

Mangan-Calcium-Koordinationsverbindungen als  
Modellsysteme für den Sauerstoff-Entwickelnden-Komplex  
(OEC) des Photosystem II

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Nadine Biancamaria Zilian

aus

Pforzheim

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Annie K. Powell

Korreferent: Prof. Dr. Mario Ruben

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2016

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Nadine Zilian

Karlsruhe, Juni 2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum April 2013 bis Juni 2016 unter Anleitung von Frau Prof. Dr. Annie K. Powell am Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des Karlsruher Instituts für Technologie(KIT) angefertigt.

---

## Erläuterungen

Die Ionen in den Molekülstrukturen sind nicht maßstabsgetreu dargestellt. Die jeweiligen Elemente und Bindungen wurden mit folgendem Farbcode abgebildet:

Brom	braun
Calcium	hell grün
Chlor	grün
Kohlenstoff	grau
Mangan II	hell rosa
Mangan III	pink
Stickstoff	blau
Wasserstoff	hell grau

Bindungen im Metall-Kern	orange
Bindungen im Ligand	grau
Wasserstoffbrückenbindungen	blau gestrichelt

Die Oxidationsstufen der Manganionen wurden mittels Bond-Valence-Sum überprüft. Entsprechende Tabellen sind im Anhang zu finden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Allgemeines</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>2</b>
1.1. Photosystem II (PS II) . . . . .	3
1.2. Sauerstoff-Entwickelnder-Komplex (OEC) . . . . .	5
1.2.1. Strahlungsschäden am Metallcluster während Röntgendiffraktionsmes- sungen (XRD) an Synchrotronquellen . . . . .	6
1.2.2. Struktur des PS II mit einer Auflösung von 1,95 Å mittels Röntgen- Freie-Elektronen-Laser . . . . .	8
1.2.3. Oxidationsstufen im OEC . . . . .	9
1.2.4. Der Katalytische Zyklus . . . . .	10
1.2.5. Rolle des Calcium im Cluster <sup>[1]</sup> . . . . .	14
1.2.6. Einfluss von Chlorid und Einfluss von Azid auf die sauerstoffentwickel- den Fähigkeiten des OEC . . . . .	15
1.3. Bereits bekannte Modellsysteme für den OEC des PS II . . . . .	15
<b>2. Zielsetzung</b>	<b>19</b>
<b>II. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>21</b>
<b>3. Mangan-Calcium-Verbindungen</b>	<b>22</b>
3.1. Strukturbeschreibungen . . . . .	24
3.1.1. $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ <b>1</b> . . . . .	24
3.1.2. $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$ <b>2</b> . . . . .	26

3.1.3.	$\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ <b>3</b>	27
3.1.4.	$\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$ <b>4</b>	28
3.1.5.	$\text{Mn}_3\text{SrL}_3^5\text{Cl}_2$ <b>5</b>	29
3.2.	Magnetische Messungen	32
3.2.1.	Magnetische Daten von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ <b>1</b>	32
3.2.2.	Berechnung von J mittels Orca	34
3.2.3.	Magnetische Daten von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ <b>3</b>	37
3.3.	Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) von $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$ <b>1</b>	38
3.4.	CV-Messungen von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ <b>1</b> und $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ <b>3</b>	42
3.5.	Bezug zum OEC	42
3.6.	$(\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2)_3$ -Kette <b>6</b>	46
3.6.1.	Magnetische Daten von <b>6</b>	46
<b>4.</b>	<b>Trigonal pyramidale und bipyramidale Mangan und Mangan/Calcium Strukturen</b>	<b>52</b>
4.1.	$\text{Mn}_4$ -trigonale Pyramide <b>7</b>	56
4.2.	$\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}$ trigonale Bipyramide <b>8</b>	59
4.3.	$(\text{Mn}_3\text{CaNa})_2$ gekoppelte Bipyramide <b>9</b>	62
4.4.	$(\text{Mn}_4\text{Na})_2$ gekoppelte Bipyramiden <b>10</b>	65
4.5.	Kette von $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Bipyramiden <b>11</b>	67
4.6.	2D-Netzwerk aus $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Bipyramiden <b>12</b>	70
4.7.	Magnetische Messungen	70
4.7.1.	Magnetische Messung Verbindung <b>7</b>	70
4.7.2.	Magnetische Daten der $\text{Mn}_5$ trigonalen Bipyramide <b>8</b>	73
4.7.3.	Diskussion der magnetischen Daten von <b>7</b> und <b>8</b>	74
4.7.4.	Magnetische Daten der $(\text{Mn}_4\text{Na})_2$ gekoppelte trigonale Bipyramide <b>10</b>	78
4.7.5.	Magnetische Daten von $\text{Mn}_3\text{Na}$ -Kette <b>11</b>	79
4.8.	Bezug zum OEC	80
4.9.	Zusammenfassung	82

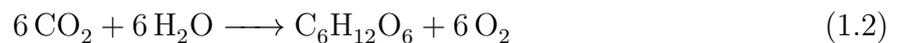
<b>5. Doppelt überkappedtes Kuban</b>	<b>83</b>
5.1. Strukturbeschreibung von $Mn_4Ca_2$ <b>13</b> . . . . .	84
5.2. Struktureller Bezug zum OEC . . . . .	88
5.3. Magnetische Daten des $Mn_4Ca_2$ <b>13</b> . . . . .	89
5.4. Cyclovoltametrische Untersuchung an $Mn_4Ca_2$ <b>13</b> . . . . .	91
5.4.1. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	91
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>III. Experimental Teil</b>	<b>95</b>
<b>7. Material und Methoden</b>	<b>96</b>
<b>8. Experimentelles</b>	<b>101</b>
8.1. Herstellung von $Mn_2CaL_2^5Cl_2$ <b>1</b> . . . . .	101
8.2. Herstellung von $Mn_2CaL_2^6Br_2$ <b>2</b> . . . . .	101
8.3. Herstellung von $Mn_2CaL_2^6Cl_3$ <b>3</b> . . . . .	102
8.4. Herstellung von $Mn_3SrL_3^5Cl_2$ <b>5</b> . . . . .	102
8.5. Herstellung von $Mn_2Ca_2L_2^7Cl_3$ <b>4</b> . . . . .	102
8.6. Herstellung von $(Mn_2CaL_2^5Cl_2)_3$ <b>6</b> . . . . .	103
8.7. Herstellung von $Mn_4$ -Pyramide <b>7</b> . . . . .	103
8.8. Herstellung von $Mn_5$ -trigonale Bipyramide <b>8</b> . . . . .	104
8.9. Herstellung der Verbindung $Mn_3CaNa$ gekoppelte Bipyramide <b>9</b> . . . . .	104
8.10. Herstellung von $(Mn_4Ca)_2$ gekoppelte Bipyramiden <b>10</b> . . . . .	104
8.11. Herstellung von $Mn_2CaNa$ -Kette <b>11</b> . . . . .	105
8.12. Herstellung von $Mn_3CaNa$ -Netzwerk <b>12</b> . . . . .	105
8.13. Herstellung von $Mn_4Ca_2$ <b>13</b> . . . . .	106
Anhang . . . . .	106
Literatur . . . . .	130

Teil I.

Allgemeines

# 1. Einleitung

Mit der Entwicklung der Photosynthese hat die Natur eine sehr effiziente Methode gefunden um die Sonnenenergie durch reduktive Kohlenstoffdioxidfixierung in Form von Kohlenhydraten zu speichern. Zuerst trat diese vor ca. 3,4 Milliarden Jahren auf. Sie soll maßgeblich an der Anreicherung der Atmosphäre mit Sauerstoff beteiligt gewesen sein und so an der explosionsartige Vermehrung der biologischen Aktivität und Vielfalt beteiligt gewesen sein. Eine entscheidende Rolle spielt dabei ein Metallkomplex, der Sauerstoff-Entwickelnde Komplex (Oxygen-Evolving-Complex, OEC). Dieser speichert vier Oxidationsäquivalente um so eine vier Elektronen Oxidation von zwei Wasser Molekülen zu ermöglichen (siehe Gleichung 1.1). Diese vier Elektronen dienen anschließend zur reduktiven Kohlenstofffixierung (siehe Gleichung 1.2). Die Gesamtreaktionsgleichung ist in Gleichung 1.3 dargestellt.



Diese beiden Vorgänge finden in Pflanzen räumlich getrennt im Photosystem I (Kohlenstofffixierung) und Photosystem II (PS II, Wasseroxidation) statt. Im Photosystem I werden zunächst Photonen vom Lichtsammelsystem aufgenommen und zum Reaktionszentrum P700 (Pigment, welches Licht bei einer Wellenlänge von 700 nm absorbiert) weitergeleitet. Diese versetzen das Reaktionszentrum P700 in einen angeregten Zustand (P700\*), welcher Elektronen an den Primärakzeptor überträgt (siehe Abbildung 1.1) und es an das

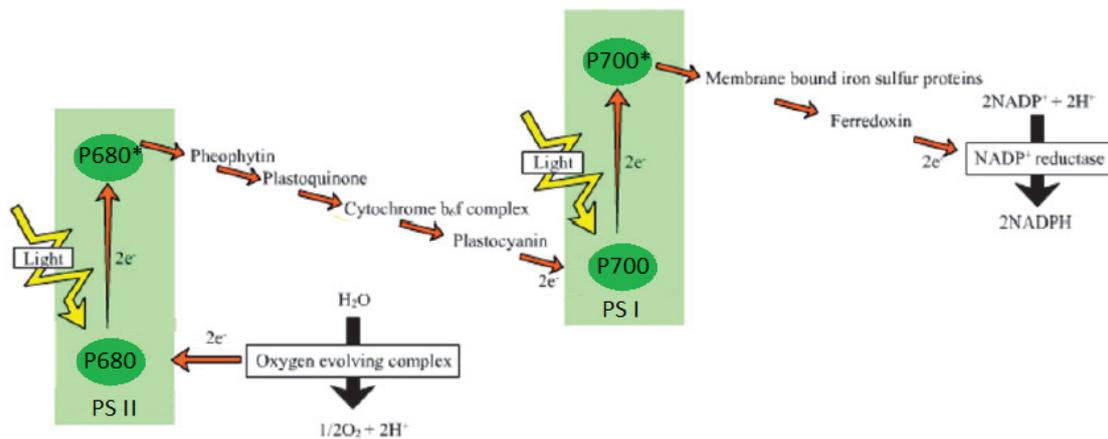


Abbildung 1.1.: Z-Schema der Abläufe während der Photosynthese im PS I und PS II.<sup>[3]</sup>

Ferredoxin weiterleitet. Das Reaktionszentrum P700 bleibt positiv geladen als P700<sup>+</sup> zurück. Die Elektronen werden nun mittels der Ferredoxin-NADP<sup>+</sup> Oxidoreduktase auf NADP<sup>+</sup> (Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat) übertragen. Dies stellt den Endakzeptor der Elektronentransportkette dar. NADP<sup>+</sup> wird mittels zwei Elektronen und einem Proton zum Reduktionsäquivalent NADPH, welches zur reduktiven Kohlenstoffdioxidfixierung benötigt wird. Das gebildete P700<sup>+</sup> wird durch ein Elektron, welches von PS II über die Elektronentransferkette zum PS I gelangt wieder zu P700 reduziert.<sup>[2]</sup>

## 1.1. Photosystem II (PS II)

Seit der ersten Röntgenstruktur des PS II 2001, welche aus thermophilen Cyanobakterien mit einer Auflösung von 3,8 Å<sup>[4]</sup> konnte die Auflösung der Struktur bis auf 1,8 Å verbessert werden.<sup>[5-8]</sup> Aus diesen Röntgenstrukturanalysen ist der genaue Aufbau des Photosystems II bekannt. Es handelt sich um eine Proteinstruktur, die aus einer Vielzahl von Untereinheiten besteht, z.B. 35 Chlorophyllen, 11-12 β-Carotin, ein OEC (Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>Cluster), einem Tyrosin-Rest, drei Plastochinon und einer Vielzahl von Lipiden, welche die restlichen Bestandteile umgeben (siehe Abbildung 1.2). Die wichtigsten Prozesse im PS II sind die Lichtenergie, Ladungstrennung und die Katalyse. Die Photonen werden vom Chlorophyll im PS II absorbiert und die Anregungsenergie wird an das Reaktionszentrum P680, bestehend aus zwei sehr nah beieinander liegenden Chlorophyllmolekülen, welche ein Absorptionsmaximum bei 680 nm besitzen, weitergeleitet<sup>[10]</sup>. Hier findet eine photoinduzierte Ladungstrennung

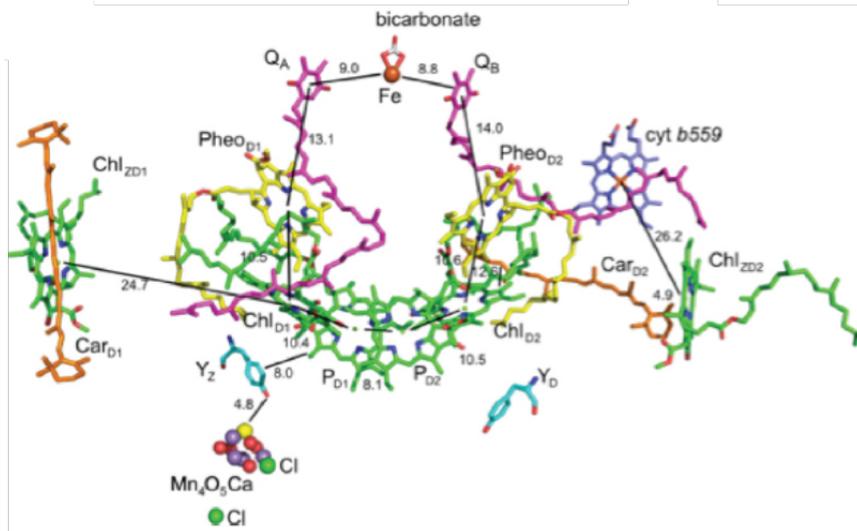


Abbildung 1.2.: Aufbau des PS II.<sup>[9]</sup>

statt. Dabei wird das P680 positiv geladen ( $P680^+$ ) und ein Elektron über Pheophytin (Primärakzeptor) zunächst an den Sekundärakzeptor  $Q_A$ , ein Plastochinon weitergegeben. Dieses reduziert nun wiederum ein zweites Plastochinon  $Q_B$ . Wenn  $Q_B$  zwei Elektronen aufgenommen hat, wird nach der Bindung zweier Protonen ein Hydroplastochinon  $Q_BH_2$  freigesetzt und durch ein neues Plastochinon-Molekül aus dem membraninternen Pool ersetzt. Das Hydroplastochinon wandert nun zu einem Cytochrom-Komplex (Cyt- $b_6/f$ -Komplex). Hier wird  $Q_B$  oxidiert und gibt die beiden Protonen ab. Diese werden in den Intrathylakoidraum abgegeben und die Elektronen an das Plastocyanin weitergeleitet. Das Plastocyanin reduziert daraufhin das Reaktionszentrum  $P700^+$  im PS I zurück zu  $P700$ <sup>[2,11]</sup>. Das zu Anfang entstandene  $P680^+$  wird durch den Tyrosin-Rest  $Y_z$  wieder zum  $P680$  reduziert. Das hierfür benötigte Elektron bezieht das  $Y_z$  aus dem OEC.<sup>[8]</sup>

Der OEC durchläuft eine Serie von fünf intermediären Zuständen, sogenannte S-Zustände,  $S_0$ - $S_4$ , die tiefgestellte Zahl bezeichnet dabei die Anzahl der gespeicherten Oxidationsäquivalente. Dieser Kreisprozess wird durch die Absorption von Photonen im PS II vorangetrieben. Im Laufe dieses Prozesses speichert der OEC so vier Oxidationsäquivalente, bis zum  $S_4$ -Zustand. Danach findet spontan eine Wasseroxidationsreaktion statt und der OEC kehrt in den  $S_0$ -Zustand zurück. Auf diesem Weg kombiniert der OEC die vier Elektronen Oxidation von Wasser mit der ein Elektronen Photochemie des PS II. Der OEC ist jedoch nur für ca. zehn Zyklen stabil. Er zerfällt anschließend und wird neu gebildet.

---

## 1.2. Sauerstoff-Entwickelnder-Komplex (OEC)

Neben den bereits erwähnten Röntgenstrukturanalysen wurde das PS II auch mittels Röntgenabsorptionspektroskopie (XAS) untersucht.<sup>[12-20]</sup> Im Folgenden sollen nun zunächst die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von Umena et al.<sup>[8]</sup> beschrieben werden, anschließend wird auf die Ergebnisse und Unterschiede der XAS-Untersuchung eingegangen. Seit 2011 liegt ein relativ zuverlässiges Strukturmodell des PS II und des darin enthaltenen OEC vor. In diesem war es möglich nicht nur die Anzahl, Position und Art der Metallatome sondern, auch die Lage der verbrückenden Sauerstoffatome zu bestimmen. Die Kernstruktur lässt sich als verzerrter Stuhl beschreiben, wobei die Lehne von einem Manganion (Mn4) und ein Sauerstoffatom (O5) gebildet wird während die Sitzfläche von einem verzerrten Kuban aus drei Manganionen und einem Calciumion und vier Sauerstoffatomen gebildet wird (siehe Abbildung 1.3). Das Kuban besteht aus zwei verschränkten Tetraedern, wobei der eine aus vier Sauerstoffatomen und der andere aus drei Mangan- und einem Calciumion besteht. Die Verzerrung des Kubans rührt vom Calciumion, da die Ca-O-Bindungen mit über 2,4 Å wesentlich länger sind als die Mn-O-Bindungen mit 1,9 - 2,1 Å, siehe Tabelle 1.1. Zwei Metallionen sind also immer über zwei Sauerstoffatome di- $\mu$ -oxo-verbrückt. Das vierte Manganion (Mn4), das Lehnenmanganion, ist über ein zusätzliches Sauerstoffatom (O4) mit Mn3 di- $\mu$ -oxo verbrückt und über einen mono- $\mu$ -oxo Brücke an das Calciumion gebunden. Auffällig ist hierbei O5, da es sowohl zu den beiden Manganionen (Mn4 und Mn3) als auch zum Calciumion mit 2,4, 2,5 und 2,7 Å einen relativ langen Abstand besitzt. Dies legt eine geringere Valenz als minus zwei und eine schwache Bindung an die umliegenden Metallionen nahe, und weist somit auf ein Hydroxidion hin. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei O5 um ein Substrat für die Wasserspaltung handelt.

Zusätzlich zu den fünf Sauerstoffatomen konnten vier Wassermoleküle (W1-W4) gefunden werden. Zwei dieser Wassermoleküle (W1 und W2) koordinieren mit einem Abstand von 2,1 bzw. 2,2 Å an Mn4 während die anderen beiden (W3 und W4) an das Calciumion mit einem Abstand von 2,4 Å gebunden sind. Da keine weiteren Wassermoleküle in der Umgebung des OEC gefunden wurden, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen vier Wassermolekülen um die Substrate für die Wasseroxidation handelt. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Umena et al. vermuten, dass O5, W2 und W3 an der O-O-Bindungsknüpfung

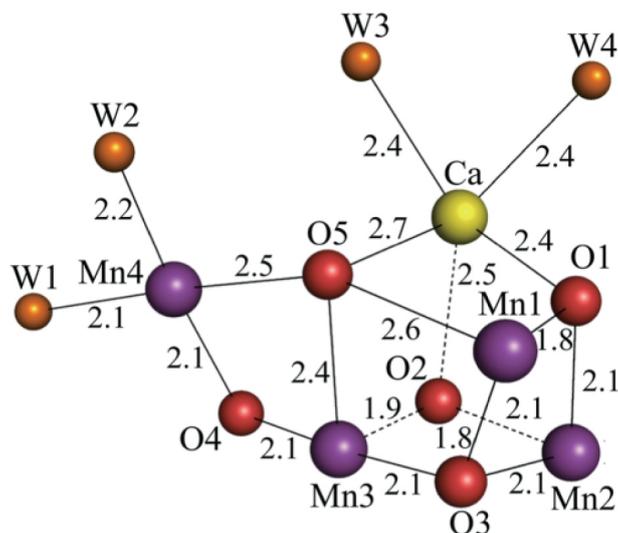


Abbildung 1.3.: Struktur des OEC-Kerns bei einer Auflösung von 1,9 Å. W1-W4 stehen hier für Wassermoleküle.<sup>[8]</sup>

beteiligt sind. Die Koordinationssphäre der Metallionen wird durch die Proteinstruktur vervollständigt, so dass jedes Manganion sechs und das Calciumion sieben Liganden besitzt. Die Abstände zwischen den einzelnen Mangan- und Calciumionen sind der Tabelle 1.1 zu entnehmen, sie liegen im Bereich von 3,3 Å. Außerdem konnten in der Umgebung zwei Chloridionen gefunden werden, welche vermutlich an der Protonentransferkette beteiligt sind. Der Fehler in den Abständen wird mit 0,16 Å angegeben. Sie weichen signifikant von den aus früheren Kristallstrukturen bekannten Werten ab, dies wird auf die geringere Strahlungsmenge während der Messung und der daraus resultierenden geringeren Reduktion durch die Röntgenstrahlung zurückgeführt.

### 1.2.1. Strahlungsschäden am Metallcluster während Röntgendiffraktionsmessungen (XRD) an Synchrotronquellen

Während der Röntgendiffraktionsmessungen (XRD) eines Proteinkristalls an einer Synchrotronquelle (SC) treten häufig Strahlungsschäden auf,<sup>[21-25]</sup> da dieser im Vergleich zu Röntgenabsorptionsmessungen einer sehr hohen Menge an Röntgenstrahlung mit großer Energie ausgesetzt wird. Dies führt zu Problemen bei der Untersuchung von redoxaktiven Metallclustern in Proteinen, da diese meist eine hohe Strahlungssensibilität aufweisen und jedoch große Mengen an Röntgenstrahlung benötigt werden. Daher ist es schwierig die Struktur eines in-

Tabelle 1.1.: Metall-Ligand und Metall-Metall Abstände im OEC des PS II.<sup>[8]</sup>

		Bindungslängen [Å]			M-M-Abstände [Å]
Mn1	O1	1,8	Mn1	Mn2	2,8
Mn1	O3	1,8	Mn1	Mn3	3,3
Mn1	O5	2,6	Mn1	Mn4	5,0
Mn2	O1	2,1	Mn2	Mn3	2,9
Mn2	O2	2,1	Mn2	Mn4	5,4
Mn2	O3	2,1	Mn3	Mn4	3,0
Mn3	O2	1,9	Ca	Mn1	3,5
Mn3	O3	2,1	Ca	Mn2	3,3
Mn3	O4	2,1	Ca	Mn3	3,4
Mn3	O5	2,4	Ca	Mn4	3,8
Mn4	O4	2,1			
Mn4	W1	2,1			
Mn4	W2	2,2			

takten OECs mittels Röntgendiffraktometrie zu ermitteln. Um die Auswirkungen von Röntgenstrahlung auf den Oxidationszustand des Mangans im OEC zu untersuchen wurde von Yano et al.<sup>[21]</sup> eine quantitative Studie angefertigt. Hierfür wurden XAS-Messungen am PS II bei 10 K vorgenommen, nachdem es verschiedenen Mengen an Röntgenstrahlung ausgesetzt war. Die Strahlungsmengen lagen im Bereich der während einer XRD-Messung auftretenden Strahlung. Es konnte gezeigt werden, dass der Anteil an Mangan(III) und Mangan(IV) im PS II mit zunehmender Röntgendosis zugunsten von Mangan(II) immer weiter abnimmt. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 1.4 zu sehen. Der erhaltene Prozentsatz an Mangan(II) wurde als Maß zur Abschätzung der Beschädigung des OECs verwendet. Anhand dieser Daten lässt sich abschätzen, dass bei den frühen XRD-Untersuchungen 70-80% des Mangans zu Mangan(II) reduziert wurde. Bei der Struktur<sup>[8]</sup> mit einer Auflösung von 1,9 Å konnten aufgrund einer geringen Strahlendosis die Strahlungsschäden jedoch signifikant auf 25% verringert werden. Die Änderung der Oxidationsstufe wird durch eine Änderung der Struktur begleitet, die Bindungsabstände werden länger und als Folge davon werden z.B.  $\mu$ -oxo-Brücken gebrochen.

Diese Reduktion des Manganclusters verläuft nicht entlang des natürlichen katalytischen Zyklus. Dies konnte bereits zuvor für andere Metallkomplexe gezeigt werden.<sup>[26]</sup>

Es gibt noch einige andere Unterschiede zwischen den XRD- und EXAFS-Modellen. Ei-

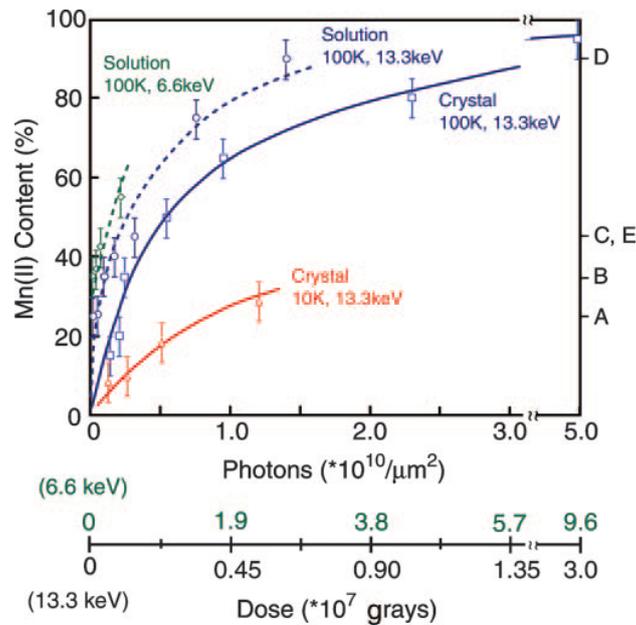


Abbildung 1.4.: Strahlungsschäden am PS II. [21]

ne Verlängerung der durchschnittlichen Mn-O-Wechselwirkungen (EXAFS: 1,9 Å, XRD 2,2 Å) und der di- $\mu$ -oxo-verbrückten Mn-Mn- Wechselwirkungen (EXAFS: 2,7-2,8 Å, XRD 2,8-3,0 Å). Dies lässt sich vermutlich auf die Manganreduktion im Kristall während der XRD-Messung zurückführen, hierauf wird später noch genauer eingegangen. Neben den Bindungslängen gibt es auch unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Koordinationsumgebung der Manganionen. So legen EPR/ENDOR Untersuchungen nahe, dass Mn1 eher fünf- als sechsfach koordiniert ist. [27]

### 1.2.2. Struktur des PS II mit einer Auflösung von 1,95 Å mittels Röntgen-Freie-Elektronen-Laser

2014 wurde eine neue Struktur des PS II mit einer Auflösung von 1,95 Å veröffentlicht. [28] Diese wurde mittels Femtosekunden-Röntgen-Freie-Elektronen-Spektroskopie (XFELS) ermittelt. Bei der herkömmlichen Messung mit Synchrotronstrahlung können keine Bestrahlungszeiten unter einer Sekunde realisiert werden. Diese langen Bestrahlungszeiten können zum Bruch von kovalenten Bindungen und damit zu Strukturänderungen führen. Bei der XFELS-Technik werden die Kristalle dagegen nur mit einer Bestrahlungszeit im Femtosekunden-Bereich untersucht. So können Diffraktionsbilder erhalten werden bevor Bindungen gebro-

Tabelle 1.2.: Vergleich der mittels Synchrotronstrahlung<sup>[8]</sup>, EXAFS<sup>[9]</sup> und XFELS<sup>[28]</sup> erhaltenen Metall-Metall Abstände im OEC in Å.

	SR-Strahlung	EXAFS	XFELS
Mn1 Mn2	2,8	1,9	2,68
Mn1 Mn3	3,3	3,3	3,20
Mn1 Mn4	5,0		4,95
Mn2 Mn3	2,9	2,7	2,7
Mn2 Mn4	5,4		5,21
Mn3 Mn4	3,0	2,8	2,87
Ca Mn1	3,5	3,4	3,47
Ca Mn2	3,3	3,4	3,32
Ca Mn3	3,4	3,4	3,40
Ca Mn4	3,8	3,9	3,77

chen werden und führen so zu Strukturen die keine Strahlungsschäden aufweisen. Bei dieser Methode werden mehrere hundert Einkristalle mit einer zufälligen Orientierung gemessen. An einem Kristall wurden dabei mehrere Bilder an verschiedenen Stellen aufgenommen. Die gesamte verwendete Strahlendosis war dabei genauso groß wie die für eine Bild bei den vorherigen Synchrotron-Messung von 2011. Die erhaltenen Daten werden anschließend mittels eines Monte Carlo Ansatzes analysiert. Die so erhaltene Kristallstruktur gleicht in ihrem grundlegenden Aufbau, der aus den Synchrotron Messungen bekannten Struktur. Größter Unterschied sind die Bindungslängen, diese entsprechen denen der EXAFS-Messungen<sup>[21,29–31]</sup> und den theoretischen Berechnungen<sup>[32–38]</sup>. Für einen Vergleich der erhaltenen Bindungslängen aus den verschiedenen Methoden, siehe Tabelle 1.2.

### 1.2.3. Oxidationsstufen im OEC

Die Oxidationszustände der Manganionen waren über Jahre hinweg ein großes Diskussions-thema. In den letzten Jahren gab es zwei konkurrierende Theorien, die High-Valent- und den Low-Valent-Theorie. Bei der High-Valent-Theorie wird im  $S_0$ -Zustand von einer Mischung aus drei Mangan(III)ionen und einem Mangan(IV)ion ausgegangen, wobei bis zum  $S_2$ -Zustand jeweils ein Mangan(III)ion zu Mangan(IV) oxidiert wird. Beim  $S_3$ -Zustand könnte dann entweder auch das vierte Manganion zu Mangan(IV) oder ein Ligand oxidiert werden (siehe Abbildung 1.5). Im Falle der Low-Valent-Theorie wird im  $S_0$ -Zustand von drei Man-

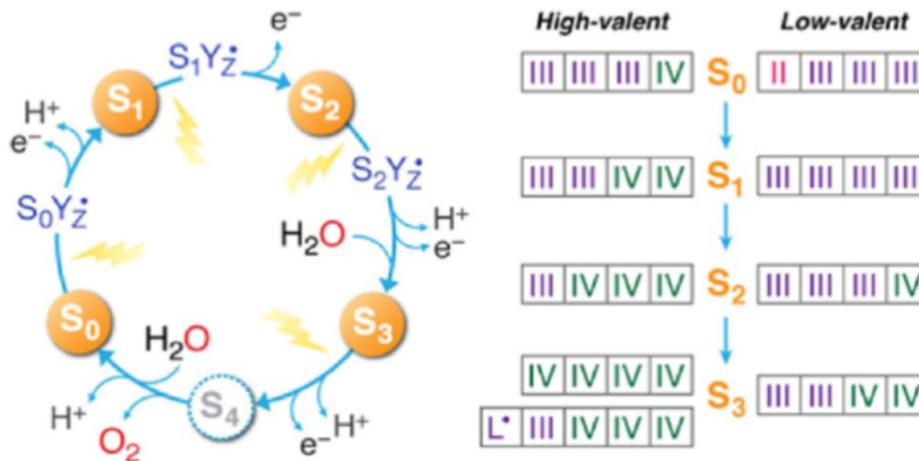


Abbildung 1.5.: links: Katalytischer Zyklus der S-Zustände, recht: mögliche Oxidationszustände der Manganionen im High-Valent oder Low-Valent-Paradigma. Die Möglichkeit einer ligandenzentrierten Oxidation wird im  $S_3$ -Zustand des High-Valent-Schemas vorgeschlagen.<sup>[39]</sup>

gan(III)ionen und einem Mangan(II)ion ausgegangen. Diese werden bis um  $S_3$ -Zustand zu zwei Mangan(III)- und zwei Mangan(IV)ionen oxidiert. Seit 2014 ist ein neues kristallographisches Modell für das PS II bekannt, welches keine Strahlungsschäden<sup>[28]</sup> aufweist. In diesem sind die Jahn-Teller-Achsen der Mangan(III)ionen identifizierbar. Dies stützt die High-Valent-Theorie und legt die Oxidationszustände für den  $S_1$ -Zustand wie folgt fest: Mn1(III)Mn2(IV)Mn3(IV)Mn4(III). Im  $S_3$ -Zustand sollen dann alle Manganionen in der Oxidationsstufe IV vorliegen. Dies wird ebenfalls durch EPR-Daten gestützt.<sup>[40]</sup> Auch lässt sich die High-Valent-Theorie sehr gut mit anderen bekannten magnetischen und spektroskopischen Daten in Einklang bringen.<sup>[39]</sup> Die Low-Valent-Theorie ist nicht konsistent mit vielen experimentellen Daten. Daher wird im Moment die High-Valent-Theorie favorisiert (siehe Abbildung 1.5).

#### 1.2.4. Der Katalytische Zyklus

Wie bereits oben erwähnt durchläuft der OEC während der Wasseroxidation fünf Stadien (siehe Abbildung 1.6a). Diese werden als  $S_0$ - $S_4$  bezeichnet.

Der  $S_1$ -Zustand ist dabei der im Dunklen stabile Zustand. Wird dieser mit einem Lichtblitz bestrahlt, so wechselt der OEC unter Abgabe eines Elektrons in den  $S_2$ -Zustand. Nach

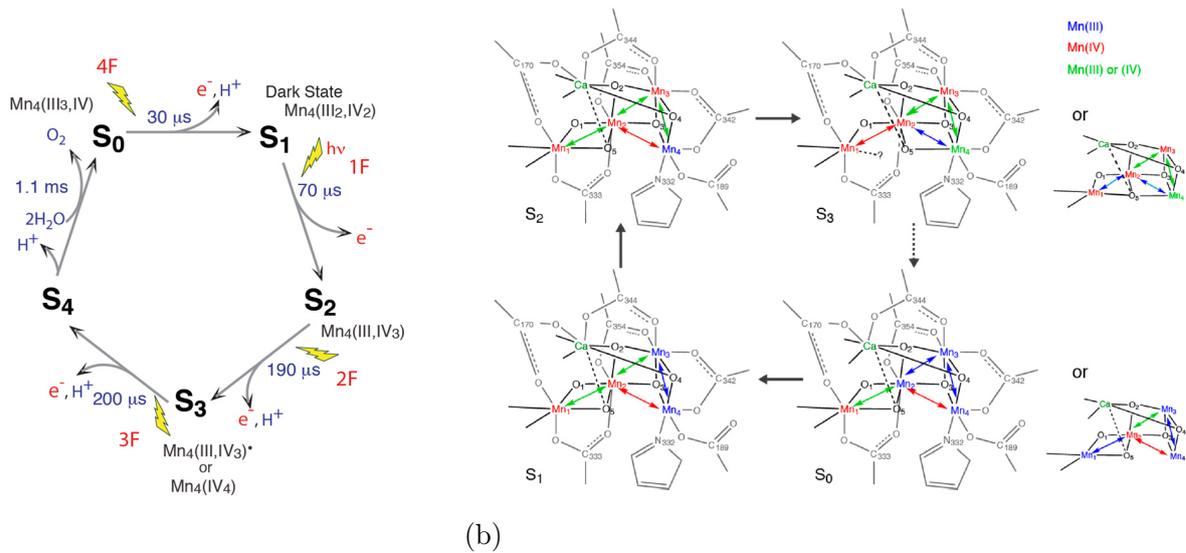


Abbildung 1.6.: (a)Katalysezyklus des OEC.<sup>[9]</sup>, (b)Änderungen in der Struktur des OEC während des Katalysezykluses.<sup>[9]</sup>

drei weiteren Lichtblitzen und der Abgabe von drei weiteren Elektronen wird der  $S_4$ -Zustand erreicht, dieser reagiert ohne Lichteinwirkung, unter Abgabe von  $O_2$  sehr schnell zum  $S_0$ -Zustand weiter. Dieser kann mittels eines Lichtblitzes erneut zum  $S_1$ -Zustand oxidiert werden. Da es möglich ist die einzelnen Zustände so gezielt herzustellen, konnten die einzelnen Zustände mittels EXAFS und EPR-Methoden untersucht und so die Oxidationsstufen- und Strukturänderungen während des Zyklus verfolgt werden. Diese Untersuchungen wurden sowohl mit dem natürlichen PS II als auch mit einer Variante, in welcher Calcium durch Strontium ersetzt wurde, durchgeführt. Dies verbesserte die Ergebnisse, da Strontium Röntgenstrahlung wesentlich besser streut als Calcium. Im Folgenden soll nun genauer auf die einzelnen Zustände und ihre Struktur eingegangen werden. Eine Zusammenfassung der möglichen Änderungen sind in Abbildung 1.6b zu sehen. Die zuvor beschriebenen Röntgenstrukturanalysen wurden am  $S_1$ -Zustand vorgenommen. Es gab jedoch Unterschiede zu den Ergebnissen aus EXAFS, EPR und DFT-Rechnungen. So ist Mn1 in der Kristallstruktur sechsfach koordiniert während EPR und EXAFS eine fünffach Koordination nahelegen.<sup>[35]</sup> Es ist somit nicht klar ob ein offenes oder geschlossenes Kuban vorliegt. Da die Untersuchungen zu den strukturellen Änderungen während des Zyklus mittels EXAFS und EPR durchgeführt wurden wird im F Folgenden von einem offenen Kuban ausgegangen. Aus den EXAFS-Spektren lassen sich die Änderungen der Mn-Mn-Abstände und der Mn-Liganden-Abstände ablesen.

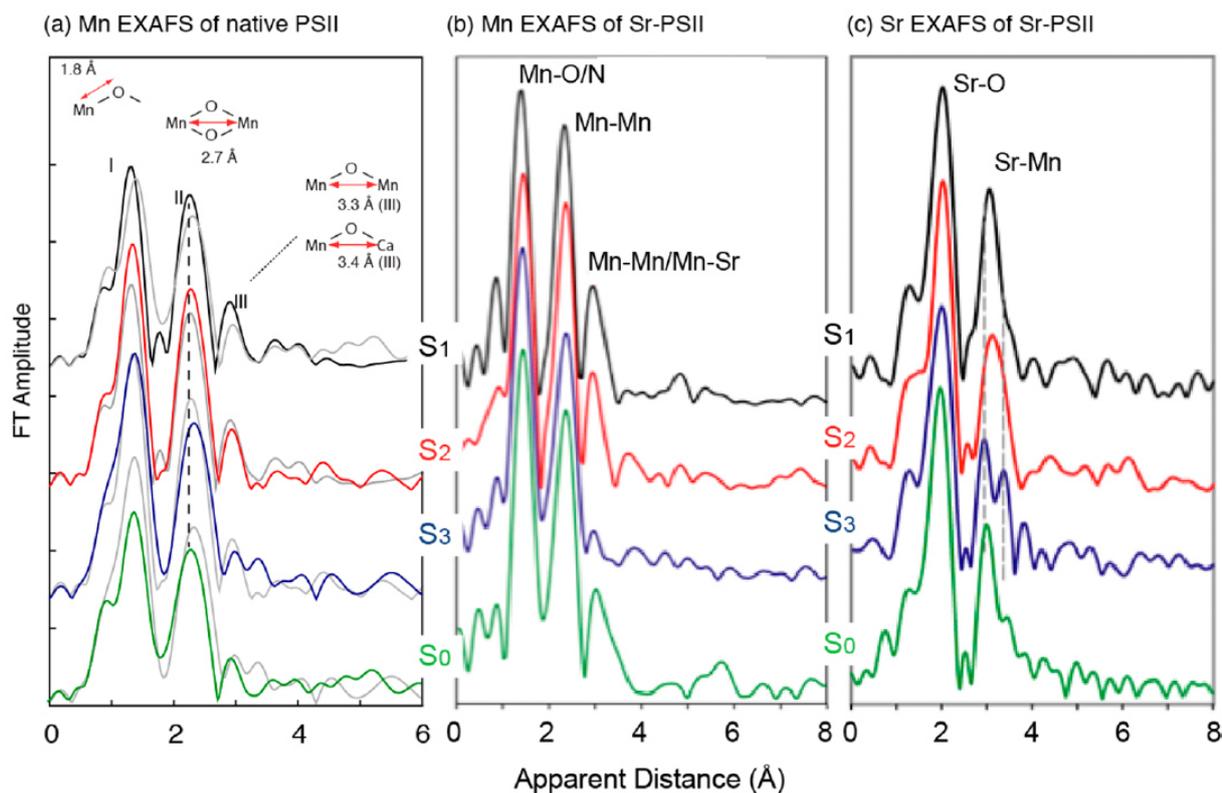


Abbildung 1.7.: Fouriertransformierte Spektren einer PS II-Lösung im  $S_0$ (grün),  $S_1$ (schwarz),  $S_2$ (rot) und  $S_3$ (blau). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Spektren des  $S_{n-1}$ -Zustandes in grau unter das jeweilige Spektrum gelegt.<sup>[9]</sup>

Diese Abstandsänderungen können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

1. Änderungen der Oxidationsstufe des Mangans
2. Änderung des Protonierungszustandes des di- $\mu$ -oxo-Brückensauerstoffatoms; von 2,72 Å (bis-oxo), 2,84 Å (oxo/hydroxo) zu 2,92 Å zu (bis-hydroxo)
3. Änderung der Ligandenmoden
4. Fundamentale Änderung der Geometrie

Die Mn-Mn-Abstände in einer kubanähnlichen Struktur sind generell länger als die Abstände in bis- $\mu$ -oxo dimer Komplexen.<sup>[41]</sup> Die EXAFS-Spektren für den natürlichen  $Mn_4Ca$ -Komplex und den analogen Sr-Komplex sind in Abbildung 1.7 dargestellt. Die daraus erhaltenen möglichen Strukturen sind in Abbildung 1.6b zu sehen. Im Folgenden wird nun genauer auf die einzelnen S-Zustandsänderungen eingegangen.  $S_1$ - $S_2$  ( $g=2$ , *MLS State*)-Übergang: Der  $S_2$ -Zustand ist der spektroskopisch am besten untersuchte Zustand, da er ein reiches EPR-Signal bei  $g=2$  aufweist. Beim Übergang vom  $S_1$ - zum  $S_2$ -Zustand ist im EXAFS-Spektrum

---

eine Verkürzung der Mn-Mn-Wechselwirkung mit einer Länge von 2,7 Å zu beobachten, was vermutlich auf eine Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) zurück zu führen ist.

*S<sub>2</sub>-S<sub>3</sub>-Übergang:* Der S<sub>3</sub>-Zustand ist der letzte stabile Zustand vor der O<sub>2</sub> Freisetzung, der spektroskopisch untersucht werden kann. Die Veränderung der Wechselwirkung ist beim S<sub>2</sub>- zu S<sub>3</sub>-Übergang wesentlich größer als beim vorherigen Übergang. Dies führt zu der Vermutung, dass bei diesem Schritt nicht nur eine einfache Änderung der Oxidationsstufe vorliegt, sondern es auch zu einer fundamentele Änderung der Geometrie des Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>-Clusters kommt. Es wird vermutet, dass es sich dabei um eine Verschiebung von O5 handelt, dies führt zu einer Änderung der Mn1-Mn4-Wechselwirkungen.<sup>[35]</sup> Falls von einem offenen Kuban im S<sub>2</sub>-Zustand ausgegangen wird, so entsteht im S<sub>3</sub>-Zustand durch die Verschiebung also ein geschlossenes Kuban. Dieser Vorgang könnte von einer Änderung der Koordinationsumgebung von fünffach zu sechsfach an Mn1 begleitet werden. Ein sechsfach koordiniertes Mn1 führt zu einem geschlossenen Kuban, während ein fünffach koordiniertes Mn1 bei der offenen Kuban-Struktur bleibt. Die Anzahl der Wechselwirkungen liegt im ersten Fall bei N=2, während er im zweiten bei N=1,5 liegt.

*S<sub>3</sub>-S<sub>0</sub>-Übergang:* die 2,7 Å Mn-Mn-Abstände werden verkürzt, dies scheint bei einer Reduktion des höchsten Oxidierten Zustandes zum Zustand mit der niedrigsten Oxidationsstufe zunächst nicht eingängig. Diese Änderungen können jedoch durch eine Geometrieänderung des Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>-Kerns zurück zu der aus den S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> Zuständen bekannten Geometrie erklärt werden.

*S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang:* Es erfolgt erneut eine Verkürzung der Mn-Liganden-Wechselwirkung und der Mn-Mn-Wechselwirkungen von 2,8 zu 2,7 Å. Aktuelle EPR/ENDOR Studien unterstützten eine formale Oxidationsstufe von Mn(III,III,III,IV) im S<sub>0</sub>-Zustand während im S<sub>1</sub>-Zustand Mn(III,III,IV,IV) vorliegen soll. Die Verkürzung der Wechselwirkungen kann also auf die Eliminierung der Jahn-Teller-Achse zurückgeführt werden.

