

Neue Beiträge zur Chemie des Mangans: Synthese und Strukturen zweier monomerer Mn^{II} -Verbindungen und eines hexanuklearen $Mn^{II/III}$ -Komplexes

Katrin Köhler, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt, Cristina Freire-Erdbrügger und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 26. Oktober 1992

Key Words: Manganese complexes / Photosystem II / Oxidation

New Contributions to the Chemistry of Manganese: Syntheses and Structures of two Monomeric Mn^{II} Compounds and a Hexanuclear $Mn^{II/III}$ Complex

Two novel mononuclear manganese(II) complexes, $Mn[OSi(OtBu)_3]_2 \cdot (Py)_3$ (**2**) and $Mn[PhC_6H_4C(NSiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ (**3**), and a hexanuclear mixed-valence manganese(II/III) com-

plex $Mn_6O_2(O_2CtBu)_{10} \cdot (Py)_4$ (**5**) have been prepared, and their structures have been determined by X-ray crystal structure analyses.

Seit einigen Jahren wird der Aufbau des aktiven Zentrums des Photosystems II (PSII) intensiv untersucht^[1-5], um den Mechanismus der Wasseroxidation bei der Photosynthese grüner Pflanzen zu verstehen, die zur Bildung von Sauerstoff und organischen Produkten führt.

Es wird allgemein angenommen, daß für die Erzeugung von Sauerstoff vier Mangan-Atome pro Komplex nötig sind. Während der Wasseroxidation durchläuft dieser mehrkernige Komplex verschiedene Oxidationsstufen (II, III und IV), wobei auch gemischivalente Zustände auftreten können^[6,7]. Deshalb wird mehrkernigen Mangan-Komplexen, die Sauerstoff- und/oder Stickstoff-haltige Liganden enthalten, wie Alkoxy-, Amid- und Carboxy-Gruppen, in der letzten Zeit großes Interesse entgegengebracht^[8-13].

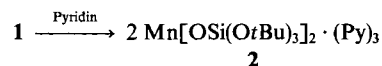
Da die Synthese mehrkerniger Verbindungen fast immer zufällig erfolgt, waren wir bei unseren Arbeiten daran interessiert, Mangan-Verbindungen mit Hilfe eines geeigneten Oxidationsmittels gezielt in mehrkernige Komplexe zu überführen.

Darstellung monomerer Mangan(II)-alkoxide und -amide

Die Schwierigkeit bei der Darstellung neuer Mn^{II} -alkoxide oder -amide beruht auf der starken Tendenz kleiner, wenig Raum beanspruchender Alkoxy- bzw. Amid-Gruppen, aufgrund ihrer ausgezeichneten Fähigkeit zur Brückenbildung, Polymere zu bilden. Dieses führt zu einer erschweren Charakterisierung dieser Verbindungen. Für die Darstellung eines in Kohlenwasserstoffen gut löslichen monomeren Mn^{II} -alkoxids erwies sich Tri-*tert*-butoxysilanol^[14,15] als geeignet. Die Umsetzung dieses Silanols mit

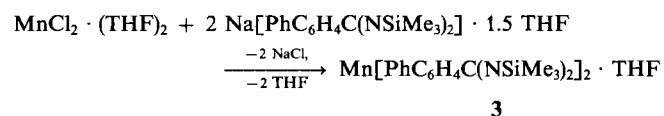
$Mn[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ ^[16] im Molverhältnis 2:1 führt in Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln zur dimeren Verbindung **1**.

Bei Anwesenheit von Donor-Lösungsmitteln kann die Alkoxy-Brückenbildungstendenz ganz zurückgedrängt werden. Durch Umkristallisieren von **1** aus Pyridin erhält man die einkernige Verbindung $Mn[OSi(OtBu)_3]_2 \cdot (Py)_3$ (**2**) in Form von farblosen, luftempfindlichen Kristallen.



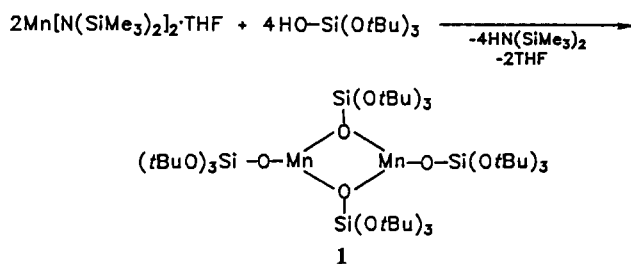
Die Stabilisierung der koordinativ ungesättigten Verbindung $Mn[OSi(OtBu)_3]_2$ erfolgt also durch Koordination mit drei Pyridin-Molekülen.

Bei dem Versuch, neue Mangan(II)-amide herzustellen, erwies sich $Na[PhC_6H_4C(NSiMe_3)_2]_2 \cdot 1.5 THF$ ^[17] als geeignet. Die Umsetzung mit $MnCl_2 \cdot (THF)_2$ ^[18] im Molverhältnis 2:1 führt zum ebenfalls einkernigen Mn^{II} -benzamidinat $Mn[PhC_6H_4C(NSiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ (**3**), das als kristalliner, gelber Feststoff erhalten wird.

