

# Der Yandulov-Schrock-Zyklus und die Nitrogenase-Reaktion: dichtefunktionaltheoretische Untersuchung der Stickstoff-Fixierung

Frank Neese\*

### Stichwörter:

Cofaktoren · DFT-Rechnungen · Nitrogenase · Reaktionsmechanismen · Stickstoff-Fixierung

Die katalytische Ammoniaksynthese ist nicht nur wegen ihrer technischen Relevanz von fundamentaler Bedeutung, sie ist außerdem eine Schlüsselreaktion in der Biologie.<sup>[1]</sup> Es ist bemerkenswert, dass bislang drei Reaktionspfade zur katalytischen Ammoniaksynthese bekannt wurden: der biologische Prozess, der industrielle Haber-Bosch-Prozess und die kürzlich von Yandulov und Schrock beschriebene katalytische Umwandlung.<sup>[2]</sup>

Die Mechanismen dieser Reaktionen sind aber nicht in gleichem Maße verstanden. Der am längsten bekannte Mechanismus bildet die Basis der biologischen Stickstoff-Fixierung, d.h. der Umwandlung von atmosphärischem Stickstoff zu Ammoniak unter Umgebungsbedingungen (Normaldruck, Raumtemperatur, neutraler pH-Wert). Dieser Prozess ist von fundamentaler Bedeutung für die Bereitstellung von Stickstoff in der Biosphäre.<sup>[3]</sup> Das entsprechende Enzym, die Nitrogenase, besteht aus zwei Proteinen: einem Eisen-Protein, das die nötigen Elektronen liefert, und einem Molybdän-Eisen-Protein, das den Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) enthält. Der FeMoco ist ein einzigartiger Mo/Fe/S-Cluster, der N<sub>2</sub> bindet und zu NH<sub>3</sub> umsetzt.<sup>[4,5]</sup> Der Energieverbrauch der Reaktion ist mit 16 ATP pro Katalyzyklus allerdings sehr hoch.

Im vor rund 100 Jahren entwickelten Haber-Bosch-Verfahren wird Ammoniak aus Distickstoff und Wasserstoff an katalytisch aktiven Teilchen (meist Eisen, aber auch Ruthenium) bei hohen Temperaturen (ca. 500 °C) und Drücken (ca. 200 atm) synthetisiert.<sup>[6]</sup> Sowohl der industrielle als auch der biologische Prozess liefern pro Jahr mehrere zehn bis hundert Millionen Tonnen Ammoniak ( $4 \times 10^7$  bzw.  $10 \times 10^7$  t).<sup>[7]</sup> Während der Haber-Bosch-Prozess wahrscheinlich die in der heterogenen Katalyse am intensivsten untersuchte und am besten verstandene Reaktion ist, konnten die Details der N<sub>2</sub>-Fixierung und -Umsetzung zu Ammoniak am FeMoco anhand der verfügbaren experimentellen Daten bislang nur unzureichend nachvollzogen werden. Besonders die Frage, ob die Reaktion an den Eisen- oder an den Molybdänzentren des FeMoco abläuft, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>[8]</sup>

Angesichts der vielen offenen Fragen zur Nitrogenase-Reaktion und des enormen experimentellen Aufwandes, den die Untersuchung dieser Reaktion erfordert, muss die Entdeckung der ersten wirklich katalytischen Synthese von Ammoniak aus N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur durch Yandulov und Schrock als bedeutender Fortschritt auf diesem Gebiet angesehen werden.<sup>[2]</sup> Unabhängig von der Frage, ob die Eisen- oder die Molybdänzentren die aktiven Zentren bei der Reduktion von N<sub>2</sub> im FeMoco sind, liegt die Bedeutung dieser Entwicklung darin, dass sie ein wohldefiniertes chemisches Fundament liefert. Dieser Prozess fungiert als Basis für detaillierte mechanistische Studien, von