Diese eben dargestellten Erkenntnisse basieren zu einem großen Teil auf den Ergebnissen der EXAFS-Studien. 2015 untersuchten DeBeer et al.<sup>[42]</sup> eine Reihe von kleinen Mangan-Komplexen mittels EXAFS und stellten fest, dass die momentan verfügbaren Methoden nicht ausreichend sind um über strukturelle Motive zu diskutieren, und dass die aus EXAFS-Studien erhaltenen Informationen über die einzelnen Zustände mit zustandsspezifischen Informationen aus EPR/ENDOR oder Mn K-pre-Edge XAS-Spektroskopie kombiniert werden müssen, um zuverlässige Aussagen über strukturelle Änderungen treffen zu können.<sup>[27,43]</sup>

---

### 1.2.5. Rolle des Calcium im Cluster<sup>[1]</sup>

Das Calciumion ist ein wichtiger Teil des OEC. Es wird spekuliert, dass Calcium die Substratwasser Bindung an das katalytisch aktive Manganion kontrolliert und es wurden Mechanismen vorgeschlagen, die die Anteilnahme von Calcium stützen. Außerdem scheint es maßgeblich an der Modellierung des Redoxpotentials der Manganionen beteiligt zu sein. Calcium kann durch biochemische Behandlung entfernt werden, als Folge davon wird die O<sub>2</sub> entwickelnde Fähigkeit gehemmt. Durch eine erneute Calcium Zugabe kann dieser Effekt jedoch wieder umgekehrt werden. Alternativ kann Sr hinzugefügt werden um die O<sub>2</sub>-Entwicklung wieder in Gang zu bringen. Mit Strontium wird jedoch eine geringere Geschwindigkeit erreicht. Vanadyl, Natrium, Kalium, Cadmium, und verschiedene Lanthanide können Calcium ebenfalls ersetzen. Abgesehen von Vanadyl zeigen diese Metallionen jedoch keine Aktivität in der O<sub>2</sub>-Entwicklung. Die Anwesenheit von Calcium im OEC wurde bereits 1995 mittels EXAFS bewiesen.<sup>[44]</sup> Es konnte eine Vergrößerung der Amplitude des Fourierpeaks bei einem Abstand von 3,3 Å beobachtet werden, wenn Calcium durch Strontium ersetzt wird. Strontium streut Röntgenstrahlung besser als Calcium, daher führt ein Austausch von Calcium durch Strontium zu einem höheren Peak. Der geringe Abstand zwischen Mn und Ca/Sr mit nur 3,3 Å wurde als Indiz für eine Mn-Ca-Verbrückung angesehen. Diese These wurde durch Cd-NMR gestützt, welches ebenfalls einen große Abstand der Ca/Cd-Ionen zum Mangan nahe legte. Das Entfernen von Calcium aus dem OEC führt zu einer strukturellen Verarmung, dies wurde durch orientierte EXAFS-Messungen gezeigt. So kommt es beim S<sub>2</sub> zu S<sub>3</sub>-Übergang zu einer Oxidation des Tyrosinrestes anstatt des Mangans. Außerdem werden die Mn-Mn-Wechselwirkungen bei 3,2 Å um 0,1 Å verlängert und es erfolgt eine Neigung um 2°. Die Mn-Mn-Wechselwirkungen werden allgemein länger mit voranschreitendem Oxidationszustand. Im S<sub>3</sub>-Zustand kann Calcium am besten aus dem Cluster entfernt werden, dies deutet darauf hin, dass sich der Bindungsmodus des Calciums, und damit auch die Calcium-Mangan-WW in diesem Zustand ändert und schwächer wird. Jedoch lässt sich der S<sub>3</sub>-Zustand nicht ohne Calcium formen. Da bei diesem Schritt ebenfalls ein Proton freigesetzt wird, liegt der Schluss nahe, dass Calcium maßgeblich am Protonentransfernetzwerk beteiligt ist. Dies würde auch die geringere Effizienz des Sr-OEC erklären, da Sr durch seinen größeren Ionenradius zu einer geringfügigen Änderung des Systems führt.

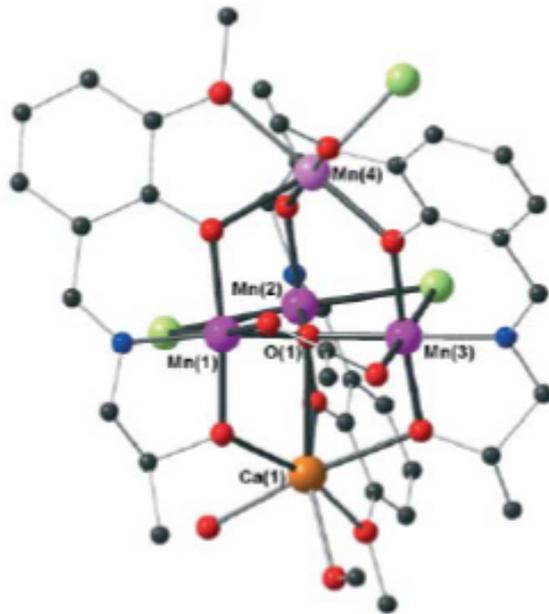
---

### 1.2.6. Einfluss von Chlorid und Einfluss von Azid auf die sauerstoffentwickelnden Fähigkeiten des OEC

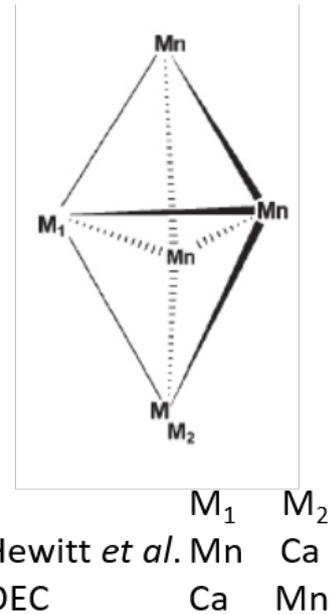
Chlorid spielt für die Sauerstoffentwicklung im OEC eine entscheidende Rolle. Jedoch ist noch nicht geklärt ob und wie genau es an den OEC bindet. Gesichert ist jedoch, dass es im PS II eine entscheidende Rolle bei Prozessen der Wasserspaltung spielt. Wird Chlorid im PS II durch andere Ionen ersetzt ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{I}^-$ ) so kann die Wasserspaltende Eigenschaft zwar erhalten werden, jedoch nicht im gleichen Ausmaß.<sup>[45]</sup> Unter Anwesenheit von Azid wird die Sauerstoffentwicklung des PS II stark verringert. Dies wird in der Literatur darauf zurück geführt, dass Chlorid und Azid um Positionen im PS II konkurrieren und falls diese von Azid besetzt sind wird die Sauerstoffentwicklung gestoppt.<sup>[46]</sup>

## 1.3. Bereits bekannte Modellsysteme für den OEC des PS II

Bis März 2016 wurden in der Literatur 43 Mangan-Calcium-Verbindungen publiziert.<sup>[43,47-61]</sup> Die Anwesenheit von Calcium im OEC ist bereits seit den 1990er Jahren bekannt.<sup>[44]</sup> Jedoch hat es abgesehen von einer Veröffentlichung 1998 bis weit in die 2000er gedauert bis weitere heterobimetallische Mn-Ca-Verbindungen veröffentlicht wurden. Erst in die Letzten Jahren konnte eine Vielzahl solcher Verbindungen veröffentlicht werden. 17 dieser Verbindungen wurden 2015 publiziert. Dies zeigt wie schwierig es ist solche Verbindungen gezielt herzustellen und zu modifizieren. Die Zusammensetzung der Verbindungen reicht dabei von kleinen MnCa-Verbindungen bis zu großen  $\text{Mn}_{13}\text{Ca}_2$ -Verbindungen. Es existieren eine Reihe von Verbindungen mit der richtigen stöchiometrischen Zusammensetzung.<sup>[49,54,59,60]</sup> Es ist jedoch nur in einem Fall gelungen ebenfalls die Geometrie des OEC nach zu bilden.<sup>[60]</sup> Diese Modellsysteme liefern mittels EPR, SQUID oder Cyclovoltametrie wichtige Einblicke in die Chemie und das Verhalten von heterobimetallischen MnCa-Verbindungen. So konnte z.B. gezeigt werden, dass die Gegenwart von Calcium, das Oxidationspotential der Manganionen herabsetzt.<sup>[56]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch andere Heterometallionen das Oxidationspotential der Manganionen im Komplex ändern. Bei einigen dieser Verbindungen wurden ebenfalls Messungen mittels einer Clark-Elektrode durchgeführt, um zu überprüfen



(a)



(b)

Abbildung 1.8.: (a) Kristallstruktur eines Moleküls der von von Hewitt *et al.* [49] publizierten Struktur und (b) Vergleich der Kernstruktur mit der des OECs.

ob die Verbindungen in der Lage sind Wasser zu spalten. Jedoch haben Spiccia *et al.* [62] 2011 postuliert, dass eine dem PS II ähnliche Anordnung der Manganionen für die wasserspaltenden Eigenschaften keine entscheidende Rolle spielt. Vielmehr soll eine Metalloxid-Phase, welche durch die Dissoziation der Metallkomplexe entsteht für die katalytische Aktivität verantwortlich sein und die Metallkomplexe sorgen lediglich für die leichte Zugänglichkeit der Metallionen. Exemplarisch soll nun auf die von Hewitt *et al.* und Suga *et al.* veröffentlichten Verbindungen genauer eingegangen werden. Bei der von Hewitt *et al.* 2006 veröffentlichten Verbindungen handelte es sich um die erste heterobimetalliche  $Mn_4Ca$ -Verbindung. Ihr kommt deswegen eine besondere Bedeutung zu. Es konnte nicht nur eine Verbindung mit der richtigen stöchiometrischen Zusammensetzung synthetisiert werden, auch konnten eine dem OEC sehr ähnliche Anordnung der Metallatome erzielt werden (siehe Abbildung 1.8). Die Oxidationsstufen des Mangans konnten jedoch nicht modelliert werden. Des Weiteren wurden die magnetischen Eigenschaften der Verbindung genauer untersucht und festgestellt, dass diese Verbindung einen Spingrundzustand von  $S = 1/2$  besitzt. Aus EPR-Messungen geht hervor, dass der OEC im  $S_0$ -Zustand einen  $S = 1/2$  Grundzustand besitzt. [63] Auch

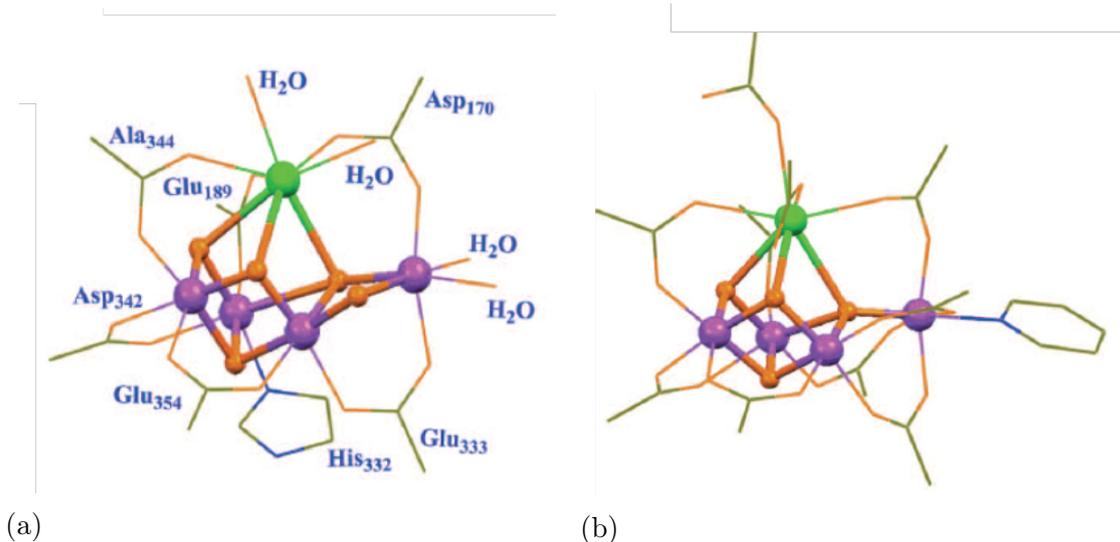


Abbildung 1.9.: Strukturen des (a) OEC und (b) des von Zhang et al. veröffentlichten Modellkomplexes.<sup>[60]</sup>

hierfür kann die von Hewitt et al. veröffentlichte Verbindung als Modellverbindung dienen. Es dauerte jedoch fast 10 Jahre bis von Zhang et al.<sup>[60]</sup> eine Modellverbindung veröffentlicht wurde, welche den Kern des OEC nicht nur stöchiometrisch sondern auch strukturell nachbildet. Hierbei konnten außerdem die Oxidationsstufen des OEC im  $S_1$ -Zustand in der High-Valent-Variante modelliert werden. Der synthetisierte Komplex im Vergleich mit dem OEC sind in Abbildung 1.9 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die beiden Komplexe sich strukturell sehr stark ähneln. Es existieren jedoch Unterschiede in den Bindungslängen und im Modellkomplex konnte kein Wasser als Ligand an den Komplex angebracht werden. Außerdem besteht ein Unterschied in der Verbrückung zwischen Mn3 und Mn4. Während im natürlichen OEC, im  $S_1$ -Zustand im Moment hier eine  $di\mu_2$ -Oxobrücke angenommen wird, liegt im Modellkomplex lediglich eine  $\mu_2$ -Oxobrücke und eine Carboxylatbrücke vor. Auch unterscheidet sich die Koordinationssphäre von O5 stark von der im OEC. Im OEC ist der Abstand zwischen Mn1 und O5 auffällig lang (2,7 Å) während im Modellkomplex dieser Abstand mit 2,28 Å in einem normalen Bereich für die Jahn-Teller-Achse eines Mangan(III)ions liegt. Es wird vermutet, dass dieser große Abstand und die damit verbundene effektive fünffach Koordination des Mn1 maßgeblich an der Wasseroxidation beteiligt ist, da die Möglichkeit der Bindung eines Substratwassers nach einer Oxidation zu Mangan(IV) besteht.<sup>[28]</sup> Analytisch wurde der Modellkomplex mittels CV und EPR untersucht. Das zy-

---

klische Voltammogramm (CV) in 1,2-Dichlorethan und Acetonitril zeigt fünf Redoxzustände. Dies bedeutet, dass der Modellkomplex Redoxäquivalente, ähnlich dem OEC, aufnehmen kann. Die im OEC vorhandenen Wasserliganden werden von Zhang et al. als problematisch für den Vergleich der Redoxpotentiale angesehen. Jedoch wird aufgrund der Ähnlichkeit der Voltammogramme in Dichlorethan und Acetonitril davon ausgegangen, dass die Redoxpotentiale des Modellkomplexes nicht stark von der Polarität des Lösemittels abhängen. Es konnten Zustandsänderungen bei 0,8 V 1,25 V -0,4 V und -0,1 V beobachtet werden. Das Potential des ersten Oxidationsschrittes bei 0,8 V unterscheidet sich maßgeblich von den zuvor veröffentlichten  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$ -Verbindungen, welche kein abstehendes Mangan(III)ion besaßen. Dies wird von Zhang et al. als Zeichen dafür gewertet, dass dieses Mangan(III)ion einen entscheidenden Einfluss auf Redoxverhalten hat. Neben den CV-Messungen wurden ebenfalls EPR-Messungen vorgenommen. In diesen konnte der Modellkomplex den g-Wert und die Breite des  $S_1$ -Zustandes abgebildet werden.

Wie an diesen beiden Beispielen zu erkennen ist, ist es nicht einfach gezielt Mn-Ca-Verbindungen herzustellen, welche speziellen strukturellen Eigenschaften des OEC genau nachbilden. Jedoch können einzelnen Aspekte des OEC nachgebildet werden und auf ihre spektroskopischen und chemischen Eigenschaften hin untersucht werden. Diese Eigenschaften können dann mit denen des OEC verglichen werden und lassen somit Schlüsse über noch unsichere strukturelle Gegebenheiten oder spektroskopische Eigenschaften zu.

## 2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Mangan-Calcium-Verbindungen als Modellsysteme für den  $\text{Mn}_4\text{CaOx}$ -Kern des OEC des Photosystem II. Am OEC findet während der Photosynthese Wasserspaltung in  $4\text{H}^+$ ,  $2\text{e}^-$  und das Nebenprodukt  $\text{O}_2$ , statt. Er ist daher Gegenstand aktueller Forschung. Trotz diesen regen Forschungsinteresses sind viele Details der Struktur und der Vorgänge während des Katalyseprozesses noch nicht geklärt. Während des Katalyse Prozesses durchläuft der OEC fünf verschiedene S-Zustände. Beginnend beim  $\text{S}_0$ -Zustand werden einzelne Lichtblitze als Aktivierungsenergie benötigt um den OEC in den nächsten Zustand zu überführen, lediglich der Übergang von  $\text{S}_4$ -Zustand zum Ausgangszustand  $\text{S}_0$  geschieht ohne Licht Einwirkung, dies kann eventuell durch den Entropiegewinn durch die  $\text{O}_2$ -Produktion erklärt werden. Die einzelnen Zustände unterscheiden sich jedoch vermutlich nicht besonders in ihrer relativen Energie. Dieser Prozess findet in der Natur jedoch nicht unendlich oft hintereinander statt, sondern der OEC muss nach ca. 10 Zyklen neu gebildet werden. Zur genauen Aufklärung der Struktur und der ablaufenden Prozesse wurden und werden eine Vielzahl an modernen Spektroskopischen Untersuchungen am PS II durchgeführt. Zu deren Verständnis und Interpretation ist ein ausgeprägtes Verständnis der elektronischen Struktur und des Verhaltens von Mangan-Calcium-Koordinationsverbindungen nötig. Da diese aufgrund des Fehlens einer komplexen Proteinumgebung, welche die genaue Analyse und damit auch das Verständnis beeinträchtigt, leichter zu Untersuchen und verstehen sind. Daher ist es wichtig verschiedene Mangan-Calcium-Verbindungen mit unterschiedlichen Verknüpfungsmoden zu synthetisieren und ihre elektronischen Eigenschaften hin zu analysieren und verstehen.

Ziel dieser Arbeit war es also verschiedene Mangan-Calcium-Verbindungen zu synthetisieren, ihre Struktur aufzuklären. Anschließend sollten sie diese mittels SQUID, CV und XAS auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden. Der OEC ist im PS II von ver-

---

schiedenen Aminosäuren (Alanin, Glutaminsäure, Asparginsäure und Histidin) und Wasser umgeben. Abgesehen von Histidin, welches mit einem Stickstoff lediglich an ein Manganion koordiniert, verbrücken die Carboxyl-Gruppen zwischen zwei Metallzentren.<sup>[8]</sup>

Die Aminosäuren werden dabei von einer proteinogenen Sekundärstruktur zusammengehalten. Ein derartiges Gerüst ist für Modellkomplexe nur sehr schwer zu realisieren. Die hergestellten Modellkomplexe sollten unter aeroben und wässrigen Bedingungen stabil sein, bzw. sowohl Sauerstoff als auch Wasser beinhalten. Als Liganden wurden Schiffbase Liganden ausgewählt. Da es sich hierbei um robuste leicht zugängliche O/N-Donorliganden handelt, welche leicht zu modifiziert sind und auch chirale Verbindungen sind leicht zugänglich. Als Ausgangspunkt dienten aus dieser Arbeitsgruppe<sup>[49,53]</sup> bereits erfolgreich in Mangan-Calcium-Verbindungen verwendeten Schiffbasen, welche Mangan in der Oxidationsstufe III+ stabilisieren. Aus dieser Strategie gingen die Verbindungen **1-13** hervor.

Teil II.

Ergebnisse und Diskussion

### 3. Mangan-Calcium-Verbindungen

Bereits während einer früheren Arbeit wurde eine  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Verbindung mit Ligand  $\text{L}^5\text{H}_3$  synthetisiert. Deren magnetische und elektronische Eigenschaften konnten jedoch in diesem Rahmen nicht untersucht werden.<sup>[64]</sup> Daher wurden diese Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Diese  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Koordinationsverbindungen können als kleine strukturelle Einheit des OECs betrachtet werden. Aufgrund ihrer geringen Größe können sie wichtige Einblicke in das Verhalten und die Eigenschaften von heterobimetallischen Mangan-Calcium-Verbindungen liefern. Aufgrund ihrer geringen strukturellen Komplexität ist es außerdem wesentlich einfach ihr Verhalten durch theoretische Betrachtungen zu erklären und verstehen.

Neben der bereits erwähnten Verbindung ist es außerdem gelungen zwei weitere  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Verbindungen ( $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2**,  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**) herzustellen, welche sich durch ihre Liganden und durch ihren Mn-Mn-Verbrückung unterscheiden. Die Liganden  $\text{L}^5\text{H}_3$  und  $\text{L}^6\text{H}_3$  basieren auf 3-Amino-1,2-propandiol, welches mit 2'-Acetyl-1-naphtol bzw. 2'-Acetylphenol (siehe Abbildung 3.1) mittels einer Kondensationsreaktion in Methanol zu den entsprechenden Schiffbasen umgesetzt wurden.

Nach Umsetzung mit  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2$  wurden nach einem Tag Kristalle der Verbindungen **1** [ $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ ] und **2**  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  mit einem  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Kern erhalten. Durch Umsetzung mit  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2$  wurde die Chlorid-/Methanol-verbrückte Verbindung  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** erhalten. Wurde als Edukt für den Schiffbase Liganden o-Vanillin verwendet, so konnte in sehr geringer Ausbeute  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$  **4** erhalten werden. Außerdem wurde versucht in der  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Kernstruktur das Calciumion durch ein Strontiumion zu ersetzen. Diese Substitution wurde im PS II durchgeführt um bei Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie, auf Grund des größeren Wirkungsquerschnitts gegenüber Röntgenstrahlung, bessere Spektren zu erhalten. Es konnte jedoch keine analoge Kernstruktur mit

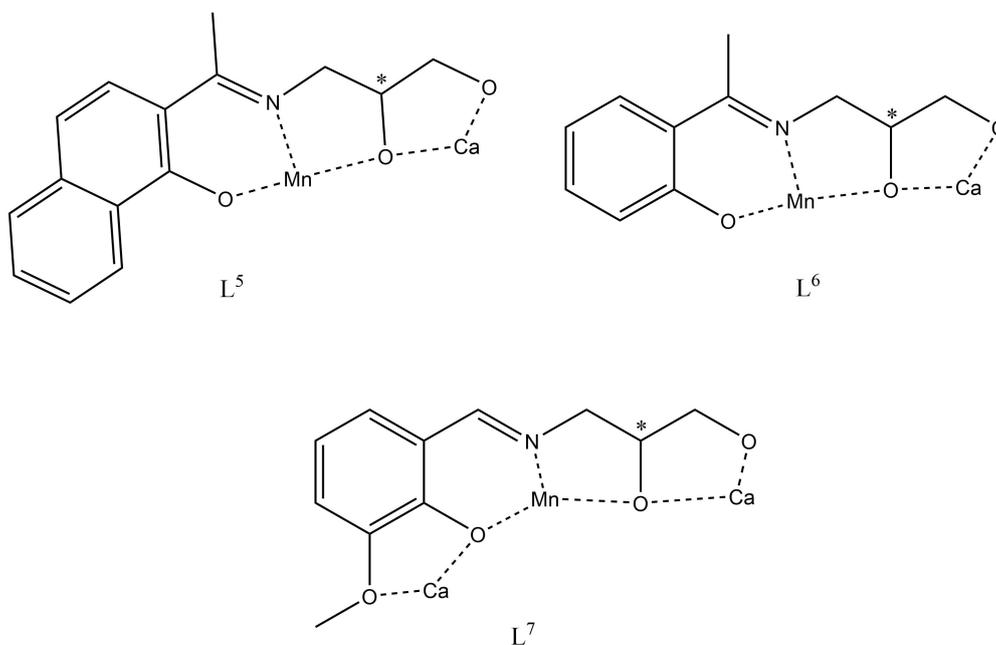


Abbildung 3.1.: In diesem Kapitel verwendete Liganden, und ihre in diesem Kapitel auftretenden Koordinationsmoden.

Strontiumionen erhalten werden, dies ist wohl auf den größeren Ionenradius des Strontiums zurückzuführen. Die Kernstruktur ändert sich durch den Einsatz von Strontiumionen hin zu einem  $\text{Mn}_3\text{Sr}$ -Kern  $\text{Mn}_3\text{SrL}_3^5\text{Cl}_2$  **5**, die analoge  $\text{Mn}_3\text{Ca}$ -Verbindung konnte nicht erhalten werden. Es ist bekannt, dass die katalytische Aktivität des OEC im PS II in Gegenwart von Aziden zum Erliegen kommt.<sup>[46]</sup> Daher wurde ebenfalls untersucht wie sich die Anwesenheit von Aziden während der Synthese der Verbindungen auf die Kernstruktur auswirkt. Dies ist relevant, da es sich beim OEC nicht um einen klassischen Katalysator handelt der am Ende der Reaktion wieder regeneriert wird. Der OEC ist viel mehr nur ca. zehn Katalysezyklen stabil und wird anschließend erneut gebildet. Dabei wurde eine Verbindung mit  $\text{Mn}_6\text{Ca}_3$ -Kern **6** erhalten, welche aus drei  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheiten besteht. Schiffbasen eignen sich sehr gut um heterobimetallische Verbindungen herzustellen, da sie sehr leicht modifizierbar sind, und so eine Vielzahl von Liganden mit unterschiedlichen Taschen zugänglich ist. Die Taschen lassen sich sehr einfach auf die Bedürfnisse der einzelnen Metalle zuschneiden. Die Phenolatsauerstoff-, Iminstickstoff und Alkoholatsauerstoff-Tasche der hier verwendeten Schiffbasen stabilisiert Manganionen in der Oxidationsstufe III. Während in die beiden anderen Taschen mit ihren beiden Sauerstoffdonorliganden eine mögliche Koordinationsumgebung für ein Calciumion bieten.

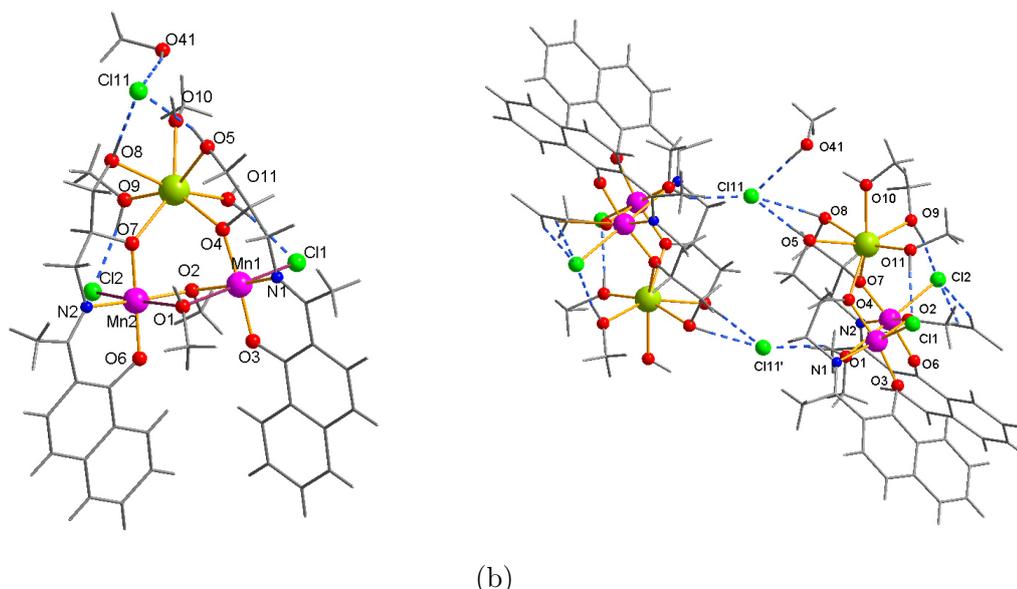


Abbildung 3.2.: Struktur von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_5\text{Cl}_2]\mathbf{1}$  (a) Struktur eines einzelnen Moleküls (b) Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildetes Dimer

Diese Verbindungen werden im Folgenden genauer beschrieben und die Ergebnisse ihrer Untersuchung mittels SQUID (dt. supraleitende Quanteninterferenzeinheit, eng. superconducting quantum interference device) und CV (Cyclovoltametrie) diskutiert. Diese Untersuchungsmethoden wurden wegen ihrer guten Vergleichsmöglichkeiten zum OEC ausgewählt. Von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_5\text{Cl}_2]\mathbf{1}$  wurde außerdem ein XAS-Spektrum (Röntgenabsorptionsspektroskopie) aufgenommen und mit denen des OECs verglichen.

## 3.1. Strukturbeschreibungen

### 3.1.1. $\text{Mn}_2\text{CaL}_5\text{Cl}_2\mathbf{1}$

Der Ligand  $\text{L}^5$  wurde in Methanol synthetisiert und anschließend direkt  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:2:4 zugegeben und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die klare dunkelbraune Lösung wurde stehen gelassen und innerhalb eines Tages bildeten sich braune Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_5\text{Cl}_2]\mathbf{1}$ . Hierbei handelt es sich um eine trinukleare  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Verbindung (siehe Abbildung 3.2a), welche in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert. Die beiden Manganionen sind dreifach positiv geladen und über ein Methanol und ein Methanolat di- $\mu_2$ -verbrückt. Die Mangan(III)ionen und Sauerstoffatome

---

bilden somit ein verzerrtes Viereck. Die Bindungswinkel zwischen Mn1-O-Mn2 betragen  $86,6^\circ$  (O1) bzw.  $115,95^\circ$  (O2). Der kleinere Bindungswinkel liegt hierbei beim Methanol (O1). Der Mn-O1 Bindungsabstand ist auf Seiten des Methanols ebenfalls größer (siehe Tabelle 3.5 und 3.6). Die Jahn-Teller-Achse (pink) der Mangan(III)ionen befindet sich zwischen diesem Methanol Sauerstoff und einem Chloridion. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre wird von zwei Alkoholatsauerstoff- und dem Iminstickstoffatom der Schiffbase Liganden gebildet. Die Bindungsabstände der Mangan(III)ionen liegen im typischen Bereich zwischen  $1,9 \text{ \AA}$  (äquatorial) bzw.  $2,5 \text{ \AA}$  (axial) auf der Jahn-Teller-Achse. Das Phenolsauerstoffatom (O6/O3) ist terminal an das Manganion gebunden, während das mittlere der aliphatischen Alkoholsauerstoffatome (O7/O4) eine  $\mu_2$ -Brücke zum Calciumion bildet. Das Calciumion liegt  $3,26 \text{ \AA}$  über dem Methanolatsauerstoffatom (O2). Die Ca-O2 Verbindungsachse besitzt einen nahezu Rechtenwinkel ( $87,2^\circ$ ) zur Mn-O2-Mn-Ebene. Das Calciumion ist insgesamt von sieben Sauerstoffatomen umgeben. Vier dieser Sauerstoffatome stammen von den beiden Liganden und liegen auf der einen Seite von O1. Die drei verbleibenden Sauerstoffatome gehören zu zwei Methanol- und einem Wassermolekül. Die Ca-O-Abstände liegen bei ca.  $2,4 \text{ \AA}$ . In der Struktur liegen außerdem vier verschiedene Wasserstoffbrückenwechselwirkungen vor:

1. Zwischen den Wasserstoffatomen der an das Calciumion gebundenen Methanol O9/O11 und den beiden an die Manganionen gebundenen Chloridionen Cl1/Cl2.
2. Die beiden Wasserstoffatomen der Alkoholfunktion der Schiffbase-Liganden O5/O8 bilden Wasserstoffbrücken zu einem dritten Chloridion Cl11.
3. Das dritte Chloridion Cl11 besitzt Wasserstoffbrücken zum Wasserstoffatomen des Methanols O1 auf der Jahn-Teller-Achse des nächsten Moleküls
4. Ein weiteres Methanol-Molekül ist über Wasserstoffbrücken an das Sauerstoffatom O(10) eines an das Calciumion koordinierenden Methanol und an das zum nächsten Molekül verbrückenden Chloridion gebunden.

Aus diesen Wasserstoffbrücken ergibt sich eine dimere Struktur (siehe Abbildung 3.2b).

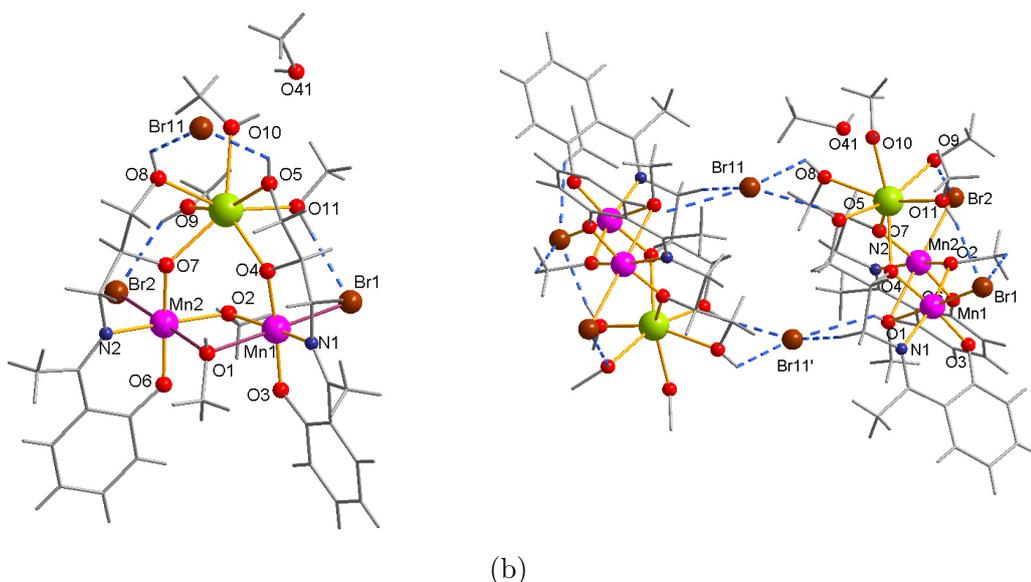
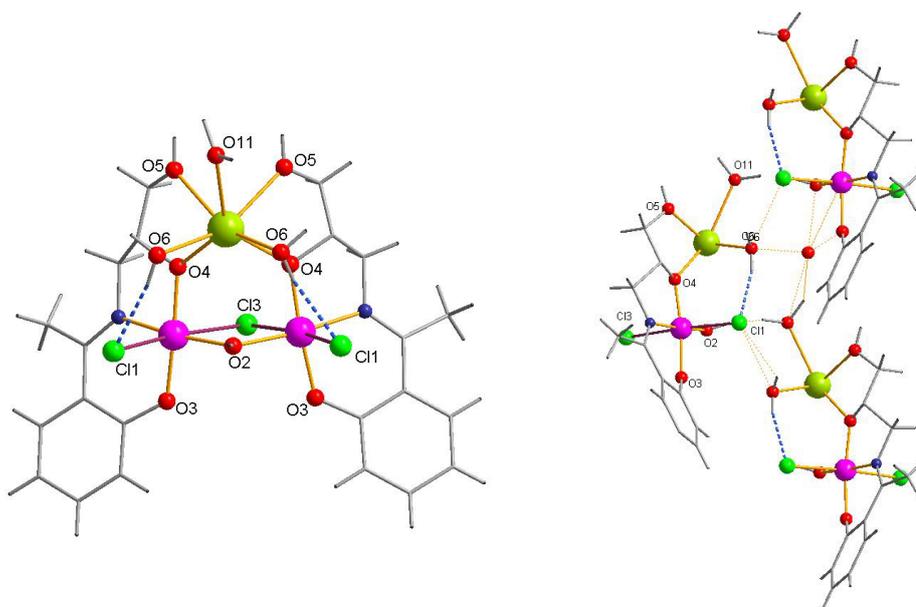


Abbildung 3.3.: Struktur von  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2**. (a) Einzelnes Molekül (b) Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildetes Dimer.

### 3.1.2. $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$ **2**

Die bereits aus Verbindung  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** bekannte Kernstruktur konnte unter Verwendung von Ligand  $\text{L}^4\text{H}_3$  ebenfalls erhalten werden. Sie kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es existieren jedoch Unterschiede in den Bindungswinkeln und in den Geometrien. So enthält  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** anstelle von Chlorid- Bromidionen. Die Struktur von  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Unterschiede der Bindungsabstände zwischen Metallionen und Ligand unterscheiden sich in den beiden Verbindungen nur um einige  $\text{c}\text{\AA}$ , siehe 3.5. Lediglich die Halogenid-Mangan-Abstände variieren deutlicher, was auf die unterschiedlichen Halogenidionen zurückzuführen ist. Als Folge dieser Unterschiede in den Bindungsabständen ändern sich die Mn-O-Mn Winkel ebenfalls zwischen  $0,5$  und  $1,5^\circ$ , siehe 3.6. Es existieren dieselben Wasserstoffbrücken wie in  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**, welche ebenfalls zur Bildung eines Dimeres führen. Auch für dieses Molekül wurden theoretische Rechnungen analog zu  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** durchgeführt. Der dabei erhaltene Wert für die Kopplungskonstante  $J$  liegt mit  $-0,8 \text{ cm}^{-1}$  noch niedriger als der für  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**. Diese Änderung ist aber vermutlich eher auf die Unterschiede in der Struktur der beiden Verbindungen zurückzuführen, als auf die Änderung des Liganden.



(a)

(b)

Abbildung 3.4.: Kristallstruktur von  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**. (a) einzelnes Molekül (b) durch Wasserstoffbrücken gebildete Kette

### 3.1.3. $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ **3**

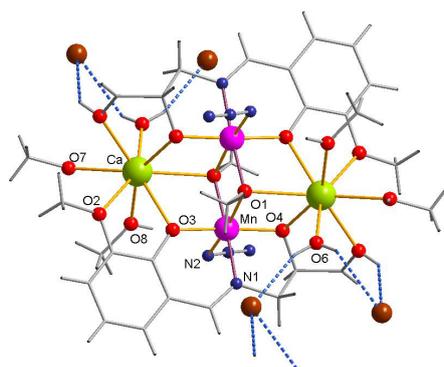
Es wurden Ligandlösung ( $\text{L}^6$ ),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2$  in Methanol im Verhältnis 1:2:4 zusammengegeben und 15 Minuten gerührt. Nach zwei Tagen wurden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{CaCl}_3\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$   $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** erhalten. Die Raumgruppe ist im Gegensatz zu den beiden vorherigen Verbindungen nicht triklin sondern orthorombisch ( $Pnma$ ). In der Struktur ist eine Spiegelebene vorhanden, die durch O2, Cl3, O11 und Ca1 geht, dadurch besteht die asymmetrische Einheit nur aus einem Mangan(III)- und einem Calcium(II)ion. Die trinukleare  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Kernstruktur ähnelt der aus  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** und  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** bereits bekannten Struktur siehe Abbildung 3.4. Der größte Unterschied zu  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** und  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** sind die beiden Mn-Mn verbrückenden Ionen. In  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** und  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** handelt es sich hierbei um zwei Methanol/Methanolat Sauerstoffatome (O1, O2), in  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** wird die Position des Methanol-Sauerstoffatoms (O1) auf der Jahn-Teller-Achse jedoch von einem Chlorid (Cl3) besetzt und auf der Position des Methanolats (O2) befindet sich nun ein Hydroxid. Dies führt zu einer signifikanten Änderung der Bindungswinkel von 86 auf 78,61° und von 115 zu 121,4°. Die Koordinationssphäre des Mn1 wird durch zwei Ligandsauerstoffatome (O3 und O4) und dem Imin-Stickstoff des Liganden

---

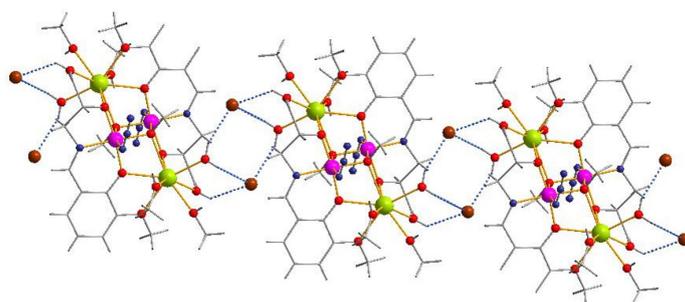
vervollständigt. Das Calcium(II)ion ist über O4 Sauerstoffatom des Liganden, welcher deprotoniert vorliegt, mit Mn1 verbrückt. Der O5 Sauerstoff des Liganden liegt protoniert vor und koordiniert ebenfalls an das Calcium(II)ion. Jedes Calcium(II)ion ist von zwei Liganden umgeben und ist heptakoordiniert. Die Koordinationssphäre wird von drei Wassermolekülen vervollständigt, welche Wasserstoffbrückenbindungen mit den unter ihnen liegenden Chloridionen ausbilden. Wie in den beiden anderen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Strukturen liegen die Schiffbaseliganden auf einer Seite des Calciumatoms und die Wasser Liganden auf der anderen.

### 3.1.4. $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$ **4**

Zur Synthese von  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$  **4** wurde  $\text{L}^7$  verwendet handelt es sich um eine gemischte Mangan-Calcium-Verbindung, welche in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  kristallisiert und einen  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$ -Kern besitzt. Die Struktur von  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$  **4** ist in Abbildung 3.5a dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich lediglich das halbe Molekül, welche unter anderem ein Mangan(III)ion, eine Calciumion und eine Ligandmolekül des Liganden  $\text{L}^7\text{H}_3$  beinhaltet. Die andere Hälfte des Moleküls wird durch Inversion erzeugt. Die beiden Mangan(III)ionen sind wie in den zuvor beschriebenen Dimeren über zwei Methanolate  $\mu_2$ -verbrückt. Jedes der beiden wird von zwei Alkoholat und der Iminfunktion eines Liganden und einem Azid koordiniert. Die beiden Liganden zeigen dabei in zwei unterschiedliche Richtungen und koordinieren ebenfalls an die beiden Calciumionen, so dass die Koordinationssphäre des Calciumions von einem Alkohol und einem Alkoholat des einen Liganden und von einem Phenolat und der Methoxygruppe des anderen Liganden gebildet wird. Neben diesen Ligandensauerstoffen existieren noch eine Methanolat und ein Wassermolekül. Die Calciumionen liegen jeweils über einem der Mangan-Mangan verbrückenden Methanolatsauerstoffe, welches die Koordinationssphäre vervollständigt. Die beiden Jahn-Teller-Achsen (lila) der Mangan(III)ionen liegen parallel zueinander entlang der Azid-Methanolat-Achse. Im Kristallgitter existieren pro Molekül zwei Bromidionen, welche zwei Wasserstoffbrücken zum einen zu einem Wasserstoffatom des am Calcium koordinierten Wassers und zum anderen zum Alkoholwasserstoffatom, des nächsten Moleküls, ausgebildet werden, siehe Abbildung 3.5b. So entsteht in der Packung eine über Wasserstoffbrücken verknüpfte Kette aus  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$ -Einheiten. Die Wasserstoffbrückenwechselwirkungen haben eine Länge von 2,4470(458) und



(a)



(b)

Abbildung 3.5.: Struktur von  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_3\text{Cl}_3$  **4** (a) einzelnes Molekül (b) durch Wasserstoffbrückenwechselwirkungen gebildete Kette.

2,5681(605) Å. Die restlichen Bindungen liegen im normalen Bereich für Mangan(III)- und Calciumionen, siehe Tabelle 3.1.

### 3.1.5. $\text{Mn}_3\text{SrL}_3\text{Cl}_2$ **5**

Nach der Umsetzung einer methanolischen Lösung von mit  $\text{Sr}(\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$  konnten nach vier Tagen Kristalle der Zusammensetzung  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Mn}_3\text{N}_{15}\text{O}_{11}\text{Sr}(\text{CH}_4\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})$   $\text{Mn}_3\text{SrL}_3\text{Cl}_2$  **5** isoliert werden.  $\text{Mn}_3\text{SrL}_3\text{Cl}_2$  **5** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Der Kern besteht aus drei Mangan(III)- und einem Strontiumion (siehe Abbildung 3.6), wobei eine ähnliche  $\text{Mn}_2\text{Sr}$ -Einheit wie in den zuvor beschriebenen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Kernen erhalten wird. Diese Einheit unterscheidet sich lediglich durch die Verbrückung der beiden Manganionen Mn1 und Mn2. In  $\text{Mn}_3\text{SrL}_3\text{Cl}_2$  **5** werden diese durch ein Azidstickstoffatom N1 und durch ein Alkoholatsauerstoffatom O3 eines dritten Liganden verbrückt. Die beiden anderen Liganden umgeben mit je einem Phenolatsauerstoff-, Iminstickstoff- und dem ali-

Tabelle 3.1.: Ausgewählte Bindungsabstände von  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$  **4** in Å.

	Abstand		Abstand
Mn1 O1	1,929(5)	Ca03 O8	2,427(7)
Mn1 O1'	2,283(6)	Ca03 O6	2,393(7)
Mn1 O4	1,883(5)	Ca03 O7	2,483(7)
Mn1 N2	2,295(7)	Ca03 O5	2,442(6)
Mn1 N1	1,979(7)	Ca03 O2	2,509(6)
Mn1 O3	1,911(6)	Ca03 O3	2,448(6)
Mn1 Mn1'	3,230(2)	Ca03 O4	2,485(6)
Mn1 Ca1	3,517(2)	Ca03 O1	2,562(5)
Mn1 Ca1'	3,600(2)		

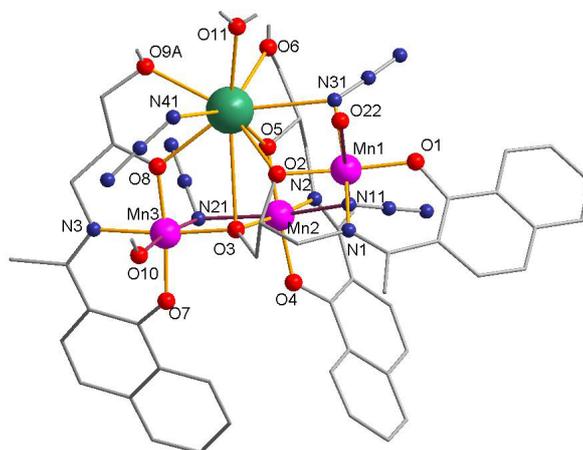


Abbildung 3.6.: Struktur eines einzelnen Moleküls von  $\text{Mn}_3\text{SrL}_3^5\text{Cl}_2$  **5**.

