Mäßig aktiviert sind N₂-haltige Systeme, die protonierbar sind, aber keine drastisch größeren N-N-Abstände (und kleinere N-N-Streckschwingungsfrequenzen) gegenüber freiem N₂ aufweisen. Zu dieser Gruppe gehören *trans*- und *cis*-

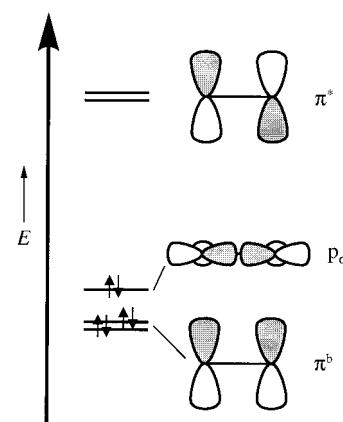
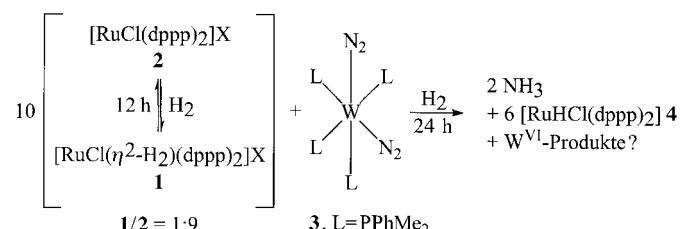


Abb. 3. Grenzorbitale von N₂.

Distickstoffmolybdän- und -wolframkomplexe, deren Liganden mit Mineralsäuren zu NH₃ reagieren. Bei anderen Verbindungen dieser Art lassen sich die definierten, komplexgebundenen Zwischenstufen N₂H_x ($x=1-3$) bei Protonierungen zu NH₃ isolieren.^[7-9] Diese für das Verständnis der Nitrogenase-Funktion vermutlich bedeutendste Reaktion niedermolekularer N₂-Verbindungen wurde nun von Hidai und Mitarbeitern erweitert, indem sie die Protonierung des komplexgebundenen N₂ zu NH₃ nicht mit Mineralsäuren, sondern mit dem H₂-Komplex *trans*-[RuCl(η^2 -H₂)(dppp)₂]X **1** durchführten (dppp = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)propan; X = PF₆, BF₄, OTf(OSO₂CF₃), BPh₄).^[10] Der Komplex **1** wird langsam in situ aus [RuCl(dppp)₂]X **2** unter 1 atm H₂ gebildet, wobei unter Gleichgewichtsbedingungen **1** und **2** im Verhältnis 1:9 vorliegen (Schema 1). Der N₂-Komplex *cis*-



Schema 1. Synthese von **1** (aus **2**) und dessen Reaktion mit **3** zu **4** und NH₃.

[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] **3** reagiert mit dieser Mischung (neunfacher Überschuß) in Gegenwart von H₂ zu NH₃ (2 Äquiv.). Im günstigsten Fall werden dabei 55 % Ausbeute bezogen auf Wolfram erzielt. In der Reaktionsmischung wurden ferner [RuHCl(dppp)₂] **4** sowie freie PMe₂Ph-Liganden nachgewiesen. Da **4** Wasserstoff nicht bindet, ist die Reaktion allerdings nicht zyklisch durchführbar.

Von besonderem Interesse ist hier die Frage, wie die Bildung der N-H-Bindung verläuft: Wirkt **1** als Metallsäure, d.h., wird der N₂-Ligand wie bei den Reaktionen mit Mineralsäuren protoniert, oder findet zunächst eine metallvermittelte, direkte Wechselwirkung zwischen N₂ und H₂ statt? Für die erste Möglichkeit scheint vor allem zu sprechen, daß **1** deutlich sauer ist ($pK_s = 4.4$). Mit einer ähnlichen Verbindung war es schon früher gelungen, den in *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] **5** gebundenen Stickstoff zur „Hydrazido(2-)-Stufe zu protonieren (dppe = 1,2-Bis(diphenylphos-

phanyl)ethan).^[11] Diese Reaktion wie auch die weitere Reduktion von „Hydrazido(2 –)“ zu NH_3 lassen sich ebenfalls mit der Mischung aus **1** und **2** durchführen. Auf eine große Ähnlichkeit der Mechanismen der Protonierung mit Mineralsäuren und der Ru^{II} -vermittelten Reaktion mit H_2 weist auch das Ergebnis hin, daß die Art des Gegenions X die Ausbeute an NH_3 stark beeinflußt. Schließlich belegt die Gegenwart von freiem Phosphan in der Reaktionsmischung, daß in den späteren Phasen der Protonierung ebenfalls Phosphanliganden abgespalten werden. Der alternative Mechanismus – N-H-Bindungsbildung durch Wechselwirkung von N_2 mit H_2 – konnte kürzlich von Fryzuk et al. unter Verwendung eines $\text{Zr}^{\text{II}}\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}\text{N}_2$ -Komplexes nachgewiesen werden.^[12] Im Unterschied zum Reaktionssystem von Nishibayashi et al., das für die Bindung und Aktivierung von N_2 und H_2 zwei verschiedene Metallzentren erfordert, sind in diesem Fall beide Moleküle in einem Komplex vorhanden. Allerdings gehören die Stickstoff *side-on*- und *edge-on*-koordinierenden Zr^{II} - und $\text{Ti}^{\text{I}}/\text{Ti}^{\text{II}}$ -Verbindungen zu den stark aktivierten Systemen (Abb. 1);^[13] der hohe Aktivierungsgrad trägt neben der räumlichen Nähe der Reaktionspartner in derselben Ligandensphäre sicher dazu bei, die Reaktion von N_2 mit H_2 zu ermöglichen.

