

Abb. 1. Kalottenmodelle (aus CHARMM/QUANTA-Simulationen) der Komplexe 2 · 6 (a), 2 · 8 (b) und 3 · 5 (c). Man erkennt die optimale Lage des polarisierten Phenylrings (a) und Iodatoms (b) zum induzierenden N⁺ des Rezeptors 2.

Die freien Bindungsenthalpien für die Substrate 4 und 6–8 sind im makrocyclischen Wirt 1 jeweils etwa 7 kJ mol⁻¹ höher als im halboffenen Analogon 2 (Tabelle 1). Ursachen für diese Differenz können entropische Effekte sein oder die ungünstige Enthalpie von Wassermolekülen, welche innerhalb des Rezeptorhohlraums weniger Wasserstoffbrücken bilden können als außerhalb^[7]. Molekülmechanik-Simulationen von 1 in einer Wasserbox mit dem CHARMM-Programm^[8] zeigen, daß das Azoniacyclophan 1 in der Tat im oder nahe

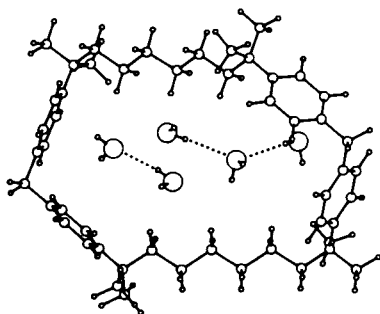


Abb. 2. Aus CHARMM/QUANTA-Simulationen erhaltene Darstellung des Azoniacyclophans 1 mit fünf Wassermolekülen im Hohlraum; Wasserstoffbrücken im Hohlraum sind gestrichelt dargestellt.

am Hohlraum ungefähr fünf Wassermoleküle enthält, welche insgesamt an nur etwa fünf Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Abb. 2); Wassermoleküle außerhalb des Hohlraums sind dagegen durch durchschnittlich vier Brücken pro Molekül stabilisiert.

Eingegangen am 25. Juni 1990 [Z 4035]

- [1] Siehe beispielsweise W. P. Jencks: *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [2] Vgl. K. Odashima, K. Koga in P. M. Kuhn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclodextrines*, Vol. 2, Academic Press, New York 1983, S. 629–677.
- [3] a) H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6442; b) H.-J. Schneider, T. Blatter, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1163; c) H.-J. Schneider, T. Blatter, S. Simova, I. Theis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 580.
- [4] Vgl. a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* 39 (1988) 125; b) J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kekarle, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1814; c) C. A. Deakyn, M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 474; d) M. A. Petti, T. J. Sheppard, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *ibid.* 110 (1988) 6825; e) D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6039, zit. Lit.
- [5] Beispiele für mittlere molekulare Polarisierbarkeiten [10⁻²⁴ cm³]: H₂O 1.45 (D₂O 1.26), CHCl₃ 9.5, Benzol 10.5 (*Handbook of Chemistry and Physics*, E66-E75, 67. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1986/1987).

- [6] a) Vgl. H.-J. Schneider, I. Theis, *Angew. Chem.* 101 (1989) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 753, zit. Lit.; b) H.-J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Ein solcher Effekt wurde bereits für Cyclodextrinkomplexe postuliert: a) D. W. Griffith, M. L. Bender, *Adv. Catal.* 23 (1973) 209; b) W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344; c) Diederich et al. haben mehrfach die allgemeine Rolle kohäsiver Kräfte bei der Bildung apolarer Komplexe hervorgehoben: D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 339, zit. Lit.
- [8] Siehe beispielsweise C. L. Brooks, M. Karplus, *Methods Enzymol.* 127 (1986) 369.

