

DOI: 10.1002/ange.200501485

Energetik und Mechanismus einer katalytischen Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur (Schrock-Zyklus); Vergleich mit der biologischen Stickstoff-Fixierung**

Felix Studt und Felix Tuczek*

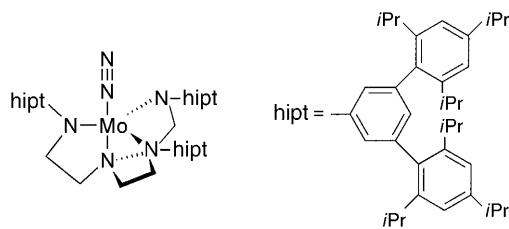
Die katalytische Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur – in Analogie zur biologischen Stickstoff-Fixierung – ist seit langem ein Forschungsziel von fundamentaler chemischer Bedeutung.^[1–4] Das kürzlich von Schrock et al. entdeckte System für den ersten wirklich katalytischen Prozess zur Ammoniaksynthese, der bei Umgebungsbedingungen über definierte Intermediate abläuft, markiert hierbei einen historischen Durchbruch.^[5–10] Dieses System basiert auf dem Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})]$ (**I**) mit dem speziell konzipierten Triamidoamin-Liganden hiptN_3N (Tris(hexaisopropylterphenyl)triamidoamin), der ein sterisch abgeschirmtes Metallzentrum für die Bindung und Umsetzung von Stickstoff bietet (Schema 1). Unter Verwendung von $(\text{LutH})(\text{BAr}'_4)$ ($\text{Lut} = 2,6\text{-Dimethylpyridin}$, $\text{Ar}' = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$) als Protonenquelle und Decamethylchromocen ($[\text{Cp}_2^*\text{Cr}]$) als Reduktionsmittel gelang es, Ammoniak aus N_2 bei Raumtemperatur und Normaldruck herzustellen, wobei sechs katalytische Zyklen erreicht wurden. Abgesehen davon, dass hiermit die physikochemischen Bedingungen für eine katalytische Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur etabliert wurden, ermöglicht das Molybdäntriamidoamin-

[*] Dipl.-Chem. F. Studt, Prof. Dr. F. Tuczek
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Ohlshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1520
E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Tu58-12/1) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für finanzielle Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})(\text{N}_2)]$ -Komplex.

System einen Einblick in den Mechanismus dieses Prozesses auf molekularem Niveau. Dies ist insbesondere hinsichtlich der Bindung und Umsetzung von N_2 zu NH_3 im Enzym Nitrogenase von Interesse, über die vor kurzem wichtige Informationen aus theoretischen Studien erhalten wurden.^[11,12]

Mehrere Intermediate, die im katalytischen Zyklus auftreten, wurden isoliert und charakterisiert: $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{N}_2]$, $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{NNH}]$, $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{NNH}_2]^+$, $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{N}]$, $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{NH}]^+$, $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{NH}_3]^+$ und $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})\text{NH}_3]$.^[7,9] Basierend auf dieser experimentellen Information wurde ein Mechanismus vorgeschlagen (der Schrock-Zyklus).^[6,9] Wir behandeln hier mithilfe von DFT-Rechnungen alle möglichen Intermediate, die bei der katalytischen Umwandlung von N_2 zu NH_3 durch den Komplex **I** auftreten können, einschließlich der von Schrock et al. charakterisierten oder vorgeschlagenen Spezies. Auf der Basis dieser Rechnungen formulieren wir einen detaillierten Mechanismus und stellen ein Profil der freien Enthalpie des

