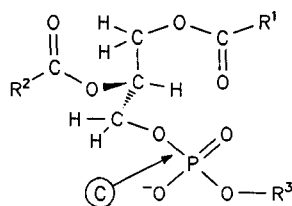


Modell für den Übergangszustand während des katalytischen Prozesses der PLC angesehen werden.

Die unsymmetrische Koordination (koordiniertes polarisiertes H_2O an $\text{Zn}2$, Koordinationslücke an $\text{Zn}1$) bietet – unabhängig von der zu erwartenden einseitig-terminalen oder beide Zn verbrückenden Bindung des Phospholipidsubstrats (Schema 1) – günstige Voraussetzungen für eine katalytische Säure-Base-Reaktion nach einem konzertierten Zink-Hydroxid- und/oder Zink-Phosphoryl-Mechanismus^[3].



Schema 1. Phospholipidsubstrat. Die mit dem Pfeil markierte P-O-Bindung des Substrats wird durch das Enzym PLC gespalten. Sie wird in der Biochemie als Bindung C bezeichnet (symbolisiert durch ©).

Das IR-Spektrum von **1** zeigt neben den Schwingungen des bbap^- -Liganden und des Perchlorat-Ions auch die Schwingungen der Carboxylatgruppe der Benzoateinheit. Für deren symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung ergeben sich Werte von 1440 bzw. 1590 cm^{-1} . Die Differenz von 150 cm^{-1} bestätigt die zweizählige verbrückende Koordination der Carboxylatgruppe.

Ziel der weiteren Arbeiten ist die Entwicklung funktioneller Modelle zur Phospholipidspaltung auf Basis von Komplex **1**. Wie erste Versuche zur katalytischen Phosphorsäureesterspaltung mit unterschiedlichen Substraten zeigen, sind die Aussichten hierfür gut. Die systematische Verbesserung der Spezifität von **1** durch gezielte Ligandenvariation ist möglich und stellt einen ersten Zugang zur Modellierung eines katalytisch funktionsfähigen biomimetischen Zweimetallzentrums dar, in ähnlicher Weise, wie es kürzlich^[7a, 11] in ersten erfolgreichen Ansätzen für einkernige Metallzentren in der Carboanhydrase beschrieben wurde.

Arbeitsvorschrift

0.54 g $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.4 mmol) werden in 10 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung von 0.5 g (0.7 mmol) Hbbap in 15 mL Ethanol gegeben. Nach Zugabe von 0.1 g (0.7 mmol) Natriumbenzoat in 10 mL Methanol bilden sich farblose Kristalle von **1**.

Eingegangen am 1. August 1992 [Z 5496]

CAS-Registry-Nummern:
1, 144565-39-9; PLC, 9001-86-9.

- [1] B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, 59, 498. Wird ein Metallzentrum eines Metalloproteins in eine ungewöhnlich verzerrte Koordination durch seine relativ starre Umgebung gezwungen, so bezeichnet man dies als entatischen Zustand. Diese Verzerrung kann zu einer außergewöhnlichen Reaktivität des Enzyms führen.
- [2] C. Kirchner, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3569.
- [3] A. Galdes, B. L. Vallee in *Zinc and its Role in Biology and Nutrition* (Hrsg.: H. Sigel), Dekker, New York, **1983**, S. 1 ff.
- [4] a) N. E. Dixon, A. M. Sargeson in *Zinc Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1983**, S. 253; b) J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon, Oxford, **1991**.
- [5] C. Little, *Biochem. J.* **1977**, 167, 399.
- [6] E. Hough, L. K. Hansen, B. Birknes, K. Jynge, S. Hansen, A. Hordvik, C. Little, E. Dodson, Z. Derewenda, *Nature* **1989**, 338, 357.
- [7] a) R. Alsasser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 898; b) P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wiegardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1451; c) P. L. Orioli, M. Di Vaira, L. Sacconi, *ibid.* **1966**, 5, 400; d) E. Dubler, G. Hänggi, H. Schmalte, *ibid.* **1990**, 29, 2518; e) L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang, A. Zalkin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 363; f) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *ibid.* **1986**, 42, 919; g) C. Lorenzini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2155; h) C.-T. Chen, W.-K. Chang, S.-C. Sheu, G.-H. Lee, T.-I. Ho, Y.-C. Lin, Y. Wang, *ibid.* **1991**, 1569; i) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *ibid.* **1986**, 1283; j) M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1494.