Synthese, Struktur und Catalase-artige Wirkung eines neuartigen Oxo-verbrückten, vierkernigen Mangankomplexes mit kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen

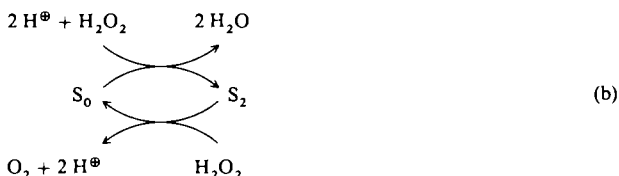
Von Robert T. Stibrany und Sergiu M. Gorun*

Professor Stephen J. Lippard zum 50. Geburtstag gewidmet

Viereckernige Mangankomplexe sind wegen ihrer Bedeutung für das katalytische Zentrum bei der photosynthetischen Wasserspaltung von grünen Pflanzen und Cyanobakterien Gegenstand intensiver Untersuchungen^[1]. Eine Mn₄-Gruppe ist für die Kupplung von zwei Wassermolekülen und die Freisetzung von molekularem Sauerstoff [Gl. (a)] im Photosystem II (PSII)^[2] von essentieller Bedeutung.



Während dieses Prozesses durchläuft die Mn₄-Einheit fünf Oxidationsstufen, S₀ bis S₄, wobei S₀ den am stärksten reduzierten Zustand benennt^[3], in dem ein Mn^{II}- und drei Mn^{III}-Zentren vorliegen^[1]. Ergebnisse aus EXAFS- und EPR-Untersuchungen legen für die Mn-Ionen eine Umgebung aus Sauerstoff-Donoratomen nahe^[1,2]. Die Metallatome sollten über Oxo-, Hydroxo- oder Alkoxogruppen verbrückt sein. Zwei Hydroxogruppen – aus diesen entsteht durch Deprotonierung und Kupplung O₂ – wurden für den S₀-Zustand postuliert^[4]. Für den Reaktionsablauf ist auch die Anwesenheit von Calcium-Ionen notwendig, ihre Funktion ist jedoch noch nicht verstanden^[5]. Interessanterweise kann das PSII-Reaktionszentrum im Dunkeln aus H₂O₂ Sauerstoff entwickeln, ein Prozeß, für den die Einbeziehung des S₀- und des S₂-Zustandes vermutet wird [Gl. (b)]^[6].

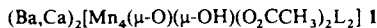


Trotz vieler Bemühungen existiert keine strukturell charakterisierte Modellschubstanz für den S₀-Zustand^[1c,7]. Darüber hinaus sind vierekernige Mangankomplexe, die oben drein noch ein oder mehrere biologisch wichtige Calcium-Ionen enthalten, nicht bekannt. Nach unserer Kenntnis wur-

[*] Dr. S. M. Gorun, R. T. Stibrany
Exxon Research & Engineering Company
Corporate Research Science Laboratories
Annandale, NJ 08801 (USA)

de auch noch nichts über biomimetische Aktivitäten anorganischer Modellsubstanzen publiziert.

Wir berichten hier über Synthese und Struktur des gemischtvalenten $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplexes **1**^[8], welcher den bisher noch nicht beschriebenen $(\text{Mn}_4\text{O}_2\text{H})^{8+}$ -Kern enthält. Wir beschreiben ferner die durch **1** katalysierte biomimetische Zersetzung von H_2O_2 .



L = 1,3-Diamino-2-hydroxypropan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure

Abbildung 1 zeigt das Anion von **1**, in dem vier Mangan-Ionen ein Trapezoid beschreiben. In der kristallographischen Spiegelebene liegen die Atome C2a, C1a, O1b, H, O2b, C3a und C4a. Die Struktur kann als Dimer eines Dimers angesehen werden. Die symmetrieeinzelnen Atome Mn1 und Mn2 werden durch die Alkoxogruppen des Liganden und durch die $(\text{O}_2\text{H})^{3+}$ -Einheit verbrückt. Die Spiegelebene produziert das Dimer um die Atome Mn1' und Mn2'. Die Dimere sind über die $(\text{O}_2\text{H})^{3+}$ - und die Acetato-Gruppen verknüpft. Anders betrachtet ergeben die durch O1b und ein Carboxylat verknüpften Mn1 und Mn1' sowie die über O2b und einem anderen Carboxylat verbrückten Mn2 und Mn2' jeweils ein zweikerniges Fragment; die beiden Fragmente sind kovalent durch Alkoxogruppen und durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden.