Tabelle 3.2.: Ausgewählte Bindungsabstände in Å und -winkel in ° von **5**

	Abstand		Abstand		Winkel
Sr1 O5	2,485(3)	Mn2 O4	1,853(3)	Mn1 O2 Sr1	111,61(14)
Sr1 O2	2,540(3)	Mn2 O5	1,867(3)	Mn1 N11 Mn2	123,1(2)
Sr1 O8	2,553(3)	Mn2 O3	1,959(3)	Mn1 N31 Sr1	96,74(16)
Sr1 O11	2,571(5)	Mn2 N2	1,983(4)	Mn2 O3 Mn3	109,91(15)
Sr1 O9A	2,611(9)	Mn2 N11	2,319(4)	Mn2 Mn3 Sr1	63,45(2)
Sr1 O6	2,636(4)	Mn2 N21	2,387(4)	Mn2 O3 Sr1	89,42(10)
Sr1 N41	2,757(5)	Mn3 O7	1,859(3)	Mn2 O5 Sr1	120,58(14)
Sr1 N31	2,855(4)	Mn3 O8	1,868(3)	Mn3 N21 Mn2	88,25(15)
Sr1 O3	3,267(3)	Mn3 O3	1,966(3)	Mn3 O3 Sr1	93,34(11)
Mn1 O2	1,860(3)	Mn3 N3	1,996(4)	Mn3 O8 Sr1	123,58(15)
Mn1 O1	1,875(3)	Mn3 N21	2,225(4)		
Mn1 N31	1,979(4)	Mn3 O10	2,290(4)		
Mn1 N1	1,990(4)				
Mn1 N11	2,150(5)				
Mn1 O22	2,7713(91)				

phatischen Alkoholatsauerstoffatom, welches die Manganionen jeweils mit dem Strontiumion verbrückt, je ein Manganion Mn1/Mn2. Die Koordinationssphäre von Mn3 wird durch ein Methanol vervollständigt. Die Jahn-Teller-Achse der Manganionen befindet sich entlang der Methanol-Azid-Achse. Bei Mn2 wird die Koordinationssphäre durch ein weiteres Azid (N11) vervollständigt. Die Jahn-Teller-Achse (lila) liegt auch hier entlang der Azid-Azid-Achse. Gleichzeitig verbrückt N11 zum dritten Manganion Mn3, welches ebenfalls von einem Phenolat (O1), Imin (N1), aliphatischen Alkoholat (O4), zwei Aziden (N11, N31) und einem Sauerstoff O22 umgeben ist. Die Jahn-Teller-Achse liegt entlang der N11-O22-Achsen. Das zweite Azid N31 und O2 verbrücken außerdem zum Strontiumion. Diese ist also über O8, O5, O2 und N21 an die Manganionen gebunden. Es ist insgesamt achtfach koordiniert. Neben den bereits erwähnten koordinieren außerdem die beiden terminalen Alkoholfunktionen der zweier Liganden (O6 und O9), ein Wasser (O11) und ein weiteres Azid (N41). Die Abstände liegen zwischen 2,5 und 2,8 Å. Für die genauen Bindungsabstände und -winkel siehe Tabelle 3.2. Des Weiteren existiert ein relativ kurzer Abstand von 3,2 Å, zu O3, dem terminalen Alkohol des ersten Liganden. In dieser Struktur ist es ebenfalls gelungen Wasser als Ligand an das Alkalimetall zu koordinieren. In der Kristallpackung existieren Wasserstoffbrücken-

---

wechselwirkungen von O11 (2,3 Å) zu einem Gitter-Sauerstoffatom.

## 3.2. Magnetische Messungen

### 3.2.1. Magnetische Daten von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2\text{Cl}_2$ **1**

An  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2\text{Cl}_2]$  **1** wurden magnetische Messungen mittels eines SQUID vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Das  $\chi T$  gegen T Diagramm (siehe Abbildung 3.7b) zeigt mit abnehmender Temperatur zunächst einen zur x-Achse parallelen Verlauf, gefolgt von einem sehr starken Abfall unterhalb von 25 K. Der Raumtemperaturwert liegt bei ca.  $6,06 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Dieser Wert entspricht dem erwarteten Wert von  $6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  zweier nicht gekoppelter oktaedrischen High-Spin Mangan(III)ionen mit einem g-Wert von 2. Der sehr steile Anstieg, und das Erreichen der Sättigung bei bereits 25 K sprechen für eine sehr schwache Kopplung der beiden Mangan(III)ionen. Um die Kopplungskonstante J zu bestimmen wurde zunächst der Heisenberg Hamiltonian (siehe Gleichung 3.1) aufgestellt und daraus mittels des Programms PHI<sup>[65]</sup> eine Suszeptibilitätskurve an die gemessenen Datenpunkte angepasst.

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + D(\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2) + g\mu_B H \quad (3.1)$$

Der so erhaltenen Wert für die Austauschkopplungskonstante J (im Folgenden J-Wert) ist mit  $-0,1 \text{ cm}^{-1}$  sehr nieder und entspricht einer schwach antiferromagnetischen Kopplung. Der bei dieser Anpassung erhaltenen g-Wert liegt mit 2,04 sehr nahe an dem Wert für freie Mangan(III)ion von 2,02. Außerdem wurde der Nullfeldaufspaltungsparameter D mit einem Wert von  $-4 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, dieser liegt somit auch in einer normalen Größenordnung für Mangan(III)ionen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Verbindung eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung gepaart mit einer negativen Nullfeldaufspaltung auftritt. Die Magnetisierungskurve (siehe Abbildung 3.7b) steigt relativ schwach an und erreicht bei den gemessenen Feldern keine Sättigung. Dies kann durch die aus der Jahn-Teller-Verzerrung resultierende magnetische Anisotropie im Molekül erklärt werden. Das in diesem Fall maximal angelegte Feld von 7 T genügt nicht um die Spins komplett aus ihrer

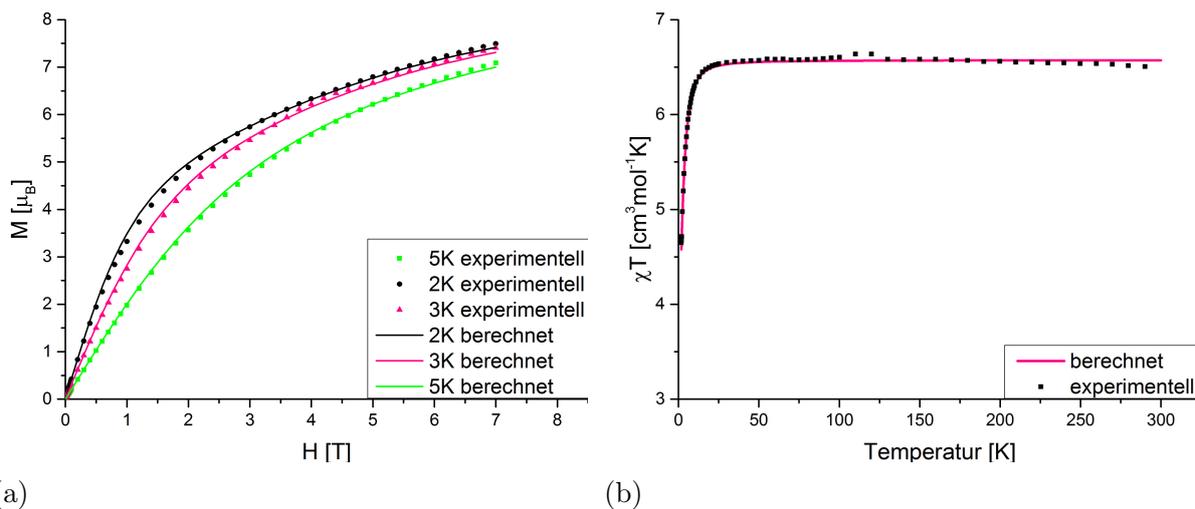


Abbildung 3.7.: Magnetische Eigenschaften von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**, jeweils experimentelle Ergebnisse und mittels PHI angepasste Funktion: (a) Magnetisierung gegen die Feldstärke bei 2, 3 und 5 K. (b)  $\chi T$ -Produkt gegen  $T$ , bei einem Feld von 0,1 T.

bevorzugten Richtung heraus zu drehen und in Feldrichtung auszurichten.

In der Literatur sind vierzehn MeO- oder MeOH-verbrückte Mangan(III)dimere bekannt. Die Kopplung zwischen den Mangan(III)ionen variiert bei diesen Verbindungen zwischen stark antiferromagnetische ( $J = -20,4 \text{ cm}^{-1}$ ) und schwach ferromagnetisch ( $-1,79 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[66–76]</sup> Berg et al. fanden 2012 heraus, dass sich die Art der Kopplung nicht mit den Mn-O-Mn-Bindungswinkeln korrelieren lässt, sondern vielmehr stark von der Lage der beiden Jahn-Teller-Achsen zueinander und zur Mn-O-Mn-Ebene abhängt.<sup>[68]</sup> Hierfür sind in der Literatur drei Typen bekannt (siehe Abbildung 3.8).<sup>[77]</sup> Bei Typ I liegen die beiden Jahn-Teller-Achsen parallel zueinander und orthogonal zur Mn-O-Mn-Ebene. Verbindungen des Typ I besitzen meist eine antiferromagnetische Kopplung. Bei Typ II, dem häufigsten Typ, liegen die beiden Jahn-Teller-Achsen parallel zueinander und in der verbrückenden Mn-O-Mn-Ebene. Dies führt zu einer Verlängerung der Mn-O-Bindungen, was wiederum zu einer schlechteren Überlappung der Orbitale und somit zu einer schwachen Kopplung führt. Die Kopplung kann jedoch sowohl ferro- als auch antiferromagnetisch sein. Der dritte Typ besitzt zwei orthogonale Jahn-Teller-Achsen, wobei eine der beiden in der Mn-O-Mn-Ebene liegt. Es liegt eine stark antiferromagnetische Kopplung vor.  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** kann keinem dieser drei Typen zugeordnet werden, da hier die beiden Jahn-Teller-Achsen orthogonal (und nicht parallel

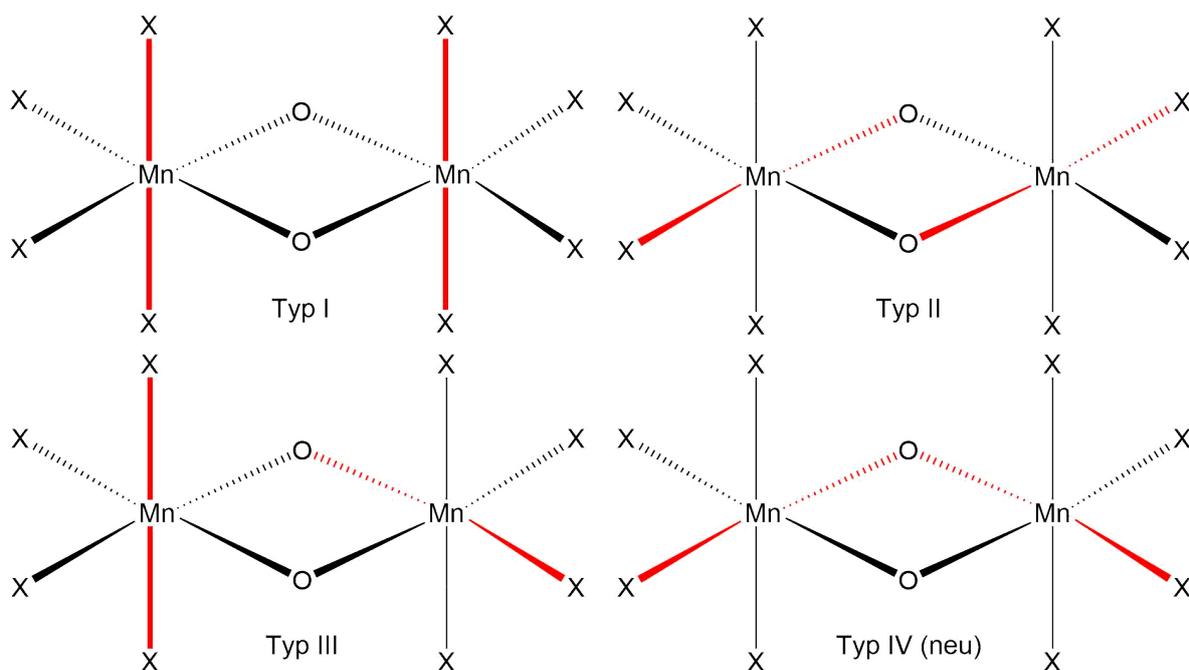


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung der drei in der Literatur bekannten Typen (I-III) für Mangan(III)dimere unter Berücksichtigung der Lage der Jahn-Teller-Achsen (rot) zur Mn-O-Mn-Ebene und des in dieser Arbeit neu gefundenen Typ IV. X steht für einen beliebigen Liganden.

wie in Typ II) zueinander in der Mn-O-Mn-Ebene liegen und O1 an beiden Jahn-Teller-Achsen beteiligt ist. Im Gegensatz zu den Literaturverbindungen unterscheiden sich die beiden Mn-O-Mn-Winkel in  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** signifikant voneinander. Der Winkel zwischen den beiden Jahn-Teller-Achsen ist mit  $86,58^\circ$  sehr gering, während der andere Winkel mit  $115,95^\circ$  im Vergleich zu den literaturbekannten<sup>[66–76]</sup> Winkeln, von typischerweise  $100\text{--}105^\circ$  eher groß ist. Diese Unterschiede sind auf die gemischte Methanol/Methanolat-Verbrückung in  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** zurückzuführen, welche in der Literatur bisher ebenfalls noch nicht bekannt ist.  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** bildet also einen neuen Typ von Mangan(III)dimeren.

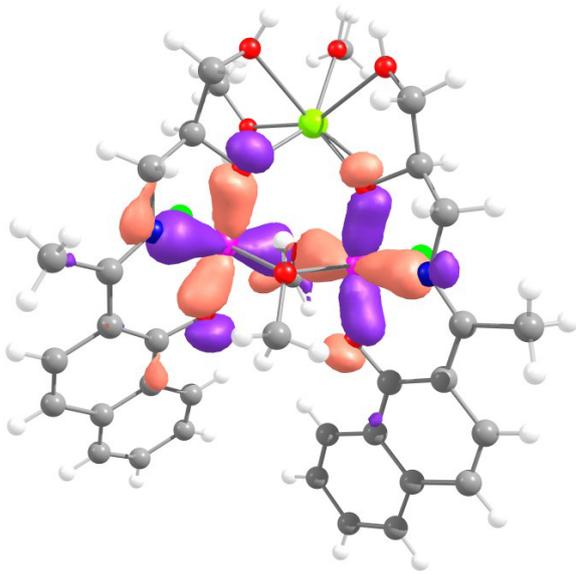
### 3.2.2. Berechnung von J mittels Orca

Neben den Anpassungen mittels PHI wurde die Kopplungskonstante zwischen den beiden Manganionen J auch mittels DFT Rechnungen bestimmt. Hierfür wurde das Programm Orca<sup>[78]</sup> und ein Brokensymmetrie Ansatz verwendet. Mit Orca können sowohl Moleküle mit geschlossener als auch mit offener Schale berechnet werden. In diesem Fall wurde ein Ansatz für Moleküle mit offener Schale gewählt. Für Rechnungen dieser Art an Mangandimeren wur-

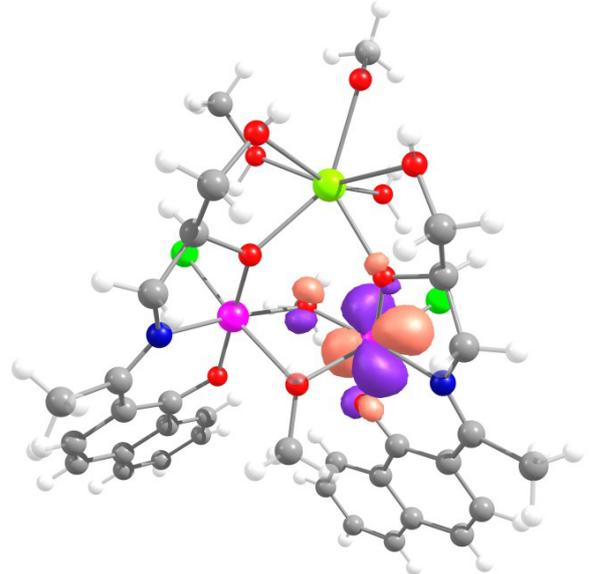
Tabelle 3.3.: Art der Kopplung in den verschiedenen Mangandimeren

	Art der Kopplung
Typ I	antiferromagnetisch
Typ II	schwach ferro- oder schwach antiferromagnetisch
Typ III	stark antiferromagnetisch
TypI IV (Mn2Ca)	schwach antiferromagnetisch

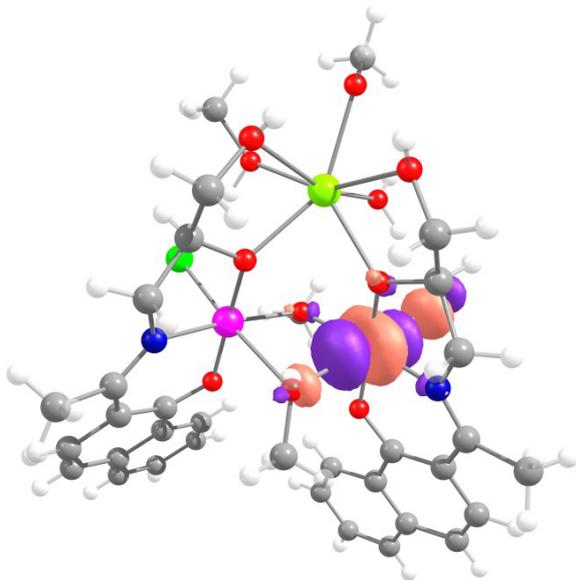
de von Orio et al.<sup>[79]</sup> die Ergebnisse mit der geringsten Abweichung von den experimentellen Werten für ein meta-GGA hybrid Funktional gefunden. Die Abweichung der theoretischen und experimentellen Werte wird für diesen Ansatz in dieser Studie mit 10-15% angegeben. Die Details der Rechnungen sind im Anhang zu finden. Der mittels dieser Methode erhaltene Wert für  $J$  liegt bei  $1,0 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei handelt es sich zwar um eine größere Abweichung als 10-15%. Das Ergebnis unterscheidet sich jedoch nur  $1,1 \text{ cm}^{-1}$  vom experimentell bestimmten Wert. Dies ist für eine DFT Rechnung bereits ein sehr gutes Ergebnis. Die Rechnung zeigt, dass der größte Teil der Spindichte bei den Manganionen liegt (Spindichte: 3,8), und nur ein sehr geringer Anteil auf das verbrückende Sauerstoffatom entfällt. Dies lässt darauf schließen, dass die magnetischen Orbitale an den Mangan(III)ionen lokalisiert sind. Die Spindichten der beiden Sauerstoffatome unterscheiden sich deutlich. Während der auf die Jahn-Teller-Achse gelegene Sauerstoffatom eine Spindichte von  $-0,011594$  besitzt, beträgt die Spindichte  $0,006437$ . Aus den aus der Rechnung erhaltenen Ergebnissen konnten die Singly-Occupied-Molecule-Orbitale (SOMOS) bestimmt werden. In Abbildung 3.9 sind die vier SOMO-Orbitale eines Manganions dargestellt. Die magnetischen Wechselwirkungen finden sowohl über  $\sigma$ - als auch über  $\pi$ -Wechselwirkungen statt. Allgemein kann man sagen, dass bei  $\sigma$ -Wechselwirkungen eine Spindelokalisierung auftritt, während bei  $\pi$ -Wechselwirkungen es zu einer Spinpolarisation kommt. Außerdem ist zu erkennen, dass die Spinwechselwirkungen zum größten Teil über die den nicht auf der Jahn-Teller-Achse gelegenen Sauerstoff stattfinden. Hier bilden lediglich das SOMO an dem das  $d_{z^2}$ -Orbital beteiligt ist eine Ausnahme, was durch die Lage auf der Jahn-Teller-Achse bedingt ist.



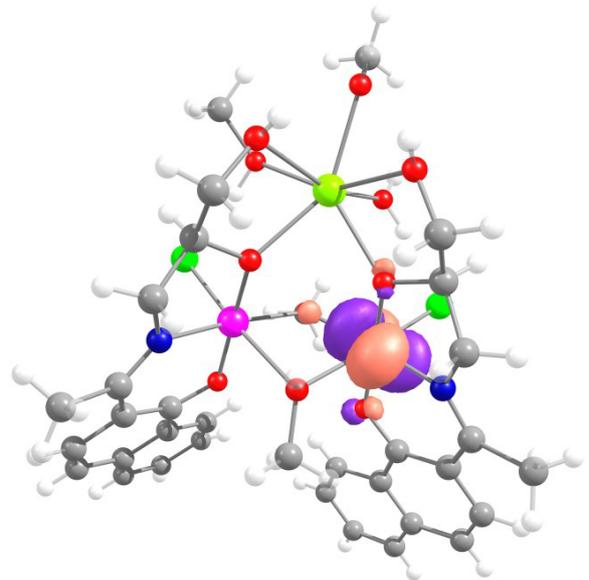
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 3.9.: SOMO-Orbitale eines Mangans in Reihenfolge zunehmender Energie.

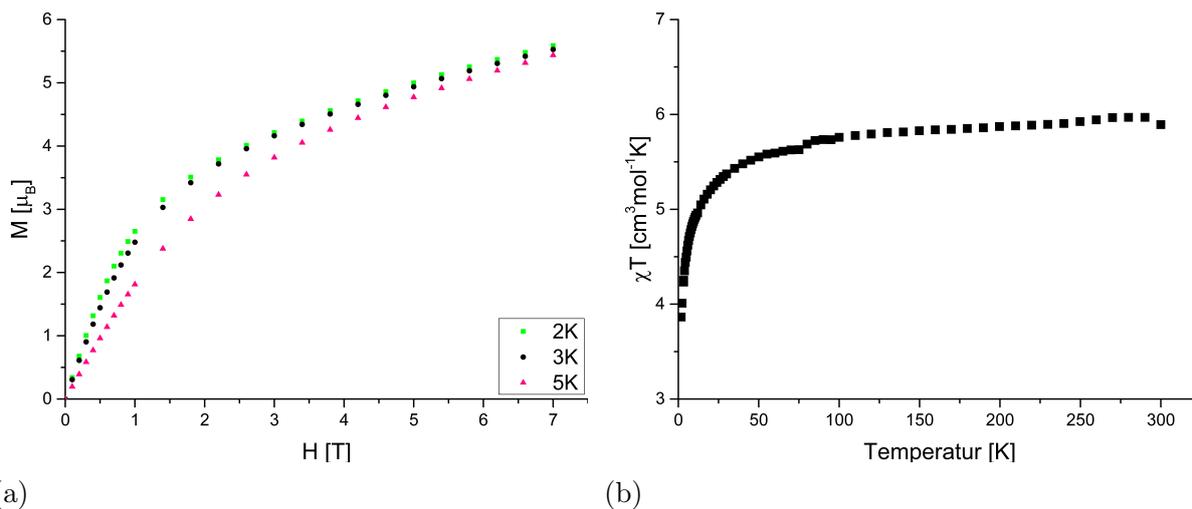


Abbildung 3.10.: Magnetische Eigenschaften von  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**, jeweils experimentelle Ergebnisse und mittels PHI angepasste Funktion: (a) Magnetisierung gegen die Feldstärke. (b)  $\chi T$  gegen T

### 3.2.3. Magnetische Daten von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ **3**

Auch von  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** sowohl die Magnetisierungskurven zwischen 0 und 7 T bei 2, 3 und 5 K als auch die Suszeptibilität aufgenommen. Die Ergebnisse der beiden Messungen sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Zunächst soll auf die Suszeptibilität eingegangen werden. Die Messung wurde zwischen 1,8 K und Raumtemperatur vorgenommen. Der  $\chi T$ -Wert von  $5,9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  liegt sehr nahe an dem für zwei Mangan(III)ionen erwarteten Wert von  $6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  für zwei nicht gekoppelte oktaedrische High-Spin Mangan(III)ionen.  $\chi T$  nimmt bis zu einem Wert von  $5,6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  bei 80 K nur schwach ab. Ab 45 K und einem Wert von  $5,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  nimmt der Wert jedoch stark bis zum Wert von  $3,8 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  bei 2 K ab. Diese späte steile Abnahme des  $\chi T$ -Produkts weist auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung, analog zu  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** hin. Die Magnetisierungskurven der beiden Verbindungen unterscheiden sich jedoch. Während  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** eine maximale Magnetisierung von ca.  $7,5 \mu_B$  aufweist, was einer gesättigten Magnetisierung für zwei Mangan(III)ionen schon sehr nahekommt, liegt der maximal erreichte Wert von  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** nur bei  $5,5 \mu_B$ . Für Mangan(III)ionen ist bekannt, dass bei einem Feld von 7 T keine Sättigung der Magnetisierung erreichen. Ein Wert von  $5,5 \mu_B$  ist jedoch trotzdem sehr gering. Außerdem ist zu bemerken, dass die Magnetisierungskurven für 2 und 3 K fast direkt

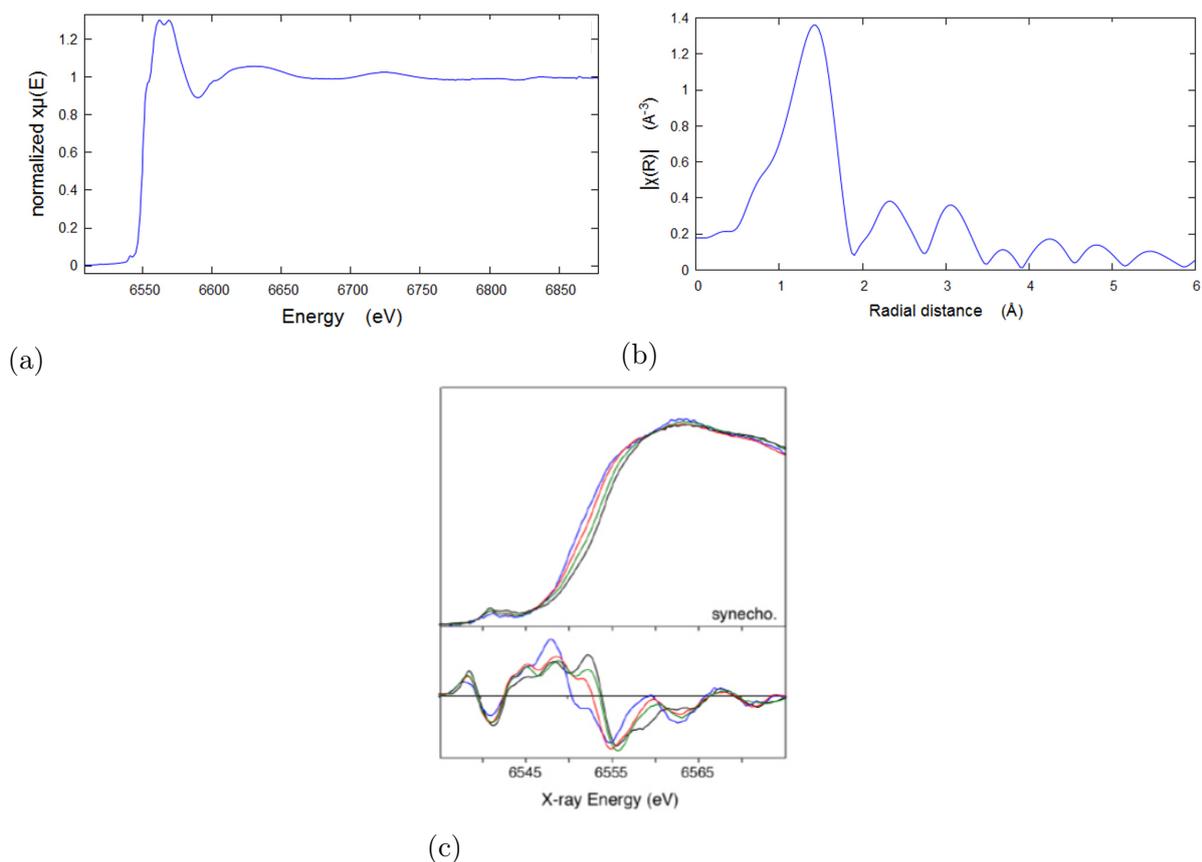


Abbildung 3.11.: (a) Normalisiertes XAS-Spektrum von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**, im E-Raum. (b) Fouriertransformiertes des XAS-Spektrums im R-Raum. (c) Mn-XAS-Spektrum des PS II von Cyanobakterien in allen S-Zuständen und die zweite Ableitung.<sup>[9]</sup>

aufeinanderliegen.

### 3.3. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) von $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$ **1**

An  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** wurden an der Synchrotronquelle ANKA Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) an der Mangan-Kante (Edge) vorgenommen. Ein XAS-Spektrum besteht aus drei Bereichen, die unterschiedliche Informationen über das gemessene System liefern, die sogenannte Pre-Edge, Edge und die Post-Edge. Der Post-Edge-Bereich liefert Informationen bezüglich des Abstandes der Nachbarn der untersuchten Metallsorte, während die Pre-Edge und Edge Informationen bezüglich des elektronischen Zustandes des untersuchten Metallions

Tabelle 3.4.: Vergleich der aus XAS und XRD erhaltenen Bindungslängen von  $\text{Mn}_2\text{CaL}^5$  **1** und die des OECs in [Å].

	XAS <b>1</b>	XRD <b>1</b>	XAS OEC <sup>[9]</sup>	XRD OEC <sup>[8]</sup>
Mn-O/N	1,5	1,9	1,8	1,8/2,1/2,6
Mn-O/CL(JT)	2,3	2,5	1,9	2,2
Mn-Mn	3,0	3,3	2,9 3,3 2,7 2,8	2,8 3,3 5,0 2,9 5,4 3,0
Mn-Ca	3,7	3,75/3,77	3,4 3,4 3,4 3,4 3,8	3,5 3,3 3,4 3,8

bereitstellt. Die Intensität des Pre-Edge-Bereiches ist immer sehr viel schwächer als die des Edge-Bereiches. Während die schwächere Pre-Edge generell durch eine Mischung von 3d-4p Zuständen bei geeigneter Symmetrie oder durch einen elektrischen Quadrupol herrührt ist die wesentlich intensivere Edge-Absorption auf einen elektrischen Dipol zurückzuführen, der einen Übergang von  $s \rightarrow p$  erlaubt ( $\Delta l = \pm 1$ ). Die Lage der Edge ist von einer viel Zahl an Faktoren wie Oxidationszustand, Koordinationszahl, Kovalenz, Symmetrie und Ligandenumgebung abhängig. Aufgrund dieser großen Zahl an beeinflussenden Faktoren ist es schwierig XAS-Spektren zu interpretieren. Gerade im Falle großer Moleküle mit mehreren Metallzentren oder sogar von Proteinstrukturen wie zum Beispiel im Photosystem II ist die Auswertung solcher Spektren anspruchsvoll. Es gibt verschiedene Ansätze zur Interpretation. Der einfachste ist der qualitative Ansatz. Hierbei wird das Spektrum lediglich als „fingerprint“ der elektronischen Struktur verwendet und mit bekannten Modell-Komplexen verglichen. Man kann sich den Spektren auch auf theoretischem Weg, mittels eines Molekülorbital basierten Ansatzes auf Grundlage von TD-DFT oder des Übergangszustandes nähern. Hierdurch lassen sich quantitative Aussagen treffen und die Energie und Intensitätsverteilungen verstehen. Eine weitere Möglichkeit ist ein Multiple-Scattering-Based Ansatz. Dabei muss die Steigung der Kante simuliert werden. In dieser Arbeit wurden die erhaltenen Daten mittels dem Programmpaket Demeter<sup>[80]</sup>, welches auf FEFF und IFEFFIT basiert, analysiert. Dabei wurde zunächst der Pre- und Postedge Hintergrund vom Spektrum abgezogen. Das Ergebnis wurde anschließend normalisiert. In Abbildung 3.11 ist das erhaltene XAS-Spektrum und die dazugehörige Fouriertransformierte abgebildet. Anschließend wurde eine Anpassung der Daten anhand der Kristallstrukturdaten mittels Artemis<sup>[80]</sup> durchgeführt. In Abbildung 3.11a ist das XAS-Spektrum von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** mit seinem Pre-Edge bei 6541 eV, der

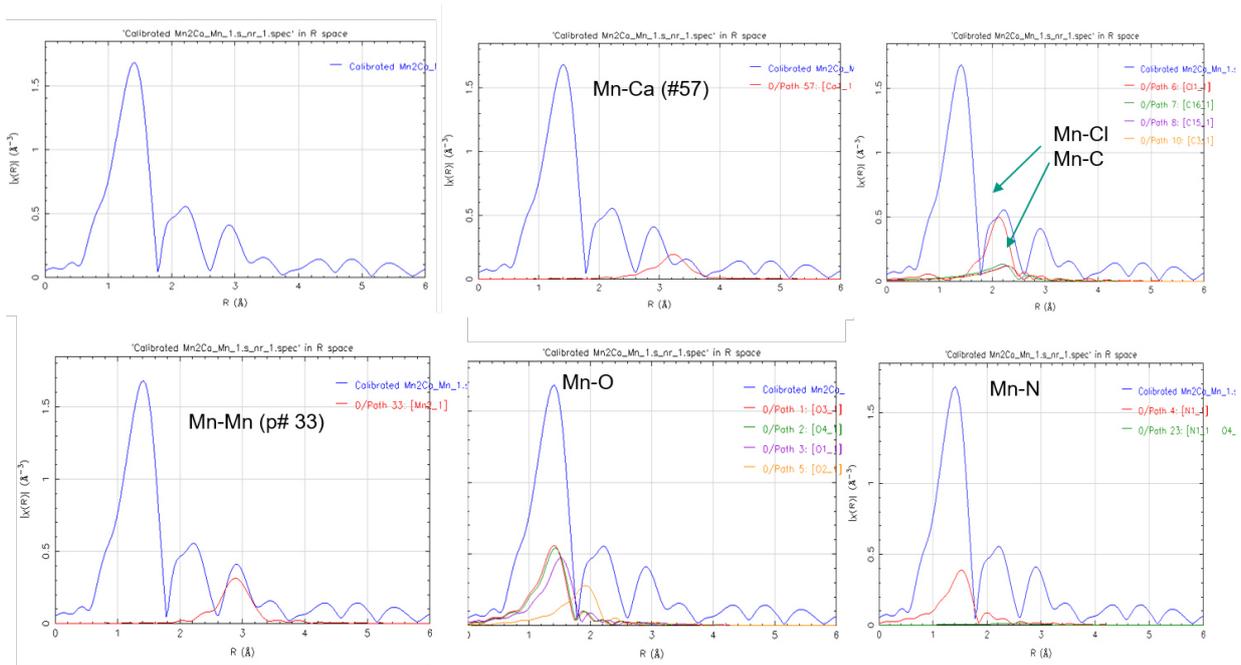


Abbildung 3.12.: Ergebnisse der Analyse der FT des XAS-Spektrums mittels Arthemis auf Grundlage der Kristallstrukturdaten.

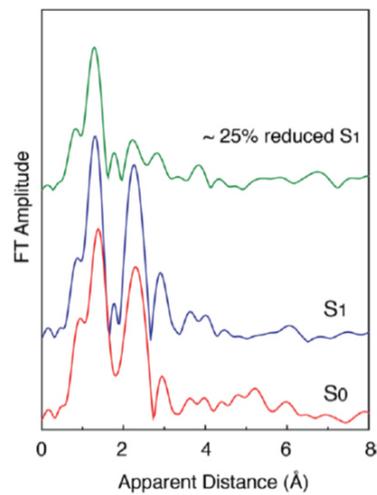


Abbildung 3.13.: FT des EXAFS-Spektrums des PS II mit dem OEC im  $S_0$ ,  $S_1$  und im 25% reduzierten Zustand.<sup>[9]</sup>

---

Kante mit einer Schulter bei ca. 6553 eV und einem anschließenden oszillierenden Verlauf des weiteren Spektrums zu sehen. Die Lage der Edges der Verbindung  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** passt zu  $\text{Mn}^{III}$ , die Schulter führt jedoch dazu, dass sich die Lage der Edge nicht exakt bestimmen lässt. Die Schulter an der Edge lässt sich mit einem LMCT-„shakedown“-Übergang erklären. Dies bedeutet, dass neben dem Hauptpeak, aufgrund eines  $1s \rightarrow 4p$  Überganges auch eine sogenannter „Shakedown-Signal“ auftritt. Dieser rührt von einem Übergang eines Liganden Elektrons ( $3p$ ) zum  $3d$ -Orbital des Metalls. In Abbildung 3.11c ist die Fouriertransformierte des Spektrums zu sehen. Diese zeigt den Abstand verschiedener Wechselwirkungen zum Mangan. Hierbei gehört der erste sehr breite Signal mit einem Maximum bei  $1,4 \text{ \AA}$  zu den direkten Nachbarn, also den Liganden O und N, während das nächste Signal vermutlich zu den auf der Jahn-Teller-Achse liegenden Chloridionen gehören ( $2,3 \text{ \AA}$ ) und ein sehr geringer Beitrag kann ebenfalls auf C-Atomen des Liganden zurückgeführt werden. Der dritte ( $3,0 \text{ \AA}$ ) und vierte ( $3,7 \text{ \AA}$ ) Signal sind den Mangan-Mangan und Mangan-Calcium-Wechselwirkungen zuzuordnen. Die mit Artemis erhaltenen Beiträge der einzelnen Atome zum Spektrum sind in Abbildung 3.12 zu sehen. Eine exakte Anpassung mittels Artemis ist jedoch mit einem solchen Komplex schwer zu erreichen. Dennoch sind hier generelle Tendenzen und Zuordnungen gut zu erkennen. In Tabelle 3.4 sind die aus dem XAS-Spektrum erhaltenen Bindungslängen im Vergleich mit den aus den XRD-Messungen erhaltenen Bindungslängen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Bindungslängen, die aus den XAS-Daten erhalten wurden, generell niedriger sind als die aus den Röntgenstrukturdaten. Dieses Verhalten kann ebenfalls beim PS II beobachtet. Als nächstes sollen die FT-Daten mit denen des PS II (siehe Abbildung 3.13) verglichen werden. Natürlich existieren große Unterschiede, die auf die großen Unterschiede in der Struktur zurückzuführen sind. So gibt es in  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** nur einen Mangan-Mangan-Abstand und im PS II zwei verschiedene. Der Abstand von  $2,8 \text{ \AA}$ , welcher in der Literatur einer  $\text{di-}\mu\text{-oxo}$  verbrückten  $\text{Mn}_2$ -Einheit zugeordnet wird tritt in beiden Spektren auf. Ein weiterer sehr großer Unterschied ist beim zweiten großen Peak des PS II zu erkennen, welcher mit zunehmender Reduktion des PSII jedoch ebenfalls verschwindet. Dieser tritt in  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** ebenfalls nicht auf. Das Spektrum ähnelt eher dem des zu 25% reduzierten PS II.

---

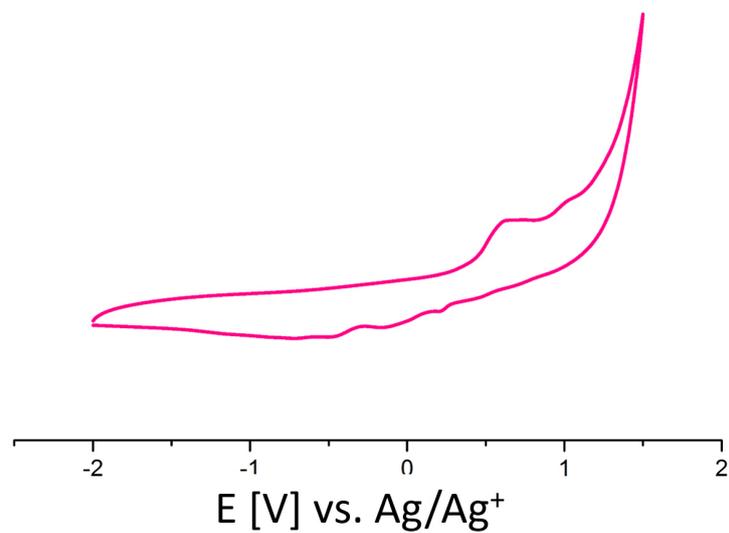
### 3.4. CV-Messungen von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ **1** und $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$

#### 3

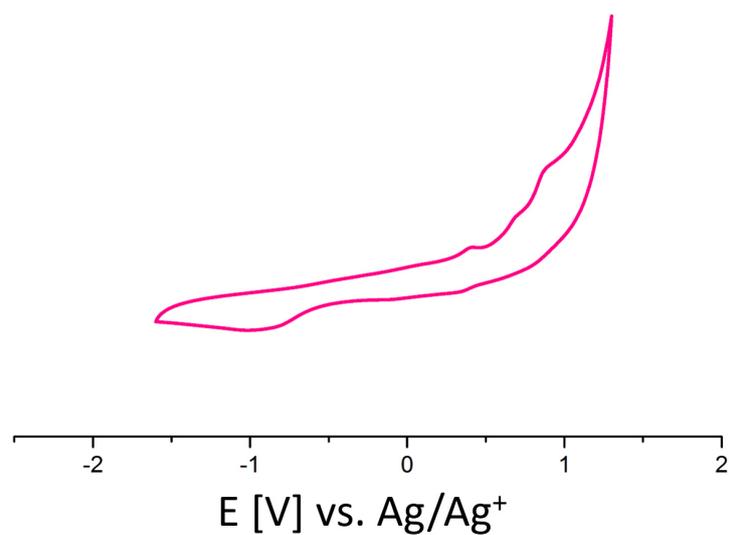
In Abbildung 3.14 sind die Cyclovoltogramme der Verbindungen  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** und  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** zu sehen. Diese wurden mit einer Scan-Geschwindigkeit von 250 mV/s bei einer Schrittbreite von 1 mV in DMF aufgenommen. Es ist zu erkennen dass es für beide Verbindungen jeweils zwei Oxidations-Peaks zu sehen sind. Einer bei 0,69 V ( $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**) bzw. 0,62 V ( $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**) und der zweite bei 0,87 V ( $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**) bzw. 1V ( $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**). In der Literatur existieren einige Beispiele für  $\text{Mn}^{III}$ -Dimere welches mittel Cyclovoltametrie in DMF untersucht wurden. Die hierbei beobachteten Oxidationspeaks liegen im Bereich von 550 mV.<sup>[71]</sup> Das höhere Oxidationspotential von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1** kann durch die Anwesenheit des Calcium(II)ions in der Struktur erklärt werden. Die Veränderung von Oxidationspotentialen durch die Anwesenheit von Alkali-, Erdalkali oder Lanthanidionen wurde bereits 2013 von Kanady et al. beschrieben.<sup>[56]</sup>

### 3.5. Bezug zum OEC

Bei den  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Clustern handelt es sich um die ersten trinuklearen, gemischten 4s 3d Cluster. Sie können als einer der kleinsten Calcium beinhaltenden Bausteine des OEC betrachtet werden (siehe Abbildung 3.15a). Das Kernmotiv von  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**,  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** und  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3** ist im Photosystem II ebenfalls zu finden. Es gibt das Motiv des  $\mu_2$ -verbrückten zweikernig Mangan Komplexes wieder, welcher über zwei  $\mu_2$ -Brücken zu beiden Seiten an das Calciumion gebunden ist. Dies entspricht einem OEC ohne Mn1 und Mn4. Die Bindungslängen zwischen den Metallen und den verbrückenden Sauerstoffatomen unterscheiden sich jedoch signifikant von denen im OEC. Die Bindungslängen im OEC sind generell größer als in  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**,  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2**,  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**. Wie im OEC gibt es ein Calciumion, wo durch die dargestellten Verbindungen sich optimal eignen um die Eigenschaften und das Verhalten solcher Systeme zu untersuchen und besser zu verstehen. Vor allem der Einfluss des Calciumions auf die Eigenschaften von Mangan-Verbindungen kann anhand dieser Komplexe sehr gut untersucht werden, da eine Vielzahl an oxo/methoxy  $\mu_2$  verbrückten



(a)



(b)

Abbildung 3.14.: CV von (a)  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**, bei einer Scan-Geschwindigkeit von 250 mV/s, einer Schrittbreite von 1mV in DMF. (b)  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**, bei einer Scan-Geschwindigkeit von 250 mV/s, einer Schrittbreite von 1 mV in DMF.

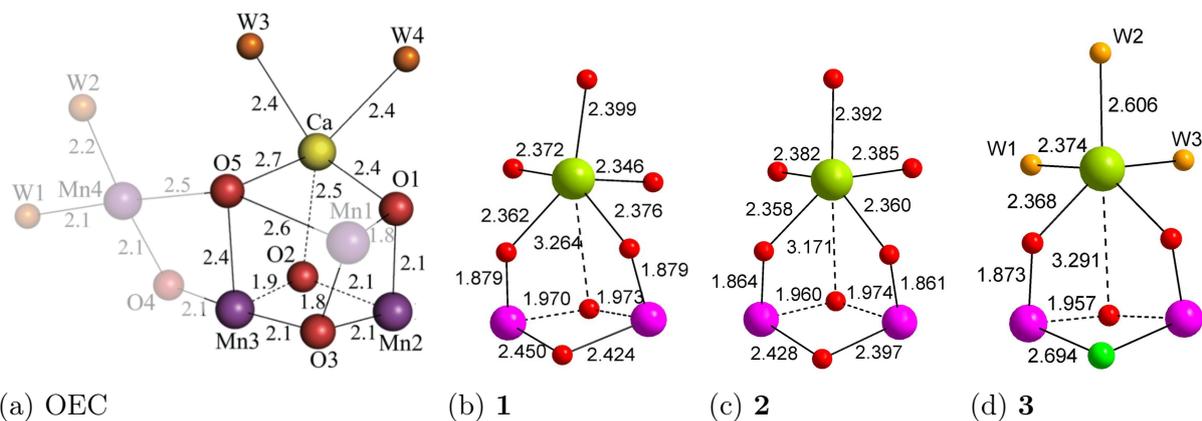


Abbildung 3.15.: Vergleich der Kernstrukturen und Bindungsabstände des OEC mit  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$  **1**  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$  **2** und  $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$  **3**  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$

Clustern aus der Literatur bekannt sind und zum Vergleich der Eigenschaften herangezogen werden können. Seit 2014<sup>[28]</sup> ist bekannt, dass im OEC vermutlich zwei Mangan(III)ionen über  $\mu_3$ -Sauerstoffatom über ihrer Jahn-Teller-Achsen zum Calciumion verbrückt sind. Dies ist ein Strukturmotiv, welches auch in den hier gezeigten Verbindungen auftritt.