denen erwartet wird, dass sie Hinweise darauf geben, wie N<sub>2</sub> prinzipiell unter Umgebungsbedingungen umgesetzt werden kann. Der Yandulov-Schrock-Zyklus basiert auf einem Mo<sup>III</sup>-Komplex mit einem speziell entwickelten Liganden, der ein sterisch abgeschirmtes Zentrum für die Bindung von Distickstoff und dessen Reduktion aufweist (Abbildung 1a). Mit diesem Komplex erzeugten Schrock und Mitarbeiter Ammoniak aus N<sub>2</sub> in sechs Zyklen mit einer Gesamtausbeute von 65 % in Gegenwart des starken Reduktionsmittels Decamethylchromocen ( $E^0 \approx -1.5$  V gegenüber Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>)) und der schwachen Säure Lutidinium-BAr<sub>4</sub><sup>F</sup> (Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) als Protonenquelle.

Eine derart komplexe Reaktion muss über mehrere Einzelschritte verlaufen. Eine naheliegende Frage lautet, welche Intermediate auftreten und welches die energetisch und kinetisch aufwändigsten Schritte sind. Obgleich Yandulov und Schrock erfolgreich mehrere der vermuteten Intermediate stabilisieren und charakterisieren konnten, wurde kein präzises, experimentell erarbeitetes Energieprofil bestimmt. An dieser Stelle können moderne theoretische Methoden, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basieren, wichtige Einblicke liefern. Man sollte allerdings berücksichtigen, dass selbst moderne quantenchemische Methoden nur angenäherte Lösungen des quantenmechanischen Vielteilchenproblems liefern und die Ergebnisse bisweilen fehlerhaft sind. Gleichwohl kann eine gut kalibrierte theoretische Untersuchung, die die im Experiment erhal-

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. Neese  
Max-Planck-Institut für Bioanorganische  
Chemie  
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim/Ruhr  
Fax: (+49) 208-306-3951  
E-mail: neese@mpi-muelheim.mpg.de

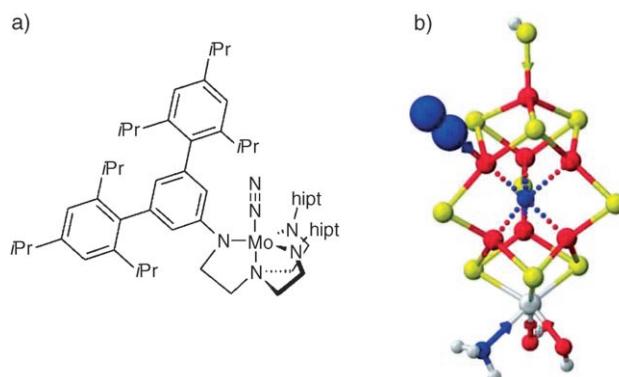


Abbildung 1. a) Mo<sup>III</sup>-Komplex im Yandulov-Schrock-Zyklus; hipt = Hexaisopropylterphenyl.  
b) Molekülmodell des FeMoco; Farbcodierung: blau N, rot Fe, gelb S, grau Mo (groß) oder H (klein).

tenen Randbedingungen berücksichtigt, eine beträchtliche Hilfe bei der Interpretation der experimentellen Daten sein. Die Theorie kann darüber hinaus in experimentell nicht mehr erfassbare Bereiche vorstoßen und so wichtige Anregungen für neue Experimente liefern, die zwischen den verschiedenen denkbaren Szenarien zu unterscheiden vermögen.

Eine aufschlussreiche quantenchemische Studie des Yandulov-Schrock-Zyklus wurde kürzlich von Studt und Tuczek publiziert. Die Ergebnisse sind mit den experimentellen Resultaten in Einklang und stützen den von Schrock et al. postulierten Mechanismus (Abbildung 2).<sup>[9]</sup> Der theoretisch hergeleitete Reaktionsweg besteht aus einer streng alternierenden Sequenz aus Protonierungen und Reduktionen und liefert ein detailliertes Bild der Umwandlung von N<sub>2</sub> zu Ammoniak bei Raum-

temperatur an einem speziell entwickelten Katalysator.