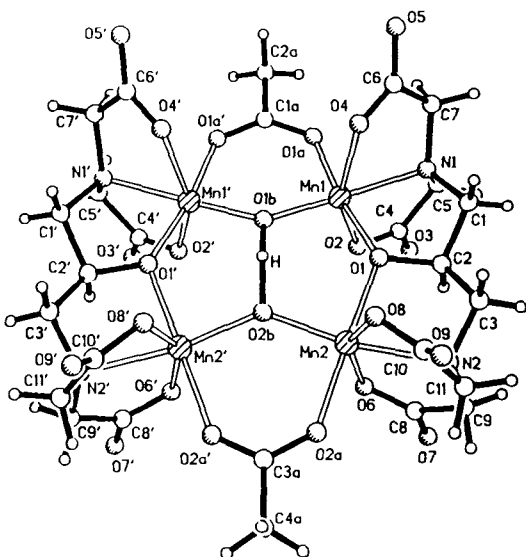


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–Mn1' 3.379(2), Mn2–Mn2' 3.584(2), Mn1–Mn2 3.718(1), Mn1–O1b 1.817(2), Mn1–O1a 1.961(4), Mn1–O4 2.217(4), Mn1–N1 2.120(4), Mn1–O2 2.152(4), Mn1–O1 1.954(3), Mn2–O2b 1.925(3), Mn2–O2a 2.078(5), Mn2–O8 2.169(5), Mn2–N2 2.190(4), Mn2–O6 2.140(4), O1b–H 1.2(2), O2b–H 1.3(1), Mn1–O1b–Mn1' 136.8(3), Mn2–O2b–Mn2' 137.2(4), Mn1–O1–Mn2 132.5(2), O1b–H–O2b 156(10).

Die verbrückende $(\text{O}_2\text{H})^{3+}$ -Gruppe ist von besonderem Interesse. Das Wasserstoffatom, das über Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert und ohne Restriktionen verfeinert werden konnte, wird von beiden verbrückenden Oxo-Liganden beansprucht. Der ungewöhnlich kurze Abstand von 2.467(5) Å zwischen O1b und O2b weist auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hin^[9]. Diese Einheit kann nach unserer Meinung den intermediären Zustand bei der Deprotonierung und Kupplung von zwei Wassermolekülen am

Metallzentrum darstellen [siehe Gl. (a)]. Die Stabilität von **1** wird wohl durch die Bildung von zwei sechsgliedrigen Metallacylen, bestehend aus der $(\text{O}_2\text{H})^{3+}$ -Gruppe, den Mangan-Ionen und den verbrückenden Alkoxogruppen, vergrößert.

Die Zusammensetzung von **1** verlangt eine gemittelte Ladung von + 2.75 pro Mn-Atom, was einer Aufteilung auf ein Mn^{II} - und drei Mn^{III} -Ionen im Komplex entspricht. Dies wird durch eine Redox titration von **1** mit $\text{KI}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestätigt, die einen Übergang von 2.9(1) Elektronen pro Mangankomplex anzeigt. Dies bedeutet eine komplette Reduktion vom $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{III}}$ -Niveau auf die Oxidationsstufe $\text{Mn}_4^{\text{II}}^{\text{[10, 12]}}$.

Der gemittelte Abstand Mn1-Ligand ist mit 2.037 Å typisch für Mn^{III} ^[13]; der gemittelte Abstand Mn2-Ligand ist mit 2.102 Å länger. Die Mn-OR-Brücken sind asymmetrisch: Der Abstand Mn1-O1 liegt mit 1.954(3) Å innerhalb des Bereichs 1.88–1.96 Å, der für Mn^{III} -OR generell gefunden wird; der Abstand Mn2-O1 ist mit 2.108(3) Å etwas unterhalb des bekannten Bereichs für die Mn^{II} -OR-Bindungslänge (2.120–2.386 Å). Diese Asymmetrie ist bezeichnend für gemischtvalente Zweikernkomplexe mit lokalisierter Ladung^[14]. Symmetrie und Atomabstände widersprechen einer Berücksichtigung von Oxidationsstufen > III. Demzufolge ist **1** als $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{III}}$ -Komplex zu formulieren.

Aufgrund der oben angeführten metrischen Parameter ordnen wir dem Atom Mn1 die Oxidationsstufe III zu. Hier beobachten wir eine Jahn-Teller-Stauchung der axialen O1b-Mn1-N1-Bindungen: $\text{Mn}-\text{X}_{\text{axial}} = 1.969$ gegen $\text{Mn}-\text{X}_{\text{äqu.}} = 2.071$ Å. Diese Stauchung ist allerdings etwas abgemildert durch den *trans*-Oxo- π -Donor O1b entlang des Mn1-N1-Vektors. Ein ähnliches Phänomen, beobachtet in zweikernigen Mn^{III} -Komplexen, wurde erst kürzlich diskutiert^[14]. Der Mn1-O1b-Abstand ist mit 1.817(2) Å etwas größer als der Wert für Oxo-verbrückte Mn_2^{III} -Komplexe (1.78 ± 0.02 Å), aber kleiner als der typische Wert für $\mu\text{-OH-}$ und $\mu\text{-OR-}$ Brücken (1.95 Å)^[1, 15]. Der beobachtete Zwischenwert könnte als Ausdruck partieller Wasserstoffbrückenbindungen in der $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ Gruppe angesehen werden, da bekannt ist, daß die Protonierung von $\mu\text{-Oxo-}$ Brücken eine Verlängerung der Metall-Sauerstoff-Bindung bewirkt.

Die gemittelte Oxidationszahl von + 2.5 für das Paar Mn2/Mn2' kann mit Valenzfluktuation oder mit positioneller Fehlordnung im Kristall erklärt werden. Die Auslenkungsparameter von Mn2 sind gleich oder größer als die entsprechenden Werte für Mn1. Doch besonders bei $B_{\text{äqu.}}$ für O2a, der mit dem Wert 80(2) etwa doppelt so groß ist wie $B_{\text{äqu.}}$ für O1a (36(1)), wird der Unterschied deutlich. Ebenso ist $B_{\text{äqu.}}$ für O2b mit 49(2) signifikant größer als $B_{\text{äqu.}}$ für O1b mit 33(2). Weiter liegt die Mn2-O1-Bindungslänge etwa zwischen den Bindungslängen Mn^{II} -OR und Mn^{III} -OR (siehe oben). Diese Beobachtung geht mit den oben formulierten Möglichkeiten für das Verständnis der gebrochenen Oxidationszahl konform.

Die räumlichen Beziehungen zwischen dem Mn_4 -Komplex-Anion und den Barium/Calcium-Ionen zeigt Abbildung 2. Interessanterweise sind die kleineren Ca^{2+} -Ionen in der Nähe der Mn^{III} -Lage des Komplexanions lokalisiert, während die größeren Ba^{2+} -Ionen zur $\text{Mn}^{\text{II/III}}$ -Lage benachbart sind^[16]. Die Wassermoleküle in den Koordinationssphären von Ba^{2+} und Ca^{2+} sind über Wasserstoffbrücken mit den Carboxygruppen des Liganden verbunden.

Die Ergebnisse zeigen zum erstenmal, daß es möglich ist, ein Mn/Ca-Aggregat außerhalb eines Proteins aufzubauen. Weiter kann gefolgert werden, daß im PSII die hydratisierten Ca-Ionen sowohl eine strukturelle – Bindung der Protein-Seitenketten – als auch eine funktionelle – Erleichterung des Zugangs von H_2O zu den Mn-Zentren – Rolle spielen.

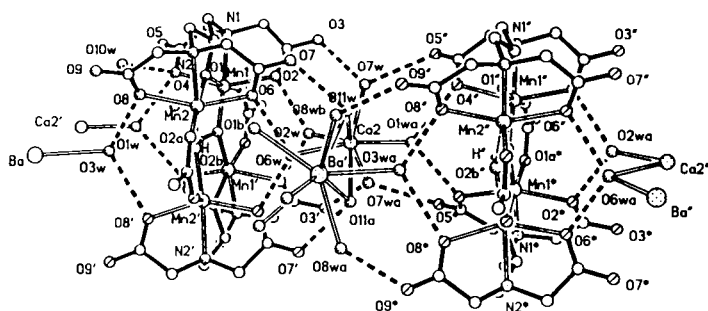


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur des Kristallverbandes von I. Die alternierenden Mn_4 -Einheiten und die verbrückenden Calcium- und Barium-Ionen sind dargestellt. Blick entlang der O1b-O2b-Achse. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylat-Sauerstoffatomen und den an die Calcium/Barium-Ionen gebundenen Wassermolekülen sind gestrichelt gezeichnet. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die biomimetische Aktivität unseres Modells eines S_0 -Zustands wurde mit H_2O_2 als Substrat geprüft [siehe auch Gl. (b)]. Der Komplex **1** zersetzt H_2O_2 katalytisch mit hohen Ausbeuten^[17]. Diese Reaktion legt nahe, daß **1** als *funktionelles* Modell für den S_0 -Zustand von PSII betrachtet werden kann. Die Zersetzung von H_2O_2 durch **1** stützt außerdem die „Dimer-eines-Dimers“-Beschreibung, da ja auch zweikernige Mn^{III} -Zentren unbekannter Koordination Bestandteil der aktiven Bereiche von Catalasen und Pseudocatalasen sind, deren hauptsächliche Funktion in vivo die Zersetzung von H_2O_2 ist^[1a, 18].

Experimentelles

268 mg (80.83 mmol) Ligand **1** wurden in 15 mL H_2O gelöst; mit einer äquimolaren Menge von $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ wurde der pH auf 7 eingestellt. Nach Zugabe von 406 mg (1.66 mmol) $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, gelöst in 1 mL Methanol, wurde die Lösung unter Rühren auf pH 8.5 gebracht. Das Durchblasen von Luft oder die Zugabe von 1 mL 25% H_2O_2 (Vorsicht! Wärme- und Gasentwicklung!) erzeugt eine dunkelbraune Farbe. Kristalle wurden nach Zugabe von Dimethylformamid und anschließendem langsamen Eindampfen der Mischung erhalten.

Eingegangen am 28. Mai 1990 [Z 3985]

Kationlage ist teilweise mit Barium und Calcium besetzt. Die zweite Kationlage ist ausschließlich mit Calcium besetzt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] Kurze O...O-Abstände mit $2.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ sind für Hydroxy-verbrückte mehrkernige Eisenkomplexe bekannt; a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1988, S. 90; b) N. V. Gerbeleu, A. S. Batsanov, G. A. Timko, Y. T. Struchkov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 293 (1986) 364; c) D. L. Jameson, C.-L. Xie, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 740; d) W. Micklitz, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3069; e) A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, *Koord. Khim.* 14 (1988) 266.
- [10] Diese Methode wurde auch für einen vierkernigen (μ -Oxo)(μ -acetato)- $Mn_2^{II}Mn_2^{III}$ -Komplex angewendet. Dabei wurde eine Reduktion mit 1.9(2) Elektronen beobachtet (berechnet 2.0)[11].
- [11] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Schulte, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1311.
- [12] Die Möglichkeit der Präsenz eines zweiten Protons im (Mn_4O_2H) -Kern wurde berücksichtigt; in diesem Fall würde **1** wahrscheinlich zwei Mn^{II} - und zwei Mn^{III} -Ionen enthalten. Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit bekannten zwei- und dreikernigen gemischvalenten Komplexen läßt dies sehr unwahrscheinlich erscheinen. Auch sollten dann zwei statt drei Elektronen bei der Redoxtitration erhalten werden. Trotzdem planen wir noch eine Neutronenbeugungsuntersuchung zur genauen Lokalisierung des (der) Protons (Protonen) im Kern.
- [13] Atomabstände werden häufig zur Festlegung der Oxidationsstufe III für Mangan benutzt. Siehe beispielsweise B. Chiswell, E. D. McKenzie, L. F. Lindoy in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, New York 1987 Bd. 4, S. 1.
- [14] U. Bossek, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta.* 165 (1989) 123.
- [15] M. Suzuki, T. Sugisawa, H. Senda, H. Oshio, A. Uehara, *Chem. Lett.* 1989, 1091.
- [16] Zur Untersuchung der Bedeutung der Gegenionen wurde die biologisch relevantere analoge Verbindung zu **1**, der reine Calcium-Komplex **2**, dargestellt. Einkristalle mit der Abmessung $0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}$, quasi isomorph zu **1**: $a = 11.336(3)$, $b = 20.710(3)$, $c = 11.559(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.51(4)^\circ$.
- [17] Geschwindigkeiten für die O_2 -Entwicklung [mL s^{-1}]: $MnCl_2$ 0.01; $Mn(OAc)_2$ 0.1; $Mn(TPP)(OAc)$ [TPP = Tetraphenylporphyrinato-Dianion] 0.05; **1** 4.0; festes MnO_2 0.25.
- [18] a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 6015; b) G. S. Allgood, J. J. Perry, *J. Bacteriol.* 168 (1986) 563.

Nicht-radioaktiver DNA-Hybridisierungsnachweis durch DNA-Templat-vermittelte Bildung eines ternären Tb^{III} -Komplexes in rein flüssiger Phase

Von Andres Oser und Günther Valet*

Der spezifische Nachweis von Nucleinsäure-Sequenzen durch die Hybridisierungstechnik^[1] erfolgt in der Regel im heterogenen Zweiphasen-System, bei dem das zu untersuchende Nucleinsäurematerial auf eine feste Matrix fixiert und in einzelnen Teilschritten (Prähybridisierung, Hybridisierung, Waschungen, Detektion) mit verschiedenen Lösungen inkubiert wird^[2]. Homogene Hybridisierungsansätze in rein flüssiger Phase besitzen günstigere Hybridisierungskinetiken und machen zudem die Prähybridisierungs- und Waschschritte überflüssig, was eine wesentliche Vereinfachung darstellt und für automatisierte Verfahren von großem Interesse ist. Sie erfordern jedoch eine spezielle Markierung der Nucleinsäure-Sonden, so daß sich erst nach Hybridbildung mit der komplementären Sequenz ein meßbares Signal ergibt – zum Beispiel durch einen Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (FRET)^[3]. Nachfolgend wird ein solches System beschrieben, bei dem geeignete Paare von Oligo-

- [1] Nur die neuesten Arbeiten werden zitiert: a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153; b) J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 197; c) G. Christou *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328; d) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* 37 (1989) 99.
- [2] a) C. F. Yocum, C. T. Yerkes, R. E. Blankenship, R. R. Sharp, G. T. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 7507; b) J. Ames, *Biochim. Biophys. Acta.* 726 (1983) 1; c) G. C. Dismukes in U. L. Schramm, F. C. Welder (Hrsg.): *Manganese in Metabolism and Enzyme Function*, Academic Press, London 1986, S. 275; d) G. Renger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 643; e) G. W. Brudvig, *J. Bioenerg. Biomemb.* 19 (1987) 91.
- [3] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* 11 (1970) 457.
- [4] H. T. Witt, O. Saygin, K. Brettel, E. Schlodder, *Prog. Photosynth. Res.* 1 (1987) 523.
- [5] A. Boussac, A. W. Rutherford, *Chem. Scr.* 28A (1988) 123 zit. Lit.
- [6] W. D. Frasch, R. Mei, *Biochem. Biophys. Acta.* 891 (1987) 8.
- [7] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1989) 2086.
- [8] **1**: $C_{76}H_{33}N_4O_{22}(Ba,Ca)_2Mn_4 \cdot xH_2O$. An Luft verlieren die rotbraunen Kristalle Wasser. $x = 10$. Elementalanalyse berechnet (beobachtet) [%]: Ca: 2.94(2.99); C: 22.93(22.70); H: 3.85(3.79); N: 4.11(4.19). Einkristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.6 \text{ mm}$, Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 11.203(2)$, $b = 20.506(4)$, $c = 11.741(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98.12(1)^\circ$, $V = 2670(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; 6326 unabhängige Reflexe ($3^\circ < 2\theta < 55^\circ$), 3622 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.050$, $R_w = 0.062$, 427 Parameter. Anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome; H-Atome des Anions und einige Wasserstoffatome des Kristallwassers wurden über Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und unabhängig isotrop verfeinert. Die erste

[*] Prof. Dr. G. Valet, Dr. A. Oser
Max-Planck-Institut für Biochemie
D-8033 Martinsried