

- [3] K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 87–101.
- [4] a) D. Milstein, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6387–6389; b) D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3525–3526; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 971–973; d) O. Blum, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 210–212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 229–231; e) O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4582–4594.
- [5] a) R. S. Paonessa, A. L. Prignano, W. C. Troglor, *Organometallics* **1985**, 4, 647–656; b) J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1006–1009; c) D. Braga, P. Sabatino, C. Di Buono, P. Leoni, M. Pasquali, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, C46–C48; d) F. L. Ladipo, M. Kooti, J. S. Merola, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1681–1688; e) L. J. Newman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5314–5315; f) D. S. Glueck, L. J. N. Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, 10, 1462–1479; g) A. L. Seligson, R. L. Cowan, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3371–3381; h) N. S. Akl, H. A. Tayim, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 371–374; i) H. Werner, A. Michenfelder, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 596–598.
- [6] T. Yamagata, A. Iseki, K. Tani, *Chem. Lett.* **1997**, 1215–1216.
- [7] R. Dorta, P. Egli, F. Zücher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857–10858.
- [8] R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 126–129.
- [9] Das Signal eines Protons von monomer vorliegendem ROH weist eine Verschiebung von $\delta \approx 0.5$ auf; R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1981**, Kap. 4.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2a**: $C_{30}H_{72}Cl_2Ir_2O_2P_4 \cdot CH_3OH$, $M_r = 1796.70$; Kristallabmessungen $0.43 \times 0.23 \times 0.13 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 17.722(3)$, $b = 16.201(4)$, $c = 16.424(3) \text{ \AA}$; $\beta = 113.604(12)^\circ$, $V = 4321.0(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.381 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.258 \text{ mm}^{-1}$. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren von **2a** aus wasserfreiem Methanol unter Argon erhalten. Weil die Oberfläche der blaßgelben Kristalle sofort nach dem Entfernen aus der Mutterlauge rau wurde, was wahrscheinlich am Verlust des als Solvens enthaltenen Methanols liegt, wurden die Kristalle mit Siliconfett überzogen und in Methanol-enthaltenden Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Gitterparameter sowie die Orientierungsmatrix zur Datensammlung wurden durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen bestimmt, wobei die Winkel von 25 Reflexen im Bereich von $23^\circ < 2\theta < 25^\circ$ verwendet wurden. Gemessen wurde mit einem Rigaku-Diffraktometer (AFC-7R) mit rotierender Anode (Rotaflex). Zur Datensammlung wurden Reflexe zwischen 0 und $+h$, 0 und $+k$, $-l$ und $+l$ sowie die Friedel-Paare (Matrix: (-100) , $(0-10)$, $(00-1)$) im ω -2 θ -Scanmodus gemessen (Abtastgeschwindigkeit $16.0^\circ \text{ min}^{-1}$, Abtastbreite $(1.57 + 0.30 \tan \theta)^\circ$). Drei Standardreflexe wurden nach jeweils 200 gesammelten Reflexen erneut gemessen, wobei im Verlauf der Datensammlung insgesamt ein Intensitätsverlust von 7.19% festgestellt wurde. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Die Absorptionskorrekturen ($T_{\text{min}} = 0.4874$, $T_{\text{max}} = 0.6545$) basierten auf Psi-Scan-Daten, und ein linearer Korrekturfaktor wurde auf die Rohdaten angewendet. Insgesamt wurden 10642 Reflexe ($3.0^\circ < 2\theta < 55.12^\circ$) bei 293(2) K aufgenommen, von denen 9955 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0171$) für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86)^[11] und mit gewichteten Fourier-Verfahren^[12] gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93).^[13] Die Nichtwasserstoffatome des Kations wurden anisotrop und das Chloridion sowie die Nichtwasserstoffatome des Methanolmoleküls isotrop verfeinert. Wasserstoffatome von aromatischen und von Methoxygruppen wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell behandelt ($C-H_{\text{sp}^2}$ 0.93 Å, $C-H_{\text{sp}^3}$ 0.96 Å, $U_{\text{iso}}(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(C)$). Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des solvatisierten Methanolmoleküls wurden in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert, ihre Lagen bei der Verfeinerung fixiert. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe des Methanolmoleküls wurde nicht in die Berechnungen einbezogen. Die minimierte Funktion war: $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2]$ ($w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0534 P)^2 + 1.6777 P]$), mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$, wobei $\sigma^2(F_o^2)$ aus Zählstatistiken erhalten wurde. Die Funktionen $R1$ und $wR2$ waren $(\Sigma ||F_o| - |F_c||)/\Sigma |F_o|$ bzw. $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma (w F_o^2)]^{1/2}$; $R1 = 0.0290$ und $wR2 = 0.0838$ für 9226 Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$. Abschließende R -Werte: $R1 = 0.0351$ und $wR2 = 0.0866$ für 9955 Reflexe (alle Daten). Es wurden 455 Parameter verfeinert. Der Flack- γ -Parameter war $-0.018(7)$, und die absolute Konfiguration des binap-Liganden ist (R). Die GOF-Werte waren 1.153 für $I > 2.0\sigma(I)$ sowie 1.146 für alle Daten. Das maximale Verhältnis von Verschiebung zu geschätzter Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus war 0.000. Die abschließende Differenz-Fourier-Karte enthielt einige Gebiete mit Restelektronendichten, von denen die größte 1.109 e \AA^{-3} war. Die minimale Restelektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Karte war $-1.270 \text{ e \AA}^{-3}$. Näheres siehe Hintergrundinformationen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101027“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1985**.
- [12] J. Karle, *J. Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 182–186; DIRDIF-Programmsystem, Technischer Bericht des Kristallographielabors der Universität Nijmegen, Niederlande; teXsan: Software zur Analyse von Einkristallstrukturdaten, Version 1.6f, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX 77381 (USA), **1993**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 in Crystallographic Computing 6 (Hrsg.: P. Flack, P. Parkyni, K. Simon), University Press, Oxford, **1993**.
- [14] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345–350, zit. Lit.
- [15] A. G. Orpen, L. Brammer, F. G. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur (4. November 1998): Über eine leichte Addition von Wasser an zweikernige Ferrocenyldiphosphan-Ir^I-Komplexe unter Bildung von neutralen Hydrido(hydroxo)-Komplexen wurde kürzlich berichtet: R. Dorta, A. Togni, *Organometallics* **1998**, 17, 3423–3428.

