

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.

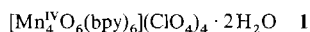
Da der größte Teil der Informationen über den natürlich vorkommenden Cluster ESR-spektroskopisch ermittelt wurde^[1–3], besteht auch eine Verbindung zu Arbeiten, die sich mit den magnetischen Eigenschaften von Metallclustern befassen^[6].

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)

Untersuchung eines neuen Mn_4 -Clustertyps mit einem $[\text{Mn}_4\text{O}_6]^{4+}$ -Clusterkern. Die vier Mn-Atome sind hier in neuartiger Weise kettenförmig angeordnet.

Die Synthese des Clusters erfolgte durch Kondensation von $[\text{Mn}(\text{bpy})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{18)}$ (0.2 g, 0.59 mmol) in 15 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (pH = 2). Während der Reaktion (unter Rühren) wird der pH-Wert durch Zugabe kleiner Mengen einer Natriumhydroxid-Lösung bei 2 gehalten. Die Reaktionslösung wird zentrifugiert und filtriert, das Filtrat anschließend unter Rühren mit Natriumperchlorat (0.146 g, 1.19 mmol) versetzt. Nach einigen Tagen bilden sich dunkelbraune Kristalle von **1** (Ausbeute 30% bezogen auf Mn), deren Elementaranalyse (C,H,O,Cl,Mn,N) die Stöchiometrie von **1** liefert.



Eine vorläufige Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchung¹⁹⁾ an **1** zeigt, daß jedes Kation von **1** aus zwei Di- μ -oxodimangan-Einheiten besteht, die wiederum über zwei Oxobrücken verknüpft sind (Abb. 1). Das Kation von **1** ist

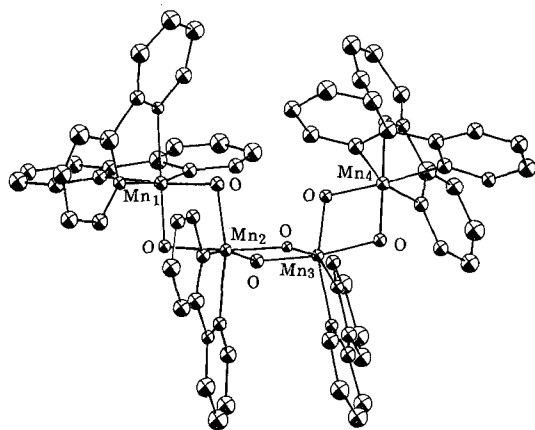


Abb. 1. Strukturmodell für das $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{bpy})_6]^{4+}$ -Ion von **1**. Daten stammen von einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse.

annähernd C_2 -symmetrisch. Die mittlere Zahl der Mn-Atome in **1**, die 2.7 Å von einem anderen Mn-Atom entfernt sind, ist 1.5, was innerhalb der Fehlergrenze des für das OEC gefundenen Werts^{14c)} liegt. Der Cluster **1** und der auf EXAFS-Untersuchungen basierende Strukturvorschlag für das OEC unterscheiden sich vor allem in bezug auf die Verknüpfung der beiden $\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2$ -Untereinheiten. Wie oben erwähnt ist jedoch die Zuordnung des Peaks im EXAFS-Spektrum, der dieser 3.3 Å langen verbindenden Einheit im natürlich vorkommenden Reaktionszentrum entspricht, unsicher. Daher könnte unser Molekül durchaus ein gutes Strukturmodell für das OEC sein. Gegenwärtig werden EXAFS-Untersuchungen an **1** durchgeführt, so daß ein direkter Vergleich mit dem EXAFS-Spektrum des natürlichen OEC möglich ist.

1 zeigt – wie auch andere Verbindungen – die Vielfältigkeit der Chemie von $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Verbindungen in Wasser. So wurden beispielsweise bei der Kondensation von $[\text{Mn}(\text{bpy})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ in wäßriger Lösung der zweikernige, gemischtvalente Cluster $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]^{3+}$ (pH = 4.5)¹¹⁰⁾ und der dreikernige Cluster $[\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (pH = 0.4) gebildet¹¹¹⁾. Die Mn_3 -Verbindung entsteht auch beim Ansäuern von $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]^{3+}$ in Wasser¹¹²⁾. Der analoge Phenanthrolinkomplex bildet in stark sauren Lösungen die zweikernige, monovalente Verbindung $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{phen})_4]^{4+}$ ¹¹³⁾. Die Chemie von $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Verbin-

dungen in wäßriger Lösung ist mit anderen Liganden ebenso vielfältig¹¹⁴⁾. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist noch nicht bekannt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß im ersten Schritt $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}$ -Verbindungen gebildet werden, und anschließend eine Disproportionierung erfolgt, die über den von Wieghardt et al. vorgeschlagenen Protonen-abhängigen Prozeß^{114b)} zu $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexen führt.