Führt man die Reaktion von **3** mit der Mischung aus **1** und **2** unter 1 atm H_2 in Gegenwart von Aceton durch, wird Acetonazin $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CMe}_2$ gebildet. Es ist zu vermuten, daß sich auch andere Reaktionen der $\text{Mo}/\text{W}-\text{N}_2\text{H}_x$ -Komplexe über die Protonierung der N_2 -Vorstufen mit dem $\text{H}_2/\text{Ru}^{\text{II}}$ -System einleiten lassen. Über eine Alternative, Stickstoff in organische Substrate einzubauen, wurde vor kurzem berichtet.^[14] In THF gelöstes TiX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{O}i\text{Pr}$) wird mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) im Überschuß und Lithium 24 h in trockener Luft gerührt, mit 10proz. HCl hydrolysiert und mit K_2CO_3 basisch gemacht. Fügt man eine PhCOCl -Lösung hinzu, so erhält man PhCONH_2 in 88 % Ausbeute. Auch N-Heterocyclen lassen sich so herstellen. Die Autoren nehmen an, daß Verbindungen vom Typ $[\text{TiX}_m\{\text{N}(\text{TMS})_n\}]$ intermediär entstehen. Die katalytische Funktion des Titans würde demnach nicht in einer Fixierung und Aktivierung von N_2 , sondern in der Bindung des Amids bestehen, das durch Spaltung von N_2 durch Lithium entsteht. Interessanterweise gelang die entsprechende Bildung von Nitriden aus Distickstoff mit Übergangsmetallkomplexen erst vor kurzem.^[15] Derartige N_2 -spaltende Systeme markieren das obere Ende der Aktivierungsskala (Abb. 1).

Was bedeuten diese neueren Ergebnisse für die anfangs erwähnten Ziele, das Verständnis der Nitrogenase-Aktivität sowie die Realisierung eines entsprechenden Katalysezyklus

in vitro? Zunächst vertiefen die erwähnten Arbeiten unser Wissen über die Metall- N_2 -Bindung und deren Reaktivität in Abhängigkeit vom Metallzentrum. Sowohl *side-on*- als auch *end-on*-koordiniertes N_2 – beides ist für die Bindung von Stickstoff am FeMoco möglich – können je nach koordinierendem Metallzentrum zu keiner und zu sehr starker Aktivierung dieses Liganden führen. Neuartig ist die Reaktion des komplexgebundenen N_2 -Liganden mit H_2 , wobei auch dieses Molekül durch Koordination an ein Übergangsmetallzentrum aktiviert werden kann. Schließlich wurden weitere Fortschritte dabei erzielt, die Reaktivität des komplexgebundenen N_2 -Moleküls über die Protonierung hinaus zu verstehen. Alle diese Erkenntnisse sind für die Erforschung der Nitrogenase-Funktion relevant. Wegen des Ziels, eines der inertesten Moleküle unter Normalbedingungen in chemischen Reaktionen umzusetzen, ist die synthetische N_2 -Fixierung auch weiterhin von Bedeutung. Die Vision bleibt, vor allem die Protonierung in einen Katalysezyklus zu integrieren.

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Metalloenzyme • Nitrogenasen • Protonierungen • Stickstoff-Fixierung

- [1] Siehe z. B.: J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965; B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983; R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013.
- [2] A. Müller, E. Krahn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1071.
- [3] Siehe z. B.: a) *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems* (Hrsg.: E. Stiefel, D. Coucouvanis, W. E. Newton), American Chemical Society, Washington, DC, **1993**, Kap. 20–23; b) R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 576; D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460; D. Coucouvanis, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 594; c) R. L. Richards, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *154*, 83; R. L. Richards, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1521.
- [4] Dieser Begriff wird normalerweise auf Protonierungen oder andere Reaktionen bezogen, bei der die N_2 -Einheit elektrophil angegriffen wird.
- [5] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877.
- [6] P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1070.
- [7] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115.
- [8] G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177.
- [9] R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 197.
- [10] Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540.
- [11] G. Jia, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 594.
- [12] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445.
- [13] Siehe auch: R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986.
- [14] M. Mori, K. Hori, M. Akashi, M. Hori, Y. Sato, M. Nishida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 636.
- [15] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861.