

Die vollständige Charakterisierung eines reduzierten biomimetischen [2Fe-2S]-Clusters**

Antonia Albers, Serhiy Demeshko, Sebastian Dechert, Eckhard Bill, Eberhard Bothe und Franc Meyer*

Proteingebundene Eisen-Schwefel-Cluster in Ferredoxinen und Rieske-Proteinen, darunter die zweikernigen [2Fe-2S]-Cluster, sind ubiquitäre Kofaktoren.^[1] Ihre Hauptaufgabe ist der Elektronentransfer, bei dem der Fe/S-Kern zwischen der oxidierten [2Fe-2S]²⁺- und der reduzierten [2Fe-2S]¹⁺-Form wechselt.^[2]

Synthetische Analoga für Thiolato-koordinierte [2Fe-2S]-Zentren sind in der bioanorganischen Chemie etabliert,^[3] allerdings gibt es bislang nur vergleichsweise wenig gut charakterisierte [2Fe-2S]-Komplexe mit anderen terminalen Liganden;^[4,5] ein Modell für einen Cluster des Rieske-Typs mit einer heteroleptischen Koordinationsumgebung wurde erst vor wenigen Jahren veröffentlicht.^[6] Fast alle bekannten [2Fe-2S]-Analoga wurden ausschließlich in der oxidierten [Fe³⁺/Fe³⁺]-Form synthetisiert, wogegen die reduzierte, gemischtsvalente [Fe³⁺/Fe²⁺]-Form, wenn überhaupt, meist nur auf elektrochemischem Weg erhalten werden konnte.^[7] Gibson und Beardwood berichteten über einige reduzierte [2Fe-2S]-Cluster, die durch chemische Reduktion in situ generiert und in Lösung untersucht wurden.^[8] Unter Verwendung eines zweizähnigen Bis(benzimidazolato)-Liganden konnten Gibson et al. auch eine [2Fe-2S]¹⁺-Spezies isolieren, für die Mößbauer-Untersuchungen interessanterweise einen $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustand mit teilweiser Delokalisierung der gemischten Valenzen ergaben.^[9] Allerdings wurde bislang weder die Struktur eines gemischtsvalenten [2Fe-2S]¹⁺-Clusters veröffentlicht noch sind magnetische Messungen bekannt, die die Interpretationen der Mößbauer-Messungen hätten bestätigen können. Wir berichten hier von der ersten Kristallstruktur sowie den ersten SQUID-Messungen (SQUID = superconducting quantum interference device) und der umfassenden spektroskopischen Charakterisierung eines synthetischen gemischtsvalenten [2Fe-2S]-Clusters.

Wir verwendeten ebenfalls einen zweizähnigen Bis(benzimidazolato)-Liganden, weil diese heterocyclischen Systeme gemischtsvalente [2Fe-2S]-Cluster offenbar ausreichend stabilisieren. Eine Phenylgruppe wurde in das Rückgrat des Liganden eingefügt, um die Löslichkeit und das Kristallisierungsverhalten zu verbessern (Abbildung 1). Der homoleptische Cluster **1** in der [2Fe-2S]²⁺-Form wurde in einer Ligandaustauschreaktion unter Zugabe eines Überschusses des deprotonierten Liganden zu $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]$ synthetisiert.^[10]

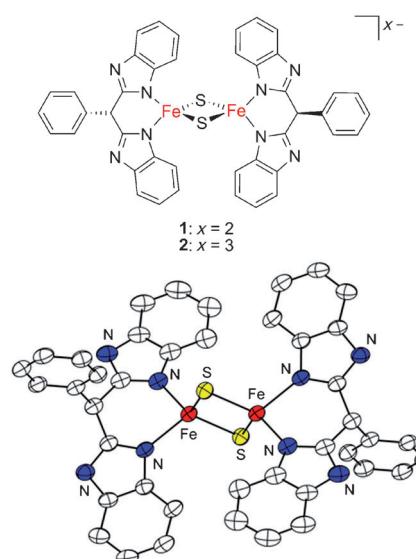


Abbildung 1. Oben: Bis(benzimidazolat)-koordinierte [2 Fe-2 S]-Cluster 1 und 2. Unten: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 2 (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt.

