

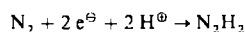
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

**Nitrogenase-Modellverbindungen:
[μ-N₂H₂{Fe(„N_HS₄“)}₂], der Prototyp
für die Koordination von Diazen
an Eisen-Schwefel-Zentren und seine Stabilisierung
durch starke N-H···S-Wasserstoffbrücken****

Von Dieter Sellmann*, Wolfgang Soglowek, Falk Knoch und Matthias Moll

Die biologische N₂-Fixierung ist einer der grundlegenden Syntheseprozesse der Natur. Er wird durch Nitrogenasen katalysiert, und die Aufklärung von Struktur und Funktion dieser Enzyme gehört zu den wichtigsten Fragen von Chemie und Biochemie. Das dominierende Metall in allen Nitrogenasen ist Eisen in einer Koordinationssphäre von Schwefel; die meisten Nitrogenasen enthalten zusätzlich Molybdän und einige Vanadium^[1]. In jüngster Zeit wurde aber auch ein Nitrogenase-Typ charakterisiert, der ausschließlich Eisen aufweist^[2]. Dieser Befund läßt die über viele Jahre dominierende Vermutung zweifelhaft werden, in den Mo/Fe- und V/Fe-Nitrogenasen müßten die Heterometallzentren Mo bzw. V als N₂-Bindungszentrum fungieren^[1]; er zeigt vielmehr, daß dies in allen Nitrogenasen ebensogut die Eisenzentren sein könnten. Eisen-Komplexe mit biologisch vorkommenden Donoren wie Thiolat-, Thioether- oder Amin-Liganden haben daher als Modellverbindungen für Nitrogenasen besondere Bedeutung, vor allem dann, wenn sie über Bindungsstellen für N₂ und seine Reduktionsprodukte verfügen.

Gleich wichtig wie die Koordination von molekularem Stickstoff ist dabei die von Diazen, HN=NH. Diazen ist als Produkt des ersten 2 e[⊖]-Reduktionsschrittes



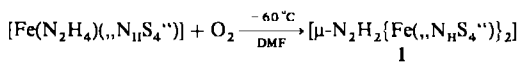
bei der N₂-Reduktion anzusehen^[3], in freiem Zustand jedoch extrem instabil ($\Delta H_f^{298} = 212 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[4]). Daher stellt sich die Frage, wie Diazen in der Natur an den Metallzentren der Nitrogenase stabilisiert werden kann, um unüberwindlich hohe Energiebarrieren bei der N₂-Reduktion zu vermeiden.

Eine Antwort darauf liefert der Diazenkomplex 1, der aus einem Hydrazinkomplex hergestellt wurde^[5].

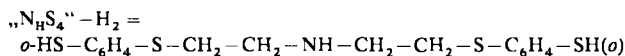
[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. W. Soglowek, Dr. F. Knoch, Dr. M. Moll
Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 48. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 47. Mitteilung: D. Sellmann, I. Barth, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck. - „N_HS₄“ - H₂ = 2,2'-Bis(2-mercapto-phenylthio)diethylamin.

1 ist als Modellverbindung für die enzymatische N₂-Fixierung in mehrfacher Hinsicht ein Prototyp: 1) 1 ist das erste Beispiel für die Koordination von Diazen an Eisen. 2) Das Eisenzentrum wird durch den „N_HS₄^{2⊖}“-Liganden ausschließlich von biologisch vorkommenden Donoratomen



+ andere Produkte



koordiniert. 3) Das Diazenmolekül wird außer durch die Bindung an Eisen und die hohe sterische Abschirmung zusätzlich durch starke, trizentrische (gegabelte) N-H···S-Wasserstoffbrücken stabilisiert. Somit werden durch 1 erstmals funktionelle (Bindung und Stabilisierung von N₂H₂) und strukturelle (Eisenzentren und Donoratome) Bedingungen für solche Modellkomplexe erfüllt.

Die Röntgenstrukturanalyse^[6] ergab, daß 1 ein Inversionszentrum im Mittelpunkt der N=N-Bindung enthält (Abb. 1). Der trans-N₂H₂-Ligand verbrückt zwei Eisen-

