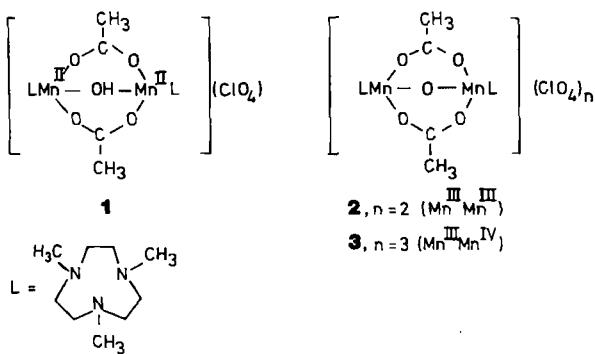


- [5] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 451; zit. Lit.  
[6] S. Hünig, H. Quast, W. Brenninger, E. Frankenfeld, *Org. Synth. Coll. Vol. V* (1973) 1018; H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.  
[7] R. F. Borch, A. 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;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 2.242$  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 $[\text{LMn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}][\text{ClO}_4]_3$ ( $\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon}$ )

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<sup>[1]</sup>. Aus EXAFS- und ESR-Untersuchungen wurde geschlossen, daß zwei (oder vier)<sup>[2d]</sup> Manganatome pro Metalloproteinmolekül vorhanden sind<sup>[2]</sup>, daß ein Mn···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 Kokzustände ( $S_0 \rightarrow S_4$ ) zwischen +II und +IV<sup>[3]</sup>. 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  
Bâtiment 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

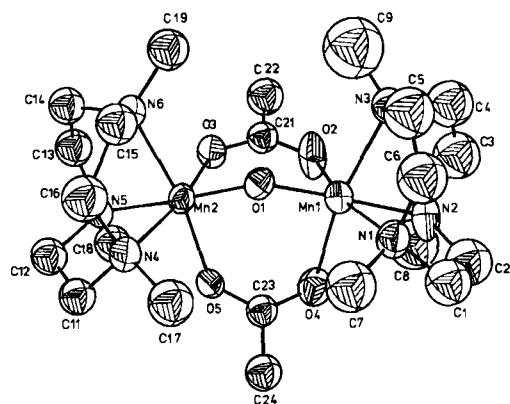


Abb. 1. Struktur des Komplexkations von 3 im Kristall. Wichtige Bindungs-längen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mn1-O1 1.826(6), Mn1-O2 1.948(6), Mn1-O4 1.999(6), Mn1-N1 2.089(8), Mn1-N2 2.133(8), Mn1-N3 2.141(8), Mn2-O1 1.814(6), Mn2-O3 2.000(5), Mn2-O5 1.951(7), Mn2-N4 2.131(6), Mn2-N5 2.117(8), Mn2-N6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

um strukturelle, magnetische und spektroskopische Eigen-schaften von Modellkomplexen mit denen des aktiven Zentrums des Metalloproteins zu vergleichen<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Darstellung von 1<sup>[5]</sup>, einem neuen zweikernigen Mn<sup>II</sup>-Komplex, sowie über dessen Oxida-tionsprodukte, den Mn<sup>III</sup>-Komplex 2<sup>[6]</sup>, den gemischtvalen-talen Mn<sup>III</sup>,Mn<sup>IV</sup>-Komplex 3 und einen Mn<sup>IV</sup>-Komplex.

Im Kation von 1 sind zwei Mn<sup>II</sup>-Zentren durch eine  $\mu$ -Hydroxo- und zwei symmetrische  $\mu$ -Acetato-Brücken mit einander verknüpft. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 3620 cm $^{-1}$  ( $\tilde{\nu}(\text{OH})$ -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<sup>II</sup>-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 ( $J = -14$  cm $^{-1}$ )<sup>[7]</sup>. 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 ge-mischtvalente Mn<sup>II</sup>,Mn<sup>III</sup>-Komplex, der bisher nicht iso-liert werden konnte.

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

Abbildung 1 zeigt die Struktur des gemischtvalenten Kations von 3<sup>[9]</sup>. Das Komplexkation enthält keine kri-stallographischen Symmetrieelemente. Die sich entspre-chenden 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 Mn<sup>III</sup>(d<sup>4</sup>-high-spin)- und ein Mn<sup>IV</sup>(d<sup>3</sup>)-Ion signifikant un-terschiedliche Mn-O- und Mn-N-Abstände haben, in dem also lokalisierte Valenzen vorliegen<sup>[10]</sup>. 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 Intervalenzbande bei  $\lambda = 1400$  nm ( $\epsilon \approx 100$  L mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) auf. Messungen der magnetischen Suszeptibilität an kristallinem 3 zwischen 5

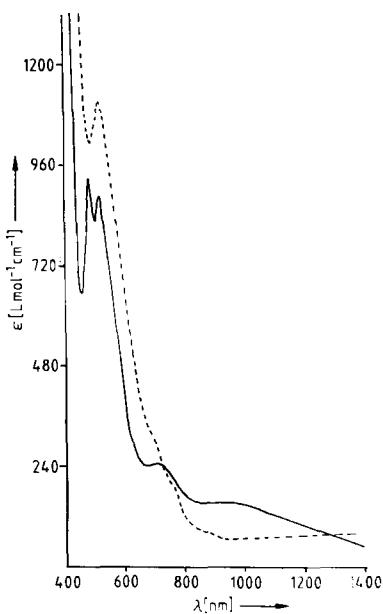


Abb. 2. Elektronenspektrum von 2 (—) und 3 (---) in Acetonitril. Für 3 wird eine weitere, breite Bande bei ca. 1400 nm ( $\epsilon = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet.