[*] A. Albers, Dr. S. Demeshko, Dr. S. Dechert, Prof. Dr. F. Meyer

Institut für Anorganische Chemie
Georg-August Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.meyer.chemie.uni-goettingen.de>

Dr. E. Bill, Dr. E. Bothe
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG (International Research Training Group GRK 1422 „Metal Sites in Biomolecules: Structures, Regulation and Mechanisms“; siehe www.biometals.eu) und dem Cusanuswerk (Promotionsstipendium für A.A.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100727> zu finden.

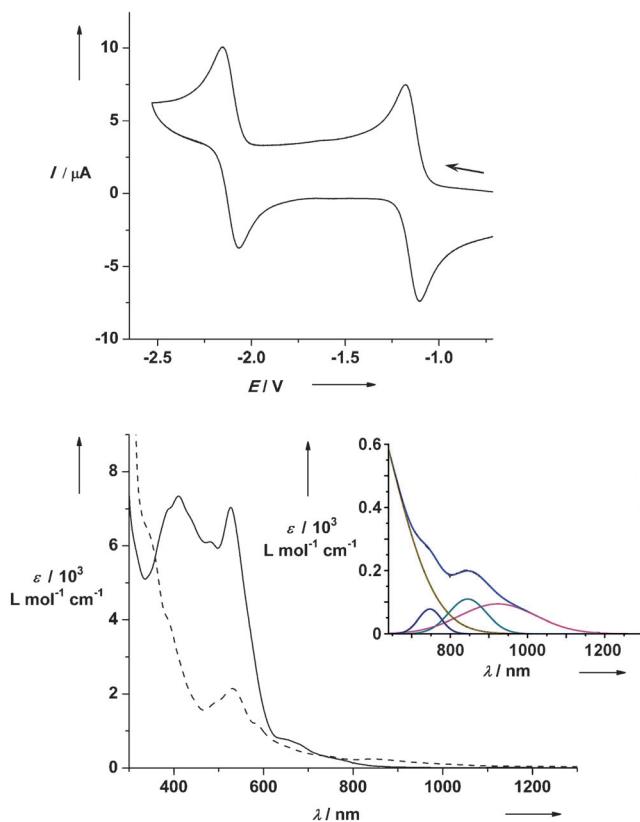


Abbildung 2. Oben: Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN ($c=1.0 \cdot 10^{-3}$ M) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} ; die Potentiale sind relativ zum $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+/\text{[Cp}_2\text{Fe}]^{2+}$ -Redoxpaar angegeben. Unten: Die Absorptionsspektren von **1** (—) und **2** (----) wurden in DMF-Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen; Einschub: Dekonvolution der niederenergetischen Banden.

–1.05 und –0.75 V relativ zum $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+/\text{[Cp}_2\text{Fe}]^{2+}$ -Redoxpaar.^[11] Der große Potentialabstand zwischen den beiden Redoxübergängen von **1** lässt auf eine starke Stabilisierung der gemischvalenten Spezies **2** schließen ($K_c=1.7 \times 10^{16}$), was die chemische Reduktion von **1** (unter Verwendung von Decamethylcobaltocen) und die Isolierung von **2** ermöglichte. **2** ist als Feststoff unter Stickstoff sogar bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil.

Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 2, unten) von **1** zeigt zwei starke Banden bei 411 nm ($\varepsilon=7340\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 528 nm ($\varepsilon=7020\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) sowie eine schwächere Bande bei 484 nm ($\varepsilon=6100\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Infolge der Reduktion nimmt die Absorption im sichtbaren Bereich deutlich ab. Im Spektrum von **2** verbleibt die Bande bei 583 nm ($\varepsilon=2150\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), allerdings erscheinen eine Schulter bei 583 nm ($\varepsilon=1220\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und zwei Schultern bei 384 und 341 nm ($\varepsilon=4000$ bzw. $6500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Des Weiteren entsteht eine breite Bande bei ca. 842 nm ($\varepsilon=240\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; siehe Einschub in Abbildung 2). Wird eine Lösung von **2** für kurze Zeit Sauerstoff ausgesetzt, ist eine nahezu vollständige Zurückbildung von **1** zu beobachten, mit drei isosbestischen Punkten im UV/Vis-Spektrum bei 359, ca. 730 und ca. 1200 nm (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). Unterschiede zum Spektrum von **1** lassen sich auf eine Absorptionsbande des $[\text{Cp}_2^*\text{Co}]^+$ -Ions bei 339 nm zurückführen.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in DMF-Lösungen der Produkte konnten Kristalle von **1** und **2** erhalten werden. Somit ist es erstmals möglich, die Strukturen der biomimetischen [2Fe-2S]-Komplexe in beiden Oxidationszuständen zu vergleichen. Eine genaue Betrachtung der Clusterkerne von **1** (Abbildung S12 der Hintergrundinformationen) und des gemischvalenten Clusters **2** (Abbildung 1) zeigt, dass sich die geometrischen Parameter kaum unterscheiden. Einige wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Beide Verbindungen kristallisieren in