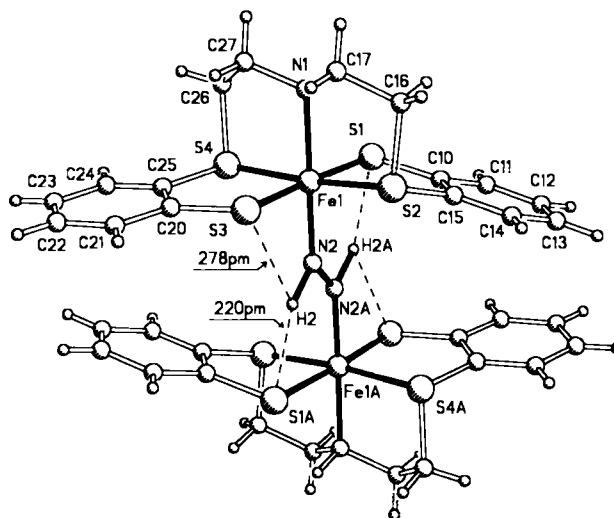


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: N2-H2 116.2(54); N2-N2A 130.0(7), Fe1-N2 186.7(4), S1A-H2 220.1, S3-H2 278.0, Fe1-N1 203.7(4), Fe1-S1 231.8(2), Fe1-S2 223.4(1), Fe1-S3 228.8(2), Fe1-S4 225.1(1); Fe1-N2-N2A 132.2(5), N2A-N2-H2 103.1, Fe1-N2-H2 124.7, N1-Fe1-N2 179.5(2), S1-Fe1-N2 91.5(1), S2-Fe1-N2 93.1(1), S3-Fe1-N2 87.7(1), S4-Fe1-N2 93.4(1).

atome, die zusätzlich von jeweils vier Schwefel- und einem Amin-Stickstoff-Donor pseudo-oktaedrisch koordiniert sind.

Die Lage der N₂H₂-Protonen wurde durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt; N₂H₂-, Fe- sowie S(Thiolat)-Atome bilden eine Ebene ($\pm 3 \text{ pm}$). Der N-N-Abstand von 130.0(7) pm und die trigonal-planar koordinierten N-Atome kennzeichnen die N₂H₂-Einheit als Diazen-Ligand. Der Fe-N(Diazen)-Abstand (186.7(4) pm) ist deutlich kürzer als der Fe-N(Amin)-Abstand (203.7(4) pm). Diese Befunde und zusätzlich die tiefblaue Farbe von 1 ($\lambda_{\text{max}} = 573.6 \text{ nm}$) weisen auf eine 4z-6e[⊖]-π-Bindung im Fe=N=N=Fe-Gerüst hin^[7].

Die sterische Abschirmung des N₂H₂-Liganden durch die beiden [Fe(„N_HS₄“)]-Fragmente geht besonders deutlich aus dem Kalottenmodell von 1 hervor (Abb. 2). Wie von zwei Muschelschalen wird die N₂H₂-Einheit schützend umhüllt

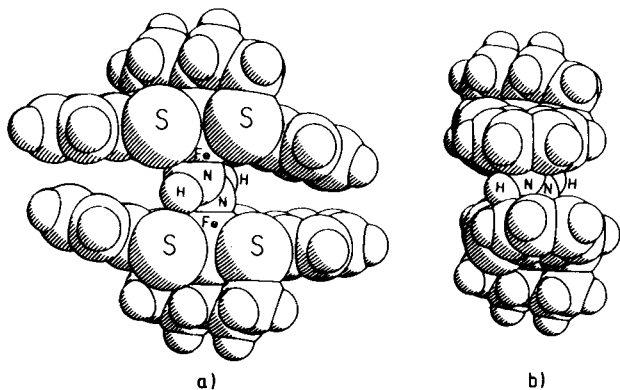


Abb. 2. Kalottenmodell von 1; a) Vorderansicht, b) Seitenansicht.

(Abb. 2a), dadurch aber nicht völlig unangreifbar, wie die Seitenansicht (Abb. 2b) zeigt. In der Tat reagiert **1** rasch mit Basen^[8].

Die Stabilisierung des Diazen-Liganden durch N-H...S-Wasserstoffbrücken folgt aus den Abständen (Abb. 1). X-H...S-Brücken (X = O, N, S) sind im allgemeinen schwach ($\Delta H_f^{298}(\text{HSH}\cdots\text{SH}_2) = 7.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[9], können aber in besonderen Fällen, z. B. (Amid)NH...S(Cysteinat)-Brücken bei Ferredoxinen, wesentlich höhere Bindungsenergien von bis zu 80 kJ mol^{-1} aufweisen^[10].

Die N-H...S-Brücken in **1** müssen aufgrund der kurzen Abstände erhebliche Stärke besitzen. 220 pm sind unseres Wissens der kürzeste bisher beobachtete H...S-Abstand überhaupt; 278 pm für den längeren Teil der trizentrischen H-Bindung sind immer noch deutlich weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien von H und S ($285\text{--}305 \text{ pm}$)^[11]. Die wichtige Rolle der H-Brücken folgt fernerhin aus der Stereochemie von **1**. Von den theoretisch möglichen Stereoisomeren des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{N}_2\text{H}_4)]$ -Fragments^[12] wird in **1** ausschließlich jenes Isomer gefunden, das die maximale Zahl von N-H...S(Thiolat)-Brücken erlaubt. Für die H-Brücken in **1** läßt sich in Anlehnung an die $\Delta H_{\text{NH}\cdots\text{S}}$ -Werte für Ferredoxine^[10] somit eine Gesamtenergie von mindestens 70 kJ mol^{-1} abschätzen, wodurch $\Delta H_f(\text{N}_2\text{H}_2)$ alleine durch H-Brücken um ca. 30% verringert wird.

In Nitrogenasen sollten also Komplexierung und Stabilisierung durch $4z\text{-}\pi$ -Bindung, sterische Abschirmung und H-Brücken die Bildung der Diazenstufe gemäß Abbildung 3

in isolierten N_2 -Komplexen auch noch nie beobachtet worden sind.

Wenn in Nitrogenasezentren also Bauprinzipien wie in **1** verwirklicht sind, sollte die Umwandlung von N_2 in N_2H_2 als der schwierigste Reduktionsschritt erleichtert und eventuell sogar exoenergetisch werden.

Eingegangen am 2. Mai 1989 [Z 3317]

- [1] F. J. Bergersen, J. R. Postgate (Hrsg.): *A Century of Nitrogen Fixation Research*, The Royal Society, London 1987.
- [2] J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* 170 (1988) 27.
- [3] Vgl. dazu: D. Sellmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 639, zit. Lit.
- [4] S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3162.
- [5] Arbeitsvorschrift: Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutzgas mit wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. 480 mg (1.09 mmol) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{N}_2\text{H}_4)]^{[12]}$ in 20 mL DMF werden bei -60°C mit einer Spritze portionsweise mit 70 mL Luft versetzt, wobei die Farbe von braun-gelb nach tiefblau umschlägt. Nach 1 h wird mit 20 mL CH_3OH überschichtet. Innerhalb von 7 d fallen bei -25°C neben gelben Mikrokristallen von $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]$ schwarze Kristalle von **1** aus. Nach Waschen mit 25 mL DMF und 10 mL CH_3OH bleibt **1** analysenrein zurück. Ausbeute: 80 mg (17%).
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Diffraktometer Nicolet R3m/V, $T = 200 \text{ K}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$, Graphitmonochromator, ω -Scan, $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$, direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 4166 Reflexe, davon 3490 unabhängige und 2787 mit $F > 4\sigma(F)$. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, N_2H_2 -Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und isotrop verfeinert. 212 verfeinerte Parameter, $R = 5.5\%$, $R_w = 4.1\%$. P_21/c , $a = 1198.9(3)$, $b = 1332.2(3)$, $c = 1187.9(3) \text{ pm}$, $\beta = 108.99(2)$, $V = 1794(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53837, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Vgl. dazu: D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 97 (1985) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 981, zit. Lit.
- [8] Die Produkte konnten bislang noch nicht charakterisiert werden. Diese Reaktion von **1** ist jedoch im Hinblick auf die basenkatalysierte Disproportionierung von N_2H_2 -Komplexen wichtig. Vgl. dazu: D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *J. Organomet. Chem.* 90 (1975) 309.
- [9] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond*, North Holland, Amsterdam 1976; R. C. Kerns, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6587.
- [10] R. P. Sheridan, L. C. Allen, C. W. Carter, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 5052.
- [11] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [12] D. Sellmann, H. Kunstmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4183.

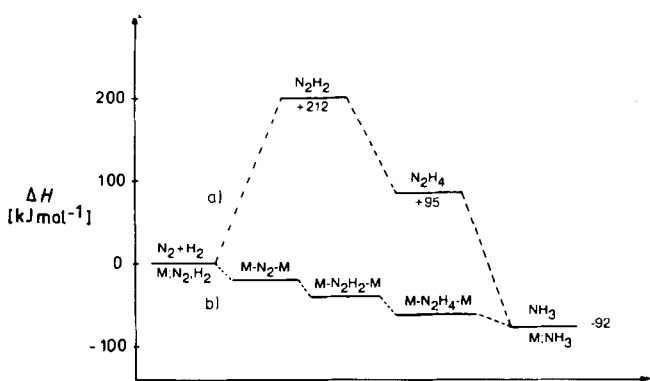


Abb. 3. Energetische Verhältnisse bei Reaktionen zwischen N_2 und H_2 ; a) ohne Metallbeteiligung, b) Vorschlag für den Ablauf über metallstabilisierte Zwischenstufen.

begünstigen. Dem Stabilisierungseffekt durch H-Brücken kommt dabei besondere Bedeutung zu, weil solche H-Brücken für einen Vorläufer- N_2 -Komplex nicht zu erwarten und

$\text{P}_{14}\text{iPr}_4$ – das erste hexacyclische Organophosphan**

Von Marianne Baudler*, Harald Jachow, Bernhard Lieser, Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Seitdem eine Vielzahl polycyclischer Phosphorwasserstoffe P_nH_m ($m < n$) massenspektrometrisch nachgewiesen worden ist^[1], gilt das Interesse der Strukturaufklärung dieser Verbindungen. Besser als die Phosphorwasserstoffe selbst sind deren Organoderivate P_nR_m zur Untersuchung geeignet, da sie leichter löslich und kristallisierbar sowie einfacher herzustellen sind. In diesem Zusammenhang wurden zahlreiche bi- und tricyclische sowie einige tetra- und pentacyclische

[*] Prof. Dr. M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 199. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 198. Mitteilung: M. Baudler, C. Wiaterrek, K. Kazmierczak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.