Ein funktionelles Modell der Cytochrom-c-Oxidase: thermodynamische Betrachtungen**

James P. Collman,* Lei Fu, Paul C. Herrmann, Zhong Wang, Miroslav Rapt, Martin Bröring, Reinhold Schwenninger und Bernard Boitrel

Cytochrom-c-Oxidasen (CcOs) sind die terminalen Enzyme der Atmungsketten. Diese membrangebundenen Enzymkomplexe katalysieren die Vier-Elektronen($4e^-$)-vier-Protonen($4H^+$)-Reduktion von O_2 zu H_2O und koppeln diese exergonische Reaktion mit einem Protonentransport durch die Membran. Die freiwerdende Energie wird direkt zur

[*] Prof. Dr. J. P. Collman, Dr. L. Fu, Dr. P. C. Herrmann, Dr. Z. Wang, Dr. M. Rapt, Dr. M. Bröring, Dr. R. Schwenninger, Dr. B. Boitrel
Department of Chemistry
Stanford University
Stanford, CA 94305–5080 (USA)
Fax: (+1) 650-725-0259
E-mail: JPC@CHEM.STANFORD.EDU

[**] Diese Arbeit wurde von den NIH (Grant 1R01 GM-17880-28) und der NSF (Grant CHE 9612725) gefördert. Wir danken Drs. Henry Taube, Jean-Claude Marchon und Steve Harford für fruchtbare Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

ATP-Synthase verwendet, indem Protonen durch das Membranenzym ATP-Synthase zurückfließen.^[1,2] Die besondere Eignung der CcOs für die $4e^-4H^+$ -Reduktion von O_2 ist darin begründet, daß sie keine teilweise reduzierten Intermediate wie Superoxide oder Peroxide freisetzen; deren Bildung in größeren Mengen wäre außerordentlich schädlich für die Zelle.^[3]