- [8] a) M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 36; b) N. A. Bailey, D. E. Fenton, R. Moody, P. J. Scrimshire, E. Beloritzky, P. H. Fries, J.-M. Latour, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2817; c) H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 99, L53; d) H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 749.
- [9] Kristallstrukturdaten von **1**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 12.409(5)$, $b = 15.399(8)$, $c = 31.622(12)$ Å, $\beta = 95.91(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 6010.4$ Å³, Meßtemperatur 160 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, 9994 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 6036 mit $I > 1.96 \sigma(I)$), $R = 0.0826$, $R_w = 0.0745$, Strukturlösung mit Direkten Methoden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 620, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] S. Uhlenbrock, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [11] a) R. Alsasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4098; b) A. Looney, G. Parkin, R. Alsasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 92.

Mößbauer-Spektroskopie und Elektronenstrukturberechnungen an Nitridoferraten(III): $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ **

Von Nils Jansen, Hartmut Spiering, Philipp Gütlich*, Dagmar Stahl, Rüdiger Kniep, Volker Eyert, Jürgen Kübler und Peter C. Schmidt*

Professor Horst Elias zum 60. Geburtstag gewidmet

In Nitridoferraten ist eine Vielzahl von bei anderen Eisenverbindungen unbekannten Strukturelementen verwirklicht, die meist durch niedrige Koordinationszahlen der Eisenatome gekennzeichnet sind. Wir haben nun die Nitridoferrate(III) $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ mit ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie untersucht, um genauere Einblicke in die Natur der Fe^{III} -N-Bindungen zu erhalten. Die quantitative Analyse der Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen in den Mößbauer-Spektren wurde mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen durchgeführt.

Nitridoferrate sind erst seit neuerer Zeit bekannt. In ihren Kristallen liegen komplexe Anionen vor, die formale Isosterie zu Hauptgruppenelementsystemen aufweisen^[1]. Die Kristallstruktur von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ ^[2] ist als Fluorit-Überstruktur zu beschreiben mit den Stickstoffatomen in einer nur wenig verzerrten, kubisch dichten Packung und den Fe^{III} -Ionen in entlang [001] benachbarten Tetraederlücken, so daß $\frac{1}{2}[\text{FeN}_3]_{4/2}$ -Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern ent-

- [*] Prof. Dr. P. Gütlich, Dipl.-Chem. N. Jansen, Dr. H. Spiering
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Staudingerweg 9, W-6500 Mainz
Prof. Dr. P. C. Schmidt, Dr. V. Eyert^[+]
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, W-6100 Darmstadt
Dipl.-Ing. D. Stahl, Prof. Dr. R. Kniep
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
Prof. Dr. J. Kübler
Institut für Festkörperphysik der Technischen Hochschule Darmstadt
[+] derzeitige Adresse:
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

stehen (formale Isosterie zu SiS_2 , siehe Abb. 1 links). Die Bindungslängen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ (195.7(2) pm) sind mit Einfachbindungen vereinbar. Besonders kurze $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ -Bindungen (173.0(12) pm) liegen in den CO_3^{2-} -analogen, trigonal-planaren Anionen $[\text{FeN}_3]^{6-}$ vor ($\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]^{[3]}$, siehe Abb. 1 rechts), so daß für sie eine Fe-N -Bindungsordnung größer eins zu diskutieren ist. In Einklang damit zeigen die IR-Spek-

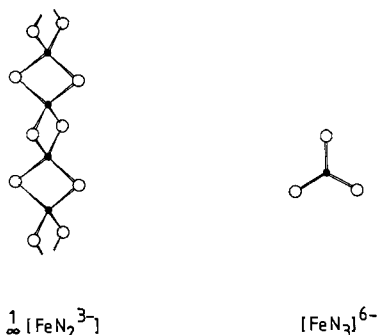


Abb. 1. Während Fe in $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ in $[\text{FeN}_{4/2}]^{3-}$ -Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern vorliegt, sind in $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ CO_3^{2-} -analoge, trigonal-planare Anionen $[\text{FeN}_3]^{6-}$ zu finden.

