

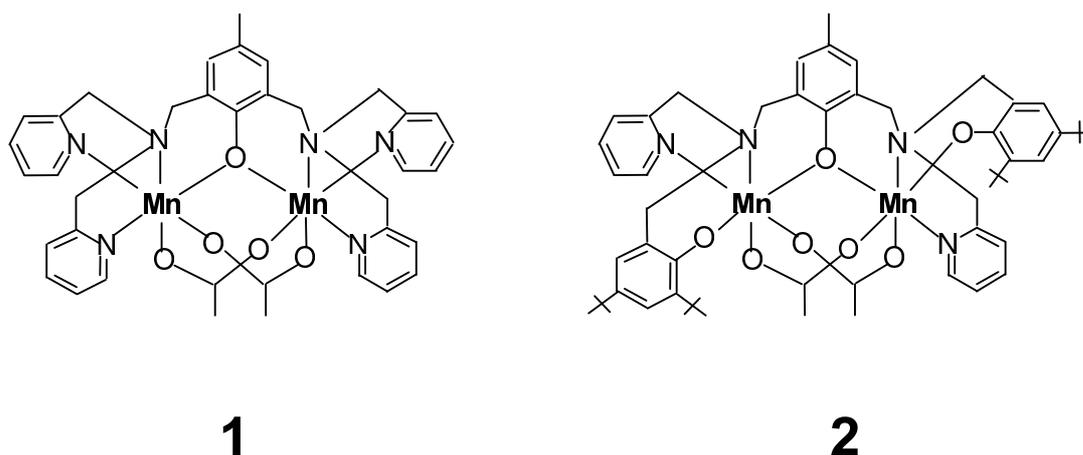
# Kapitel 5

## Modellierung der S-Zustandsübergänge durch oxidationsinduzierte Brückenänderungen in binuklearen Mangankomplexen

**Zusammenfassung:** Der katalytische Zyklus der Wasserspaltung des PSII beinhaltet vier sukzessive Ein-Elektronen-Oxidationen des  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Komplexes. Dabei bleibt das Redoxpotential der Manganoxidation für alle Übergänge vom  $\text{S}_0$  zum  $\text{S}_3$  bei einem konstanten Wert von ungefähr 1 V. Für zwei binukleare Komplexe (**1** und **2**) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Kopplung von Oxidationszustandsübergängen an Strukturänderungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Die beiden Komplexe, die sich in der Zusammensetzung der direkten Mangan-Liganden ( $\text{N}_3\text{O}_3$  in **1**,  $\text{N}_2\text{O}_4$  in **2**) unterscheiden, wurden in jeweils drei aufeinanderfolgenden elektrochemisch oder photochemisch erzeugten Oxidationszuständen untersucht. Die folgenden Änderungen der Mangan-verbrückenden Struktur ergeben sich aus der EXAFS-Analyse: in **1**  $\text{Mn}^{\text{II}}-(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCO})_2\text{-Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}-(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCO})_2\text{-Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCO})(\mu\text{-O})\text{-Mn}^{\text{III}}$ ; in **2**  $\text{Mn}^{\text{II}}-(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCO})_2\text{-Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCO})_2\text{-Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCO})(\mu\text{-O})\text{-Mn}^{\text{IV}}$ . In beiden Komplexen vollzieht sich die erste Oxidation ohne eine Änderung der Brückenstruktur, führt jedoch zu einer Erhöhung des Redoxpotentials um 0.5 - 1 V. Die zweite Oxidation ist an die Bildung einer  $\mu$ -oxo-Brücke (oder  $\mu\text{-OH}$ ) gekoppelt, die eine weitere Erhöhung des Redoxpotentials zu verhindern scheint. Die Ausbildung einer  $\mu$ -oxo-Brücke tritt in beiden Komplexen auf, sobald ein Redoxpotential von etwa 1 V erreicht ist, was in **1** für den  $\text{Mn}^{\text{II,III}}$  und in **2** für den  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$ -Zustand der Fall ist. Die Höhe des Oxidationszustandes vor der Brückenbildung wird offenbar vom N/O-Verhältnis der Mangan-Liganden bestimmt. Es wird vorgeschlagen, dass auch im  $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ -Übergang des PSII-Mangankomplexes die Ausbildung einer zusätzlichen  $\mu$ -oxo-Brücke dazu dient, das Potential für aufeinander folgende Ein-Elektronen-Oxidationsschritte annähernd konstant zu halten.

### 5.1 Einleitung

Seit mehr als 20 Jahren wurden vielfältige Anstrengungen unternommen, auf photoinduzierter Ladungstrennung basierende künstliche photosynthetische Systeme zu entwickeln. Im Hinblick auf die Erzeugung chemischer Energieträger steht der entscheidende Durch-



**Abbildung 5.1:** Schematische Struktur der beiden binuklearen Mangankomplexe. Komplex **1** wird im  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ -Zustand synthetisiert, Komplex **2** im  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand.

bruch auf diesem Gebiet noch aus. Sowohl für das Verständnis der Grundlagen auf diesem Gebiet als auch für das Verständnis der natürlichen photosynthetischen Prozesse sind diese Untersuchungen jedoch von großer Bedeutung.