Viele der neueren Arbeiten zu CcO^[4] sind durch die Veröffentlichung von zwei Kristallstrukturen^[5-8] dieser Enzyme angeregt worden. Die fundamentale Frage nach der Art und Weise, in der die Enzyme die Reduktion von O_2 zu H_2O bewerkstelligen, ohne dabei H_2O_2 freizusetzen, mußte allerdings bislang unbeantwortet bleiben. Schon seit vielen Jahren wird über Versuche berichtet, synthetische Analoga des Zentrums von CcO herzustellen, das O_2 bindet und aktiviert. Die wenigsten hiervon können jedoch die Katalyseeigenschaften von CcO nachahmen.^[9]

Vor kurzem berichteten wir über das erste funktionelle CcO-Modell, welches aus einem Co^{II} -Porphyrin mit einer Cu^I -koordinierenden distalen Superstruktur und einer kovalent angeknüpften Imidazolgruppe als axialem Liganden für das Co^{II} -Ion besteht.^[10] Wir konnten zeigen, daß dieser zweikernige Komplex unter physiologischen Bedingungen die $4e^-$ -Reduktion von O_2 katalysiert, ohne daß dabei H_2O_2 freigesetzt wird. Unsere elektrokatalytischen Untersuchungen zeigten zudem, daß sowohl das Kupferion als auch der axiale Imidazolligand für die gemessene Aktivität essentiell sind.

Wir berichten hier über die Synthese, Charakterisierung und elektrokatalytischen Eigenschaften von zwei Fe/Cu-haltigen synthetischen Analoga des sauerstoffaktivierenden Häm- a_3 - Cu_B -Zentrums von CcO. Diese Verbindungen unterscheiden sich nur in ihrer distalen, Cu-koordinierenden Superstruktur voneinander (Schema 1), die bei **A** von 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), bei **B** von N,N',N'' -Tribenzyltris-(aminoethyl)amin (TBTren) gebildet wird.

Wie die UV/Vis-spektroskopisch verfolgte O_2 -Titration ergab, bilden **A** und **B** jeweils stabile 1:1-Addukte mit O_2 , X_A und X_B . Diese zeichnen sich, im Unterschied zu den paramagnetisch verschobenen Spektren der O_2 -freien Verbindungen **A** und **B**, durch ein diamagnetisch verschobenes NMR-Spektrum aus.^[11] Dieser Befund ist mit einer stark antiferromagnetisch gekoppelten Peroxideinheit in Einklang, die Fe^{III} und Cu^{II} verbrückt.

Mit Cobaltocen (Cp_2Co) können beide O_2 -Addukte reduktiv in ihre desoxygenierte Form überführt werden. Während hierfür bei X_A nur zwei Äquivalente Cp_2Co benötigt werden, braucht man zur Bildung der desoxygenierten Form von X_B ($\rightarrow B$) vier Äquivalente des Reduktionsmittels. **A** und **B** wurden mit einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode^[12] (rotating ring-disk electrode, RRDE) untersucht. Wie in Abbildung 1 gezeigt ist, wird bei der Reduktion von O_2 bei