Es ist aufschlussreich, den Energieverlauf der Reaktion mit dem des Nitrogenase-Zyklus zu vergleichen. Durch Korrelieren des Yandulov-Schrock-Zyklus mit der (intrinsisch exergonischen) Reaktion N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub> → 2 NH<sub>3</sub> ( $\Delta G^0 = -7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei 298 K und 1 atm) wurde die zur Synthese von 2 mol Ammoniak benötigte Energie bei Raumtemperatur und Normaldruck auf etwa 180 kcal mol<sup>-1</sup> vorausgesagt. Dieser hohe Energiebetrag wird im Wesentlichen von den beteiligten Reduktionsäquivalenten gedeckt, d. h. vom Decamethylchromocen. Die benötigte Energie menge scheint auf den ersten Blick extrem hoch, allerdings weisen Studt und Tuczek darauf hin, dass die Situation im biologischen System sehr ähnlich ist und der größte Teil der dort aufgewendeten Energie zur Synthese von 16 ATP-Mo-

lekülen benötigt wird. Die ATP-Moleküle werden verwendet, um das Reduktionspotential des Eisen-Proteins herabzusetzen.<sup>[4]</sup>

Das durch DFT-Rechnungen bestimmte Energieprofil des Schrock-Zyklus zeigt zwei Schritte der Ammoniakbildung auf, bei denen ein stark negatives Redoxpotential entscheidend ist: 1) die erste Protonierung von koordiniertem N<sub>2</sub>; 2) die abschließende Reduktion des NH<sub>3</sub>-Komplexes. Den Rechnungen zufolge ist die erste Protonierung der schwierigste Schritt des gesamten Zyklus; er ist für ungebundenes N<sub>2</sub> stark endergonisch,<sup>[10]</sup> sodass N<sub>2</sub> durch Bindung an den Mo-Komplex „aktiviert“ werden muss. Der vergleichsweise endergonische Charakter dieses Schritts im Schrock-Zyklus weist auf eine „moderate“ Aktivierung hin, die durch den verwendeten Liganden bedingt wird<sup>[11]</sup> und die in Einklang mit schwingungsspektroskopischen Daten ist.<sup>[12]</sup> Der zweite aufwändige Schritt ist die abschließende Reduktion, die die ursprüngliche Oxidationsstufe des Metallzentrums wiederherstellt. Nur durch diese Reduktion wird das Metall ausreichend elektronenreich, um N<sub>2</sub> binden und den Katalysezyklus schließen zu können. Alle anderen Elementarschritte des Zyklus (Reduktionen und Protonierungen)<sup>[13]</sup> sind exergonisch, wobei der am stärksten exergonische Schritt die Spaltung der N-N-Bindung ist, die gemäß der Voraussage nach dem Elektronentransfer auf den [Mo(NNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]-Komplex spontan erfolgt.

Die Berechnungen am Modellsystem bestätigen eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit und Kapazität moderner DFT-Methoden. Da nur ein Metallzentrum beteiligt ist, bleibt die Größe des Modellsystems überschaubar, weshalb die Nullpunktschwingungsenergien und die thermischen Korrekturen für die Reaktionsenergien explizit berechnet werden können. Das Solvens kann mithilfe gängiger Methoden als dielektrisches Kontinuum modelliert werden, sodass Energievorhersagen nahe dem Limit möglich sind, das mit gegenwärtigen DFT-Methoden bei vertretbarem Rechenaufwand erreicht werden kann.