tren von $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ die $\nu_3(E')$ -Schwingungsmoden für eine Baugruppe mit D_{3h} -Symmetrie bei der hohen Frequenz von 618 cm^{-1} [4]. Im Kristall von $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ liegen alle Atome auf Ebenen (001) in den Höhen $z=1/4$ und $z=3/4$; die Bariumatome sind verzerrt trigonal-planar von den Stickstoffatomen der $[\text{FeN}_3]^{6-}$ -Gruppen umgeben. Durch Stapelung der Schichten entlang [001] in der Abfolge ..ABAB.. werden die Koordinationssphären um die Stickstoffatome zu verzerrten Oktaedern und um die Bariumatome zu trigonalen Bipyramiden vervollständigt.

Die Elektronenstrukturen wurden aus Bandstrukturrechnungen im Rahmen der lokalen Spindichtefunktional-Näherung[5] gewonnen, wobei die Bloch-Zustände mit der ab-initio-ASW-Methode (Augmented Spherical Wave)[6] bestimmt wurden. Für $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ ergaben die Bandstrukturrechnungen einen Ladungstransfer von Li/Ba zu den komplexen Nitridoferrat-Ionen und starke kovalente $d_{\text{Fe}}\text{-p}_{\text{N}}$ -Bindungen. In Abbildung 2 ist ein vereinfachtes Niveauschema des d-Anteils der Wellenfunktionen am Eisen in $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ gezeigt. Der Energiebereich der unteren E' -

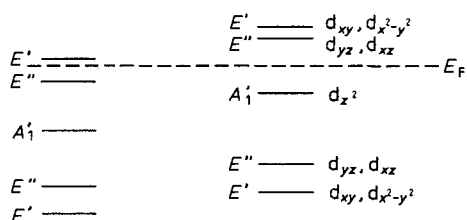


Abb. 2. Vereinfachtes Niveauschema für α - und β -Spin im antiferromagnetischen Zustand aufgrund der partiellen d-Orbitalzustandsdichte von Fe in $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$. Die Lage der Niveaus entspricht der Mitte der jeweiligen Zustandsdichtemaxima. E_F = Fermi-Energie.

und E'' -Niveaus sowie der dazugehörigen, nur teilweise besetzten antibindenden Niveaus ist der Energiebereich für die kovalente Bindung zu N. Die A-Niveaus entsprechen nichtbindenden Fe-Zuständen.

Für die Mößbauer-Messungen wurden die Verbindungen nach bekannten Vorschriften[2,3] hergestellt und röntgenographisch sowie chemisch-analytisch auf Phasenreinheit überprüft. Die Mößbauer-Spektren[7] von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ enthalten bei hohen Temperaturen durch Quadrupolwechselwirkung entstandene Dubletts. Die Isomerieverschiebung $\delta_{\alpha\text{-Fe}}$ (d.h. bezogen auf α -Eisen) liegt für $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ mit $\delta_{\alpha\text{-Fe}}(263\text{ K}) = 0.06(2)\text{ mm s}^{-1}$ in einem für Eisen(III)-low-spin-Verbindungen üblichen Bereich. Dagegen ist im Falle von $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ $\delta_{\alpha\text{-Fe}}(263\text{ K})$ mit $-0.55(2)\text{ mm s}^{-1}$ auch für Fe^{III} -low-spin-Zustände außergewöhnlich negativ. Diese stark negative Isomerieverschiebung läßt sich auf die Überlagerung einer $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -Rückbindung zwischen den Nitridoliganden und dem Zentralatom (Erhöhung der s-Elektronendichte am Fe-Kern durch verminderte Abschirmung seitens der d-Elektronendichte, siehe auch Tabelle 1) und einer dominierenden σ -Donor-Wirkung der elektronenreichen Nitridoliganden zurückführen. Im wesentlichen wird dabei das 4s-Orbital aufgefüllt, wobei die kurzen Fe-N -Bindungen (173.0(2) pm) zusammen mit der kleinen Koordinationszahl (3) starke Überlappungen zulassen und das die Ladungen aufnehmende 4s-Orbital des Zentralatoms mit einem verhältnismäßig hohen Anteil im entsprechenden Molekülorbital vertreten ist. Ein weiterer Beitrag zur Erhöhung der s-Elektronendichte am Fe-Kern könnte durch die von Yee und Hughbanks[8] über Extended-Hückel- und ab-initio-Methoden berechnete 4s 3d₂-Hybridisierung zustande kommen.