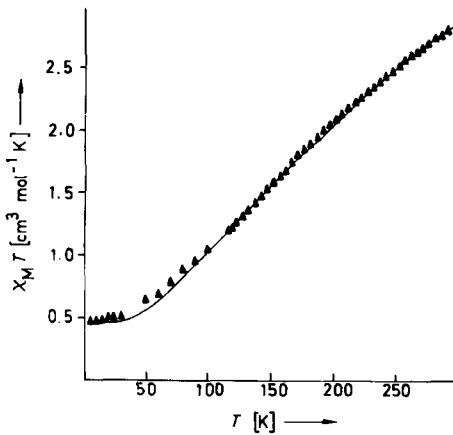


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von 3 (SQUID-Messung) (▲: experimentelle Daten, —: berechnete Werte).

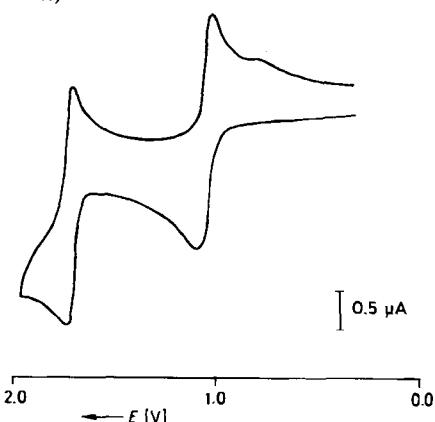
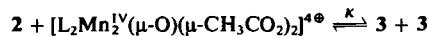


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von 2 (Konzentration ca.  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) in flüssigem  $\text{SO}_2$  ( $-40^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ M TBA-PF}_6$ ,  $v = 50 \text{ mV/s}$ ) gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Arbeitselektrode: Pt.

und  $300 \text{ K}$  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  $g = 2.2$  ( $T_{UP} = 0$ ) angepaßt werden. Die Spinaustauschkopplungs-konstante  $J$  beträgt  $-80 \text{ cm}^{-1}$ ; die  $\text{Mn}^{III}$ (d<sup>4</sup>-high-spin) und  $\text{Mn}^{IV}$ -Zentren in 3 sind also intramolekular antiferro-

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

Elektrochemisch gelingt schließlich auch die Oxidation von 3 zum  $\text{Mn}^{IV}$ -Komplex. Abbildung 4 zeigt das Cyclovoltammogramm von 2 in flüssigem  $\text{SO}_2$  ( $0.1 \text{ M TBA-PF}_6$ ) bei  $-40^\circ\text{C}$ . Zwei reversible Einelektronenübergänge bei  $1.25$  und  $1.92 \text{ V}$  (NHE) werden beobachtet. Der erste Übergang entspricht der Reaktion  $2 \rightleftharpoons 3$  und der zweite der Oxidation von 3 zu  $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{IV}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{4+}$ . Dieser Komplex ist selbst in flüssigem  $\text{SO}_2$  nur begrenzt stabil. Aus den beiden Redoxpotentialen läßt sich eine Komproportionierungskonstante  $K$  von  $7 \cdot 10^8$  berechnen.



Es ist also möglich, im  $\mu\text{-Oxo-}/(\mu\text{-Hydroxo)-bis}(\mu\text{-carboxylato})$ 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  $[\text{Mn}^{III}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{III}]^{2+}$  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<sup>[11]</sup>.

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. Wydrynski, K. Sauer, *Biochim. Biophys. Acta* 589 (1980) 56; c) T. Livorness, 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. Wydrynski, 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, *Photobiol. 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-triazacyclonan* 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  $20^\circ\text{C}$  wurden 0.25 g Natriumacetat zugegeben. Dann wurde die Lösung durch Einleiten von Argon auf 20 mL eingeeignet. Bei  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{HNO}_3$  wurden bei  $25^\circ\text{C}$  2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und 5 g  $\text{NaClO}_4$  gegeben. Es fielen kleine, grünschwarze 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  $\text{HClO}_4$  in Gegenwart von Luftsauerstoff nach Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  erhalten. – 1 und 3 ergaben passende Elementaranalysen (C, H, N, Mn,  $\text{ClO}_4$ ).
- [9] Monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 34.875(10)$ ,  $b = 10.616(8) \text{ Å}$ ,  $\beta = 113.98(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 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. Stoufer, 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.