Tabelle 1: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für **1** und **2**.

	$d(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$	$d(\text{Fe-N})$	$d(\text{Fe-S})$	$\angle(\text{N-Fe-N})$	$\angle(\text{S-Fe-S})$
1	2.70	1.89/1.99	2.19/2.21	92.84	104.27
2	2.69	2.04/2.05	2.22/2.23	87.73	105.80

der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit kristallographischer Inversionssymmetrie. Die beiden Eisenatome des gemischvalenten Clusters **2** sind wegen partieller Delokalisierung des ungepaarten Elektrons nicht unterscheidbar. Der [2Fe-2S]-Rhombus scheint nach der Reduktion nahezu unverändert: Der Fe–Fe-Abstand ist in beiden Clustern fast gleich ($d(\mathbf{1})=2.70\text{ \AA}$ gegenüber $d(\mathbf{2})=2.69\text{ \AA}$), und die Bindungslängen und -winkel zwischen den Eisen- und Schwefelatomen unterscheiden sich nur um 0.02 \AA bzw. 1.5° . In **2** sind die Bindungen zwischen den Eisen- und den Stickstoffatomen um 0.06 \AA länger als in **1**, und folglich verkleinert sich der N-Fe-N-Winkel um 5.1° . Eine Überlagerung der beiden Strukturen befindet sich in Abbildung S14 der Hintergrundinformationen.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität (SQUID; Abbildung 3) zeigen für **1** eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Eisen(III)-Ionen mit einem $S=0$ -Grundzustand ($J=-179\text{ cm}^{-1}$ in der $-2JS_1S_2$ -Notation);^[12] dieses Verhalten ist typisch für einen [2Fe-2S]²⁺-Kern. Für den gemischvalenten Cluster **2** wurde ebenfalls eine Abnahme des magnetischen Momentes μ_{eff} mit fallender Temperatur zwischen 295 und 75 K aufgrund antiferromagnetischer Kopplung beobachtet. Unterhalb 75 K bleibt μ_{eff} aller-

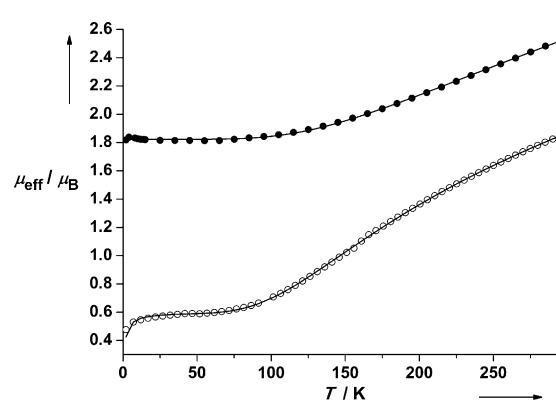


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} für **1** (○) und **2** (●) bei einem Feld von $B=0.5\text{ T}$. Die schwarzen Linien sind Simulationen auf der Basis von Spin-Hamilton-Operator-Rechnungen.

dings konstant bei $1.82 \mu_B$, was einem $S=1/2$ -Grundzustand entspricht. Auch dieses Verhalten kann unter Zuhilfenahme eines Heisenbergschen Spinkopplungsmodells simuliert werden. Dieses Modell geht von den lokalen Spins $S_1=5/2$ und $S_2=2$ für die Fe^{III}- und Fe^{II}-Ionen im gemischtvalenten [2Fe-2S]¹⁺-Dimer aus und beschreibt deren Kopplung mit einer effektiven Kopplungskonstante, J_{eff} , die sowohl die Austauschwechselwirkung als auch die konkurrierenden Effekte des intrinsischen Elektronentransfers (Doppelaustausch)^[13-15] und der Ladungskooperativität^[16] aufgrund von statischen Potentialunterschieden und vibronischer Kopplung^[8,17] umfasst. Für J_{eff} wurde ein Wert von -134 cm^{-1} ermittelt,^[18] der sich gut in die Reihe der Werte für Rieske-Proteine und Rieske-ähnliche Proteine einfügt (-65 bis -270 cm^{-1} mit einem Median um -150 cm^{-1}).^[19,20]

Allerdings konnte die Stärke des Doppelaustausches in **2** nicht direkt ermittelt werden, da wir keine Intervalenzbande im Bereich von 200 bis 3000 nm des UV/Vis/NIR-Spektrums gefunden haben. Die Mößbauer- und EPR-Spektren von **2** bestätigen jedoch eine erhebliche Ladungsdelokalisierung. Das EPR-Spektrum der gefrorenen Lösung (Abbildung S11 der Hintergrundinformationen) zeigt starke rhombische Aufspaltung mit $g=(2.016, 1.935, 1.885)$, die denen der Spektren von Rieske-Proteinen^[21-23] und ihrem Modellkomplex^[6] gleicht. Die Ähnlichkeiten sind nicht unerwartet, weil die Anisotropie von g hauptsächlich von der Spin-Bahn-Kopplung der Fe^{II}-Ionen im gemischtvalenten Dimer herührt,^[22,23] die bei all diesen Fällen wegen der analogen {S₂N₂} -Koordination ähnlich sein sollte. Allerdings ist der mittlere g -Wert von **2** ($g_{\text{av}}=1.96$) dem Wert des freien Elektrons ($g=2.0023$) deutlich näher als die Werte der Rieske-Zentren und ihres Modellkomplexes ($g_{\text{av}}=1.91$ bzw. 1.92). Mouesa und Orio haben darauf hingewiesen, dass dieses Verhalten auf eine starke partielle Valenzdelokalisierung hinweist.^[23]

Das Nullfeld-Mößbauer-Spektrum von **2** bei 4.2 K (Abbildung 4, unten) zeigt eine einfache Überlagerung von zwei Quadrupoldoubletts (I und II). Dies ist für ein gemischtvalentes Dimer im Festkörper wegen schneller Spinrelaxation und damit verschwindender magnetischer Hyperfeinaufspaltung zu erwarten, allerdings weichen die Parameter – $\delta^{\text{I}}=0.47 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q^{\text{I}}=1.41 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta^{\text{II}}=0.69 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q^{\text{II}}=2.90 \text{ mm s}^{-1}$ – deutlich von denen für vollständig valenzdelokalisierte Fe^{III}- und Fe^{II}-Ionen mit quasitetraedischer {S₂N₂} -Koordination ab; sie weisen vielmehr auf eine merkliche Vermischung des Fe^{III}- und Fe^{II}-Charakters der beiden Eisenionen hin. Diese partielle Delokalisierung wird besonders deutlich beim Fe^{III}-Subspektrum: Die Isomerieverziehung ist erheblich größer als bei **1** ($\delta^{\text{I}}=0.47 \text{ mm s}^{-1}$ gegenüber $\delta=0.27 \text{ mm s}^{-1}$ bei 4.2 K). Die empirische Korrelation^[24] $\delta(x)=[1.43-0.40x] \text{ mm s}^{-1}$, die für δ und die Oxidationszahl (x) von {FeS₄} -Einheiten gefunden wurde, würde eine Differenz von 0.4 mm s^{-1} bei einer vollständigen Lokalisierung der Ladungen an den beiden Eisenionen (I) und (II) voraussagen, wogegen wir für **2** nur die Hälfte dieses Wertes finden (0.2 mm s^{-1}).

Der tatsächliche Mischungsgrad der elektronischen Konfigurationen [Fe²⁺Fe³⁺] („A“) und [Fe³⁺Fe²⁺] („B“) wurde aus einem Vergleich der Isomerieverziehungen und der magnetischen Hyperfeinkopplungen mit den Parametern der

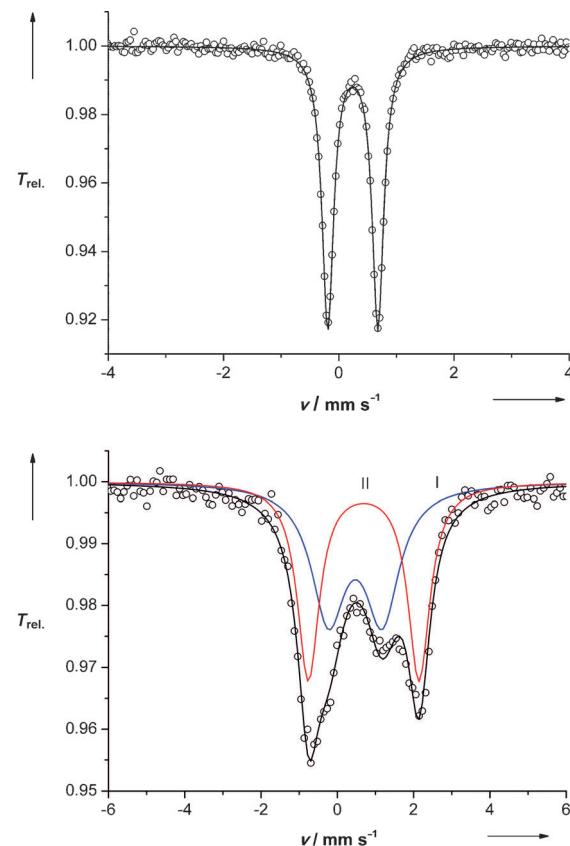


Abbildung 4. Nullfeld-Mößbauer-Spektren von **1** bei 80 K (oben) und von **2** bei 4.2 K (unten). Die durchgezogenen Linien sind Simulationen mit Dubletts von Lorentz-Linien, deren Isomerieverziehungen und Quadrupolaufspaltungen wie folgt sind: $\delta=0.24 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q=0.87 \text{ mm s}^{-1}$ für **1** und $\delta=0.47 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q=1.41 \text{ mm s}^{-1}$ für den Fe^{III}-Anteil von **2** sowie $\delta=0.69 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q=2.90 \text{ mm s}^{-1}$ für den Fe^{II}-Anteil von **2**.

Rieske-Cluster und des eng verwandten Trianions [Fe₂S₂-(DMBB)₂]³⁻ (**A**; DMBB = Dimethylmethanbisbenzimidazolato) erhalten.^[21,25] Da **A** und **2** fast identische Mößbauer-Parameter aufweisen,^[9,12] haben wir den gleichen Mischungskoeffizienten von 20 % ($a^2=0.8$, $b^2=0.2$) für die partiell delokalisierten Zustände „A“ und „B“ von **2** übernommen.^[9] Im Unterschied zu den Mößbauer-Parametern weicht die Aufspaltung zwischen Spindublett-Grundzustand und angeregtem Spinquartett-Zustand für **2** deutlich von der für **A** ermittelten Aufspaltung ab ($\Delta_S=402$ gegenüber 105 cm^{-1}). Wir vermuten, dass diese Abweichung auf eine große Fehlerbreite der früheren Messung für **A** (eine komplexe Analyse der paramagnetischen Relaxationsraten)^[9] zurückzuführen ist.

Die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften von **2** können mithilfe eines phänomenologischen Modells erklärt werden, das die Energien der Spinzustände des gemischtvalenten Dimers beschreibt als Funktion der Austauschkopplungskonstante J , des Doppelaustausch-Parameters B , welcher die Delokalisierung parametrisiert, und einer effektiven Energiedifferenz Δ_{AB} der Konfigurationen „A“ und „B“, welche die Tendenz zur Ladungskooperativität aufgrund statischer Potentialunterschiede sowie der vibroni-