gesamten Zyklus auf. Die Rechnungen wurden an den Komplexen **1–14** durchgeführt, wobei die hipt-Gruppen durch Wasserstoff ersetzt wurden (Abbildung 1). Unter Anwendung dieser Vereinfachung und der in Lit. [13] beschriebenen Modellchemie konnten die experimentell beobachteten strukturellen und spektroskopischen Daten reproduziert werden.^[14] Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen ist in den Hintergrundinformationen (Tabelle S1) wiedergegeben; strukturelle Parameter der optimierten Modellkomplexe (von denen einige in Abbildung 1 unten links dargestellt sind) sind in Tabelle S2 (Hintergrundinformationen) zusammengefasst und mit den verfügbaren Röntgenstrukturdaten verglichen. Die Energien für die Reduktionen und Protonierungen wurden relativ zu den Prozessen $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}] \rightarrow [\text{Cp}_2^*\text{Cr}]^+$ bzw. $\text{LutH}^+ \rightarrow \text{Lut}$ berechnet, die ohne Vereinfachung der beteiligten Moleküle theoretisch behandelt wurden. Alle Energien wurden auf dem B3LYP/TZVP-Niveau ermittelt und hinsichtlich der Nullpunkts- und der thermischen Energie sowie des Lösungsmittelleinflusses korrigiert (Tabelle S3, Hintergrundinformationen).^[13] Die entsprechenden freien Standardenthalpien wurden ebenfalls bestimmt und sind in Abbildung 1 gegen die Reaktionskoordinate ρ aufgetragen.

Die koordinativ ungesättigte Ausgangsverbindung $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}]$ (**1**; $(\text{N}_3\text{N})^{3-} = [(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$) weist einen $S=1/2$ - und einen $S=3/2$ -Zustand von ungefähr gleicher Energie auf (die berechnete Energiedifferenz zwischen **1**² und **1**⁴ beträgt $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Eine Addition von Distickstoff an **1** führt zu $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}^{\text{III}}\text{-N}_2]$ (**2**) mit einem $S=1/2$ -Grundzustand; der $S=3/2$ -Zustand liegt bei einer um $27.8 \text{ kcal mol}^{-1}$