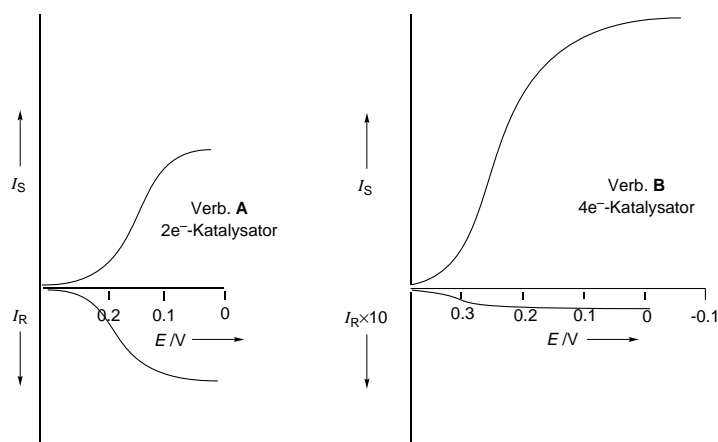
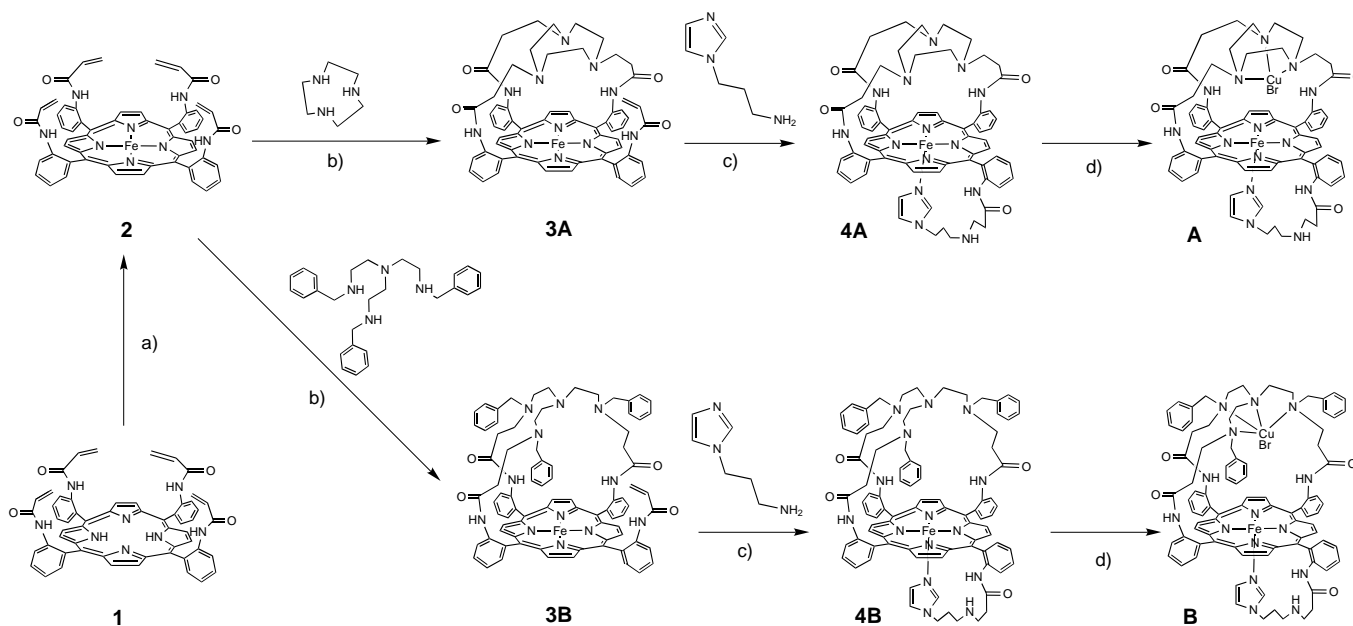


Abb. 1. Ergebnisse des RRDE-Experiments. (0.025 M Phosphatpuffer, pH 7; Scheibenfläche 0.46 cm^2 ; Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} ; Abfangeffizienz 0.15; Ringpotential +1.1 V vs. Standardwasserstoffelektrode (NHE, normal hydrogen electrode). I_s = an der Scheibe gemessene Stromstärke; I_R = am Ring gemessene Stromstärke.

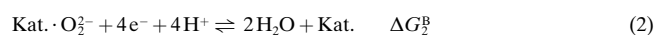


Schema 1. Synthese der CcO-Modellverbindungen **A** und **B**. a) $FeBr_2$, THF, Δ ; b) Methanol, Δ ; c) Methanol/Toluol (1/5), Δ ; d) $CuBr$, CH_3CN , Δ .

pH 7 mit **A** H₂O₂ gebildet, mit **B** jedoch nicht. Daraus schließen wir, daß **A** hauptsächlich die 2e⁻-Reduktion von O₂ zu H₂O₂ katalysiert, während **B** unter physiologischen Bedingungen die 4e⁻-Reduktion von O₂ zu H₂O katalysiert.

Die unterschiedlichen Halbwellenpotentiale für Cu^I/Cu^{II}, die bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **A** und **B** erhalten werden, lassen sich auf die verschiedenen Strukturen am distalen Ende der beiden Verbindungen zurückführen.^[9] Die Cu^I/Cu^{II}-Potentiale fallen bei unterschiedlichen absoluten Werten ab, und das Verhältnis der Fe- und Cu-Potentiale zueinander unterscheidet sich ebenfalls. Die Umgebung des Kupferzentrums in der TACN-Einheit mit drei koordinierenden Stickstoffatomen ist weniger günstig für den Cu^{II}-Oxidationszustand als in der TBTrn-Einheit mit vier Stickstoffatomen. Somit sollte im zweiten Fall das Fe-Ion zuerst reduziert werden, wodurch wahrscheinlich die Bindung von O₂ an der distalen Position des Porphyrins bevorzugt erfolgt.