schen Kopplung berücksichtigt. Der zugehörige Doppelaustrausch-Hamilton-Operator^[9,12,13,15,26] kann jedoch mit den experimentellen Daten für nur zwei Variable,^[9] J_{eff} und a^2 , nicht eindeutig gelöst werden. Wird allerdings zusätzlich der Wert $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ angenommen, wie er aus DFT-Rechnungen erhalten wurde,^[23] so lassen sich die Gleichungen lösen mit den Werten $J = -341 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_{\text{AB}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$. Die Austauschkopplungskonstante stimmt gut mit dem Wert $J = -360 \text{ cm}^{-1}$ überein, der aus einer Abschätzung der Kovalenz in $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{1+}$ -Clustern auf der Basis von K-Kantenenergien aus Röntgenabsorptionspektren stammt.^[27] Des Weiteren passen diese Werte gut zu Mouescas und Orios kombinierten DFT- und EPR-Analysen für $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{1+}$ -Cluster.^[23] Unsere Ergebnisse sagen eine Intervalenzbande bei 1750 cm^{-1} (5714 nm) vorher.^[28] Solche niederenergetischen Übergänge sind schwierig zu detektieren, was uns für **2** bislang auch nicht gelang. Allerdings widerlegen unsere magnetischen und Mößbauer-Befunde die zuvor geäußerte Vermutung, dass die Intervalenzbande bei 540 nm zu finden sei;^[29] derart große Doppelaustrausch-Aufspaltungen der Gesamt-Spinzustände würden nicht zum $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustand des $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{1+}$ -Clusters passen.

Zum ersten Mal wurde ein vom Pflanzentyp-Ferredoxin abgeleiteter $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Cluster in beiden relevanten Oxidationszuständen, nämlich in der $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{2+}$ - und der gemischvalenten $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{1+}$ -Form, isoliert, kristallisiert und umfassend charakterisiert. Magnetische Messungen bestätigen eine antiferromagnetische Kopplung der Fe^{III} - und Fe^{II} -Ionen in der gemischvalenten Verbindung, die zu einem $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustand mit $J_{\text{eff}} = -134 \text{ cm}^{-1}$ führt. Dieser Wert, zusammen mit dem Grad der Valenzdelokalisierung, bildet die experimentelle Grundlage, um die Position der Intervalenzbande im IR-Bereich vorherzusagen. Das ungepaarte Elektron in der $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{1+}$ -Verbindung ist teilweise über den Kern des Clusters delokalisiert, und die beiden Eisenionen sind in einer röntgenographischen Strukturanalyse nicht unterscheidbar. Die Struktur des $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Kerns liegt nach der Reduktion nahezu unverändert vor. Diese Eigenschaften tragen zur großen Stabilität der gemischvalenten Verbindung **2** bei und spiegeln die geringe Reorganisationsenergie wider, die $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Cluster zu bevorzugten Elektronentransfereinheiten in der Natur macht. In Zukunft wollen wir untersuchen, ob die Reduktion des $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Kerns an eine Protonierung der Stickstoffatome an der Rückseite der Benzimidazole gekoppelt werden kann, analog zu dem für Rieske-Cluster vorgeschlagenem Verhalten.^[30]

Eingegangen am 28. Januar 2011,
veränderte Fassung am 24. Mai 2011
Online veröffentlicht am 25. August 2011

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · Eisen ·
Gemischvalente Verbindungen · Schwefel · Strukturaufklärung

- [1] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- [2] E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623–638.
- [3] P. Venkateswara Rao, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 527–559.