Mit Cluster **1** kann die magnetische Kopplung in einer Mn_4 -Einheit im Detail untersucht werden. Abbildung 2 zeigt die molare magnetische Suszeptibilität χ_M von **1** als Funktion der Temperatur T . Das Produkt $\chi_M T$ pro Mol **1** ist bei 293 K $1.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und fällt bis auf 0 bei 12 K ab. Dieses Ver-

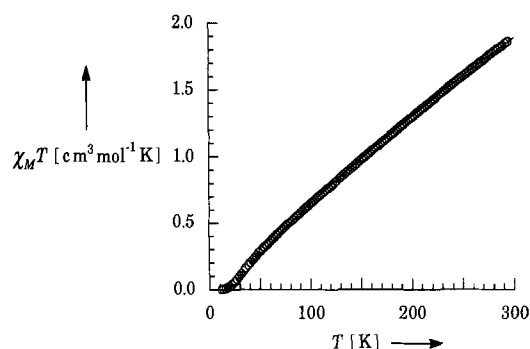


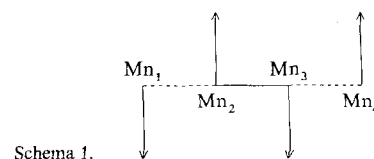
Abb. 2. Magnetische Suszeptibilität ($\chi_M T$) von **1** als Funktion der Temperatur T (o experimentelle Daten, – theoretische Anpassung).

halten ist charakteristisch für eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Elektronenspins der Mn^{IV} -Ionen, die zu einem $S=0$ -Spingrundzustand von **1** führt. Aufgrund der Strukturinformationen von **1** konnte der gemäß Gleichung (a) definierte Heisenberg-Hamilton-Operator zur Analyse der Daten angewendet werden, wobei $S_i = 3/2$ der Wert für den Spin der Mn^{IV} -Zentren in Abbildung 1 ist.

$$H_S = -J_{12}(S_1 S_2 + S_3 S_4) - J_{23}(S_2 S_3) \quad (\text{a})$$

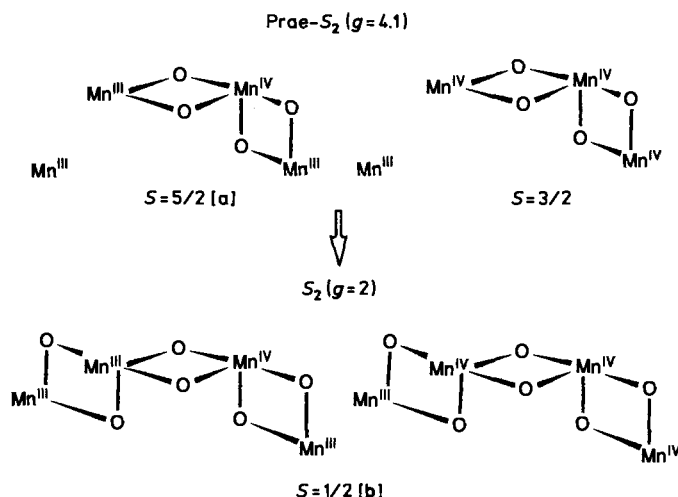
Die Topologie des Clusters ist zwar einfach, aber dennoch so beschaffen, daß es keine analytische Lösung für die Eigenwerte gibt, da kein Teilspin eine gute Quantenzahl ist. Die einzigen guten Quantenzahlen sind der Gesamtspin. Die Eigenwerte von H_S wurden durch Diagonalisierung des gesamten 4^4 -Spinproblems unter Verwendung der Matrizen, die mit sechs J -Koeffizienten aufgebaut wurden, und der irreduziblen Tensortheorie berechnet. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit der Van-Vleck-Formel berechnet, und das Anpassungsverfahren – mit J_{12} und J_{23} als freien Parametern – wurde mit dem Diagonalisierungsverfahren gekoppelt. Die beste Anpassung wurde für antiferromagnetische Kopplungen erhalten; $J_{12} = -176 \text{ cm}^{-1}$ und $J_{23} = -268 \text{ cm}^{-1}$, g wurde dabei der Wert 2.00 zugeordnet (siehe Abb. 2). Mit diesen Werten errechnet sich für den ersten angeregten Zustand ein Spintriplett bei $E(S=1) = 76 \text{ cm}^{-1}$.