Eigentlich sollte eine Strontium-Verbindung, analog zur oben beschriebenen  $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$ -Struktur **1** synthetisiert werden. Diese  $\text{Mn}_3\text{Sr}$ -Struktur war jedoch die einzige Verbindung die als gemischte Mangan-Strontium-Verbindung synthetisiert werden konnte. Aus den anderen Versuchen konnten nur reine Mangan-Verbindungen erhalten werden. Auch in der Literatur gibt es kaum Beispiele, in denen es gelang Calcium isostrukturell durch Strontiumion auszutauschen. Dies ist auf die unterschiedlichen Ionenradien der beiden Ionen und der damit einhergehenden Möglichkeit zurückzuführen am größeren Strontium sterisch anspruchsvollere Liganden zu koordinieren. Es kann also vermutet werden, dass es auch im Photosystem II nicht möglich ist ein isostrukturelles OEC mit Strontium zu bilden. Die Ähnlichkeit der beiden Strukturen im OEC reicht jedoch aus um die katalytische Aktivität, wenn auch im geringeren Maße, aufrecht zu erhalten.

Tabelle 3.5.: Bindungsabstände von **1**, **2\***, **3'** und des OEC<sup>[8]</sup> in Å.

		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	OEC
Mn1	Cl1/Br1*/Cl1'	2,5703(14)	2,642(2)	2,566(2)	
Mn1	N1	1,997(4)	1,999(7)	2,002(6)	
Mn1/Mn3"	O1/O1'/Cl3'/O3"	1,973(3)	2,397(8)	2,694(4)	2,1
Mn1/Mn3"	O2	2,424(4)	1,974(6)	1,957(4)	1,9
Mn1	O3	1,855(4)	1,847(6)	1,872(6)	
Mn1/Mn3"	O4/O5"	1,879(4)	1,861(6)	1,872(5)	2,4
Mn2	Cl2	2,5539(15)	2,6944(17)	2,566(2)	
Mn2	N2	1,987(4)	2,010(8)	2,002(6)	
Mn2	O1/O1*/Cl3'/O3"	1,970(3)	2,429(8)	2,694(4)	2,1
Mn2	O2	2,451(4)	1,959(6)	1,957(4)	
Mn2	O6	1,859(4)	1,846(6)	1,872(6)	
Mn2	O7/O4'/O1"	1,879(4)	1,864(6)	1,872(5)	2,1
Ca1	O4/O1"	2,376(4)	2,360(6)	2,369(6)	2,4
Ca1	O5	2,472(4)	2,457(6)	2,428(7)	
Ca1	O7/O7*/O4'	2,361(4)	2,358(6)	2,369(6)	
Ca1	O8/O5'	2,491(4)	2,485(6)	2,428(7)	2,7
Ca1	O9/O9*/O6'(w1)/w3"	2,373(4)	2,382(6)	2,373(7)	2,4
Ca1	O10/O10*/O6'(w2)/w4"	2,399(4)	2,393(6)	2,373(7)	2,4
Ca1	O11	2,345(4)	2,384(6)	2,605(9)	
Ca1	O2	3,264	3,171	3,291	2,5

Tabelle 3.6.: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **1**, **2\*** und **3'** in °

			<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Mn1	O4	Ca1	124,56(17)	123,8(3)	124,8(3)
Mn2	O7	Ca1	124,29(16)	124,6(3)	124,8(3)
Mn1	O1/Cl3'	Mn2	86,58(12)	85,9(3)	78,61(13)
Mn2	O2	Mn1	115,95(17)	113,5(3)	121,4(4)

---

## 3.6. $(\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2)_3$ -Kette **6**

Es ist bekannt, dass die Zugabe von Azid zum Photosystem II seine wasserspaltenden Eigenschaften zum Erliegen bringt. Um den Einfluss des Azides auf oxoverbrückte Mangan Verbindungen zu untersuchen wurde zur Synthese von **1** Azid in Form von  $\text{NaN}_3$  zugegeben und die Chloride und Bromide in der Synthese durch Nitrate und Perchlorate ersetzt. Nach drei Tagen konnten Kristalle der Summenformel  $\text{Mn}_6\text{Ca}_3\text{O}_{41}\text{C}_{99}\text{H}_{93}\text{N}_{27}\text{Cl}_1$  isoliert werden, welche die monokline Raumgruppe  $P_12_11/c$  besitzen. Die so erhaltene Verbindung besteht aus drei der bereits beschriebenen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheiten, welche über Azide verbunden sind. Im Vergleich zu **1** besetzten die Azide die Positionen der terminalen Chloride und des verbrückenden Methanol auf der Jahn-Teller-Achse. Wobei lediglich die terminalen Azide zu einer weiteren  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheit verbrücken. Ein Molekül besteht aus drei Einheiten, wobei die einzelnen Einheiten jeweils um ca.  $180^\circ$  gegeneinander verdreht sind und so einen Halbkreis bilden. Hierbei zeigen die Schiffbaseliganden, aufgrund ihres höheren Platzbedarfes immer nach außen. Die kleineren Methanol-Liganden zeigen nach innen. In der Packung liegen die einzelnen Halbkreise jeweils gegeneinander verschoben vor. Auch in dieser Verbindung, deuten die beiden Jahn-Teller-Achsen (pink) in einer  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheit auf einander. In Hinblick auf den OEC des Photosystem II lässt sich sagen, dass die Gegenwart von Aziden, zumindest in diesem Fall, die Bildung von oxo-verbrückten Manganclustern beeinflusst, da es sowohl Chloride, aber vor allem auch oxo-verbrückende Liganden ersetzen kann. Da das OEC im Photosystem kein klassischer Katalysator ist sondern nach einigen katalytischen Zyklen auseinanderbricht und sich anschließend wieder neu bildet, kann also die Zugabe von Azid die Bildung des OEC-Clusters behindern, da es ein präferierter Ligand für das Mangan oder sogar für das Calcium ist und so die Bildung der für die katalytische Wirkung verantwortlichen Struktur verhindern kann. Auch wenn die Azid-Verbrückung zu keiner großen Veränderung der Bindungsabstände führt (siehe Tabelle 3.7).

### 3.6.1. Magnetische Daten von **6**

In Abbildung 3.17 sind die Ergebnisse der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen von **6** zu sehen. Das Suzeptibilitäts-Temperaturprodukt steigt, ausgehend zwischen 300 und 100 K nur sehr schwach von  $19,3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  auf  $19,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  an. Unterhalb von

Tabelle 3.7.: Bindungabstände von **6** in Å

	Abstand		Abstand		Winkel
Mn1 O1	1,9457(0)	Mn5 O17	1,8666(0)	Ca3 O21	2,4761(0)
Mn1 N41	2,3627(0)	Mn5 O16	1,8672(0)	Ca3 O30	2,4256(0)
Mn1 O5	1,8615(0)	Mn5 O3	1,966()	Ca3 O20	2,3632(0)
Mn1 N1	1,9449(0)	Mn3 O2	1,959()	Ca3 O28	2,4236(0)
Mn1 O4	1,8486(0)	Mn3 Ca2	3,7712(1)	Ca3 O18	2,3888(1)
Mn1 N11	2,2831(0)	Mn3 O11	1,8847(0)	Ca3 O29	2,4687(0)
Mn2 O7	1,860()	Mn2 N11	2,2704(0)	Ca2 O27	2,3927(0)
Mn2 O8	1,8637(0)	Mn2 O7	1,860()	Ca2 O15	2,4639(0)
Mn2 O1	1,9697(0)	Mn2 N2	1,9742(0)	Ca2 O26	2,395()
Mn2 N2	1,9742(0)	Mn2 O1	1,9697(0)	Ca2 O11	2,330()
Mn2 N51	2,2608(0)	Mn2 CA1	3,7206(1)	Ca2 O14	2,3556(0)
Mn2 N11	2,2704(0)	Mn2 N51	2,2608(0)	Ca2 O12	2,389()
Mn3 N21	2,3073(0)	Mn2 O8	1,8637(0)	Ca2 O25	2,4155(0)
Mn3 O2	1,959()	Mn1 O1	1,9457(0)	Ca1 O5	2,3501(0)
Mn3 N43	2,296()	Mn1 N41	2,3627(0)	Ca1 O8	2,3623(0)
Mn3 N3	1,9933(0)	Mn1 N11	2,2831(0)	Ca1 O24	2,418()
Mn3 O10	1,8647(0)	Mn1 O5	1,8615(0)	Ca1 O22	2,4088(1)
Mn3 O11	1,8847(0)	Mn1 Mn2	3,1870(1)	Ca1 O6	2,4302(0)
Mn4 O2	1,9764(0)	Mn1 N1	1,9449(0)	Ca1 O9	2,4332(0)
Mn4 O14	1,8725(0)	Mn1 Mn3	6,1041(1)	Ca1 O23	2,4103(0)
Mn4 N21	2,3246(0)	Mn1 Ca1	3,7055(1)		
Mn4 O13	1,8571(0)	Mn1 O4	1,8486(0)		
Mn4 N4	1,9789(0)				
Mn4 N61	2,3191(0)				

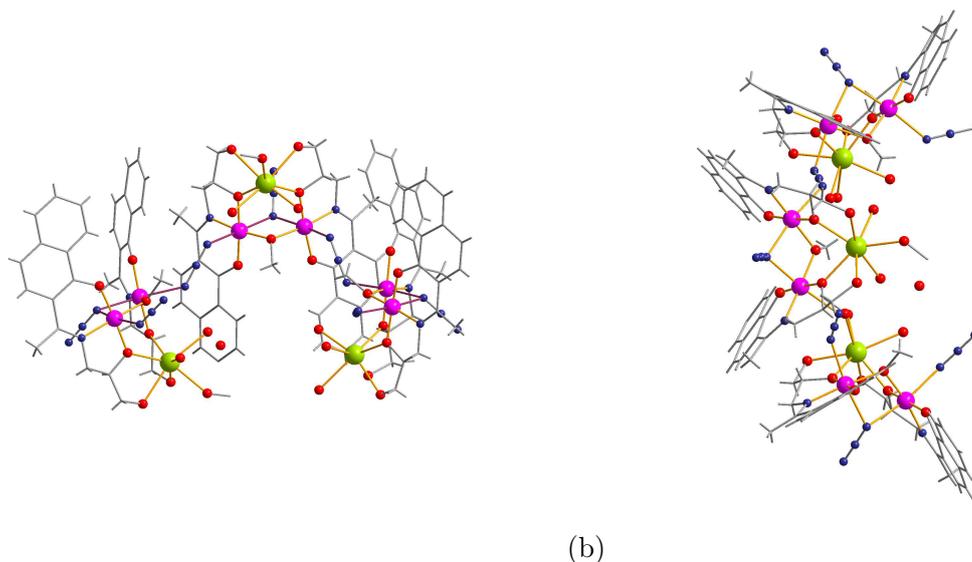


Abbildung 3.16.: Kristallstruktur von **6**. (a) einzelnes Molekül. (b) Blick entlang der a-Richtung

100 K beginnt ein sehr steiler Anstieg, der sein Maximum bei 22 K und  $7,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  erreicht. Anschließend erfolgt ein steiler Abfall auf  $19,85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  bei 2 K. Der steile Anstieg deutet auf eine starke Ferromagnetische Kopplung der Manganionen hin, während der Abfall bei tiefen Temperaturen auf eine antiferromagnetische Kopplung hindeutet. Nun soll die Magnetisierungskurve betrachtet werden, diese ist in Abbildung 3.17a gegen das Feld aufgetragen. Für sechs Mangan(III)ionen wird eine Sättigung bei  $24 \mu_B$  erwartet, der maximal gemessene Wert bei 7 T beträgt jedoch nur  $22,7 \mu_B$ . Dies kann wie bereits vorher erwähnt auf die Anisotropie zurückgeführt werden und ist in der Literatur bekanntes Verhalten von Mangan(III)ionen. Der Magnetisierung steigt bis zu einem Feld von 2 T zunächst steil, anschließend erfolgt nur noch eine schwache Zunahme der Magnetisierung. Die Bindungsabstände und -winkel in den einzelnen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Dimer-Untereinheiten ähneln sich unter einander stark. Außerdem ähneln sie auch den Bindungslängen und -Winkeln des zuvor beschriebenen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Verbindung **1** sehr stark. Daher liegt die Annahme nahe, dass die beiden Mangan(III)ionen in einer Dimer-Einheit untereinander ebenfalls schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind. Dies wird gestützt durch den Verlauf der beiden Suszeptibilitätskurven. In Abbildung 3.18 ist zusehen, dass der Abfall des  $\chi T$ -Produkts, aufgrund einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung, bei beiden Verbindungen bei einer Temperatur von ca 10 K stattfindet. Außerdem wurde in Abbildung 3.18 das  $\chi T$ -Produkt von **1**

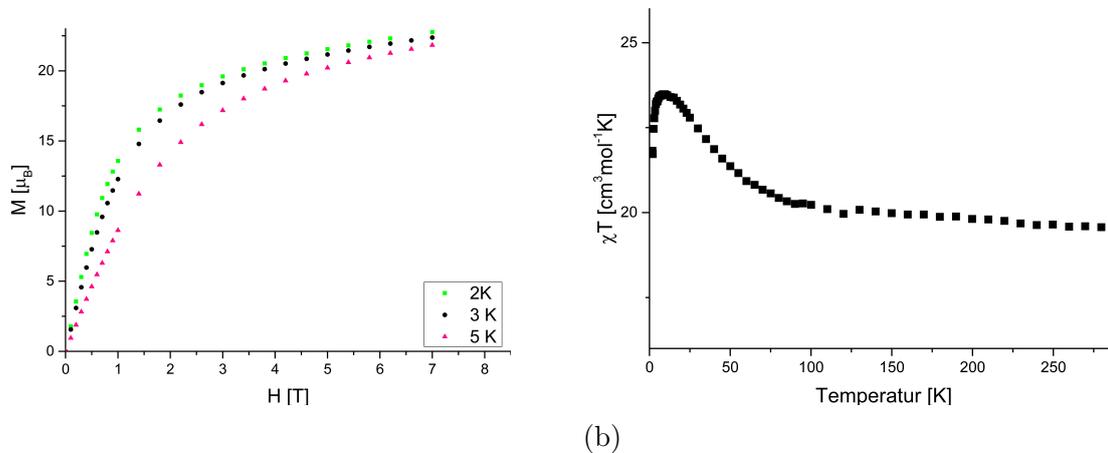


Abbildung 3.17.: Magnetische Eigenschaften von **6**, jeweils experimentelle Ergebnisse und mittels PHI angepasste Funktion: (a) Magnetisierung gegen die Feldstärke. (b)  $\chi T$  gegen T

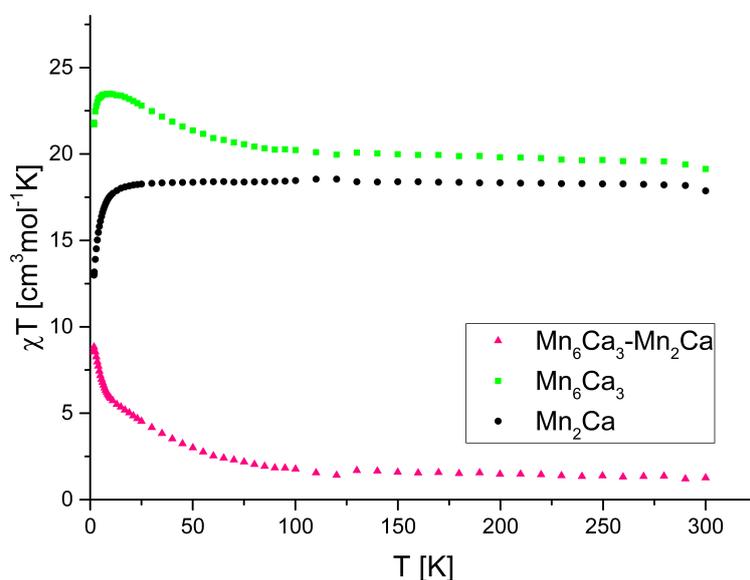


Abbildung 3.18.:  $\chi T$ -Kurven von **6** (grün), **1** (schwarz), und der Differenz der beiden (pink)

---

(schwarz) mit drei multipliziert (da **6** aus drei  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheiten besteht) und anschließend vom  $\chi\text{T}$ -Produkt von **6**(grün) abgezogen. Das pinke Kurve zeigt das Ergebnis dieser Rechnung. Es ist zu sehen, dass nach Abzug des antiferromagnetischen Anteils von **1** kein weiterer Abfall des  $\chi\text{T}$ -Produkt auftritt. Dies lässt darauf schließen, dass die antiferromagnetische Kopplung tatsächlich von den  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Dimeren stammt und die ferromagnetische Kopplung durch die End-to-End Azid-Brücke zustande kommt. Dies ist in Abbildung 3.19a schematisch dargestellt. In der Literatur sind End-to-End-verbrückende Azide jedoch dafür bekannt zu antiferromagnetischen Kopplungen zu führen<sup>[81-84]</sup>. Dies würde bedeuten, dass die Kopplung innerhalb einer  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheit stark ferromagnetisch ist. Dies ist in Abbildung 3.19b ebenfalls schematisch dargestellt. In der Literatur wurde ein Zusammenhang zwischen Stärke der antiferromagnetischen Kopplung für axiale End-to-End verbrückende Azide zwischen zwei Mangan(III)ionen und dem  $\text{Mn-N}_{ax} \cdots \text{N}_{ax}\text{-Mn}$  Torsionswinkel  $\alpha$  gefunden. Von Song et al. wurde für diesen Zusammenhang die empirische Formel  $J \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 17,0 - 0,22\alpha$  gefunden. Der Torsionswinkel im Fall von **6** beträgt  $150^\circ$  und führt nach dieser Formel zu einem  $J$ -Wert von  $-16 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist zu beachten, dass der Heisenberg-Spin-Hamiltonian für die Berechnung des Wertes mit  $H = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$  aufgestellt wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde der Heisenberg-Spin-Hamiltonian mit  $H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$  definiert, somit muss der aus der Formel erhaltene Wert halbiert werden um ihn mit den Werten der vorliegenden Arbeit zu vergleichen. Dies führt zu einem Wert für die Austauschkopplungskonstante von  $-8 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert entspricht einer antiferromagnetischen Kopplung. Im  $\chi\text{T}$ -Produkt von **6** ist jedoch nur eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung zusehen. Es ist also nicht eindeutig zu klären welcher der beiden Kopplungsmoden in **6** vorliegt. Mehr Klarheit kann eine Anpassung der magnetischen Daten bringen. Jedoch konnte mit der zur Verfügung stehenden Rechnerleistung konnte die Matrix mit einer Dimension von  $15625^2$  nicht diagonalisiert werden. In Zukunft könnte dies jedoch an einem Großrechner durchgeführt werden.

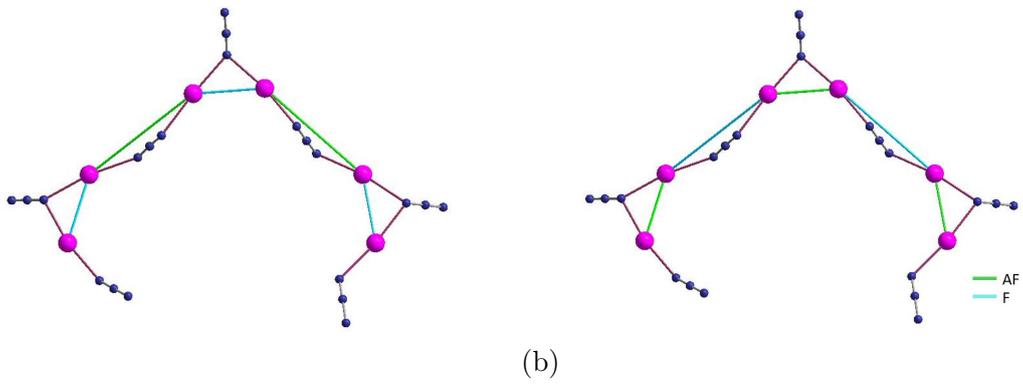


Abbildung 3.19.: Schematische Darstellung der beiden möglichen Kopplungsvarianten in **6**, grüne Linien stehen für antiferromagnetische Kopplungen und blaue Linien für ferromagnetische Kopplungen.

## 4. Trigonal pyramidale und bipyramidale Mangan und Mangan/Calcium Strukturen

Beim OEC handelt es sich um eine  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Verbindung, welche von einer sekundären Proteinstruktur umgeben ist. Er ist für den Wasserspaltungsprozess während der Photosynthese in Pflanzen verantwortlich und damit Gegenstand aktueller Forschung. Doch trotz diesen regen Interesses am OEC existieren noch viele Unklarheiten in Bezug auf seine genaue Struktur und die Vorgänge während des katalytischen Zykluses. So wird zum Beispiel noch über die genauen Oxidationsstufen des OEC und über das Vorhanden sein eines fünffach koordinierten Manganions diskutiert. Modelkomplexe welche die Geometrie, Stöchiometrie oder auch nur einzelne strukturellen Eigenschaften nachbilden, sind daher für ein besseres Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Zustände des OEC wichtig. Am OEC wurden eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt. So wurde zum Beispiel, aufgrund seiner größeren Röntgenographischen Dichte und den daraus resultierenden besseren EXAFS-Spektren, das Calcium durch Strontium ersetzt. Dem natürlichen PS II wurden außerdem eine Vielzahl an anderen Ionen zugesetzt und ihre Auswirkungen auf die katalytische Aktivität untersucht. So führt zum Beispiel die Anwesenheit von  $\text{Na}^I$ ,  $\text{K}^I$ ,  $\text{Cd}^{II}$ <sup>[1]</sup> und Aziden zum Erliegen der katalytischen Aktivität.<sup>[46]</sup> Wobei nachgewiesen werden konnte, dass  $\text{Na}^I$ ,  $\text{K}^I$ ,  $\text{Cd}^{II}$  mit  $\text{Ca}^{II}$  konkurrieren.<sup>[1]</sup>

Als Ausgangspunkt dienten die bereits von Hewitt et al.<sup>[49]</sup> und Nayak et al.<sup>[53]</sup> publizierten Verbindungen  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  und  $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ . Die Metallatome in beiden Verbindungen besitzen eine trigonale bipyramidale Anordnung der Zusammensetzung  $\text{Mn}_3^{III}\text{M}^I\text{M}^I$  (siehe Abbildung

4.1). In beiden Verbindungen besteht die Grundfläche aus drei Mangan(III)ionen. Die beiden Pyramidenspitzen werden im Falle der  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Verbindung von  $\text{M}' = \text{Mn}^{II}$  und  $\text{M}'' = \text{Ca}^{II}$  besetzt. Während sie im Falle der  $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Verbindung von  $\text{M}' = \text{Na}^I$  und  $\text{M}'' = \text{Ca}^{II}$  besetzt sind. Die von Nayak et al. publizierte Verbindung zeigte bei Messungen mittels einer Clark-Elektrode katalytische Eigenschaften, in Bezug auf Wasserspaltung. Im OEC führt die Anwesenheit von  $\text{Na}^I$  zum Erliegen der katalytischen Aktivität. Jedoch konkurriert  $\text{Na}^I$  im OEC direkt mit  $\text{Ca}^I$ , und kann dieses so vermutlich aus dem System verdrängen, während in der von Nayak et al. publizierten Struktur  $\text{Na}^I$  nicht mit  $\text{Ca}^{II}$  um eine Position konkurriert, sondern eine eigene Position besitzt. Die Anwesenheit von  $\text{Na}^I$  scheint also die katalytische Aktivität im Allgemeinen nicht zu stören. Auch scheint weder die genaue Zusammensetzung noch die Geometrie ausschlaggebend für die katalytische Aktivität zu sein.

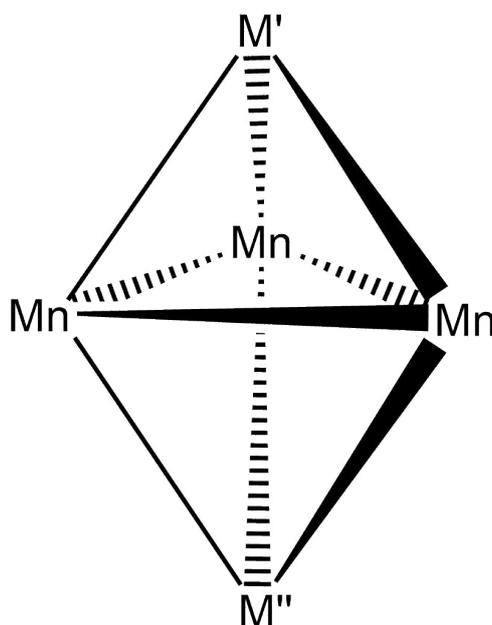


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des Kerns der von Hewitt et al.<sup>[49]</sup> und Nayak et al.<sup>[53]</sup> veröffentlichten Verbindungen.

Hewitt et al. gelang es mit ihrer  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Verbindung die erste Mangan-Calcium-Verbindung mit der richtigen Stöchiometrie und einer großen strukturellen Ähnlichkeit zu veröffentlichen. Beide verwenden speziell zugeschnittene Schiffbase Liganden, welche verschiedene Taschen für die verschiedenen Metallionen bieten, wenn sie an das zentrale  $\text{Mn}_3$ -Dreieck koordinieren. In beiden Fällen ist jedoch einer der Liganden antiparallel zu den beiden anderen Liganden koordiniert. Schiffbasen eignen sich ideal um für bestimmte Ionen passende Taschen zu de-

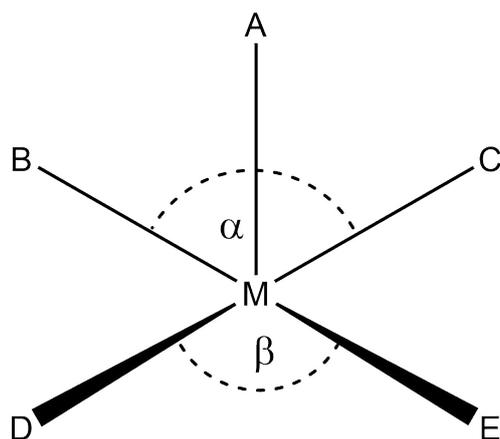


Abbildung 4.2.: Anordnung und Winkel der von Addison et al.<sup>[85]</sup> vorgeschlagenen Unterscheidungsmethode zwischen trigonaler Bipyramide und quadratischer Pyramide. Für quadratische Pyramiden gilt  $\tau = 0$  und für trigonale Bipyramiden gilt  $\tau = 1$ .

signen, da sie sehr leicht zu funktionalisieren sind. Sie bieten einen einfachen Zugang zu passenden Donoratomen und schon geringfügige Änderungen können zu einer veränderten Selektivität der Tasche gegenüber bestimmten Metallionen führen. Außerdem kann mit ihrer Hilfe auf einfachem Wege Chiralität in ein System eingeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Ansatz weiter verfolgt und es war so möglich sieben neue  $Mn_3M'M''$ -Verbindungen herzustellen. Für fünf Metallionen gibt es zwei ideale Grenzfälle der räumlichen Anordnung, die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide. In realen Verbindungen liegt die tatsächliche Anordnung häufig zwischen diesen beiden Grenzfällen. Addison et al.<sup>[85]</sup> haben eine einfache Methode gefunden um anzugeben welchem der beiden Grenzfälle die Struktur eher entspricht. Hierfür wurde der geometrische Parameter  $\tau = (\alpha - \beta \text{ definiert})/60$  (siehe Abbildung 4.2). Für eine ideale quadratische Pyramide gilt  $\alpha = \beta$ , damit wird  $\tau = 0$ , während für eine ideale trigonale Bipyramide  $\alpha = 120^\circ$  und  $\beta = 180^\circ$  gilt, damit wird  $\tau = 1$ . Alle in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen besitzen alle eine trigonal Bipyramidale Kernstruktur.

Die verwendeten Liganden und ihren Metalltaschen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Alle verwendeten Liganden enthalten die mittlere Tasche, welche mit den beiden Alkoholatsauerstoffatomen und dem Iminstickstoffatom ein Mangan(III)ion, in der äquatorialen Ebene ihrer Jahn-Teller verzerrten oktaedrischen Koordinationsumgebung, umschließt. Bei  $L^1$  bzw.  $L^2$  handelt es sich um die von Hewitt et al. und Nayak et al. verwendeten Liganden. Mit

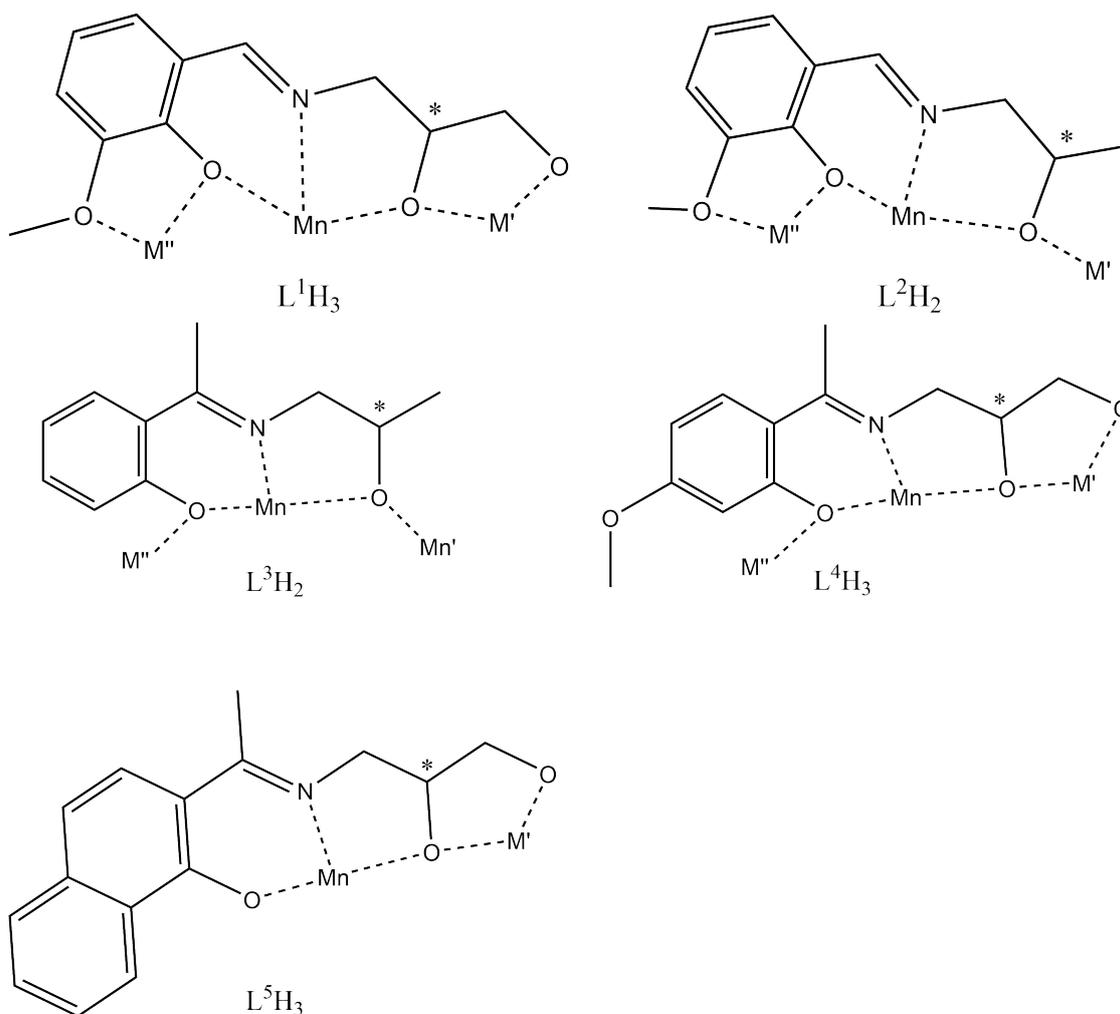


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Schiffbase Liganden und ihrer Metall-Taschen. Chriale C-Atome sind mit einem \* gekennzeichnet. Bei  $M'$  und  $M''$  kann es sich um Natrium-, Calcium- oder Mangan(II)ionen handeln.

ihnen konnten in der vorliegenden Arbeit zwei weitere Mangan-Calcium-Verbindungen synthetisiert werden. Durch Modifikation der Größe und Koordinationsmöglichkeiten in den beiden M-Taschen konnten vier weitere neue  $MnM'M''$ -Verbindungen erhalten werden. In Ihnen wurden die beiden Pyramidenspitzen  $M'$  und  $M''$  von  $M' = Mn^{II}$ ,  $Ca^{II}$  und  $M'' = Na^I$  oder gar nicht besetzt (siehe Tabelle 4.1).

Die Taschen wurden dabei hauptsächlich durch das hinzufügen oder wegnehmen von Koordinationsstellen am Schiffbase-Ligand modifiziert. Neben der erwähnten Mangan-Calcium-Verbindungen wurde außerdem versucht analoge Mangan-Strontium-Verbindungen herzustellen. Um so die Veränderungen welche solch ein Austausch mit sich bringen genauer zu

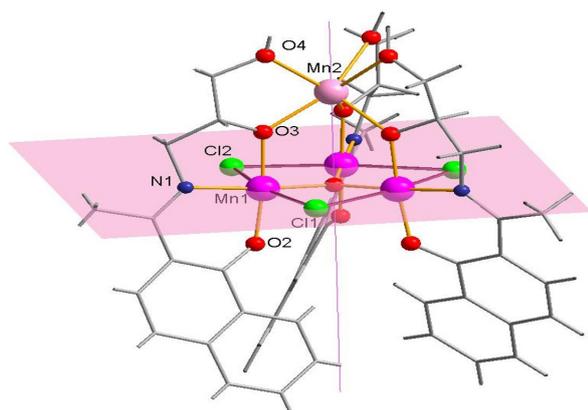
Tabelle 4.1.: Besetzung der M' und M''-Positionen in der trigonalen Bipyramide in der Literatur und in den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen.

Verbindung	Ligand	M'	M''
Hewitt et al. <sup>[49]</sup>	L <sup>1</sup>	Ca <sup>II</sup>	Mn <sup>II</sup>
Nayak et al. <sup>[53]</sup>	L <sup>2</sup>	Ca <sup>II</sup>	Na <sup>I</sup>
<b>7</b>	L <sup>5</sup>	Mn <sup>II</sup>	-
<b>8</b>	L <sup>4</sup>	Mn <sup>II</sup>	Mn <sup>II</sup>
<b>9</b>	L <sup>3</sup>	Ca <sup>II</sup>	Na <sup>I</sup>
<b>11</b>	L <sup>2</sup>	Ca <sup>II</sup>	Na <sup>I</sup>
<b>10</b>	L <sup>2</sup>	Mn <sup>II</sup>	Na <sup>I</sup>

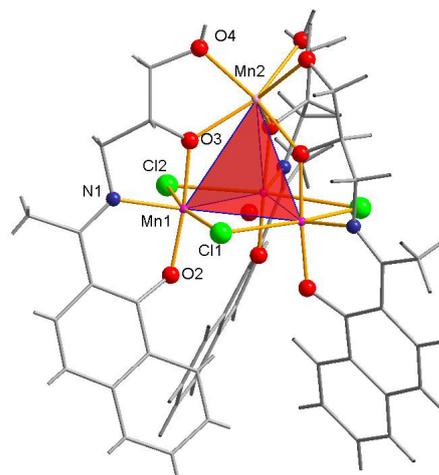
Untersuchen. Dies ist interessant, da es mit den Untersuchungen am natürlichen und am strontiumhaltigen OEC verglichen werden kann. Es war jedoch nicht möglich in eines dieser Systeme Strontium selektiv einzuführen, was wohl hauptsächlich auf die Größe des Strontiumions zurück zu führen ist. Zunächst sollen nun die einzelnen Strukturen beschrieben werden und anschließend ihre magnetischen Eigenschaften genauer untersucht werden. Diese Untersuchungsmethode wurde gewählt, da ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur von Mangan-Calcium-Verbindungen wichtige Einblicke für die Interpretation und das Verständnis der Spektroskopischen Eigenschaften des OEC liefern kann. Daher ist es wichtig die unterschiedlichen Austauschwechselwirkungen zwischen Manganionen und die daraus resultierenden Spingrundzuständen vorallem in gemischten Mangan-Calcium-Systemen zu untersuchen und zu verstehen.

## 4.1. Mn<sub>4</sub>-trigonale Pyramide 7

Unter Verwendung von L<sup>4</sup>H<sub>3</sub>, MnBr<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub> konnte bereits in früheren Arbeiten<sup>[64]</sup> eine Verbindung mit einem trigonal pyramidalen Mn<sub>3</sub><sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>-Kern **7** hergestellt werden. Die Eigenschaften konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden. Daher wurden diese Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Die Struktur soll an dieser Stelle dennoch kurz beschrieben werden. Bei **7** handelt es sich um eine gemischtvalente Mn<sub>3</sub><sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>-Verbindung (siehe Abbildung 4.4a), welche in der trigonalen Raumgruppe R $\bar{3}$  kristallisiert. Die Kernstruktur basiert auf der zuvor beschriebenen



(a) Kristallstruktur von **7**, Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weglassen. rose: Ebene durch die drei Mangan(III)ionen.



(b) Struktur einer einzelnen  $Mn_4$ -Pyramide **7** aus der Kristallstruktur. Mit eingezeichneter trigonaler  $Mn_4$ -Pyramide.

$Mn_3^{III}M'M''$  trigonal bipyramidale Einheit, wobei  $M'$  von einem Mangan(II)ion besetzt ist, während die  $M''$  Position vakant ist. Dies lässt sich auf das Ligandendesign zurückführen. Die  $M''$ -Tasche besitzt nur noch die Phenolatkoordinationsstelle, während die Methoxy-Gruppe komplett entfällt und eine sterisch sehr anspruchsvolle Naphtolgruppe anstatt der einfachen Phenolgruppe verwendet wurde. Die Mangan(III)ionen sind über ein  $\mu_3-O^{2-}$ -Ion (O1) und drei Chloridionen (Cl1-Cl3) verbrückt. Die Chloridionen liegen auf den Jahn-Teller-Achsen der Mangan(III)ionen und verbrücken je zwei Mangan(III)ionen (siehe Abbildung 4.5) in einem Winkel von  $73,45(4)^\circ$ . Die Chloridionen liegen zwischen den Liganden und auf den Jahn-Teller-Achsen der Mangan(III)ionen, ihr Bindungsabstand beträgt  $2,6259(14)$  bzw.  $2,7914(16)$  Å. Die Umgebung des  $\mu_3-O^{2-}$  ist nahezu perfekt trigonal (Mn-O-Mn-Winkel von  $119,5^\circ$ ). Die geringe Abweichung vom perfekten  $120^\circ$ -Winkel ist darauf zurückzuführen, dass die Mangan(III)ionen in einer Ebene (siehe Abbildung 4.4a hellblau) und O1  $0,139$  Å außerhalb dieser Ebene liegt. Auch die Chlordiionen liegen nahezu in dieser Ebene, ihr Abstand beträgt lediglich  $0,0339$  Å. Das Mangan(II)ion Mn2 liegt  $3,0257$  Å von dieser Ebene entfernt. Zieht man eine Linie durch O1 und Mn2, so liegt diese auf der Normalen der Mangan(III)ionenebene. Die vier Manganionen bilden also eine nahezu perfekte trigonale Pyramide. Dies zeigt sich ebenfalls in den Mn-Mn-Mn-Winkeln. Diese liegen in der Grundfläche bei  $60^\circ$ , was für ein gleichseitiges Dreieck erwartet wird. Aber auch die

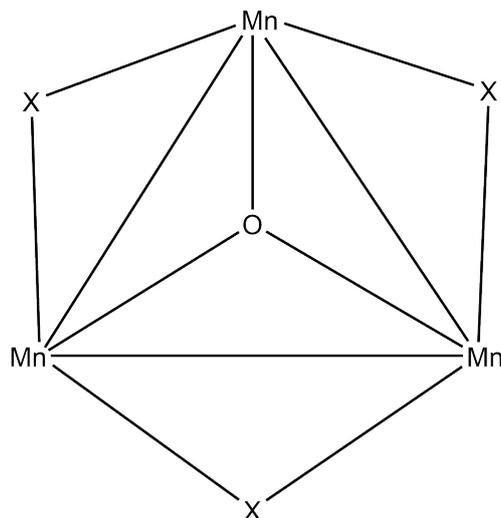


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung des Mangan(III)dreiecks, mit seinen über die Jahn-Teller-Achsen verbrückenden Chlordiionen (X) und dem  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Sauerstoffion.

$\text{Mn}^{III}\text{-Mn}^{III}\text{-Mn}^{II}$ -Winkel liegen mit  $62,896(16)^\circ$  sehr nahe am idealen Winkel von  $60^\circ$ . Jedes der Mangan(III)ionen wird von einem Phenolatsauerstoff-, Iminstickstoff und einem Alkoholatsauerstoffatom des Schiffbase Liganden, zwei Chloridionen und dem  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ion (O1) verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Jahn-Teller-Achsen liegen jeweils entlang der Cl-Mn-Cl Achse (lila in Abbildung 4.4a). Der Cl1-Mn1-Cl2-Winkel beträgt  $166,469(52)^\circ$  und weicht damit um  $14,5^\circ$  von einem Winkel von  $180^\circ$  im idealen Oktaeder ab. Der Winkel der beiden äquatorialen Oktaederachsen liegen mit  $174,89(12)^\circ$  und  $174,008(12)^\circ$  noch näher am idealen  $180^\circ$  Winkel. Auch die Winkel in der äquatorialen Ebene liegen mit  $89,55(12)^\circ$  (O2-Mn1-N1),  $84,53(13)^\circ$  (O3-Mn1-N1),  $94,44(14)^\circ$  (O2-Mn-O1) und  $91,48(15)^\circ$  (O1-Mn1-O3) relativ nahe an den idealen  $90^\circ$ . Die Bindungsabstände betragen  $1,9 \text{ \AA}$  zu den Sauerstoffatomen,  $2,0 \text{ \AA}$  zum Iminstickstoffatom und bei den auf der Jahn-Teller-Achsen liegenden Chloridionene betragen sie  $2,6 \text{ \AA}$ .

Das Mangan(II)ion wird von den sechs Alkoholatsauerstoffatomen (O3, O4, O3', O4', O3'', O4'') verzerrt trigonal prismatisch umgeben. Der Winkel zwischen der O3, O3', O3''-Ebene und der O4, O4', O4''-Ebene beträgt lediglich  $1,96^\circ$ . Die Bindungsabstände liegen mit  $2,119(3)$  und  $2,247(7) \text{ \AA}$  in einem für Mangan(II)ionen normalen Bereich.

Tabelle 4.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7**

	Abstand [Å]		Winkel [°]
Mn1 N1	1,997(3)	Mn1 O1 Mn1	119,45(3)
Mn1 O3	1,885(3)	Mn1 Cl1 Mn1'	73,45(4)
Mn1 O1	1,877(7)	Mn1 O3 Mn2	125,27(12)
Mn1 Cl1	2,625(14)	Cl Mn Cl	166,469(2)
Mn1 Cl2	2,7914(16)		
Mn1 O2	1,848(3)		
Mn2 O3	2,119(3)		
Mn2 O4	2,247(7)		

## 4.2. $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}$ trigonale Bipyramide **8**

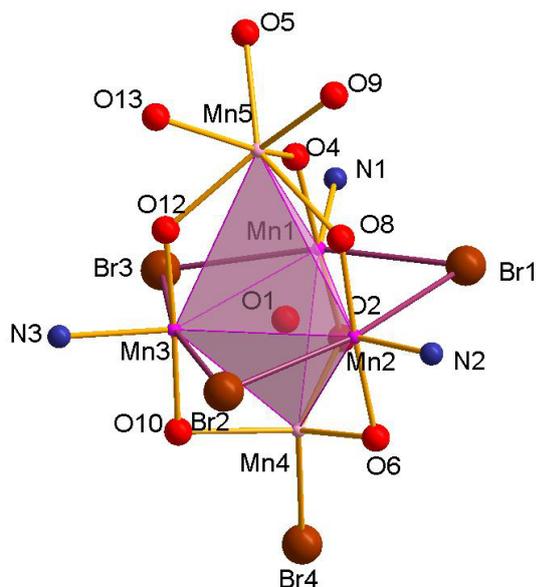
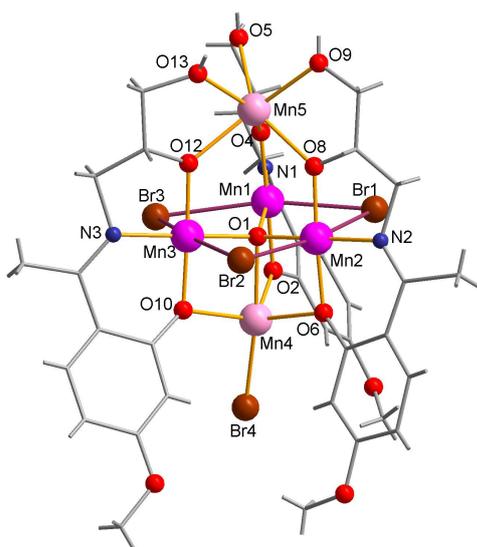
Zur Synthese der  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}$ -trigonale-Bipyramide **8** wurde eine auf 2-Hydroxy-4-Methoxyacetophenon und 3-Amino-1,2-Propandiol basierende, in situ hergestellte Schiffbase, Manganbromid und Calciumchlorid verwendet. Der Ligand besitzt neben der Mangan(III)-Tasche zwei Donorliganden an der M'-Tasche, während an der M''-Tasche lediglich ein Donorligand vorhanden ist. Die Methoxygruppe, liegt bei diesem Liganden zu weit von der M''-Tasche entfernt um an das Metallion zu koordinieren. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die drei Mangan(III)ionen der Grundfläche werden von drei Bromidionen (Br1, Br2, Br3) über ihre Jahn-Teller-Achsen (lila) mit einem Winkel von 72 bzw. 73° (siehe Tabelle 4.3) verbrückt (siehe Abbildung 4.5).