Zur quantitativen theoretischen Analyse der Isomerieverschiebung wurden die Ladungsdichten ρ an den Fe-Kernen in $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ und in einer Reihe anderer Eisenverbindungen mit dem ASW-Verfahren[6] berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 zusammengefaßt; es ergab

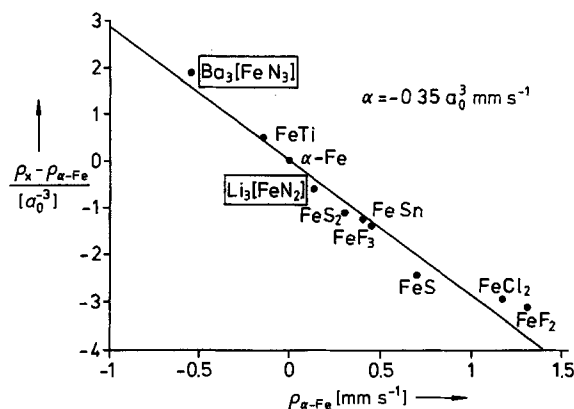


Abb. 3. Mit dem ASW-Verfahren berechnete Ladungsdichten ($\rho_{\alpha} - \rho_{\text{Fe}}$) am Fe-Kern als Funktion der gemessenen Isomerieverschiebung $\delta_{\alpha\text{-Fe}}$ aus Lit. [11–15] für eine Reihe von Verbindungen; Strukturdaten in Lit. [16]. α ist die Steigung der Ausgleichsgeraden $\delta_{\alpha\text{-Fe}} = \alpha(\rho_{\alpha} - \rho_{\text{Fe}})$ [17].

sich eine bemerkenswert gute lineare Korrelation zwischen den gemessenen Isomerieverschiebungen und den berechneten Ladungsdichten. Die Steigung der Ausgleichsgeraden, $\alpha = -0.35\text{ a.u. mm s}^{-1}$, ist mit den Ergebnissen anderer nichtrelativistischer Hartree-Fock-Rechnungen in Einklang[9].

Die Einzelbeiträge der 3s- und 4s-Ladungsdichten zur Isomerieverschiebung δ , $(\rho_{\alpha}(3s) - \rho_{\alpha\text{-Fe}}(3s))$ bzw. $(\rho_{\alpha}(4s) - \rho_{\alpha\text{-Fe}}(4s))$, sowie Daten über die Ladungsverhältnisse sind in Tabelle 1 enthalten. Für $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$, $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ und FeTi wurden die Ladungen Q der Valenzelektronen innerhalb einer Kugel um den Fe-Kern berechnet. Um den Trend in den

Tabelle 1. Die Beiträge der 3s- und 4s-Ladungsdichten zur Isomerieverschiebung δ und die Fe-Partialladungen Q_i in FeTi, $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ (in Vielfachen von $-e$). Letztere sind die s-, p- und d-Anteile an der Valenzelektronenladung innerhalb einer Kugel um den Fe-Kern mit dem Radius $r = 119$ pm.

| | $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ | FeTi | $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ |
|--|-----------------------------|------|-----------------------------|
| Q_{4s} | 0.35 | 0.38 | 0.44 |
| Q_{4p} | 0.44 | 0.33 | 0.58 |
| Q_{3d} | 6.19 | 6.19 | 5.83 |
| $Q = Q_{4s} + Q_{4p} + Q_{3d}$ | 6.98 | 6.90 | 6.85 |
| Q_{4s}/Q [%] | 5.00 | 5.50 | 6.30 |
| $\rho_s(3s) - \rho_{s-\text{Fe}}(3s) [a_0^{-3}]$ | -0.14 | 0.06 | 1.21 |
| $\rho_s(4s) - \rho_{s-\text{Fe}}(4s) [a_0^{-3}]$ | -0.16 | 0.41 | 1.02 |

Ladungswerten der drei Verbindungen zu analysieren, wurde für die Kugeln jeweils der gleiche Radius von 119 pm genommen; er entspricht dem Wigner-Seitz-Radius für $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$. Die Werte für Q in Tabelle 1 zeigen, daß die Valenzelektronenladung innerhalb der Kugel von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ mit $Q = -6.98 e$ zu $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ mit $Q = -6.85 e$ abnimmt.

Gemäß der im ASW-Verfahren verwendeten Basisfunktionen wurden die Ladungen Q nach den Drehimpulsen aufgeteilt. Für $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$, bei dem Q am kleinsten ist, ist der 4s-ähnliche Anteil an Q am größten (6.30 %, siehe Tabelle 1). Damit ist für $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ einerseits der 4s-Anteil an δ am größten und andererseits die Kernabschirmung durch die Valenzelektronen für die 3s-Schale am geringsten, was gemeinsam die ungewöhnlich stark negative Isomerieverschiebung $\delta_{s-\text{Fe}}$ von $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ unmittelbar erklärt.

Die Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q betragen $0.86(2) \text{ mm s}^{-1}$ für $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $0.65(2) \text{ mm s}^{-1}$ für $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$. Durch die Aufnahme von Mößbauer-Spektren in einem äußeren Magnetfeld konnte das Vorzeichen der V_{zz} -Komponente des Tensors des elektrischen Feldgradienten (EFG) von $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ als negativ bestimmt werden, so daß „anschaulich“ eine eher zigarrenförmige Verteilung der negativen Ladung anzunehmen ist. Eine qualitative Erklärung für das Vorzeichen des EFG liefern die Partialladungen oder „Besetzungszahlen“ der in Abbildung 2 gezeigten Niveaus, wobei die Winkelanteile zum EFG für die Niveaus A'_1 und E'' negativ und für E' positiv sind^[10]. Wir finden ein deutliches Übergewicht der (A'_1 , E'')-Partialladungen gegenüber der E' -Partialladung.

Eingegangen am 27. Juli 1992 [Z 5479]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$, 12332-29-5; $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$, 137886-01-2.

- [1] A. Gudat, S. Haag, P. Höhn, R. Kniep, W. Milius, A. Rabenau, *J. Alloys Compd.* **1991**, 177, L 17.
- [2] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 31.
- [3] P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 153.
- [4] P. Höhn, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1990**; M. Sommer, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [5] P. C. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864; W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133; W. Kohn, P. Vashishta in *Theory of the Inhomogeneous Gas* (Hrsg.: S. Lundquist, N. H. March), Plenum, New York, **1983**, S. 75; U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
- [6] A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 6094.
- [7] N. Jansen, Diplomarbeit, Universität Mainz, **1991**.
- [8] K. A. Yee, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1921.
- [9] K. J. Duff, *Phys. Rev. B* **1974**, 9, 66; W. C. Nieuwpoort, D. Post, P. T. van Duijnen, *ibid.* **1978**, 17, 91; A. Trautwein, F. E. Harris, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 30, 45.
- [10] P. Gülich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry (Inorganic Chemistry Concepts 3)*, Springer, Heidelberg, **1978**, S. 24.
- [11] K. Ono, A. Ito, E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, 17, 1747.
- [12] J. Danon, *Rev. Mod. Phys.* **1964**, 36, 459.
- [13] S. De Benedetti, G. Lang, R. Ingalls, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 6, 60.

