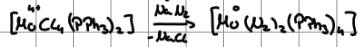


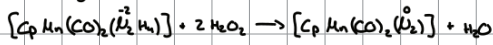
# M-N2-Komplexe

## Synthese:

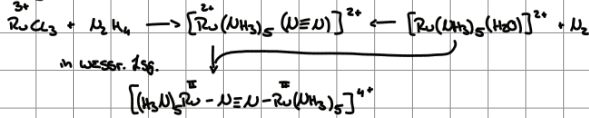
- Red. von  $M^{n+}$  in  $N_2$ -Gegenwart direkt



- Ox. von Hydrazin zu  $N_2H_4$



- erste Synthese von  $N_2$ -Komplexen 1965



- in Natur - Enzym Nitrogenase

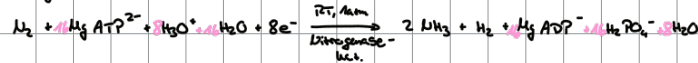
↳ Weg zur  $NH_3$  ( $NH_4^+$ ) Synthese

↳  $N_2$ -Fixierung ( $N_2$ -Anbindung und Spaltung)

↳ Organismen wie Bakterien, Algen

↳ unter milden Bed. (RT, Normaldruck)

↳ Energie liefert ATP



Nitrogenase:  $FeMo$ ,  $FeFe$ ,  $FeV$

Enzymkomplexe aus zwei  $M$ -Proteinkomplexen

$Fe$ -Protein  $\xrightarrow{Fe^{2+}}$   $MoFe$ -Protein

( $Fe_4S_4$ -Cubane)

(eigentliche Nitrogenase)

↳ Reduktase

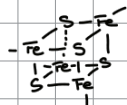
2  $P$ -Cluster  $\xrightarrow{2 FeMo-Cofaktoren}$

$N_2$ -Anbindung

Grundkörper  $Fe_4S_4$

- Heterocubane

- in vielen Redoxenzymen



- Bindung

- Red.

- Aktivierung

$FeMo$ -Cofaktor

↳  $Fe_4S_3$

-  $MoFe_3S_3$

- aktives Zentrum für  $N_2$ -Bindung  
- Red.  
- Aktivierung  
Cubane-Einheiten  
verknüpft über 3 Sulfid-Brücken

S-Proto

$Fe_4S_3$   
Heterocubane

C-Atom

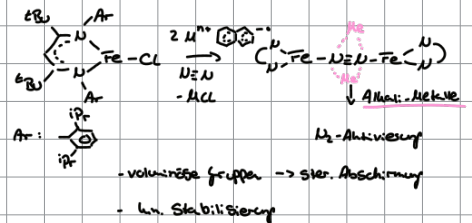
$MoFe_3S_3$   
Heterocubane

-> Inspiration für  $NH_3$ -Synthese

↳ niedrig koordin.  $Fe$ -Verb. für  $N_2$ -Anbindung

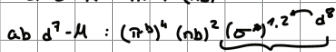
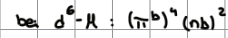
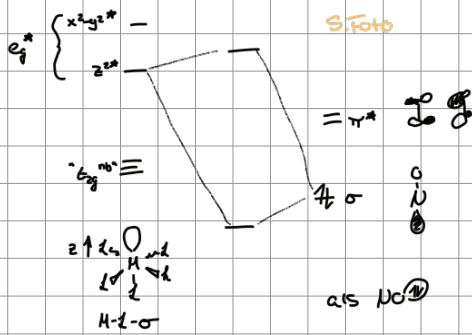
↳  $Fe$ -Red. ( $N_2=3$ )

↳ Naphthalene



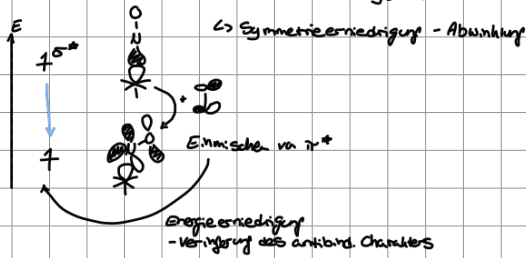
8:30 - 9:22

### MO-Schema:

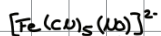


## Ausweichen des Systems

↳ Symmetrieniedrigung - Abwinklung

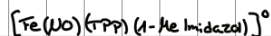


Bsp.: NO als  $\text{NO}^+$  in Formeln



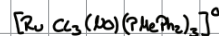
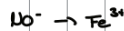
$\text{Fe}^{2+} d^6 \Rightarrow \text{h.h. Fe-NO}$

(wenn  $\text{NO}^-$  dann  $\text{Fe}^{4+}$  - relativ ungewöhnlich)



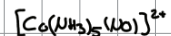
$d^7 \Rightarrow$  gew. rhete Fe-N<sub>5</sub>

- ↳ relativ ungewöhnlich



$d^6 \Rightarrow$  1. n. Ru-NO

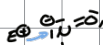
(wenn  $\text{NO}^-$ , dann  $\text{Ru}^{+4}$ )



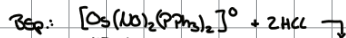
$\text{Co}^{+1} d^8 \Rightarrow$  gewinkelte  $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$

(wenn  $\text{NO}^-$ , dann  $\text{Co}^{+3}$ )

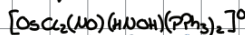
Reaktivität von NO an M:



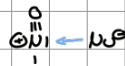
elektrophiler Angriff erleichtert


$$\text{Mo}^+ + \text{Os}^{2-} d^{10} \quad UZ=4$$

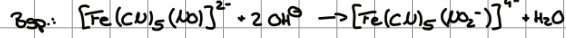
↳ leicht gewinkelt



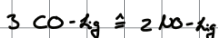
$Os^{+1} d^7 \Rightarrow$  gewinnheftig



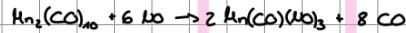
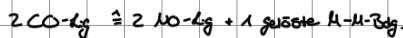
nucleophiler Angriff erleichtert



Substitution von CO mit NO



cdas



isoelektronisch + gleiche Ldg  
= isoster

## Metall-Metall-Bindungen

- S. H-Carbonyle
- S.  $\text{Cl}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{Hg}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{Hg}}}-\text{Cl}$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$  } nur H-H- Einfachbindungen
- Mehrfachbindungen