Im Grundzustand ist $S=0$, da die Spins antiparallel so angeordnet werden können, daß die Wechselwirkung mit jedem unmittelbaren Nachbarn minimiert wird (Schema 1). Vergleicht man den Strukturvorschlag von Klein et al. einer



Schema 1.

kettenartigen Mn_4 -Anordnung im OEC^[5] mit der Struktur von **1**, so sollte eine solche Struktur für das OEC in Betracht gezogen werden. $(\mu-O)_2-Mn^{III}Mn^{III}$ - und $-Mn^{III}Mn^{IV}$ -Einheiten sind ebenfalls stark antiferromagnetisch^[7c, 12, 14a]; eine strukturanaloge Verbindung zu **1** hätte daher einen $S = 1/2$ -Grundzustand, wenn drei Mn^{III} - und ein Mn^{IV} -Ion oder drei Mn^{IV} - und ein Mn^{III} -Ion die Mn_4 -Kette bilden würden. Die vier Spins würden sich nicht aufheben, ganz gleich welche Position der abweichende Spin in der Kette auch hätte. Dies wäre mit dem S_2 -Zustand in Einklang (Schema 2). Die Synthese eines solchen linearen Clusters wäre von großem Nutzen.



Schema 2. Hypothetisches Modell für die Prae- S_2 - und S_2 -Zustände des OEC auf der Grundlage der für Verbindung **1** ermittelten Struktur und deren magnetischen Eigenschaften. [a] Ist das Mn^{IV} -Ion terminal angeordnet, so ergibt sich ein $S = 3/2$ -Wert. [b] Die Position des abweichenden Spins ist nicht festgelegt.

Die Hypothese^[1a], daß das Reaktionszentrum OEC Cu-banstruktur hat, ist unter anderem deshalb so interessant, da eine kleine Veränderung der Kopplungsparameter hier eine Veränderung im Spinzustand des Grundzustands hervorrufen kann. Dies könnte erklären, warum der Spin des Grundzustands im Prae- S_2 -Zustand des Enzyms $S = 3/2$ oder $5/2$ ist^[15]. In einem kettenartigen Mn_4 -Modell ist der $S = 1/2$ -Grundzustand gegenüber einer Veränderung von J weniger empfindlich. Diese Spinwerte für den Prae- S_2 -Zustand können jedoch mit der Kettentopologie in Einklang gebracht werden, wenn das aktive Zentrum in diesem Zustand aus einer linearen Mn_3 - und einer einkernigen Einheit besteht, beispielsweise $Mn^{III}-Mn^{IV}-Mn^{III}$ ($S = 5/2$ oder $3/2$, je nach der Position des abweichenden Spins) + Mn^{III} oder Mn^{IV} - $Mn^{IV}-Mn^{IV}$ ($S = 3/2$) + Mn^{III} (Schema 2). Diese Anordnungen stimmen mit den Vorschlägen in^[16] und^[14b] überein. Solche gebogenen linearen Mn_3 -Einheiten konnten auch von Klein et al. mit ihren Daten in Übereinstimmung gebracht werden^[17]. Wir versuchen momentan, solche Verbindungen zu synthetisieren, um deren ESR-spektroskopische Eigenschaften mit denen des Enzyms im Prae- S_2 -Zustand zu vergleichen^[18].

Eingegangen am 25. Mai 1992 [Z 5372]

CAS-Registry-Nummern:

1, 144468-30-4; $[Mn(bpy)Cl_3(H_2O)]$, 15632-12-9.

- [1] a) G. W. Brudvig, H. H. Thorp, R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 311–316; b) A. W. Rutherford, A. Boussac, J.-L. Zimmermann, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 491–500; c) A. W. Rutherford, J.-L. Zimmermann, A. Boussac in *The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology* (Hrsg.: J. Barber), **1992**, S. 179.