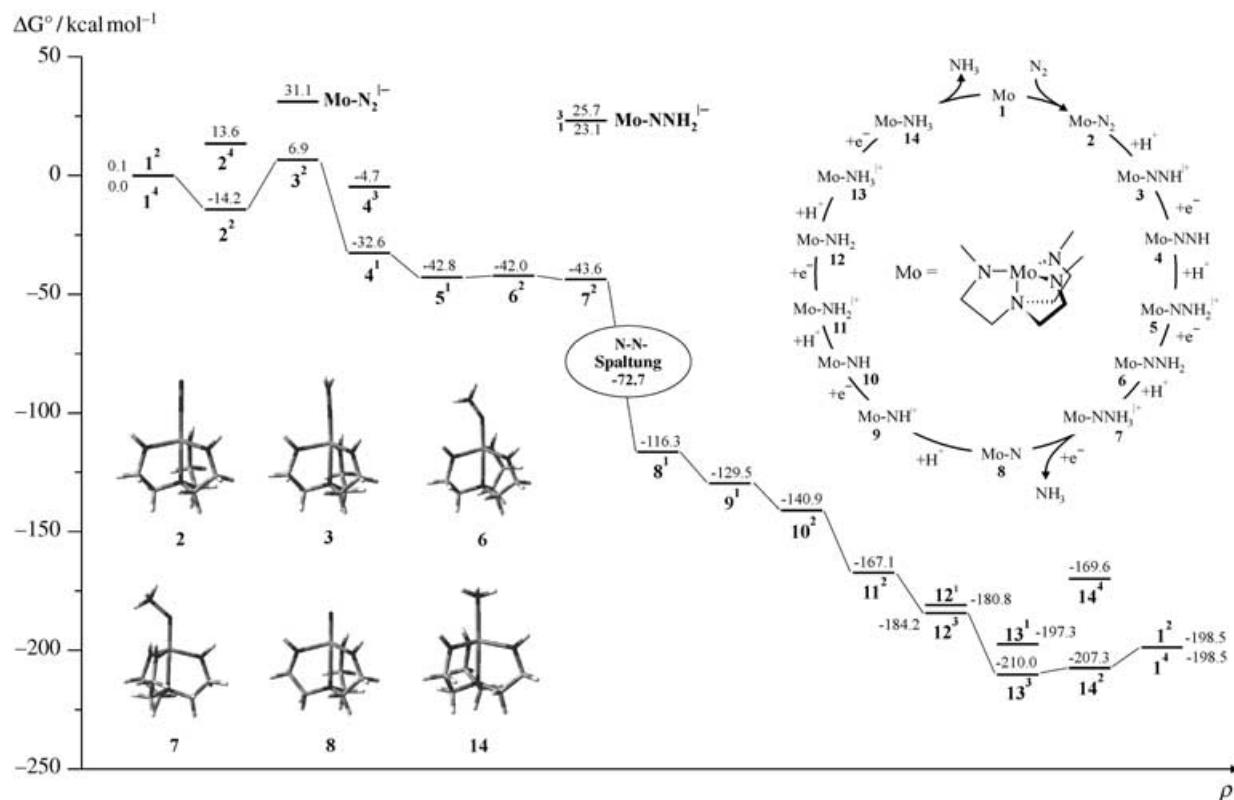


Abbildung 1. Katalytischer Zyklus (oben rechts) und Energieprofil (Mitte) der Reduktion von N_2 zu Ammoniak im Mo-Triamidoamin-System. Alle Energien entsprechen freien Standardenthalpien und sind in kcal mol^{-1} angegeben. Links unten: optimierte Strukturen ausgewählter Intermediate.

höheren Energie. Die Koordination des Distickstoffs ist den Rechnungen zufolge um $14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergonisch, was mit dem Befund übereinstimmt, dass **2** thermisch stabil gegen Dissoziation von N_2 ist.^[5] Der nächste Schritt des katalytischen Zyklus ist die Protonierung von **2** zum Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}^{\text{V}}-\text{NNH}]^+$ (**3**). Dieser Schritt ist um $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ endergonisch, was eine „moderate“ Aktivierung von **2** bezüglich einer Protonierung widerspiegelt.^[15] Die darauffolgende Reduktion von **3** in einer exergonischen Reaktion ergibt die neutrale Molybdän(iv)-Spezies $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}-\text{NNH}]$ (**4**), die einen $S=0$ -Grundzustand aufweist; der $S=1$ -Zustand wird bei einer um $27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ höheren Energie gefunden. Die nächsten beiden Schritte (Protonierung und Reduktion von **4**) sind in etwa thermoneutral und führen zu den Komplexen $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}-\text{NNH}_2]^+$ (**5**) bzw. $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}-\text{NNH}_2]$ (**6**).

Eine weitere Protonierung von Komplex **6** ist möglich, wie der schwach exergonische Charakter der Reaktion **6** \rightarrow $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}^{\text{V}}-\text{NNH}_3]^+$ (**7**) beweist. Demgegenüber kann die direkte Reduktion von **6** zu dem anionischen Molybdän(iv)-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}-\text{NNH}_2]^-$ wegen des stark endergonischen Charakters dieser Reaktion ausgeschlossen werden. Der Komplex **7** enthält eine hochaktivierte N-N-Bindung, wie anhand der sehr großen N-N-Bindungslänge von 1.57 \AA zu erkennen ist (siehe Tabelle S2, Hintergrundinformationen). Hierdurch wird die N-N-Bindungsspaltung initiiert, die den nächsten Schritt der Reaktionssequenz bildet. Tatsächlich führt die Geometrieoptimierung von **7** nach der Addition eines Elektrons zu einer spontanen N-N-Bindungsspaltung unter Bildung des Nitridokomplexes $[(\text{N}_3\text{N})\text{Mo}^{\text{VI}}\text{N}]$ (**8**) und des ersten Moleküls Ammoniak. Wie die Rechnungen zeigen, ist dieser Prozess stark exergonisch ($72.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), wobei davon ausgegangen werden kann, dass er, in Analogie zu Molybdän- NNH_3 -Systemen mit Phosphanliganden, ohne Aktivierungsbarriere abläuft.^[14]

Die nächsten Protonierungs-Reduktions-Schritte sind ebenfalls exergonisch. Die Protonierung des Nitridokomplexes **8** führt zum Mo^{VI}-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoNH}]^+$ (**9**). Reduktion von **9** und Protonierung des resultierenden neutralen Mo^V-Imidokomplexes $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoNH}]$ (**10**) ergeben die Spezies $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoNH}_2]^+$ (**11**), die zu dem neutralen Mo^{IV}-Aminokomplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoNH}_2]$ (**12**) reduziert werden kann. Die beiden d-Elektronen in **12** führen zu einem $S=0$ - und einem $S=1$ -Zustand, wobei letzterer bei $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ tieferer Energie gefunden wird. Die Protonierung von **12** ergibt den Mo^{IV}-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoNH}_3]^+$ (**13**), der ebenfalls einen $S=1$ -Grundzustand aufweist; in diesem Fall wird der $S=0$ -Zustand bei $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ höherer Energie berechnet. Experimente haben gezeigt, dass die komplette Reduktion von **13** nur mit $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}]$ gelingt, während alle anderen Reduktionen auch durch das schwächere Reduktionsmittel $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ durchgeführt werden können.^[5,8] Sogar für $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}]$ zeigen die Rechnungen, dass dieser Schritt schwach endergonisch ist ($+2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei Verwendung schwächerer Reduktionsmittel steigt der endergonische Charakter dieser Reaktion entsprechend ($\Delta G^\circ = +27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei $[\text{Cp}_2\text{Co}]$), was eventuell dazu führt, dass die Reaktion vollständig unterdrückt wird. Der resultierende Mo^{III}-Aminokomplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoNH}_3]$ (**14**) weist einen $S=1/2$ -Grundzu-

