

Die aktiven Zentren in manganhaltigen Metalloproteinen und anorganische Modellkomplexe

Von Karl Wieghardt*

Mangan ist ein essentielles Ultraspurelement, das Bestandteil der aktiven Zentren einer Reihe von Metalloproteinen ist. Mehrere Metalloproteine enthalten zwei (oder mehr) Manganatome pro Untereinheit. Strukturelle Merkmale dieser Metalloproteine und die experimentellen Grundlagen für die Strukturvorschläge werden in dieser Übersicht beschrieben. Parallel zu den Anstrengungen von Biochemikern, die die Funktion isolierter Enzyme auf molekularer Ebene zu verstehen versuchen, haben in den letzten Jahren Anorganiker die Koordinationschemie zwei- oder mehrkerniger Mangankomplexe mit O,N-Donoratomen und verbrückenden O,N-Liganden untersucht. Eine große Zahl solcher Komplexe wurde synthetisiert, ihre Strukturen wurden röntgenographisch bestimmt und ihre magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften im Detail studiert. Die zum Teil verblüffenden Ähnlichkeiten der elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Modellverbindungen mit denen der Biomoleküle haben zu einem tieferen Verständnis der Strukturen und manchmal auch der Funktion der Metalloproteine geführt. Das interdisziplinäre, fruchtbare Zusammenspiel zwischen Physikern, Biochemikern und Anorganikern wird hier am Beispiel manganhaltiger Metalloproteine mit polynuklearen aktiven Zentren dargestellt.

1. Einleitung

Mangan ist ein essentielles „Ultraspurelement“. Typische Mangelerscheinungen beim Menschen sind Wachstumsstörungen, Knochendeformierungen, Abnormalitäten der Membranbildung und Defekte des Bindegewebes. Die Menge des Übergangselementes Mangan in einem erwachsenen Menschen (75 kg) beträgt nur etwa 10–20 mg (im Vergleich dazu werden etwa 3–4 g Eisen bei 75 kg Körpergewicht benötigt)^[1]. Auch für das störungsfreie Leben der Pflanzen und vieler Bakterien bedarf es geringer Mengen Mangan. Es kann dabei in seiner zweiwertigen Form Enzymaktivator sein oder zum aktiven Zentrum eines Metalloproteins gehören.

Bis heute sind nur relativ wenige manganhaltige Metalloproteine in so reiner Form isoliert und strukturell charakterisiert worden, daß die Art und der molekulare Aufbau ihres aktiven Zentrums bestimmt werden konnten. Nur selten gelangen Strukturbestimmungen an Einkristallen mit genügend hoher Auflösung (etwa 1.8–2.2 Å sind erforderlich), um die Bindungsverhältnisse des Mn-Atoms im Protein zu erkennen. Die genaue Kenntnis der Mangan-Koordination in den Metalloproteinen ist aber die Voraussetzung für ein tieferes Verständnis des Wirkungsmechanismus dieser Enzyme.

Mangan in den physiologisch relevanten Oxidationsstufen + II, + III, + IV (und vielleicht + V) mit „normaler“ Koordination durch Sauerstoff- und Stickstoffdonoratome des Proteins (mögliche Koordinationszahlen sind 4, 5 und vor allem 6) bildet paramagnetische Zentren: Mn^{II} mit d⁵-high-spin(h.s.)- (fünf ungepaarte Elektronen), Mn^{III} mit d⁴-h.s.- (vier ungepaarte Elektronen), Mn^{IV} mit d³- (drei ungepaarte Elektronen) und Mn^V mit d²-Elektronenkonfiguration. Daraus ergibt sich, daß derartige Metalloproteine besonders

gut mit physikalischen Methoden untersucht werden können. Dazu gehören vor allem

- die Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie, die besonders empfindlich und informationsreich ist für Mn^{II}^[2] und für mehrkernige Zentren, in denen die Mn-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen (gemischte valente Komplexe, z.B. Mn^{II}Mn^{III}, Mn^{III}Mn^{IV})
- die Elektronenanregungsspektroskopie (UV/VIS-Spektroskopie)^[3], die wegen der (d-d)- und Charge-Transfer(CT)-Absorptionsbanden besonders informationsreich für Mn^{III}- und Mn^{IV}-Komplexe ist
- Messungen der magnetischen Suszeptibilität, die besonders gut Auskunft über die Kopplungen zwischen den Elektronen benachbarter Mn-Atome geben können, so daß der Abstand zwischen diesen Atomen abgeschätzt werden kann
- die Resonanz-Raman-Spektroskopie, die Informationen über die erste Koordinationsphäre der Mn-Atome liefert
- die Röntgenabsorptions-Spektroskopie (EXAFS: extended X-ray absorption fine structure; XANES: X-ray absorption near edge structure), die ebenfalls Informationen über die nähere Nachbarschaft der Mn-Atome geben kann.

Jede dieser Methoden liefert aber nur Teilinformationen über die Struktur, aus denen dann Strukturvorschläge abgeleitet werden, die häufig stark von der interpretatorischen Leistungsfähigkeit des Spektroskopikers und von seinem Wissen über die Koordinationschemie von Mangan geprägt sind. In vielen Fällen wird dieser Fachmann mit spektroskopischen Ergebnissen konfrontiert, die in der Komplexchemie von Mangan unbekannt sind. Hier ist der Koordinationschemiker gefordert, niedermolekulare, strukturell gesicherte Modellkomplexe zu synthetisieren und ihre spektroskopischen Eigenschaften zu studieren. Ein Vergleich der Eigenschaften dieser Komplexe mit denen der metallhaltigen Zentren in den Biomolekülen entscheidet dann darüber, ob der Koordinationschemiker einen anderen Komplex herstellen

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148
D-4630 Bochum

oder der Biochemiker seinen Strukturvorschlag modifizieren muß. Dieses interdisziplinäre Zusammenwirken zwischen Theoretikern, Physikern und Anorganikern einerseits und den Biochemikern andererseits wird seit etwa zwei bis drei Jahrzehnten mit dem Begriff „Bioanorganische Chemie“ belegt.

Besonders interessant aus der Sicht des Anorganikers sind einige Metalloproteine, die zwei oder sogar mehr Manganatome pro Untereinheit enthalten. Diese Mn-Atome können im Metalloprotein relativ nahe beieinander sein ($Mn \cdots Mn$ -Abstand $< 6 \text{ \AA}$), so daß es sich als zweikerniger Mangankomplex mit einem sehr großen Chelatliganden, nämlich dem Apoprotein, auffassen läßt. In dieser Übersicht werden zuerst diese Metalloproteine beschrieben. Dabei werden die strukturellen Aspekte ihrer aktiven Zentren – und die Beweise dafür – im Vordergrund stehen. Wie sich zeigen wird, beruhen die Strukturvorschläge oft auf den spektroskopischen Eigenschaften der Metalloproteine, zu deren sicherer Interpretation anorganische Modellkomplexe mit genau definierten strukturellen und elektronischen Eigenschaften synthetisiert wurden. Im zweiten Teil wird daher die relevante Komplexchemie von Mangan besprochen und ihr Bezug zur Biochemie erläutert. Es wird versucht, den Modellcharakter^[4] dieser Verbindungen aufzuzeigen und ihre enorme Aussagekraft hinsichtlich der Struktur aktiver Zentren in Metalloproteinen zu erläutern.

2. Biomoleküle mit zweikernigen aktiven Zentren

2.1. Concanavalin A

Dieses mangan- und calciumhaltige Metalloprotein gehört zur Gruppe der Lectine. Es ist ein pflanzliches Protein, das aus Bohnen (*Canavalia ensiformis*) zuerst isoliert wurde^[5]; auch tierische Formen wurden später in Zellen von Säugetieren gefunden. Die biologische Funktion von Concanavalin A ist unbekannt, aber man weiß, daß es spezifische Bindungsstellen für kleine Kohlenhydratmoleküle (α -D-Mannopyranose, α -D-Glucopyranose) hat. Die Aktivität wird durch die koordinierten Metall-Ionen reguliert (das Apoprotein weist keine große Affinität für die Kohlenhydratmoleküle auf).

Aus der röntgenographisch ermittelten dreidimensionalen Elektronendichteverteilung bei einer Auflösung von 2.0 \AA ergab sich die in Abbildung 1 schematisch gezeichnete Struktur.



Karl Wieghardt, geb. 1942 in Göttingen, studierte von 1962–1967 Chemie in Hamburg und Heidelberg, 1969 promovierte er bei H. Siebert (Heidelberg). Nach einem Post-doc-Aufenthalt bei A.G. Sykes in Leeds (1972) habilitierte er sich 1974 in Heidelberg und wurde dort 1975 zum Universitätsdozenten ernannt. Von 1976–1980 war er als Wissenschaftlicher Rat und Professor an der TU Hannover tätig. Seit 1981 hat er eine C4-Professur an der Ruhr-Universität Bochum inne. Seine Arbeitsgebiete sind Anorganische Reaktionsmechanismen (Redoxchemie), Komplexchemie mit Makrocyclen, Präparative Koordinationschemie und Bioanorganische Chemie.

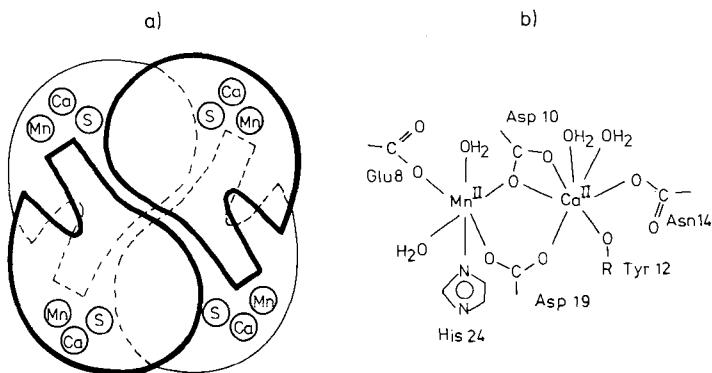


Abb. 1. a) Schematische Darstellung des Concanavalin-A-Tetramers. Die Mangan- und Calciumbindungsstellen sowie die Saccharidbindungsstellen (S) in der Nähe der Metallatome sind angegeben [6f]. b) Struktur des aktiven Zentrums von Concanavalin A.

tur des aktiven Zentrums von Concanavalin A^[6]. Es besteht bei $\text{pH} > 7$ aus vier gleichen Untereinheiten und bei $\text{pH} < 6$ aus Dimeren jeweils mit einem Molgewicht von 25 500 pro Einheit. Jede Untereinheit bindet ein Mn^{II}- („Übergangsmetallbindungsstelle“ S1) und ein Ca²⁺-Ion („Calciumbindungsstelle“ S2), die 4.25 \AA voneinander entfernt sind. Beide Metall-Ionen sind über eine symmetrische und eine unsymmetrische μ -Carboxylato-Gruppe der Aminosäuren Aspartat 19 bzw. 10 verbrückt und binden jeweils zwei H₂O-Moleküle. Das Mn^{II}-Ion ist zusätzlich an ein N-Atom des Imidazolringes von Histidin 24 und ein O-Atom der $-\text{CO}_2^-$ -Gruppe von Glutamat 8 koordiniert; es befindet sich in einer oktaedrischen Umgebung (MnNO₅). Das Ca²⁺-Ion bindet zusätzlich zu den genannten Brückenliganden ein Carboxylat- und ein Phenolat-O-Atom (von Asparaginat 14 bzw. Tyrosinat 12) sowie das zweite O-Atom der unsymmetrisch verbrückenden Carboxylato-Gruppe von Aspartat 10; es hat die Koordinationszahl 7 (verzerrt oktaedrisch + 1; CaO₇). Näherungsweise kann man die Struktur des zweikernigen Komplexes mit zwei kantenverknüpften Oktaedern beschreiben. Die Struktur des Apoproteins ist ebenfalls bekannt; die Untereinheiten weisen im metallhaltigen Protein wahrscheinlich eine andere Konformation als im Apoprotein auf.

Die Metallbindungsstellen S1 und S2 zeigen unterschiedliche Affinitäten zu den zweiwertigen Metall-Ionen. Es gelingt daher, das schwächer gebundene Ca²⁺-Ion selektiv gegen zweiwertige Übergangsmetall-Ionen auszutauschen. Die Reaktion des Apoproteins mit Mn^{II} in Gegenwart von

Methyl- α -D-mannopyranosid (α -MDM) führt zu einem ternären Komplex mit *zwei* Mangan-Ionen pro Untereinheit. Die ESR-Spektren^[7] der Ca/Mn-Form ohne gebundenes α -MDM (CMPL-Form) und der metabolisierten Mn^{II}-Form mit *zwei* Mn^{II}-Ionen und gebundenem α -MDM (SMMPL-Form) bei 77 K unterscheiden sich drastisch: Die CMPL-Form zeigt das für oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebene Mn^{II} typische Sechs-Linien-Spektrum (getrennt durch 92 G) bei $g = 2.0$, die SMMPL-Form dagegen eine Serie überlappender Muster von elf hyperfein aufgespaltenen Linien nahe $g = 1.927$ (insgesamt werden mindestens 32 Resonanzen beobachtet). Die Muster sind jeweils durch 47 G getrennt, dem halben Wert der Hyperfeinaufspaltung der CMPL-Form (Abb. 2). Die beiden Mn^{II}-Ionen in der

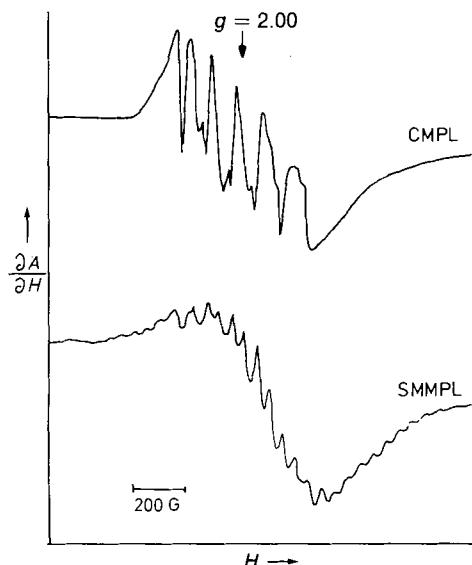


Abb. 2. X-Band-ESR-Spektren der CMPL- und der SMMPL-Form von Concanavalin A bei 77 K. CMPL ist die $\text{Ca}^{2+}/\text{Mn}^{II}$ -haltige Form *ohne* zusätzlich gebundenes Saccharid. Die SMMPL-Form enthält *zwei* benachbarte Mn^{II}-Zentren und gebundenes Saccharid (α -MDM) [7]. H = Magnetfeldstärke; ΔA = Absorption.

SMMPL-Form sind also unterschiedlich koordiniert, und die Spinsysteme sind antiferromagnetisch gekoppelt: $H = -2JS_1S_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$) mit einer Spinaustauschkopplungskonstante J von -0.9 cm^{-1} (schwache antiferromagnetische Kopplung). Zwischen 1.4 und 4 K nimmt daher die Intensität der ESR-Signale der SMMPL-Form stark ab, weil der Grundzustand ($S = 0$) erreicht wird (diamagnetische Form), während das CMPL-Signal erhalten bleibt ($S = 5/2$ -Grundzustand). Diese Ergebnisse wurden auch durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität am Apoprotein (für die diamagnetische Korrektur) und an den verschiedenen manganhaltigen Formen von Concanavalin A bestätigt^[7b].

2.2. Weitere Metalloproteine mit zwei benachbarten Mn^{II}-Ionen

Die im folgenden beschriebenen Enzyme sind strukturell weit weniger gut charakterisiert als Concanavalin A; es gibt keine Strukturanalysen. Sie enthalten alle mindestens zwei Metall-Ionen, in vivo Mn^{II}, Mg²⁺, K⁺ oder Ca²⁺. In vitro

können die anderen Kationen durch Mn^{II} substituiert werden, so daß eine ESR-spektroskopische Untersuchung möglich ist. Zu den Metalloproteinen, die mehrere Metall-Ionen binden und die mit Mn^{II}-Ionen als Sonde in vitro untersucht wurden, gehören Pyruvat-Kinase^[42], S-Adenosylmethionin-Synthetase^[8], Phosphoribosylpyrophosphat-Synthetase^[43], Enolase^[121], Anorganische Pyrophosphatase^[44] und Carbamylphosphat-Synthetase^[45]. Einige dieser Enzyme seien nun etwas detaillierter beschrieben, weil sie exemplarisch die Möglichkeiten der Strukturuntersuchung durch ESR-Spektroskopie zeigen.

S-Adenosylmethionin-Synthetase^[8], die aus *Escherichia coli* isoliert wurde, benötigt zwei Metall-Ionen (in vivo sind es Mg²⁺ und K⁺) pro Enzymuntereinheit (sie ist im aktiven Zustand ein Tetramer) zur Erlangung ihrer maximalen Aktivität. In Gegenwart eines Nucleotidsubstrats (Adenylylido-phosphat) oder des Produktes Pyrophosphat werden zwei Mn^{II}-Ionen pro Untereinheit gebunden. Ohne Nucleotid wird nur ein Mn^{II}-Ion pro Untereinheit koordiniert. Beide Mn^{II}-Ionen müssen im ternären Komplex recht nahe beieinander sein, denn ESR-spektroskopisch wird eine schwache Spinaustauschkopplung beobachtet^[8d], die über einen magnetischen Superaustausch durch mindestens einen verbrückenden Liganden bewirkt wird. Es gibt also zwei unterschiedliche Mn^{II}-Bindungsstellen pro Untereinheit; die eine besteht hauptsächlich aus Liganden des Proteinteils, die andere ist nur in Gegenwart eines Nucleotid- oder Pyrophosphatrestes vorhanden. Diese zweite Bindungsstelle für Mn^{II} wird im Phosphatteil des Nucleotids vermutet. Die Verbrückung beider Stellen im ternären Komplex wird dann entweder durch die α -Phosphoryl-Gruppe des Nucleotids oder durch eine funktionelle Gruppe (Carboxylat?) des Proteinrestes erreicht.