Die Mn-Mn-Bindungsabstände im Mangan(III)dreieck liegen mit 3,2843(17), 3,3363(19) und 3,2371(17) Å sehr nah zusammen. Auch die Mn-Mn-Mn-Bindungswinkel liegen mit 59,930(37), 58,535(37) und 61,535(38)° sehr nahe den idealen Winkeln für ein gleichseitiges Dreieck. Die Abweichungen sind jedoch größer als bei der zuvor beschriebenen  $\text{Mn}_4$ -Pyramide. Das in der mitte der drei Mangan(III)ionen liegende Sauerstoffatom O1 verbrückt  $\mu_4$  zwischen den drei Mangan(III)ionen und dem in der M''-Tasche sitzenden Mangan(II)ion. Auch in dieser Verbindung liegt O1 nicht genau in der Mangan(III)ebene, der Abstand zur Ebene beträgt 0,3024 Å. Die Abstände der drei Bromidionen von der Mangan(III)ebene unterscheiden sich mit 0,0251 (Br1), -0,1009 (Br2) und 0,3820 Å (Br3) voneinander. Br2 liegt sogar unterhalb der Mangan(III)ebene. Der Mn5-O1-Mn4 Winkel be-

Tabelle 4.3.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}$ -Pyramide **8**.

	Abstand[Å]		Abstand[Å]		Abstand [Å]
Mn1 Br1	2,7196(15)	Mn4 O4	2,158(6)	Mn3 Mn4	3,5821(17)
Mn1 Br3	2,7901(17)	Mn4 O5	2,211(7)	Mn3 Mn5	3,1353(17)
Mn1 N1	1,973(7)	Mn4 O8	2,130(6)	Mn4 Mn5	5,5618(19)
Mn1 O1	1,922(5)	Mn4 O9	2,211(6)	Br4 H2A	2,9133(13)
Mn1 O2	1,910(5)	Mn4 O12	2,135(6)	Br4 H14A	2,8153(13)
Mn1 O4	1,868(6)	Mn4 O13	2,237(7)	Br4 H26A	2,9016(15)
Mn2 Br1	2,8630(16)	Mn5 Br4	2,4403(17)		
Mn2 Br2	2,7249(16)	Mn5 O1	2,211(5)		
Mn2 N2	1,964(7)	Mn5 O2	2,205(5)		
Mn2 O1	1,907(5)	Mn5 O6	2,244(5)		
Mn2 O6	1,915(5)	Mn5 O10	2,187(5)		
Mn2 O8	1,881(6)	Mn1 Mn2	3,2843(17)		
Mn3 Br2	2,6944(16)	Mn1 Mn3	3,3363(19)		
Mn3 Br3	2,7688(17)	Mn1 Mn4	3,5965(19)		
Mn3 N3	1,958(6)	Mn1 Mn5	3,1472(17)		
Mn3 O1	1,935(5)	Mn2 Mn3	3,2371(17)		
Mn3 O10	1,904(6)	Mn2 Mn4	3,5934(17)		
Mn3 O12	1,862(6)	Mn2 Mn5	3,1664(16)		

	Winkel [°]		Winkel [°]
O4 Mn1 O1	95,6(2)	O12 Mn3 O10	177,4(3)
O2 Mn1 N1	91,8(3)	O12 Mn3 O1	95,2(2)
O4 Mn1 O2	176,9(2)	O12 Mn3 N3	84,5(3)
O2 Mn1 O1	87,4(2)	O8 Mn4 O4	92,6(2)
Br1 Mn1 Br3	164,52(6)	O9 Mn4 O13	85,8(3)
O1 Mn1 N1	168,6(3)	O8 Mn4 O12	96,0(2)
O4 Mn1 N1	85,1(3)	O10 Mn5 O6	104,5(2)
O1 Mn2 O6	87,9(2)	O2 Mn5 O6	109,5(2)
O1 Mn2 N2	177,4(3)	O10 Mn5 O6	104,5(2)
Br2 Mn2 Br1	166,27(5)	O10 Mn5 O2	122,8(2)
O6 Mn2 N2	92,2(3)	O10 Mn5 O2	122,8(2)
O8 Mn2 O1	95,1(2)	Mn2 Mn1 Mn3	58,535(37)
O8 Mn2 O6	176,3(2)	Mn1 Mn2 Mn3	61,535(38)
O1 Mn3 N3	174,9(3)	Mn1 Mn3 Mn2	59,930(37)
Br2 Mn3 Br3	165,51(6)	Mn2 O1 Mn1	118,1(3)
O10 Mn3 O1	87,4(2)	Mn2 O1 Mn3	114,8(3)
O10 Mn3 N3	92,8(3)	Mn1 O1 Mn3	119,8(3)



(a) Kristallstruktur von **8**. Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. (b) Einzelnes **8**, mit eingezeichneter trigonaler Bipyramide.

trägt  $177,54(51)^\circ$  und weicht damit vom idealen Winkel von  $180^\circ$  ab. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre jedes Mangan(III)ionens (Mn1/Mn2/Mn3) wird durch einen Phenolatsauerstoff- (O2/O6/O10), ein Iminstickstoff (N1/N2/N3) und ein Alkoholatsauerstoffatom (O4/O8/O12), welche jeweils zu einem Liganden gehören vervollständigt. Mittels dem Programm SHAPE wurde die Abweichung der oktaedrischen Koordinationsumgebung der Mangan(III)ionen zum idealen Oktaeder für 3,98345 (Mn1), 3,96258 (Mn2) und 3,62310 (Mn3) berechnet. Jeder der drei Liganden verbrückt mittels den beiden Alkoholatsauerstoffatomen zu den beiden an den Pyramidenspitzen sitzenden Mangan(II)ionen Mn4 und Mn5. Das Mangan(II)ion Mn5, welches in der  $M^2$ -Tasche sitzt, ist wie in der  $Mn_4$ -Pyramide **7** sechsfach, als verzerrt trigonales Prisma (Abweichung berechnet durch SHAPE: 2,30993), von den drei zu je einem Mangan(III)ion verbrückenden Alkoholatsauerstoff- und den drei weiteren Liganden Alkoholatsauerstoffatomen koordiniert. Die Mn-O-Bindungsabstände liegen zwischen 2,130(6) und 2,237(7) Å. Der Winkel zwischen einer Linie durch Mn5 und O1 und der Normalen der Mangan(III)ebene beträgt  $1,518(81)^\circ$ . Der Diederwinkel zwischen der O4-O8-O12-Ebene und der O5-O9-O13-Ebene beträgt  $1,321^\circ$ , dies bedeutet die beiden Grundflächen des Prismas sind nahezu parallel. In der  $M^2$ -Tasche befindet sich ebenfalls ein Mangan(II)ion Mn4, dieses ist jedoch nur fünffach koordiniert. Es wird vom  $\mu_4$ -Sauerstoff-

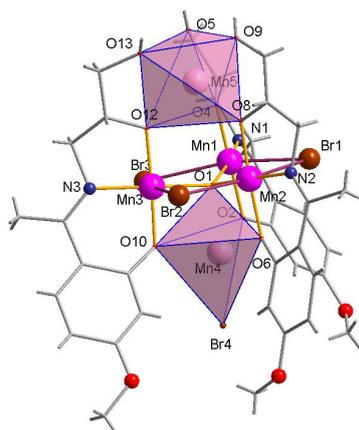
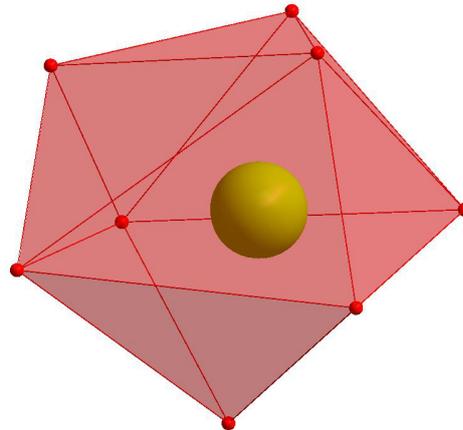
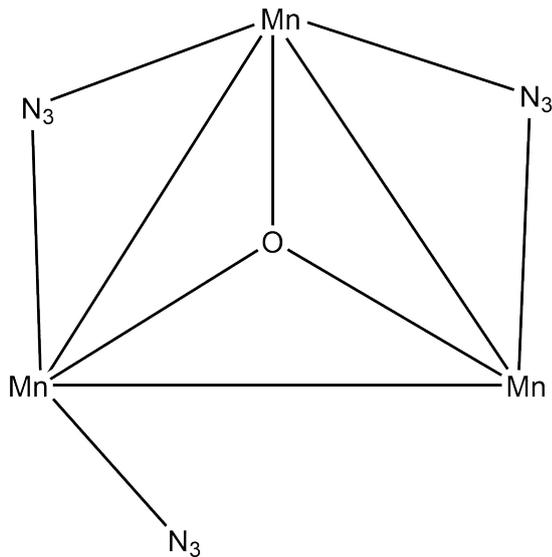


Abbildung 4.7.: Einzelnes  $\text{Mn}_5$ -Bipyramide **8**, mit eingezeichneten Koordinationspolyedern um die Mangan(II)ionen.

O1, den drei Liganden Phenolatsauerstoff- (O2, O6, O10) und einem Bromidion koordiniert. Dabei besetzen die drei Ligandensauerstoffatome die äquatorialen Positionen und O1 und Br1 die axialen Positionen. Mittels SHAPE wurde die Abweichung von einer idealen trigonalen bipyramidalen Umgebung zu 3,82690 berechnet, dies war gleichzeitig auch die best mögliche Beschreibung der Umgebung. Mn4 liegt 0,6216 Å außerhalb der O2-O6-O10-Ebene. Die O-M-O-Winkel in der äquatorialen Ebene der trigonalen Bipyramide betragen 123,0(6) (O2-Mn4-O10), 104,5(5) (O10-Mn4-O6) und 109,5(5)°. Sie variieren damit deutlich vom idealen Winkel von 120°. Der Winkel O1-Mn4-Br4-Winkel weicht mit 172,9(4)° ebenfalls deutlich vom idealen 180° Winkel in einer idealen trigonalen Bipyramide ab. Die Bindungsabstände der axialen Liganden O1 und Br4 zum Mn4 unterscheiden sich mit 2,190(11) (O1) und 2,412(4) Å deutlich voneinander. So entsteht eine von oben gestauchte trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder. In Abbildung 4.7 sind die Koordinationspolyeder um die beiden Mangan(II)ionen Mn4 und Mn5 dargestellt.

### 4.3. $(\text{Mn}_3\text{CaNa})_2$ gekoppelte Bipyramide **9**

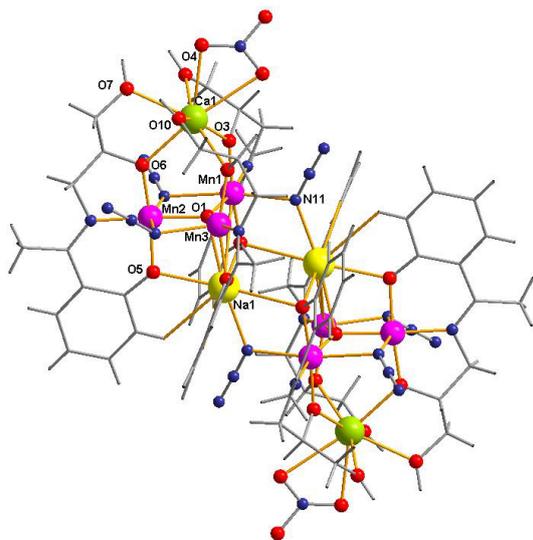
Zur Synthese von **9** wurde Ligand  $\text{L}^6\text{H}_3$  verwendet, sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Die Kernstruktur basiert auf der zuvor beschriebenen  $\text{Mn}_3\text{-M}'\text{M}''$  trigonalen Bipyramide. Die beiden Pyramidenspitzen werden einem Calciumion ( $\text{M}'$ ) und einem Natriumion ( $\text{M}''$ ) besetzt (siehe Abbildung 4.9). Zwei solcher Bipyramiden sind über zwei Azide (N11,



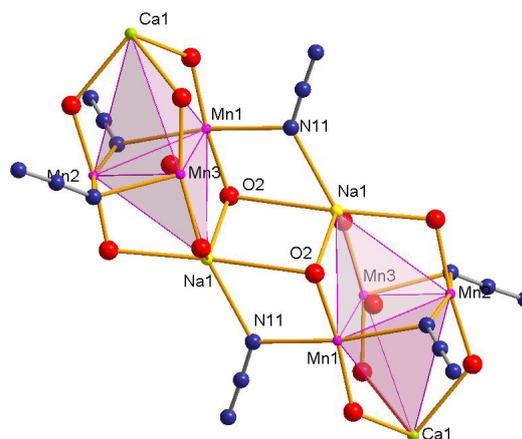
- (a) Schematische Darstellung des Mangan(III)-dreiecks, mit seinen auf den Jahn-Teller-Achsen liegenden Aziden, Methanolmolekül und dem  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Sauerstoffion O1. (b) Koordinationspolyeder um das achtfach koordinierte Ca1, kann als Trigondodekaeder beschrieben werden.

N11') und zwei Sauerstoffatome (O2, O2') verknüpft. Die Verbindung besitzt ein Inversionszentrum zwischen diesen beiden trigonalen Bipyramiden (siehe Abbildung 4.9b). Aufgrund dessen wird lediglich eine bipyramidale Einheit beschrieben, die zweite Einheit ist identisch. Die Mangan(III)ionen der Grundfläche werden nur durch drei Azide (N21, N31, N11) verbrückt, die Bindungsabstände betragen zwischen 2,2 und 2,4 Å (siehe Tabelle 4.4). Es existiert keine direkte Verbrückung zwischen Mn1 und Mn3 (siehe Abbildung 4.8a). Da N11-Mn3 Abstand mit 3,7 Å zu groß für eine Bindung ist. Mn3 ist daher nur fünffach koordiniert, die Koordinationssphäre kann tetragonale Pyramide beschrieben werden (Abweichung Shape 0,94549). Der Mn1-O1-Mn3 Winkel ist mit  $138,7(3)^\circ$  wesentlich größer als die anderen beiden Mn-O-Mn Winkel mit  $110,0(3)^\circ$  (Mn1-O1-Mn2) und  $107,9(3)^\circ$  (Mn2-O1-Mn3). Das Mangandreieck ist also auf einer Seite etwas geöffnet, so dass auch die Liganden weiter auseinander gedrückt werden. Dies schafft an der M'-Position Platz um ein Calciumion mit einem zusätzlichen Nitrat Liganden (O11, O12) unterzubringen. Neben diesen beiden Sauerstoffatomen wird das Calciumion von sechs Schiffbaseliganden koordiniert (O3, O4, O6, O7, O9, O10). Es ist also achtfach koordiniert.

Der Winkel zwischen den beiden Ebenen durch das Calcium(II)ion und die beiden Alko-



(a)



(b)

Abbildung 4.9.: Kristallstruktur von **9**. (a) einzelnes Molekül von **9** (b) Kernstruktur mit eingezeichneten trigonalen Bipyramiden.

Tabelle 4.4.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9**

	Abstand [Å]		Abstand[Å]
Mn1 O3	1,880(7)	Na1 O2	2,826(7)
Mn1 N1	1,987(7)	Na1 O5	2,412(6)
Mn1 N11	2,256(8)	Na1 O8	2,234(6)
Mn1 N21	2,378(7)	Na1 O2	2,337(6)
Mn2 N31	2,445(7)	Na1 N11	2,401(8)
Mn2 N21	2,203(7)	Na1 O1	2,505(7)
Mn2 N2	1,986(7)	Ca1 O3	2,338(7)
Mn2 O1	1,920(6)	Ca1 O11A	2,78(3)
Mn2 O5	1,901(6)	Ca1 O12A	2,602(18)
Mn2 O6	1,889(6)	Ca1 O4	2,466(10)
Mn3 O9	1,884(7)	Ca1 O7	2,432(8)
Mn3 O1	1,915(5)	Ca1 O10	2,415(9)
Mn3 N3	1,994(7)	Ca1 O9	2,365(7)
Mn3 N31	2,172(8)	Ca1 O6	2,363(7)
Mn3 N11	3,751(10)		
Mn3 O8	1,880(6)		

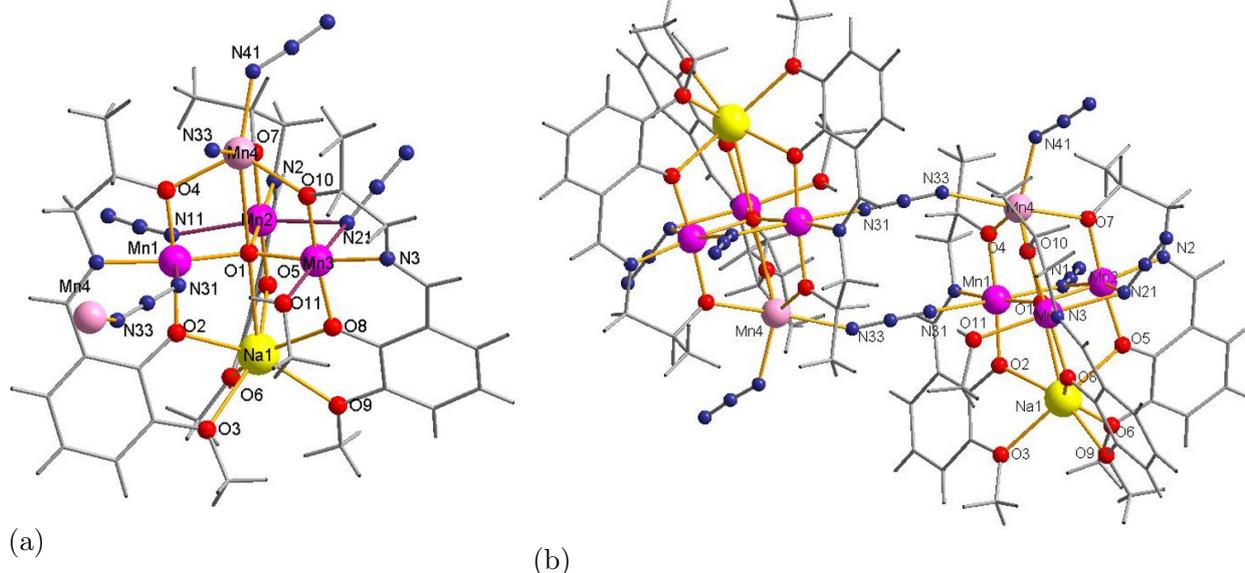


Abbildung 4.10.: Struktur von **10**. (a) halbes Molekül mit bipyramidaler Kernstruktur, Jahn-Teller-Achsen lila. (b) ganzes Molekül von **10**, bestehend aus zwei azidverbrückten bipyramidalen-Einheiten.

holsauerstoffatome des Liganden für den Mn1-(O3, O4) und den Mn2-Liganden (O10, O9) liegt bei lediglich  $10^\circ$ . In **7** liegen die entsprechenden Winkel zwischen  $48^\circ$  und  $72^\circ$ . In der so entstandenen Lücke in der Koordinationssphäre, im Vergleich zu den vorher beschriebenen Strukturen, ist nun Platz für eine Nitration, welches mit zwei Sauerstoffatomen an das Calciumion koordiniert. Nur die terminalen Sauerstoffatome der Liganden liegen in protonierter Form vor (O4, O7, O10), alle weiteren liegen als Alkoholate vor. Die Koordinationsumgebung kann als Trigondodekaeder (siehe Abbildung 4.8b) beschrieben werden (Abweichung berechnet mittels Shape 1,85350). Die Natriumionen werden jeweils von den Phenolatsauerstoffatomen (O2, O5, O8) und einem Azidstickstoffatom N11 koordiniert. N11, N11', O2 und O2' verbrücken dabei jeweils zu der zweiten Pyramide.

#### 4.4. $(\text{Mn}_4\text{Na})_2$ gekoppelte Bipyramiden **10**

Bei Verbindung **10** handelt es sich um eine gemischtvalente  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Na}$ -Verbindung. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ . Als Ligand wurde  $\text{L}^2\text{H}_2$  verwendet. Verbindung **10** besitzt eine trigonale Bipyramidale Kernstruktur. Die Mn'-Tasche wird von einem Mangan(II)ion besetzt und die Mn''-Tasche von einem Natriumion.

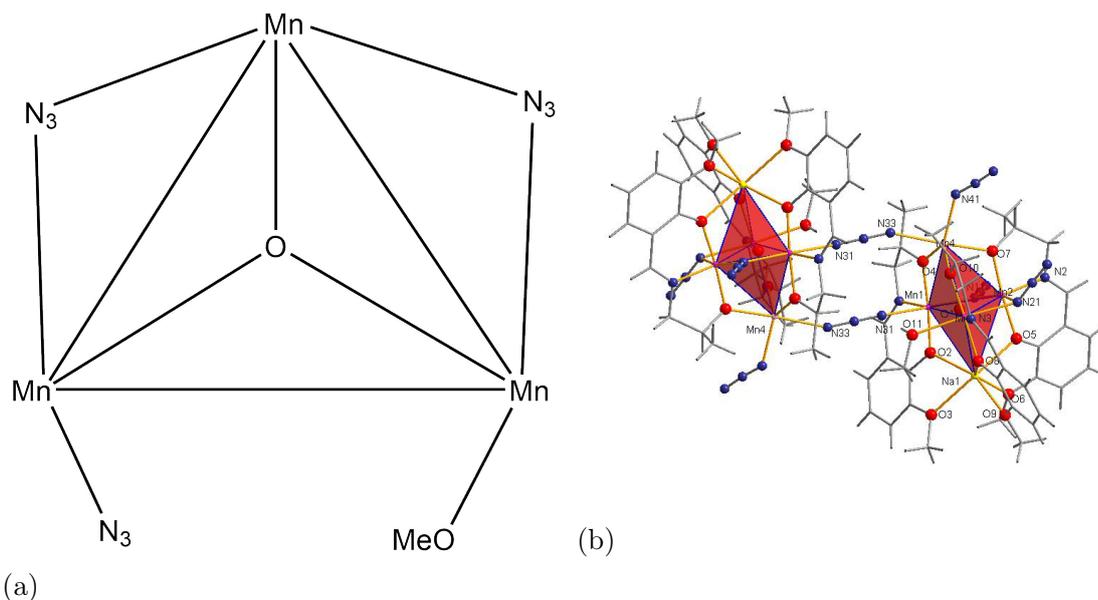


Abbildung 4.11.: (a) Schematische Darstellung des Mnagan(III)dreiecks, mit seinen auf den Jahn-Teller-Achsen liegenden Aziden, Methanalmolekül und dem  $\mu_3$ -O<sup>2-</sup>-Sauerstoffion O1.(b) trigonal Bipyramidale Kernstruktur der gekoppelten Mn<sub>4</sub>Ca-Pyramide **10**.

Es besteht aus zwei identischen Bipyramiden, welche über zwei Azide  $\mu_{1,3}$ -verbrückt sind. Die trigonale Grundfläche wird von den drei Mangan(III)ionen (Mn1, Mn2, Mn3) gebildet. Jedes dieser Mangan(III)ionen wird von einem Schiffbase Liganden über ihr Phenolatsauerstoffatom (O2, O5, O8), Iminstickstoffatom (N1, N2, N3) und den Alkoholatsauerstoffatom (O4, O7, O10) koordiniert. Die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen sind mit einer Länge von 1,9 Å gerinfügig kürzer als die zu den Iminstickstoffatomen (2,0 Å), siehe Tabelle 4.7. Mn1 und Mn2 werden außerdem jeweils von zwei Azidstickstoffatomen (Mn1: N31, N11; Mn2: N11, N21) koordiniert, während Mn3 von einem Azidstickstoffatom (N21) und einem Methanolsauerstoffatom (O11) umgeben ist. Jedes der Mangan(III)ionen ist also sechsfach koordiniert. N11 und N21 bilden eine  $\mu_{1,1}$ -Brücke zwischen Mn1 und Mn2 bzw. Mn2 und Mn3, so entsteht eine Kette von drei Mangan(III)ionen. Die Unterschiede Mn-Mn-Verbrückungen zeigen sich auch in den Mn-O1-Mn Winkeln. So sind der Mn1-O1-Mn2 und der Mn2-O1-Mn3-Winkel mit 107,6° und 108,9° sehr ähnlich, während der Mn1-O1-Mn3-Winkel mit 143,41° (siehe Tabelle 4.8) stark davon abweicht. Die Jahn-Teller-Achsen der drei Mangan(III)ionen, liegen jeweils entlang der Azid-Azid, bzw. der Azid-Methanol-Achse (siehe Abbildung 4.10a), ihre Bindungslängen betragen 2,2 Å. A Das Phenolatsauerstoffatom

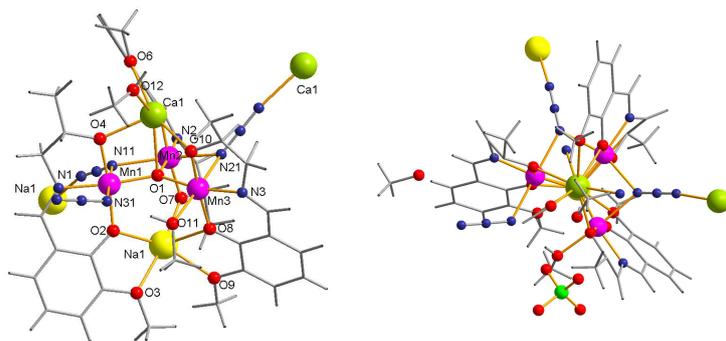
Tabelle 4.5.: Ausgewählte Bindungslängen von **10** in Å.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
Mn1 O1	1,901(2)	Mn3 O8	1,906(3)	Na1 O5	2,321(3)
Mn1 O2	1,887(3)	Mn3 O10	1,897(3)	Na1 O6	2,421(3)
Mn1 O4	1,888(3)	Mn3 O11	2,252(3)	Na1 O8	2,340(3)
Mn1 N1	1,984(3)	Mn3 N3	1,974(3)	Na1 O9	2,439(4)
Mn1 N11	2,287(4)	Mn3 N21	2,269(4)	Mn1 Mn2	3,124(8)
Mn1 N31	2,298(4)	Mn4 O4	2,117(3)	Mn1 Mn3	3,621(9)
Mn2 O1	1,941(2)	Mn4 O7	2,181(3)	Mn1 Mn4	3,320(8)
Mn2 O5	1,907(3)	Mn4 O10	2,104(3)	Mn1 Na1	3,476(18)
Mn2 O7	1,887(3)	Mn4 N33	2,304(4)	Mn2 Mn3	3,110(9)
Mn2 N2	1,968(4)	Mn4 N41	2,113(4)	Mn2 Mn4	3,412(10)
Mn2 N11	2,286(4)	Na1 O1	2,834(3)	Mn2 Na1	3,452(17)
Mn2 N21	2,281(3)	Na1 O2	2,342(3)	Mn3 Mn4	3,370(9)
Mn3 O1	1,914(2)	Na1 O3	2,484(4)	Mn3 Na1	3,440(17)

verbrückt gleichzeitig jeweils zu einem Natriumion, welches eine Pyramidenspitzen bildet. Seine Koordinationssphäre wird durch die drei Methoxysauerstoffatome (O3, O6, O9) vervollständigt. Damit ist es sechsfach koordiniert. Die zweite Pyramidenspitze wird in **10**, im Gegensatz zu **9**, **11**, **12** von einem Mangan(II)ion gebildet. Dieses ist über die Alkoholat-sauerstoffatome des Liganden (O4, O7, O10) mit den Mangan(III)ionen der Grundfläche verbrückt. Neben diesen drei Sauerstoffatomen, wird das Mangan(II)ion von zwei Azidstickstoffen (N41, N33) umgeben, außerdem existiert eine mit 2,8075(23) Å relativ lange Bindung zum  $\mu_4$ -Sauerstoffatom O1. Die sechs Ligandenatome bilden dabei eine leicht verzerrte trigonales Prisma (SHAPE-Abweichung: 6,33191). Die  $\mu_{1,3}$ -Verbrückung zwischen den beiden Bipyramiden erfolgt über eines der beiden Mangan(II)azide (N33, N32, N31). Das andere Ende des Azides koordiniert an das nicht  $\mu_{1,1}$ -verbrückende Azid an Mn1, siehe Abbildung 4.10b.

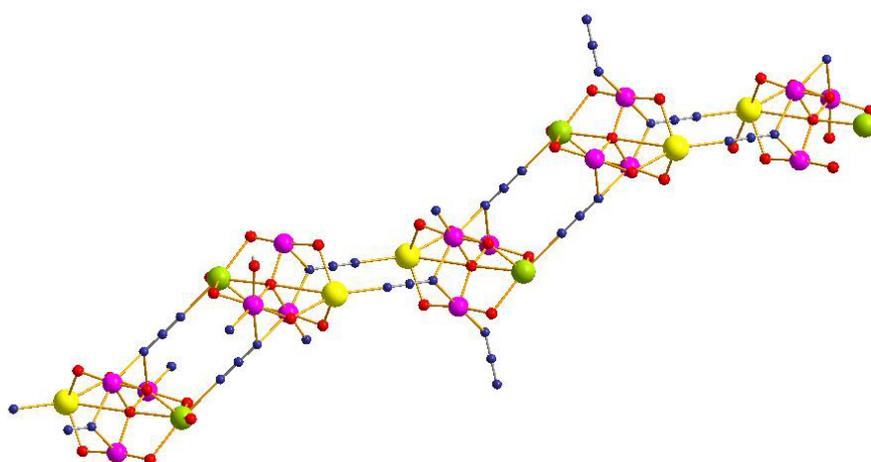
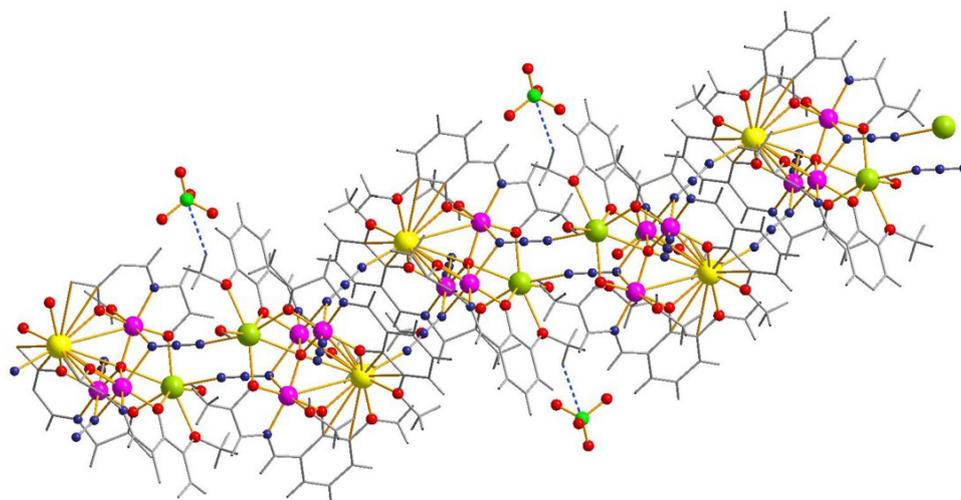
## 4.5. Kette von $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Bipyramiden **11**

Durch die Menge an eingesetztem Natriumazid lässt sich die Verbrückung der  $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Einheit steuern. Werden Azide äquimolar eingesetzt, so entstehen Ketten aus den zuvor beschriebenen  $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Einheiten **11**. Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raum-



(a)

(b)



(c)

Abbildung 4.12.: Struktur von **11**. (a) Einzelnes Molekül von **11**. (b) Aufsicht auf eine einzelne Pyramide von **11**. (c) Kette von **11**-Molekülen

Tabelle 4.6.: Ausgewählte Bindungswinkel von **10**.

	Winkel
Mn1 O1 Mn3	143,41(13)
Mn1 O1 Mn2	108,85(12)
Mn3 O1 Mn2	107,56(11)
O7 Mn4 N33	171,97(14)
O10 Mn4 N41	111,62(15)
O10 Mn4 O4	122,22(11)
N41 Mn4 O4	125,84(15)

Tabelle 4.7.: Ausgewählte Bindungslängen von **11** in Å.

	Abstand[Å]		Abstand[Å]		Abstand[Å]
Mn1 N11	2,328(2)	Mn3 N3	1,989(2)	Ca1 O12	2,351(2)
Mn1 N31	2,324(2)	Mn3 O1	1,9383(15)	Ca1 O6	2,506(18)
Mn1 N1	1,987(2)	Mn3 O8	1,9260(17)	Ca1 O1	2,615(17)
Mn1 O1	1,927(15)	Mn3 O10	1,8996(18)	Mn1 Mn2	3,212(7)
Mn1 O2	1,909(16)	Na1 O9	2,393(2)	Mn2 Mn3	3,270(7)
Mn1 O4	1,902(17)	Na1 O2	2,3400(18)	Mn1 Mn3	3,579(5)
Mn2 O5	1,946(17)	Na1 O7	2,2713(19)	Mn3 Na1	3,595(10)
Mn2 O1	1,994(15)	Na1 O3	2,4151(19)	Mn2 Na1	3,459(11)
Mn2 N2	1,999(2)	Na1 O8	2,4224(18)	Mn1 Na1	3,590(11)
Mn2 N11	2,246(2)	Na1 N13	2,441(3)	Mn2 Ca1	3,401(8)
Mn2 N21	2,323(2)	Ca1 N23	2,425(2)	Mn3 Ca1	3,389(7)
Mn2 O7	1,855(17)	Ca1 O5	2,3491(17)	Mn1 Ca1	3,356(6)
Mn3 N21	2,368(2)	Ca1 O4	2,3242(17)	Na1 Ca1	5,742(11)
Mn3 O11	2,248(18)	Ca1 O10	2,3230(18)		

gruppe  $P\bar{1}$ . Es ist zu bemerken, dass der an Mn1 koordinierte Ligand antiparallel zu den beiden anderen Liganden koordiniert. In der  $M'$ -Tasche befindet sich ein Calciumion und in der  $M''$ -Tasche ein Natriumion. Die Grundfläche der Bipyramide besteht wie in **10** aus einer Kette aus Azid, Manganionen und Methanol (siehe Abbildung 4.11b). Das  $\mu_5$ -Sauerstoffatom O1, liegt nur 0,0449 Å außerhalb der Mangan(III)ebene. Der Winkel zwischen der normalen der Mangan(III)-Ebene und einer Linie durch Mn4 und Na1 beträgt lediglich 1,3 °.

Das Calciumion ist siebenfach koordiniert, wobei neben vier Liganden und dem  $\mu_4$ -Sauerstoffatom eine Methanolat und ein Azid koordinierten. Der Azidligand verbrückt  $\mu_{1,3}$  zu den beiden Manganionen Mn1 und Mn2, diese sind also gleichzeitig durch eine  $\mu_{1,1}$ -Verbrückung über

Tabelle 4.8.: Ausgewählte Bindungswinkel von **11**.

	Winkel °
Mn1 O1 Mn2	110,01(7)
Mn3 O1 Mn2	112,50(7)
Mn1 O1 Mn3	135,62(8)
Mn2 N21 Mn3	88,38(7)
Mn2 N11 Mn1	89,22(7)

diesen Liganden verbunden. Das Natriumion ist sechsfach koordiniert, mit fünf Sauerstoffatomen der Liganden und einem Azid. Die beiden Azidverbrückungen zu benachbarten Bipyramiden führen zu einer Kette aus Bipyramiden, wobei jeweils die Calcium- und Natriumseiten einander zugewandt sind. t (siehe Abbildung 4.12b).

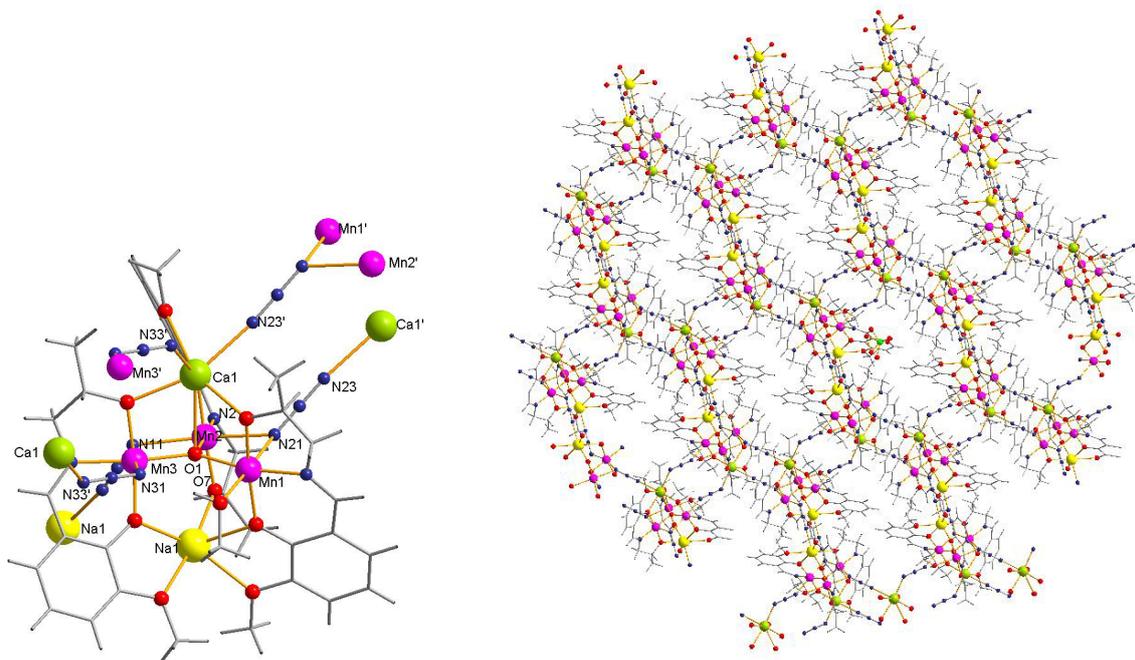
## 4.6. 2D-Netzwerk aus $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Bipyramiden **12**

Die Verbindung **12** ist aus den selben  $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Bipyramiden aufgebaut wie Verbindung **11**. Es kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , der einzige strukturelle Unterschied liegt in der Koordinationssphäre des Calciumions. Dieses ist in **12** neben den Liganden Sauerstoff von zwei Azidstickstoffen umgeben. Beide Azide verbrücken über eine Schwanz-Kopf-Verbrückung zu zwei Manganionen unterschiedlicher Bipyramiden. So entsteht neben den zuvor beschriebenen Ketten eine Verbrückung zwischen verschiedenen Kettensträngen und damit ein zweidimensionales Netzwerk aus  $\text{Mn}_3\text{CaNa}$ -Einheiten. Das Netzwerk bildet eine Ebene und die der Kristallpackung sind viele solcher Ebenen übereinander geschichtet.

## 4.7. Magnetische Messungen

### 4.7.1. Magnetische Messung Verbindung **7**

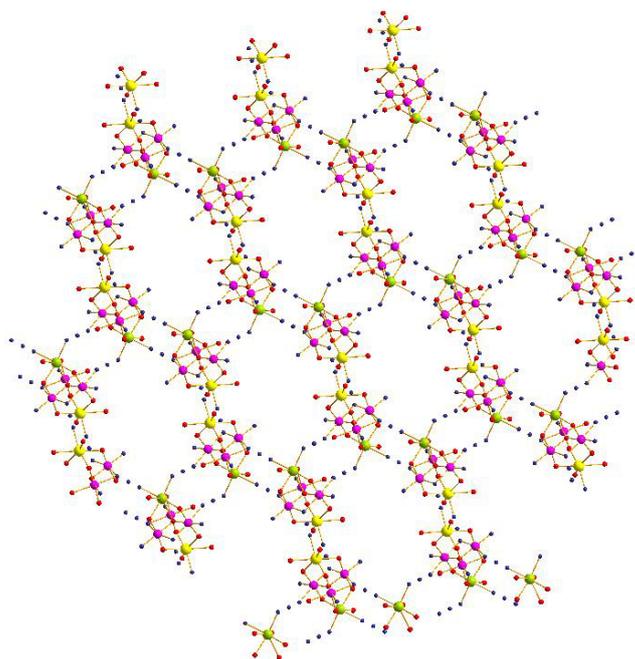
Von der  $\text{Mn}_4$ -pyramide **7** wurden magnetische Messungen mittels eines SQUID-Magnetometers vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 dargestellt. In Abbildung 4.15b ist das  $\chi T$ -Produkt gegen die Temperatur aufgetragen. Der Raumtemperatur Wert des  $\chi T$ -Produktes beträgt  $11,332 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Es ist ein stetiger Abfall der Kurve bis zu einer Tem-



(a)

(b)

Abbildung 4.13.: Struktur von **12**. (a) einzelnes Molekül (b) 2D-Netzwerk.



(a)

Abbildung 4.14.: Struktur des 2D-Netzwerks ohne Liganden C-Atome.

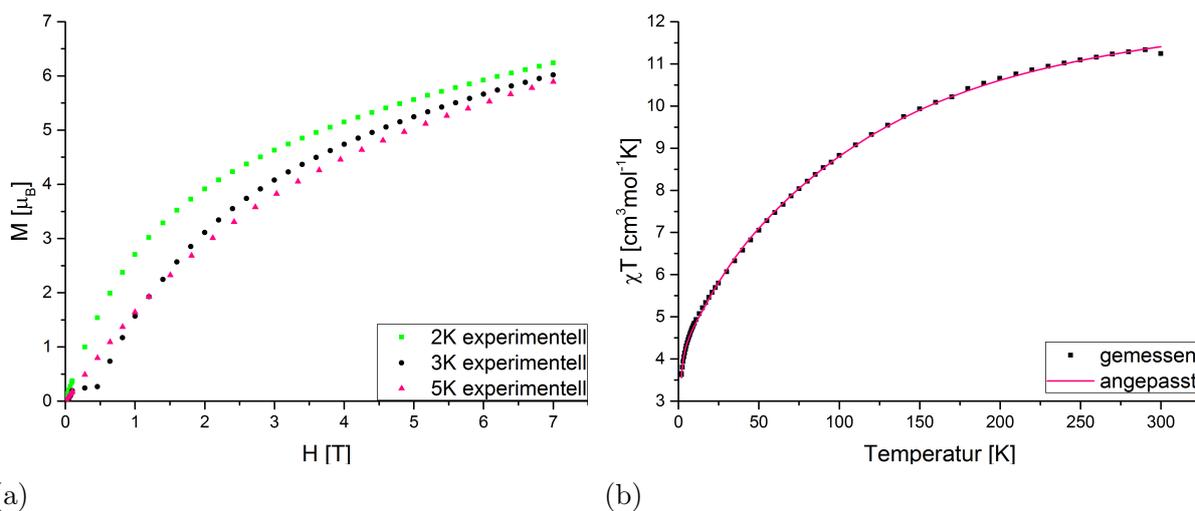


Abbildung 4.15.: Magnetische Eigenschaften von **7**. (a) Magnetisierungs Kurve von **7**. (b)  $\chi T$ -Plot von **7** bei einer Feldstärke von 0,1 T (schwarz) und die Anpassung mittels PHI<sup>[65]</sup>.

peratur von 150 K und einem  $\chi T$ -Wert von  $9,927 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  zu beobachten. Unterhalb dieser Temperatur erfolgt ein steiler Abfall bis zu einer Temperatur von 15 K und  $5,21 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ . Von dort erfolgt ein noch steilerer Abfall des  $\chi T$ -Produkts bis zu einem Wert von  $3,6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  bei 1,8 K. Dieses Verhalten lässt sich durch eine antiferromagnetische Kopplung, welche zu einer Spinfustration führt erklären. Der Raumtemperatur Wert von  $12,82 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  passt sehr gut zu dem theoretisch berechnete Maximalwert dreier freier, high-spin, Mangan(III)ionen in oktaedrischer Umgebung und einem high-spin Mangan(II)ion, bei einem g-Wert von 2, dieser beträgt  $13,375 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ . Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke wurden bei 2, 3 und 5 K bestimmt. Die aus den Messungen resultierenden Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.15a dargestellt. Sie steigen bei allen Temperaturen langsam bis zu einem Wert von  $5,51 \mu_B$  bei 7 T und 2 K an. Eine Sättigung der Magnetisierung wird hierbei jedoch nicht erreicht. Die theoretische Sättigungsmagnetisierung eines Systems aus drei Mangan(III)ionen ( $S = 4/2$ ) und einem Mangan(II)ionen ( $S = 5/2$ ) liegt bei  $17 \mu_B$ . Dies kann sowohl auf die Anisotropie der Jahn-Teller-Achse, als auch auf die Spinfustration zurückgeführt werden. Die magnetischen Daten wurden mittels dem Programm PHI<sup>[65]</sup> angepasst. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 4.15b dargestellt.