- [2] a) G. C. Dismukes, Y. Siderer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 274–278; b) J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4002–4009.
- [3] J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd, J.-L. Zimmermann, *Biophys. J.* **1992**, *61*, 1076–1086.
- [4] a) G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science* **1989**, *243*, 789–791; b) J. E. Penner-Hahn, R. M. Fronko, V. L. Pecoraro, C. F. Yocum, S. D. Betts, N. R. Bowlby, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2549–2557; c) R. D. Guiles, J.-L. Zimmermann, A. E. McDermott, V. K. Yachandra, J. C. Cole, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, K. Wieghardt, U. Bossek, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1990**, *29*, 471–485.
- [5] M. P. Klein, V. K. Yachandra, V. J. DeRose, I. Mukerji, M. J. Latimer, K. Sauer, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *43*, 363.
- [6] Magnetische Untersuchungen an synthetisierten Mn-Clustern: a) S. Ménage, S. E. Vitols, P. Bergerat, O. Kahn, J.-J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666–2671; b) D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2455–2471.
- [7] a) J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 197–257; b) S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, E. A. Schmitt, J. K. McCusker, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 305–306; c) M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5055–5057; d) M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Chem. Lett.* **1991**, 1429–1432; e) M. Suzuki, Y. Hayashi, K. Munezawa, M. Suenaga, H. Senda, A. Uehara, *ibid.* **1991**, 1929–1932; f) R. T. Sibrany, S. M. Gorun, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1156–1158; g) M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4985–4986.
- [8] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1743–1749.
- [9] Kristalldaten: triklin, $P1$, $a = 13.557(5)$, $b = 21.885(9)$, $c = 26.294(14)$ Å, $\alpha = 67.63(4)^\circ$, $\beta = 85.41(4)^\circ$, $\gamma = 73.82(4)^\circ$, $V = 6926$ Å³, $Z = 4$. Aufgrund der niedrigen Symmetrie und der Anzahl der Atome, deren Position verfeinert werden muß (312), führte der Datensatz nur zu einem R-Wert von 0.012. Wir werden einen umfangreicheren Datensatz aufnehmen.
- [10] S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6623–6630.
- [11] N. Auger, M. Nierlich, J.-J. Girerd, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *43*, 374.
- [12] J. E. Sarneski, H. H. Holden, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, G. K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7255–7260.
- [13] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 629–637.
- [14] Siehe beispielsweise a) P. A. Goodson, A. R. Oki, J. Glerup, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6248–6254; b) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398–7411.
- [15] a) J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4002–4009; b) J. L. Zimmermann, A. W. Rutherford, *Biochemistry* **1986**, *25*, 4609–4615; c) D. H. Kim, R. D. Britt, M. P. Klein, K. Sauer, *ibid.* **1992**, *31*, 541–547; d) A. Haddy, W. R. Dunham, R. H. Sands, R. Aasa, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, *1099*, 25–34.
- [16] a) V. L. Pecoraro, *Photochem. Photobiol.* **1988**, *48*, 249–264; b) O. Hansson, T. Wydrzynski, *Photosynth. Res.* **1990**, *23*, 131–162.
- [17] Siehe Literaturstelle 3 in [4c].
- [18] D. H. Kim, R. D. Britt, M. P. Klein, K. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9389–9391.

$[(\pi-Me_5C_5)_2SiH]^+$ – ein neuartiges Silyl-Kation

Von Peter Jutzi* und Ernst-August Bunte

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Trotz intensiver Untersuchungen ist immer noch umstritten, ob Triorganosilyl-Kationen R_3Si^+ in Lösung oder im Festkörper auftreten können. Dies steht in krassem Gegensatz zur eindeutig belegten Existenz von entsprechenden Alkyl-Kationen, die Kohlenstoff als kationisches Zentrum enthalten^[1]. Nach umfangreichen Studien von Lambert et al. lassen sich Triorganosilyl-Kationen in Gegenwart von Perchlorat-Anionen in stark verdünnter Lösung nachweisen^[2]. Olah et al. führen die von Lambert beobachteten Effekte auf Verunreinigungen zurück und bestreiten eine Dissoziation von Triorganosilyliumperchloraten^[3]. Auch Eaborn stellt die Existenz von R_3Si^+ -Ionen in Frage^[4]. Der

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. E.-A. Bunte
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld