

unter Rückfluß in Toluol stark glänzende, schwarzviolette Kristalle erhalten (77%). Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, war bei dieser Reaktion jedoch nicht der erwartete CT-Komplex, sondern überraschenderweise die kovalente Verbindung **4a** entstanden (Abb. 1)^[4]. Ihre Struktur im Kri-

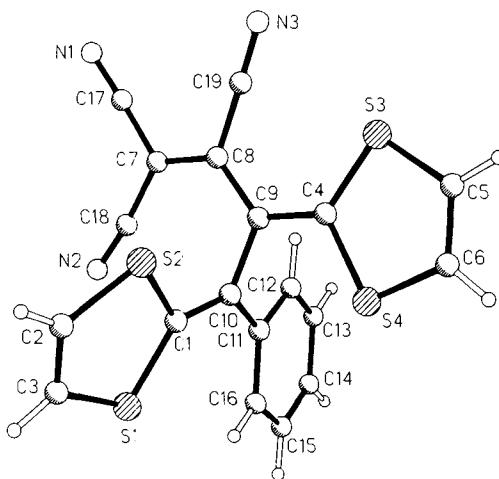


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall[9].

stall zeichnet sich durch eine fast orthogonale Anordnung der beiden nahezu planaren Molekülhälften (mittlere Abweichung 3 pm) aus; der Diederwinkel um die zentrale C-C-Bindung C9-C10 beträgt 96.79°. Auch die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit diesem Strukturvorschlag überein^[4]. Daß es sich bei dieser Reaktion, in deren Verlauf Tetrathiafulvalen quasi halbiert wird, um keinen Einzelfall handelt, zeigten weitere Versuche mit den Aczeptoren **1b-d**: In allen Fällen wurden die kreuzkonjugierten Verbindungen **4b-d** erhalten (**4b**: 77, **4c**: 47, **4d**: 33% Ausbeute^[5]; nicht optimiert).

Wir nehmen an, daß es sich bei der Reaktion um einen Metatheseprozeß handelt, der mit der [2 + 2]-Cycloaddition der Dreifachbindung von **1** an die zentrale Doppelbindung von **2** unter Bildung des Cyclobutenderivats **3** beginnt, das sich dann unter elektrocyclischer Ringöffnung zu **4** stabilisiert. Verbindungen des Typs **4** sind nicht neu: Bereits 1970 erhielt *Hartzler* bei der Umsetzung elektronenärmer Dreifachbindungsdieneophile mit Kohlendisulfid neben Derivaten des Tetrathiafulvalens auch Addukte vom Typ **4**^[6]. Kontrollexperimente zeigten jedoch, daß die ersten Reaktionsprodukte unter den gewählten Bedingungen nicht in die letzteren übergehen und die Bildung aller Reaktionsprodukte am besten über intermediär gebildete 1,3-Dithioliumcarbene erklärt werden kann^[7]. Die zuvor beschriebene, sehr bequeme Synthese von **4** bietet demnach einen neuen und variablen Zugang zu dieser Substanzklasse. Daß der Erfolg der Reaktion ganz wesentlich von der Struktur des Addenden **1** mitbestimmt wird, zeigten Additionsexperimente, in denen – ohne Erfolg – versucht wurde, Dreifachbindungsdieneophile wie Acetylendicarbonsäurediethylester oder Phenylacetylen-carbonsäureethylester thermisch an **2** zu addieren.

Die Verbindungen **4** bieten sich nicht nur als Reaktionspartner zur Herstellung neuartiger Donator/Acceptor-Systeme an, sondern verfügen mit der Dicyanmethylen-Gruppierung auch über eine vielfältig modifizierbare Funktionalität^[8].

Eingegangen am 5. April 1991 [Z 4553]

- [1] H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 393. - Das Dicyan(ethinyl)ethen **1c** wurde durch Pd-katalysierte Kupplung von 3,3-Dicyan-2-iod-acrylsäureethylester mit Tri-n-butylstannylphenylacetylen hergestellt.
- [2] Zusammenfassung siehe beispielsweise A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 232.
- [3] A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hüning, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449.
- [4] **4a**: ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.90 (s, 2H), 7.20–7.25 (m, 1H), 7.35–7.45 (m, 4H), 7.50 (br. d, 1H), 7.55–7.65 (m, 3H), 7.66 (br. d, 1H), 7.79 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 67.93 (s), 87.18 (s), 109.73 (s), 115.79 (s), 117.86 (s), 118.47 (s), 120.08 (d), 120.15 (s), 120.76 (d), 121.45 (s), 125.52 (d), 125.82 (d), 126.52 (d), 128.90 (d), 129.12 (d), 129.44 (d), 131.60 (d), 132.14 (d), 136.37 (s), 139.74 (s), 147.62 (s), 175.09 (s). - IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2924 (m), 2204 (m), 2189 (m), 1501 (w), 1371 (m), 1322 (s), 660 (w). - UV (Acetonitril): λ_{max} (lg e) = 199 nm (4.71), 247 (4.41), 364 (4.35), 511 (4.44). - MS (70 eV): m/z 482 (100%), 437 (58), 417 (10), 392 (10), 380 (15), 361 (18), 347 (19), 322 (15), 203 (24), 145 (20), 91 (11).
- [5] Die spektroskopischen Daten von **4b-d** entsprechen weitgehend denen von **4a**, auf ihre Angabe wird deshalb verzichtet.
- [6] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1412; vgl. C. G. Krespan, D. C. England, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1850.
- [7] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4379.
- [8] K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* 88 (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 261.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Raumgruppe P_{2_1}/n , T = 178 K, a = 945.2(2), b = 1443.5(3), c = 1424.6(3) pm, β = 104.07(2)°, V = 1.8852(7) nm³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.436 Mg m⁻³. Mit Mo_κ-Strahlung wurden 5214 Intensitäten bis $2\theta = 50^\circ$ gemessen (3308 unabhängig, 2805 > $4\sigma(F)$). Der wR -Wert beträgt 0.040, es wurden ω -Scans verwendet. Die Struktur wurde anisotrop bis R = 0.031 verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55362, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ein polymeres Tellur-Kation durch Oxidation von Tellur mit Wolframbrömiden

Von Johannes Beck *

Übergangsmetallhalogenide mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen können Tellur zu Tellur-Polykationen oxidierten. Mit WCl₆ als Oxidationsmittel gelang die Darstellung von Te₈[WCl₆]₂ **1** mit dem bis dahin unbekannten Kation Te₈²⁺^[1]. In der Struktur von **1** wurde erstmalig eine Assoziation von Chalcogen-Kationen beobachtet und eine Formulierung als polymeres Kation [Te_n]^{n/4+} vorgeschlagen. Die kürzesten interionischen Te-Te-Abstände in **1** sind mit 342.4 pm jedoch deutlich länger als die intraionischen Abstände, die von 270.4 bis 299.3 pm reichen.

Ein polymeres Tellur-Kation mit ausgeglichenen Te-Te-Abständen liegt in Te₈WOBr₅ **2** vor, das nun ebenfalls durch Oxidation von Tellur mit Wolframhalogeniden hergestellt werden konnte. Setzt man sieben Äquivalente Tellur mit einem Äquivalent eines WBr₅/WOBr₄-Gemisches in einer evakuierten Glasampulle im Temperaturgradienten 230 → 210°C um, so erhält man **2** in Form schwarzer, glänzender Kristalle, die zur kälteren Stelle der Ampulle transportiert werden. Dieser Transport wird durch das im Überschuß eingesetzte Halogenid ermöglicht: Aus Ansätzen, die der Zusammensetzung Te₈WOBr₅ exakt entsprechen, z. B. WOBr₄ + 5 Te + Te₂Br oder WOBr₃ + 3 Te + 2 Te₂Br, wird **2** bei 250°C gebildet, jedoch nur in feinkristalliner Form, ein Transport wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Oberhalb von 300°C zerstellt sich **2** in Tellur und flüchtige Wolframhalogenide wie WOBr₄ und WO₂Br₂. Erniedrigt

[*] Dr. J. Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, W-7500 Karlsruhe

man die Temperatur auf 230 °C, bildet sich **2** erneut. Diese thermische Reversibilität von Bildung und Zerfall wurde schon bei **1** und $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_2$ ^[2] beobachtet und erweist sich somit als charakteristisch für Polytellurhalogenowolframate.

Wie die Kristallstrukturanalyse^[3] zeigt, ist **2** aus eindimensionalen polymeren Tellur-Kationen, eindimensionalen $[\text{WOBr}_4]$ -Strängen und freien Bromid-Ionen aufgebaut, wobei die polymeren Teilstrukturen längs der kristallographischen *c*-Achse verlaufen (Abb. 1). In den $[\text{WOBr}_4]$ -

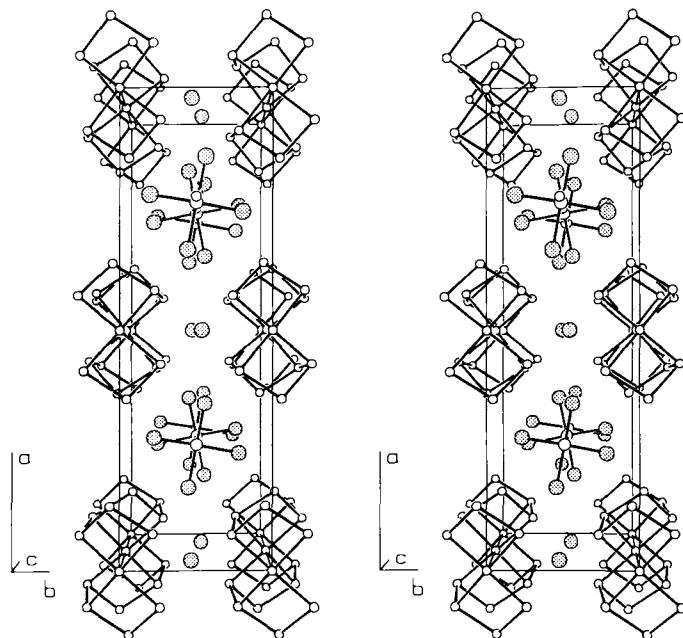


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **2**. Große gepunktete Kreise: Br-Atome; kleine leere Kreise: Te-Atome.

Strängen liegen quadratisch-pyramidale WOBr_4 -Monomere vor, die durch asymmetrische, lineare $\cdots \text{W}=\text{O} \cdots \text{W}=\text{O}$ -Brücken assoziiert sind (Abb. 2). Diese Teilstruktur zeigt da-

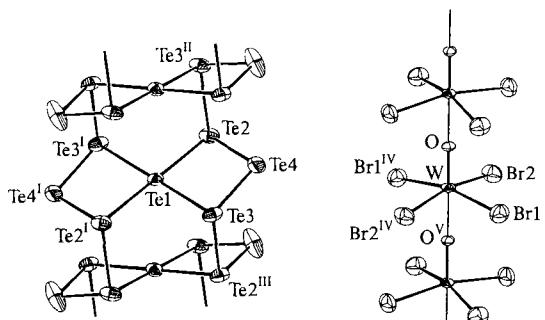
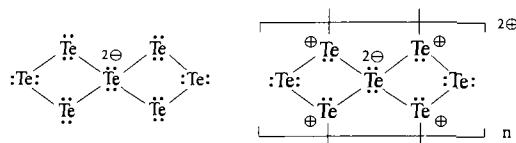


Abb. 2. Ausschnitte aus den polymeren Ketten der Ionen $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n$ und $[\text{WOBr}_4]_n$ in der Struktur von **2**. Die hochgestellten römischen Ziffern geben die verschiedenen Symmetrieeoperationen an, welche die symmetriäquivalenten Atome erzeugen; die Ellipsoide der thermischen Schwingungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Te1-Te2 297.6(1), Te1-Te3 293.9(1), Te2-Te4 274.7(1), Te3-Te4 277.4(1), Te2-Te3^H 288.1(1), Te2-Te1-Te3 91.5(1), Te2-Te1-Te3^I 88.5(1), Te1-Te2-Te4 83.4(1), Te1-Te3-Te4 83.6(1), Te2-Te4-Te3 100.2(1), W-O 172.8(7), W-O^H 216.8(7), W-Br1 249.5(1), W-Br2 250.4(1), O-W-Br1 97.6(1), O-W-Br2 96.8(1).

mit eine enge Verwandtschaft zur Struktur von reinem WOBr_4 ^[4], allerdings stehen die WOBr_4 -Gruppen in **2** nicht ekliptisch, sondern sind alternierend um jeweils 22° gegenüber-

einander verdreht. Die $[\text{WOBr}_4]_n$ -Teilstruktur kann als polymeres Anion $[\text{WOBr}_4]_n^{2\ominus}$ mit W^{V} oder als ungeladene Kette mit W^{VI} aufgefaßt werden. Für eine ionische Formulierung von **2** existieren damit zwei Möglichkeiten: $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n \text{Br}^\ominus \cdot \text{WOBr}_4$ oder $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n^{2\ominus} [\text{WOBr}_4]_n \text{Br}^\ominus$. Beide Formulierungen schließen mit $\text{Te}_7^{2\oplus}$ bzw. W^{V} in WOBr_4 ein paramagnetisches Zentrum ein. Die magnetische Messung ergibt für **2** den erwarteten Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit. Die reziproke Suszeptibilität verläuft von 20 K bis 320 K nahezu linear mit der Temperatur, die Curie-Weiß-Konstante beträgt -37 K und das magnetische Moment 1.45 B.M. Eine Entscheidung für die Oxidationsstufe des W-Atoms kann aufgrund der W-Br-Abstände getroffen werden, die für $\text{W}^{\text{VI}}\text{-Br}$ bei 245 pm^[5], für $\text{W}^{\text{V}}\text{-Br}$ dagegen zwischen 250 und 260 pm liegen^[6]. Die W-Br-Abstände in **2** betragen im Mittel 250.0 pm, eine Formulierung als polymeres Anion $[\text{WOBr}_4]_n^{2\ominus}$ wird daher bevorzugt. Analoge columnare Anionenanordnungen sind von $\text{MoOCl}_4^{2\ominus}$ ^[7] und $\text{MoNCl}_4^{2\ominus}$ ^[8] bekannt.

Das polymere Tellur-Kation in **2** besteht aus annähernd planaren, zentrosymmetrischen Te_7 -Einheiten, die miteinander zu einem gefalteten Band verknüpft sind (Abb. 2). Die Te-Atome treten in drei Bindigkeiten auf. Te1 ist von vier anderen Te-Atomen in einem mittleren Abstand von 295.7 pm planar und nahezu quadratisch umgeben, Te2 und Te3 sind dreibindig und verknüpfen über 288.1 pm lange Bindungen zu den benachbarten Te_7 -Gruppen. Te4 ist zweibindig und bildet relativ kurze Bindungen zu Te2 und Te3 von im Mittel 276.0 pm. In Verbindungen mit Tellur-Polyanionen werden Strukturmotive des polymeren Tellur-Kations von **2** auf verschiedene Weise realisiert^[9]. Das quadratisch-planare $\text{Te}_5^{2\ominus}$ -Anion in Ga_2Te_5 weist 36 Valenzelektronen auf^[10]. Ein polymeres 32e-Anion $[\text{Te}_5^{2\ominus}]_n$ enthalten Rb_2Te_5 ^[11] und Cs_2Te_5 ^[12]. Die quadratischen Te_5 -Gruppen sind in diesen Verbindungen wegen der fehlenden vier Valenzelektronen über vier Te-Te-Bindungen zu polymeren Bändern verknüpft. Re_2Te_5 ^[13] enthält diskrete 44e-Anionen $\text{Te}_7^{2\ominus}$, die isostrukturell zur zentralen Te_7 -Einheit des polymeren Kations in **2** sind. Unter der Annahme einer Ionenladung von $+2$ ($\text{Te}_7^{2\ominus}$) und 40 Valenzelektronen und damit vier zusätzlichen Te-Te-Bindungen fügt sich das polymere Tellur-Kation in diese Reihe ein. Dies wird durch die Valenzstrichformeln in Schema 1 verdeutlicht. **2** wird daher am be-



Schema 1. Valenzstrichformeln für die Ionen $\text{Te}_7^{2\ominus}$ [13] und $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n$.

sten durch die ionische Schreibweise $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n [\text{WOBr}_4]_n \text{Br}_n^\ominus$ charakterisiert. Extended-Hückel-Bandstrukturrechnungen an den polymeren Anionen $[\text{Te}_5^{2\ominus}]_n$ ^[14] zeigen, daß die Verlängerung der zentralen vier Te-Te-Bindungen in der Te_5 -Einheit auf die zusätzliche Besetzung antibindender Zustände zurückzuführen ist. Die strukturelle Ähnlichkeit zum Kation $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n$ legt nahe, daß das Bindungsmodell für $[\text{Te}_5^{2\ominus}]_n$ auf $[\text{Te}_7^{2\oplus}]_n$ übertragbar ist.

Wie in allen Verbindungen mit Chalcogen-Kationen und Halogenometallat-Anionen liegen auch in **2** Tellur-Brom-Kontakte vor, die deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 415 pm^[15] sind. Aus Abbildung 1 wird ersichtlich, daß die polymeren Te-Kationen rundum von Br-Atomen umgeben sind. Die kürzesten Te-Br-Abstände

von 333.7 und 343.7 pm treten zwischen Te3 und den freien Br[−]-Ionen auf.

Arbeitsvorschrift

2: 2 g Te, 0.6 g WBr₅ und 0.6 g WOBr₄ werden in eine Glasampulle von 15 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser eingefüllt. Die Ampulle wird evakuiert, zugeschmolzen und so in einem Rohrrofen plaziert, daß ein Temperaturgefälle 230 → 210°C anliegt. **2** scheidet sich im Verlauf einiger Wochen an der kälteren Stelle in Form schwarzer, glänzender, nadel- und plattenförmiger Kristalle ab. Die Ausbeute beträgt etwa 80%. Stets werden geringe Mengen rotes WO₂Br₂ gebildet, das sich zusammen mit den Kristallen von **2** niederschlägt, aber mechanisch leicht entfernt werden kann. An feuchter Luft hydrolyseren die Kristalle von **2** langsam.

Eingegangen am 19. April 1991 [Z 4584]

CAS-Registry-Nummern:

2, 135108-07-5; Te, 13494-80-9; WOBr₄, 13520-77-9; WBr₅, 13470-11-6.

- [1] J. Beck, *Angew. Chem.* 102 (1990) 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 293.
- [2] J. Beck, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 413.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **2**: Gitterkonstanten $a = 2658.5(7)$, $b = 841.6(3)$, $c = 779.3(3)$ pm, orthorhombische Raumgruppe *Pcca*, $Z = 4$, 1291 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ für 65 Parameter, numerische Absorptionskorrektur, $R = 0.027$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55574, des Autors und des vollständigen Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [4] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 915.
- [5] W. Willing, U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987) 1425.
- [6] P. Klingelhöfer, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 542 (1986) 7.
- [7] U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 560 (1988) 95.
- [8] U. Patt-Siebel, A. Khabou, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 569 (1989) 91.
- [9] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [10] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, F. Alapini, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2270.
- [11] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less Common. Met.* 95 (1983) 81.
- [12] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.
- [13] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 112.
- [14] J. Bernstein, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4100.
- [15] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.

Reduktion der kleinen Untereinheit der Ribonucleotid-Reductase mit Diimid: Beweise für die Bildung eines gemischvalenten Fe^{II}Fe^{III}-Zentrums**

Von Catherine Gerez, Jacques Gaillard, Jean-Marc Latour und Marc Fontecave *

Dieisenzentren, die keine Häm-Struktur aufweisen, dienen in lebenden Organismen der reversiblen Sauerstoffbindung (Hämerythrin, Hr), der Sauerstoffaktivierung (Methan-Monoxygenase, MMO, und Ribonucleotid-Reductase, RR), sowie der Hydrolyse von Organophosphaten (Purpursäure-Phosphatase, PAP)^[1]. Ribonucleotid-Reductase aus *E. coli* besteht aus zwei nicht identischen Untereinheiten, den Proteinen R1 und R2^[2]. Protein R2 ist ein Homodimer, wobei jede Polypeptidkette ein Dieisen(III)-Zentrum komplexiert,

wie kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde^[3]. Das Dieisen(III)-Zentrum von R2 hat die Funktion, die spezifische Einelektronenoxidation von Tyrosin 122 mit O₂ zu fördern^[4]. Die Bildung des Tyrosylradikals ist Voraussetzung für ein aktives Enzym^[2].

Die charakteristischen Raman-Resonanzschwingungen des Proteins R2 lassen auf ein oxoverbrücktes Dieisenzentrum schließen^[1]. Außerdem enthält das UV/VIS-Spektrum zwei Banden bei 370 und 325 nm, die durch einen Ladungstransfer von O^{2−} zu Fe³⁺ entstehen, sowie ein scharfes Maximum bei 410 nm, welches auf das Tyrosylradikal zurückzuführen ist^[1]. Das Dieisenzentrum zeigt ebenfalls eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Eisen-Ionen ($J = -110 \text{ cm}^{-1}$ für $H = -2JS_1S_2$)^[5]. Daher ist das Dieisen(III)-Zentrum EPR-inaktiv und das EPR-Spektrum des Proteins R2 zeigt ausschließlich das charakteristische Signal des Tyrosylradikals bei $g = 2.0047$ ^[6].

Im allgemeinen können Dieisenzentren noch in zwei weiteren Redoxzuständen, dem vollständig reduzierten Fe^{II}Fe^{II}-Zustand und dem EPR-aktiven gemischvalenten Fe^{II}Fe^{III}-Zustand, vorliegen. Allerdings wurde im Fall des Proteins R2 nur der Fe^{II}Fe^{II}-Zustand beobachtet und charakterisiert^[4a, 7, 8, 9]. Insbesondere enthält sein UV/VIS-Spektrum nicht die Banden bei 325, 370 und 410 nm. Daher ist die UV/VIS-Spektroskopie das geeignete Instrument, um die anaerobe Reduktion des Proteins R2 zum radikalfreien Fe^{II}Fe^{II}-Zustand des Proteins, der als reduziertes R2 bezeichnet wird^[4a, 7, 8], zu verfolgen.

In dieser Arbeit berichten wir, daß 1) Diimid ein sehr effektives Reduktionsmittel des Redoxzentrums des Proteins R2 ist und 2) der gemischvalente Zustand des Dieisenzentrums während dieser Reduktion EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Bei der Inkubation von Protein R2 (1 mg mL^{−1})^[10] in einer spektrophotometrischen Kuvette mit Diimid, das während der in-situ-Hydrolyse von 4 mM Kaliumazodicarboxylat^[11] bei pH 8.5 unter anaeroben Bedingungen entsteht, geht, wie im Spektrum der Lösung zu erkennen, der radikalische Fe^{III}Fe^{III}-Zustand langsam zum reduzierten R2 über^[4a, 5, 6]. Die Reaktion ist nach etwa zwei Stunden beendet (Daten nicht gezeigt). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß Diimid Elektronen auf die Redoxzentren des Proteins R2, das Dieisenzentrum und auf das Tyrosylradikal übertragen kann. Wahrscheinlich ist die außerordentliche Effizienz der Reaktion auf das niedrige Redoxpotential, die Elektroneutralität und das geringe Volumen von Diimid zurückzuführen. Das aktive Zentrum befindet sich innerhalb des Proteins^[3], wo es vor negativ geladenen Reduktionsmitteln geschützt ist^[7].

Die Reaktion von 0.25 mM Protein R2 mit 6 mM Kaliumazodicarboxylat in 0.1 M entgastem Tris-Puffer, pH 8.5, wird in einem mit Argon durchspülten EPR-Röhrchen innerhalb eines Handschuhkastens durchgeführt, um anaerobe Bedingungen sicherzustellen. In regelmäßigen Abständen wird das Röhrchen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das EPR-Spektrum bei niedrigen Temperaturen aufgenommen (4–10 K). Während die Intensität des charakteristischen EPR-Signals des Tyrosylradikals bei $g = 2.00$ langsam abnimmt, erscheint ein neues schwaches Signal, bei dem sämtliche Resonanzlinien unterhalb $g = 2$ liegen. Während der Reaktion kann kein Signal bis $g \approx 16$ nachgewiesen werden. Solche EPR-Eigenschaften wurden kürzlich während der Reduktion von Protein R2 mit Dithionit beobachtet und reduziertem R2 zugeordnet^[9].

Abbildung 1 zeigt das neue EPR-Signal. Dieses Signal erreicht nach etwa einstündiger Reaktion seine maximale Intensität, wenn das Eisenzentrum und das Tyrosylradikal beinahe vollständig reduziert sind, wie die Amplitude des Si-

[*] Prof. M. Fontecave, C. Gerez
Université Joseph Fourier Chimie Recherche 301
rue de la chimie Domaine Universitaire
Saint-Martin d'Hères, BP 53X, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)
J. Gaillard, J.-M. Latour
DSM/DRF, C.E.N.G.
25, avenue des Martyrs, BP 85X, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)
[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert (Projekte CNRS URA 332 und CNRS URA 1194).