- [14] W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, P. Kuhn, B. Zimmermann, *Z. Phys.* **1963**, 173, 321.
- [15] *Mössbauer Effect Data Index* (1969–1971) (Hrsg.: J. G. Stevens, V. E. Stevens), Hilger, London, **1971**.
- [16] M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock, G. J. Westland, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 63; J. W. Stout, S. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5279; A. Herpin, P. Meriel, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1957**, 245, 656; R. Kohlhaas, P. Dünner, N. Schmitz-Pranghe, *Z. Angew. Phys.* **1967**, 23, 245; J. M. D. Coey, H. Roux-Buisson, *Mater. Res. Bul.* **1979**, 14, 711; G. Will, J. Lauterjung, H. Schmitz, E. Hinze, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, 22, 49; R. Ray, B. C. Giessen, N. J. Grant, *Metal Trans.* **1972**, 3, 627; C. Djega-Mariadassou, E. Both, G. Trumpy, *Ann. Chim. (Paris)* **1970**, 5, 505.
- [17] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov in *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: V. I. Goldanskii, R. H. Herber), Academic Press, New York, **1968**, S. 50.

Neuer Mn-O-Clustertyp mit kettenförmiger Mn_4 -Einheit – Bezug zum Reaktionszentrum des Photosystems II

Von Christian Philouze, Geneviève Blondin, Stéphane Ménage, Nathalie Auger, Jean-Jacques Girerd*, Daniel Vigner, Monique Lance und Martine Nierlich

Das Reaktionszentrum der Sauerstoffherzeugung (OEC, oxygen evolving center) im Photosystem II der Pflanzen ist Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen^[1]. Aufgrund von ESR-spektroskopischen Untersuchungen schlugen Dismukes et al. und Brudvig et al. vor, daß dieses Reaktionszentrum einen Mn_4 -Cluster enthält^[2]. In Zusammenarbeit mit Zimmermann hat unser Arbeitskreis den S_2 -Schritt des enzymatischen Cyclus vor kurzem noch einmal ESR-spektroskopisch verfolgt, wobei sich das Vorliegen einer Mn_4 -Einheit im aktiven Zentrum dieses speziellen Schritts bestätigt hat^[3]. Auch die umfangreichen Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalysen (EXAFS) ergaben sämtlich das Vorliegen von Di- μ -oxodimangan-Einheiten mit einem Mn-Mn-Abstand von 2.7 \AA ^[4]. Die durchschnittliche Anzahl an Mn-Atomen, die im S_2 -Zustand von einem anderen Mn-Atom 2.7 \AA entfernt sind, beträgt 1.2 ± 0.5 ^[4c]. Klein et al. interpretierten^[5] ihre EXAFS-Ergebnisse des OEC mit einem Modell, das vier kettenförmig verknüpfte Mn-Ionen aufweist. Die ersten beiden sowie das dritte und vierte Mn-Ion sollten hier über eine Di- μ -oxo-Brücke von 2.7 \AA Länge, das zweite und dritte Mn-Ion über eine Oxo-di- μ -carboxylato-Brücke von 3.3 \AA verbunden sein. Die Zuordnung des 3.3 \AA langen Abstands ist sehr umstritten^[1c], da dieser auch einer Mn-Ca-Bindung entsprechen könnte.

Da der größte Teil der Informationen über den natürlich vorkommenden Cluster ESR-spektroskopisch ermittelt wurde^[1–3], besteht auch eine Verbindung zu Arbeiten, die sich mit den magnetischen Eigenschaften von Metallclustern befassen^[6].

Mehrere Arbeitskreise haben vierkernige Mangankomplexe synthetisiert, die potentielle Modelle für OEC sind^[7]. Jedoch hat keiner dieser Komplexe zwei kettenförmig verknüpfte Di- μ -oxodimangan-Einheiten wie das EXAFS-Modell von Klein et al.^[5]. Wir beschreiben hier die Synthese, die vorläufige Strukturbestimmung und die magnetische

* Dr. J.-J. Girerd, C. Philouze, Dr. G. Blondin, Dr. S. Ménage, Dr. N. Auger Laboratoire de Chimie Inorganique, URA 420 CNRS Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay Bat 420 Université Paris Sud, F-91405 Orsay (Frankreich)
D. Vigner, M. Lance, Dr. M. Nierlich SCM, URA 331 CNRS CEN Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)