Um die Thermodynamik der 4e⁻-Reduktion zu verstehen, wird das elektrochemische Potential der Reaktion auf die Differenz der freien Enthalpie ΔG umgerechnet.^[13] Die von der Modellverbindung (Kat.) katalysierte 4e⁻-Reduktion von O₂ an der Graphitelektrode läßt sich dann mit den Gleichungen (1) bis (3) beschreiben.



Da Schritt 1 [Gl. (1)] in Lösung spontan abläuft, sollten nur im zweiten Schritt [Gl. (2)] Elektronen von der Elektrode aufgenommen werden. Das im RRDE-Experiment bestimmte Potential repräsentiert somit nur den Wert für den zweiten

Schritt (ΔG_2^{B}). Durch Subtraktion des Werts von ΔG_2^{B} von dem für die Nettoerzeugung von O₂ ($\Delta G_{\text{gesamt}}^{\text{B}}$)^[14] läßt sich daher die untere Grenze für den Wert von ΔG_1^{B} abschätzen. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und in Schema 2 graphisch dargestellt.

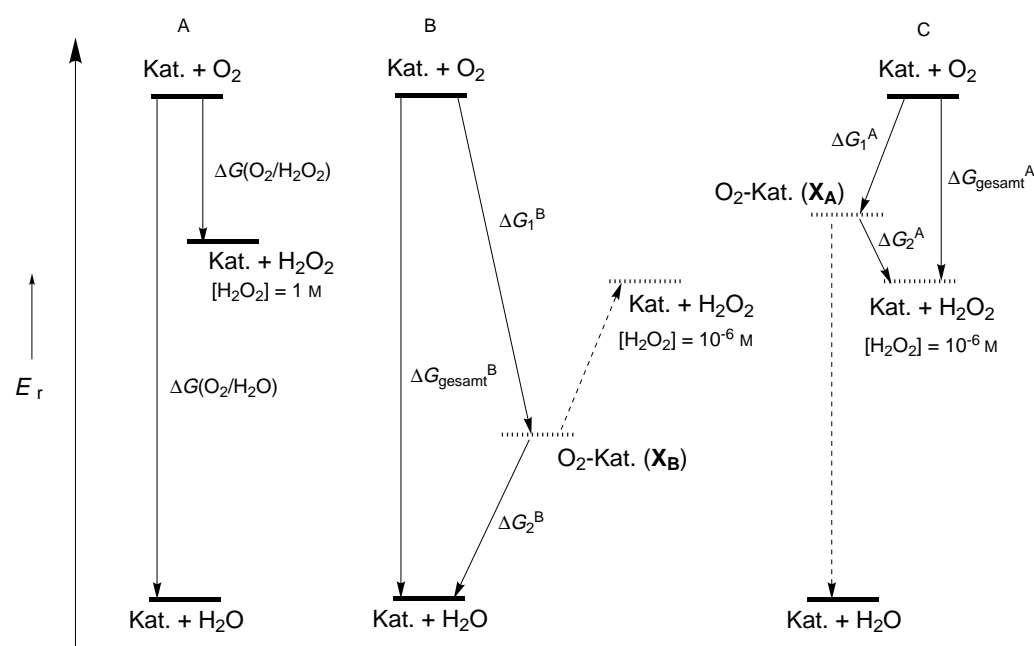
Tabelle 1. Thermodynamische Daten für die Sauerstoffreduktion.

Reaktion	E [V] vs. NHE (bei pH 7)	ΔG [kcal mol ⁻¹] (= $-nFE$)
$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{M}$)	0.282 ^[a]	-13.0
$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-6}\text{M}$)		-16.6
$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	0.816 ^[a]	-75.1
für Modellkatalysator A	0.20 ^[b]	-9.2
$\text{A} \cdot \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{A}$		
$\text{O}_2 + \text{A} \rightleftharpoons \text{A} \cdot \text{O}_2$		-7.4 ^[c]
für Modellkatalysator B	0.30 ^[b]	-27.6
$\text{B} \cdot \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}$		
$\text{O}_2 + \text{B} \rightleftharpoons \text{B} \cdot \text{O}_2$		-47.4
für Cytochrom-c-Oxidase		
$\text{CcO} \cdot \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CcO}$	0.245	-22.6
$\text{CcO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CcO} \cdot \text{O}_2$		-52.5

[a] Werte aus Lit. [32]. [b] Meßwerte aus den RRDE-Experimenten (siehe Abb. 1). [c] Unter der Annahme, daß $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-6}\text{M}$.