Ganz ähnliche Verhältnisse werden für eine *Glutamin-Synthetase* beschrieben, die ebenfalls aus *Escherichia coli* isoliert wurde. Sie besteht aus zwölf identischen Untereinheiten und katalysiert mehrere Reaktionen, darunter die Biosynthese von Glutamin aus Glutamat, Ammoniak und ATP^[9]. Das Enzym benötigt in vivo zwei Mn^{II}-Ionen zur Erlangung seiner katalytischen Aktivität. Ohne ATP bindet das Enzym zwei Mn^{II}-Ionen an den beiden Bindungsstellen S₁ und S₂ mit unterschiedlicher Affinität: In Abwesenheit von Substrat (Nucleotid) koordiniert Mn^{II} an die S₁-Stelle im Protein (und bewirkt dabei eine Konformationsänderung), und die dann mit Mn^{II} besetzte S₂-Stelle stellt die Verbindung Metall-Nucleotid her. ESR-Untersuchungen haben gezeigt^[9h], daß der Abstand zwischen S₁- und S₂-Bindungsstelle je nach gebundenem Nucleotid zwischen 10 und 8 Å variiert. Dazu wurde das manganhaltige Enzym (mit Mn^{II}-besetzter S₁-Stelle) mit Cr^{III}-haltigen Nucleotiden^[10], die kinetisch als „dead-end“-Inhibitoren der Enzymaktivität wirken, umgesetzt und die elektronische Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Cr^{III}-Ion in S₂ und dem Mn^{II}-Ion (d⁵-h.s.) in S₁ untersucht^[9h]. Aus der elektronischen Spin-Spin-Wechselwirkung kann mit der Theorie von J. S. Leigh über die dipolare elektronische Spinrelaxation^[11] der Abstand zwischen S₁ und S₂ abgeschätzt werden. Abbildung 3 zeigt die derzeitige Vorstellung über die Struktur des aktiven Zentrums von Glutamin-Synthetase in Gegenwart eines Co^{III}-ATP-Komplexes.

Auch in einer *Hefe-Enolase* (Phosphoenolpyruvat-Hydrolase) aus *Escherichia coli* 4.2.1.11^[12] wurden verschiedene

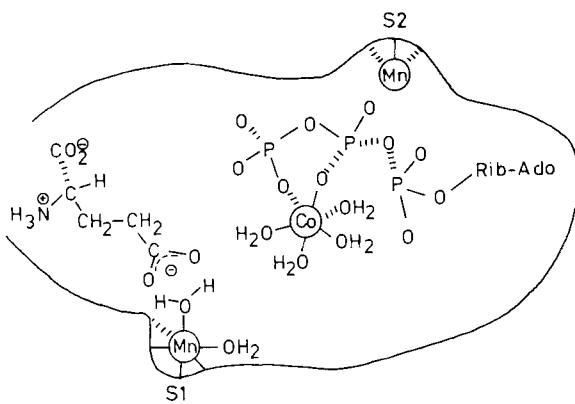


Abb. 3. Derzeitige Vorstellung über die Manganbindungsstellen in Glutamin-Synthetase in Gegenwart von Co^{III} -ATP [1c].

Bindungsstellen für zwei Mg^{2+} - und ein Mn^{II} -Ion pro Untereinheit entdeckt. Zusätzliche Mn^{II} -Bindungsstellen wurden ESR-spektroskopisch gefunden, wenn das Verhältnis $[\text{Mn}^{II}]:[\text{Enolase}] > 2$ ist. Schwache Spinaustauschwechselwirkungen ($J = -0.0043 \text{ cm}^{-1}$) deuten an, daß sich diese Stellen in der Nähe des fester im Protein gebundenen Mn^{II} -Ions befinden müssen.

Schließlich sei eine manganhaltige Katalase aus *Thermoleophilum album*, einem thermophilen Bakterium, genannt. Sie hat ein Molekulargewicht von 141 000^[13] und ist ein Tetramer mit $1.4 \pm 0.4 \text{ Mn}^{II}$ -Ionen pro Untereinheit. Es ist also nicht ganz klar, ob dieses Enzym ein oder zwei Manganatome pro Untereinheit enthält. Das Enzym ist farblos; es wurden keine Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich gefunden.

2.3. Metalloproteine mit Mn^{III} -Zentren

Zu den am besten charakterisierten manganhaltigen Metalloproteinen gehören eine Reihe von Superoxid-Dismutases (SODs), Katalasen und Pseudokatalasen^[14]. Die SODs beschleunigen den Zerfall des O_2^- -Radikalanions nach Gleichung (a), die (Pseudo)-Katalasen den Zerfall von H_2O_2 nach Gleichung (b).



Diese Metalloproteine sind meistens rot; sie enthalten im allgemeinen nur ein Mn^{III} -Ion pro Untereinheit, das von N- und O-Donoratomen der Aminosäuren der Polypeptidketten umgeben ist. Die Mn^{III} -Ionen sind wesentlich fester gebunden als die Mn^{II} -Ionen in den in den Abschnitten 2.1 und 2.2 vorgestellten Metalloproteinen; die Mn^{III} -Metalloproteine zeigen keine ESR-Signale, dafür aber ein charakte-

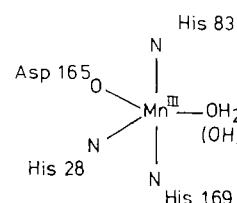


Abb. 4. Schematische Darstellung des aktiven Zentrums der Superoxid-Dismutase aus *Thermus thermophilus*.

ristisches Absorptionsspektrum mit einem intensiven Maximum (${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ in O_h -Symmetrie) im sichtbaren Bereich.

Die aus dem Bakterium *Thermus thermophilus HB8* isolierte SOD ist röntgenstrukturanalytisch untersucht worden^[15]; sie besteht aus vier gleichen Untereinheiten. Bei einer Auflösung von 2.4 Å konnte die erste Koordinationsphäre des Mn^{III} -Ions bestimmt werden^[15b]. Abbildung 4 zeigt die Bindungsverhältnisse: Vier Donoratome (drei N und ein Carboxylat-O-Atom) stammen vom Protein, ein H_2O -Molekül (oder Hydroxid-Ion) ist zusätzlich gebunden, so daß eine trigonal-bipyramidale Koordination resultiert.

2.3.1. Die Katalase aus *Thermus thermophilus* (HB8-Strang)

Diese Katalase ist im Gegensatz zu allen anderen bekannten Katalasen sehr wärmebeständig. Sie enthält zwei Mn^{III} -Ionen pro Untereinheit (MG 33 000–37 000) und ist ein Hexamer. Rote Einkristalle wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen^[16]. Abbildung 5 zeigt schematisch die Anordnung der sechs Untereinheiten sowie die Skizze einer Untereinheit mit den beiden benachbarten Mn^{III} -Ionen ($\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstand 3.6 Å). Wegen der geringen Auflösung

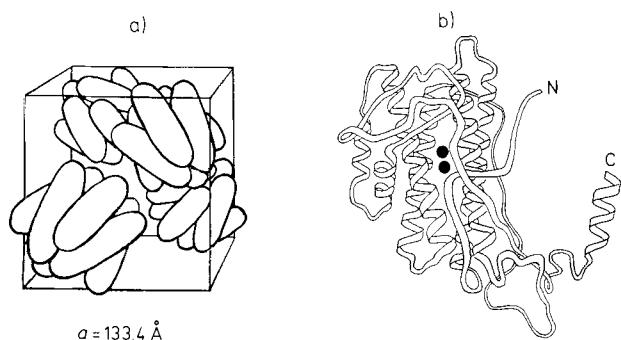


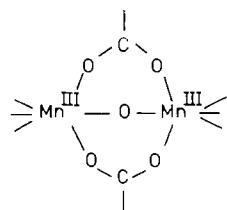
Abb. 5. Katalase aus *Thermus thermophilus*, (HB8-Strang): Schematische Darstellung a) der Quartärstruktur des Hexamers im Kristall, b) einer Untereinheit. Die beiden schwarzen Punkte sind Manganatome im Abstand von 3.6 Å [16].

von 3 Å sind die ersten Koordinationsphären dieser Metallatome aber nicht zu erkennen, ihre Verknüpfung durch Brückenliganden ist also strukturanalytisch noch nicht gesichert.

Jede Untereinheit enthält etwa 300 Aminosäuren, deren Sequenz nicht bekannt ist. Vier große, parallel zueinander verlaufende α -Helices aus 25–30 Aminosäuren bilden große Teile der Quartärstruktur einer Untereinheit. Die Mn-Atome befinden sich in der Mitte dieser vier α -Helices. Damit gehört diese Katalase zur Familie der 4- α -Helix-Proteine, zu der auch das eisenhaltige Protein Hämerythrin^[17] gehört, in dem zwei Fe^{III} -Ionen in einem μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)dieisen(III)-Komplex an N-Atome von Histidinresten gebunden sind. Einer strukturellen Verwandtschaft zwischen mangan- und eisenhaltigen Metalloproteinen^[18] werden wir im folgenden noch häufiger begegnen. Man spricht von der Fe^{III} - Mn^{III} -Dualität, weil es in einigen Fällen gelingt, die Metalloproteine aus ihren Apoproteinen mit Fe^{III} oder Mn^{III} zu rekonstituieren. Dabei ist manchmal sogar die enzymatische Aktivität von Metall unabhängig.

Das UV/VIS-Spektrum dieser Katalase zeigt ein intensives Maximum bei 450 nm mit einer Schulter bei 500 nm. Wie ich in Abschnitt 4.2 zeigen werde, sind diese Banden charak-

teristisch für die μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)dimangan(III)-Struktureinheit (Schema 1).



Schema 1.

Khangulov et al. haben in eleganten Arbeiten gezeigt^[16d, e], daß eine Serie komplizierter, aber aufschlußreicher ESR-Spektren beobachtet wird, wenn die Mn_2^{III} -Form durch externe Reduktions- oder Oxidationsmittel in die Mn_2^{II} -, $Mn^{II}Mn^{III}$ - bzw. $Mn^{III}Mn^{IV}$ -Form umgewandelt wird. Besonders typisch ist das ESR-Spektrum der gemischtdivalenten Form $Mn^{III}Mn^{IV}$, das zwischen 50 und 70 K 16 Linien aufweist. Dies ist charakteristisch für ein stark anti-ferromagnetisch gekoppeltes (Mn^{III} $S = 2$, Mn^{IV} $S = 3/2$), oxo-verbrücktes Dimer mit einem $S = 1/2$ -Grundzustand.

2.3.2. Die Pseudokatalase aus *Lactobacillus plantarum*

Konzentrierte Lösungen dieser Katalase sind rosa; sie hat ein Molekulargewicht von etwa 172 000 und besteht aus fünf gleichen Untereinheiten (MG 34 000) mit jeweils zwei Mn^{III} -Ionen^[19]. Der Begriff Pseudokatalase wurde eingeführt, um anzudeuten, daß Azid-Ionen und Cyanid-Ionen die Katalaseaktivität anders als bei anderen bekannten Katalasen nicht inhibieren. Die Verwendung der Vorsilbe pseudo- ist allerdings kritisiert worden, weil sie die Vorstellung einer beeinträchtigten, gestörten oder andersartigen Katalaseaktivität implizieren könnte, was nicht der Fall ist.

Daß zwei Mangan-Ionen relativ nahe beieinander im Enzym vorliegen, wurde zuerst aus dem UV/VIS-Spektrum (Abb. 6 b) geschlossen^[61]. Im sichtbaren Bereich werden eine Bande bei 470 nm und Schultern bei 398 und 500 nm beobachtet. Der molare Extinktionskoeffizient ist mit $\epsilon \approx 1.3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich größer, als für monomere oktaedrische Mn^{III} -Komplexe „normal“ wäre. Durch die Synthese niedermolekularer Modellkomplexe konnte gezeigt werden, daß derartige Absorptionsbanden für Komplexe mit dem Strukturelement μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)dimangan(III) oder μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)mangan(III)mangan(IV) typisch sind^[81, 82].

Dieser mehr indirekte Beweis wurde kürzlich durch den Befund erhärtet, daß das Biomolekül ein 16-Linien-ESR-Spektrum liefert (Abb. 6 a)^[20]. Die Mangan-Ionen liegen dann als zweikernige, gemischtdulative $Mn^{II}Mn^{III}$ - oder wahrscheinlicher $Mn^{III}Mn^{IV}$ -Einheiten vor. In saurer Lösung disproportionieren die Mn-Ionen, es bildet sich substitutionslabiles Mn^{II} , das das aktive Zentrum als $Mn(OH_2)_6^{2+}$ verläßt.

2.3.3. Die Ribonucleotid-Reduktase (RR) aus *Brevibacterium ammoniagenes*

Die Reduktion von Ribonucleotiden zu 2'-Desoxyribonucleotiden, den niedermolekularen DNA-Vorstufen, ist eine

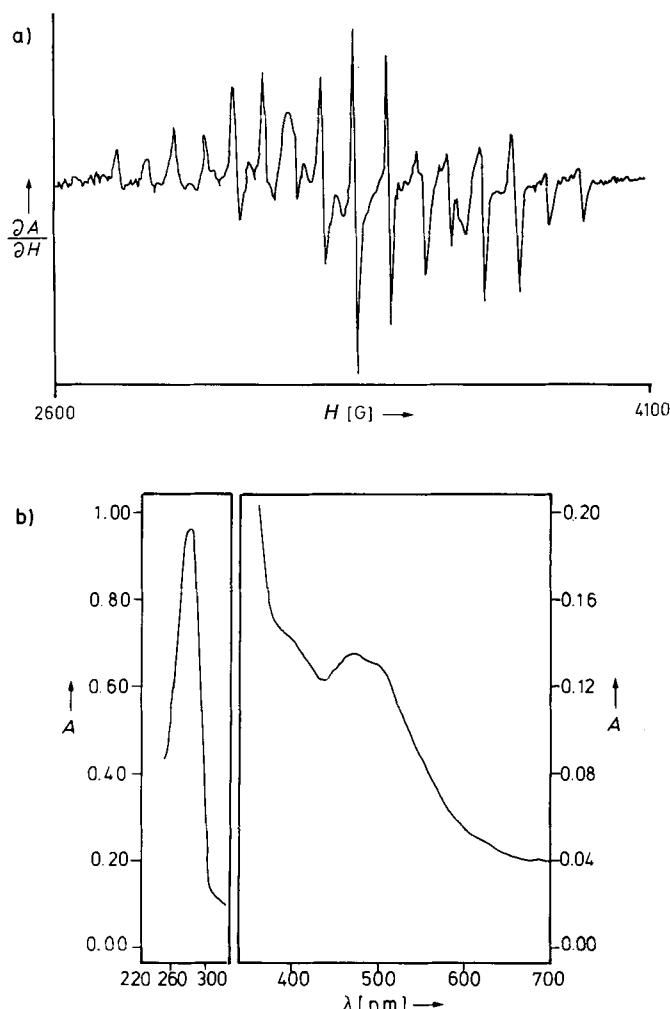
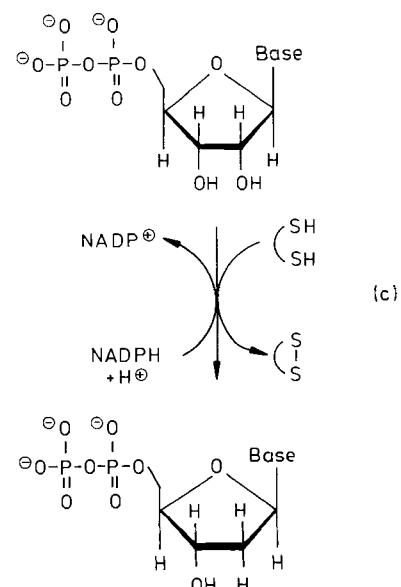


Abb. 6. Pseudokatalase aus *Lactobacillus plantarum*: a) ESR-Spektrum bei 6 K (6–10 μM [Mn]) [20]. b) UV/VIS-Spektrum bei pH = 7.0 (links: 0.88, rechts: 17.52 mg Enzym pro mL) [19].

der wichtigsten Reaktionen für die Existenz und Fortpflanzung jeglichen Lebens^[21]. Diese enzymatisch kontrollierte Reaktion ist in Gleichung (c) wiedergegeben; sie sieht einfach genug aus, ihr Mechanismus ist aber keineswegs in allen Details verstanden.



Drei RR-Systeme sind charakterisiert worden, von denen die, die keine Hämgruppen, aber Eisen enthalten, großes Interesse gefunden haben, weil in ihnen das aktive Zentrum aus zwei μ -oxo-verbrückten Fe^{III}-Ionen besteht^[18]. Auling et al. haben gezeigt^[22], daß es auch eine manganhaltige RR gibt, die sie aus dem gram-positiven *Brevibacterium ammoniagenes* (ATCC 6872) isoliert haben. Das Enzym besteht aus zwei Proteinuntereinheiten, dem nucleotidbindenden Protein B1 (MG = 80 000) und dem katalytisch aktiven Protein B2 (MG = 100 000) aus zwei Polypeptiden (MG = 50 000), die beide für die enzymatische Aktivität notwendig sind.

Der Mangangehalt konnte noch nicht bestimmt werden, aber das UV/VIS-Spektrum mit zwei Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich (455 und 485 nm) ist wiederum typisch für die μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)-dimangan(III)-Struktureinheit (Abb. 7; die molaren Extinktionskoeffizienten sind nicht bekannt).

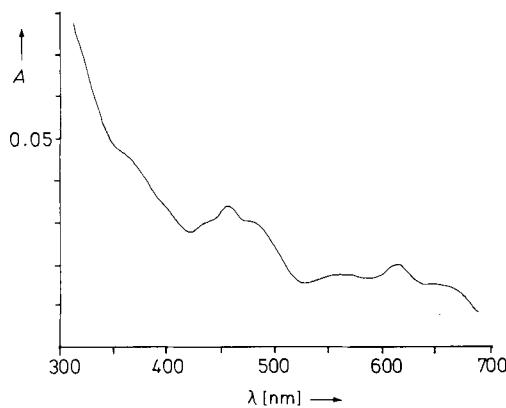


Abb. 7. VIS-Spektrum von Ribonucleotid-Reduktase aus *Brevibacterium ammoniagenes* bei pH = 6.6 [22].

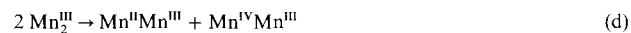
2.3.4. Weitere Metalloproteine mit vermutlich zweikernigen, Mn^{III}-haltigen aktiven Zentren

Der Chemiker ist es gewohnt, die Zusammensetzung einer von ihm isolierten und zur Homogenität gereinigten Substanz durch eine Elementaranalyse zu bestimmen, bevor er sich detailliert mit den physikalischen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Verbindung beschäftigt. Dies ist eigentlich trivial, aber der Biochemiker, der Metalloproteine isoliert, reinigt und dann deren strukturelle Merkmale beschreibt, sieht sich mit einer ganzen Reihe von Problemen konfrontiert, die den Wert von Elementaranalysen in Frage stellen können:

1. Die Isolierung und Reinigung zur Homogenität ist bei einem Metalloprotein ein vielstufiger, komplizierter Prozeß. Der Metallgehalt ist sehr niedrig und nur mit modernen spektroskopischen Methoden wie der Atomabsorptionspektroskopie, der ICP-Atomemissionsspektroskopie (ICP = *inductively coupled plasma*) oder – wie im Falle der Mn^{II}-haltigen Proteine – der quantitativen ESR-Spektroskopie zu bestimmen. Die Mn^{II}-Ionen sind kinetisch labil, und die Stabilitätskonstanten der Bindungsstellen sind oft recht klein. Daher werden häufig während der Reinigungsprozeduren Mn^{II}-Ionen ausgewaschen oder durch andere zweiwertige Kationen, die aus den verwendeten Chemikalien stammen, substituiert (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe^{II} etc.).