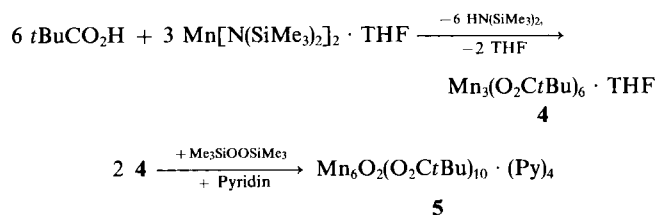


Darstellung mehrkerniger Mangan-Komplexe

Die wenigen bisher bekannten mehrkernigen Mangan-Verbindungen wurden in der Regel aus niedervalenten Mangan-Salzen durch Oxidation mit Permanganat^[19,20] oder Perchlorat^[9] gewonnen. Eine Alternative zu diesen Oxidationsmitteln bietet das bisher hauptsächlich in der organischen Synthese eingesetzte Bis(trimethylsilyl)peroxid $Me_3SiOOSiMe_3$ ^[21]. Die Umsetzung des aus $Mn[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ und *t*BuCO₂H dargestellten dreikernigen Mn^{II} -carboxylats $Mn_3(O_2CtBu)_6 \cdot THF$ (**4**) mit $Me_3SiOOSiMe_3$ führt



zum sechskernigen, gemischtvalenten $Mn^{II/III}$ -Komplex $Mn_6O_2(O_2CtBu)_{10} \cdot (Py)_4$ (**5**) und zeigt, daß das Reagens $Me_3SiOOSiMe_3$ zur Oxidation niedervalenter Mangan-Verbindungen und deren gezielte Überführung in mehrkernige Komplexe geeignet ist.



Röntgenstrukturanalysen

Verbindung **2** kristallisiert aus Pyridin in Form farbloser Kristalle. Abbildung 1 zeigt die ermittelte Molekülstruktur.

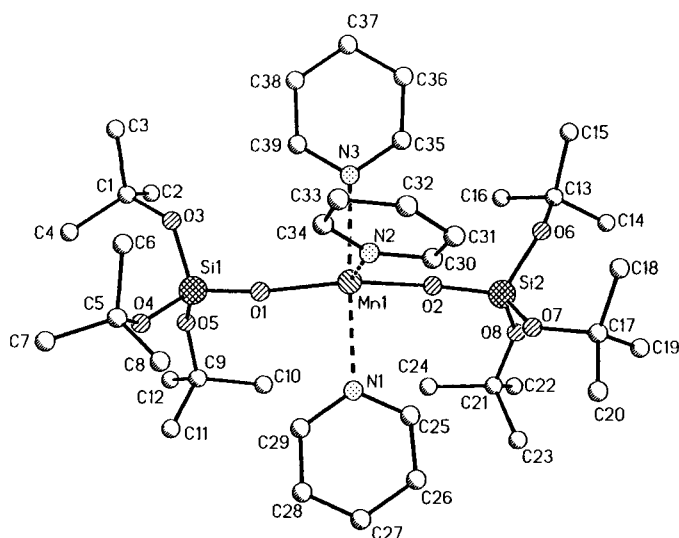


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall; nur die dominante Konformation der ungeordneten *t*BuO-Substituenten an Si1 wird gezeigt; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2**: Mn(1)–O(1) 197.7(3), Mn(1)–O(2) 198.2(3), Mn(1)–N(2) 226.2(5), Mn(1)–N(3) 234.3(4), Mn(1)–N(1) 239.8(4); O(1)–Mn(1)–O(2) 147.5(2), Si(1)–O(1)–Mn(1) 171.2(3), Si(2)–O(2)–Mn(1) 161.4(3), N(3)–Mn(1)–N(1) 169.6(2), N(2)–Mn(1)–N(1) 86.3(2), N(2)–Mn(1)–N(3) 83.3(2)

Die Struktur, in der das Mangan-Atom fünffach koordiniert vorliegt, liegt zwischen einer tetragonalen Pyramide [mit N(2) axial] und einer trigonalen Bipyramide [mit N(1) und N(3) axial]. Neben zwei (*O*tBu)₃SiO-Liganden sind noch drei Pyridin-Moleküle an das Mangan-Atom gebunden. Der Mn–O-Bindungsabstand beträgt im Mittel 198 pm und ist damit nur unwesentlich kleiner als in der Verbindung $Mn[O-2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_2 \cdot (THF)_3$ [mittlerer Mn–O-Bindungsabstand 199.5 pm]. Die Winkel Si(1)–O(1)–Mn(1) und Si(2)–O(2)–Mn(1) [171.2(3), 161.4(3)°] sind vergleichbar mit den Mn–O–C-Winkeln in der Verbindung $Mn[O-2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_2 \cdot (THF)_3$ [178.6(5) und 162.0(5)°]. Betrachtet man dagegen die O–Mn–O-Bindungswinkel, so stellt man fest, daß dieser in Verbindung **2** kleiner ist [O(1)–Mn(1)–O(2), 147.5(2)°] als vergleichsweise in $Mn[O-2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_2 \cdot (THF)_3$ [155.1(2)°]. Auf die unsymmetrische Anordnung der Pyridin-Moleküle sei hingewiesen. Durch Umkristallisieren aus Hexan erhält man **3** in dunkelgelben Kristallen.

Die Struktur von **3** läßt das Bestreben von Mangan zu hohen Koordinationszahlen erkennen. Beide Benzamidinat-Liganden liegen als Chelate vor, und zusätzlich wird die Koordinationssphäre des Mangan-Ions durch Addition eines THF-Moleküls abgesättigt, so daß in **3** die Koordinationszahl 5 erreicht wird. Das THF-Sauerstoff-Atom liegt senkrecht [O(1)–Mn–N(2) 89.8(2)°, O(1)–Mn–N(4) 89.5(1)°] zur linearen N(2)–Mn–N(4)-Einheit [178.7(2)°]; N(1) und N(3) stehen etwas unsymmetrisch dazu [O(1)–Mn–N(1) 112.7(1)°, O(1)–Mn–N(3) 103.6(1)°]. Die gleichmäßige Ladungsverteilung in den nahezu planaren viergliedrigen Mn–N–C–N-Ringen zeigt sich durch die Mangan–Stickstoff-Bindungslängen, die alle im Bereich von 218.6–221.9 pm liegen und somit annähernd gleich sind. Der mittlere Mn–N-Bindungsabstand [220.3 pm] ist nur um 6.5 pm länger als in der Verbindung $Mn_3[NH(2,6-iPr_2C_6H_3)]_4[N(SiMe_3)_2]$ [13]. Die endocyclischen Winkel N(1)–Mn(1)–N(2) [62.6(1)°] und N(3)–Mn(1)–N(4) [62.2(2)°] sind wesentlich kleiner als in der Verbindung $Mn_3[NH(2,6-iPr_2C_6H_3)]_4[N(SiMe_3)_2]$ [N–Mn–N 90°]. Die Mn–N–C-Winkel betragen alle ca. 90°. Eine Lö-

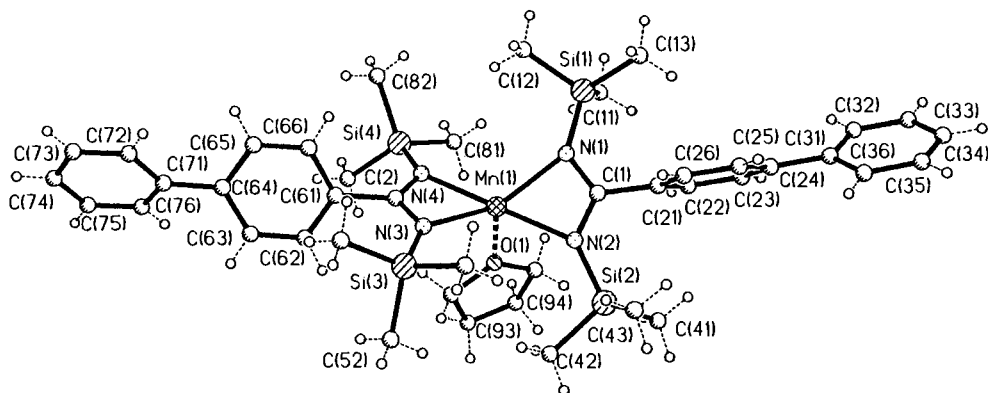


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**: Mn(1)–N(1) 219.0(4), Mn(1)–N(2) 221.8(4), Mn(1)–N(3) 218.6(4), Mn(1)–N(4) 221.9(4); N(1)–Mn(1)–N(2) 62.6(1), N(3)–Mn(1)–N(4) 62.2(2), Mn(1)–N(1)–C(1) 90.0(3), Mn(1)–N(2)–C(1) 89.1(3), Mn(1)–N(3)–C(2) 90.6(3), Mn(1)–N(4)–C(2) 89.1(3)

sung von **5** in Pyridin liefert beim Stehenlassen bei Raumtemp. dunkelrote, rautenförmige Kristalle.

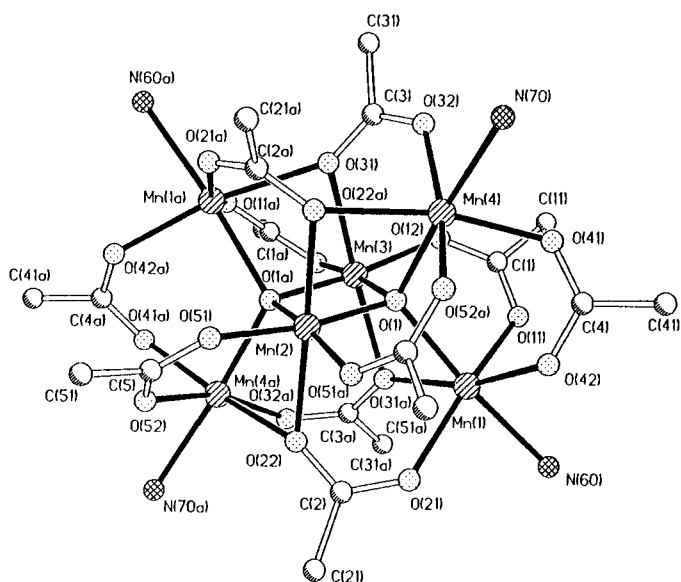


Abb. 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **5**: Mn(2)–Mn(3) 281.0(2), Mn(1)–Mn(3) 319.0(2), Mn(2)–Mn(4a) 318.2(2), Mn(3)–Mn(1a) 319.0(2), Mn(2)–Mn(4) 318.2(2), Mn(2)–O(1) 188.7(5), Mn(3)–O(1a) 189.2(5), Mn(4)–O(1) 217.9(5), Mn(1)–O(1) 219.9(5), Mn(1)–O(21) 213.9(6), Mn(1)–O(11) 215.9(6); O(1)–Mn(3)–O(1a) 83.8(3), O(1)–Mn(1)–O(21) 99.8(2), O(11)–Mn(1)–O(21) 161.4(2)

Die Struktur zeigt einen sechskernigen Mangan-Komplex, in dem die sechs Mangan-Atome zwei Tetraeder bilden,

die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. In der Mitte eines jeden Tetraeders befindet sich ein O^{2-} -Ion. Dieser anorganische $[Mn_6O_2]^{10+}$ -Kern ist von einer „organischen Hülle“ umgeben, die aus zehn Pivalat-Gruppen und vier Pyridin-Molekülen besteht. Jedes Mangan-Atom ist sechsfach koordiniert, wobei das Koordinationspolyeder als verzerrter Oktaeder angesehen werden kann. Der Abstand zwischen den inneren Mangan-Atomen Mn(2)–Mn(3) [281.0(2) pm] ist wesentlich kürzer als die Abstände zwischen inneren und äußeren Mn-Atomen [im Mittel 318.6 pm]. Die mittlere Oxidationsstufe beträgt $2\frac{1}{3}$, weshalb den beiden inneren Metall-Atomen [Mn(2) und Mn(3)] die Oxidationsstufe +3 und den äußeren Atomen [Mn(1), Mn(1a), Mn(4) und Mn(4a)] die Oxidationsstufe +2 zuzuschreiben ist. Diese steht im Einklang mit den gefundenen Mn(2,3)–O(1,1a)-Bindungslängen, die (im Mittel 189.0 pm) erheblich kürzer sind als die der äußeren Mn-Atome zu den O^{2-} -Ionen [im Mittel 218.9 pm]. Analog dazu ist der Mn(2,3)–Carboxylat-Abstand (im Mittel 210.6 pm) kürzer als der mittlere Bindungsabstand zwischen den äußeren Metall-Atomen und den Carboxylat-Gruppen (im Mittel 222.4 pm). Die Bindungslängen weichen nur unerheblich von den Werten ab, die für $Mn_6O_2(O_2CPh)_{10}(Py)_2(MeCN)_2$ [23] gefunden wurden. Die zehn Pivalat-Gruppen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Sechs Pivalat-Liganden wirken mit ihren Sauerstoff-Atomen μ_2 -verbrückend zu den Mangan-Atomen. Die anderen vier liegen dagegen μ_3 -verbrückend vor, wobei ein Carboxylat-Sauerstoff-Atom an ein Mn^{II} -Atom gebunden ist, während das andere Sauerstoff-Atom ein Mn^{II} – Mn^{III} -Paar verbindet. Diese Art der Verbrückung ist selten. Außer bei dem erwähnten $Mn_6O_2(O_2CPh)_{10}(Py)_2(MeCN)_2$ findet

Tab. 1. Datensammlung und Kristalldaten von **2**, **3** und **5**

	2	3	5
Molekülformel	$C_{39}H_{69}N_3O_8Si_2Mn$	$C_{42}H_{62}N_4OSi_4Mn$	$C_{70}H_{110}N_4O_{22}Mn_6$
M	819.1	806.3	1689.3
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	$P\bar{1}$	Pbcn
a [pm]	969.5(1)	13.092(2)	14.059(2)
b [pm]	1685.3(2)	13.245(2)	23.224(5)
c [pm]	5635.4(5)	14.845(2)	28.015(10)
α [°]	90	74.44(1)	90
β [°]	90	84.23(1)	90
γ [°]	90	74.09(1)	90
V [nm ³]	9.208	2.384	9.147
Z	8	2	4
d_f [Mg m ⁻³]	1.18	1.12	1.23
μ [mm ⁻¹]	0.387	0.396	0.831
Kristallgröße [mm]	0.55 x 0.45 x 0.35	0.4 x 0.4 x 0.5	0.2 x 0.5 x 1.0
Reflexanzahl: gemessen	6531	6679	7347
unabhängig	5994	6199	5967
beobachtet [$F > \sigma(F)$]	5994	4466	4335
ρ	-	3	3
Max. 2 θ [°]	45	45	45
R	-	0.066	0.084
R1 (für $F > 4\sigma(F)$)	0.062	-	-
R_w	-	0.063	0.106
wR2 (für alle Daten)	0.144	-	-
g bzw. g1/g2	0.014/34.89	0.0006	0.0015
Anzahl der verfeinerten Parameter	581	469	463

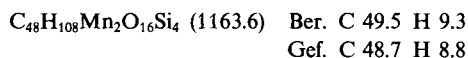
man sie noch im mit diesem Komplex fast identischen $Mn_6O_2(O_2CtBu)_{10}(tBuCO_2H)_4$ ^[24], das 1986 von Hursthouse et al. auf völlig andere Weise dargestellt wurde. In der Koordinationssphäre der vier äußeren Mn-Atome ist noch Platz für vier Pyridin-Moleküle, die zur koordinativen Absättigung der Mangan-Atome beitragen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt* (SOTA) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung.

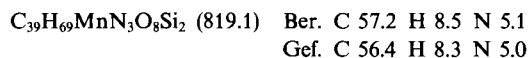
Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 und in sorgfältig getrockneten, kurz vor Gebrauch mehrmals entgastem Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 180 und Bio-RAD FTS 7; es werden nur die starken und sehr starken Banden mitgeteilt. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. — MS: Finnigan Mat 8230.

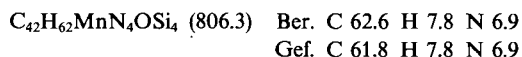
$\{Mn[OSi(OtBu)_3]_2\}_2$ (1): 1.8 g (4.0 mmol) $Mn[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ und 2.1 g (8.0 mmol) Triterterbutoxysilanol werden in Hexan (20 ml) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren des beigen Feststoffs aus Hexan (10 ml) erhält man einen farblosen, kristallinen Feststoff, der sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich erweist; Ausb. 1.3 g (57%), Schmp. 152°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1196\text{ cm}^{-1}$ (st), 1060 (sst), 1023 (st), 950 (s). — MS (EI): m/z (%) = 1162 (20) [M^+], 137 (100) [SiO_3tBu^+].



Addukt 2 von 1 an Pyridin: Aus einer Pyridin-Lösung von 1 kristallisieren bei 3°C farblose, luftempfindliche Kristalle von 2 aus; Ausb. 52%, Schmp. 103°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$ (st), 1242 (st), 1196 (sst), 1057 (sst), 1040 (sst), 1019 (sst), 935 (st), 819 (st), 701 (sst). — MS (EI): m/z (%) = 660 (30) [$M^+ - 2\text{ Py}$], 247 (100) [$Si(OtBu)^+$].



$Mn[PhC_6H_4C(NSiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ (3): Ein Gemisch aus 0.67 g (2.50 mmol) $MnCl_2 \cdot (THF)_2$ und 2.36 g (5.00 mmol) $Na[PhC_6H_4C(NSiMe_3)_2] \cdot 1.5\text{ THF}$ werden bei 0°C mit THF (50 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. gebracht und 48 h gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der gelbe Rückstand mit Hexan (40 ml) versetzt. Nach Abfiltrieren von NaCl engt man das Filtrat ein. Das Produkt kristallisiert bei 3°C in Form von gelben Kristallen, die vom Lösungsmittel abgetrennt und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet werden. Der gelbe, kristalline Feststoff ist extrem luftempfindlich; Ausb. 1.60 g (80%), Schmp. 124°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1645\text{ cm}^{-1}$ (st), 1246 (sst), 1170 (st), 986 (st), 850 (sst), 839 (sst), 723 (st), 696 (st), 514 (st). — MS (EI): m/z (%) = 733 (60) [$M^+ - THF$], 339 (100) [$p\text{-PhC}_6\text{H}_4\text{C(NSiMe}_3)_2^+$].



$Mn_3(O_2CtBu)_6 \cdot THF$ (4): Zu 1.79 g (4.00 mmol) $Mn[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot THF$ gibt man eine Lösung von 0.82 g (8.00 mmol) Pivalinsäure in Hexan (50 ml). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht, und es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag. Man läßt noch 1 h rühren und filtriert den Niederschlag ab. Der Feststoff wird dreimal mit 10 ml warmem Hexan gewaschen und 2 h i. Vak. getrocknet. Man erhält einen weißen, feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff; Ausb. 0.80 g (81%), Schmp. > 250°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1583\text{ cm}^{-1}$

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und $U(\text{eq})$ -Werte ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von 2; $U(\text{eq})$ berechnet als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	5154(1)	2736(1)	1264(1)	24(1)
O(1)	5600(4)	2607(2)	1604(1)	35(2)
Si(1)	5951(2)	2365(1)	1865(1)	27(1)
O(3)	4963(5)	1642(3)	1952(1)	36(3)
C(1)	5018(7)	1060(4)	2139(2)	42(4)
C(2)	5901(9)	370(4)	2056(2)	54(5)
C(3)	3554(7)	784(5)	2185(2)	56(4)
C(4)	5624(10)	1422(5)	2360(2)	51(5)
O(4)	5875(5)	3077(3)	2055(1)	37(3)
C(5)	4792(7)	3623(4)	2120(1)	36(4)
C(6)	3416(6)	3196(5)	2115(2)	68(3)
C(7)	5081(11)	3912(5)	2369(1)	74(7)
C(8)	4762(11)	4300(4)	1947(2)	65(9)
O(5)	7520(4)	2000(3)	1893(1)	36(2)
C(9)	8893(7)	2274(4)	1842(2)	46(3)
C(10)	9110(10)	2279(7)	1576(1)	44(5)
C(11)	9093(9)	3100(4)	1942(2)	48(5)
C(12)	9898(7)	1704(5)	1958(2)	55(4)
O(3')	5592(10)	1436(3)	1914(2)	33(4)
C(1')	5113(11)	984(6)	2114(2)	30(5)
C(2')	5209(18)	111(5)	2051(3)	49(6)
C(3')	3627(12)	1201(10)	2165(3)	46(6)
C(4')	6008(18)	1168(11)	2326(2)	45(7)
O(4')	4929(9)	2847(5)	2053(2)	36(3)
C(5')	4895(14)	3588(7)	2180(2)	51(6)
C(6')	3454(17)	3714(12)	2275(4)	99(8)
C(7')	5287(29)	4253(8)	2014(4)	142(13)
C(8')	5915(22)	3541(14)	2383(3)	100(9)
O(5')	7482(6)	2547(6)	1949(2)	33(3)
C(9')	8820(10)	2330(7)	1861(2)	21(4)
C(10')	8782(19)	2317(14)	1592(2)	30(6)
C(11')	9851(11)	2941(10)	1946(4)	66(7)
C(12')	9186(18)	1517(8)	1956(4)	64(7)
O(2)	5637(4)	2484(2)	931(1)	28(2)
Si(2)	5778(2)	2547(1)	653(1)	23(1)
O(6)	4728(4)	1984(2)	501(1)	29(2)
C(13)	4814(6)	1183(3)	416(1)	32(4)
C(14)	5577(8)	1186(4)	181(2)	68(6)
C(15)	3342(6)	902(4)	385(2)	50(4)
C(16)	5555(7)	673(4)	598(2)	54(5)
O(7)	5348(4)	3456(2)	579(1)	28(2)
C(17)	4938(7)	3820(3)	359(1)	35(4)
C(18)	3432(7)	3629(4)	311(1)	55(5)
C(19)	5832(8)	3537(4)	154(1)	54(5)
C(20)	5126(8)	4704(3)	397(1)	55(6)
O(8)	7314(4)	2321(2)	554(1)	29(2)
C(21)	8689(6)	2544(3)	625(1)	32(3)
C(22)	9645(7)	1992(4)	497(2)	65(4)
C(23)	8950(7)	3401(4)	551(2)	50(4)
C(24)	8878(6)	2455(4)	893(2)	43(4)
N(1)	6407(5)	3962(3)	1252(1)	29(3)
C(25)	6455(6)	4377(3)	1050(1)	29(3)
C(26)	7012(6)	5128(3)	1035(1)	34(4)
C(27)	7553(6)	5475(3)	1234(1)	39(3)
C(28)	7519(7)	5057(4)	1443(2)	44(4)
C(29)	6944(6)	4308(4)	1446(1)	36(4)
N(2)	3230(5)	3483(3)	1224(1)	30(3)
C(30)	2919(6)	3790(3)	1011(1)	33(4)
C(31)	1733(6)	4210(4)	968(1)	44(4)
C(32)	828(7)	4323(4)	1146(2)	52(4)
C(33)	1095(7)	4017(4)	1365(2)	52(4)
C(34)	2326(7)	3601(4)	1398(1)	45(4)
N(3)	3574(5)	1683(3)	1269(1)	31(3)
C(35)	2811(6)	1528(3)	1077(1)	34(4)
C(36)	1698(6)	1027(4)	1078(1)	39(4)
C(37)	1339(6)	652(4)	1286(1)	38(3)
C(38)	2119(6)	797(3)	1484(1)	38(4)
C(39)	3219(6)	1314(4)	1470(1)	38(4)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und $U(\text{eq})$ -Werte ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **3**; $U(\text{eq})$ berechnet als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn(1)	683(1)	2198(1)	1728(1)	50(1)
Si(1)	734(1)	3458(1)	-807(1)	66(1)
Si(2)	3567(1)	1666(1)	2083(1)	66(1)
Si(3)	114(1)	2953(1)	3949(1)	61(1)
Si(4)	-1920(1)	1734(1)	1461(1)	63(1)
N(1)	1213(3)	2887(3)	305(3)	51(2)
N(2)	2382(3)	2204(3)	1502(3)	55(2)
N(3)	-167(3)	2610(3)	2979(3)	49(2)
N(4)	-1013(3)	2169(3)	1930(3)	50(2)
C(1)	2204(4)	2652(4)	598(3)	51(2)
C(2)	-1041(4)	2441(4)	2733(3)	50(2)
C(11)	883(6)	2408(6)	-1449(4)	113(4)
C(12)	-699(5)	4090(6)	-652(4)	98(3)
C(13)	1344(5)	4529(5)	-1560(4)	93(3)
C(21)	3101(4)	2890(4)	-71(3)	51(2)
C(22)	3555(4)	2248(4)	-674(4)	64(3)
C(23)	4352(4)	2498(4)	-1305(4)	64(3)
C(24)	4726(4)	3403(4)	-1364(3)	54(2)
C(25)	4256(4)	4043(4)	-748(3)	58(2)
C(26)	3467(4)	3796(4)	-122(3)	56(2)
C(31)	5567(4)	3684(4)	-2051(3)	54(2)
C(32)	5656(4)	3463(4)	-2926(4)	65(3)
C(33)	6436(5)	3735(5)	-3570(4)	76(3)
C(34)	7147(5)	4217(4)	-3354(4)	73(3)
C(35)	7073(4)	4449(4)	-2498(4)	69(3)
C(36)	6296(4)	4167(4)	-1841(4)	62(3)
C(41)	4172(5)	2705(5)	2270(5)	96(4)
C(42)	3243(5)	859(5)	3243(4)	105(4)
C(43)	4591(5)	741(5)	1506(5)	106(4)
C(51)	-1019(5)	3853(5)	4449(4)	92(4)
C(52)	630(5)	1707(5)	4893(4)	94(3)
C(53)	1161(5)	3695(5)	3571(4)	85(3)
C(61)	-2031(4)	2513(4)	3338(3)	46(2)
C(62)	-2110(4)	1681(4)	4124(3)	59(2)
C(63)	-3050(4)	1700(4)	4638(3)	58(2)
C(64)	-3955(4)	2543(4)	4393(3)	51(2)
C(65)	-3860(4)	3376(4)	3623(3)	56(2)
C(66)	-2933(4)	3368(4)	3099(3)	55(2)
C(71)	-4969(4)	2531(5)	4934(3)	64(3)
C(72)	-5659(5)	3464(6)	5076(4)	88(3)
C(73)	-6591(6)	3429(9)	5604(6)	121(5)
C(74)	-6836(7)	2459(11)	5974(6)	145(7)
C(75)	-6183(7)	1539(9)	5827(6)	133(5)
C(76)	-5265(5)	1571(6)	5298(4)	93(3)
C(81)	-1155(5)	1062(5)	568(4)	97(4)
C(82)	-3028(5)	2859(5)	881(4)	89(3)
C(83)	-2504(5)	713(5)	2314(4)	87(3)
O(1)	1145(3)	410(3)	2117(3)	76(2)
C(92)	742(5)	-269(5)	2931(4)	92(3)
C(93)	1264(8)	-1370(6)	2904(6)	145(5)
C(94)	1818(8)	-1350(6)	2016(6)	151(5)
C(95)	1841(6)	-239(5)	1582(5)	96(4)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und $U(\text{eq})$ -Werte ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **5**; $U(\text{eq})$ berechnet als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn(1)	5812(1)	1349(1)	6503(1)	49(1)
Mn(2)	5000	2113(1)	7500	41(1)
Mn(3)	5000	903(1)	7500	42(1)
Mn(4)	3299(1)	1682(1)	6842(1)	49(1)
O(1)	4755(4)	1509(2)	7066(2)	41(2)
O(11)	5255(4)	498(2)	6370(2)	59(2)
C(1)	4765(7)	186(3)	6644(4)	53(3)
C(11)	4372(9)	-378(4)	6434(4)	80(3)
C(12)	3327(11)	-205(6)	6283(6)	148(4)
C(13)	4898(11)	-558(5)	6005(5)	130(3)
C(14)	4348(12)	-837(4)	6816(5)	134(4)
O(12)	4575(4)	292(2)	7070(2)	51(2)
O(21)	6790(4)	2031(2)	6652(2)	59(2)
C(2)	7029(6)	2267(3)	7040(3)	45(2)
C(21)	7861(7)	2674(4)	7046(4)	64(3)
C(22)	8726(8)	2321(5)	7195(5)	104(3)
C(23)	8073(9)	2923(5)	6543(4)	98(3)
C(24)	7658(9)	3150(5)	7401(4)	97(3)
O(22)	6612(4)	2157(2)	7429(2)	50(2)
O(31)	3548(4)	863(2)	7834(2)	52(2)
C(3)	2785(7)	764(3)	7601(4)	56(3)
C(31)	2076(7)	342(4)	7813(4)	64(3)
C(32)	2594(10)	-140(5)	8079(6)	134(4)
C(33)	1443(10)	79(6)	7424(5)	130(4)
C(34)	1499(10)	634(5)	8170(5)	132(4)
O(32)	2613(4)	989(3)	7201(2)	61(2)
O(41)	3505(4)	1346(3)	6147(2)	64(2)
C(4)	4099(8)	1522(4)	5846(3)	61(3)
C(41)	3806(9)	1529(4)	5329(4)	78(3)
C(42)	4466(15)	1821(9)	5032(5)	215(4)
C(43)	2925(12)	1868(8)	5264(5)	152(4)
C(44)	3776(18)	938(6)	5162(5)	239(4)
O(42)	4925(5)	1687(3)	5956(2)	64(2)
O(51)	5032(4)	2719(2)	7978(2)	52(2)
C(5)	5610(7)	2832(3)	8309(3)	50(3)
C(51)	5437(7)	3385(4)	8588(4)	65(3)
C(52)	4926(14)	3827(5)	8323(6)	182(4)
C(53)	6295(12)	3624(7)	8779(8)	249(4)
C(54)	4839(18)	3230(7)	8991(7)	306(4)
O(52)	6327(4)	2535(2)	8413(2)	60(2)
N(60)	6805(6)	1152(3)	5859(3)	69(3)
C(61)	6766(9)	665(5)	5618(5)	106(3)
C(62)	7182(12)	568(6)	5186(5)	144(4)
C(63)	7677(12)	1019(7)	4992(6)	138(4)
C(64)	7817(12)	1471(6)	5244(5)	129(4)
C(65)	7341(9)	1545(5)	5663(4)	99(3)
N(70)	1773(5)	1895(4)	6539(3)	68(3)
C(71)	1180(8)	1476(5)	6452(4)	82(3)
C(72)	410(9)	1522(7)	6166(5)	114(4)
C(73)	211(9)	2094(7)	5957(5)	113(4)
C(74)	807(9)	2512(6)	6046(5)	105(3)
C(75)	1588(9)	2411(5)	6334(5)	94(3)