Es fällt auf, daß bei der Bindung von O₂ an **B**, das die 4e⁻-Reduktion von O₂ zu H₂O katalysiert, in Abwesenheit des Reduktionsmittels mindestens eine Energiemenge von 47.4 kcal mol⁻¹ freigesetzt wird (Tabelle 1). Die Bildung des derartig stabilen Intermediats **X_B** hat zur Folge, daß dessen Hydrolyse zu H₂O₂ endergonisch und damit thermodynamisch ungünstig wäre.^[15] Die Umwandlung von **X_B** zu H₂O wird damit zum vorrangigen Reaktionsweg, sofern sie kinetisch möglich ist (Schema 2B).

Im Unterschied dazu wird bei der O₂-Bindung an **A**, das die 2e⁻-Reduktion von O₂ zu H₂O₂ bei einem kleineren Potential



Schema 2. Vorgeschlagenes Energiediagramm der Sauerstoffreduktion. A) Thermodynamische Daten; B) 4e⁻-Reduktion von O₂; C) 2e⁻-Reduktion von O₂. E_r = relative Energie.

katalysiert, unter den gleichen Bedingungen weitaus weniger Energie freigesetzt. Die Reaktionswege, die von \mathbf{X}_A zu H_2O_2 und H_2O führen, sind beide exergonisch. Welcher Weg eingeschlagen wird, hängt höchstwahrscheinlich von der Hydrolysegeschwindigkeit der Peroxidzwischenstufe \mathbf{X}_A ab (Schema 2C).

Unser Modell kann auch mit der CcO-Enzymfamilie verglichen werden, indem man annimmt, daß Cytochrom c sich gegenüber CcO ähnlich verhält wie die Graphitelektrode gegenüber unseren Modellverbindungen. Der publizierte Wert für das Redoxpotential von Cytochrom c (0.245 V)^[4] ermöglicht die Berechnung von ΔG für die O_2 -Bindung an CcO unter Standardbedingungen. Das Ergebnis von $-52 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist mit dem für \mathbf{B} erhaltenen Wert vergleichbar.

Wir haben gezeigt, daß der Zustand des gebundenen Peroxids stark von der Natur der distalen Superstruktur abhängt. Es ist letztendlich das Kupferion, welches über das Schicksal der Peroxidzwischenstufe und damit über den Verlauf der Reduktion entlang des $2e^-$ - oder des $4e^-$ -Reaktionswegs entscheidet. Wir nehmen an, daß der Initialschritt der von CcO und von \mathbf{B} katalysierten Reaktion des vollständig reduzierten Katalysators mit O_2 unter Bildung der Peroxidzwischenstufe hinreichend exergonisch ist, um das gebundene Peroxid thermodynamisch „festzusetzen“. Die Freisetzung des für die Zelle toxischen H_2O_2 wird dadurch effektiv verhindert, denn dessen Bildung wäre ein endergonischer Prozeß. Die Geschwindigkeit der CcO-katalysierten Reaktion kann also durchaus von der Protonentransfergeschwindigkeit abhängen, auch wenn dadurch hohe Konzentrationen an Peroxidintermediaten entstehen. Da diese Intermediate im Vergleich zu möglichen toxischen Produkten energetisch begünstigt sind, ist das Risiko der Freisetzung gefährlicher Verbindungen auch bei hohen Konzentrationen an Peroxidzwischenstufen sehr klein.

