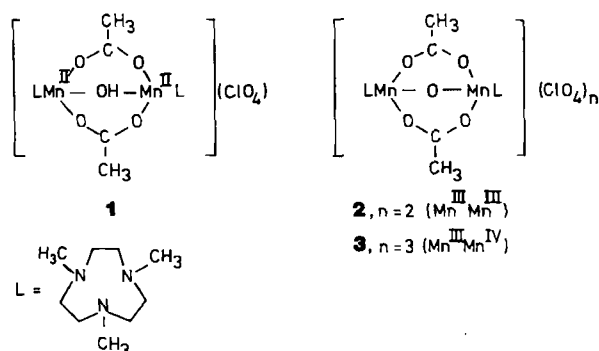


- [5] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 451; zit. Lit.
- [6] S. Hünig, H. Quast, W. Brenninger, E. Frankenfeld, *Org. Synth. Coll. Vol. V* (1973) 1018; H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [7] R. F. Borch, A. I. Hassid, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1673.
- [8] Vgl. H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 323, 639; S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 984.
- [9] Kristallstrukturdaten von 4: orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam*; $a = 875.5(4)$, $b = 1109.8(5)$, $c = 2311.2(7)$ pm; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.242 \text{ g cm}^{-3}$; 1456 gemessene, 1040 als beobachtet eingestufte Reflexe mit $I \geq 1.96\sigma(I)$; $R = 0.039$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51986, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Wir danken Priv.-Doz. Dr. D. Schweitzer für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Zweikernige Mangan(II,III,IV)-Modellkomplexe für das aktive Zentrum des Metalloproteins Photosystem II: Darstellung, Magnetismus und Kristallstruktur von $[\text{LMn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{L} = \text{N,N',N''}$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)

Von Karl Wieghardt*, Ursula Bossek, Jacques Bonvoisin, P. Beauvillain, Jean-Jacques Girerd, Bernhard Nuber, Johannes Weiss und Jürgen Heinze

Obwohl lange bekannt ist, daß Mangan als essentielles Spurenelement in grünen Pflanzen und Algen im aktiven Zentrum des membrangebundenen Metalloproteins Photosystem II an der lichtgetriebenen Oxidation von Wasser zu Sauerstoff beteiligt ist, ist über die Struktur des aktiven Zentrums relativ wenig bekannt^[1]. Aus EXAFS- und ESR-Untersuchungen wurde geschlossen, daß zwei (oder vier)^[2a] Manganatome pro Metalloproteinmolekül vorhanden sind^[2], daß ein $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstand von etwa 2.7 Å vorliegt und daß nur leichte Donoratome (N, O) die erste Koordinationssphäre bilden. Die Oxidationsstufe dieser Manganzentren variiert beim Durchlaufen der fünf Kok-Zustände ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_4$) zwischen +II und +IV^[3]. Die Chemie zweikerniger Mangankomplexe mit Mangan(II,III,IV) und O,N-Donorliganden wird seit einiger Zeit intensiv studiert,



[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum-Querenburg
Dr. J.-J. Girerd, J. Bonvoisin, P. Beauvillain
Laboratoire de Spectrochimie des Elements de Transition
Université de Paris-Sud
Batiment 420, F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)
Prof. Dr. J. Weiss, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Priv.-Doz. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

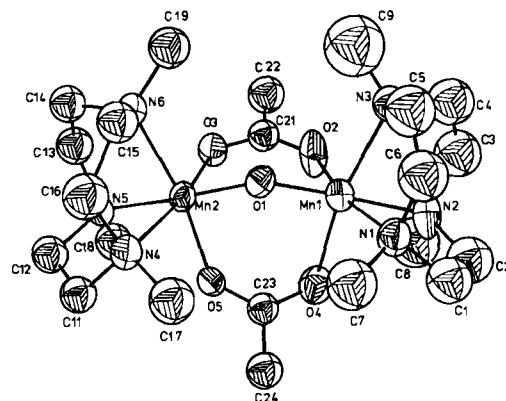


Abb. 1. Struktur des Komplexkations von 3 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1-O1 1.826(6), Mn1-O2 1.948(6), Mn1-O4 1.999(6), Mn1-N1 2.089(8), Mn1-N2 2.133(8), Mn1-N3 2.141(8), Mn2-O1 1.814(6), Mn2-O3 2.000(5), Mn2-O5 1.951(7), Mn2-N4 2.131(6), Mn2-N5 2.117(8), Mn2-N6 2.099(9), $\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}$ 3.230(3); Mn2-O1-Mn1 125.1(3) [9].

um strukturelle, magnetische und spektroskopische Eigenschaften von Modellkomplexen mit denen des aktiven Zentrums des Metalloproteins zu vergleichen^[4]. Wir berichten hier über die Darstellung von 1^[5], einem neuen zweikernigen Mn^{II} -Komplex, sowie über dessen Oxidationsprodukte, den Mn_2^{III} -Komplex 2^[6], den gemischtvalenten $\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex 3 und einen Mn_2^{IV} -Komplex.

Im Kation von 1 sind zwei Mn^{II} -Zentren durch eine μ -Hydroxo- und zwei symmetrische μ -Acetato-Brücken miteinander verknüpft. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 3620 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ -Valenzschwingung). Aus Messungen der molaren Suszeptibilität zwischen 98 und 293 K wurde eine Spinaustauschkopplungskonstante J von -9 cm^{-1} für die beiden high-spin- Mn^{II} -Zentren ermittelt ($H = 2JS_1 \cdot S_2$ mit $S_1 = S_2 = 5/2$; $g = 2.0$; TUP = 0). Diese schwache antiferromagnetische Kopplung ähnelt der für den isostrukturellen Eisen(II)-Komplex ($J = -14 \text{ cm}^{-1}$)^[7]. Das Cyclovoltammogramm von 1 in Acetonitril (0.1 M Tetrabutylammonium(TBA)-hexafluorophosphat) zeigt einen reversiblen Einelektronenübergang bei 0.61 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE). Es entsteht der gemischtvalente $\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex, der bisher nicht isoliert werden konnte.

Der bereits von uns beschriebene $\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex 2^[6] konnte elektrochemisch durch eine reversible Einelektronenoxidation in den gemischtvalenten $\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex 3 überführt werden ($E_{1/2} = 0.585 \text{ V}$ ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$, Acetonitril)). Es ist uns nun gelungen, diese Oxidation chemisch durchzuführen und den Komplex 3 kristallin zu isolieren^[8].

Abbildung 1 zeigt die Struktur des gemischtvalenten Kations von 3^[9]. Das Komplexkation enthält keine kristallographischen Symmetrieelemente. Die sich entsprechenden Mn-O- und Mn-N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen an beiden Manganzentren gleich – anders als bei $[(\text{bpy})_4\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, in dem ein $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{d}^4\text{-high-spin})$ - und ein $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{d}^3)$ -Ion signifikant unterschiedliche Mn-O- und Mn-N-Abstände haben, in dem also lokalisierte Valenzen vorliegen^[10]. Wegen starker Fehlordnung der Perchlorat-Ionen ist die Genauigkeit der Kristallstrukturanalyse von 3 allerdings nicht ausreichend, um eine Delokalisierung der Valenzen der Manganzentren zweifelsfrei zu belegen.

Abbildung 2 zeigt die Elektronenspektren von 2 und 3 in Acetonitril. Interessanterweise tritt bei 3 noch eine breite, in Abbildung 2 nicht erkennbare Intervallenzbande bei $\lambda = 1400 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Messungen der magnetischen Suszeptibilität an kristallinem 3 zwischen 5

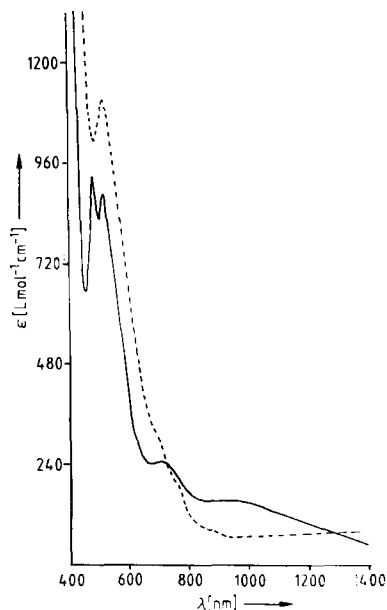


Abb. 2. Elektronenspektrum von 2 (—) und 3 (---) in Acetonitril. Für 3 wird eine weitere, breite Bande bei ca. 1400 nm ($\epsilon = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet.

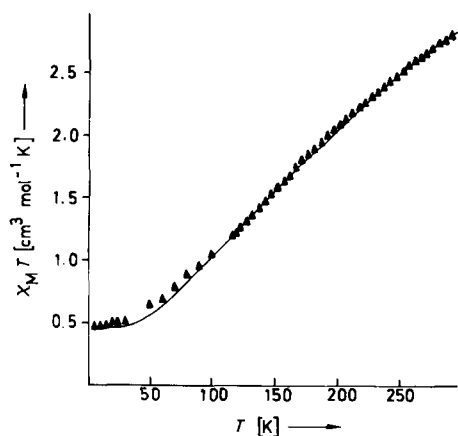


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von 3 (SQUID-Messung) (▲: experimentelle Daten, —: berechnete Werte).

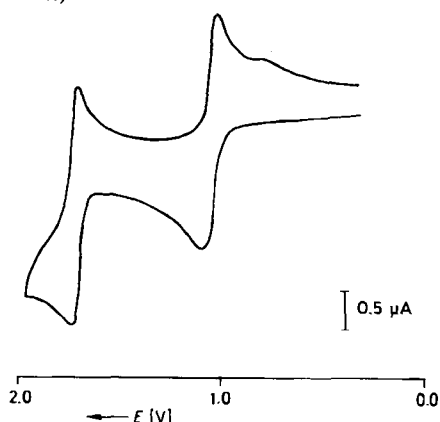
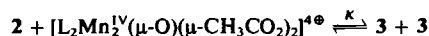


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von 2 (Konzentration ca. $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) in flüssigem SO_2 (-40°C , 0.1 M TBA-PF_6 , $v = 50 \text{ mV/s}$) gegen Ag/AgCl . Arbeitselektrode: Pt.

und 300 K zeigen einen Grundzustand $S = 1/2$ (Abb. 3). Die Daten konnten mit einem isotropen Heisenberg-Modell, $H' = -JS_1 \cdot S_2$ ($S_1 = 4/2$; $S_2 = 3/2$) und $g = 2.2$ (TUP = 0) angepaßt werden. Die Spinaustauschkopplungskonstante J beträgt -80 cm^{-1} ; die $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{d}^4\text{-high-spin})$ und Mn^{IV} -Zentren in 3 sind also intramolekular antiferro-

magnetisch gekoppelt. In 2 sind die Mn^{III} -Zentren dagegen ferromagnetisch gekoppelt ($J = +18 \text{ cm}^{-1}$)^[6].

Elektrochemisch gelingt schließlich auch die Oxidation von 3 zum Mn^{IV} -Komplex. Abbildung 4 zeigt das Cyclovoltammogramm von 2 in flüssigem SO_2 (0.1 M TBA-PF_6) bei -40°C . Zwei reversible Einelektronenübergänge bei 1.25 und 1.92 V (NHE) werden beobachtet. Der erste Übergang entspricht der Reaktion $2 \rightleftharpoons 3$ und der zweite der Oxidation von 3 zu $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{4+}$. Dieser Komplex ist selbst in flüssigem SO_2 nur begrenzt stabil. Aus den beiden Redoxpotentialen läßt sich eine Komproportionierungskonstante K von $7 \cdot 10^8$ berechnen.



Es ist also möglich, im $\mu\text{-Oxo-}/(\mu\text{-Hydroxo})\text{-bis}(\mu\text{-carboxylato})\text{dimangan-System}$ die Oxidationsstufe der Manganzentren durch reversible Einelektronenübertragungen zwischen +II und +IV zu variieren, ohne daß dabei die Verknüpfung der zweikernigen Komplexe zerstört wird. Das Strukturelement $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ kommt sehr wahrscheinlich in dem kürzlich charakterisierten manganhaltigen Metalloprotein einer aus *Lactobacillus plantarum* isolierten Pseudokatalase vor; das Elektronenspektrum dieses Metalloproteins ist dem von 3 außerordentlich ähnlich^[11].

Eingegangen am 23. Juni,
veränderte Fassung am 3. September 1986 [Z 1827]

- [1] a) B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* 11 (1970) 457; b) T. Wydrzynski, K. Sauer, *Biochim. Biophys. Acta* 589 (1980) 56; c) T. Livormess, T. D. Smith, *Struct. Bonding (Berlin)* 48 (1982) 2; d) R. Radmer, G. Chemiae in J. Barber (Hrsg.): *Primary Processes of Photosynthesis*, Elsevier/North-Holland Biochemical Press, Amsterdam 1977, Kapitel 8.
- [2] a) J. A. Kirby, A. S. Robertson, J. P. Smith, A. C. Thompson, S. R. Cooper, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5529; b) J. A. Kirby, D. B. Goodin, T. Wydrzynski, A. S. Robertson, M. P. Klein, *ibid.* 103 (1981) 5537; c) D. B. Goodin, V. K. Yachandra, R. D. Britt, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochim. Biophys. Acta* 767 (1984) 209; d) G. C. Dismukes, K. Ferris, P. Watnick, *Photobiophys. Photobiophys.* 3 (1982) 243; e) T. Kambara, Govindjee, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 6119.
- [3] a) A. N. Webber, L. Spencer, D. T. Sawyer, R. L. Heath, *FEBS Lett.* 189 (1985) 258; b) G. C. Dismukes, Y. Siderer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 274.
- [4] a) G. D. Lawrence, D. T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.* 27 (1978) 173; b) W. M. Coleman, L. T. Taylor, *ibid.* 32 (1980) 1.
- [5] *Arbeitsvorschrift*: 1: Zu einer Lösung von 1 g N,N',N'' -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan in 30 mL wasserfreiem Methanol wurden unter Argon 0.5 g $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach 1 h Rühren bei 20°C wurden 0.25 g Natriumacetat zugegeben. Dann wurde die Lösung durch Einleiten von Argon auf 20 mL eingengt. Bei 0°C fallen innerhalb von 2–3 d durchsichtige, schwachblaue, luftempfindliche Kristalle von 1 aus (Ausbeute: ca. 0.7 g).
- [6] K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 347.
- [7] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 778.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: 3: Zu einer Lösung von 1 g $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6] in 50 mL 1 M HNO_3 wurden bei 25°C 2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 5 g NaClO_4 gegeben. Es fielen kleine, grünscharze Kristalle von 3 aus, die aus Acetonitril umkristallisiert wurden (Ausbeute: ca. 0.8 g). 3 wurde auch aus einer Lösung von $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1 M HClO_4 in Gegenwart von Luftsauerstoff nach Zugabe von NaClO_4 erhalten. – 1 und 3 ergaben passende Elementaranalysen (C, H, N, Mn, ClO₄).
- [9] Monoklin, $C2/c$, $a = 34.875(10)$, $b = 10.616(4)$, $c = 21.416(8)$ Å, $\beta = 113.98(3)^\circ$, $Z = 4$, 5454 beobachtete, unabhängige Reflexe, $R = 0.090$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) P. M. Plaksin, R. C. Stouffer, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2121; b) S. R. Cooper, G. C. Dismukes, M. P. Klein, M. Calvin, *ibid.* 100 (1978) 7248.
- [11] W. F. Beyer, Jr., I. Fridovich, *Biochemistry* 24 (1985) 6460.