2. Die Redoxpotentiale der komplexgebundenen Mangan-Ionen in den Oxidationsstufen + II, + III, + IV liegen häufig relativ nahe beieinander, d. h. während der Isolierung sind ungewollte Wechsel der Oxidationsstufen möglich, und ein vormals inertes Mn-Ion höherer Oxidationsstufe wird nach der Reaktion zu Mn^{II} labil und herausgewaschen.

3. Zweikernige Mangankomplexe neigen, wie in Abschnitt 4.2 detaillierter gezeigt wird, zu pH-abhängigen Disproportionierungsreaktionen, z. B. gemäß Gleichung (d).



Diese Reaktion kann dann wiederum die Ursache zu geringer Mn-Gehalte sein, weil das labile Mn^{II}-Ion das aktive Zentrum des Enzyms während der Reinigung verlassen hat.

4. Schließlich ist selbst die qualitative Bestimmung der Metallart in einem aktiven Zentrum manchmal problematisch, weil die Koordinationschemie etwa von Fe^{III} und Mn^{III} in wäßrigem Medium recht ähnlich sein kann. Unbeabsichtigte Substitution des einen Metall-Ions durch das zufällig in Lösung anwesende andere Kation kann zu fehlerhafter Beschreibung des Metalloproteins führen. Dazu sei ein Beispiel gegeben:

Eine Quelle für die *Violetten Sauren Phosphatasen* sind die Knollen der süßen Kartoffel aus Japan (Kokei Nr. 14 oder Kontoki). Diese Phosphatasen wurden ursprünglich als manganhaltige Enzyme (MG 110 000) mit zwei Untereinheiten (MG 55 000) beschrieben^[23]. Es wurde ein Mn-Gehalt von einem Mn^{III}-Ion pro Molekül Enzym bestimmt. Averill et al. haben kürzlich gezeigt, daß dies wahrscheinlich ein Irrtum ist^[24]. Sie haben einen höheren Reinheitsgrad (14mal höhere spezifische Aktivität) durch kleine Veränderungen der Reinigungsprozedur erreicht und dann zeigen können, daß zwei Fe^{III}-Ionen pro Molekül Enzym und nur Spuren von Mangan vorhanden sind. Violette Saure Phosphatasen aus Uteroferrin und der Rindermilz haben ein zweikerniges (Fe^{III}-O-Fe^{III}) aktives Zentrum^[18]. In^[24] wird allerdings die Vermutung geäußert, daß das Enzym aus den süßen Kartoffeln ein einkerniges aktives Zentrum aufweist. Es ist durchaus denkbar, daß die japanische Arbeitsgruppe^[23] tatsächlich eine manganhaltige Form des Enzyms in Händen hatte, während die amerikanischen Forscher^[24] die eisenhaltige Form gereinigt haben. Ich halte es für sehr unwahrscheinlich, daß einfach Eisen und Mangan von der einen (oder anderen) Gruppe verwechselt wurden. Vielmehr scheint der Dualismus dieser beiden Kationen in ihrer dreiwertigen Form die Ursache dieser Diskrepanz zu sein.

An einem weiteren Beispiel möchte ich darauf hinweisen, daß möglicherweise der analytisch bestimmte Mangangehalt nicht korrekt ist. Reinards, Altdorf und Ohlenbusch berichteten 1984 über eine manganhaltige Superoxid-Dismutase, die sie aus dem prokaryontischen Mikroorganismus *Acholeplasma Laidlawii* zur Homogenität gereinigt hatten^[25]. Sie hat ein Molekulargewicht von 41 500 und ist aus zwei Untereinheiten zusammengesetzt. Der Mangangehalt wird mit 0.51 ± 0.05 Mn-Atomen pro Untereinheit angegeben (durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt). Das veröffentlichte UV/VIS-Spektrum sieht aber den Spektren von Komplexen mit einem μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)-dimangan(III)-Strukturelement verblüffend ähnlich. Daher liegt der Schluß nahe, daß das aktive Zentrum dieser SOD ein zweikerniger

Mn_2^{III} -Komplex ist. Weitere Untersuchungen an diesem Enzym sind von großem Interesse.

3. Das aktive Zentrum im Photosystem II

Einer der fundamentalen Prozesse in der Biologie ist die durch sichtbares Licht getriebene Wasseroxidation, die in der Thylakoidmembran der Chloroplasten von grünen Pflanzen, in Algen und in einigen Cyanobakterien in einem Photosystem II (PS II) genannten molekularen Apparat abläuft. Dieser Apparat enthält ein manganhaltiges aktives Zentrum, an dem koordinierte Wassermoleküle^[49] zu Sauerstoff oxidiert werden [Gl. (e)]. Das Mangan ist essentieller



Bestandteil. Weiterhin sind $\text{Ca}^{2\oplus}$ - und Cl^{\ominus} -Ionen für die Aktivität von PS II essentiell und spezifisch notwendig (F^{\ominus} -Ionen wirken z. B. inhibierend). Große Acetat-Ionen-Konzentrationen inhibieren ebenfalls die O_2 -Entwicklung. Dieser Effekt ist reversibel: Auswaschen des Acetats rekonstituiert die Aktivität^[69].

Es scheint elementaranalytisch gesichert^[40], daß vier Manganatome am Aufbau des PS-II-Zentrums beteiligt sind; ob allerdings auch alle vier am Redoxprozeß beteiligt sind, ist ungeklärt. Die Anordnung der vier^[37] Mangan-Ionen relativ zueinander und der Mechanismus der Wasseroxidation werden seit vielen Jahren intensiv untersucht. Es wurden viele, zum Teil recht kontroverse Vorschläge präsentiert – das Verständnis auf molekularer Ebene ist noch ziemlich unvollkommen.

Ich werde nicht auf die strukturelle Organisation des PS II und auf die vielen Details der Photochemie^[32, 33], des Elektronen-^[41] und Protonentransports^[46] eingehen. Dazu gibt es viele ausgezeichnete Übersichten, von denen nur eine Auswahl zitiert sein soll^[26–38], wobei ich besonders auf *Rengers* vorzüglichen, aktuellen Beitrag in dieser Zeitschrift verweisen möchte^[26]. Ich will nur kurz das Wesentliche, das wir heute über die Struktur des aktiven Zentrums wissen, und einige Ideen zum Reaktionsmechanismus skizzieren.

Ausgehend von der Beobachtung von *Joliot* et al., daß dunkeladaptierte Chloroplasten bei Bestrahlung durch eine Serie von kurzen Lichtblitzen periodisch O_2 entwickeln^[47], haben *Kok*, *McGloin* und *Forbush* fünf Zustände (Oxidationszustände) während der Wasseroxidation beschrieben^[48], die sie mit S_0 – S_4 bezeichneten. Durch Absorption von jeweils einem Lichtquant und Anhebung des Oxidationszustandes um eine Einheit (Abgabe eines Elektrons) werden ausgehend von S_0 die Zustände bis S_4 erreicht. Im Schritt $S_4 \rightarrow S_0$ wird schließlich O_2 abgespalten und der S_0 -Zustand regeneriert (Abb. 8 a). Die Stöchiometrie und Bewegungssequenz der Protonen in diesem Katalysezyklus ist von *Förster* et al. untersucht worden^[46]. Eine bahnbrechende Beobachtung von *Dismukes* et al.^[41a, b] war, daß PS-II-Partikel im S_2 -Zustand ESR-aktiv sind. Die Entdeckung eines komplizierten 16–19-Linien-Spektrums bei $g = 2.0$ (Abb. 8 b) und – später – eines weiteren Signals bei $g = 4.1$ ^[41e–k] sowie die kürzliche Entdeckung eines Tyrosinradikals^[50] haben ganz wesentliche Impulse zur Aufklärung der Struktur des aktiven Zentrums im PS II gegeben. Die Ableitung seiner Struktur aus ESR-Messungen, deren Reproduktion

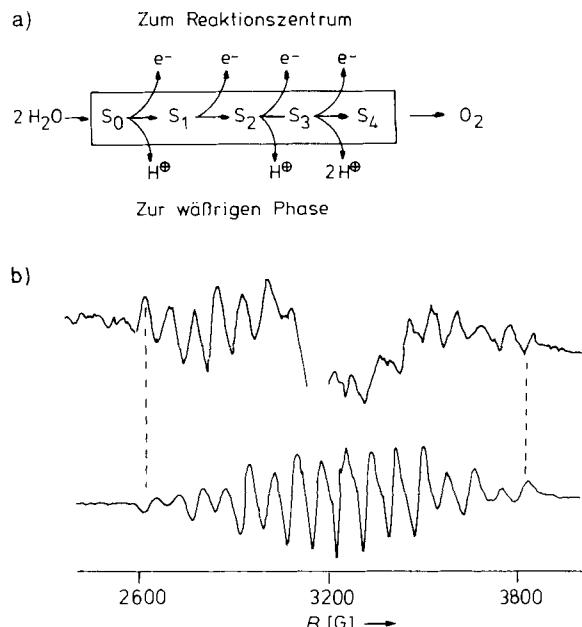


Abb. 8. a) Das S-Zustandsmodell für die Wasseroxidation in photosynthetisierenden Membranen. b) Vergleich der ESR-Spektren von PS-II-Membranen (oben), bei 300 K belichtet unter Kühlung auf 200 K und gemessen bei 10 K im Dunkeln) mit dem des gemischvalenten $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Analogs des Borato-komplexes **11** (Abb. 14) [61] (unten).

zierbarkeit bei unterschiedlichen Probenbearbeitungen in verschiedenen Laboratorien hier nicht diskutiert werden soll (dies ist ein Problem!), hängt nicht zuletzt von der Entwicklung der Theorie über paramagnetische, polynukleare Mangankomplexe ab.

Die einzige direkte Methode, mit der die Umgebung der Manganatome im PS II zur Zeit untersucht werden kann, ist die EXAFS-Spektroskopie, die auf dieses Problem erstmals von *Klein* et al.^[51] angewendet wurde. Die Interpretation der dabei von PS-II-Partikeln – in den Zuständen S_0 , S_1 , S_2 und neuerdings auch S_3 ^[52] – erhaltenen Spektren weist auf folgendes hin:

- Der Oxidationsgrad der Mangan-Ionen steigt schrittweise von S_0 bis S_2 an, ohne daß dabei die PS-II-Struktur signifikant verändert wird; beim Übergang von S_2 zu S_3 ändert sich dann der Oxidationszustand der Mn-Atome nicht^[54]. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, weil bis heute bei allen Modellen angenommen wurde, daß alle vier Elektronen im Cyclus aus dem Mangancluster stammen, und bedeutet, daß ein organisches Radikal beim Übergang $S_2 \rightarrow S_3$ entstehen muß (oxidiertes Histidin?)^[55].

- Die erste Koordinationssphäre aller Mn-Atome besteht aus Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen (wahrscheinlich mehr O-Atome als N-Atome).

- Für eine Koordination von Chlorid-Ionen an Mangan wurden bis zu einem Mn-Cl-Abstand von 2.2 Å keine Anzeichen gefunden. Die PS-II-Aktivität ist Cl^{\ominus} -abhängig, und eine Koordination der Cl^{\ominus} an Mn wird oft diskutiert; sie ist aber experimentell nicht nachgewiesen. Die EXAFS-Spektren schließen allerdings eine Mn-Cl-Bindung > 2.2 Å auch nicht aus.

- Ganz wichtig ist die Beobachtung eines $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstandes von nur 2.7 Å und eines weiteren $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstandes von 3.3 Å^[51–53].

Neueste EXAFS-Messungen von *Cramer* et al.^[53] mit polarisierter Synchrotronstrahlung an orientierten Chloro-

plasten zeigen, daß der Mangancluster einen $Mn \cdots Mn$ -Abstand von 2.7 Å und einen weiteren nahezu senkrecht zur Membran gerichteten von 3.3 Å enthält. Die Autoren schließen daraus, daß das aktive Zentrum im PS II aus zwei unterschiedlichen binuclearen Einheiten bestehen könnte – einer mit zwei μ -Oxo- und einer mit Carboxylato-Brücken. Alternativ dazu ist aber auch eine recht unsymmetrische tetrnukleare Struktur denkbar^[39].

Die Abbildungen 9–11 zeigen drei spekulativen Vorschläge zum Aufbau und zum Reaktionsmechanismus des aktiven

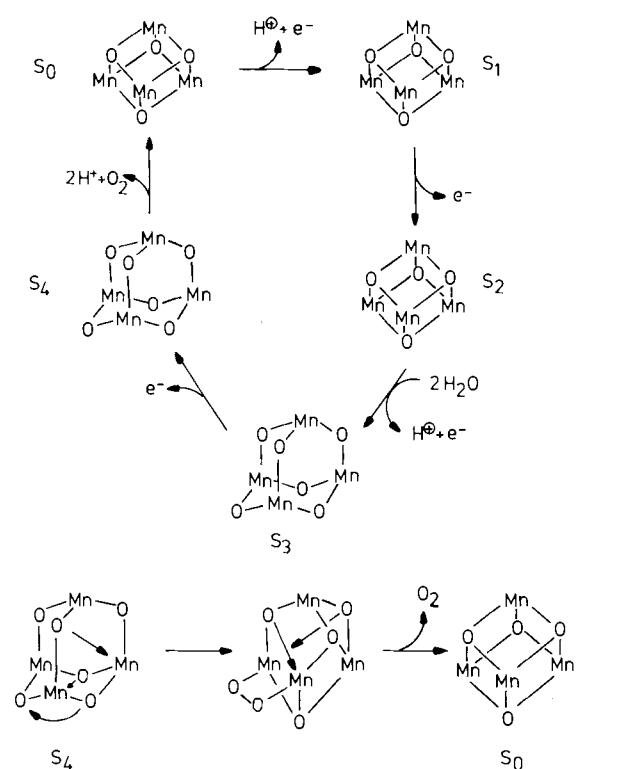


Abb. 9. Spekulativer Reaktionsmechanismus der Wasseroxidation im PS II mit einem Strukturwechsel zwischen regelmäßiger Cubanstruktur $\{\text{Mn}_4\text{O}_4\}$ und Adamantanstruktur $\{\text{Mn}_4\text{O}_6\}$ (nach Brudvig und Crabtree [56]).

Zentrums im PS II, die den derzeitigen Kenntnisstand wiedergeben und die besonders anregend auf Anorganiker gewirkt haben. Mechanistisch ist das Minimalmodell, bei dem zwei H_2O -Liganden an einem zweikernigen Mangankomplex oxidiert werden (z. B. Witt et al.^[32], Renger^[59], Vängard et al.^[49], Kambara et al.^[58]), sicherlich noch genauso aktuell wie die hier gezeigten von Brudvig und Crabtree^[56] einerseits und von Vincent und Christou^[57] andererseits. Dismukes' Modell^[36a] (Abb. 11) ist eine ästhetisch schöne Kombination aus experimentellen Fakten, gedankli-

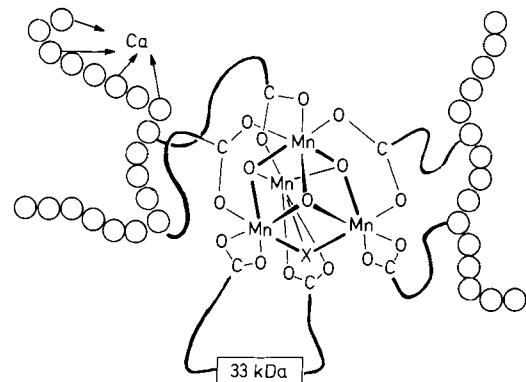


Abb. 11. Strukturvorschlag nach Dismukes [36a] für das aktive Zentrum im PS II. Die Kreise symbolisieren die Polypeptidkette, die Carboxylat-Gruppen zur Koordination der Mn-Atome zur Verfügung stellt (die Aminosäuresequenz ist bekannt); X ist eine μ -Cl-Brücke ($\text{Mn}-\text{Cl}$ 2.2 Å). Unten ist eine Proteinuntereinheit (MG 33000), die über zwei Carboxylat-Gruppen an den Mn-Cluster gebunden ist, angedeutet. Dieser Proteinteil kann leicht abgetrennt werden, wobei zwei der Mn-Atome sehr labil werden.

chen Deduktionen und viel Phantasie. So kann es sein, aber es kann auch ganz anders sein. Die Vorschläge sind stark beeinflußt von neueren Entwicklungen in der Koordinationschemie von Mangan, wobei die erst kürzlich entdeckten Strukturtypen niedermolekularer zwei-, drei- und vierkerniger Mangankomplexe befriedigend (oder phantasieanregend) gewirkt haben.

4. Modellkomplexe für die Manganoproteine^[60, 68]

In allen in den Abschnitten 2 und 3 beschriebenen Biomolekülen werden die Manganatome über O- oder N-Donatoratome im Protein gebunden. Funktionelle Gruppen sind z. B. Carboxylat-, Alkoxy- oder Aryloxy-Gruppen und die Imidazol-Stickstoffatome der Histidine; eine Koordination durch Schwefel wurde in unseren Beispielen nicht beobachtet. Daher wird im folgenden nur die klassische Koordinationschemie vom Werner-Typ mit O,N-Liganden, deren Strukturformeln und in diesem Beitrag verwendeten Abkürzungen in Schema 2 zusammengefaßt sind, betrachtet.