Denselben Grad an Genauigkeit für das aktive Zentrum der Nitrogenase zu erreichen, ist derzeit noch sehr schwierig. Derartige Rechnungen würden eine

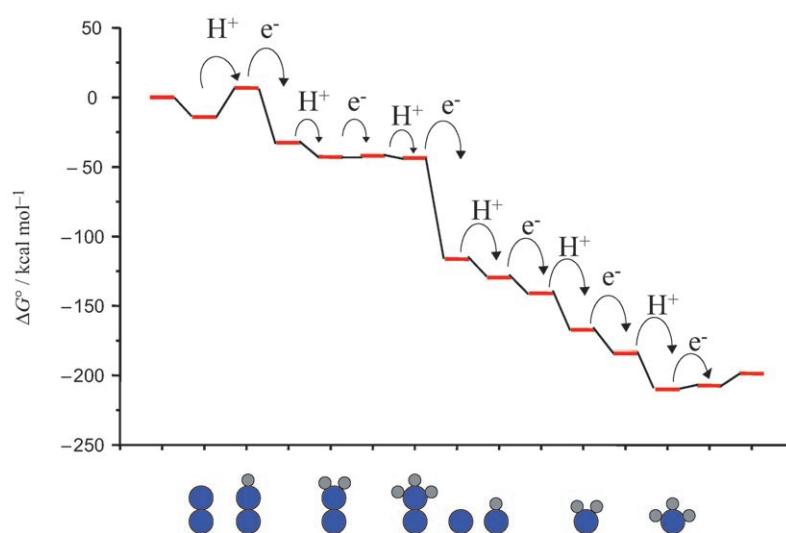


Abbildung 2. Von Studt und Tuczek mit DFT berechnetes Energieprofil des Yandulov-Schrock-Zyklus.

explizite Modellierung des umgebenden Proteins und der solvensgefüllten Proteintasche erfordern, was mit modernen kombinierten QM/MM-Methoden im Grunde machbar ist. Noch entscheidender aber ist, dass die sehr komplizierten Spinkopplungen zwischen den offenschaligen Metallzentren, die den FeMoco bilden, berücksichtigt werden müssen, denn diese Kopplungen bedingen eine sehr hohe Zustandsdichte nahe am Grundzustand. Eine exakte Behandlung dieses Problems ist mit DFT-Methoden nicht möglich, da diese keine Spineigenfunktionen für magnetisch wechselwirkende Systeme liefern können. Weiterhin sind Systeme der Größe und Komplexität des FeMoco weit davon entfernt, mit korrelierten Ab-initio-Methoden berechenbar zu sein, die im Prinzip korrektere Lösungen liefern könnten. Dass das Thema der Spinkopplungen bei der Diskussion der Reaktivität nicht ignoriert werden kann, wurde z. B. durch neuere Untersuchungen zum Reaktionszyklus von Cytochrome-P450-Enzymen deutlich.<sup>[14]</sup> Die detailliertesten Berechnungen bezüglich dieser Problematik sind von Noddleman und Mitarbeitern publiziert worden. Diese Studien behandeln außerdem die größten und daher realistischsten Modelle für den Cofaktor.<sup>[15]</sup>

Es ist interessant, die für den Yandulov-Schrock-Zyklus erhaltenen Resultate mit neueren theoretischen Ergebnissen von Nørskov und Mitarbeitern zu vergleichen. Letztere führten DFT-Rechnungen zur katalytischen Ammoniaksynthese sowohl an Oberflächen von Haber-Bosch-Katalysatoren als auch an Nitrogenase durch.<sup>[16-18]</sup> Bei der Untersuchung des FeMoco<sup>[17]</sup> betrachteten Hinnemann und Nørskov zunächst einen möglichen Einschub und Austritt des kürzlich entdeckten Zentralatoms X dieses Clusters<sup>[19]</sup> – diese Entdeckung hatte beträchtliche Aktivitäten unter Theoretikern ausgelöst.<sup>[15,17,20]</sup> Es scheint Konsens darüber zu herrschen, dass X wahrscheinlich ein Stickstoffatom ist (d. h. ein verbrückender  $\mu_6$ -Nitridoligand).<sup>[26]</sup> Die Autoren schließen auf Basis der umfangreichen Rechnungen, dass ein thermisch zugänglicher Reaktionspfad für den Stickstoffeinschub unter Katalysebedingungen unwahrscheinlich ist. Demzufolge ist der zentrale Ligand X ein