Experimentelles

Der Michael-Acceptor $\mathbf{1}$ wird mit FeBr_2 zu $\mathbf{2}$ metalliert.^[16] Verbindung \mathbf{A} wird hieraus durch Umsetzung mit TACN, nachfolgende Michael-Addition von 1-(3-Aminopropyl)imidazol in Methanol/Toluol (1/5) unter Rückfluß, chromatographische Reinigung sowie Metallierung mit CuBr in Acetonitril unter Rückfluß nach einer Literaturvorschrift erhalten.^[10, 17] Die Synthese von \mathbf{B} wurde bis auf den Austausch von TACN gegen TBTran analog durchgeführt. Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 16. Juni 1998 [Z11998]

Stichwörter: Cytochrom-c-Oxidase • Elektrochemie • Häm-Proteine • N-Liganden • O-O-Aktivierung

- [7] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1996**, 272, 1136–1144.
- [8] S. Yoshikawa, K. Shinzawaitoh, R. Nakashima, R. Yaono, E. Yamashita, N. Inoue, M. Yao, M. J. Fei, C. P. Libeu, T. Mizushima, H. Yamaguchi, T. Tomizaki, T. Tsukihara, *Science* **1998**, 280, 1723–1729.
- [9] J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5145–5155.
- [10] J. P. Collman, L. Fu, P. C. Herrmann, X. Zhang, *Science* **1997**, 275, 949–951.
- [11] Eine detailliertere Diskussion ist in Lit. [18–25] zu finden.
- [12] Die RRDE besteht aus einer Graphitscheibe, die konzentrisch in einem Platinring angeordnet ist.^[26, 27] Während des Experiments wird diese Elektrode in eine O_2 -gesättigte Pufferlösung (pH 7) getaucht und rotiert mit konstanter Geschwindigkeit. Der beim Anlegen einer Spannung am Platinring erzeugte Strom ist proportional zur Menge des entstehenden H_2O_2 .^[28–31]
- [13] Das Potential wird nach der Gleichung $\Delta G = -nFE$ in ΔG umgerechnet; dabei ist n die Zahl der umgesetzten Elektronen pro Mol, F die Faraday-Konstante und E das experimentell bestimmte Reduktionspotential.
- [14] Im Fall von \mathbf{B} ist der Wert von $\Delta G_{\text{gesamt}}^{\text{B}}$ vergleichbar mit dem Wert der Standardreaktionsenthalpie ΔG für die Umwandlung von O_2 in H_2O , da die Konzentrationen aller beteiligten Spezies bekannt sind.
- [15] Der ΔG -Wert für das Paar $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ wird stärker negativ sein unter der Annahme, daß die Aktivität von H_2O_2 unter den von uns gewählten experimentellen Bedingungen unter 1.0 M liegt.
- [16] J. P. Collman, X. Zhang, P. C. Herrman, E. S. Uffelman, B. Boitrel, A. Straumanis, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2681–2682.
- [17] J. P. Collman, B. Boitrel, L. Fu, J. Galanter, A. Straumanis, M. Rapt, *J. Org. Chem.* **1997**, 2, 193–194.
- [18] G. N. La Mar, G. R. Eaton, R. H. Holm, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 63–75.
- [19] G. N. La Mar, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1782–1790.
- [20] H. Goff, G. N. La Mar, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3641–3646.
- [21] H. Goff, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6599–6606.
- [22] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. La Mar, J. Del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4182–4192.
- [23] J. P. Collman, J. I. Brauman, T. J. Collins, B. L. Iverson, G. Lang, R. G. Pettman, J. L. Sessler, M. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3038–3052.
- [24] J. P. Collman, P. C. Herrmann, B. Boitrel, X. Zhang, T. A. Eberspacher, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9783–9785.
- [25] J. P. Collman, P. C. Herrmann, L. Fu, T. A. Eberspacher, M. Eubanks, B. Boitrel, P. Hayoz, X. Zhang, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3481–3489.
- [26] W. J. Albery, M. L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, **1971**.
- [27] T. Geiger, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7489–7496.
- [28] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1962**.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [30] J. Koutecky, V. G. Levich, *Zh. Fiz. Khim.* **1956**, 32, 1565–1575.
- [31] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. Hutchison, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1620–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1537–1554.
- [32] *Standard Potentials in Aqueous Solution* (Hrsg.: A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan), Marcel Dekker, New York, **1985**.

[1] L. Stryer, *Biochemistry*, 4. Aufl., Freeman, New York, **1995**.

[2] M. Wikström, *Nature* **1977**, 266, 271–273.

[3] M. A. J. Rodgers, E. L. Powers, *Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology*, Academic Press, New York, **1981**.

[4] S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2889–2907.

[5] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, 376, 660–669.

[6] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, 269, 1069–1074.