Komplexe von Mn^{V} in oktaedrischer O,N-Umgebung waren bis vor kurzem unbekannt. Das Auftreten dieser hohen Oxidationsstufe in biologischen Systemen ist nicht gesichert, aber sie wird wegen der präparativen Erfolge der Komplexchemiker nicht mehr als so exotisch betrachtet wie noch vor wenigen Jahren. Buchler et al.^[62] und Hill et al.^[63] stellten als erste diamagnetische Nitridoporphyrinatomanagan(v)-Komplexe her, deren Strukturen röntgenographisch aufgeklärt wurden: Das Mn^{V} -Ion ist in ihnen fünffach koordiniert (MnN_5). Auch ein sehr reaktiver Oxochloroporphyr-

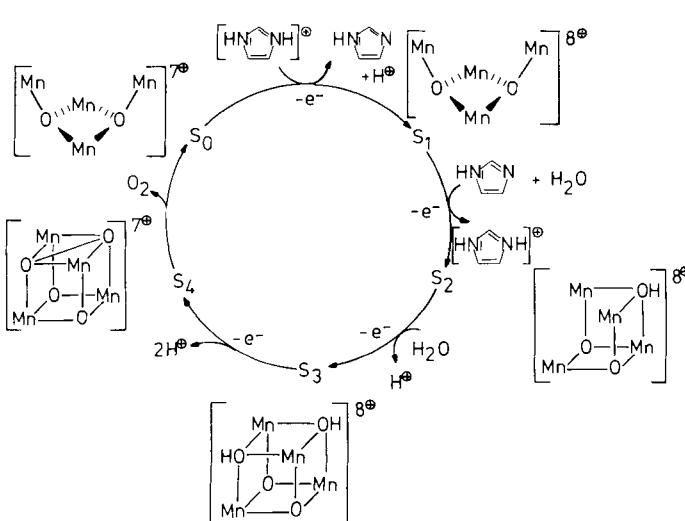
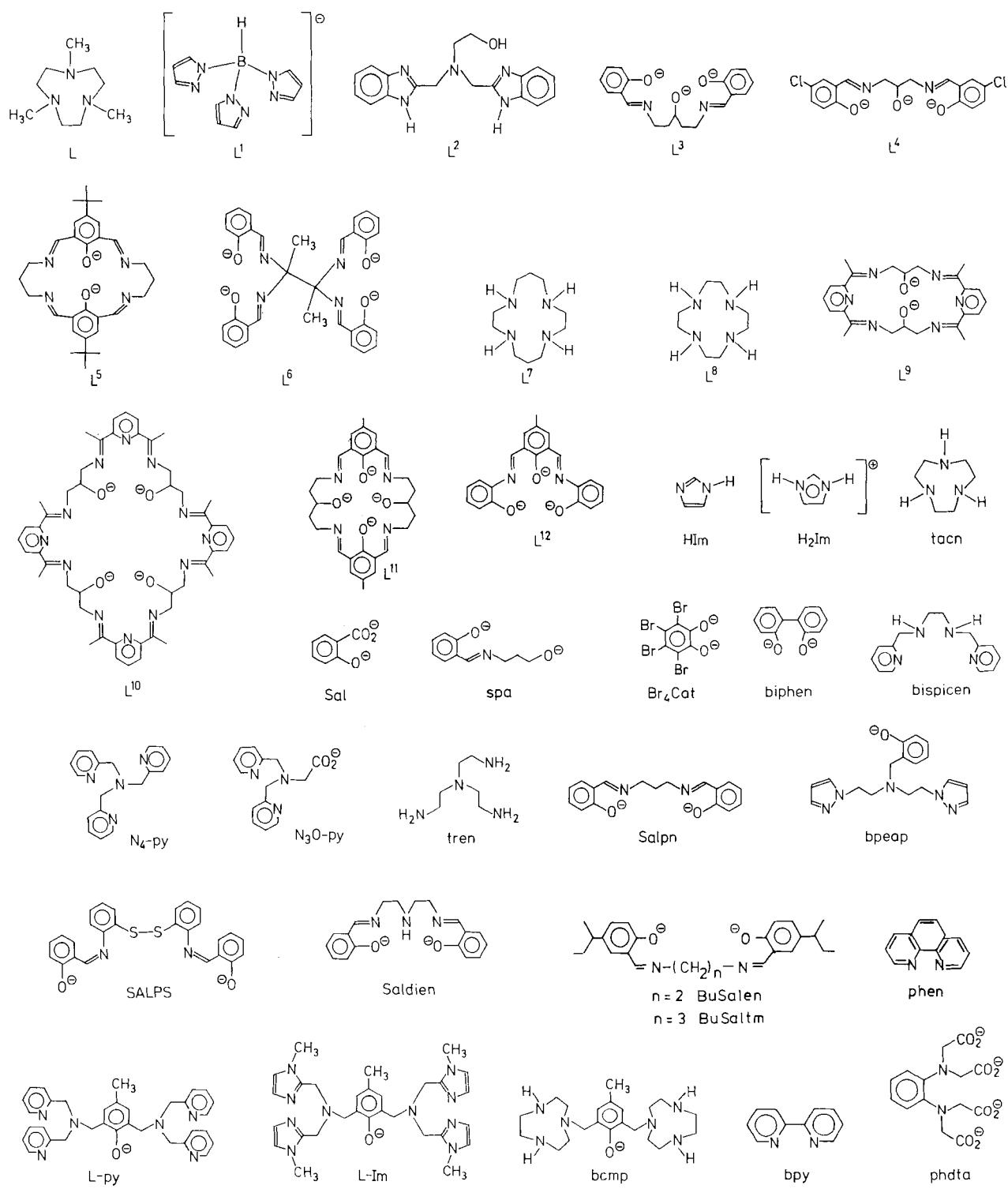


Abb. 10. Spekulativer Reaktionsmechanismus der Wasseroxidation im PS II mit $\{\text{Mn}_4\text{O}_2\}$ - und $\{\text{Mn}_4\text{O}_3\}$ -Struktureinheiten (nach Vincent und Christou [57]).



Schema 2. O,N-Liganden und ihre Abkürzungen.

rinatomangan(v)-Komplex mit oktaedrischer Koordination des Mn^v-Ions ist beschrieben worden^[64]. Kürzlich wurden elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen der Mn^v≡N-Einheit beschrieben^[65]. Okawa et al.^[66] berichten über die Synthese eines wahrscheinlich oktaedrischen paramagnetischen Komplexes ($\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$) K[MnL₂] (L ist das Trianion von N-(2-Hydroxyphenyl)salicylamid), der aus Wasser unzersetzt umkristallisiert werden kann. Wieder einmal zeigte sich, daß „ungeöhnliche“ Oxidationsstufen durch geeignete Liganden durchaus stabilisiert werden können. Calvin et al.^[67] und Brudvig et al.^[56] haben

sicherlich zu Recht das Auftreten von Mn^v im PS II als Möglichkeit in Betracht gezogen.

4.1. Zweikernige Mn^{II}-Komplexe

Carboxylat-Gruppen binden sehr leicht an Mangan; sie können dabei einzähnig oder zweizähnig koordiniert sein, im letzteren Fall unter Bildung symmetrischer μ -Carboxylato-Brücken. Diese Komplexe modellieren die Bindungsverhältnisse in Biomolekülen mit zwei benachbarten Mn^{II}-Ionen,

denn Polypeptide haben oft $-\text{COO}^\ominus$ -Gruppen, die zur Koordination von Metall-Ionen zur Verfügung stehen. Abbildung 12 zeigt vier Strukturtypen, die alle röntgenographisch

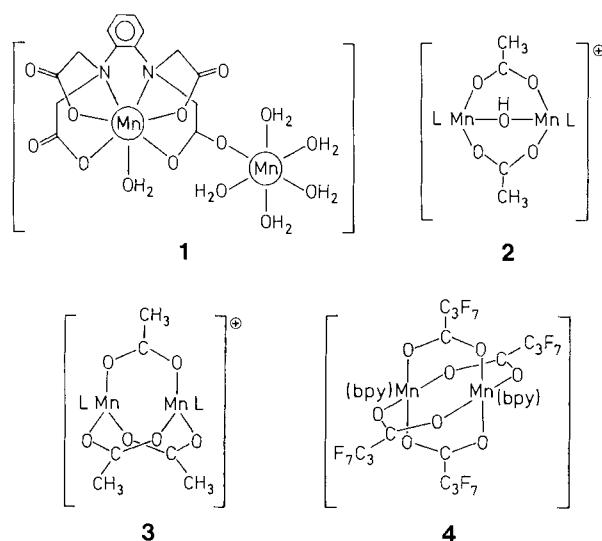


Abb. 12. Die zweikernigen Mn^{II} -Komplexe 1–4. Für die Liganden siehe Schema 2. Die Gegenionen bei 2 und 3 sind PF_6^\ominus bzw. BPh_4^\ominus .

charakterisiert wurden. In den Komplexen 1^[70], 2^[71], 3^[72] und 4^[73] nimmt die Zahl der Carboxylato-Brücken von eins bis vier zu. Die $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstände und die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Intramolekulare, schwach antiferromagnetische Spinaustauschkopplungen der beiden high-spin- Mn^{II} -Ionen durch den Raum oder über einen Superaustauschmechanismus werden beobachtet. Interessanterweise zeigt der OH-verbrückte Komplex 2 die stärkste Kopplung, d. h. μ -OH-Gruppen sind gute Vermittler für den Superaustauschmechanismus, Carboxylato-Brücken hingegen schlechte.

Ein weiterer potentieller Ligand für Mn^{II} , der in Polypeptiden durch die Aminosäure Tyrosin zur Verfügung steht, ist die Aryloxy-Gruppe, die in der niedermolekularen Komplexchemie häufig als Brückenligand zwischen zwei Metall-Ionen auftritt. Die Komplexe 5^[74], 6^[75] und 7^[76] (Abb. 13) sind Beispiele hierfür; 5 und 6 sind röntgenographisch charakterisiert worden.

Es handelt sich jeweils um zwei kantenverknüpfte Oktaeder mit relativ kurzen $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abständen. In allen Fällen wurden schwache, antiferromagnetische Spinaustauschkopplungen beobachtet (Tabelle 1).

6, 7 und 8^[78] liefern komplizierte ESR-Spektren mit deutlicher Hyperfeinaufspaltung. Gute Diskussionen finden sich

Tabelle 1. $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstände und Spinaustauschkopplungskonstanten in den zweikernigen Mn^{II} -Komplexen 1–8 (Abb. 12, 13).

Komplex	$\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ [Å]	$J[\text{cm}^{-1}]$ [a]	Lit.
1	6.16	nicht bekannt	[70]
2	3.35	-9	[71]
3	4.03	-1.7	[72]
4	3.68	-2.6	[73]
5	3.26	-0.18	[74]
6	3.30	-1.88	[75]
7	nicht bekannt	-0.65	[76]
8	3.3	schwach ferromagnetisch $J \sim 1 \text{ cm}^{-1}$	[78]

[a] Aus $H = -2J S_1 S_2$ mit $S_1 = S_2 = 5/2$.

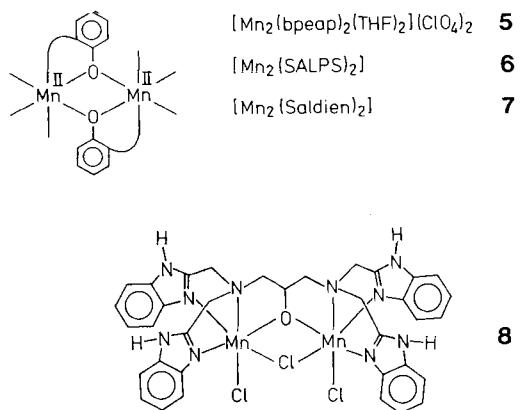
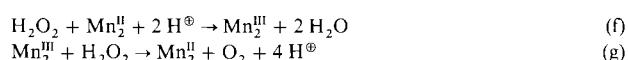


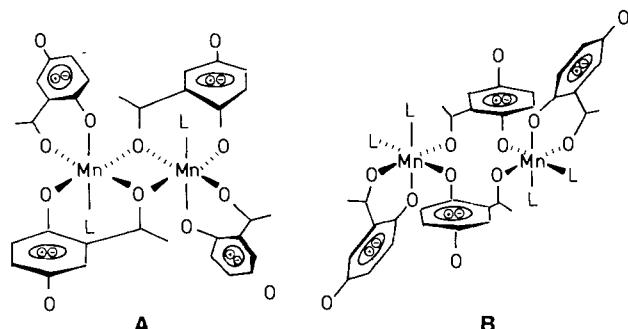
Abb. 13. Die zweikernigen μ -aryloxo- oder μ -alkoxo-verbrückten Mn^{II} -Komplexe 5–8. Für die Liganden siehe Schema 2.

bei Hendrickson et al.^[76] und Dismukes et al.^[78]. ESR-spektroskopisch kann man deutlich zwischen monomeren und dimeren Strukturen unterscheiden, wenn die Spinaustauschkopplungskonstante J wesentlich größer als die ^{55}Mn -Hyperfeinkopplungskonstante a ^[77] ist. Der Signalabstand in einem Dimer ist dann $a/2$, also der halbe Wert des entsprechenden monomeren Komplexes. Diese Untersuchungen bestätigen und vertiefen die Schlußfolgerungen aus den ESR-Messungen an Biomolekülen mit zwei benachbarten Mn^{II} -Ionen.

Der Komplex 8 ist besonders interessant, weil er ein funktionelles Modell für die Katalasen aus *Lactobacillus plantarum* und *Thermus thermophilus* ist: Er zersetzt H_2O_2 katalytisch. Die Anfangsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist proportional zum Quadrat der H_2O_2 -Konzentration^[81]; ein analoger, aber monomerer Mn^{II} -Komplex ist inaktiv. Im ersten Schritt wird die Bildung eines μ -oxo-verbrückten Dimangan(III)-Intermediats angenommen, das durch ein weiteres Molekül H_2O_2 unter O_2 -Abspaltung wieder reduziert wird [Gl. (f) und (g)].



Um die Spin-Spin-Wechselwirkungen zu studieren, wurden schließlich einige zweikernige Mn^{II} -Komplexe synthetisiert, die paramagnetische organische Radikale koordiniert haben. Kenntnisse über derartige Komplexe sind sehr wichtig, weil sich im PS II beim Übergang vom ESR-aktiven S_2 -Zustand zum ESR-inaktiven S_3 -Zustand der Oxidationszustand der Manganatome nicht ändert, woraus sich schließen läßt, daß das im S_3 -Zustand vorhandene organische Radikal das ESR-Signal löscht. Beispiele sind die Mangankomplexe mit Catechol- oder Semichinonliganden^[79, 80]. Im Semichinonkomplex mit Struktur A oder B^[79] bewirkt die



Koordination der paramagnetischen Liganden in Lösung eine ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Mn^{II}-Ionen. Ein $S=3$ -Grundzustand wurde für das Dimer mit vier Semichinon-Radikalionen gefunden, die antiferromagnetisch mit den Mn^{II}-Ionen gekoppelt sind.

Hendrickson et al.^[80] beschreiben ein grünes Tetramer $Mn_4(3,5\text{-Di-}tert\text{-butyl-1,2-benzochinon})_8$ mit vier Mn^{II}-Ionen und Semichinonliganden, die schwach gekoppelt sind ($\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_B$ pro Mn bei 295 K).

4.2. Zweikernige Mn^{III}-Komplexe

Die Entdeckung, daß eine Reihe eisenhaltiger Metalloproteine die zweikernige Struktureinheit $\mu\text{-Oxo-bis}(\mu\text{-carboxylato})\text{diisen(III)}$ enthält, initiierte die Synthese von zwei niedermolekularen, zweikernigen Komplexen dieses Strukturtyps^[18]. Die Synthese war verblüffend einfach; sie gelang durch „spontaneous self-assembly“^[4b, c]. Mit diesem Begriff will man andeuten, daß sich eine gegebene Struktureinheit als thermodynamisch stabiles Produkt unter den richtigen Randbedingungen von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel aus labilen, einkernigen Metallkomplexen, mehrzähligen Liganden und Brückenliganden in Lösung bildet. Nachdem die richtigen Bedingungen gefunden waren, zeigte sich, daß für fast alle dreiwertigen Metall-Ionen der ersten Übergangsmetallreihe stabile Komplexe mit diesem Strukturtyp zugänglich sind, so auch für Mangan(III)^[81–84]. In Abbildung 14 sind die bis heute bekannten derartigen Mn^{III}-Komplexe angegeben, die bis auf **13** alle röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden.

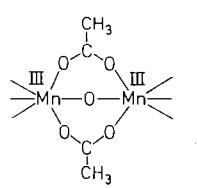


Abb. 14. Die zweikernigen Mn^{III}-Komplexe **9–13** mit $\mu\text{-Oxo-bis}(\mu\text{-acetato})\text{dimangan(III)}$ -Struktureinheit. Für die Liganden siehe Schema 2.

Es wurde schnell erkannt, daß diese Mn^{III}-Komplexe ausgezeichnete Modellkomplexe für die elektronischen Verhältnisse der Mn^{III}-Ionen in den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Biomolekülen sind:

1. Das VIS-Spektrum ist charakteristisch für die $\mu\text{-Oxo-bis}(\mu\text{-carboxylato})\text{dimangan(III)}$ -Einheit. Nahezu unabhängig von den restlichen Liganden werden zwei sehr intensive Banden zwischen 400 und 600 nm ($\epsilon \approx 600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet (Abb. 15), die keinen einfachen d-d-Übergängen oktaedrisch koordinierter Mn^{III}-Ionen entsprechen können. Welche Übergänge zu diesen Absorptionsbanden führen, ist noch nicht völlig geklärt, es könnte sich aber nach Gray et al.^[91] und Gündel et al.^[92] um „simultaneous pair excitations“ handeln, bei denen durch ein Lichtquant zwei Elektronen im Dimer gleichzeitig angeregt werden (an jedem Mn^{III} ein Elektron). Das würde bedeuten, daß die Beobachtung derartiger Absorptionen den dimeren Charakter der aktiven Zentren in den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Biomolekülen beweist. Interessanterweise werden diese Banden

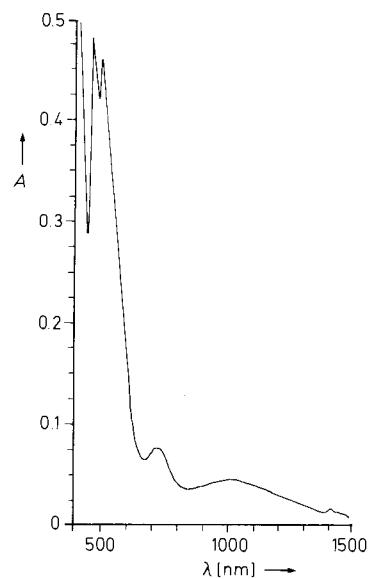


Abb. 15. Elektronenanregungsspektrum von **10** in CH_3CN ($[\mathbf{10}] = 7.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, 1 cm-Küvette) [81].

in den VIS-Spektren von Metalloenzymen mit gesichert *ein-kernigem* Mn^{III}-Zentrum, z. B. den SODs, *nicht* beobachtet.