integraler Teil des FeMoco und zu jeder Zeit der Katalysereaktion anwesend, was mit spektroskopischen Ergebnissen in Einklang ist.<sup>[21]</sup> Im nächsten Schritt wurde die Bindung von  $N_2$  an die zentralen Eisenatome des FeMoco untersucht, die trigonal-pyramidal von drei äquatorialen Sulfid- und vom X-Liganden in apikaler Position umgeben sind. Die Autoren postulieren, dass eine terminale End-on-Koordination von Di-stickstoff an eines der Eisenzentren bevorzugt ist (Abbildung 1b). Allerdings erwies sich die  $N_2$ -Koordination als endotherm (+38 bis +65 kJ mol<sup>-1</sup>, abhängig von der Zahl  $n$  an Protonen und Elektronen, die bereits im Cluster anwesend sind;  $n=1$  in Abbildung 3).<sup>[22]</sup> Abschließend wurde eine Sequenz aus kombinierten Protonierungen und Reduktionen postuliert, um den Katalyzyklus zu schließen.

Interessanterweise stellten die Autoren in Analogie zu den Ergebnissen zum Schrock-Zyklus fest, dass die erste Hydrierung von Stickstoff der energieaufwändigste Schritt im gesamten Zyklus ist (+66 bis +119 kJ mol<sup>-1</sup>, abhängig von  $n$ ).<sup>[23]</sup> Alle nachfolgenden Hydrierungen führen den Rechnungen zufolge zu energieärmeren Intermediaten mit Ausnahme des abschließenden Schrittes des Zyklus, der endothermen Desorption von  $NH_3$ .

Die theoretischen Ergebnisse zu diesen beiden sehr verschiedenen Katalysatoren, die die gleiche Reaktion vermitteln, weisen überraschend starke Parallelen auf, und die Form des Energieprofils der Nitrogenase-Reaktion ähnelt der des Yandulov-Schrock-Zyklus. Eine genauere Betrachtung der Details ergibt allerdings wichtige Unterschiede. Besonders fällt auf, dass die ersten drei Protonierungen im Schrock-System ausschließlich am  $N_\beta$ -Atom stattfinden, sodass ein koordinierter Hydrazidumligand ( $NNH_3^-$ ) entsteht, der durch Spaltung der N-N-Bindung zum ersten  $NH_3$ -Molekül und zu koordiniertem Nitrid ( $N_\alpha^{3-}$ ) reagiert. Schrittweise Protonierung des Nitridokomplexes liefert dann das zweite  $NH_3$ -Molekül. Im FeMoco-System dagegen werden die beiden N-Atome des  $N_2$ -Moleküls alternierend hydriert, sodass eine Sequenz aus  $NNH$ -,  $N(H)NH$ -,  $N(H)NH_2$ - und  $NH_2-NH_2$ -Intermediaten entsteht. Erst nach der fünften Hydrierung, bei der der koordinierte Hydraziniumligand ( $NH_2-NH_3^+$ ) entsteht, wird die N-N-Bindung gespalten, und es entstehen  $NH_3$  sowie koordiniertes Amid ( $NH_2$ ). Bei der abschließenden Hydrierung wird der Amidoligand zum zweiten  $NH_3$ -Molekül umgesetzt und abgespalten.

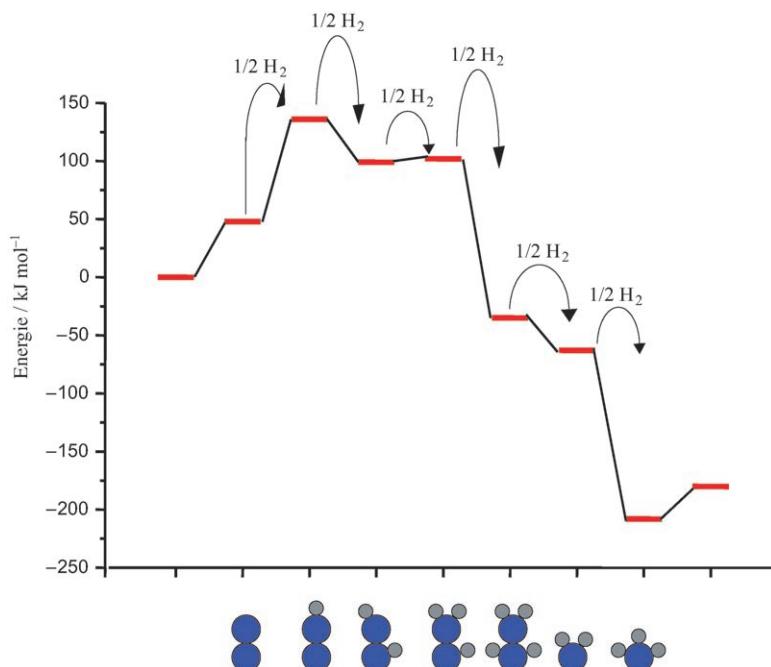


Abbildung 3. Von Hinnemann und Nørskov mit DFT berechnetes Energieprofil der Nitrogenase-Reaktion.

Die Reaktivitätsunterschiede zwischen dem FeMoco- und dem Yandulov-Schrock-System kommen dadurch zu stande, dass die Bindung von Nitrid am Cluster ungünstig ist, weshalb ein Reaktionspfad resultiert, der koordinierte Nitridospezies vermeidet. Tatsächlich ist es nach neuen, an Modellsystemen erhaltenen Ergebnissen unwahrscheinlich, in Nitrogenase eine hochvalente Eisen-nitrido-Spezies zu stabilisieren, da eine Photonenenergie von nahezu 3 eV (ca. 70 kcal mol<sup>-1</sup>) benötigt wird, um eine derartige Spezies zu generieren.<sup>[24]</sup> Die Vermeidung einer hochvalenten Nitridospezies im biologischen System ist besonders bemerkenswert, da die Bildung von Metall-N<sub>a</sub>-Doppel- oder Metall-N<sub>a</sub>-Dreifachbindungen eine wichtige Triebkraft bei der Protonierung und Reduktion von end-on koordiniertem Distickstoff in einkernigen Übergangsmetallkomplexen ist.<sup>[25]</sup>

Die hier vorgestellten Ergebnisse aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen an Modellsystemen sowie am aktiven Zentrum der Nitrogenase geben Aufschluss darüber, wie die N≡N-Bindung, immerhin die stärkste bekannte Bindung eines homonuclearen zweikernigen Moleküls, unter Umgebungsbedingungen gespalten werden kann. Ein Schlüssel hierzu ist die Anwendung quantenchemischer Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und instabilen Intermediaten, die experimentell schwer zu charakterisieren sind. Es gibt gute Gründe anzunehmen, dass kombinierte Untersuchungen wie die beschriebenen in der unmittelbaren Zukunft noch weitere Verbreitung finden werden. Mit Blick auf das Problem der katalytischen N<sub>2</sub>-Reduktion zu Ammoniak stehen jetzt plausible Szenarien für die Reaktivität des FeMoco der Nitrogenase zur Verfügung, und auch die Reaktion mit synthetischen Komplexen wurde erstmals realisiert. Es darf erwartet werden, dass diese Untersuchungen die Grundlage für neue experimentelle und theoretische Studien zur Nitrogenase bilden, die zu einem gründlicheren Verständnis des Reaktionsmechanismus auf atomarem oder gar subatomarem Niveau führen werden.

- [1] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004.
- [2] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76; c) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796; d) V. Ritoleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150; e) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103.
- [3] *Prokaryotic Nitrogen Fixation* (Hrsg.: E. W. Triplett), Horizon Scientific, Wymondham, **2000**.
- [4] a) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983; b) J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965.
- [5] Es sei darauf hingewiesen, dass Nitrogenase als Beiproduct dieser Reaktion ein Molekül H<sub>2</sub> pro zwei Moleküle NH<sub>3</sub> bildet.
- [6] a) *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum, Oxford, **2002**; b) *Ammonia, Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: R. Nielsen), Springer, Heidelberg, **1995**.
- [7] L. Stryer, *Biochemistry*, 4. ed., Freeman, New York, **1995**.
- [8] a) L. C. Seefeldt, I. G. Dance, D. R. Dean, *Biochemistry* **2004**, *43*, 1401; b) C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601.
- [9] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639.
- [10] Die Protonierung von N<sub>2</sub> durch Lutidium ist gemäß Rechnungen mit analogen Methoden und Basissätzen wie in Lit. [9] etwa um 89 kcal mol<sup>-1</sup> endotherm.
- [11] F. Tuczek, N. Lehnert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2636.
- [12] a) K. H. Horn, N. Bores, N. Lehnert, K. Mersmann, K. C. Näther, G. Peters, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3016; b) K. Mersmann, K. H. Horn, N. Bores, N. Lehnert, F. Studt, F. Paulat, G. Peters, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031.
- [13] Ein bedeutender Punkt der Rechnungen von Studt und Tuczek besteht darin, dass explizit die Elektronen- und Protonendonoren berücksichtigt wurden, um realistische Energievorhersagen treffen zu können.
- [14] S. Shaik, S. D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279.
- [15] a) T. Lovell, J. Li, D. A. Case, L. Noddeman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4546; b) T. Lovell, T. Liu, D. A. Case, L. Noddeman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8377.
- [16] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, Ch. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2005**, *307*, 555.
- [17] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3920.
- [18] Andere Rechnungen zum FeMoco, zur Bindung von N<sub>2</sub> an FeMoco und zur Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> am FeMoco liegen vor; siehe Lit. [10] und T. H. Rod, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12751 sowie J. Kästner, P. E. Blöchl, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4568.
- [19] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- [20] a) I. Dance, *Chem. Commun.* **2003**, 324; b) J. Schimpl, H. M. Petrill, P. E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15772; c) J. Kästner, P. E. Blöchl, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4568; d) U. Huniar, R. Ahlrichs, D. Coucoubanis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2588.
- [21] H. I. Lee, P. M. Benton, M. Laryukhin, R. Y. Igarashi, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5974.
- [22] Dass in den Rechnungen von Nørskov und Mitarbeitern die gleiche Zahl von Protonen (*m*) und Elektronen (*n*) im Ruhezustand (resting state) des Clusters auftritt, ist eine Folge der technischen Randbedingung, dass der Cluster insgesamt neutral sein soll (d.h. *q* = *m* - *n* = 0). Auf Basis anderer theoretischer Studien<sup>[15b, 20b]</sup> gilt für den wahrscheinlichen Ruhezustand *n* = 3 und *m* = 0, wenn der Zentralligand X ein Nitridostickstoffzentrum ist.
- [23] Die Experimentalliteratur weist darauf hin, dass zwei bis vier zusätzliche Elektronen und wahrscheinlich zwei bis vier Protonen auf den Cluster übertragen oder an diesen gebunden werden, bevor das N<sub>2</sub>-Molekül bindet (B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983; K. Fisher, W. Newton, D. Lowe, *Biochemistry* **2001**, *40*, 3333); siehe auch Lit. [20b].
- [24] N. Aliaga-Alcalde, S. DeBeer-George, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2908.
- [25] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.
- [26] Anmerkung bei der Korrektur (14.11.2005): Neueste spektroskopische Ergebnisse haben Hinweise darauf ergeben, dass es sich bei dem Zentralatom X des FeMoco möglicherweise doch nicht um ein Stickstoffatom handelt (T.-C. Yang, N. K. Maeser, M. Laryukhin, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12804–12805).