(st), 1561 (sst), 1537 (st), 1230 (st), 602 (st). — MS (EI): m/z (%) = 842 (40) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 741 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{Me} - \text{THF}$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Mn}_3\text{O}_{13}$ (843.7) Ber. C 48.4 H 7.4 Gef. C 47.0 H 7.4

$\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{O}_2\text{CtBu})_{10} \cdot 4 \text{Py}$ (**5**): Zu einer Lösung von 2.6 g (3.1 mmol) **4** in Toluol (50 ml) gibt man unter Rühren 1.1 g (6.2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ ^[21]. Nach 0.5stdg. Rühren bei Raumtemp. färbt sich die zuvor hellgelbe Lösung dunkelbraun. Nach 5stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der zurückbleibende hochschmelzende, hellbraune Feststoff wird mit Pyridin (20 ml) versetzt. Nichtlösliches wird abfiltriert. Nach Stehenlassen der rotbraunen Lösung bei Raumtemp. kristallisiert ein rotbrauner Feststoff aus, der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. getrocknet wird und

sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich erweist; Ausb. 1.7 g (66%), Schmp. $> 250^\circ\text{C}$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1589 \text{ cm}^{-1}$ (sst), 1569 (st), 1357 (st), 1226 (st), 1035 (st), 890 (st), 699 (st), 612 (st). — MS (EI): m/z (%) = 1372 (25) [$\text{M}^+ - 4 \text{Py}$], 79 (100) [Py^+].

$\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{Mn}_6\text{N}_4\text{O}_{22}$ (1689.4) Ber. C 49.7 H 6.5 N 3.3
Gef. C 48.7 H 6.6 N 3.5

Kristallstrukturanalysen von 2, 3 und 5: Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten wird in Tab. 1 gegeben. Die Datensammlungen von **3** und **5** erfolgten auf einem Stoe-Siemens AED2 bei Zimmertemperatur, die von **2** auf einem Stoe-Siemens AED bei -120°C mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$). Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden

(SHELXS-86)^[25] gelöst. Die Verfeinerung erfolgte bei den Strukturen **3** und **5** gegen F mit dem Programm SHELX-76^[26], und bei **2** gegen F^2 mit dem neuen Programm SHELXL-92^[27]. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die $U(H)$ -Werte wurden bei **2** auf den 1.2- bzw. 1.5fachen Wert der entsprechenden $U(C)$ festgesetzt und bei den anderen Strukturen auf 0.08 festgehalten. Bei **2** waren die *t*BuO-Substituenten an Si1 ungeordnet. Mit der Hilfe von Ähnlichkeitsrestraints auf den geometrischen Parameter und Auslenkungsparameter gelang eine Verfeinerung der zwei Konformationen, mit Besetzungsfaktoren $p = 0.684(4)$ und $1 - p$. Das Gewichtsschema betrug bei der F -Verfeinerung $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$ und bei der F^2 -Verfeinerung $w^{-1} = [\sigma^2(F^2) + (g_1 \cdot P)^2 + g_2 \cdot P]$ mit $P = [\max.(F^2, 0) + 2F^2]/3$. Die Koordinaten der Nichtwasserstoff-Atome werden in Tab. 2–4 gegeben. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen erhielten keine wesentlichen Maxima^[28].

^[1] G. Renger, Govindjee, *Photosynth. Res.* **1985**, *6*, 33.

^[2] G. Renger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 643.

^[3] G. C. Dismukes, *Photochem. Photobiol.* **1986**, *43*, 99.

^[4] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.

^[5] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 328.

^[6] J. A. Kirby, A. S. Robertson, J. P. Smith, A. C. Thompson, S. R. Cooper, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5529.

^[7] D. B. Goodin, V. K. Yachandra, R. D. Britt, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, *767*, 209.

^[8] R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 812.

^[9] R. Bhula, S. Collier, W. T. Robinson, D. C. Weatherburn, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4027.

^[10] J. B. Vincent, C. Christmas, J. C. Huffman, G. Christou, H. R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 236.

^[11] K. Hübner, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Bohra, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 515.

^[12] S. Wang, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Steib, E. B. Lobkovsky, G. Christou, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1681, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1672.

^[13] D. K. Kennepohl, S. Brooker, G. M. Sheldrick, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 9.

^[14] M. G. Voronkov, A. N. Lazarev, A. K. Baigozhin, *Zh. Obs. Khim.* **1956**, *26*, 3072; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1956**, *26*, 3421.

^[15] Y. Abe, I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 1118.

^[16] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 1099.

^[17] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21.

^[18] B. Horvath, R. Mösel, E. G. Horvath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 165.

^[19] J. B. Vincent, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 996.

^[20] J. B. Vincent, C. Christmas, H. R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.

^[21] W. P. Jackson, *Synlett* **1990**, 536.

^[22] M. Scholz, Universität Göttingen, Dissertation, **1990**.

^[23] A. R. Schake, J. B. Vincent, Q. Li, P. D. W. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1915.

^[24] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1587.

^[25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.

^[26] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Cambridge, **1976**.

^[27] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.

^[28] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56673, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.