stand auf sowie einen $S=3/2$ -Zustand, der um $37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Grundzustand liegt. An diesem Punkt der Reaktionssequenz ist der Distickstoff-Komplex **2** durch sechs Moleküle $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}]$ reduziert und durch sechs Moleküle LutH^+ protoniert worden. Um den katalytischen Zyklus zu schließen, muss nun der NH_3 -Ligand von **14** durch N_2 ersetzt werden. Die Dissoziation von **14** unter Erzeugung von **1** und Ammoniak ist um $8.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ endergonisch. Die nachfolgende Bindung von N_2 , die wieder zum Distickstoff-Komplex **2** führt, ist hingegen exergonisch ($\Delta G^\circ = -14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe oben), sodass die Substitution von NH_3 durch N_2 insgesamt um $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergonisch ist.

Zusammenfassend besteht der katalytische Zyklus aus einer Abfolge von strikt alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten. Dies stimmt mit dem von Schrock et al. postulierten Mechanismus überein,^[6,9] mit Ausnahme der Umwandlung des Distickstoff-Komplexes **2** zum neutralen NNH-Komplex **4** (siehe unten). Alle relevanten Intermediate sind dementsprechend entweder neutral oder einfach positiv geladen, während die Bildung negativ geladener Spezies ausgeschlossen zu sein scheint. Weiterhin sind die meisten Reaktionen exergonisch. Die Spaltung der N-N-Bindung ist der mit Abstand exergonischste Schritt, der zudem spontan stattfindet. Nur drei Schritte (**2** \rightarrow **3**, **13** \rightarrow **14** und **14** \rightarrow **1**) des Zyklus sind endergonisch. Die Umwandlung von **13** in **14** ist der schwierigste Reduktionsschritt, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt (siehe oben). Die endergonische Dissoziation von **14** zu **1** + Ammoniak ist Teil des Austauschs von NH_3 gegen N_2 am Komplex **1**, der den Rechnungen zufolge insgesamt schwach exergonisch ist (experimentelle Befunde deuten auf eine Thermoneutralität dieser Reaktion hin).^[9] Der energetisch anspruchvollste Schritt ist die Protonierung des Distickstoff-Komplexes **2** zum kationischen Intermediat **3** ($\Delta G^\circ = +21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die darauffolgende Reduktion von **3** ist hingegen stark exergonisch, was die Triebkraft für die Netto-Umwandlung von **2** zu **4** liefert. Demgegenüber haben Schrock et al. eine primäre Reduktion von **2** zum Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{MoN}_2]^-$ und dessen anschließende Protonierung zu **4** postuliert.^[9] Basierend auf der deutlich höheren Energie des negativ geladenen Intermediats im Vergleich zu **3** erscheint dieses Szenario jedoch weniger wahrscheinlich.^[16]

Der exergonische Charakter der meisten Elementarreaktionen, die zum Schrock-Zyklus gehören, ist auch daraus ersichtlich, dass die gesamte freie Reaktionsenthalpie ΔG_R° eines Formelumsatzes entsprechend Reaktion (1) stark negativ ist ($-198.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; siehe Abbildung 1 von links nach rechts und Abbildung 2 a).



Formal können die sechs reduzierten $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}]$ -Moleküle und die sechs protonierten LutH^+ -Moleküle, die für Reaktion (1) benötigt werden, als Resultat der Reaktion (2) angesehen werden, für die die Rechnungen einen ΔG° -Wert von $+186.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (in Heptan) ergeben.



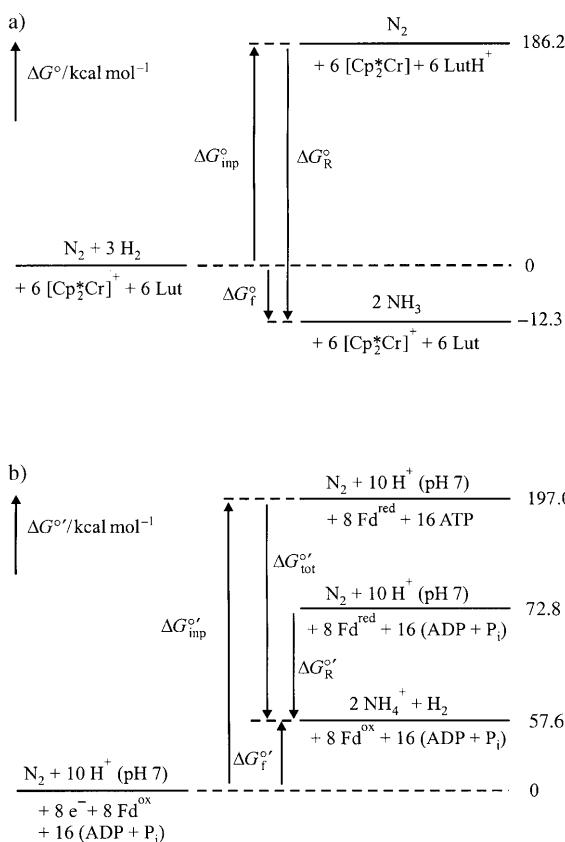
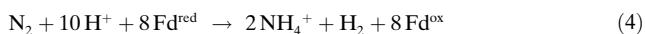


Abbildung 2. Freie Enthalpien für die Bildung von Ammoniak aus N_2 bei Raumtemperatur und Normaldruck im Mo-Triamidoamin-System (a) und in der Nitrogenase (b); Energien nicht maßstabsgetreu.

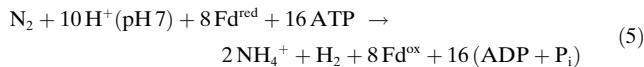
Die Gleichungen (1) und (2) kombinieren zur Netto-Reaktion (3), für die die Rechnungen eine freie Standardbildungsenthalpie ΔG_f° von $-12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (in Heptan) liefern.^[17]



Das Synthesesystem benötigt dementsprechend für die Ammoniakproduktion bei Raumtemperatur und Normaldruck einen Aufwand an freier Standardenthalpie $\Delta G_{\text{inp}}^\circ$ von $+186.2 \text{ kcal}$ pro mol N_2 (Abbildung 2a). Dieser Energiebetrag ist zwar extrem hoch, wird aber auch bei der durch das Enzym Nitrogenase vermittelten Stickstoff-Fixierung benötigt. In diesem biologischen System wird Ammoniak zusammen mit H_2 nach Gleichung (4) produziert ($\text{Fd} = \text{Ferredoxin}$).^[18-21]



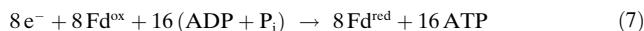
Unter Standardbedingungen ist diese Reaktion mit einer Änderung der freien Enthalpie ΔG_R° von $-110.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ verbunden;^[22] Umrechnung auf pH 7 ergibt eine freie Standardenthalpie ΔG_f° von $-15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 2b).^[23] Des Weiteren benötigt der biologische Prozess die Hydrolyse von ca. 2 Molekülen ATP pro übertragenem Elektron, sodass die Gesamtreaktion [Gl. (5)] bei pH 7 einer Änderung der freien Enthalpie $\Delta G_{\text{tot}}^\circ$ von $-139.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht.^[24]



Unter diesen Bedingungen ist die (umgerechnete) freie Standardbildungsenthalpie für die Erzeugung von NH_4^+ und H_2 gemäß Gleichung (6) positiv ($\Delta G_f^\circ = 57.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[23]



Um die Gesamtreaktion (5) um $139.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergisch zu machen, werden $+197.0 \text{ kcal}$ an freier Enthalpie $\Delta G_{\text{inp}}^\circ$ benötigt, die mit der Reaktion (7) verbunden sind.



Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem des künstlichen Systems.^[25] In beiden Fällen wird eine (freie) Energie von ca. 190 kcal pro mol N_2 für die Bildung der entsprechenden Reduktionsäquivalente aufgewendet; die Hydrolyse von ca. 16 ATP-Molekülen in der Nitrogenase führt dabei effektiv zu einer Erniedrigung des Reduktionspotentials des Fe-Proteins.^[19] Das Energieprofil in Abbildung 1 zeigt, dass das stark negative Reduktionspotential im Wesentlichen zur Aktivierung von N_2 für eine Protonierung gebraucht wird; ist die erste Protonierung erst einmal erreicht, sind die meisten darauf folgenden Schritte exergonisch. Wie Rechnungen zeigen, verhält sich dies ähnlich bei der Umwandlung von N_2 zu NH_3 am Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) der Nitrogenase; hier wurden allerdings konzertierte Protonierungs-Reduktions-Schritte – entsprechend Hydrierungsreaktionen – betrachtet.^[11,12] Des Weiteren ist die N-N-Spaltung in dieser Reaktionssequenz sowohl exotherm als auch aktivierungs frei, in Übereinstimmung mit dem Mo-Triamidoamin-System.

Wir haben das Energieprofil der ersten wirklich katalytischen Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur berechnet, die ausgehend von N_2 über definierte Intermediate abläuft, und einen theoretisch fundierten Mechanismus für diese Reaktion formuliert. Die entscheidenden Merkmale des berechneten Reaktionsablaufes stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein. Der Reaktionspfad weist ferner starke Analogien zum theoretisch ermittelten Mechanismus der Nitrogenase auf. Von besonderer Bedeutung ist hierbei, dass ein Energieaufwand von ca. 190 kcal für die Umwandlung von 1 mol N_2 zu 2 mol NH_3 berechnet wird, der dem in der biologischen Stickstoff-Fixierung empirisch ermittelten Wert sehr ähnlich ist. Dies unterstreicht in besonderem Maße die Bedeutung des Mo-Triamidoamin-Systems als ein funktionales Modell der Nitrogenase.

Eingegangen am 29. April 2005
Online veröffentlicht am 5. August 2005

Stichwörter: Ammoniak · DFT-Rechnungen · Molybdän · Stickstoff-Fixierung · N-Liganden

[1] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.

[2] M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 99.

- [3] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69.
- [4] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652.
- [5] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252.
- [6] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [7] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- [8] V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150.
- [9] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103.
- [10] G. J. Leigh, *Science* **2003**, *301*, 55.
- [11] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3920.
- [12] T. H. Rod, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12751.
- [13] Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [14] K. Mersmann, K. H. Horn, N. Böres, N. Lehnert, F. Studt, F. Paulat, G. Peters, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031.
- [15] F. Tuczek, N. Lehnert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2636.
- [16] Es gibt Beispiele für die Protonierung neutraler N_2 -Komplexe zu positiv geladenen NNH_x -Intermediaten: C. M. Habeck, N. Lehnert, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chim. Acta C* **2002**, *337*, 11, zit. Lit.
- [17] Berechneter Wert für die Gasphase: $9.22 \text{ kcal mol}^{-1}$; Literaturwert für die Gasphase: $7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$: M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downe, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverue, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, Suppl. No. 1.
- [18] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Anrade, B. Schmidt, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- [19] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [20] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965.
- [21] Es gibt auch Nitrogenasen, bei denen andere Elektronendonoren beteiligt sind, z.B. Flavodoxin.
- [22] Basierend auf einem E° -Wert für Fd von -0.395 V für *Clostridium pasteurianum*.
- [23] R. A. Alberty, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 7099.
- [24] R. A. Alberty, R. N. Goldberg, *Biochemistry* **1992**, *31*, 10610.
- [25] Es sollte bei diesem Vergleich beachtet werden, dass die Effizienz des Schrock-Zyklus 65% beträgt (siehe Lit. [6] und [9]). Andererseits ist auch der Verbrauch von 16 ATP pro übertragenem Elektron in der Nitrogenase eine untere Grenze (siehe Lit. [19,20]). Des Weiteren sollte beachtet werden, dass die Transformation von N_2 zu NH_3 in der Nitrogenase wahrscheinlich nicht am Molybdän-Atom, sondern an einem oder mehreren Eisenzentren des FeMoco erfolgt (Lit. [11,12] und [18–20]).