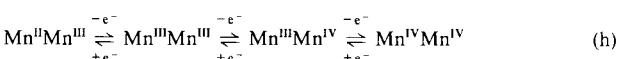
2. Im Gegensatz zu den Komplexen mit $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}\}$ -Einheiten, die stark antiferromagnetisch gekoppelte high-spin-Fe^{III}-Ionen enthalten, weisen die Komplexe **9–13** nur sehr schwache Kopplungen der high-spin-Mn^{III}-Ionen auf (ferromagnetisch in **9**, **10** und **13**, antiferromagnetisch in **12** und praktisch ungekoppelt in **11**; Tabelle 2).

Tabelle 2. Mn \cdots Mn-Abstände und Spinaustauschkopplungskonstanten in den zweikernigen Mn^{III}-Komplexen **9–19** (Abb. 14, 17).

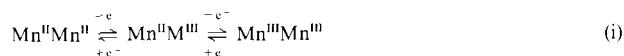
Komplex	Mn \cdots Mn [\AA]	J [cm^{-1}]	Lit.
9	3.084	ferromagnetisch	[81, 72]
10	+ 9		[72]
11	3.159	- 0.5	[82]
12	3.132	- 3.4	[83]
13	nicht bekannt	+ 1.72	[84a]
14	3.247	antiferromagnetisch	[93]
15	2.869	- 19.1	[85]
16	2.931	- 19.6	[87]
17	3.533	nicht gekoppelt	[89]
18	2.72	nicht berichtet	[86]
19	3.808	- 3.6	[90]

3. Das ESR-spektroskopische Verhalten dieser Komplexe wird kontrovers diskutiert. In unseren Händen sind die Komplexe **9**, **10** und **11** in wasserfreien Lösungsmitteln im Temperaturbereich 4–290 K ESR-inaktiv, Nishida^[84b] andererseits berichtet über 16-Linien-Spektren von **9** und **13** bei 77 K. Ich halte dies für ein Artefakt, hervorgerufen durch H_2O -katalysierte Disproportionierung des Mn^{III}₂-Dimers in Mn^{II}Mn^{III}- und Mn^{III}Mn^{IV}-Dimere [siehe Gl. (d)]; letztere könnten das übliche 16-Linien-Spektrum zeigen. Die Disproportionierung wurde für **9–11** nachgewiesen^[71, 72].

4. Das elektrochemische Verhalten von **9**, **10**^[71, 72, 81] und **11**^[82] modelliert das Redoxverhalten der Katalasen und des PS II: In wasserfreien Lösungsmitteln können durch reversible Einelektronenschritte die zweikernigen Komplexe mit Mn^{II}Mn^{III}-, Mn^{III}Mn^{IV}- und Mn^{IV}-Mn^{IV}-Zentren erzeugt werden [Gl. (h)], ohne daß sich dabei die Struktur ändert.



Der hydroxo-verbrückte Mn^{II}-Komplex **2** kann elektrochemisch ebenfalls durch zwei Einelektronenschritte oxidiert werden [Gl. (i), Abb. 16], wobei die μ -OH-verbrückten



Komplexe mit Mn^{II}Mn^{III}- und Mn^{III}Mn^{III}-Zentren entstehen^[72]. In wässriger saurer Lösung kann die μ -Oxo-Brücke von **10** zur μ -Hydroxo-Brücke protoniert werden; beide Formen bilden in Lösung ein Säure-Base-Gleichgewicht [Gl. (j)].



Aus Abbildung 16 geht hervor, daß wegen der relativen Lage der Redoxpotentiale **10** durch protoniertes **10** oxidiert

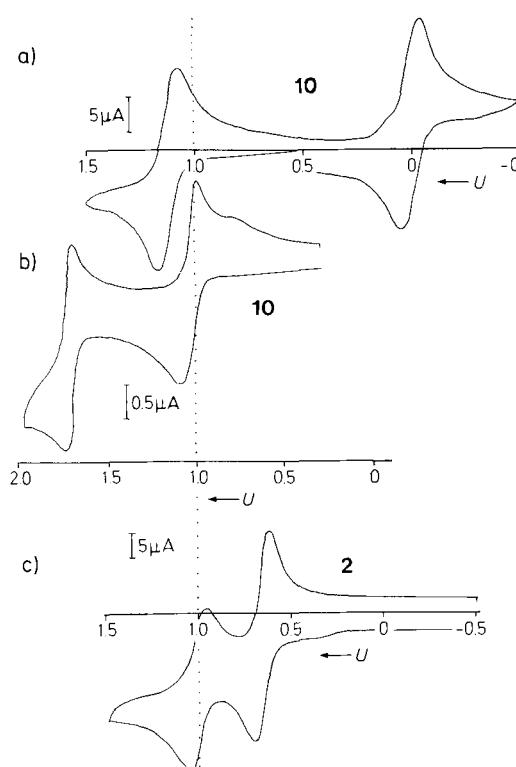


Abb. 16. Cyclovoltammogramme von $\mathbf{10}(\text{PF}_6)_2$ a) in CH_3CN , b) in flüssigem SO_2 , c) von $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_2\text{-CH}_3\text{OH}$ in CH_3CN [72]. U [V] gegen Ag/AgCl .

werden kann. In wässriger saurer Lösung disproportioniert **10** also gemäß Gleichung (k). Die reduzierte Form



$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})\text{Mn}^{\text{III}}$ zerfällt in wässriger Lösung in einkernige Komplexe, aber die oxidierte Form $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OMn}^{\text{IV}}$ konnte kristallin isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden^[71b] (Komplex **44** in Abschnitt 4.5).

Diese säureabhängige Disproportionierung wurde auch für die Pseudokatalase aus *Lactobacillus plantarum* gefunden^[20] und mag die Ursache für Nishidas ESR-Spektren von **11** und **13** sein^[184].

5. Die Mn \cdots Mn-Abstände in μ -Oxo- und μ -Hydroxo- $\text{bis}(\mu\text{-carboxylato})$ dimangan-Modellkomplexen variieren je nach Oxidationsgrad der Mn-Atome von etwa 3.1 bis 3.7 Å. Sie sind damit im Bereich der für die Katalase aus *Thermus*

thermophilus und für das PS II (zweiter Abstand) gefundenen.

Einige hydroxo-, alkoxo- und aryloxoverbrückte zweikernige Mn^{III}-Komplexe sind synthetisiert und strukturell charakterisiert worden^[85–93]. Abbildung 17 gibt einen repräsentativen Querschnitt wieder, und in Tabelle 2 sind

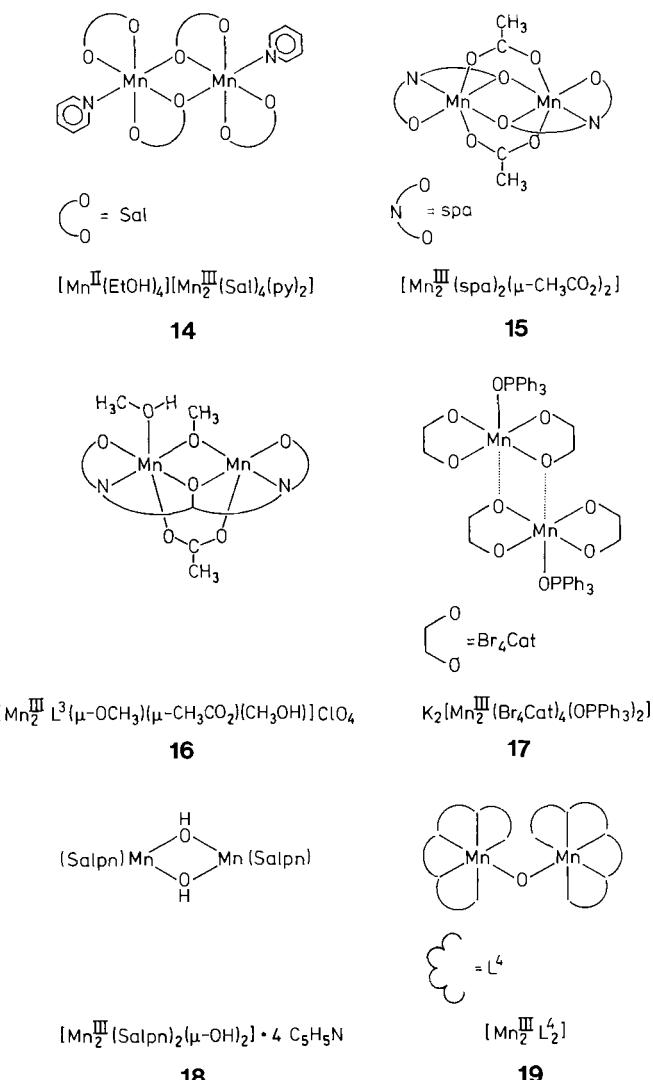
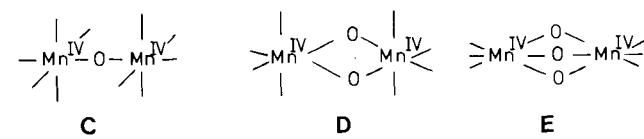


Abb. 17. Die zweikernigen Mn^{III}-Komplexe **14–19**. Für die Liganden siehe Schema 2.

ihre magnetischen Eigenschaften aufgelistet. Auch in diesen Komplexen ist die Spinkopplung der high-spin-Mn^{III}-Ionen klein. Vergleicht man die Mn-O-Bindungslängen in μ -oxo- mit denen in μ -hydroxo- (oder μ -alkoxo-, μ -aryloxo-) verbrückten Komplexen, so ist die Mn-O_{oxo}-Bindung immer wesentlich kürzer (ca. 1.80 Å gegenüber ca. 1.95 Å).

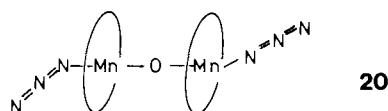
4.3. Zweikernige Mn^{IV}-Komplexe

Zweikernige Mangan(IV)-Komplexe enthalten im allgemeinen eine, zwei oder drei μ -Oxo-Brücken; die Mn^{IV}-Ionen sind oktaedrisch koordiniert, so daß die ecken-, kanten- oder flächenverknüpften Strukturen vom Typ **C**, **D** bzw. **E** entste-

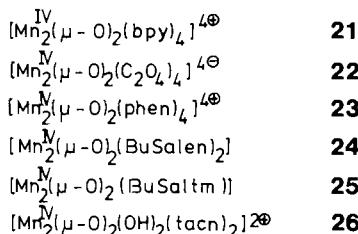


hen. Typische Beispiele sind in Abbildung 18 und Tabelle 3 angegeben.

Typ C:



Typ D:



Typ E:

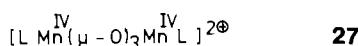


Abb. 18. Die zweikernigen Mn^{IV}-Komplexe **20**–**27**. Für die Liganden siehe Schema 2.

Tabelle 3. Mn-O- und Mn · · · Mn-Abstände sowie Spinaustauschkopplungskonstanten in den zweikernigen Mn^{IV}-Komplexen **20–27** [a].

Komplex	Mn-O [Å]	Mn \cdots Mn [Å]	J [cm $^{-1}$]	Lit.
20	1.743; 1.794	3.54	$2.0\mu_{\text{B}}$ /Dimer (25 °C)	[94]
21	n.b.	n.b.	st. antifer.	[96]
22	n.b.	n.b.	st. antifer.	[97]
23	1.805; 1.80	2.75	– 144	[95, 96]
24	n.b.	n.b.	st. antifer.	[98]
25	n.b.	n.b.	st. antifer.	[98]
26	1.82	2.625	st. antifer.	[72]
27	1.82	2.296	– 390	[72]

[a] st. antifer. = stark antiferromagnetisch; n.b. = nicht berichtet

Die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe unterscheiden sich erheblich von denen hydroxo- oder alkoxo-verbrückter Mn^{II}-Komplexe und entsprechend verbrückter Verbindungen mit Mn^{III}: die Mn^{IV}-Ionen sind sehr stark intramolekular antiferromagnetisch gekoppelt ($S = O$ -Grundzustand). Im flächenverknüpften Tris(μ -oxo)dimangan(IV)-Komplex **27** beträgt die Kopplungskonstante $J = 390 \text{ cm}^{-1}$ (aus $H = -2JS_1S_2$; $S_1 = S_2 = 3/2$); er hat bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von nur $0.8 \mu_B$ pro Dimer.

In oktaedrischen Mn^{IV} -Komplexen mit d^3 -Elektronenkonfiguration an Mn sind die antibindenden e_g^* -Orbitale nicht besetzt, daher sind die Mn-N- und Mn-O-Bindungen deutlich kürzer als in analogen Mn^{III} - oder gar Mn^{II} -Komplexen. Mn^{IV} -O_{oxo}-Bindungslängen betragen etwa 1.74–1.82 Å, während die Mn^{III} -O_{oxo}-Bindung 1.81–1.83 Å lang ist. Die intramolekularen Mn · · · Mn-Abstände variieren je nach Typ: **C** 3.54 Å, **D** 2.62–2.75 Å, **E** 2.3 Å. Der in Verbindungen des Typs **D** entspricht am besten dem kurzen Mn · · · Mn-Abstand im PS II.

Zu den am gründlichsten untersuchten Mn^{IV}-Komplexen gehören die kantenverknüpften Verbindungen **21** und **23** mit

der Di- μ -oxo-Struktureinheit **D** und Bipyridin- bzw. Phenanthrolinliganden. Elektrochemisch können sie durch reversible Einelektronenschritte zu den entsprechenden gemischvalenten $Mn^{III}Mn^{IV}$ -Spezies und schließlich zu den Mn^{III}_2 -Dimeren^[199] reduziert werden. Dieses Redoxverhalten wurde schon für Komplexe mit μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)diamangan-Struktureinheit beschrieben^[172]. In diesem Fall sind die zweikernigen Mn^{IV} -Komplexe sehr starke Oxidationsmittel; sie wurden zwar noch nicht in kristalliner Form erhalten, aber es läßt sich für sie ein $Mn \cdots Mn$ -Abstand von 3.1–3.4 Å abschätzen, so daß sie als Modellkomplexe für das Strukturelement des längeren $Mn \cdots Mn$ -Abstands von 3.3 Å im PS II betrachtet werden können^[153].

Keine der hier beschriebenen Verbindungen ist bei tiefen Temperaturen ESR-aktiv ($S = \text{O-Grundzustand}$).

4.4. Gemischtvalente zweikernige $Mn^{II}Mn^{III}$ -Komplexe

Gemischvalente zweikernige Mn^{II}Mn^{III}-Komplexe sind erst in den letzten Jahren synthetisiert und strukturanalytisch charakterisiert worden (Abb. 19, Tabelle 4). Sie bilden

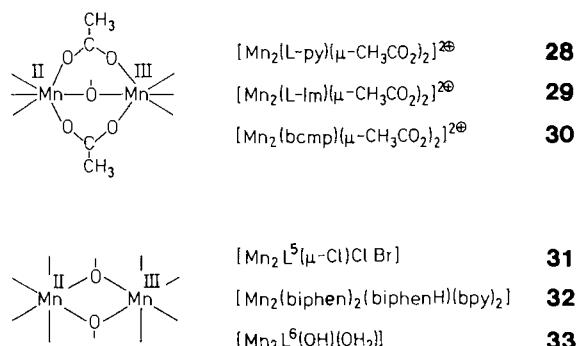


Abb. 19. Die gemischtkovalenten zweikernigen $Mn^{II}Mn^{III}$ -Komplexe **28–33**. Für die Liganden siehe Schema 2. Bei den verbrückenden O handelt es sich jeweils um Phenolat-O-Atome dieser Liganden.

Tabelle 4. Strukturelle und magnetische Eigenschaften der gemischtvalenten zweikernigen $Mn^{II}Mn^{III}$ -Komplexe 28–33.

Komplex	Mn \cdots Mn [Å]	Mn ^{II} -OR [Å] [a]	Mn ^{III} -OR [Å] [a]	J [cm $^{-1}$]	Lit.
28	3.447	2.193	1.903	- 6.0	[103 105]
29	3.540	2.258	1.887	- 4.5	[106]
30	3.422	2.170	1.957	- 7.7	[107]
31	3.168	2.386; 2.129	1.941; 1.931	- 1.7	[105, 109]
32	3.182	2.120	1.960	+ 0.89	[108]
33	n.b.	n.b.	n.b.	- 6.0	[100]

[a] Mn-O-Abstände zur μ -Aryloxo-Brücke.

sich mit sogenannten „binucleating“ Liganden (meist vielzähnigen Makrocyclen) als stabile Produkte aus ihren zweikernigen Mn^{II} -Vorläufern durch Luftoxidation.

Dismukes et al.¹¹⁰²¹ haben durch Luftoxidation des einkernigen Tetraphenylporphyrinatomangan(II) in Chlorbenzol einen Mn^{II}Mn^{III}-Komplex erhalten, der eine Peroxo- oder Oxo-Brücke enthält. Dieser Komplex wandelt sich langsam in den μ -oxo-verbrückten Mn^{III}Mn^{IV}-Komplex um. Beide Formen sind ESR-aktiv mit jeweils 16 ⁵⁵Mn-Hyperfeinsignalen bei $g \approx 2.0$. Die Hyperfeinkopplungskonstanten unterscheiden sich, so daß hier die Oxidationsstufe aus ihnen abgeschätzt werden kann. Andererseits haben Hendrickson

et al. darauf hingewiesen und durch ein Beispiel belegt^[101], daß die Kenntnis der Hyperfeinkopplungskonstante *allein* nicht genügt, um Oxidationsstufen zuzuordnen.

Aus den Untersuchungen an den Komplexen der Tabelle 4 lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Oxidationsstufen der Mn-Ionen sind lokalisiert, d. h. röntgenstrukturanalytisch kann bei Abwesenheit von Fehlordnungen im Kristall eindeutig zwischen Mn^{II}- und Mn^{III}-Ionen unterschieden werden^[104–109]. Eine mögliche Ausnahme mag der Komplex **33**^[100] sein, der im Elektronenanzregungsspektrum eine Intervalenzbande bei 1300 nm zeigt. Dieser Komplex wurde der Klasse II im Schema von *Robin* und *Day* für gemischtvalente Komplexe^[110] zugeordnet – allerdings fehlt eine Röntgenstrukturanalyse.

2. Die Spins der Mn^{II}- und Mn^{III}-Ionen in den Komplexen **28–30** mit μ -Aryloxo-bis(μ -carboxylato)dimangan(II/III)-Gerüst sind schwach antiferromagnetisch gekoppelt ($S = 1/2$ -Grundzustand). In Abhängigkeit von der Symmetrie des Komplexes werden daher bei tiefen Temperaturen komplizierte, ⁵⁵Mn-hyperfeinaufgespaltene ESR-Spektren gemessen. Das Spektrum von **28** zeigt bei 15 K 29 Hyperfein-Signale bei $g \approx 2.0$ und bei höheren Temperaturen ein breites Signal bei $g \approx 4$ (aus einem angeregten Zustand mit $S = 3/2$)^[105, 109]. **32** ist der einzige bekannte Mn^{II}Mn^{III}-Komplex mit ferromagnetischer Spin-Spin-Kopplung, er hat einen $S = 9/2$ -Grundzustand^[108]. Das ESR-Spektrum bei 7.5 K zeigt demgemäß ein Signal bei $g = 12.0$, ein hyperfeinstrukturiertes Signal bei $g = 5.1$ und zwei schwächere Signale bei $g = 2.01$ und 1.47.