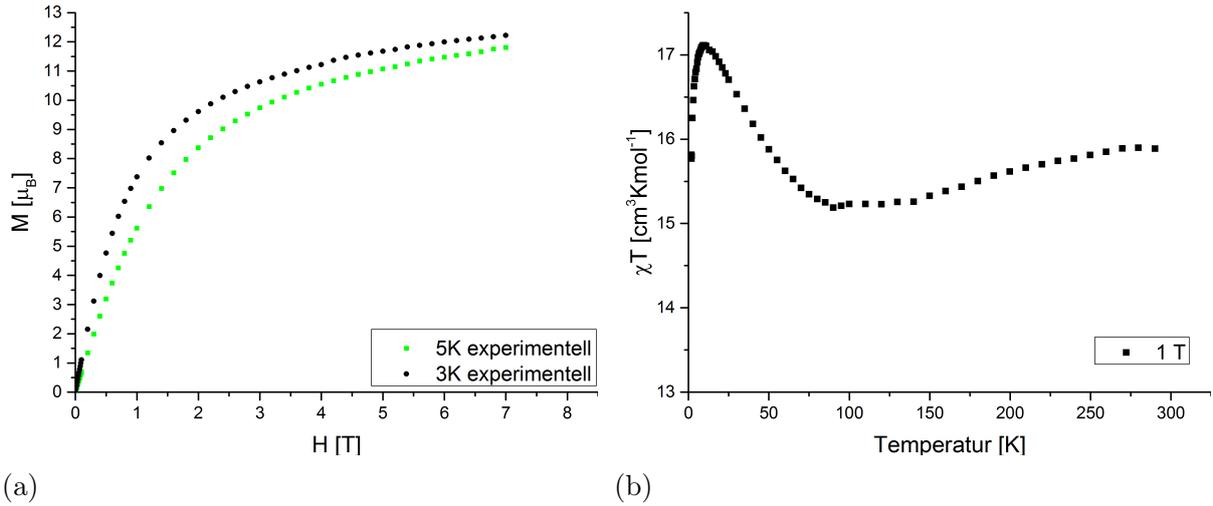


Abbildung 4.16.: Magnetische Eigenschaften von **8**. (a) Magnetisierungskurve von **8**. (b) Auftragung des  $\chi T$ -Produkts gegen T bei einem Feld von 1 T.

Der verwendete Spin-Hamiltonian ist in 4.1 zu sehen.

$$\hat{H} = -2(3J_a \hat{S}_{Mn^{III}} \hat{S}_{Mn^{III}} + J_b \hat{S}_{Mn^{III}} \hat{S}_{Mn^{II}}) + D_{Mn^{III}} 3\hat{S}_{zMn^{III}}^2 + D_{Mn^{II}} \hat{S}_{zMn^{II}}^2 + g\mu_B H \quad (4.1)$$

Es wurden davon ausgegangen, dass die Kopplungskonstanten zwischen den drei Mangan(III)ionen der Grundfläche gleich groß sind ( $J_a = J_{12} = J_{13} = J_{23}$ ) und alle drei Mangan(III)ionen gleich an das Mangan(II)ion gekoppelt sind ( $J_{14} = J_{24} = J_{34}$ ). Als Ergebnis der Anpassung wurden zwei antiferromagnetische Kopplungen erhalten, wobei  $J_a = -5,06 \text{ cm}^{-1}$  um zwei Größenordnungen größer ist als  $J_b$  mit  $-0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Der  $g$ -Wert betrug 1,97. Diese beiden stark unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $J$  passen sehr gut zum Kurvenverlauf des  $\chi T$ -Produkts. Der langsame Abfall bei hohen Temperaturen ist auf die größere der beiden Kopplungskonstanten  $J_a$  zurückzuführen, während der steile Abfall bei sehr niedrigen Temperaturen auf die sehr kleine Kopplungskonstante  $J_b$  zurückzuführen ist.

#### 4.7.2. Magnetische Daten der $Mn_5$ trigonalen Bipyramide **8**

An der  $Mn_5$  trigonalen Bipyramide **8** wurden ebenfalls magnetische Messungen durchgeführt. In Abbildung 4.16a sind die erhaltenen Magnetisierungskurven bei einer Temperatur von 3 und 5 K abgebildet. Die beiden Kurven steigen mit zunehmendem Feld zunächst steil an, ab 2 T wird der Kurvenverlauf jedoch zunehmend flacher. Es wird ein Maximalwert von

$12 \mu_B$  erreicht. Das maximal angelegte Feld von sieben Tesla genügt jedoch nicht um eine Sättigung der Magnetisierung zu erreichen. Die theoretische Sättigungsmagnetisierung eines Systems aus drei Mangan(III)ionen und zwei Mangan(II)ionen, mit einem g-Wert von 2 liegt bei  $22 \mu_B$ . In Abbildung 4.16b ist das  $\chi T$ -Produkt gegen die Temperatur aufgetragen. Der Raumtemperaturwert liegt bei  $18,7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , dies passt zu dem theoretisch berechneten Wert für zwei high-spin Mangan(II)ionen und drei high-spin Mangan(III)ionen von  $17,75 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ . Mit abnehmender Temperatur zeigt sich eine geringe Abnahme des  $\chi T$ -Wertes von  $15,7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  zu einem Minimum von  $15,2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  bei 90 K. Anschließend erfolgt ein steiler Anstieg bis zu einem Maximum von  $17,2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  bei 20 K mit darauffolgendem Abfall bis zum Wert von  $15,8 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  bei 1,8 K. Der flache Abfall bei hohen Temperaturen ist auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen, während der sehr steile Anstieg zwischen 90 und 20 K auf eine starke ferromagnetische Kopplung hinweist. Die Kernstruktur der zuvor beschriebene  $\text{Mn}_4$ -Pyramide findet sich in der  $\text{Mn}_5$ -Bipyramide wieder. Auch die Bindungswinkel und Bindungsabstände der in beiden Verbindungen vorkommenden  $\text{Mn}_4$ -Einheit sind sich sehr ähnlich (vgl. Tabelle 4.3 und 4.2). Diese strukturelle Ähnlichkeit legt die Vermutung einer ähnlichen Kopplung in dieser in beiden Verbindungen auftauchenden  $\text{Mn}_4$ -Einheit nahe. Daher liegt es nahe die im Vergleich zur  $\text{Mn}_4$ -Pyramide **7** neu hinzugekommene ferromagnetische Austauschwechselwirkung auf das fünfte Manganion zurück zu führen ist. Um diese Theorie zu beweisen oder zu widerlegen sind jedoch theoretische Berechnungen nötig. In Abbildung 4.17 wurde daher das  $\chi T$ -Produkt der  $\text{Mn}_4$ -Pyramide **7** (rot) von dem der  $\text{Mn}_5$ -Bipyramide **8** (schwarz) abgezogen. Die erhaltene Differenz (grün) zeigt eine dominante ferromagnetische Kopplung.

### 4.7.3. Diskussion der magnetischen Daten von **7** und **8**

Die Spins der drei Mangan(III)ionen im Dreieck sind antiferromagnetisch gekoppelt. Dies kann entweder zu einem System mit „verkanteten“ Spins und einem sogenannten toroidalen Moment oder zu einem Spinfrustrierten System führen, in dem die Spins senkrecht zur Dreiecksebene ausgerichtet sind. (siehe Abbildung 4.18). Im Falle des toroidalen Moments, ist in der Magnetisierungskurve bei niederen Temperaturen und niedrigen Feldern ein S-förmiger Kurvenverlauf so sehen. Dies konnte weder bei der  $\text{Mn}_4$ -Pyramide **7** noch bei der

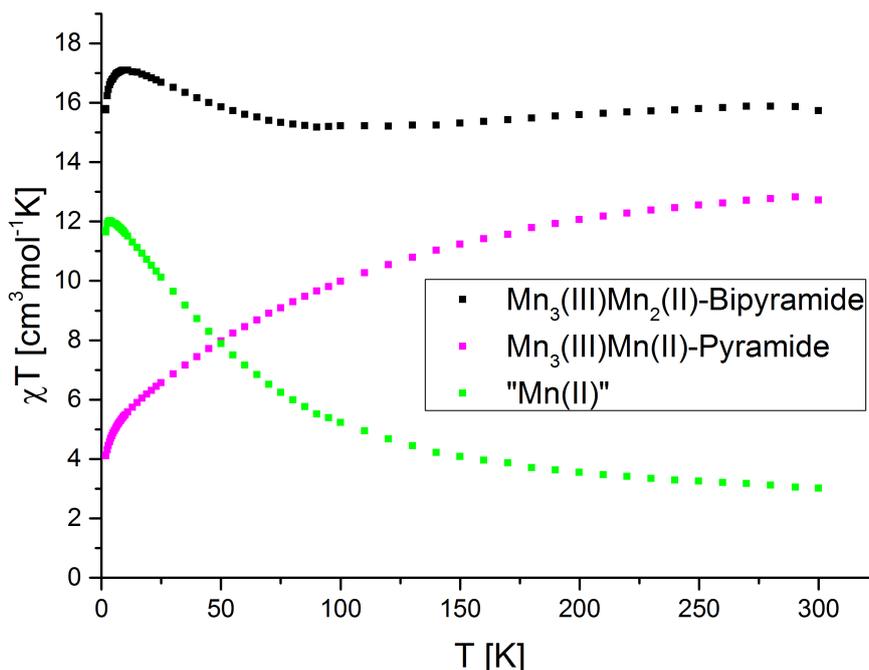


Abbildung 4.17.: Darstellung der  $\chi T$ -Produkte von **7** (grün), **8** (schwarz) und der Differenz der beiden (pink), welcher der des in der  $Mn_5$ -Bipyramide zusätzlich vorhandenen Mangan(II)ions entspricht.

$Mn_5$ -Bipyramide beobachtet werden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich in beiden Fällen um ein spinfrustriertes System handelt. Ein solches System ist durch eine Entartung aller drei möglichen Spinzustände gekennzeichnet. Dies führt zu einem großen energetischen Abstand zwischen den entarteten Grundzuständen und den angeregten Zuständen.

In der Magnetisierungskurve dominieren bei 2 K und hohen Magnetfeldern, eine große Anzahl verschiedener angeregter Zustände den Verlauf der Kurve. Diese führen zu einem linearen Verlauf der Kurve bei hohen Magnetfeldern. Zieht man diesen linearen Anteil von der Kurve ab, so erhält man einen Hinweis auf den Grundzustand des Systems. Wird dies für die  $Mn_4$ -Pyramide **7** durchgeführt, siehe Abbildung 4.19, so ist eine Sättigung des nicht linearen Anteils bei  $3,9 \mu_B$  zu beobachten. Der lineare Anpassung wurde mittels Origin durchgeführt. Die Steigung der angepassten Gerade betrug  $0,333(3)$  und der Y-Achsen-Abschnitt lag bei  $3,914(20)$ . Dieser Wert scheint zunächst nicht zu einem Mangan(III)ion ( $S = 4/2$ ) und einem Mangan(II)ion ( $S = 5/2$ ) zu passen. Das Mangan(II)ion an der Pyramidenspitze verbrückt über je einen Liganden zu allen drei Mangan(III)ionen und besitzt somit die selbe Kopplung zu allen drei Mangan(III)ionen. Somit ergeben sich als mögliche Wechselwirkungen mit dem

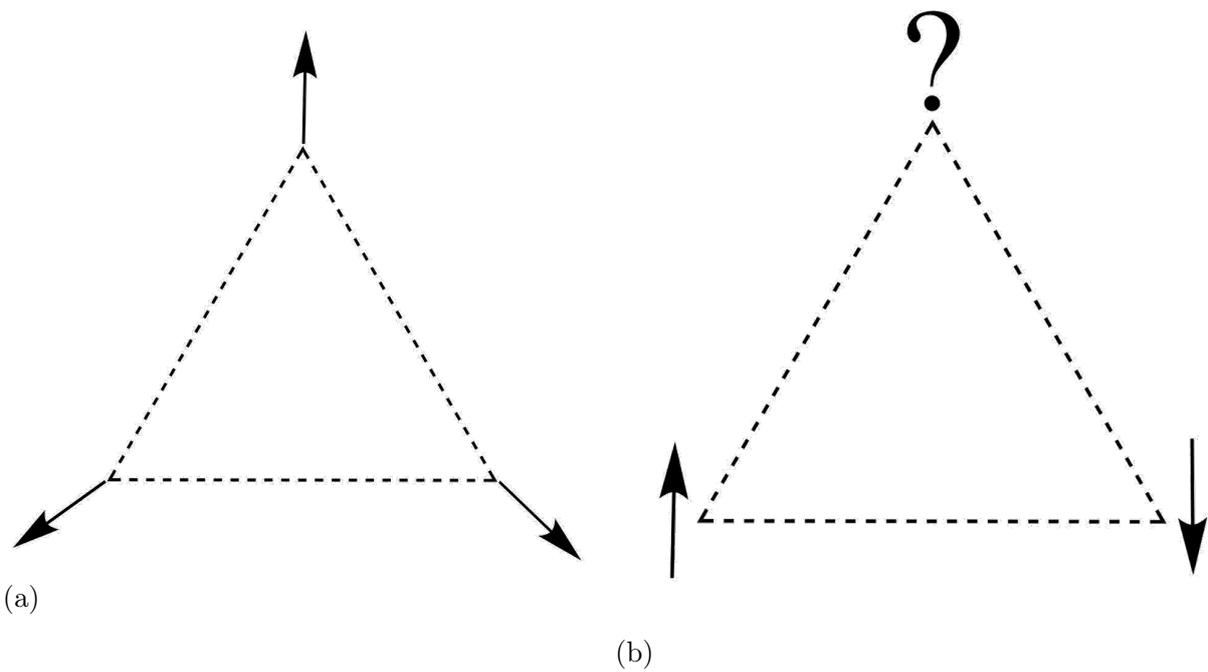


Abbildung 4.18.: Mögliche Anordnung der Spins in einem antiferromagnetisch gekoppelten Dreieck aus drei Mangan(III)ionen. (a) alle drei Spins liegen in der Ebene des Mangandreiecks, es entsteht ein sogenanntes toroidales Moment. (b) Ein Spinfrustriertes System aus drei Spins, welche senkrecht zur Ebene des Mangandreiecks liegen.

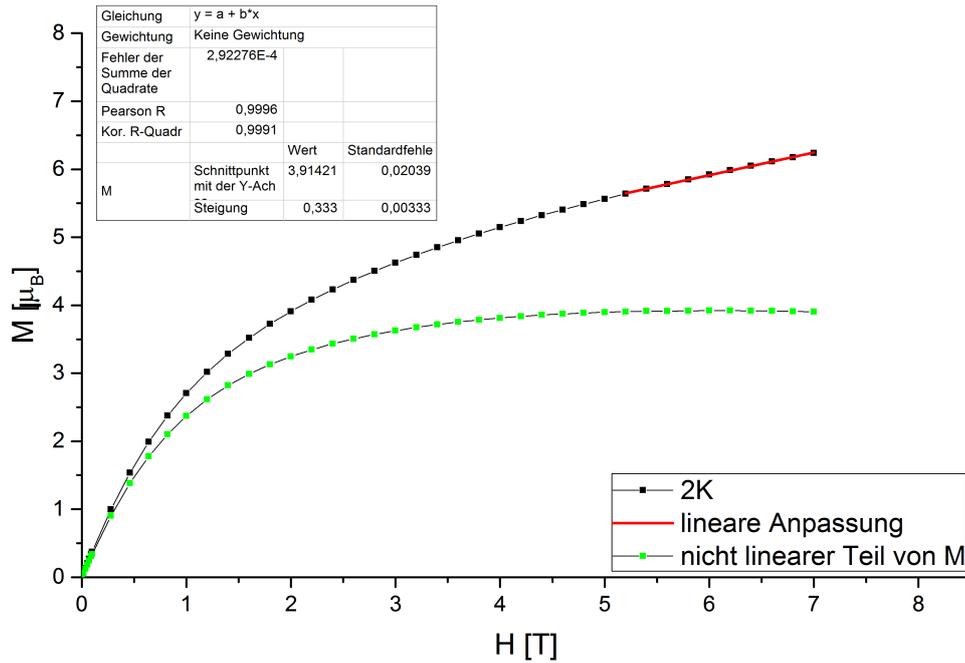


Abbildung 4.19.: (Feldabhängige Magnetisierung der Mn<sub>4</sub>-Pyramide (schwarze Punkte), mit Anpassung des linearen Teils der Magnetisierung (rote Linie) und der nicht lineare Teil der Magnetisierung (grün).

frustrierten Mangan(III)system die Möglichkeit einer antiferromagnetischen Kopplung ( $S = 4/2 - 5/2 = -1/2$ ) und einer ferromagnetischen Kopplung ( $S = 4/2 + 5/2 = 9/2$ ). Beide Zustände sind sich energetisch sehr ähnlich und können daher mittels dieser Methode nicht unterschieden werden. Die Sättigungsmagnetisierung entspricht also der eines Systems mit dem Grundzustand  $S = 4/2$  ( $((9/2 - 1/2)/2 = 4/2)$ ). Dies passt zu einer Sättigungsmagnetisierung von  $3,9 \mu_B$ . Die mittels Phi bestimmte Kopplungskonstanten passen ebenfalls zu dieser Vermutung. Die Kopplung zwischen den Mangan(III)ionen und dem Mangan(II)ion ist mit  $J_b = -0,05 \text{ cm}^{-1}$  nur sehr schwach und folgt deswegen nicht streng dem frustrierten Spin, sondern kann sowohl ferro- also auch antiferromagnetisch mit diesem gekoppelt sein. Mit der gleichen Methode wurde die Mn<sub>4</sub>-Bipyramide **8** untersucht. Auch hier wurde der lineare Teil bei hohen Magnetfeldern angepasst und die Steigung von der Magnetisierung abgezogen. Es wurde jedoch die Messkurve von 3 K verwendet, da in der 2 K Isotherme leichte Temperaturschwankungen bei hohen Magnetfeldern aufweist. Der so erhaltene nichtlineare Teil der Magnetisierung ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Magnetisierung läuft in diesem Fall gegen eine Sättigung von  $9,2 \mu_B$ . Dies bedeutet, dass im Grundzustand eine Spin von  $9/2$

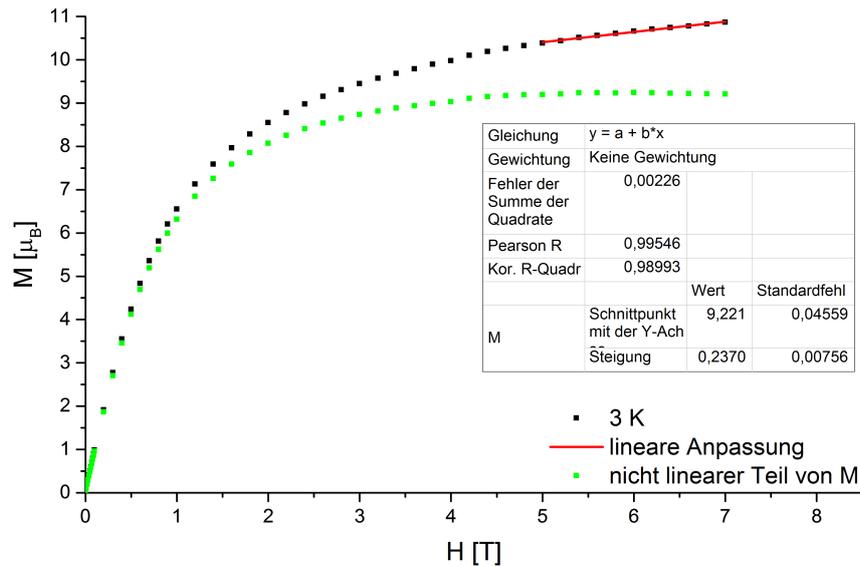


Abbildung 4.20.: Feldabhängige Magnetisierung von **8**, mit Anpassung des linearen Teils der Magnetisierung. Grün: nicht linearer Teil der Magnetisierung.

vorliegt. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Kopplungsverhältnisse in der  $Mn_4$ -Einheit denen in der  $Mn_4$ -Einheit in **7** entsprechen, was aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Einheiten durchaus zulässig ist, dann lässt sich die Sättigung des Grundzustandes bei  $9 \mu_B$  durch eine ferromagnetische Kopplung fünften Manganions erklären. Diese Vermutung lässt sich außerdem durch den Abzug des  $\chi T$ -Produkts von **7** und **8** belegen (siehe Abbildung 4.17). Es bleibt lediglich eine ferromagnetische Wechselwirkung sichtbar.

#### 4.7.4. Magnetische Daten der $(Mn_4Na)_2$ gekoppelte trigonale Bipyramide **10**

An der  $(Mn_4Na)_2$  gekoppelten trigonalen Bipyramide **10** wurde lediglich eine Suszeptibilitätsmessung durchgeführt. In Abbildung 4.21 ist das  $\chi T$ -Produkt gegen T aufgetragen, die Messung erfolgte bei einem Magnetfeld von 0,1 T. Der Raumtemperaturwert des  $\chi T$ -Produktes beträgt  $25,88 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Mit sinkender Temperatur nimmt dieser Wert bis zu einem Wert von  $8,71 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  bei 2 K ab. Zwischen 4 und 2 K ist ein sehr flacher Kurvenverlauf mit einer nur sehr geringen Abnahme des  $\chi T$ -Werts zu erkennen. Solch ein Verlauf deutet einen gut definierten Grundzustand hin, welcher hier einen  $\chi T$ -Wert von  $8,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  besitzt. Dieser könnte durch eine ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Man-

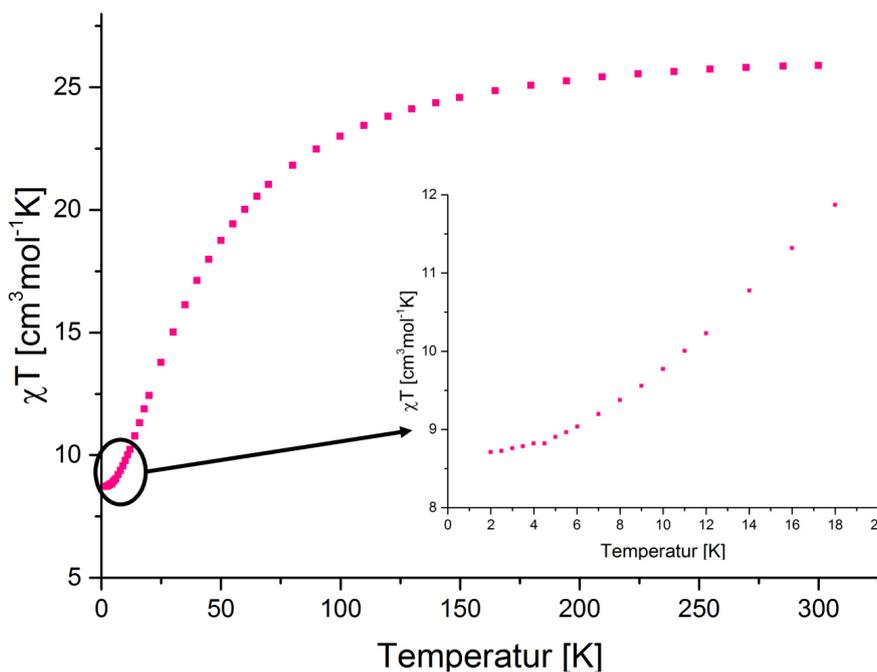


Abbildung 4.21.: Auftragung des  $\chi T$ -Produkts gegen  $T$ .

gan(II)ionen erklärt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass  $\mu_{1,3}$  verbrückende Azide zu einer ferromagnetischen Kopplung zwischen zwei Metallzentren führe.<sup>[83]</sup> Wird analog zur  $Mn_4$ -Pyramide **7** eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem  $Mn_3$ -Dreieck und dem Mangan(II)ion vorausgesetzt, so bleiben zwei ferromagnetische Mangan(II)ionen übrig und die beiden  $Mn_3$ -Dreiecke sind antiferromagnetisch gekoppelt. Zwei Mangan(II)ionen besitzen einen theoretischen  $\chi T$ -Wert von  $8,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Dies ist jedoch nur eine vorläufige Vermutung und muss durch genauer untersuchung der Magnetisierung bestätigt werden. Es konnten aus technischen Gründen keine Messung der Magnetisierung vorgenommen werden.

#### 4.7.5. Magnetische Daten von $Mn_3Na$ -Kette **11**

Auch an **11** wurden magnetische Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse der Datenanalyse sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Zunächst soll die Magnetisierung betrachtet werden, diese ist in Abbildung 4.22a bei 2, 3 und 5 K in  $\mu_B$  zwischen 0 und 7 T aufgetragen. Die Messkurve bei 2 K steigt mit zunehmendem Feld zunächst stark bis zu einem Wert von  $2,7 \mu_B$  an. Anschließend wird die Messkurve etwas flacher und erreicht bei 7 T einen Wert von  $6,23 \mu_B$ . Die Kurven für 3 und 5 K liegen fast aufeinander und liegen im Bereich zwischen 0 und 3 T

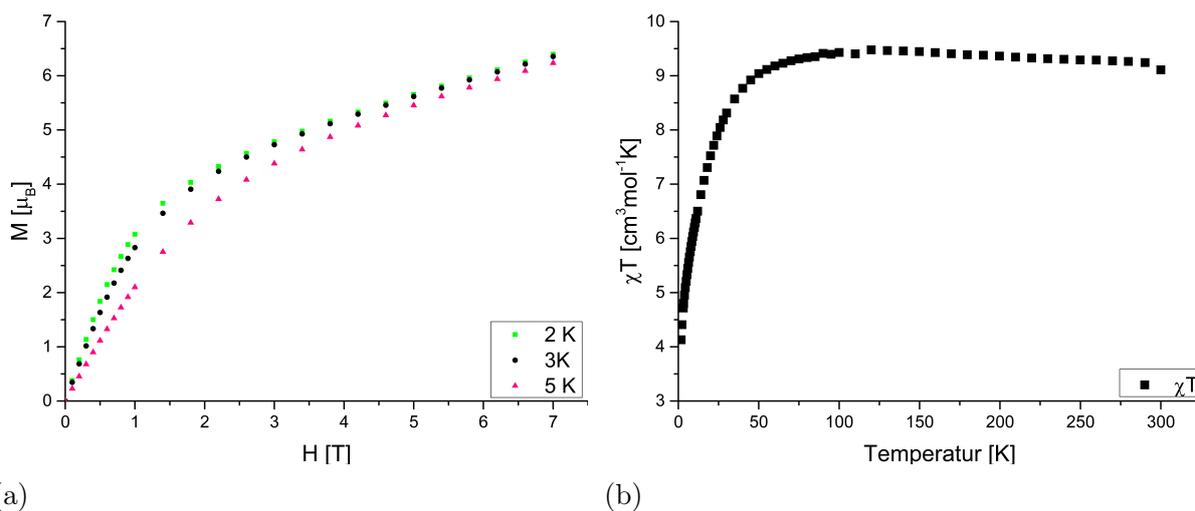


Abbildung 4.22.: Magnetische Eigenschaften von **11**. (a) Magnetisierungskurve von **11**. (b)  $\chi T$ -Plot von **11**.

deutlich über der von 2 K. Danach nähern sie sich der Kurve von 2 K an und liegen schließlich bei 7 T mit  $6,395 \mu_B$  nur noch gering über der Magnetisierung bei 2 K. Der erwartete Wert für die Magnetisierung für drei freie oktaedrische Mangan(III)ionen liegt bei  $12 \mu_B$ . Dieser große Unterschied kann wie zuvor bereits beschrieben durch die Anisotropie und das frustrierte Spinsystem erklärt werden. Auch hier ist bei niederen Magnetfeldern kein S-förmiger Verlauf der Magnetisierungskurve bei niederen Feldern zu erkennen. In Abbildung 4.22b ist das  $\chi T$ -Produkt gegen die Temperatur aufgetragen. Die Messung erfolgt bei 0,1 T und zeigt ausgehend von 300 K zunächst einen flach ansteigenden Verlauf von  $9,24 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  bis zu einem Maximalwert von  $9,4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  bei 90 K. Anschließend fällt die Kurve stark ab. Sie besitzt in dem Bereich zwischen 2 und 90 K einen Wendepunkt. Der Raumtemperatur  $\chi T$ -Wert passt sehr gut zu dem Wert für drei ungekoppelte Mangan(III)ionen (dieser liegt bei  $9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ). Dieser Kurvenverlauf legt eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Mangan(III)ionen nahe.

## 4.8. Bezug zum OEC

In diesem Kapitel ist es also gelungen verschiedene Verbindungen mit einem  $\text{Mn}_3\text{M}'\text{M}''$  trigonalen bipyramidalen Kern herzustellen. Leider war es nicht möglich eine Verbindung herzustellen, welche nur Calcium- und Manganionen im Kern enthält. Es war neben Calciumionen

---

auch immer Natriumionen in den Strukturen enthalten, da die M'-Tasche des Liganden sehr selektiv für Natriumionen ist. Werden Liganden verwendet, welche diese Tasche nicht enthalten, so erhält man reine Manganstrukturen, in welchen in der M'-Tasche nicht genug Platz für ein Calciumion ist. Außerdem ist es gelungen eine Struktur herzustellen, welche eine  $\mu_3$ -Sauerstoff verbrückte  $Mn_3$ -Einheit und ein Calciumion über diesem Sauerstoff besitzt, eine solche Einheit ist ebenfalls im OEC enthalten. Außerdem konnte mit der gekoppelten  $Mn_3CaNa$ -Bipyramdie **9** eine Verbindung herzustellen, welche ein fünffach, tetragonal pyramidal koordiniertes Mangan(III)ion enthält. Es wäre interessant dieses genauer zu untersuchen um Hinweise um die noch diskutierte Koordinationsumgebung des Mn1 im OEC zu bieten. Außerdem ist es in diesen Verbindungen einzelne Aspekte des OEC zu modellieren. So konnte eine  $\mu_4$ -oxo verbrückte Mangan-Calcium-Verbindung synthetisiert werden. Es ist nicht gelungen in den calciumhaltigen Verbindungen dieses während der Synthese durch Strontium zu ersetzen. Es konnte keine alternative Struktur mit Strontium erhalten werden. Dies zeigt wie schwierig es ist Calciumionen in heterobimetallischen Verbindungen mit Strontiumionen isostrukturell zu ersetzen.

In Tabelle 4.9 sind die Mn-Mn und Mn-Ca- Abstände der Verbindungen in diesem Kapitel zusammen mit denen des OECs dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Mangan-Mangan-Abstände bei den fünf Verbindungen variieren. Die beiden reinen Mangan Verbindungen **7** und **8** ähneln sich sehr stark in ihren Abständen, der geringe Unterschied ist vermutlich auf die unterschiedlichen verbrückenden Halogenidionen, **7** Chlorid und **8** Bromid, zurückzuführen. Auffällig ist, dass sich **11** und **12** in ihren Bindungslängen, trotz der gleichen bipyramidalen Kern-Einheit, stark unterscheiden. Die Metall-Metall-Abstände sind beim zweidimensionalen Netzwerk **12** generell um  $0,2 \text{ \AA}$  größer. Die Doppelbipyramide **9** unterscheidet sich ebenfalls von den beiden anderen Strukturen mit  $Mn_3CaNa$ -Bausteinen. Hier ist besonders der sehr lange Mn-Ca-Abstand auffällig, welcher mit  $3,7 \text{ \AA} - 0,3 \text{ \AA}$  über dem des zweidimensionalen Netzwerks **12** und sogar  $0,6 \text{ \AA}$  über dem der Kette **11** liegt. Im Vergleich zu den OEC Abständen lässt sich sagen, dass sich die Abstände im OEC trotz einer ähnlichen Geometrie der  $Mn_3Ca$ -Einheiten, nicht vergleichen lassen. Es ist auch kein deutlicher Trend anhand der Abstände erkennen. Zu bemerken ist jedoch, dass das zweidimensionale Netzwerk den Abständen am nächsten kommt. Vorallem die Mn-Ca-Abstände sind mit nur  $0,1 \text{ \AA}$  sehr ähnlich. Die Angaben der Bindungslängen im OEC sind aufgrund der schwierigen Messungen

Tabelle 4.9.: Mn-Mn-Abstände von **7\***, **8'**, **9**, **11** und **12** im Vergleich zum OEC

Atom1 Atom2	<b>7*</b>	<b>8'</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	OEC
Mn1 Mn2	3,2420(11)	3,2825(41)	3,098(3)	3,0649(6)	3,2047(13)	2,8
Mn1 Mn3	3,2420(11)	3,3417(43)	3,5779(43)	3,3534(3)	3,6115(13)	3,3
Mn2 Mn3	3,2420(11)	3,236(5)	3,140(3)	3,0099(6)	3,1655(12)	2,9
Mn1 Mn4*/Mn5'/Ca1	3,5579(10)	3,5953(52)	3,7473(43)	3,1770((7)	3,4016(17)	3,5
Mn2 Mn4*/Mn5'/Ca1	3,5579(10)	3,5837(47)	3,7970(36)	3,1880(7)	3,4250(14)	3,3
Mn3 Mn4*/Mn5'/Ca1	3,5579(10)	3,5813(44)	3,7825(44)	3,1455(7)	3,3630(15)	3,4

mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet als die der synthetisierten Verbindungen.

## 4.9. Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist es gelungen verschiedene Verbindungen mit einer pyramidalen Kernstruktur herzustellen, welche auf einer  $Mn_3$ -Grundfläche basieren. Durch Modifikation der Liganden konnten die Spitzenatome der Pyramiden sowohl mit Manganionen **7** und **8**, als auch mit Calcium und Natriumionen **9**, **11** und **12** besetzt werden. Leider war es nicht möglich andere Erdalkali oder Alkalimetalle selektiv in die Struktur zu bringen. Dies wäre interessant gewesen um das spektroskopische Verhalten der beiden isostrukturellen Verbindungen zu untersuchen, da vom OEC ein künstlich hergestelltes Strontium-Variante existiert, welche zwar spektroskopisch untersucht wurde, es existiert jedoch keine Kristallstruktur von dieser Verbindung. Außerdem konnten einige strukturellen Eigenschaften des OEC nachgebildet werden. So konnte in **9** ein fünffach koordiniertes Mangan(III)ion realisiert werden, welches zu seinem nächsten potentiellen Nachbarn einen Abstand von 3,7 Å besitzt. Dies ist ein immernoch diskutierte Eigenschaft von Mn1 im OEC, im Moment wird jedoch eine Fünffachkoordination von Mn1 in der Oxidationsstufe III im  $S_1$ -Zustand für am wahrscheinlichsten gehalten. Mit Verbindung **11** konnte eine Verbindung hergestellt werden, welche eine  $\mu_4$ -oxo verbrückte  $Mn_3Ca$ -Einheit enthält. Die darin enthaltene  $Mn_3CaNa$ -Einheit konnte sowohl als Kette als auch als 2D-Netzwerk erhalten werden. Außerdem konnten mit den reinen Manganstrukturen **7** und **8** spinfrustrierte  $Mn_3$ -Einheiten und ihre antiferromagnetische sowie ferromagnetische Wechselwirkung mit gekoppelten Manganionen untersucht werden.

## 5. Doppelt überkapptes Kuban

Beim OEC handelt es sich um eine  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Verbindung, welche von einer sekundären Proteinstruktur umgeben ist. Er ist für den Wasserspaltungsprozess während der Photosynthese in Pflanzen verantwortlich und damit Gegenstand aktueller Forschung. Doch trotz diesen regen Interesses am OEC existieren noch viele Unklarheiten in Bezug auf seine genaue Struktur und die Vorgänge während des katalytischen Zyklus. So wird zum Beispiel noch über die genauen Oxidationsstufen des OEC und über das Vorhandensein eines fünffach koordinierten Mangans diskutiert. Modelkomplexe, welche die Geometrie, Stöchiometrie oder auch nur einzelne strukturellen Eigenschaften nachbilden, sind daher für ein besseres Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Zustände des OEC wichtig. Von besonderer Bedeutung sind Mangan-Calcium-Verbindungen, welche einen Kuban-Kern aufwiesen, welcher sowohl Calcium- als auch Manganionen enthält. In dieser Arbeit ist es gelungen, eine solche Verbindung herzustellen. Diese soll nun im Folgenden genauer beschrieben werden und die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung mittels SQUID dargestellt werden. Diese Untersuchungsmethode wurde gewählt, da ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur von Mangan-Calcium-Verbindungen wichtige Einblicke für die Interpretation und das Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften des OEC liefern kann.

Man kann den Metallkern im gesamten auch analog zu Brechin et al.<sup>[86]</sup> als zwei verknüpfte, übereinander liegende  $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Ca}$ -Dreiecke betrachten. Die Ebenen durch die beiden Dreiecke ( $\text{Mn1Ca1Mn2}$  und  $\text{Mn3Ca2Mn4}$ ) liegen in einem Winkel von  $28,466^\circ$  zueinander. Im Gegensatz zu der von Brechin et al. publizierten Struktur handelt es sich bei den beiden Dreiecken jedoch um keine annähernd gleichseitigen Dreiecke. Der  $\text{Mn1-O1-Mn2}$ -Winkel beträgt  $131,419(6)^\circ$  und das die drei Ionen verknüpfende O1 liegt nicht in der Mitte des Dreiecks und  $0,4254 \text{ \AA}$  außerhalb der  $\text{MnMnCa}$ -Ebene. Die beiden  $\text{Mn1-O1-Ca1}$  Winkel betragen  $102,420(6)^\circ$  und der  $\text{Mn2-O1-Ca1}$ -Winkel beträgt  $112,154(6)^\circ$ . Im Vergleich zu der von Bre-

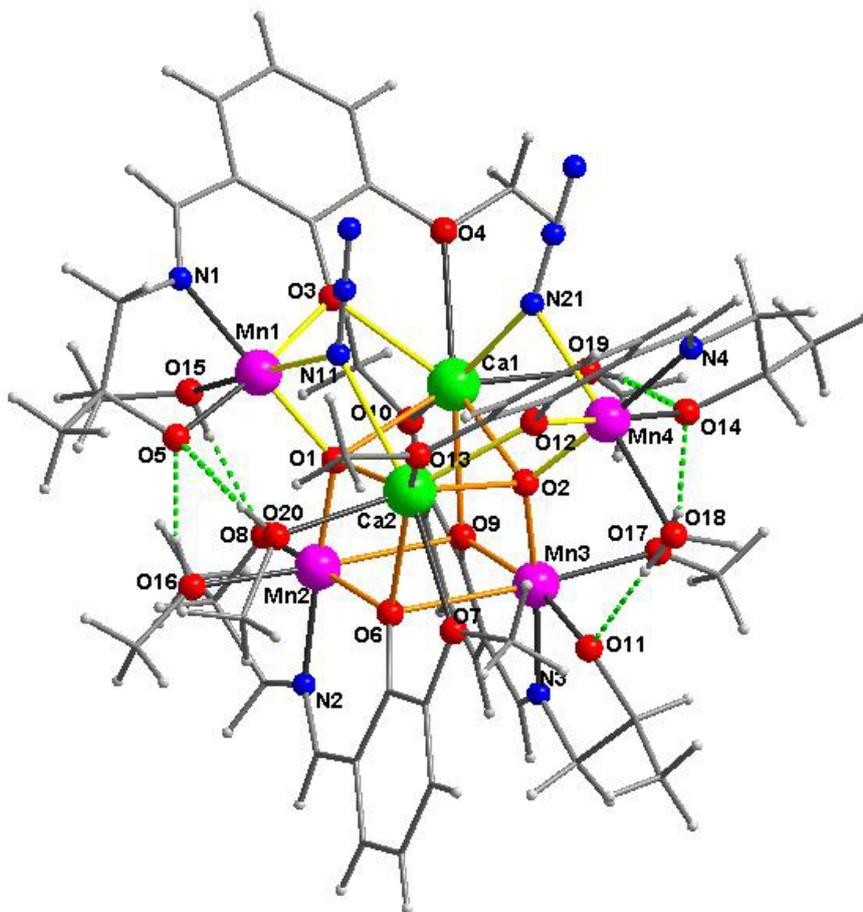
Tabelle 5.1.: Bindungslängen von  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$  **13** in Å.

	Abstand		Abstand		Abstand
Mn1 O1	1,867(2)	Mn4 O2	1,864(2)	Ca2 O12	2,362(2)
Mn1 O3	1,926(2)	Mn4 O12	1,920(2)	Ca2 O13	2,638(2)
Mn1 O5	1,919(2)	Mn4 O14	1,899(2)	Ca2 O20	2,372(3)
Mn1 O15	2,323(2)	Mn4 O18	2,281(2)	Ca2 N11	2,428(2)
Mn1 N1	1,976(3)	Mn4 N4	1,987(3)	Mn1 Ca1	3,3880(8)
Mn1 N11	2,247(3)	Mn4 N21	2,319(3)	Mn2 Ca1	3,5962(8)
Mn2 O1	1,862(2)	Ca1 O1	2,454(2)	Mn3 Ca1	3,4706(7)
Mn2 O6	1,936(2)	Ca1 O2	2,493(2)	Mn4 Ca1	3,5227(8)
Mn2 O8	1,875(2)	Ca1 O3	2,393(2)	Mn4 Ca2	3,3626(9)
Mn2 O9	2,530(2)	Ca1 O4	2,671(2)	Mn3 Ca2	3,5606(8)
Mn2 O16	2,222(3)	Ca1 O9	2,501(2)	Mn2 Ca2	3,4565(8)
Mn2 N2	2,007(3)	Ca1 O10	2,507(2)	Mn1 Ca2	3,4965(8)
Mn3 O2	1,865(2)	Ca1 O19	2,368(3)	Mn1 Mn2	3,3991(7)
Mn3 O6	2,556(2)	Ca1 N21	2,454(3)	Mn2 Mn3	3,4462(7)
Mn3 O9	1,939(2)	Ca2 O1	2,507(2)	Mn3 Mn4	3,3758(7)
Mn3 O11	1,867(2)	Ca2 O2	2,432(2)	Mn1 Mn3	5,5383(7)
Mn3 O17	2,208(3)	Ca2 O6	2,471(2)	Mn2 Mn4	5,5414(7)
Mn3 N3	2,005(3)	Ca2 O7	2,478(2)	Mn1 Mn4	5,6086(8)

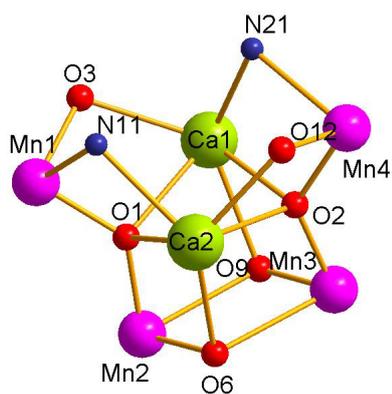
chin et al.<sup>[86]</sup> publizierten Struktur sind zwei der Mangan(III)ionen durch Calcium(II)ionen (je eines in jedem Dreieck) ersetzt.

## 5.1. Strukturbeschreibung von $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ **13**

Bei **13** handelt es sich um eine Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2\text{L}_4\text{H}_2\text{O}(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_4$ , sie enthält einen  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Kern, in welchem zwei Mangan(III)ionen (Mn2, Mn3), die beiden Calciumionen (Ca1 und Ca2) und vier Sauerstoffatome (O1, O2, O6, O9) ein verzerrtes  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$  Kuban bilden. O1 und O2 sind auch jeweils zu einem weiteren Mangan(III)ion (Mn3 bzw. Mn4) gebunden. O1 und O2 fungieren als  $\mu_4$ -O Brücken. Mn3 und Mn4 sind jeweils durch zwei End-On-Azid-Brücken zu einem Calciumion und durch einen Phenolatsauerstoffatom zum anderen Calciumion des Kubans verbrückt (siehe Abbildung 5.1b). In Abbildung 5.2a ist der verwendete Ligand  $\text{L}^2$  und sein Koordinationsmodus an die Mangan- und Calciumionen exemplarisch für Mn1 und Ca1 dargestellt. Jedes der vier Manganionen wird von einem Schiffbase Ligand umgeben. Während jedes der beiden Calciumionen von



(a)



(b) Struktur des Metallkerns von **13**

Abbildung 5.1.: Struktur des  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Clusters, Mn-O und Ca-O-Bindungen innerhalb des Kubans sind orange dargestellt, andere Bindungen zu verbrückenden Ligandenatomen gelb. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grün gestrichelt.

Tabelle 5.2.: BVS von  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$

<b>13</b>	II	III	IV
Mn1	3,338	3,109	3,173
Mn2	3,210	2,971	3,063
Mn3	3,226	2,985	3,077
Mn4	3,335	3,076	3,140
	Mn(II)	Ca	
Ca1	1,088	1,839	
Ca2	1,290	2,154	

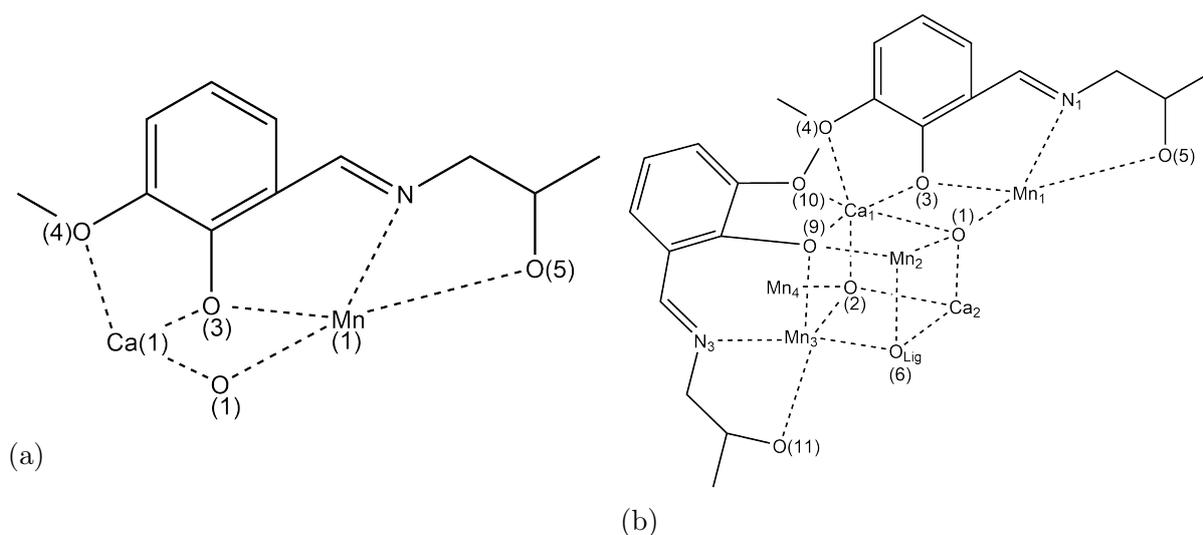


Abbildung 5.2.: (a) Schematische Darstellung des Schiffbase Liganden  $L^2$  und dessen Koordinationsmodus. (b) Schematische Darstellung der beiden Ca1 koordinierenden Schiffbaseligenanden und des Metallkerns.

zwei Schiffbase Liganden koordiniert wird. Die  $\text{O}_{\text{Methoxy}}\text{-Ca1-O}_{\text{Phenolat}}$  Ebenen der beiden Liganden liegen mit einem Winkel von  $89,9^\circ$  nahe zu orthogonal zueinander, sie gehören je zu einem Kuban-Manganion (Mn3) und zu einem der nicht Kuban-Manganionen (Mn1) (siehe Abbildung 5.2b). Zusätzlich zu diesen beiden Liganden, wird Ca1 von einem Methanol (O19) einem Azid (N21) und einem  $\mu_4$ -Sauerstoffatom (O2) umgeben. Es ist also achtfach koordiniert, die Koordinationsumgebung entspricht am ehesten einem verzerrten zweifach überkappten trigonalen Prisma (SHAPE-Abweichung 3,11). Das Azid verbrückt  $\mu_{1,1}$  zum zweiten nicht-Kuban-Manganion Mn4. Das zweite Calciumion besitzt eine ähnliche Koordinationsumgebung. Mn1 wird neben der aus Phenolatsauerstoff-, Iminstickstoff- und Alkoholatsauerstoffatom gebildeten Schiffbase-Tasche von einem Azid N11, einem Me-

thanolsauerstoffatom (O15) und einem  $\mu_4$ -Sauerstoffatom O1 verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Jahn-Teller-Achse liegt entlang der Methanolsauerstoff-Azid-Achse (Bindungsabstand 2,323(2) und 2,247 Å). Das  $\mu_4$ -Sauerstoffatom bildet eine der Kubanecken und verbrückt zu den beiden Calcium- und einem der Mangan(II)ionen, welches ebenfalls eine Ecke des Kubans bildet. Mn4 ist mit Ca2 und Mn3 auf die gleichweise verbrückt. Seine Koordinationsumgebung weicht jedoch von der von Mn1 ab: Das Methanolsauerstoffatom ist hier durch ein Wassersauerstoffatom (O18) ausgetauscht, der Bindungsabstand beträgt 2,281(2) Å. Die beiden Kuban-Manganionen (Mn2/Mn3) werden ebenfalls jeweils von einem Schiffbase-Liganden (O6, N2, O8/ O9, N3, O11), einem  $\mu_4$ -Sauerstoffatom (O1/O2) und einem Methanolsauerstoffatom (O16/O17) koordiniert. Die verzerrt oktaedrische Koordinationsphäre wird vom Methoxy-Sauerstoff des benachbarten Schiffbase-Liganden (O6/O9) vervollständigt. Die Jahn-Teller-Achse liegt entlang dieses Methoxysauerstoffatoms und dem Methanolsauerstoff (Bindungsabstand: 2,557(3) Å) und 2,208(2) Å).

Bei der vorgestellten Verbindung handelt es sich um ein verzerrtes  $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Ca}_2\text{O}_4$ -Kuban, welches von zwei weiteren Mangan(III)ionen auf zwei gegenüberliegenden Seiten überkappt wird (siehe Abbildung 5.1b). Die vier Metallionen im Kuban bilden einen verzerrten Tetraeder, die Verzerrung lässt sich vor allem auf die unterschiedlichen Bindungsradien der Mangan(III)- und Calcium(II)ionen zurückführen. Bei einem Tetraeder handelt es sich um eine trigonale Pyramide, mit drei exakt gleich großen Dreiecksflächen. Somit ähnelt er dem trigonal pyramidalen Metallkern der Verbindung  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$  **7**, ein großer Unterschied besteht jedoch in der Verknüpfung der Metallatome. Die trigonalen Bipyramiden, welche im vorhergehenden Kapitel vorgestellt wurden, besitzen eine weitere Spitze. Man kann den kubischen Kern der hier vorgestellten  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Verbindung also als auch analog zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen  $\text{Mn}_3\text{M}'\text{M}''$ -Verbindungen betrachten. Wobei eines der Grundflächen Mangan(III)ionen durch ein Calcium(II)ion besetzt wird, an der M' Position befindet sich ein ebenfalls ein Calcium(II)ion und M'' ist vakant. Der verwendete Ligand  $\text{L}^2$  koordiniert im selben Koordinationsmodus wie in den trigonal Pyramidalen Verbindungen **10** und **11**. Jedoch werden im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Strukturen beide Taschen von Calcium(II)ionen besetzt. Neben der unterschiedlichen ANzahl an Metallionen im Kern (fünf in der trigonalen Bipyramide und sechs im zweifach überkappten Kuban) besteht der größte Unterschied jedoch in der Verknüpfung der Mangan(III)ionen und der daraus resultierenden

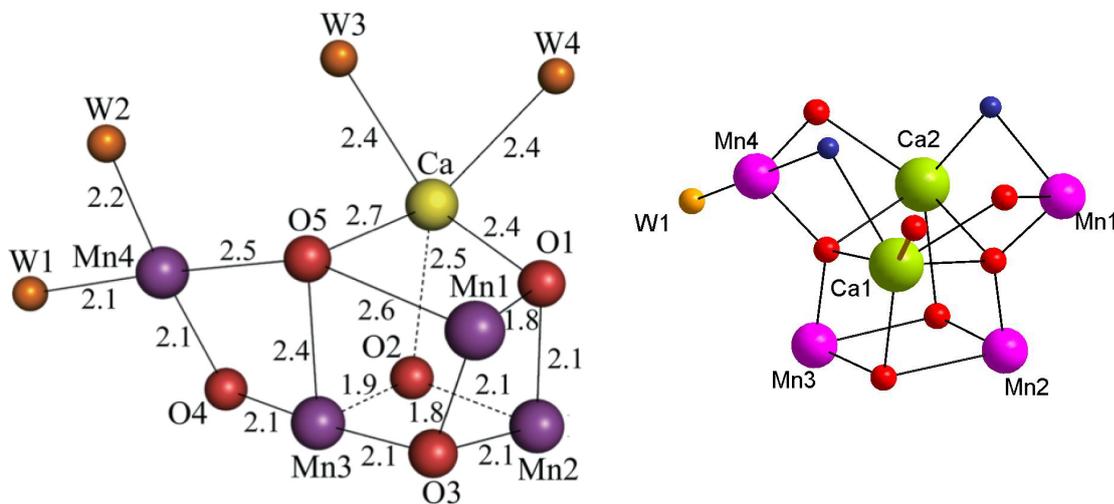


Abbildung 5.3.: Vergleich der Kernstruktur des OEC (links) mit dem Kern der  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Verbindung (**13**)

Lage der Liganden zueinander. In der Strukturen mit pyramidalen Kern sind alle drei Liganden parallel orientiert, während in der in diesem Kapitel vorgestellten  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Verbindung je zwei Liganden parallel zu einander orientiert sind und nahe zu orthogonal zu den beiden anderen Liganden.

## 5.2. Struktureller Bezug zum OEC

Mit **13** konnte ein gemischte Mangan(III)-Calcium-Verbindung mit kubischen Kern synthetisiert werden. Der Aufbau des Kernes von **13** ähnelt dem des OEC sehr stark (siehe Abbildung 5.3). Die hier vorgestellte Verbindung unterscheidet sich lediglich durch das zweite überkappende Mangan(III)ion, dieses ist im Vergleich zum OEC zusätzlich vorhanden. Außerdem ist im Kuban-Kern von **13** ein Manganion durch ein Calciumion ausgetauscht.

Außerdem handelt es sich bei der hier vorgestellte Verbindung um die erste heterobimetallische Mangan-Calcium-Verbindung welche einen Mangan-Calcium-Kuban in seinem Metallkern enthält. Die Struktur des OEC ist jedoch nicht im selben Maße exakt wie Kristallstrukturen die von Komplexen gemessen werden. Sie beinhaltet einen wesentlich größeren Fehler in Bezug auf Bindungslängen und genaue Positionen. Auch sind ist bekannt, dass bei Proteinkristallmessungen an redoxempfindlichen Systemen (wie dem OEC des PS II) Schäden, in Form von Änderungen der Oxidationsstufen der Metalle oder Bindungsbrüche

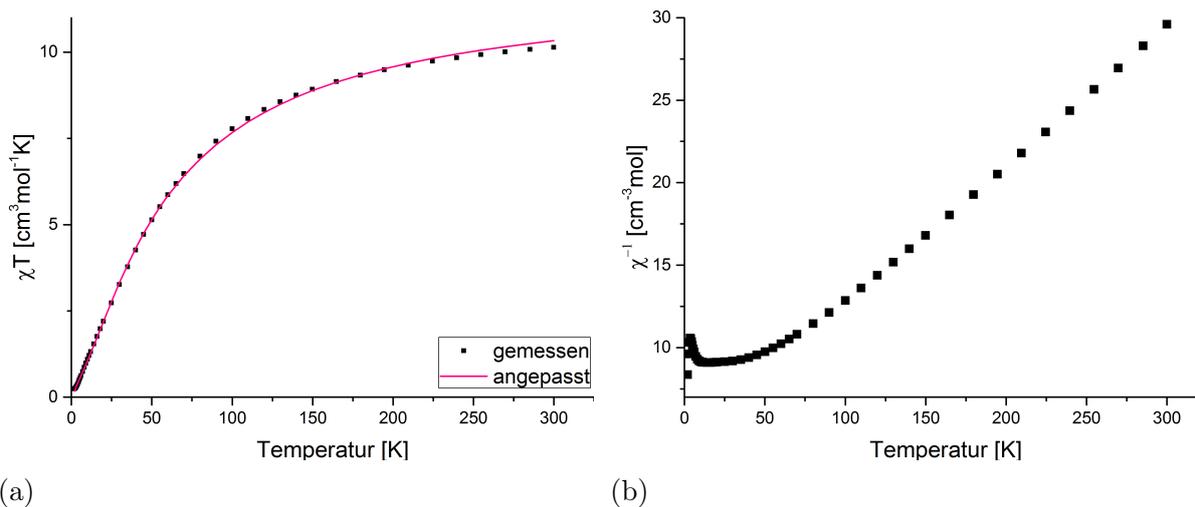


Abbildung 5.4.: Magnetische Eigenschaften des Mn<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>-Kubans **13**. (a) Auftragung des  $\chi T$ -Produkts gegen T bei einem Feld von 0,1 T (schwarz) und mittels PHI angepasste Kurve (rot). (b) Auftragung von  $\chi^{-1}$  gegen T.

aufreten können. Diese Veränderungen verlaufen nicht immer entlang des natürlichen Katalysezyklus. Daher ist auch nicht genau zu bestimmen in welchem S-Zustand sich der OEC in den Messergebnissen befindet. Auch sind die genauen Oxidationszustände, bzw. der Verlauf der Oxidationszustände, nicht genau geklärt. Über die Rolle und das Verhalten des Calciumions im OEC wird ebenfalls noch diskutiert. Hier kann die vorgestellte Struktur mit zwei Calciumionen sicher wichtige Hinweise geben und besser zum Verständnis eines solchen Systems beitragen. Auch ist ein Vergleich der Eigenschaften mit bereits veröffentlichte Mn<sub>4</sub>Ca oder reinen Mangan Verbindungen mit kubischer Kernstruktur und

### 5.3. Magnetische Daten des Mn<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub> **13**

Vom **13** wurden ebenfalls magnetische Messungen mittels eines SQUIDs vorgenommen. Es konnte aus technischen Gründen jedoch nur die Suszeptibilitäts- und keine Magnetisierungskurven aufgenommen werden. In Abbildung 5.4a ist das  $\chi T$ -Produkt gegen T aufgetragen, gemessen wurde bei 0,1 T und zwischen 2 und 300 K. Der Raumtemperaturwert beträgt 10,14 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K. Dies passt zu einem theoretisch berechneten Wert von 12 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K für vier freie High-Spin-Mangan(III)ionen mit einem g-Wert von 2. Danach erfolgt ein zunächst flacher, dann immer steiler werdender Abfall des  $\chi T$ -Produktes. Bis auf einen Wert von

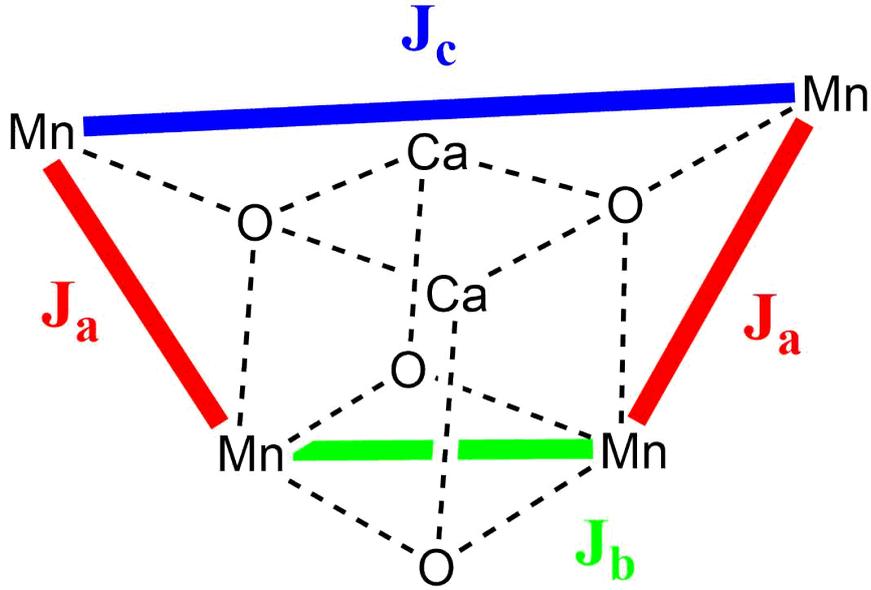


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung des  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Kerns mit den für das PHI-Modell zugrunde gelegten Kopplungskonstanten  $J_a$ ,  $J_b$  und  $J_c$ .

$0,24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Bei niedrigen Temperaturen ist ein abflachen der Kurve zu beobachten. Dieses Verhalten wird in Abbildung 5.4b noch deutlicher. Hier ist  $\chi^{-1}$  gegen T aufgetragen und deutlich zu erkennen, dass der  $\chi^{-1}$ -Wert zunächst mit abnehmender Temperatur bis zu einem Wert von  $9,1 \text{ cm}^{-3}\text{mol}$  bei 30 K abfällt, anschließend bis zu einer Temperatur von 12 K nahezu konstant bleibt und dann bis zu einem Wert von  $10,5 \text{ cm}^{-3}\text{mol}$  bei 3,5 K ansteigt um anschließend wieder bis auf einen Wert von  $8,3 \text{ cm}^{-3}\text{mol}$  bei 2 K zu fallen. Der Anstieg lässt sich auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hindeuten. Der Schnittpunkt mit der x-Achse liegt im positiven Bereich, dies deutet dagegen auf eine ferromagnetische Kopplung hin. Um diesen Kurvenverlauf zu erklären wurde die Suszeptibilität mittels dem Programm PHI angepasst. Das zugrunde gelegte Modell der Kopplungen ist in Abbildung 5.5 abgebildet. Es wurde davon ausgegangen, dass drei unterschiedliche Kopplungskonstanten,  $J_a$ ,  $J_b$  und  $J_c$  vorliegen. Der zugrunde gelegte Spin-Hamiltonian lautet:

$$\hat{H} = -2(J_1\hat{S}_{Mn1}\hat{S}_{Mn3} + J_1\hat{S}_{Mn2}\hat{S}_{Mn4} + J_2\hat{S}_{Mn1}\hat{S}_{Mn4} + J_3\hat{S}_{Mn2}\hat{S}_{Mn3}) + D_{Mn1}(\hat{S}_{Mn1}^2 + \hat{S}_{Mn4}^2) + D_{Mn2}\hat{S}_{Mn2}^2 + D_{Mn3}\hat{S}_{Mn3}^2 + g\mu_B H \quad (5.1)$$

---

Der g-Wert wurde auf 2 festgelegt. Für die Kopplungskonstanten wurden folgende Werte ermittelt:  $J_a = -4,81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_b = -5,84 \text{ cm}^{-1}$  und  $J_c = 0,03 \text{ cm}^{-1}$ . Die Nullfeldaufspaltung in z-Richtung  $D_z$  wurde für Mn1 und Mn4 als  $9,66 \text{ cm}^{-1}$ , für Mn1 bzw Mn4 wurden sie zu  $6,89$  und  $2,38 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Die Anpassung kann allerdings den Verlauf bei sehr niederen Temperaturen nicht exakt wieder geben. Auch der Verlauf der  $\chi^{-1}$ -Plots kann ebenfalls exakt wieder gegen werden. Für eine bessere Anpassung müssten weitere nicht auf Superaustausch basierende Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

## 5.4. Cyclovoltametrische Untersuchung an $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ **13**

In Abbildung 5.6 ist das Cyclovoltogramm des  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$  **13** dargestellt. Es sind zwei irreversible Oxidationspeaks bei 700 mV und 1,12 mV zu sehen. Außerdem existiert ein sehr kleiner Reduktionspeak bei -1000 mV und ein größere bei -1890 mV, gegen  $\text{Fc}^{+0}$ . Auch diese beiden Peaks sind irreversibel. Pegis et al.<sup>[87]</sup> zeigten 2015, dass Wasser einen Redoxpotential von 1,29 V in Acetonitril gegen  $\text{Fc}^{+0}$  besitzt. Da in **13** Wasser als Ligand vorhanden ist, kann dieser Peak tatsächlich auf die Oxidation Wasser hindeuten. Zhang et al.<sup>[60]</sup> konnten 2015 in ihrer, dem OEC sehr stark ähnelndem,  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Verbindung einen reversiblen Oxidationspeak bei 900 mV (in Acetonitril gegen NHE) der Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) zuordnen. Dies wäre auch im Falle des hier vorgestellten  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Kubans eine mögliche Erklärung. Um diese Vermutungen zu bestätigen, müssten weitere Untersuchungen mittels Elektrospektrometrie oder EPR an den oxidierten Spezies vorgenommen werden.

### 5.4.1. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel ist es gelungen eine Mangan-Calcium-Verbindung herzustellen, welche ein zweifach überkappedes Kuban als Kernmotiv enthält. Damit stellt es ein sehr interessantes Modellsystem für den OEC da, da es viele seiner strukturellen Eigenschaften wieder gibt. Außerdem koordinieren in dieser Verbindung ein Wassermolekül eines der überkappenden Mangan(III)ion. In der Literatur existieren lediglich zwölf Mangan-Calcium-Kubane, wobei sieben 2015 publiziert wurden und die erste 2011.<sup>[55,60,88]</sup> Drei dieser Verbindungen beinhalten mehr als drei Manganionen und keine der Verbindungen besitzt ein mit einem Wasser-

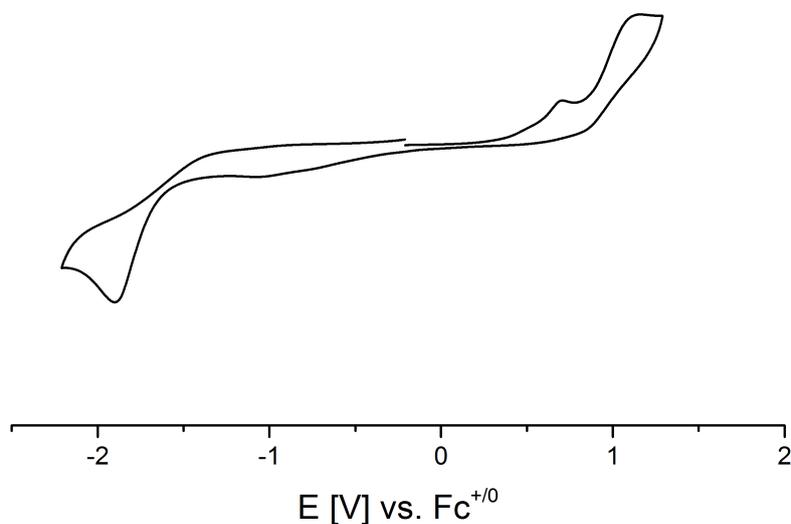


Abbildung 5.6.: Cyclovoltogramm des  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Kubans in Acetonitril, gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s und einer Schrittgröße von 1 mV.

molekül koordiniertes Mangan oder Calciumion. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es analog zu bereits veröffentlichten Mangan-Calcium-Kubanen, Oxidationspeaks im Bereich des  $\text{S}_1$ - $\text{S}_2$ -Übergangs des OECs aufweist. Interessant wären weiter Untersuchungen mittels einer Clark-Elektrode. Mittels Clark-Elektroden lässt sich die Konzentration von Sauerstoff in einer Lösung messen. Daher eignen sie sich um Wasserspaltung in Lösung zu verfolgen. Außerdem wäre es interessant zu untersuchen, ob diese Verbindung auch mit dem enantiomerenreinen Liganden hergestellt werden kann, und welchen Einfluss dies auf die elektronischen Eigenschaften des Systems hat.

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen 13 neue Mangan-Calcium-Verbindungen herzustellen und zu untersuchen. Es konnten Verbindungen mit unterschiedlichen Nuklearitäten und Verknüpfungsmöglichkeiten mittels anpassen der Schiffbase Liganden und unterschiedlichen Metallsalze erhalten werden. Die kleinsten synthetisierten Verbindungen besitzen einen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Kern (**1-2**) und stellen damit eine der kleinstmöglichen heterobimetallischen Einheit dar. Aufgrund ihrer geringen Anzahl an Metallionen eignen sie sich besonders gut um die Eigenschaften von Mangan-Calcium-Verbindungen besser zu verstehen. Bei diesen Verbindungen liegt eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung vor, welche durch die Lage der Jahn-Teller-Achsen der beiden Mangan(III)ionen zueinander erklärt werden kann. Neben der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden außerdem EXAFS- und CV-Messungen durchgeführt. In den EXAFS-Messungen ist zu sehen, dass selbst eine Verbindung, welche nur Teile der OEC-Struktur wiedergibt, einige Aspekte des OEC EXAFS-Spektrums wiedergeben kann. Jedoch ist die Interpretation der EXAFS-Daten selbst mit bekannter Kristallstruktur und wie in diesem Fall nur drei Metallzentren nicht einfach. Mit den CV-Messungen konnte bestätigt werden, dass die Anwesenheit eines Calciumions das Oxidationspotential der Mangan(III)ionen im Vergleich zu in der Literatur gemessenen Werten für Mangan(III)dimere verschiebt. Der Einfluss von Aziden auf die Synthese dieser Verbindungen wurde ebenfalls überprüft. Werden in der Synthese Azide zugesetzt, so entsteht eine Azidverbrückte Kette aus drei solchen  $\text{Mn}_2\text{Ca}$ -Einheiten. Es konnten ebenfalls fünf pentanukleare Verbindungen der Kernzusammensetzung  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{M}'\text{M}''$  hergestellt werden, welche eine trigonale Bipyramidale Kernstruktur besitzen. Die Mangan(III)ionen bilden hierbei die Grundfläche, während die beiden Pyramidenspitzen  $\text{M}'$  und  $\text{M}''$  von Natrium-, Calcium- und Mangan(II)ionen in unterschiedlicher Zusammensetzung besetzt werden. An diesen Verbindungen konnte der Einfluss der unterschiedlichen Ionen auf die Geometrie der Pyramide beobachtet werden. Außerdem

---

konnten einzelne strukturellen Eigenschaften des OECs modelliert werden. So konnte in **9** ein fünffach koordiniertes Mangan(III)ion realisiert werden, welches zu seinem nächsten potentiellen Nachbarn einen Abstand von 3,7 Å besitzt. Dies ist eine immer noch diskutierte Eigenschaft von Mn1 im OEC, im Moment wird jedoch eine Fünffachkoordination von Mn1 in der Oxidationsstufe III im S<sub>1</sub>-Zustand für am wahrscheinlichsten gehalten. Mit Verbindung **11** konnte eine Verbindung hergestellt werden, welche eine  $\mu_4$ -oxo verbrückte Mn<sub>3</sub>Ca-Einheit enthält. Die darin enthaltene Mn<sub>3</sub>CaNa-Einheit konnte sowohl als Kette als auch als 2D-Netzwerk erhalten werden. Im letzten Kapitel wurde eine Mn<sub>4</sub><sup>III</sup>Ca<sub>2</sub>-Verbindung **13** vorgestellt welche einen verzerrten Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Kuban Kern und zwei externe Mangan(III)ionen besitzt. Die Verbindung ähnelt dem OEC in ihrer Kernstruktur sehr stark. Auch an dieser Verbindung wurden SQUID und CV-Messungen durchgeführt. Die Suszeptibilitätsmessungen zeigen bei niedrigen Temperaturen schwache ferro- und antiferromagnetische Kopplung, deren Ursachen nicht in Superaustausch Wechselwirkungen liegen. Es wurde außerdem versucht in den Verbindungen, analog zum OEC, Calciumionen durch Strontiumionen auszutauschen. Lediglich bei den kleinen Mn<sub>2</sub>Ca-Verbindungen konnte eine ähnliche Struktur, welche Strontium enthält erhalten werden. Die Kernstruktur änderte sich jedoch erheblich zu Mn<sub>3</sub>Sr, da ein weiteres Mangan(III)ion enthalten ist. Auch der Einfluss von Aziden auf die Synthese wurde untersucht. Werden Azide in der Synthese eingesetzt, so können diese Chloridionen und auch Methanol-Liganden verdrängen. Durch die Möglichkeit der End-On und End-End-Verbrückung führen sie außerdem oft zur Ketten von Molekülen. Es ist bekannt, dass im OEC Azid ebenfalls mit Chloridionen konkuriert und durch die Zugabe von Aziden die katalytische Aktivität des OEC gehemmt wird.

Es wäre interessant die hier vorgestellten Verbindungen auf ihre wasserspaltenden Eigenschaften hin zu untersuchen. Dies kann mit einer Clark-Elektrode durchgeführt werden. Mittels dieser lassen sich Sauerstoffkonzentrationen in Lösung messen. Desweiteren sollte untersucht werden, ob es möglich ist die Verbindungen auch mit enantiomerenreinen Liganden herzustellen und welchen Einfluss dies auf die strukturellen, katalytischen und elektronischen Eigenschaften hat.

Teil III.

Experimental Teil

## 7. Material und Methoden

### Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Die IR-Spektren wurden mittels eines Bruker Alpha mit Platinum ATR zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

### Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse wurde mittels eines Flächendetektordiffraktometers des Typs STOE IPDS II und Rigaku Supernova durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurden eine Röntgenröhre mit einer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $0,71069\text{ \AA}$ ) oder Cu-K $\alpha$  nachgeschaltetem Graphitmonochromator verwendet. Die Supernova verwendet einen CCD-Detektor. Sehr kleine Kristalle wurden an der Synchrotronquelle ANKA mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,80042\text{ \AA}$  gemessen. Die Strukturbestimmung und -verfeinerung erfolgte mittels SHELXT<sup>[89]</sup> und dem Programmpaket SHELXL-2014<sup>[90]</sup>.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mittels eines STOE STADI P Röntgenpulverdiffraktometers aufgenommen. Als Quelle diente eine Röntgenröhre mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $1,5406\text{ \AA}$ ). Die Daten wurden mit WINX-Pow analysiert.

### Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mittels eines Elementar Vario EL durchgeführt. Die Angabe der Werte erfolgt in Gewichtprozent.

---

## Cyclovoltametrie

Die Cyclovoltametrie Messungen wurden mittels eines Gamry Interface 1000 Potentiostats durchgeführt. Es wurde ein drei Elektroden Setup mit Pt-Arbeits- und Gegenelektrode und eine Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode (0,01M AgNO<sub>3</sub> mit 0,1M Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat (TBAP) in Acetonitril mit Silberdrahtelektrode). Wenn angegeben wurden die Kurven mit Fe<sup>+0</sup>-Referenziert. Es wurden 137 mg TBAP in 7 ml des trockenen Lösemitels in der Messzelle gelöst. Es wurde ein Hintergrundspektrum des Lösung aufgenommen und anschließend wurde das Voltammogramm aufgenommen. Wenn Fe<sup>+0</sup> als Referenz verwendet wurde, wurde nach der Messung Ferrocen zugegeben und erneut ein Voltammogramm aufgenommen.

## Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS)<sup>[91]</sup>

Die Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) wird auch Röntgen-Absorptions-fein-Struktur (XAFS) genannt. Hierbei wird Röntgenstrahlung mittels des photoelektronischen Effekts absorbiert. Die Röntgenstrahlung wird dabei von einem Elektron der K,L oder M-Schale aufgenommen und dadurch aus dem Atom herausgeschlagen. Das Photoelektron nimmt die komplette Energie der Röntgenstrahlung auf. Das Atom bleibt danach in einem angeregten Zustand, mit einem leeren elektronischen Level zurück (siehe Abbildung Abbildung 7.1). Dieser kann auf zwei verschiedene Arten relaxieren. Zum einen durch Röntgen-Fluoreszenz oder durch die Abgabe eines Auger-Elektrons. Bei der Röntgen-Fluoreszenz (siehe Abbildung 7.2a) fällt ein Elektron aus der M oder L Schale in die K und emittiert dabei Fluoreszenz-Röntgenstrahlung (K<sub>α</sub> bzw. K<sub>β</sub>), deren Energie, der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht. Beim Auger-Effekt handelt es sich um einen Strahlungslosen Übergang, dabei wird zunächst das Elektronen Loch in der K-Schale von einem Elektron der L Schale geschlossen. Die dabei frei werdende Energie wird an ein weiteres Elektron abgegeben. Dieses wird dann als sogenanntes Auger-Elektron emittiert (siehe Abbildung 7.2b). Dies geschieht beides bei einer für das absorbierende Atom charakteristischen diskreten Energie.

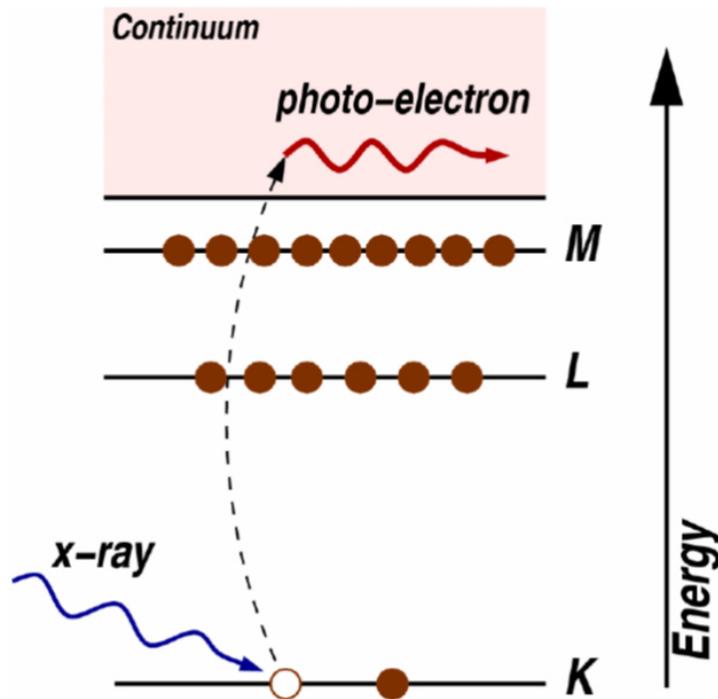


Abbildung 7.1.: Absorption von Röntgenstrahlung durch Photoelektronischen Effekt.

### Der Absorptionskoeffizient $\mu$

Die Absorption von Röntgenstrahlung in einer Probe erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz (siehe Gleichung 7.1)

$$I = I_0 * e^{-\mu t} \quad (7.1)$$

Wobei es sich bei  $I$  bzw.  $I_0$  um die austretende bzw. die ursprüngliche Strahlung handelt,  $t$  die Dicke der Probe bezeichnet und  $\mu$  der Absorptionskoeffizient ist.  $\mu$  hängt dabei stark von der Energie  $E$ , der Atomzahl  $Z$ , der Dichte  $\rho$  und der Masse des Atoms ab. Es handelt sich also um eine stoffspezifische Größe, welche eine scharfe für ein Atom charakteristische Absorptionskante besitzt. Die Absorptions-Kanten-Energie ist dabei proportional zu  $Z^2$ . Die Röntgen-Absorptions-Spektroskopie misst die Energieabhängigkeit des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  an und über der Absorptionskante des jeweiligen Atoms. Dies kann sowohl durch Transmission als auch durch Fluoreszenz Messungen erfolgen. Für ein freies Atom würde  $\mu(E)$  lediglich eine scharfe Absorptionskante oberhalb der Bindungsenergie der Elektronen an den Kern mit anschließenden glatten abfallenden Verlauf zu sehen sein. Wenn sich jedoch andere Atome in der Nähe befinden, so können die Photoelektronen an diesen

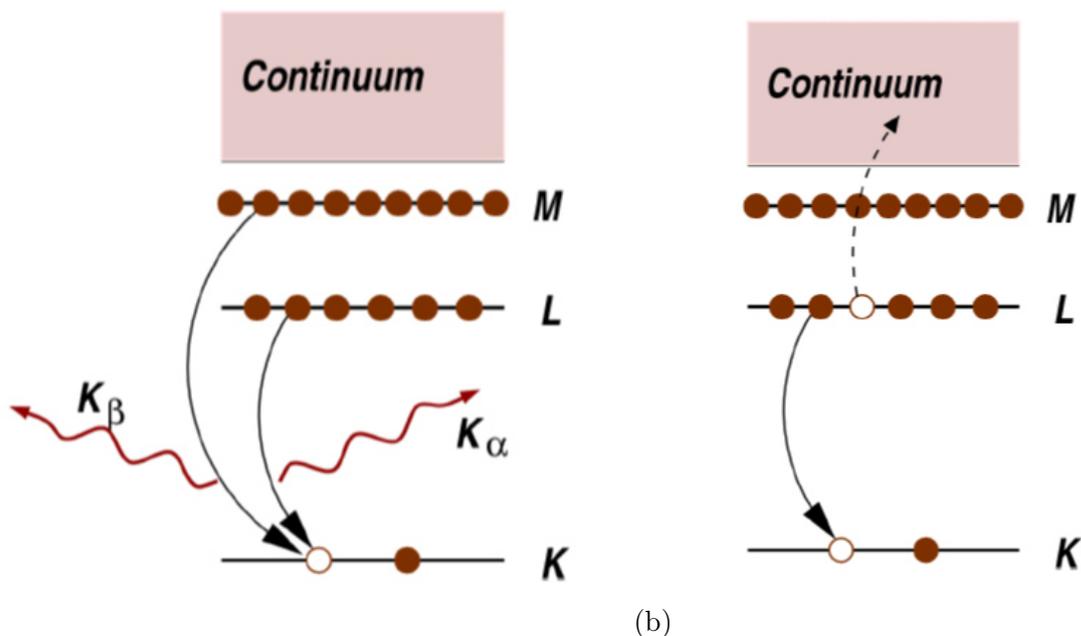


Abbildung 7.2.: (a) Relaxation unter Abgabe von Fluoreszenz-Strahlung. (b) Relaxation unter Abgabe eines Auger-Elektrons.<sup>[91]</sup>

Nachbaratomen gestreut werden und mit sich selbst interferieren. Die Amplitude des gestreuten Photoelektrons am absorbierenden Atom ändert sich je nach Ausgangsenergie und verursacht so die Oszillation von  $\mu(E)$ , die sogenannte Feinstruktur (siehe Abbildung 7.3).

Die Feinstruktur wird durch Gleichung 7.2 erhalten. Hierbei wird zunächst der Hintergrund (also  $\mu_0$ , der Absorptionskoeffizient des reinen Atoms abgezogen und anschließend durch den Kantensprung ( $\Delta\mu_0(E)$ ) dividiert.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (7.2)$$

Um die EXAFS zu modellieren wird die EXAFS-Gleichung 7.3 verwendet. Da diese Feinstruktur aufgrund von Interferenzeffekten entsteht ist es sinnvoll  $\chi$  in Abhängigkeit der Photoelektronen Wellenzahl  $k$  zu betrachten (siehe 7.4).

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (7.3)$$

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (7.4)$$

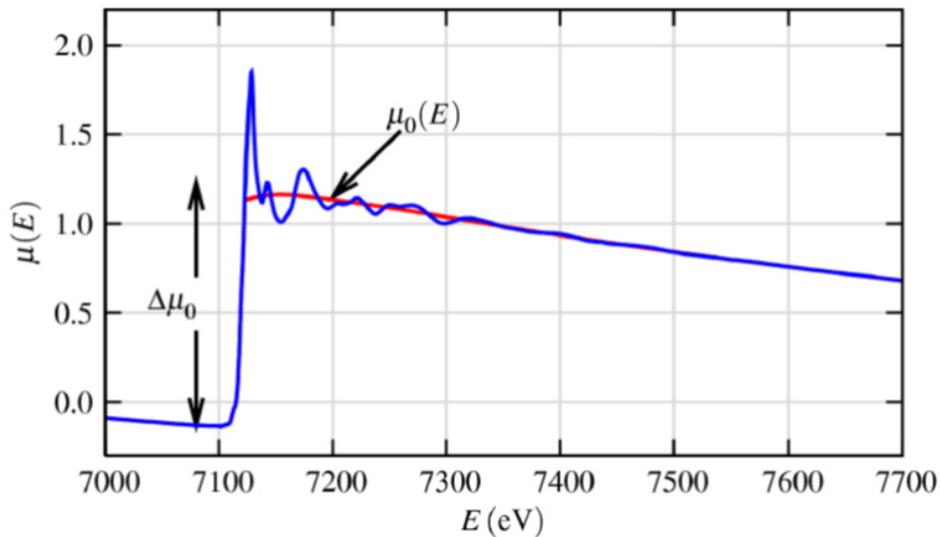


Abbildung 7.3.: Schematisches aussehen eines XAS-Spektrums. Rot verlauf für ein freies Atom.<sup>[91]</sup>

Hierbei ist :  $k$ =Photoelektronen Wellenzahl,  $f(k)$ = Streuamplitude,  $\delta$ =Phasenverschiebung,  $R$ = Abstand der benachbarten Atome,  $N$  = Koordinationszahl der benachbarten Atome,  $\sigma^2$ =durchschnittliches Fehlerquadrat der Fehlordnung der benachbarten Atome

Die Streufunktion und die Phasenverschiebung können mittels dem Programm FEFF, welches in das Demeter Programm Paket integriert ist, exakt berechnet werden.

Die Proben wurden als Cellulose-Pellet mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst. Die Messung wurde an der XAS-Beamline der Synchrotronquelle ANKA an der Mangan-Kante durchgeführt. Die Spektren wurden in Transmission mit einer Belichtungszeit von 75 ms im Energiebereich zwischen 6390 eV und 7340 eV aufgenommen. Die Auflösung beträgt ca. 1 eV. Die Daten wurden mittels des Programmpakets Demeter<sup>[80]</sup> analysiert.

## 8. Experimentelles

### 8.1. Herstellung von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ 1

Einer Mischung aus 3-Amino-1,2-Propanediol (0,91 g, 1 mmol, 1 eq) und 1-Hydroxy-2-Acetonaphton (0,186 g, 1 mmol, 1 eq) in 10 ml Methanol wurden 8 Tropfen Triethylamin zugegeben und anschließend für 30 min refluxiert. Anschließend wurde  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (0,588 g, 4 mmol, 1 eq) gelöst. Nach der Zugabe von  $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (0,56 g, 2 mmol, 2eq) und 3 ml Dichlormethan wurde die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Über Nacht entstanden schwarze Kristalle, diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute in Bezug auf Mangan 40,15%. Elementaranalyse: analyt.: N: 2,543%; C: 39,04%; H: 4,964% berechnet: N: 3,51%; C: 39,52%; H: 4,2%; IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 421 (w); 421 (w); 504 (m); 542 (m); 617 (w); 674 (m); 735 (w); 808 (m); 889 (w); 923 (w); 983 (w); 1023 (m); 1094 (m); 1164 (w); 1210 (w); 1249 (m); 1295 (w); 1346 (m); 1388 (s); 1449 (m); 1499 (w); 1531 (s); 1583 (s); 1620 (m); 2892 (br); 2932 (w); 3422 (br)

### 8.2. Herstellung von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$ 2

In einem 25ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2'-Acetylphenol (0,25 mmol, 34 mg, 1eq), 3-Amino-1,2propanediol (0,25 mmol, 23 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 5 ml Methanol und 2 ml Dichlormethan hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumchlorid (0,25 mmol, 27 mg, 1 eq) hinzugegeben und nach zehnmütigem rühren, Manganbromid Tetrahydrat (0,25 mmol, 88 mg, 1eq) zugegeben. Es wurde weitere 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach zehn Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet.

---

### 8.3. Herstellung von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ 3

In einem 25ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2'-Acetylphenol (0,5 mmol, 68 mg, 1eq), 1-Amino-2,3propandiol (0,5 mmol, 45 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumchlorid (3 mmol, 330 mg, 6 eq) hinzugegeben und nach zehnminütigem rühren, Manganchlorid Tetrahydrat (0,05 mmol 78 mg, 1eq). Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach nach Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet. Elementaranalyse: berechnet: H: 4,232% C: 35,154% N: 3,564% analytisch: H: 5,22% C: 35,16% N: 3,20% IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]:3335(m), 1596(h), 1538 (m), 1434 (m), 1321 (h), 1236 (h), 1159 (l), 1115 (m), 1075 (l), 1036 (m), 960 (l), 911 (m), 887 (m), 860 (m), 761 (h), 659 (h), 522 (h), 484 (h)

### 8.4. Herstellung von $\text{Mn}_3\text{SrL}_3^5\text{Cl}_2$ 5

Einer Mischung aus 3-Amino-1,2-Propandiol (0,045 g, 0,5 mmol, 1 eq) und 1-Hydroxy-2-Acetonaphton (0,090 g, 0,5 mmol, 1 eq) in 10 ml Methanol wurden zwei Tropfen Triethylamin zugegeben und für 30 min refluxiert. Anschließend wurde  $\text{Sr}(\text{O}_4\text{Cl})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (0,682 g, 4 mmol, 4 eq) gelöst. Nach der Zugabe von  $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (0,260 g, 1 mmol, 2eq) und 3 ml Dichlormethan wurde die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Nach zwei Tagen entstanden wenige dunkelbraune, nadelförmige Kristalle. Die Ausbeute war leider nicht ausreichend um eine Elementaranalyse und IR-Spektroskopie durchzuführen.

### 8.5. Herstellung von $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$ 4

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2'-Acetylphenol (0,5 mmol, 68 mg, 1eq), 1-Amino-2,3propandiol (0,5 mmol, 45 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumnitrat Tetrahydrat (1 mmol, 151 mg, 2 eq) hinzugegeben und nach zehnminütigem rühren, Mangan(II)perchlorat Tetrahydrat (0,5 mmol 127mg, 1eq) und Cäsiumazid (174 mg, 1 mmol, 2eq) . Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Die Lösung wurde im Gefrier-

---

fach gelagert, nach drei Monaten konnten sehr wenig braun, grüne Kristalle isoliert werden. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute konnte keine Elementaranalyse und IR-Spektroskopie durch geführt werden.

## 8.6. Herstellung von $(\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2)_3 \cdot 6$

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2'-Acetylnaphtone (0,25 mmol, 58 mg , 1eq ), 1-Amino-2,3propandiol (0,25 mmol, 22 mg, 1 eq) in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumnitrat Tetrahydrat (0,25 mmol, 28 mg, 2 eq) hinzugegeben und nach zehnmütigem rühren, Mangan(II)perchlorat Tetrahydrat (0,25 mmol 23 mg , 1eq) und Natriumazid (25 mg, 0,5 mmol, 2eq) . Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach einem Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet. Elementaranalyse: berechnet: H: 3,85% C: 36,36% N: 14,96% analytisch: H: 3,88 % C: 36,33 % N: 16,54 % IR[ $\text{cm}^{-1}$ ]:3315 (m), 2043 (h), 1618 (m), 1574 (m), 1525 (h), 1446 (m), 1387 (h), 1343 (m), 1243 (m), 1093 (h), 1015 (h), 888 (m), 804 (m), 790 (m), 733 (h), 669 (h), 574 (m), 541 (m), 488 (h), 416 (h)

## 8.7. Herstellung von $\text{Mn}_4$ -Pyramide7

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2'-Acetylnaphtone (1 mmol, 256 mg , 1eq ), 1-Amino-2,3propandiol (1 mmol, 87 mg, 1 eq) in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,147 g, 1 mmol, 1 eq) gelöst. Nach der Zugabe von  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,56 g, 2 mmol, 2 eq) und 3 ml Dichlormethan wurde die Reaktionsmischung 30 min gerührt, mit 20 ml Acetonitril aufgefüllt und einmal aufgekocht. Innerhalb von zwei Tagen entstanden schwarze Kristalle, diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Elementaranalyse: analyt.: N: 3,06; C: 42,3; H: 4,371 berechnet: N: 3,871; C: 43,588; H: 4,791; IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 423 (w); 523 (w); 610 (br); 689 (s); 735 (m); 807 (m); 920 (m); 1021 (m); 1094 (m); 1140 (w); 1166 (w); 1210 (m); 1249 (m); 1347 (s); 1390 (s); 1448 (w); 1498 (w); 1529 (s); 1579 (s); 1618 (w); 3401 (br)

---

## 8.8. Herstellung von $Mn_5$ -trigonale Bipyramide 8

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2-Hydroxy-4-Methoxyacetophenon (1 mmol, 256 mg, 1 eq), 1-Amino-2,3propanediol (1 mmol, 87 mg, 1 eq) in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,147 g, 1 mmol, 1 eq) gelöst. Nach der Zugabe von  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$  (0,56 g, 2 mmol, 2 eq) und 3 ml Dichlormethan wurde die Reaktionsmischung 30 min gerührt, mit 20 ml Acetonitril aufgefüllt und einmal aufgeköcht. Innerhalb von zwei Tagen entstanden schwarze Kristalle, diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet. IR[ $cm^{-1}$ ]: 3195(m), 1579 (h), 1536 (h), 1417 (m), 1278 (m), 1243 (h), 1160 (h), 1073 (h), 1018 (h), 848 (m), 801 (m), 769 (m), 671 (h), 566 (h),

## 8.9. Herstellung der Verbindung $Mn_3CaNa$ gekoppelte Bipyramide 9

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus 2'-Acetylphenol (0,5 mmol, 68 mg, 1eq), 1-Amino-2,3propanediol (0,5 mmol, 45 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumnitrat Tetrahydrat (1 mmol, 151 mg, 2 eq) hinzugegeben und nach zehnmütigem rühren, Mangan(II)perchlorat Tetrahydrat (0,5 mmol 127mg, 1eq) und Natriumazid (64 mg, 1 mmol, 2eq). Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach einem Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet.

## 8.10. Herstellung von $(Mn_4Ca)_2$ gekoppelte Bipyramiden 10

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus o-Vanillin (0,5 mmol, 76 mg, 1eq), 3-Amino-2-propanol (0,5 mmol, 39 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumperchlorat Tetrahydrat (1 mmol, 120 mg, 2 eq) hinzugegeben und nach zehnmütigem rühren, Mangan(II)perchlorat

---

Tetrahydrat (1 mmol. 164 mg , 2 eq) und Natriumazid (64 mg, 1 mmol, 2 eq) . Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach einem Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet. IR[cm<sup>-1</sup>]:2933 (b) 2055 (vs) 1625 (vs) 1550 (m) 1438 (s) 1294 (s) 1242 (s) 1217 (vs) 1080 (m) 1039 (s) 967 (m) 857 (m) 785 (w) 735 (m) 655 (vs) 631 (vs) 588 (m) 558 (s) 533 (s) 501 (s)

## 8.11. Herstellung von Mn<sub>2</sub>CaNa-Kette 11

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus o-Vanillin (0,5 mmol, 76 mg , 1eq), 3-Amino-2-propanol (0,5 mmol, 39 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumperchlorat Tetrahydrat (0,5 mmol, 77 mg, 1 eq) hinzugegeben und nach zehnminütigem rühren, Mangan(II)perchlorat Tetrahydrat (0,5 mmol. 57 mg , 1 eq) und Natriumazid (32 mg, 0,5 mmol, 1 eq) . Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach einem Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet. Elementaranalyse: N:13,78% C: 37,45% H:4,55% Berechnet:18,75% 37,51% 4,047% IR[cm<sup>-1</sup>]:2054 (vs), 1625(s), 1551 (m), 1437 (s), 1295 (s), 1242 (s), 1217 (vs), 1079 (m), 1039 (s), 967 (m), 856 (m), 785 (w), 734 (s), 655 (vs), 533 (vs), 480 (vs)

## 8.12. Herstellung von Mn<sub>3</sub>CaNa-Netzwerk 12

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus o-Vanillin (0,5 mmol, 76 mg , 1eq), 3-Amino-2-propanol (0,5 mmol, 39 mg, 1 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumperchlorat Tetrahydrat (1 mmol, 120 mg, 2 eq) hinzugegeben und nach zehnminütigem rühren, Mangan(II)perchlorat Tetrahydrat (1 mmol. 164 mg , 2 eq) und Natriumazid (64 mg, 1 mmol, 2 eq) . Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach einem Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet. Elementaranalyse: berechnet: H: 3,85% C: 36,36% N: 14,96%analytisch: H: 3,88 % C: 36,33 % N: 16,54 % IR[cm<sup>-1</sup>]:2056 (h), 1628 (h), 1552 (m), 1439 (h), 1294 (h), 1244 (h), 1219 (h), 1079 (h), 1040 (h), 967 (m), 856 (h), 784 (m), 737(h), 654 (h), 620 (h), 534 (h), 479 (h)

---

## 8.13. Herstellung von $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ 13

In einem 25 ml Kolben wurde zunächst eine Lösung aus o-Vanillin (0,5 mmol, 76 mg , 2 eq ), 3-Amino-2-propanol (0,5 mmol, 39 mg, 2 eq) und 2 Tropfen Triethylamin in 10 ml Methanol hergestellt und 20 min bei 80 ° refluxiert. Anschließend wurde Calciumperchlorat Tetrahydrat (0,5 mmol, 77 mg, 1 eq) hinzugegeben und nach zehnminütigem rühren, Mangan(II)perchlorat Tetrahydrat (0,5 mmol, 57 mg , 1 eq) und Natriumazid (30 mg, 0,5 mmol, 1eq) . Es wurden 15 min gerührt und anschließend abfiltriert. Nach einem Tagen konnten braune Kristalle isoliert werden. Diese wurden mit Methanol gewaschen Elementaranalyse: berechnet: H: 4,58% C: 35,33% N: 8,63%analytisch: H: 4,42% C: 35,57% N: 6,23% IR[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2963 (b) 2075 (s) 1631 (s) 1440 (s) 1295 (m) 1244 (s) 1222 (s) 1174 (w) 1072 (vs) 1034 (vs) 963 (m) 857 (m) 782 (w) 738 (s) 692 (vs) 653 (s) 621 (vs) 469 (vs)

### Kristallographische Daten

Tabelle .1.: Berechnete BVS für **1-13**<sup>[92,93]</sup>.

		Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ca(II)
<b>1</b>	Mn1	3,013	2,992	3,041	2,179
	Mn2	3,079	2,861	3,975	
	Ca1	1,311			
<b>2</b>	Mn1	3,180	2,844	2,946	1,950
	Mn2	3,093	2,871	3,134	
	Ca1	1,177			
<b>3</b>	Mn1	3,013	2,992	3,041	2,179
	Mn2	3,079	2,861	3,975	
	Ca1	1,311			
<b>4</b>	Mn1	3,296	3,068	3,134	1,839
	Ca1	1,065			
	Mn3	0,000	0,000	0,000	
<b>6</b>	Mn1	3,296	3,068	3,134	2,210 2,273 2,223
	Mn2	3,296	3,068	3,134	
	Ca1	1,326			
	Ca2	1,365			
	Ca3	1,335			
<b>5</b>	Mn1	3,295	3,088	3,122	
	Mn2	3,350	3,129	3,180	
	Mn3	3,508	3,295	3,319	
	Mn5	0,000	0,000	0,000	
<b>7</b>	Mn1	3,549	3,146	3,223	
	M2	1,892	1,731	1,817	
<b>8</b>	Mn1	3,248	3,043	3,109	
	Mn2	3,184	2,876	2,905	
	Mn3	3,916	3,002	3,070	
	Mn5	1,987	1,818	1,909	
	Mn4	1,895	1,790	1,846	
<b>9</b>	Mn1	3,373	3,153	3,201	2,184
	Mn2	3,340	3,123	3,168	
	Mn3	3,218	3,002	3,057	
	Ca1	1,265			
<b>10</b>	Mn1	3,424	3,203	3,250	
	Mn2	3,365	3,150	3,190	
	Mn3	3,420	3,204	3,245	
	Mn4	1,891	1,774	1,794	
<b>11</b>	Mn1	3,250	3,041	3,085	2,019
	Mn2	3,287	3,092	3,107	
	Mn3	3,283	3,100	3,103	
	Ca1	1,126			
<b>12</b>	Mn1	3,388	3,170	3,216	2,158
	Mn2	3,303	3,090	3,132	
	Mn3	3,324	3,111	3,156	
	Ca1	1,143			

Tabelle .2.: Kristallographische Daten

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	$C_{36}H_{57}CaCl_3Mn_2N_2O_{13}$	$C_{29}H_{53}N_2O_{13}CaMn_2Br_3$
Molare Masse [g/mol]	996,15	1027,42
Messtemperatur [K]	150(2)	180,15
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	11,2055(18)	11,8363(5)
b [Å]	12,698(2)	12,5629(6)
c [Å]	16,174(2)	15,2601(6)
$\alpha$ [°]	96,752(12)	70,995(3)
$\beta$ [°]	90,077(12)	77,620(3)
$\gamma$ [°]	95,306(13)	85,343(3)
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	2275,5(6)	2095,41(16)
Z	2	2
Diffraktometer	Rigaku Supernova	Rigaku Supernova
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,454	1,628
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,905	9816
F(000)	1038	1040
Kristallgröße	0,27 x 0,14 x 0,07	
Gemessene Reflexe	19917	15707
Unabhängige Reflexe	8586	8014
Verfeinerte Parameter	8586/8/543	8014/12/469
GooF	0,99	1039
wR <sub>2</sub>	0,1529	0,2525
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0,1011	0,1069
Min/max Restelektronendichte	1,39/-0,86	2,32/-3,23
R <sub>int</sub>	0,0644	0,0408

Tabelle .3.: Kristallographische Daten

	<b>3</b>	<b>5</b>
Summenformel	$C_{22}H_{33}CaCl_3Mn_2N_2O_{10}$	$C_{47}H_{70}N_{15}O_{16}Mn_3Sr$
Molare Masse [g/mol]	741,81	1353,62
Messtemperatur [K]	180(2)	180(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma	$P2_1/c$
a [Å]	10,8330(4)	23,2336(7)
b [Å]	23,8249(9)	18,9366(5)
c [Å]	11,7195(5)	13,0411(4)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	102,708(3)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	3024,7(2)	5597,1(3)
Z	4	4
Diffraktometer	Rigaku Supernova	Rigaku Supernova
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2	1,606
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	11,188	7292
F(000)	1520	2792
Kristallgröße		
Gemessene Reflexe	11971	41464
Unabhängige Reflexe	2997	10808
Verfeinerte Parameter	2997/2/193	10808/11/767
Goof	1,112	1,051
wR <sub>2</sub>	0,2591	0,1365
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,1101	0,0878
Min/max Restelektronendichte	4,38/-1,36	0,69/-0,67
R <sub>int</sub>	0,0244	0,064

Tabelle .4.: Kristallographische Daten

	<b>6</b>	<b>4</b>
Summenformel	$C_{103}H_{152}N_{27}O_{45}Cl_2Ca_3Mn_6$	$C_{28}H_{52}N_8O_{16}Br_2Ca_2Mn_2$
Molare Masse [g/mol]	3015,29	1106,63
Messtemperatur [K]	180,15	293(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	15,7847(3)	10,3121(7)
b [Å]	34,8808(7)	10,4303(5)
c [Å]	24,3275(5)	10,8492(7)
$\alpha$ [°]	90	96,964(5)
$\beta$ [°]	90,697(2)	95,011(5)
$\gamma$ [°]	90	111,135(6)
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	13393,3(5)	1069,52(12)
Z	4	1
Diffraktometer	Rigaku Supernova	Rigaku Supernova
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1495	1718
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6622	2772
F(000)	6264	564
Kristallgröße		
Gemessene Reflexe	73300	7903
Unabhängige Reflexe	25764	4593
Verfeinerte Parameter	25764/32/1604	4593/5/281
GooF	1024	1024
wR <sub>2</sub>	0,212	0,2566
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0,1392	0,1288
Min/max Restelektronendichte	0,94/-0,81	1,44/-2,46
R <sub>int</sub>	0,07	0,0415

Tabelle .5.: Kristallographische Daten

	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	$C_{52}H_{73}Cl_3Mn_4N_3O_{17}$	$C_{40}H_{49}N_5O_{14}Mn_5Br_5$
Molare Masse [g/mol]	1338,24	1498,09
Messtemperatur [K]	150,15	150,15
Kristallsystem	trigonal	triklin
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
a [Å]	18,4607(16)	11,0534(13)
b [Å]	18,4607(16)	13,0268(16)
c [Å]	31,329(3)	18,691(3)
$\alpha$ [°]	90	81,767(10)
$\beta$ [°]	90	79,176(10)
$\gamma$ [°]	120	83,201(10)
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	9246,4(14)	2604,6(6)
Z	6	2
Diffraktometer	Rigaku Supernova	Rigaku Supernova
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,442	1,910
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,997	5079
F(000)	4158	1472
Kristallgröße	0,32 x 0,28 x 0,24	
Gemessene Reflexe	18665	23981
Unabhängige Reflexe	4201	10459
Verfeinerte Parameter	4201/0/194	10459/4/638
GooF	0,942	0,967
wR <sub>2</sub>	0,1279	0,1975
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0911	0,1066
Min/max Restelektronendichte	0,53/-0,70	2,34/-3,26
R <sub>int</sub>	0,0524	0,053

Tabelle .6.: Kristallographische Daten

	<b>9</b>	<b>11</b>
Summenformel	$C_{66}H_{108}N_{25}O_{41}ClCa_2Mn_6Na_2$	$C_{37}H_{55}CaClMn_3N_{12}NaO_{18}$
Molare Masse [g/mol]	2399	1219,27
Messtemperatur [K]	180,15	150(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	12,7357(7)	13,5362(17)
b [Å]	14,2531(8)	14,2726(18)
c [Å]	16,4963(10)	15,966(2)
$\alpha$ [°]	76,799(5)	64,7490(10)
$\beta$ [°]	73,298(5)	67,1180(10)
$\gamma$ [°]	65,216(6)	79,2390(10)
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	2583,8(3)	2569,5(6)
Z	1	2
Diffraktometer	Rigaku Supernova	ANKA
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,542	1,579
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7,799	1,590
F(000)	1236	1256,0
Kristallgröße		
Gemessene Reflexe	19633	24790
Unabhängige Reflexe	9927	9890
Verfeinerte Parameter	9927/25/586	9890/36/695
GooF	0,966	
wR <sub>2</sub>	0,2466	0,0396
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0,1657	0,0450
Min/max Restelektronendichte	1,05/-0,59	0,94/-0,68
R <sub>int</sub>	0,0758	2,44

Tabelle .7.: Kristallographische Daten

	<b>12</b>	<b>10</b>
Summenformel	$C_{35}H_{47}N_{12}O_{16}ClCaMn_3Na$	$C_{68}H_{86}Mn_8N_{30}Na_2O_{22}$
Molare Masse [g/mol]	1155,18	2161,16
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	13,1756(5)	19,2372(6)
b [Å]	13,7852(5)	11,8682(4)
c [Å]	15,6972(6)	19,9095(6)
$\alpha$ [°]	65,259(4)	90
$\beta$ [°]	69,381(3)	99,512(3)
$\gamma$ [°]	81,932(3)	90
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	2423,41(18)	4483,1(2)
Z	2	2
Diffraktometer	Rigaku Supernova	Rigaku Supernova
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1583	1601
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8467	9687
F(000)	1184	2204
Kristallgröße		
Gemessene Reflexe	43704	41633
Unabhängige Reflexe	9362	8728
Verfeinerte Parameter	9362/16/609	8728/5/590
GooF	1026	0,994
wR <sub>2</sub>	0,1193	0,1202
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0,0623	0,0935
Min/max Restelektronendichte	0,56/-0,44	0,40/-0,35
R <sub>int</sub>	0,041	0,0644

Tabelle .8.: Kristallographische Daten

	<b>13</b>
Summenformel	$C_{47}H_{73}Ca_2Cl_2Mn_4N_{10}O_{29}$
Molare Masse [g/mol]	1621,78
Messtemperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 \setminus c$
a [Å]	23,294(3)
b [Å]	11,8583(13)
c [Å]	25,529(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	104,714(2)
$\gamma$ [°]	90
Volumen[Å <sup>3</sup> ]	6820,5(13)
Z	4
Diffraktometer	Anka
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.579
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.402
F(000)	3342
Kristallgröße	
Gemessene Reflexe	39754
Unabhängige Reflexe	14322
Verfeinerte Parameter	14322/75/842
Goof	1,061
wR <sub>2</sub>	0,1404
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,048
Min/max Restelektronendichte	0,83/-0,60
R <sub>int</sub>	0,0348

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Z-Schema der Abläufe während der Photosynthese im PS I und PS II. <sup>[3]</sup> . . .	3
1.2. Aufbau des PS II. <sup>[9]</sup> . . . . .	4
1.3. Struktur des OEC-Kerns bei einer Auflösung von 1,9 Å. W1-W4 stehen hier für Wassermoleküle. <sup>[8]</sup> . . . . .	6
1.4. Strahlungsschäden am PS II. <sup>[21]</sup> . . . . .	8
1.5. links: Katalytischer Zyklus der S-Zustände, recht: mögliche Oxidationszustände der Manganionen im High-Valent oder Low-Valent-Paradigma. Die Möglichkeit einer ligandenzentrierten Oxidation wird im S <sub>3</sub> -Zustand des High-Valent-Schemas vorgeschlagen. <sup>[39]</sup> . . . . .	10
1.6. Schema und strukturelle Änderungen des Katalysezyklus . . . . .	11
1.7. Fouriertransformierte Spektren einer PS II-Lösung im S <sub>0</sub> (grün), S <sub>1</sub> (schwarz), S <sub>2</sub> (rot) und S <sub>3</sub> (blau). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Spektren des S <sub>n-1</sub> -Zustandes in grau unter das jeweilige Spektrum gelegt. <sup>[9]</sup> . . . . .	12
1.8. (a) Kristallstruktur eines Moleküls der von von Hewitt et al. <sup>[49]</sup> publizierten Struktur und (b) Vergleich der Kernstruktur mit der des OECs. . . . .	16
1.9. Strukturen des (a) OEC und (b) des von Zhang et al. veröffentlichten Modellkomplexes. <sup>[60]</sup> . . . . .	17
3.1. In diesen Kapitel verwendete Liganden, und ihre in diesem Kapitel auftretenden Koordinationsmoden. . . . .	23
3.2. Struktur von Mn <sub>2</sub> CaL <sub>2</sub> <sup>6</sup> Cl <sub>2</sub> <b>1</b> . . . . .	24
3.3. Struktur von Mn <sub>2</sub> CaL <sub>2</sub> <sup>6</sup> Br <sub>2</sub> <b>2</b> . . . . .	26
3.4. Kristallstruktur von Mn <sub>2</sub> CaL <sub>2</sub> <sup>6</sup> Cl <sub>3</sub> <b>3</b> . (a) einzelnes Molekül (b) durch Wasserstoffbrücken gebildete Kette . . . . .	27

3.5. Struktur von $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2^7\text{Cl}_3$ <b>4</b> . . . . .	29
3.6. Struktur eines einzelnen Moleküls von $\text{Mn}_3\text{SrL}_3^5\text{Cl}_2$ <b>5</b> . . . . .	30
3.7. Magnetische Eigenschaften von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2$ <b>1</b> . . . . .	33
3.8. Schematische Darstellung der drei in der Literatur bekannten Typen (I-III) für Mangan(III)dimere unter Berücksichtigung der Lage der Jahn-Teller-Achsen (rot) zur Mn-O-Mn-Ebene und des in dieser Arbeit neu gefundenen Typ IV. X steht für einen beliebigen Liganden. . . . .	34
3.9. SOMO-Orbitale eines Manganions in Reihenfolge zunehmender Energie. . . . .	36
3.10. Magnetische Eigenschaften von $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ <b>3</b> . . . . .	37
3.11. (a) Normalisiertes XAS-Spektrum von $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$ <b>1</b> , im E-Raum. (b) Fouriertransformiertes des XAS-Spektrums im R-Raum. (c) Mn-XAS-Spektrum des PS II von Cyanobakterien in allen S-Zuständen und die zweite Ableitung. <sup>[9]</sup>	38
3.12. Ergebnisse der Analyse der FT des XAS-Spektrums mittels Artemis auf Grundlage der Kristallstrukturdaten. . . . .	40
3.13. FT des EXAFS-Spektrums des PS II mit dem OEC im $S_0$ , $S_1$ und im 25% reduzierten Zustand. <sup>[9]</sup> . . . . .	40
3.14. CV von (a) $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$ <b>1</b> , bei einer Scan-Geschwindigkeit von 250 mV/s, einer Schrittbreite von 1mV in DMF. (b) $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ <b>3</b> , bei einer Scan-Geschwindigkeit von 250 mV/s, einer Schrittbreite von 1 mV in DMF. . . . .	43
3.15. Vergleich der Kernstrukturen und Bindungsabständen des OEC mit $[\text{Mn}_2\text{CaL}_2^5\text{Cl}_2]$ <b>1</b> $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Br}_2$ <b>2</b> und $\text{Mn}_2\text{CaL}_2^6\text{Cl}_3$ <b>3</b> . . . . .	44
3.16. Kristallstruktur von <b>6</b> . . . . .	48
3.17. Magnetische Eigenschaften von <b>6</b> . . . . .	49
3.18. $\chi$ T-Kurven von <b>6</b> (grün), <b>1</b> (schwarz), und der Differenz der beiden (pink) . . . . .	49
3.19. Schematische Darstellung der beiden möglichen Kopplungsvarianten in <b>6</b> , grüne Linien stehen für antiferromagnetische Kopplungen und blaue Linien für ferromagnetische Kopplungen. . . . .	51
4.1. Schematischer Aufbau des Kerns der von Hewitt et al. <sup>[49]</sup> und Nayak et al. <sup>[53]</sup> veröffentlichten Verbindungen. . . . .	53

4.2. Anordnung und Winkel der von Addison et al. <sup>[85]</sup> vorgeschlagenen Unterscheidungsmethode zwischen trigonaler Bipyramide und quadratischer Pyramide. Für quadratische Pyramiden gilt $\tau = 0$ und für trigonale Bipyramiden gilt $\tau = 1$ . . . . .	54
4.3. Schematische Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Schiffbase Liganden und ihrer Metall-Taschen. Chriale C-Atome sind mit einem * gekennzeichnet. Bei M' und M'' kann es sich um Natrium-, Calcium- oder Mangan(II)ionen handeln. . . . .	55
4.5. Schematische Darstellung des Mangan(III)dreiecks, mit seinen über die Jahn-Teller-Achsen verbrückenden Chlordiionen (X) und dem $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Sauerstoffion.	58
4.7. Einzelnes $\text{Mn}_5$ -Bipyramide <b>8</b> , mit eingezeichneten Koordinationspolyedern um die Mangan(II)ionen. . . . .	62
4.9. Kristallstruktur von <b>9</b> . (a) einzelnes Molekül von <b>9</b> (b) Kernstruktur mit eingezeichneten trigonalen Bipyramiden. . . . .	64
4.10. Struktur von <b>10</b> . (a) halbes Molekül mit bipyramidaler Kernstruktur, Jahn-Teller-Achsen lila. (b) ganzes Molekül von <b>10</b> , bestehend aus zwei azidverbrückten bipyramidalen-Einheiten. . . . .	65
4.11. (a) Schematische Darstellung des Mnagan(III)dreiecks, mit seinen auf den Jahn-Teller-Achsen liegenden Aziden, Methanolmolekül und dem $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Sauerstoffion O1.(b) trigonal Bipyramidale Kernstruktur der gekoppelten $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Pyramide <b>10</b> . . . . .	66
4.12. Struktur von <b>11</b> . (a) Einzelnes Molekül von <b>11</b> . (b) Aufsicht auf eine einzelne Pyramide von <b>11</b> . (c) Kette von <b>11</b> -Molekülen . . . . .	68
4.13. Struktur von <b>12</b> . (a) einzelnes Molekül (b) 2D-Netzwerk. . . . .	71
4.14. Struktur des 2D-Netzwerks ohne Liganden C-Atome. . . . .	71
4.15. Magnetische Eigenschaften von <b>7</b> . (a) Magnetisierungs Kurve von <b>7</b> . (b) $\chi\text{T}$ -Plot von <b>7</b> bei einer Feldstärke von 0,1 T (schwarz) und die Anpassung mittels PHI <sup>[65]</sup> . . . . .	72
4.16. Magnetische Eigenschaften von <b>8</b> . (a) Magnetisierungs Kurve von <b>8</b> . (b)Auftragung des $\chi\text{T}$ -Produkts gegen T bei einem Feld von 1 T. . . . .	73

4.17. Darstellung der $\chi$ T-Produkte von <b>7</b> (grün), <b>8</b> (schwarz) und der Differenz der beiden (pink), welcher der des in der Mn <sub>5</sub> -Bipyramide zusätzlich vorhandenen Mangan(II)ions entspricht. . . . .	75
4.18. Mögliche Anordnung der Spins in einem antiferromagnetisch gekoppelten Dreieck aus drei Mangan(III)ionen. (a) alle drei Spins liegen in der Ebene des Mangandreiecks, es entsteht ein sogenanntes toroidales Moment. (b) Ein Spinfrustriertes System aus drei Spins, welche senkrecht zur Ebene des Mangandreiecks liegen. . . . .	76
4.19. ( Feldabhängige Magnetisierung der Mn <sub>4</sub> -Pyramide (schwarze Punkte), mit Anpassung des linearen Teils der Magnetisierung (rote Linie) und der nicht lineare Teil der Magnetisierung (grün). . . . .	77
4.20. Feldabhängige Magnetisierung von <b>8</b> , mit Anpassung des linearen Teils der Magnetisierung. Grün: nicht linearer Teil der Magnetisierung. . . . .	78
4.21. Auftragung des $\chi$ T-Produkts gegen T. . . . .	79
4.22. Magnetische Eigenschaften von <b>11</b> . (a) Magnetisierungs Kurve von <b>11</b> . (b) $\chi$ T-Plot von <b>11</b> . . . . .	80
5.1. Struktur des Mn <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> -Clusters, Mn-O und Ca-O-Bindungen innerhalb des Kubans sind orange dargestellt, andere Bindungen zu verbrückenden Ligandena-tomen gelb. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grün gestri-chelt. . . . .	85
5.2. (a)Schematische Darstellung des Schiffbase Liganden L <sup>2</sup> und dessen Koordi-nationsmodus. (b) Schematische Darstellung der beiden Ca1 koordinierenden Schiffbaseliganden und des Metallkerns. . . . .	86
5.3. Vergleich der Kernstruktur des OEC (links) mit dem Kern der Mn <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> -Verbindung ( <b>13</b> ) . . . . .	88
5.4. Magnetische Eigenschaften des Mn <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> -Kubans <b>13</b> . (a) Auftragung des $\chi$ T-Produkts gegen T bei einem Feld von 0,1 T (schwarz) und mittels PHI ange-passte Kurve (rot). (b) Auftragung von $\chi^{-1}$ gegen T. . . . .	89
5.5. Schematische Darstellung des Mn <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> -Kerns mit den für das PHI-Model zu-grunde gelegten Kopplungskonstanten J <sub>a</sub> , J <sub>b</sub> und J <sub>c</sub> . . . . .	90

---

5.6. Cyclovoltogramm des $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ -Kubans in Acetonitril, gegen $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ bei einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s und einer Schrittgröße von 1 mV. . . .	92
7.1. Absorption von Röntgenstrahlung durch Photoelektronischen Effekt. . . . .	98
7.2. (a) Relaxation unter Abgabe von Fluoreszenz-Strahlung. (b) Relaxation unter Abgabe eines Auger-Elektrons. <sup>[91]</sup> . . . . .	99
7.3. Schematisches Aussehen eines XAS-Spektrums. Rot Verlauf für ein freies Atom. <sup>[91]</sup>	

100

# Tabellenverzeichnis

1.1. Metall-Ligand und Metall-Metall Abstände im OEC des PS II. <sup>[8]</sup> . . . . .	7
1.2. Vergleich der mittels Synchrotronstrahlung <sup>[8]</sup> , EXAFS <sup>[9]</sup> und XFELS <sup>[28]</sup> erhaltenen Metall-Metall Abstände im OEC in Å. . . . .	9
3.1. Ausgewählte Bindungsabstände von $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{L}_2\text{Cl}_3$ <b>4</b> in Å. . . . .	30
3.2. Ausgewählte Bindungsabstände in Å und -winkel in ° von <b>5</b> . . . . .	31
3.3. Art der Kopplung in den verschiedenen Mangandimeren . . . . .	35
3.4. Vergleich der aus XAS und XRD erhaltenen Bindungslängen von $\text{Mn}_2\text{CaL}^5$ <b>1</b> und die des OECs in [Å]. . . . .	39
3.5. Bindungsabstände von <b>1</b> , <b>2*</b> , <b>3'</b> und des OEC <sup>[8]</sup> in Å. . . . .	45
3.6. Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung <b>1</b> , <b>2*</b> und <b>3'</b> in ° . . . . .	45
3.7. Bindungsabstände von <b>6</b> in Å . . . . .	47
4.1. Besetzung der M' und M''-Positionen in der trigonalen Bipyramide in der Literatur und in den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen. . . . .	56
4.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von <b>7</b> . . . . .	59
4.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}$ -Pyramide <b>8</b> . . . . .	60
4.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von <b>9</b> . . . . .	64
4.5. Ausgewählte Bindungslängen von <b>10</b> in Å. . . . .	67
4.6. Ausgewählte Bindungswinkel von <b>10</b> . . . . .	69
4.7. Ausgewählte Bindungslängen von <b>11</b> in Å. . . . .	69
4.8. Ausgewählte Bindungswinkel von <b>11</b> . . . . .	70
4.9. Mn-Mn-Abstände von <b>7*</b> , <b>8'</b> , <b>9</b> , <b>11</b> und <b>12</b> im Vergleich zum OEC . . . . .	82
5.1. Bindungslängen von $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ <b>13</b> in Å. . . . .	84

---

5.2. BVS von $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$ . . . . .	86
.1. Berechnete BVS für <b>1-13</b> <sup>[92,93]</sup> . . . . .	107
.2. Kristallographische Daten . . . . .	108
.3. Kristallographische Daten . . . . .	109
.4. Kristallographische Daten . . . . .	110
.5. Kristallographische Daten . . . . .	111
.6. Kristallographische Daten . . . . .	112
.7. Kristallographische Daten . . . . .	113
.8. Kristallographische Daten . . . . .	114

# Literaturverzeichnis

- [1] C. F. Yocum, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*(3-4), 296–305, DOI 10.1016/j.ccr.2007.08.010.
- [2] G. Richter, *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen.*, Thieme, Stuttgart, **1997**.
- [3] J. Barber, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*(1), 185–96.
- [4] A. Zouni, H. T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*(6821), 739–43.
- [5] N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100*(1), 98–103.
- [6] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*(5665), 1831–8.
- [7] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*(7070), 1040–4.
- [8] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*(7345), 55–60.
- [9] J. Yano, V. Yachandra, *Chemical reviews* **2014**, *114*(8), 4175–4205, DOI 10.1021/cr4004874.
- [10] H. Dau, M. Haumann, *Biochimica et biophysica acta* **2007**, *1767*(6), 472–83.
- [11] D. G. Nocera, *Accounts of chemical research* **2012**, *45*(5), 767–76.
- [12] H. Dau, I. Zaharieva, M. Haumann, *Current Opinion in Chemical Biology* **2012**, *16*(1-2), 3–10, DOI 10.1016/j.cbpa.2012.02.011.

- 
- [13] J. Yano, V. K. Yachandra, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*(6), 1711–1726, DOI 10.1021/ic7016837.
- [14] V. K. Yachandra, *Photosystem II: The Light-Driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase*, Springer, Dordrecht, **2005**, 235.
- [15] G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science (New York, N.Y.)* **1989**, *243*(4892), 789–791, DOI 10.1126/science.2916124.
- [16] I. Mukerji, J. C. Andrews, V. J. DeRose, M. J. Latimer, V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1994**, *33*(32), 9712–21.
- [17] R. M. Cinco, J. H. Robblee, J. Messinger, C. Fernandez, K. L. McFarlane Holman, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Biochemistry* **2004**, *43*(42), 13271–13282, DOI 10.1021/bi036308v.
- [18] H. Dau, J. C. Andrews, T. a. Roelofs, M. J. Latimer, W. Liang, V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1995**, *34*(15), 5274–5287, DOI 10.1021/bi00015a043.
- [19] H. Dau, J. Dimmer, L. Iuzzolino, H. Schiller, W. Dörner, I. Heinze, V. A. Sole, H.-F. Nolting, *J. Phys.* **1997**.
- [20] J. Yano, J. Yano, J. Kern, J. Kern, K. Sauer, K. Sauer, M. J. Latimer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, Y. Pushkar, J. Biesiadka, J. Biesiadka, B. Loll, B. Loll, W. Saenger, W. Saenger, J. Messinger, J. Messinger, A. Zouni, A. Zouni, V. K. Yachandra, V. K. Yachandra, *Science (New York, N.Y.)* **2006**, *314*(5800), 821–5, DOI 10.1126/science.1128186.
- [21] J. Yano, J. Kern, K.-D. Irrgang, M. J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Sauer, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*(34), 12047–12052, DOI 10.1073/pnas.0505207102.
- [22] E. F. Garman, M. Weik, *Journal of Synchrotron Radiation* **2013**, *20*(1), 1–6, DOI 10.1107/S0909049512050418.

- 
- [23] E. F. Garman, *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography* **2010**, *66*(4), 339–351, DOI 10.1107/S0907444910008656.
- [24] E. F. Garman, C. Nave, *Journal of Synchrotron Radiation* **2009**, *16*(2), 129–132, DOI 10.1107/S0909049509005238.
- [25] E. F. Garman, S. M. McSweeney, *Journal of Synchrotron Radiation* **2007**, *14*(1), 1–3, DOI 10.1107/S0909049506053015.
- [26] K. G. V. Sigfridsson, P. Chernev, N. Leidel, A. Popović-Bijelić, A. Gräslund, M. Haumann, *Journal of Biological Chemistry* **2013**, *288*(14), 9648–9661, DOI 10.1074/jbc.M112.438796.
- [27] N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Accounts of chemical research* **2013**, *46*(7), 1588–1596.
- [28] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-r. Shen, *Nature* **2014**, *517*(7532), 99–103, DOI 10.1038/nature13991.
- [29] H. Dau, M. Haumann, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*(3-4), 273–295, DOI 10.1016/j.ccr.2007.09.001.
- [30] H. Dau, A. Grundmeier, P. Loja, M. Haumann, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* **2008**, *363*(1494), 1237–43, DOI 10.1098/rstb.2007.2220.
- [31] C. Glöckner, J. Kern, M. Broser, A. Zouni, V. Yachandra, J. Yano, *The Journal of biological chemistry* **2013**, *288*(31), 22607–20, DOI 10.1074/jbc.M113.476622.
- [32] W. Ames, D. a. Pantazis, V. Krewald, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, F. Neese, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*(49), 19743–57, DOI 10.1021/ja2041805.
- [33] A. Galstyan, A. Robertazzi, E. W. Knapp, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*(17), 7442–9.

- 
- [34] A. Grundmeier, H. Dau, *Biochimica et biophysica acta* **2012**, *1817*(1), 88–105.
- [35] D. a. Pantazis, W. Ames, N. Cox, W. Lubitz, F. Neese, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*(39), 9935–40, DOI 10.1002/anie.201204705.
- [36] H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *Dalton Transactions* **2012**, *41*(44), 13727, DOI 10.1039/c2dt31420g.
- [37] S. Luber, I. Rivalta, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Biochemistry including biophysical chemistry & molecular biology* **2011**, *50*(29), 6308–6311, DOI 10.1021/ct060018l.
- [38] M. R. a. Blomberg, T. Borowski, F. Himo, R.-Z. Liao, P. E. M. Siegbahn, *Chemical reviews* **2014**, *114*(7), 3601–58, DOI 10.1021/cr400388t.
- [39] V. Krewald, F. Neese, D. A. Pantazis, *Israel Journal of Chemistry* **2015**, *55*(11-12), 1219–1232, DOI 10.1002/ijch.201500051.
- [40] M. Retegan, N. Cox, W. Lubitz, F. Neese, D. a. Pantazis, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*(24), 11901–10, DOI 10.1039/c4cp00696h.
- [41] R. M. Cinco, A. Rompel, H. Visser, G. Aromí, G. Christou, K. Sauer, M. P. Klein, V. K. Yachandra, *Inorganic chemistry* **1999**, *38*(26), 5988–5998.
- [42] J. a. Rees, V. Martin-Diaconescu, J. a. Kovacs, S. DeBeer, *Inorganic chemistry* **2015**, *54*(13), 6410–22, DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b00699.
- [43] V. Martin-Diaconescu, M. Gennari, B. Gerey, E. Tsui, J. Kanady, R. Tran, D. Maganas, V. Krewald, C. Duboc, J. Yano, T. Agapie, M. N. Collomb, S. Debeer, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*(4), 1283–1292, DOI 10.1021/ic501991e.
- [44] C. Chen, J. Kazimir, G. M. Cheniae, *Biochemistry* **1995**, *34*(41), 13511–26.
- KEY: Chen1995
- ANNOTATION: am anfang reaktionenvon p680 und oheo gut erklärt!!!
- [45] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chemical Reviews* **2006**, *106*(11), 4455–4483, DOI 10.1021/cr0204294.

- 
- [46] A. Haddy, J. A. Hatchell, R. A. Kimel, R. Thomas, *Biochemistry* **1999**, *38*(19), 6104–6110, DOI 10.1021/bi983075c.
- [47] S. M. Gorun, R. T. Stibrany, A. Lillo, *Inorganic Chemistry* **1998**, *1669*(20), 836–837, DOI 10.1021/IC9713083.
- [48] Q. Yang, D.-D. Lin, D.-J. Xu, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2005**, *61*(9), m1826–m1828, DOI 10.1107/S160053680502622X.
- [49] I. J. Hewitt, J.-K. Tang, N. T. Madhu, R. Clerac, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chemical Communications* **2006**, *9*(25), 2650–2652, DOI 10.1039/b518026k.
- [50] A. Mishra, J. Yano, Y. Pushkar, V. K. Yachandra, K. a. Abboud, G. Christou, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2007**, *1*(15), 1538–40, DOI 10.1039/b701355h.
- [51] L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Sobota, *Dalton Transactions* **2007**, (8), 825–826, DOI 10.1039/B613320G.
- [52] Y. J. Park, J. W. Ziller, a. S. Borovik, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*(133), 9258–9261.
- [53] S. Nayak, H. P. Nayek, S. Dehnen, A. K. Powell, J. Reedijk, *Dalton Transactions* **2011**, *40*(12), 2699–2702, DOI 10.1039/C0DT01463J.
- [54] E. S. Koumoussi, S. Mukherjee, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Chemical Communications* **2011**, *47*(39), 11128–11130, DOI 10.1039/C1CC13770K.
- [55] S. Mukherjee, J. a. Stull, J. Yano, T. C. Stamatatos, K. Pringouri, T. a. Stich, K. a. Abboud, R. D. Britt, V. K. Yachandra, G. Christou, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*(7), 2257–62, DOI 10.1073/pnas.1115290109.
- [56] J. S. Kanady, J. L. Mendoza-Cortes, E. Y. Tsui, R. J. Nielsen, W. a. Goddard, T. Agapie, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*(3), 1073–82, DOI 10.1021/ja310022p.

- 
- [57] M. Kose, P. Goring, P. Lucas, V. Mckee, *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *435*, 232–238, DOI 10.1016/j.ica.2015.07.010.
- [58] B. Gerey, M. Gennari, E. Gouré, J. Pécaut, A. Blackman, D. A. Pantazis, F. Neese, F. Molton, J. Fortage, C. Duboc, M.-n. Collomb, *Dalton Trans.* **2015**, *44*(28), 12757–12770, DOI 10.1039/C5DT01776A.
- [59] A. A. Alaimo, D. Takahashi, L. Cunha-Silva, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*(54), 2137–2151.
- [60] C. Zhang, C. Chen, H. Dong, J.-r. Shen, H. Dau, J. Zhao, *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *348*(6235), 690–3, DOI 10.1126/science.aaa6550.
- [61] R. O. Fuller, G. A. Koutsantonis, I. Lozić, M. I. Ogden, B. W. Skelton, *Dalton Trans.* **2015**, *44*(5), 2132–2137, DOI 10.1039/C4DT02952F.
- [62] R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, L. Spiccia, *Nature chemistry* **2011**, *3*(6), 461–6, DOI 10.1038/nchem.1049.
- [63] J. Messinger, J. H. Robblee, W. O. Yu, K. Sauer, V. K. Yachandra, M. P. Klein, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*(7), 11349–11350, DOI 10.1021/ja972696a.
- [64] N. Zilian, *Diplomarbeit* **2013**.
- [65] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*(13), 1164–1175, DOI 10.1002/jcc.23234.
- [66] L. Stoicescu, C. Duhayon, L. Vendier, A. Tesouro-Vallina, J. P. Costes, J. P. Tuchagues, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*(36), 5483–5493, DOI 10.1002/ejic.200900791.
- [67] T. K. Paine, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Dalton Transactions* **2003**, *125*(15), 3136–3144, DOI 10.1039/b304765m.
- [68] N. Berg, T. Rajeshkumar, S. M. Taylor, E. K. Brechin, G. Rajaraman, L. F. Jones, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *18*, 5906–18, DOI 10.1002/chem.201102828.

- 
- [69] Y. Yang, L. Zhang, L. Liu, G. Liu, J. Guo, D. Jia, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*(8), 2638–2646, DOI 10.1016/j.ica.2007.01.009.
- [70] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*(15), 3759–3766, DOI 10.1021/ic9800029.
- [71] V. L. Larson, E. J.; Pecoraro, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*(8), 3810–3818, DOI 10.1021/ja00010a025.
- [72] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek, R. Welter, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*(10), 3140–3141, DOI 10.1021/ja0575023.
- [73] S. Naiya, S. Biswas, M. G. B. Drew, C. J. Gómez-García, A. Gosh, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*(9), 5332–5341.
- [74] Z.-L. You, T. Liu, N. Zhang, M. Zhang, D.-M. Xian, H.-H. Li, *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *19*, 47–50, DOI 10.1016/j.inoche.2012.01.034.
- [75] A. R. Biju, M. V. Rajasekharan, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *372*(1), 275–280, DOI 10.1016/j.ica.2011.03.004.
- [76] W. X. Tang, X. S. Tan, *Polyhedron* **1996**, *15*(16), 2671–2675, DOI 10.1016/0277-5387(95)00566-8.
- [77] I. Lukes, K. Bazakas, P. Hermann, P. Vojtisek, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, (9), 1453–1460.
- [78] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*(1), 73–78, DOI 10.1002/wcms.81.
- [79] M. Orio, D. a. Pantazis, T. Petrenko, F. Neese, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*(15), 7251–7260, DOI 10.1021/ic9005899.
- [80] B. Ravel, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 536–541.
- [81] M. A. S. Goher, J. Cano, Y. Journaux, M. A. M. Abu-youssef, F. A. Mautner, A. Escuer, R. Vicente, *Chemistry* **2000**, *6*(5), 778–784.

- 
- [82] M. A. Aebersold, O. Plantevin, L. Pardi, O. Kahn, P. Bergerat, I. V. Seggern, F. Tuczek, L. Öhrström, A. Grand, E. Lelievre-Berna, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*(15), 5238–5245.
- [83] M.-F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 2574–2581.
- [84] J. H. Song, K. S. Lim, D. W. Ryu, S. W. Yoon, B. J. Suh, C. S. Hong, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*(15), 7936–7940, DOI 10.1021/ic500676k.
- [85] A. W. Addison, T. N. Rao, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, (1), 1349–1356.
- [86] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*(10), 2754–2755, DOI 10.1021/ja068961m.
- [87] M. L. Pegis, J. A. S. Roberts, D. J. Wasylenko, E. A. Mader, A. M. Appel, J. M. Mayer, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*(24), 11883–11888, DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b02136.
- [88] J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, *333*(6043), 733–6, DOI 10.1126/science.1206036.
- [89] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2014**, *71*(1), 3–8, DOI 10.1107/S2053273314026370.
- [90] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3–8, DOI 10.1016/0097-8485(78)87001-6.
- [91] M. Newville, Fundamentals of X-ray Absorption Fine Structure What Is XAFS ?
- [92] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*(8), 4102–4105, DOI 10.1021/ic00071a023.
- [93] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1985**, *41*(2), 244–247.

- 
- [94] A. C. Benniston, S. Melnic, C. Turta, A. B. Arauzo, J. Bartolomé, E. Bartolomé, R. W. Harrington, M. R. Probert, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 13349–13357, DOI 10.1039/C4DT01518E.

# Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank meiner Doktormutter Annie. K. Powell für das spannende Thema, die Freiheit in der Gestaltung dieser Arbeit und für das angenehme Arbeitsklima in ihrer Gruppe.

Bei Dr. Chris Anson möchte mich für die Hilfe in allen kristallographischen und sonstigen Fragen bedanken.

Bei Dr. Sebastian Schmidt bedanke ich mich für die SQUID-Messungen und für die Hilfe bei deren Auswertung.

Bei Dr. Mariyam Susana Dewi Darma bedanke ich mich für die Messung der XAS-Spektren und die große Hilfe bei deren Auswertung.

Bei allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die gut Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft bedanken.

Ein Herzliches Dankeschön geht auch an Getraud Amschling für ihre Hilfe bei allen organisatorischen Problemen.

Zu Letzt möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinem Freund für ihre Unterstützung während dieser Arbeit bedanken.