- [4] a) A. Salifoglou, A. Simopoulos, A. Kostikas, W. R. Dunham, M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3394–3406; b) Y. Ohki, Y. Sunada, K. Tatsumi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 172–173; c) J. Ballmann, X. Sun, S. Dechert, E. Bill, F. Meyer, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 305–312; d) J. Ballmann, X. Sun, S. Dechert, B. Schneider, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2009**, 4908–4917; e) M. G. G. Fuchs, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3247–3251; f) M. G. G. Fuchs, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5853–5858.
- [5] Unsere Diskussion umfasst keine den Hydrogenasen zugehörigen $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}$ -Kerne, weil diese Thiolatobrücken sowie CO- und CN^- -Liganden aufweisen – eine Situation, die sich stark von der für $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Cluster in Pflanzentyp-Ferredoxinen und anderen Proteinen unterscheidet.
- [6] J. Ballmann, A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, U. Ryde, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9680–9684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9537–9541.
- [7] P. K. Mascharak, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6110–6116.
- [8] P. Beardwood, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2457–2466.
- [9] X.-Q. Ding, E. Bill, A. X. Trautwein, H. Winkler, A. Kostikas, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos, P. Beardwood, J. F. Gibson, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6421–6428.
- [10] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3809–3812.
- [11] F. Capozzi, S. Ciurli, C. Luchinat, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *90*, 127–160. Die Werte wurden gemäß Literatur umgerechnet.^[31] Die Redoxpotentiale synthetischer $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Cluster sind in der Regel viel niedriger als die ihrer biologischen Vorbilder.^[3]
- [12] Siehe Hintergrundinformationen für weitere Details.
- [13] E. Münck, V. Papaaeftymiou, K. K. Sureru, J. J. Girerd in *Metal Clusters in Proteins*, ACS Symposium Series 372, (Hrsg.: L. Que), ACS, Washington, **1988**, S. 302–325.
- [14] a) P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 675–681; b) C. Zener, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 403–405.
- [15] V. Papaefthymiou, J.-J. Girerd, I. Moura, J. J. G. Moura, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4703–4710.
- [16] a) L. Noodleman, E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2316–2327; b) L. Noodleman, D. A. Case, J. M. Mouesca, B. Lamotte, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 177–182.
- [17] a) J.-J. Girerd, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1766–1775; b) S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6319–6326; c) S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2996–3005; d) G. Blondin, J.-J. Girerd, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1359–1376; e) E. L. Bominaar, S. A. Borshch, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5362–5372.
- [18] J_{eff} ist definiert als ein Drittel der Energieaufspaltung Δ_S zwischen den $S = \frac{1}{2}$ - und $S = \frac{3}{2}$ -Zuständen und beträgt für **2** 402 cm^{-1} .
- [19] Die Werte wurden für unsere Notation des Heisenberg-Operators, $\mathbf{H} = -2 J_{\text{eff}} S_1 S_2$, umgewandelt.
- [20] Wir wollen darauf hinweisen, dass in den reduzierten natürlichen Rieske-Clustern die Imidazol-Liganden protoniert und neutral vorliegen, im Unterschied zu den anionischen Benzimidazolaten, die hier verwendet wurden.^[30]
- [21] J. A. Fee, K. L. Findling, T. Yoshida, R. Hille, G. E. Tarr, D. O. Hearshen, W. R. Dunham, E. P. Day, T. A. Kent, E. Münck, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 124–133.
- [22] P. Bertrand, B. Guigliarelli, J. P. Gayda, P. Beardwood, J. F. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta Protein Struct. Mol. Enzymol.* **1985**, *831*, 261–266.
- [23] M. Orio, J. M. Mouesca, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5394–5416.
- [24] J. T. Hoggins, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1682–1685.
- [25] V. Schünemann, H. Winkler, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 263–353.
- [26] a) M. Krockel, M. Grodzicki, V. Papaefthymiou, A. X. Trautwein, A. Kostikas, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 173–176; b) V.

- Coropceanu, J. L. Bredas, H. Winkler, A. X. Trautwein, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8152–8158.
- [27] T. Glaser, K. Rose, S. E. Shadle, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 442–454.
- [28] Wenn wir alternativ $B = 965 \text{ cm}^{-1}$ verwenden, wie es zuvor durch einen Vergleich mit dem genau studierten $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{-}(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ -Cluster ($\text{tmtacn} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triaza-cyclonan}$) abgeschätzt wurde,^[32] erhalten wir $J = -419 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{AB} = 1448 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_{iv} = 2413 \text{ cm}^{-1}$ oder $\lambda_{iv} = 4144 \text{ nm}$. Diese Werte könnten für eine erste Fehlerabschätzung dienen.
-
- [29] W. Fu, P. M. Drozdowski, M. D. Davies, S. G. Sligar, M. K. Johnson, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 15502–15510.
- [30] K.-L. Hsueh, W. M. Westler, J. L. Markley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7908–7918.
- [31] J. R. Aranzaes, M.-C. Daniel, D. Astruc, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 288–299.
- [32] D. R. Gamelin, E. L. Bominaar, M. L. Kirk, K. Wieghardt, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8085.