3. Die Komplexe vom Typ μ -Aryloxo-bis(μ -carboxylato)dimangan(II/III) lassen sich durch einen jeweils reversiblen Einelektronenschritt oxidieren und reduzieren. Sie bilden die entsprechenden Mn^{II}- und Mn^{III}-Dimere nach Gleichung (i). Da die μ -Aryloxo-Brücken im Gegensatz zur μ -OH-Brücke von **2** auch in Lösung erhalten bleiben, disproportionieren diese Komplexe in wässriger Lösung nicht.

4.5. Gemischtvalente zweikernige Mn^{III}Mn^{IV}-Komplexe

Von diesen Komplexen sind drei Strukturtypen röntgenographisch charakterisiert worden (Abb. 20; Tabelle 5): a) die Di- μ -oxo-dimangan(III/IV)-Verbindungen **34–41** (kantenverknüpfte Oktaeder); b) die μ -Acetato-di- μ -oxo-dimangan(III/IV)-Komplexe **42** und **43**; c) **44** mit einer μ -Oxo-bis(μ -acetato)dimangan(III/IV)-Struktureinheit. In nicht fehlgeordneten Kristallen (**42** und **44** sind fehlgeordnet) konnte klar zwischen Mn^{III}- und Mn^{IV}-Ionen unterschieden werden; die Oxidationsstufen sind also lokalisiert. Die Mn^{III}-Ionen zeigen häufig die für die d⁴-high-spin-Elektronenkonfiguration typische Jahn-Teller-Verzerrung (gestauchtes oder gestrecktes Oktaeder).

Die Spins der Mn^{III}- und Mn^{IV}-Ionen sind in Komplexen der Typen a) und b) intramolekular stark antiferromagnetisch gekoppelt ($S = 1/2$ -Grundzustand); in **44** (flächenverknüpfte Oktaeder) ist diese Kopplung wesentlich schwächer.

Die Komplexe **34–44** zeigen unterhalb ca. 70 K ESR-Spektren mit einer typischen 16-Linien-⁵⁵Mn-Hyperfeinstruktur bei $g \approx 2.0$, wie sie auch in der *Thermus-thermophilus*-Katalase (Abschnitt 2.3.1) und der *Lactobacillus-plantarum*-Pseudokatalase (Abschnitt 2.3.2) beobachtet wurden.

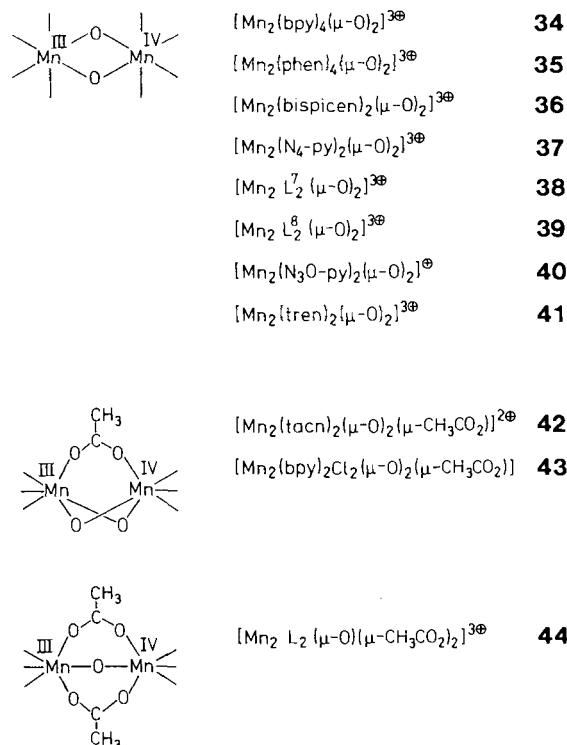


Abb. 20. Die gemischtvalenten zweikernigen Mn^{III}Mn^{IV}-Komplexe **34–44**. Für die Liganden siehe Schema 2.

Tabelle 5. Strukturelle und magnetische Eigenschaften der gemischtvalenten zweikernigen Mn^{III}Mn^{IV}-Komplexe **34–44**.

Komplex	Mn · · · Mn [Å]	Mn ^{III} -O _{oxo} [Å]	Mn ^{IV} -O _{oxo} [Å]	J [cm ⁻¹]	Lit.
34	2.716	1.854	1.784	– 150	[111, 112]
35	2.695	1.855	1.784	– 148	[112, 95]
36	2.695	1.833	1.793	–	[113]
37	2.643	1.837	1.776	– 159	[114]
40	2.656	1.820	1.790	– 151	[116]
41	2.679	1.851	1.774	– 146	[117]
42	2.588	[a]	[a]	– 220	[118]
43	2.667	1.840	1.798	– 114	[108]
44	3.230	[a]	[a]	– 40	[71 b]

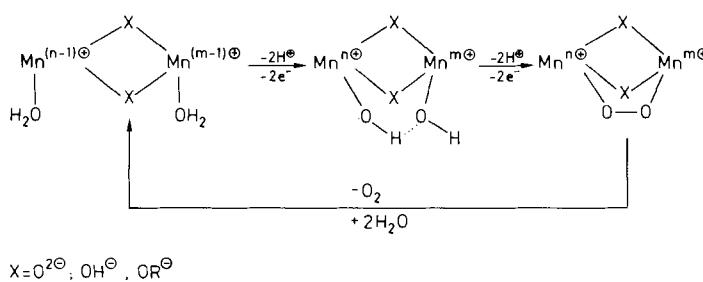
[a] Wegen Fehlordnung im Kristall nicht unterscheidbar.

Die Komplexe **34–41** sind bis heute unübertroffene Modelle für das Strukturelement des kurzen Mn · · · Mn-Abstands von 2.7 Å im PS II. Sie lassen sich in protonenfreiem Medium elektrochemisch reversibel durch Einelektronenschritte zum Mn^{IV}-Dimer oxidieren und zum Mn^{III}-Dimer reduzieren [vgl. Gl. (h)]. Die Redoxpotentiale hängen dabei natürlich stark von den Liganden ab.

4.6. Wasseroxidation an zweikernigen Mangankomplexen

Die durch das manganhaltige Zentrum katalysierte Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff und Protonen im PS II [Gl. (e)] wirft eine Reihe mechanistischer Probleme auf. Es ist zwar plausibel, keinen synchronen, konzertierten Vierelektronenschritt für diese Oxidation anzunehmen, aber zu fragen ist dann: Welche Zwischenstufen werden durchlaufen, und vor allem wie und wann wird die erste kovalente Bindung zwischen den Sauerstoffatomen zweier H₂O-Moleküle geknüpft? Nahezu alle Modellvorstellungen nehmen an, daß zwei an benachbarte Mn-Atome koordinierte H₂O-

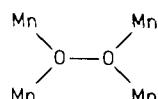
Moleküle den aktiven Vorläuferkomplex kennzeichnen, aus dem schrittweise über einen Peroxomangankomplex unter intramolekularer Reduktion der Mangan-Ionen Sauerstoff gebildet wird. Schema 3 gibt eine solche Modellvorstellung



Schema 3. Modellvorstellung zum Mechanismus der Wasseroxidation im PS II.

wieder, die sich an der bekannten Koordinationschemie von Peroxo-, Aqua-, Hydroxo- und Sauerstoffliganden orientiert. Es ist ein Minimalmodell, das nur zwei Mn-Ionen am Redoxprozeß beteiligt.

Erstaunlich ist, wie wenige gesicherte experimentelle Fakten über niedermolekulare Mangankomplexe, die H₂O zu oxidieren vermögen, bekannt sind. Peroxomangankomplexe waren bis vor kurzem ebenfalls nahezu unbekannt^[129, 130]. Es wurde zwar über viele Mangan(II)-Verbindungen berichtet, die reversibel O₂ binden können^[128, 131], aber die Produkte sind wenig charakterisiert. Nur zwei Peroxomangankomplexe sind strukturanalytisch gesichert: der einkernige Komplex [Mn^{III}(tpp)O₂] (tpp = Tetraphenylporphyrinat)^[129] mit „side on“ gebundenem O₂²⁻ und der dreikernige Komplex [Mn^{III}₃(dien)₃(μ-CH₃CO₂)₂(μ₃-O)(μ-O₂)I₃ · H₂O · 0.33 CH₃OH (dien = Diethylentriamin) mit verbrückendem O₂²⁻-Liganden^[130]. Es sei angemerkt, daß kürzlich für das PS II die Koordination einer O₂²⁻-Gruppe an vier Manganatome gleichzeitig vorgeschlagen wurde (Schema 4), nachdem Lippard et al.



Schema 4.

einen Komplex mit einer planaren {Fe₄^{III}(μ-O₂)}-Gruppe röntgenographisch charakterisieren konnten^[127].

Vereinzelt hat es immer wieder Berichte über eine stöchiometrische oder sogar katalytische Wasseroxidation durch Mangankomplexe^[121-126] oder über eine Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden gegeben^[119, 120, 129, 133]. McAu-

liffe et al. haben gefunden^[122-124], daß eine große Zahl von wahrscheinlich zweikernigen Mangan(III)-Komplexen mit Liganden vom Typ der Schiffschen Basen in Gegenwart von *p*-Benzochinon unter Bestrahlung in wässriger Lösung O₂ entwickeln. Auch Sawyer et al.^[132] beschreiben eine Reihe zweikerniger Mangankomplexe dieses Typs, die in hochoxidierte Form H₂O zu O₂ oxidieren können. Einkernige Dichloromangan(IV)-Komplexe mit Schiffsschen Basen als Liganden reagieren mit H₂O unter O₂-Entwicklung^[134] ebenso wie die oxidierten einkernigen Komplexe Tris(picolinato)- und Tris(acetylacetonato)mangan(III)^[135].

Die gemischtvalenten Komplexe **34** und **35** entwickeln in wässriger, homogener Phase – auch bei Bestrahlung – kein O₂^[125, 126], wohl aber in heterogener Phase in Gegenwart von Ce^{IV}^[121]. **38** und **39** sollen in ihren oxidierten Mn^{IV}-Formen H₂O oxidieren^[115]. Dies sind die ersten Anfänge zur Entwicklung funktioneller Modelle für die Photosynthese.

4.7. Vierkernige Mangankomplexe

Die Möglichkeit, daß ein vierkerniger Mangancluster das aktive Zentrum im PS II bildet, hat synthetisch orientierte Koordinationschemiker in den vergangenen fünf Jahren angeregt, Komplexe dieser Nuclearität herzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren. Dabei wurden eindrucksvolle Erfolge erzielt, wie die in Abbildung 21 zusammengefaßten bisher strukturanalytisch charakterisierten Verbindungen belegen. Wichtige Daten dieser Komplexe enthält Tabelle 6.

1983 erschien der erste Bericht über einen vierkernigen Mangancluster (**45**)^[136]. Dieser relativ symmetrische Komplex enthält ein {Mn^{IV}O₆}⁴⁺-Adamantangerüst^[72]. Armstrong et al. haben dann kürzlich gezeigt, daß in saurer Lösung eine der μ₂-Oxo-Brücken in **45** protoniert werden kann; sie isolierten und charakterisierten **46** mit einem {Mn^{IV}O₅(OH)}⁵⁺-Gerüst^[137]. Der Magnetismus von **45** und **46** ist interessant: Die schwache ferromagnetische Kopplung der vier Mn^{IV}-Ionen in **45** wird durch die Protonierung in eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung in **46** verändert^[137]. 1985 zeigten McKee et al., daß ein makrocyclischer, „tetranucleating“ Ligand (L¹⁰, Schema 2) mit Mn^{II} den Komplex **47** mit einem Cubangerüst bildet^[138a].

Damit war zumindest die Existenz der Strukturtypen, die Brudvig und Crabtree in ihrem detaillierten Mechanismus (Abb. 9) vorgeschlagen hatten, in niedermolekularen Komplexen nachgewiesen. Mehrere Gründe sprechen allerdings heute gegen den ästhetisch ansprechenden Vorschlag vierkerniger Mangancluster mit Adamantan- oder Cubangerüst

Tabelle 6. Wichtige Daten der vierkernigen Mangankomplexe **45-54**.

Komplex	Formelnummer	Mn · · · Mn (kurz) [Å]	Mn · · · Mn (lang) [Å]	Oxidationsgrad	Lit.
[(tacn) ₄ Mn ₄ O ₆] ⁴⁺	45	—	3.220	(Mn ^{IV}) ₄	[72, 136]
[(tacn) ₄ Mn ₄ O ₅ (OH)] ⁵⁺	46	—	3.250; 3.450	(Mn ^{IV}) ₄	[137]
[Mn ₄ (L ¹⁰)] ⁴⁺	47	—	3.320	(Mn ^{II}) ₄	[138a]
[Mn ₄ (HL ⁹)(L ⁹)(NCS) ₂]NCS	48	3.135	?	(Mn ^{II}) ₄	[138b]
[Mn ₄ O ₃ (CH ₃ CO ₂) ₄ (bpy) ₂] ⁶⁻	49	2.848	3.312; 3.384; 3.299	(Mn ^{III}) ₄	[140]
[Mn ₄ O ₂ (CH ₃ CO ₂) ₆ (bpy) ₂] ⁶⁻	50	2.779	3.288; 3.481	(Mn ^{II}) ₂ (Mn ^{III}) ₂	[141]
[H ₂ Im] ₂ [Mn ₄ O ₃ Cl ₂ (HIm)(CH ₃ CO ₂) ₃] ⁶⁻	51	2.818; 2.806	3.323; 3.285	(Mn ^{III}) ₃ (Mn ^{IV})	[144]
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CCPh ₃) ₆ (OEt ₂) ₂] ⁶⁻	52	2.770	3.265	(Mn ^{II}) ₂ (Mn ^{III}) ₂	[143]
[Mn ₄ O ₃ Cl ₄ (CH ₃ CO ₂) ₃ (py) ₃] ⁶⁻	53	2.815	3.272	(Mn ^{III}) ₃ (Mn ^{IV})	[142]
[Mn ₄ O(L ¹¹)(CH ₃ CO ₂) ₃ Cl(CH ₃ OH)] ⁶⁻	54	—	3.158; 3.442; 3.016	(Mn ^{II}) ₂ (Mn ^{III}) ₂	[139]

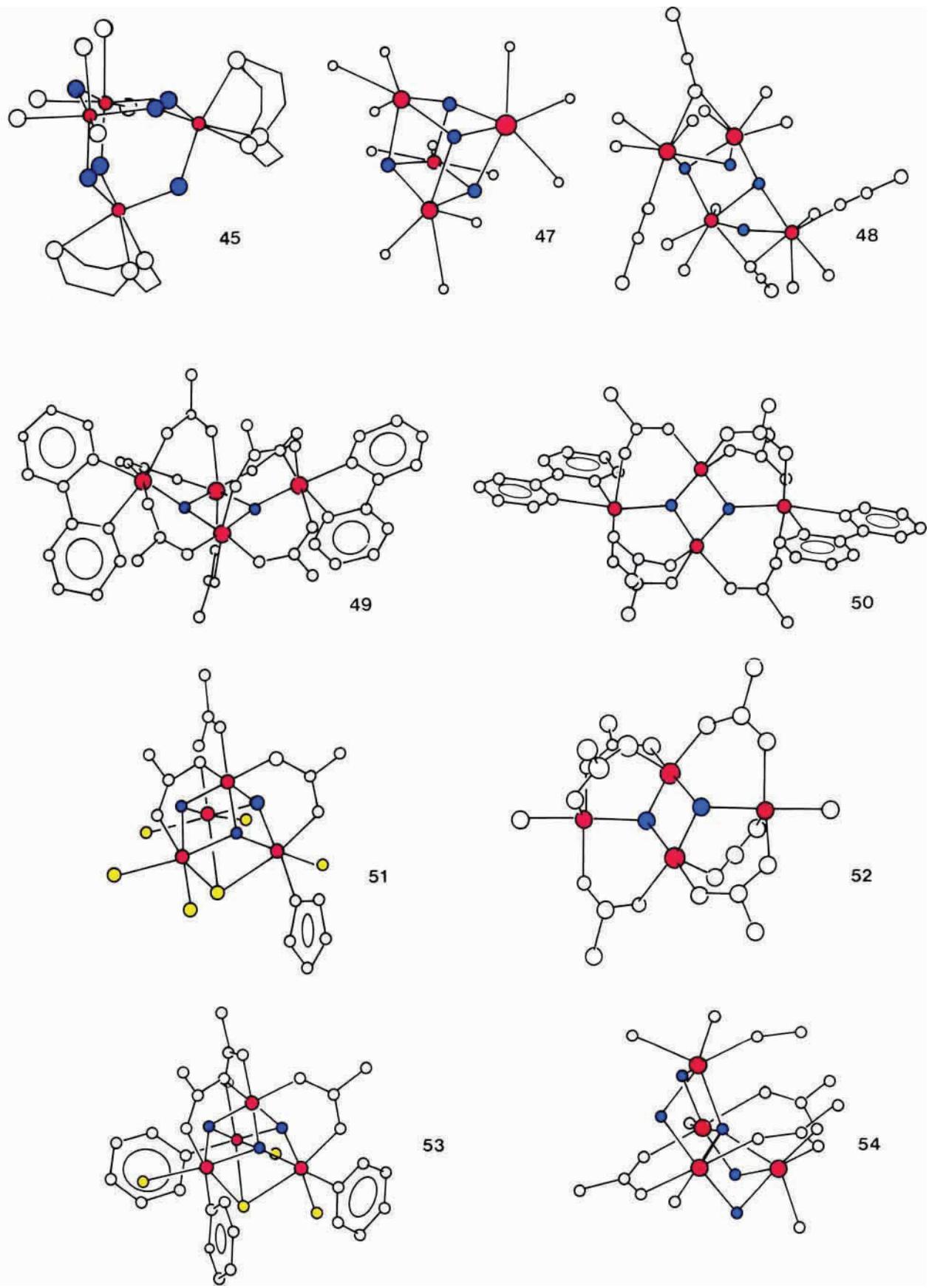


Abb. 21. Strukturen der vierkernigen Mangancluster **45** und **47–54** (nicht alle Liganden sind gezeichnet). rot: Manganatome; gelb: Chloridliganden; blau: μ -Oxo-, μ -Aryloxo- oder μ -Alkoxo-Brückenliganden.

im aktiven Zentrum des PS II: Die Komplexe **45** und **47** haben keinen *kurzen* $Mn \cdots Mn$ -Abstand von ca. 2.7 Å (Tabelle 6), wie er im PS II durch die EXAFS-Messungen eindeutig nachgewiesen worden war; das EXAFS-Spektrum von **45** entspricht nicht dem am PS II gemessenen^[52]; in beiden Fällen handelt es sich nicht um gemischvalente Mn_4 -Cluster. XANES-Messungen an PS-II-Partikeln hatten aber nahegelegt^[51], daß der Oxidationsgrad der Manganatome im S_1 - und S_2 -Zustand dem von Modellkomplexen mit Mn^{III} - und Mn^{IV} -Ionen ähnlich ist. Temperaturabhängige ESR-Messungen am S_2 -Zustand legten ebenfalls nahe, daß ein gemischvalenter $Mn_3^{III}Mn^{IV}$ - oder $Mn^{III}Mn_3^{IV}$ -Cluster vorliegen könnte^[41]. Christou et al. schlugen für den S_0 -Zustand einen $Mn_3^{III}Mn^{II}$ -Cluster vor^[57]. Der tatsächliche Oxidationsgrad der Mn-Ionen in den Zuständen S_0 bis S_4 wird zur Zeit noch kontrovers diskutiert, aber die Existenz gemischvalenter Formen ist unumstritten. Bessere Modellkomplexe sollten also zwei $Mn \cdots Mn$ -Abstände (2.7 und ca. 3.3 Å) enthalten und unterschiedliche Oxidationsstufen der Mn-Ionen aufweisen.

Christou et al. konnten dann 1987 erstmals einen Komplex synthetisieren, der diesen beiden Anforderungen genügte (**50**). **49** war bereits ein unsymmetrischer Komplex mit Schmetterlingsstruktur und zwei unterschiedlichen $Mn \cdots Mn$ -Abständen (2.848(5) und 3.299 (3.384) Å), aber die vier Manganatome hatten noch die gleiche Oxidationsstufe (Mn^{III}). Die gleiche Arbeitsgruppe synthetisierte dann **50**^[141]. Dieser Komplex enthält zwei Mn^{II} - und zwei Mn^{III} -Ionen, und er weist zwei $Mn \cdots Mn$ -Abstände auf, die gut mit denen im PS II vereinbar sind. In **52**^[143] liegt ein ähnlicher Strukturtyp vor, nur besteht hier die Koordinationsphäre aller vier Mn-Atome ausschließlich aus Sauerstoffatomen. Dies war auch für PS II aus den EXAFS-Messungen geschlossen worden. Trotz dieser Syntheseerfolge muß festgestellt werden, daß das EXAFS-Spektrum von **49** nicht besonders gut mit dem des PS II übereinstimmt^[52]. Die Komplexe **49**, **50** und **52** sind Grundlage des in Abbildung 10 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Christou hat seine faszinierende Erfolgsserie fortsetzen können, indem er sich dem Problem der Chlorid-Ionen-Koordination im PS II zuwandte. **51**^[144] und **53**^[142] enthalten sowohl terminale Cl-Liganden als auch jeweils eine μ_3 -Cl-Brücke; die entsprechenden Mn-Cl-Abstände sind 2.2–2.30 und 2.63 Å. Die EXAFS-Spektren des PS II hatten bis zu 2.2 Å *keine* Hinweise auf eine Cl^{\ominus} -Koordination gegeben, entweder weil nur sehr wenige Cl^{\ominus} -Ionen im Cluster gebunden sind oder weil der Mn-Cl-Abstand größer als 2.2 Å ist. Ein Mn-Cl-Abstand von 2.63 Å beispielsweise ist wegen des $Mn \cdots Mn$ -Abstandes von 2.7 Å im EXAFS-Spektrum nicht eindeutig zu identifizieren. **51** und **53** haben natürlich Modell für Dismukes' Strukturvorschlag (Abb. 11) gestanden. Der Oxidationsgrad in **51** und **53** kann als $Mn_3^{III}Mn^{IV}$ aufgefaßt werden. **53** hat den seltenen $S=9/2$ -Grundzustand und *keine* energetisch tiefliegenden angeregten Zustände. **51** und **53** liefern ESR-Spektren, die dem Spektrum vom S_2 -Zustand des PS II sehr ähnlich sind, wie ein Vergleich der Abbildungen 22 und 8 zeigt.

Diese beiden Komplexe modellieren am besten die bisher bekannten physikalischen Eigenschaften des Manganclusters im PS II – sie sind aber noch keine funktionellen Modelle, denn sie oxidieren H_2O nicht zu O_2 – trotz des hohen Oxidationsgrades $Mn_3^{III}Mn^{IV}$.

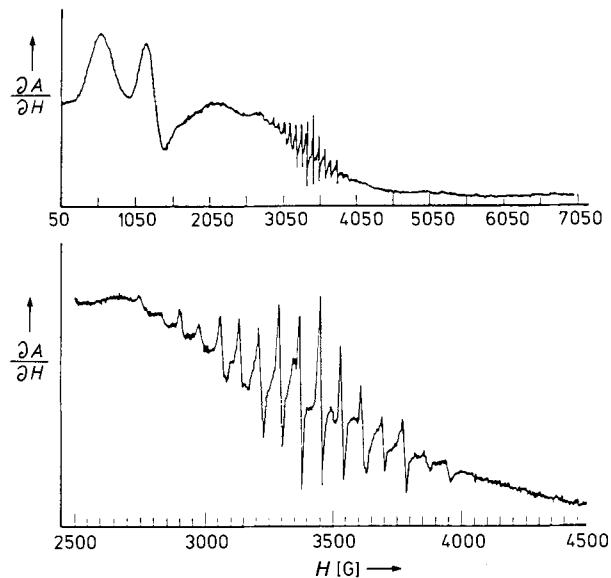


Abb. 22. X-Band-ESR-Spektrum von **51** in DMF/Toluol-Glas bei 60 K (oben) und Vergrößerung des Bereichs um $g = 2.0$ (unten) [144].

Komplex **48**^[138b] modelliert die Vorstellung, daß im PS II die Manganatome ein benachbartes Dimerenpaar bilden. Allerdings ist der Oxidationsgrad (vier Mn^{II} -Ionen) zu klein, und die $Mn \cdots Mn$ -Abstände sind zu groß.

4.8. Polynukleare Mangankomplexe

Auf der Suche nach geeigneten Synthesewegen zu zwei- und vierkernigen Manganclustern mit biologischer Relevanz wurden auch immer wieder Komplexe mit wesentlich größerer Nuclearität gefunden. Diese Moleküle üben einen großen Reiz auf Anorganiker und Theoretiker aus, weil die Anhäufung paramagnetischer Zentren zu neuartigen elektronischen und magnetischen Eigenschaften führt. Sie haben zur Zeit vielleicht mit Ausnahme der dreikernigen Komplexe

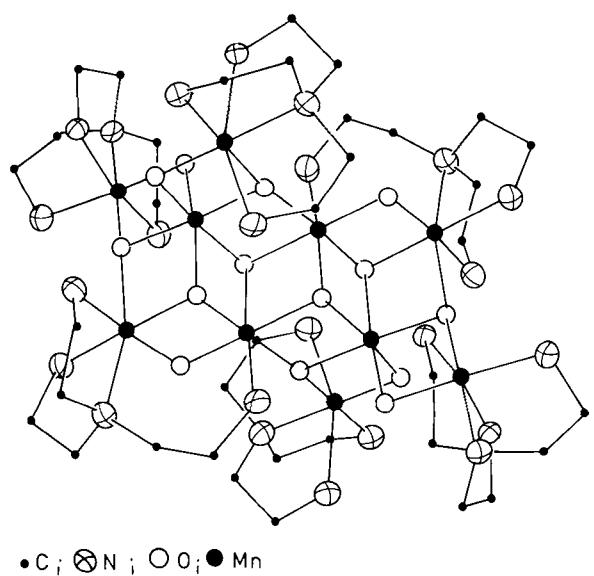
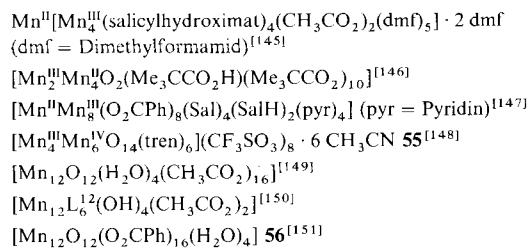


Abb. 23. Die Struktur des Kations von **55** im Kristall [148]. Sie läßt sich beschreiben als ein inneres Mn_6^{IV} -Gerüst mit Schichtstruktur, zusammengesetzt aus kantenverknüpften MnO_6 - (2 ×), MnO_5N - (2 ×) und MnO_3N_3 -Oktaedern (2 ×). Diese Schicht wird an den vier Ecken durch vier $Mn^{III}O_2N_4$ -Oktaeder überdeckt (zwei unterhalb, zwei oberhalb der Schicht). Im Kation wird eine antiferromagnetische Kopplung der Mn-Atome angenommen.

aber keine biologische Relevanz, und so soll abschließend nur eine Auswahl erwähnt werden:



Diese komplexen Moleküle sind alle röntgenstrukturanalytisch charakterisiert; die Abbildungen 23 (siehe vorige Seite) und 24 zeigen als Beispiele die Strukturen von **55** bzw. **56**.

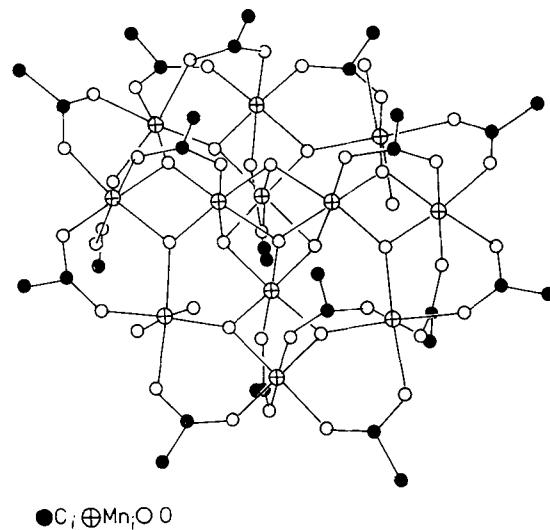


Abb. 24. Die Struktur von **56** im Kristall [151]. Von den Phenylringen der μ -Benzato-Brücken sind nur die *ipso*-C gezeichnet. Bemerkenswert ist die zentrale $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_4]^{8-}$ -Einheit mit Cubangerüst. Die Manganatome sind ferromagnetisch gekoppelt; das Molekül hat einen $S=28/2$ -Grundzustand (!), bestehend aus acht $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-}(\text{d}^4\text{-h.s.})$ und vier Mn^{IV} -Ionen (d^3).

5. Schlußbemerkung

Ich habe in dieser Übersicht versucht, die enge interdisziplinäre Verbindung zwischen der Biochemie und der Anorganischen Chemie am Beispiel manganhaltiger Metalloproteine aufzuzeigen. Die Strukturaufklärung an den metallhaltigen aktiven Zentren dieser Proteine und das Verständnis des Reaktionsmechanismus ihrer enzymatischen Funktion können heute durch die fruchtbare Zusammenarbeit von Chemikern beider Disziplinen schnell vorangetrieben werden. Der Biochemiker kann dabei dem Anorganiker durch seine Arbeiten strukturelle – oder auch mechanistische – Vorgaben machen, die der Anorganiker dann an niedermolekularen, strukturell gut abgesicherten Modellkomplexen überprüfen kann. Spektroskopische Ergebnisse an Biomolekülen sind ohne diese Modellkomplexe nur sehr lückenhaft oder auch gar nicht zu interpretieren.

Das in einem Jahrhundert Koordinationschemie erworbene Wissen bezüglich Struktur, spektroskopischer Eigenschaften und Reaktivität von niedermolekularen Komplexen der essentiellen Übergangsmetalle hat eine Reife erreicht, die es Anorganikern ermöglicht, nahezu jeden Strukturvor-

schlag der Biochemiker auf niedermolekularer Ebene zu verwirklichen. Es ist nicht vermessen vorherzusagen, daß das komplexe Problem der photosynthetischen Wasseroxidation in den nächsten Jahren auch auf molekularer Ebene verstanden werden wird.

Ich möchte mich bei meinen Mitarbeitern für ihre Freude am Diskutieren und ihr experimentelles Geschick bedanken; ihre Namen sind in den Literaturzitaten enthalten. Frau U. Bossek gilt mein besonderer Dank für den wirkungsvollen Einsatz ihrer „goldenem“ Hände, die die zähe Materie so häufig zum Kristallisieren überredet haben. Den Herren Prof. Dr. J. Weiss und Dr. B. Nufer (Heidelberg) danke ich für freundschaftliche und effiziente Zusammenarbeit über viele Jahre. Bei der Anfertigung dieses Manuskripts haben mich Frau E. Padgett, Frau S. Altfeld und Frau H. Homolka sehr unterstützt; dafür sei ihnen an dieser Stelle gedankt. Den Kollegen W. H. Armstrong (Berkeley), S. P. Cramer (Brookhaven National Laboratories) und V. L. Pecoraro (Ann Arbor) danke ich herzlich für die Überlassung von Vorabdrucken ihrer Arbeiten. Den Herren Prof. H. T. Witt (Berlin) und A. Trebst (Bochum) danke ich für ihre geduldige und umfassende Einführung in die komplexe Welt der Photosynthese und Herrn Prof. D. Sellmann (Erlangen) für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich schließlich für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 30. Januar 1989 [A 731]

- [1] a) E. Frieden (Hrsg.): *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Plenum, New York 1984; b) *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 917; c) V. L. Schramm, F. C. Wedler (Hrsg.): *Manganese in Metabolism and Enzyme Function*, Academic Press, Orlando, FL, USA 1986.
- [2] G. H. Reed, G. D. Markham, *Biol. Magn. Reson.* 6 (1984) 73.
- [3] A. B. P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1984.
- [4] a) H. A. O. Hill, *Chem. Br.* 12 (1976) 119; b) J. A. Ibers, R. H. Holm, *Science (Washington)* 209 (1980) 223; c) K. Wieghardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 961.
- [5] a) I. J. Goldstein, C. E. Hayes, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 35 (1978) 127; b) A. J. Kalb, A. Levitzki, *Biochem. J.* 109 (1968) 669; c) C. F. Brewer, R. D. Brown III, S. H. Koenig, *J. Biol. Struct. Dyn.* 1 (1983) 961; *Biochemistry* 22 (1983) 3691.
- [6] a) K. D. Hardmann, C. F. Ainsworth, *Biochemistry* 11 (1972) 4910; b) G. M. Edelman, B. A. Cunningham, G. N. Reeke, Jr., J. W. Becker, M. J. Waxdal, J. L. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2580; c) J. W. Becker, G. N. Reeke, Jr., J. L. Wang, B. A. Cunningham, G. M. Edelman, *J. Biol. Chem.* 250 (1975) 1513; d) G. N. Reeke, Jr., J. W. Becker, B. A. Cunningham, G. R. Gunther, J. L. Wang, G. M. Edelman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 234 (1974) 369; e) K. D. Hardmann, R. C. Agarwal, M. J. Freiser, *J. Mol. Biol.* 157 (1982) 69; f) J. W. Becker, G. N. Reeke, Jr., B. A. Cunningham, G. M. Edelman, *Nature (London)* 259 (1976) 407.
- [7] a) G. H. Reed, M. Cohn, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 662; b) B. C. Antanaitis, R. D. Brown III, N. D. Chastain, J. H. Freedman, S. H. Koenig, H. R. Lilienthal, J. Peisach, C. F. Brewer, *Biochemistry* 26 (1987) 7932.
- [8] a) G. L. Cantoni, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 435; b) C. W. Tabor, H. Tabor, *ibid.* 45 (1976) 285; c) G. D. Markham, E. W. Hafner, C. W. Tabor, H. Tabor, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 9082; d) G. D. Markham, *ibid.* 256 (1981) 1903.
- [9] a) E. R. Stadtman, A. Ginsburg, *Enzymes (3rd Ed.)* 10 (1974) 755; b) J. B. Hunt, A. Ginsburg, *Biochemistry* 11 (1972) 3723; c) J. B. Hunt, P. Z. Smyrniotis, A. Ginsburg, E. R. Stadtman, *Arch. Biochem. Biophys.* 166 (1975) 102; d) M. D. Denton, A. Ginsburg, *Biochemistry* 8 (1969) 1714; e) J. J. Villafranca, D. E. Ash, F. C. Wedler, *ibid.* 15 (1976) 544; f) J. J. Villafranca, M. S. Balakrishnan, F. C. Wedler, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 75 (1977) 464; g) A. Shrike, D. M. Powers, A. Ginsburg, *Biochemistry* 16 (1977) 4372; h) M. S. Balakrishnan, J. J. Villafranca, *ibid.* 17 (1978) 3531.
- [10] a) M. L. Pamphilis, W. W. Cleland, *Biochemistry* 12 (1973) 3714; b) C. A. Janson, W. W. Cleland, *J. Biol. Chem.* 249 (1974) 2567, 2572; c) K. D. Danenber, W. W. Cleland, *Biochemistry* 14 (1975) 28; d) M. S. Balakrishnan, J. J. Villafranca, *ibid.* 18 (1979) 1546.
- [11] J. S. Leigh, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2608.
- [12] a) B. Malmström, *Arch. Biochem. Biophys.* 46 (1953) 345; b) B. Malmström, T. Vännärd, M. Larson, *Biochim. Biophys. Acta* 30 (1958) 1; c) M.

- Cohn, J. Townsend, *Nature (London)* 173 (1954) 1090; d) M. Cohn, *Biochemistry* 2 (1963) 623; e) T. Gawronski, E. W. Westhead, *ibid.* 8 (1969) 4261; f) D. P. Hanlon, E. W. Westhead, *Biochim. Biophys. Acta* 96 (1965) 537; *Biochemistry* 8 (1969) 4247, 4255; g) J. C. W. Chien, E. W. Westhead, *ibid.* 10 (1971) 3198.
- [13] G. S. Allgood, J. J. Perry, *J. Bacteriol.* 168 (1986) 563.
- [14] a) A. M. Michelson, J. M. McCord, I. Fridovich (Hrsg.): *Superoxide and Superoxide Dismutases*, Academic Press, London 1977; b) A. Gärtnert, U. Weser, *Top. Curr. Chem.* 132 (1986) 1; c) J. V. Bannister, H. A. O. Hill (Hrsg.): *Chemical and Biochemical Aspects of Superoxide and Superoxide-Dismutases* (*Dev. Biochem.* 11 A (1980)); d) L. W. Oberley (Hrsg.): *Superoxide Dismutase, Vol. I + II*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1982.
- [15] a) W. C. Stallings, K. A. Pattridge, R. K. Strong, M. L. Ludwig, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 1624; b) B. B. Keele, Jr., J. M. McCord, I. Fridovich, *ibid.* 245 (1970) 6176; c) J. A. Fee, E. R. Shapiro, T. H. Moss, *ibid.* 251 (1976) 6157.
- [16] a) V. V. Barynin, A. I. Grebenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 288 (1986) 1100; b) V. V. Barynin, A. A. Vagin, V. R. Melik-Adamyan, A. I. Grebenko, S. V. Khangulov, A. N. Popov, M. E. Andrianova, B. K. Vainshtein, *ibid.* 288 (1986) 877; c) B. K. Vainshtein, V. R. Melik-Adamyan, V. V. Barynin, *Kristallografiya* 26 (1981) 10003; d) S. V. Khangulov, V. V. Barynin, V. R. Melik-Adamyan, A. I. Grebenko, N. V. Voevodskaya, L. A. Blumenfeld, S. N. Dobryakov, V. B. Ilyasova, *Bioorg. Khim.* 12 (1986) 741; e) S. V. Khangulov, N. V. Voevodskaya, V. V. Barynin, A. I. Grebenko, V. R. Melik-Adamyan, *Biofizika* 32 (1987) 960; f) B. K. Vainshtein, V. R. Melik-Adamyan, V. V. Barynin, A. A. Vagin, A. I. Grebenko, *Proc. Int. Symp. Biomol. Struct. Interactions, Suppl. J. Biosci.* 8 (1985) 471.
- [17] R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 618.
- [18] Eisenhaltige Metalloproteine mit Fe-O-Fe-aktiven Zentren und ihre Modellkomplexe sind kürzlich in einer Übersicht beschrieben worden: S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344.
- [19] a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 6015, 13646; b) W. F. Beyer, Jr., I. Fridovich, *Biochemistry* 24 (1985) 6460.
- [20] R. M. Fronko, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7554.
- [21] M. Lammers, H. Follmann, *Struct. Bonding (Berlin)* 54 (1983).
- [22] a) A. Willing, H. Follmann, G. Auling, *Eur. J. Biochem.* 170 (1988) 603; b) J. Plöntzig, G. Auling, *Arch. Microbiol.* 146 (1987) 396; c) H. Follmann, A. Willing, G. Auling, J. Plöntzig in A. Holmgren (Hrsg.): *Thioredoxin and Glutaredoxin Systems: Structure and Function*, Raven Press, New York, 1986.
- [23] a) Y. Sugiyama, H. Kawabe, H. Tanaka, S. Fujimoto, A. Ohara, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 10664; b) S. Fujimoto, A. Ohara, K. Uehara, *Agric. Biol. Chem.* 44 (1980) 1659; c) H. Kawabe, Y. Sugiyama, M. Terauchi, H. Tanaka, *Biochim. Biophys. Acta* 784 (1984) 81; d) S. Fujimoto, K. Murakami, A. Ohara, *J. Biochem.* 97 (1985) 1777.
- [24] S. K. Hefler, B. A. Averill, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 146 (1987) 1173.
- [25] R. Reinards, R. Altdorf, H.-D. Ohlenbusch, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 365 (1984) 577.
- [26] G. Renger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 643.
- [27] W. Haehnel, *Annu. Rev. Plant Physiol.* 35 (1984) 659.
- [28] J. Livorness, T. D. Smith, *Struct. Bonding (Berlin)* 48 (1982).
- [29] Govindjee, T. Kambara, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187.
- [30] G. Renger, Govindjee, *Photosynth. Res.* 6 (1985) 33.
- [31] J. Amesz, *Biochim. Biophys. Acta* 726 (1983) 1.
- [32] H. T. Witt, E. Schlodder, K. Brettel, Ö. Sayagin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1015.
- [33] H. T. Witt, *New J. Chem.* 11 (1987) 91.
- [34] J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *New. J. Chem.* 11 (1987) 103.
- [35] G. T. Babcock in J. Anresz (Hrsg.): *New Comprehensive Biochemistry: Photosynthesis*, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 125.
- [36] a) G. C. Dismukes, *Chem. Scr.* 28 A (1988) 99; b) J. E. Sheats, B. C. Unni Nair, V. Petrouleas, S. Artaudi, R. S. Czernuszewicz, G. C. Dismukes, *Prog. Photosynth. Res. Proc. Int. Congr. Photosynth. 7th 1986, Vol. 1* (1987) 721; c) G. C. Dismukes, *Photochem. Photobiol.* 43 (1986) 99.
- [37] G. W. Brudvig, *J. Bioenerg. Biomembr.* 19 (1987) 91.
- [38] P. H. Homan, *J. Bioenerg. Biomembr.* 19 (1987) 105.
- [39] Es sei darauf hingewiesen, daß die ESR-spektroskopischen und EXAFS-Untersuchungen auch einen *trimeren* Cluster aus zwei benachbarten Mn-Zentren (Abstand 2.7 Å) und einem etwas entfernteren Mn-Zentrum (Abstand 3.3 Å) nicht ausschließen.
- [40] a) N. Murata, M. Miyao, T. Omata, H. Matsunami, T. Kuwabara, *Biochim. Biophys. Acta* 765 (1984) 363; b) G. M. Cheniae, *Annu. Rev. Plant Physiol.* 21 (1970) 467.
- [41] a) G. C. Dismukes, Y. Siderer, *FEBS Lett.* 121 (1980) 78; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 274; b) G. C. Dismukes, K. Ferris, P. Watnick, *Photobiochem. Photobiophys.* 3 (1982) 243; c) Ö. Hansson, L.-E. Andréasson, *Biochim. Biophys. Acta* 679 (1982) 261; d) G. W. Brudvig, J. L. Casey, K. Sauer, *ibid.* 723 (1983) 361; e) J. L. Casey, K. Sauer, *ibid.* 767 (1984) 21; f) A. W. Rutherford, *ibid.* 807 (1985) 189; g) J. L. Zimmermann, A. W. Rutherford, *ibid.* 767 (1984) 160; h) Ö. Hansson, R. Aasa, T. Vännberg, *Biophys. J.* 51 (1987) 825; i) J. C. de Paula, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2643; j) J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *ibid.* 108 (1986) 4002; k) J. C. de Paula, W. F. Beck, A.-F. Miller, R. B. Wilson, G. W. Brudvig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 3635.
- [42] a) G. H. Reed, M. Cohen, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 6436; b) R. K. Gupta, *ibid.* 252 (1977) 5183; c) R. K. Gupta, J. L. Benovic, *ibid.* 253 (1978) 8878.
- [43] T. M. Li, A. S. Mildran, R. L. Switzer, *J. Biol. Chem.* 253 (1978) 3918.
- [44] a) D. J. Hamm, B. S. Cooperman, *Biochemistry* 17 (1978) 4033; b) W. B. Knight, D. Dunaway-Mariano, S. C. Ransom, J. J. Villafranca, *J. Biol. Chem.* 259 (1984) 2886.
- [45] F. Ranshel, J. J. Villafranca, *Biochemistry* 19 (1980) 5481.
- [46] a) V. Förster, Y.-Q. Hong, W. Junge, *Biochim. Biophys. Acta* 638 (1981) 141; b) V. Förster, W. Junge, *Photochem. Photobiol.* 41 (1985) 183; *Chem. Scr.* 27 (1988) 111.
- [47] a) P. Joliot, A. Joliot, B. Bouges, G. Barbieri, *Photochem. Photobiol.* 14 (1971) 287; b) P. Joliot, G. Barbieri, R. Chabaud, *ibid.* 10 (1969) 309.
- [48] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* 11 (1970) 457.
- [49] Ö. Hansson, L.-E. Andréasson, T. Vännberg, *FEBS Lett.* 195 (1986) 151.
- [50] a) B. A. Barry, G. T. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 7099; *Chem. Scr.* 28 A (1988) 117; b) R. J. Debus, B. A. Barry, G. T. Babcock, L. McIntosh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) 427.
- [51] 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) K. Sauer, R. D. Guiles, A. E. McDermott, J. L. Cole, V. K. Yachandra, J. L. Zimmermann, M. P. Klein, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, *Chem. Scr.* 28 A (1988) 87.
- [52] R. D. Guiles, J. L. Zimmermann, A. E. McDermott, V. K. Yachandra, J. L. Cole, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, K. Wieghardt, U. Bossek, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry*, im Druck.
- [53] G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science (Washington)* 237 (1989) 789.
- [54] a) A. N. Srinivasan, R. R. Sharp, *Biochim. Biophys. Acta* 850 (1986) 211; b) A. W. Rutherford, S. Styring in S. Papa (Hrsg.): *Cytochrome Systems: Molecular Biology and Bioenergetics*, Plenum, New York, im Druck.
- [55] S. Padhye, T. Kambara, D. N. Hendrickson, Govindjee, *Photosynth. Res.* 9 (1986) 103.
- [56] G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 4586.
- [57] J. B. Vincent, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* 136 (1987) L41.
- [58] T. Kambara, Govindjee, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 6119.
- [59] G. Renger, *Chem. Scr.* 28 A (1988) 105.
- [60] Zwei ausgezeichnete Übersichten über Modellkomplexe mit Mangan, die die Rolle von Mangan im PS II aus der Sicht des Anorganikers beschreiben: a) V. L. Pecoraro, *Photochem. Photobiol.* 48 (1988) 249; b) G. C. Christou, J. B. Vincent in L. Que (Hrsg.): *Metal Clusters in Proteins (ACS Symp. Ser.* 372 (1988) 239).
- [61] J. E. Sheats, R. S. Czernuszewicz, G. C. Dismukes, A. L. Rheingold, V. Petrouleas, J. Stubbe, W. H. Armstrong, R. H. Beer, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1435.
- [62] a) J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1155; b) J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, A. Raap, K. Gersonne, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 879; c) J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, Y. J. A. Lee, W. R. Scheidt, *ibid.* 22 (1983) 888.
- [63] C. L. Hill, F. J. Hollander, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7318.
- [64] J. T. Groves, W. J. Krupper, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6375.
- [65] L. A. Bottomley, F. L. Neely, H.-N. Gorce, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1300.
- [66] M. Koikawa, H. Okawa, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 641.
- [67] P. A. Loach, M. Calvin, *Biochemistry* 2 (1963) 361.
- [68] Eine gute Übersicht über die Mangankomplexchemie findet sich in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 4*, Pergamon, New York 1987.
- [69] Ö. Sayagin, G. Gerken, B. Meyer, H. T. Witt, *Photosynth. Res.* 9 (1986) 71.
- [70] N. Nakasuka, S. Azuma, C. Katamaya, M. Honda, J. Tanaka, M. Tanaka, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 1176.
- [71] a) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck; b) K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bonvoisin, P. Beauvillain, J. J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, J. Heinze, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1030.
- [72] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7398.
- [73] a) S. Ménage, J.-J. Girerd, unveröffentlichte Ergebnisse; b) S. Ménage, Dissertation, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay 1988.
- [74] D. J. Hodgson, B. J. Schwartz, T. N. Sorrell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2226.
- [75] D. P. Kessissoglou, W. M. Butler, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 495.
- [76] a) B. Mabad, J.-P. Tuchagues, Y. T. Hwang, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2801; b) B. Mabad, P. Cassoux, J.-P. Tuchagues, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1420.
- [77] J. Owen, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 2135.

- [78] P. Mathur, M. Crowder, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5227.
- [79] P. Mathur, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7093.
- [80] M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2041.
- [81] K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 347.
- [82] Siehe [61].
- [83] S. Ménage, J. J. Girerd, A. Gleizes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 431.
- [84] a) Y. Nishida, N. Oshino, T. Tokii, *Z. Naturforsch. B* **43** (1988) 637; b) Y. Nishida, *J. Inorg. Biochem.* **32** (1988) 277.
- [85] a) N. Torihara, M. Mikuriya, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 1610; b) M. Mikuriya, N. Torihara, H. Okawa, S. Kida, *ibid.* **54** (1981) 1063.
- [86] H. S. Maslen, T. N. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 760.
- [87] Y. Nishida, N. Oshino, T. Tokii, *Z. Naturforsch. B* **43** (1988) 472.
- [88] B. U. Nair, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 124.
- [89] S. K. Larsen, C. G. Pierpont, G. DeMunno, G. Dolcetti, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4828.
- [90] a) J. A. Bonadies, M. J. Maroney, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2044; b) J. A. Bonadies, M. L. Kirk, M. S. Lah, D. P. Kessissoglou, W. E. Hatfield, V. L. Pecoraro, *ibid.* **28** (1989) 2037.
- [91] H. J. Schugar, G. R. Rossmann, C. G. Barraclough, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2683.
- [92] a) H. U. Güdel, *Comments Inorg. Chem.* **3** (1984) 189; b) P. J. McCarthy, H. U. Güdel, *Coord. Chem. Rev.* **88** (1988) 69.
- [93] J. B. Vincent, K. Folting, J. C. Huffman, G. C. Christou, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 996.
- [94] a) B. C. Schardt, F. J. Hollander, C. L. Hill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 765; b) *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3964.
- [95] M. Stebler, A. Ludi, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4743.
- [96] H. A. Doodwin, R. N. Sylva, *Austr. J. Chem.* **20** (1967) 629.
- [97] Y. Yoshino, I. Taminaga, M. Kokiso, T. Uehiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 2787.
- [98] L. J. Boucher, C. G. Coe, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1289.
- [99] a) M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 257; b) K. S. Yamaguchi, D. T. Sawyer, *Isr. J. Chem.* **25** (1985) 164; c) S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6623.
- [100] H. Okawa, A. Honda, M. Nakamura, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 59.
- [101] B. Mabad, J.-P. Tuchagues, Y. T. Hwang, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2801.
- [102] G. C. Dismukes, J. E. Sheets, J. A. Simegal, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7202.
- [103] M. Suzuki, S. Murata, A. Uehara, S. Kida, *Chem. Lett.* **1987**, 281.
- [104] M. Suzuki, M. Mikuriya, S. Murata, A. Uehara, H. Oshio, S. Kida, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 4305.
- [105] H. Diril, H.-R. Chang, X. Zhang, S. K. Larsen, J. A. Potenza, C. G. Pierpont, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6207.
- [106] R. M. Buchanan, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 971.
- [107] H.-R. Chang, H. Diril, M. J. Nilges, X. Zhang, J. A. Potenza, H.-J. Schugar, D. N. Hendrickson, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 625.
- [108] J. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H.-R. Chang, Q. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 700.
- [109] H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4565.
- [110] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **10** (1967) 247.
- [111] a) P. M. Plaskin, R. C. Staufer, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2121; b) R. S. Nyholm, A. Turco, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 74; c) R. Usou, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* **1** (1975) 21.
- [112] a) Siehe [99c]; b) S. R. Cooper, G. C. Dismukes, M. P. Klein, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7248.
- [113] M. A. Collins, D. J. Hodgson, M. Michelsen, D. K. Towle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1659.
- [114] a) M. Suzuki, S. Tokura, M. Suhara, A. Uehara, *Chem. Lett.* **1988**, 477; b) D. K. Towle, C. A. Botsford, D. J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988) 167.
- [115] K. J. Brewer, A. Liegeois, J. W. Otvos, M. Calvin, L. O. Spreer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1219.
- [116] M. Suzuki, H. Senda, Y. Kobayashi, O. Oshio, A. Uehara, *Chem. Lett.* **1988**, 1763.
- [117] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, H. Hope, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 969.
- [118] K. Wieghardt, U. Bossek, L. Zsolnai, G. Huttner, G. Blondin, J.-J. Girerd, F. Babonneau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 651.
- [119] A. Gref, G. Balavoine, H. Rivière, C. P. Andrieux, *Nouv. J. Chim.* **8** (1984) 615.
- [120] S. Ménage, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, C. Cartier, M. Verdaguier, M. Mimoun, L. Saussine, P. Charpin, M. Nierlich, C. Merienne, unveröffentlicht.
- [121] R. Ramarai, A. Kira, M. Kaneko, *Angew. Chem.* **98** (1986) 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 825.
- [122] F. M. Ashmawy, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, J. Tames, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1391.
- [123] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, S. M. Abu-El-Wafa, R. M. Issa, *Inorg. Chim. Acta* **115** (1986) 91.
- [124] F. M. Ashmawy, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, J. Tames, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 14.
- [125] M. Calvin, *Science (Washington)* **184** (1974) 375.
- [126] M. Calvin, S. R. Cooper, *Science (Washington)* **185** (1974) 4148.
- [127] W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 372.
- [128] Zwei Übersichten beschreiben diesen Aspekt der Manganchemie: a) G. D. Lawrence, D. T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.* **27** (1978) 173; b) W. M. Coleman, L. T. Taylor, *ibid.* **32** (1980) 1.
- [129] R. B. Van Atta, C. E. Strouse, L. Karle Hanson, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1425.
- [130] R. Bhula, G. J. Gainsford, D. C. Weatherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7550.
- [131] D. T. Sawyer, M. E. Bodini, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6588.
- [132] T. Matsushita, L. Spencer, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1167.
- [133] M. Tirant, T. D. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **121** (1986) 5.
- [134] a) M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Shono, *Polyhedron* **4** (1985) 1895; b) T. Matsushita, M. Fujiwara, T. Shono, *Chem. Lett.* **1981**, 631.
- [135] K. Yamaguchi, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 971.
- [136] K. Wieghardt, U. Bossek, W. Gebert, *Angew. Chem.* **95** (1983) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 328.
- [137] K. S. Hagen, T. D. Westmoreland, M. J. Scott, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1907.
- [138] a) V. McKee, W. B. Shepard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 158; b) S. Brooker, V. McKee, W. B. Shepard, L. K. Pannell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2555.
- [139] V. McKee, S. S. Tandon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1334.
- [140] J. B. Vincent, C. Christmas, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 236.
- [141] C. Christmas, J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1303.
- [142] Q. Li, J. B. Vincent, E. Libby, H.-R. Chang, J. C. Huffman, P. D. W. Boyd, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1731.
- [143] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Schulte, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1311.
- [144] J. S. Bashkin, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6502.
- [145] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, unveröffentlicht.
- [146] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1587.
- [147] C. Christmas, J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **99** (1987) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 915; *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 823.
- [148] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 774.
- [149] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36** (1980) 2042.
- [150] D. Luneau, J.-M. Savariault, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3912.
- [151] P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8537.