Ein Projekt auf diesem Gebiet beschäftigt sich mit der Nachbildung der Donorseite der Elektronentransportkette im PSII [Hammarström et al., 2001]. Dabei wird ein photoaktiver  $\text{Ru}^{\text{II}}$ tris-bipyridin-Komplex ( $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ ), der die Rolle des oxidierenden Chlorophylls im PSII übernimmt, mit einem redoxaktiven Zentrum verbunden, das einen Mangankomplex enthält [Sun et al., 1997; Hammarström et al., 2001; Abrahamsson et al., 2002]. Unter Zugabe eines externen Elektronenakzeptors wurde für verschiedene untersuchte Strukturen Elektronentransfer von dem Manganion (bzw. den Manganionen) zum photooxidierten Ruthenium nachgewiesen. Ein besonders vielversprechender Komplex mit einem  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ -Dimer im Kern und einem  $\text{N}_3\text{O}_3$ -Ligandensatz ist der in Abb. 5.1 (1) dargestellte und in [Diril et al., 1987] sowie in [Sun et al., 2000] beschriebene, der im folgenden als Komplex **1** bezeichnet wird. Die beiden Manganionen in Komplex **1** sind über eine Phenoxyl-Gruppe sowie zwei terminale Azetat-Gruppen verbunden. Mit Hilfe des  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ -Sensitizers ließ sich dieser Komplex durch Blitzphotolyse in mehreren Schritten ausgehend vom  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ - über den  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ - zum  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand oxidieren [Huang et al., 2002]. Der  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustand kann dabei interessanterweise nicht in wasserfreier Umgebung erzeugt werden, wohl aber in Anwesenheit geringer Wasserkonzentrationen. Weiterhin wurde festgestellt, dass das Redoxpotential der dritten Oxidation nur in Gegenwart von Wasser in die Größenordnung des  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ -Redoxpotentials abgesenkt wird. Daher ist es wahrscheinlich, dass erst die Anwesenheit von Wasser strukturelle Änderungen ermöglicht, die die Voraussetzung für das Erreichen des  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustandes sind. Eine mögliche Änderung ist der Austausch eines Brückenliganden, wie er in [Boelrijk et al., 2000] beschrieben wurde.

Die Anzahl der Sauerstoffliganden in Komplex **1** ist gleich der der Stickstoffliganden, im Gegensatz zum PSII, wo Stickstoff nur einen kleinen Teil der Manganliganden stellt [DeRose et al., 1991; Tang et al., 1994; Magnuson und Andreasson, 1997]. Um die Ähnlichkeit mit dem nativen Mangankomplex zu erhöhen, wurde von [Lomoth et al., 2002] ein ähnlicher binuklearer Komplex mit einem im Vergleich zu Komplex **1** erhöhten Sau-

erstoffanteil unter den Manganliganden hergestellt (Abb. 5.1 2, Komplex **2**). Durch Austausch von zwei Pyridingruppen gegen sauerstoffhaltige Phenolgruppen entstand so ein  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Ligandensatz. Aufgrund der Elektronen-Donor-Eigenschaften der Liganden wurde für Komplex **2** eine Erhöhung der akkumulierbaren Ladung für Komplex **2** vorhergesagt. In der Tat zeigten Messungen, dass bis zu fünf Oxidationszustände von diesem Molekül durchlaufen werden konnten [Lomoth et al., 2002]. In Blitzphotolyseexperimenten wurde der  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustand mit hoher Ausbeute erhalten [Huang et al., 2004]. Dabei liegt im Gegensatz zu Komplex **1** das Redoxpotential des  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}/\text{III,IV}}$ -Paares auch ohne Wasser im Bereich des  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ -Potentials. Mit dem Ziel, diese unterschiedlichen Redox-eigenschaften besser zu verstehen, wurden röntgenabsorptions-spektroskopische Messungen an beiden Komplexen in den verschiedenen Oxidationszuständen durchgeführt.

## 5.2 Material und Methoden

### 5.2.1 Probenpräparation und Probencharakterisierung

Die Synthese der Komplexe, die Einstellung der Oxidationszustände und die Verifikation der Reaktionen mittels EPR erfolgten in einer Kooperation mit Dr. A. Magnuson sowie den Arbeitsgruppen von Prof. S. Styring (Dept. of Biochemistry, Lund University), Prof. L. Sun und Prof. Åkermark (beide Dept. of Organic Chemistry, Stockholm University). Die Synthese von Komplex **1** erfolgte wie in [Diril et al., 1987] beschrieben und die Synthese von Komplex **2** nach [Lomoth et al., 2002]. Die Details der Einstellung der Oxidationszustände sind in [Huang et al., 2002] bzw. [Huang et al., 2004] ausgeführt, ebenso wie die Details der Quantifizierung durch Coulombmetrie und EPR. Für die Zustände  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ ,  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  und  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  von Komplex **1** sowie  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  und  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  von Komplex **2** erfolgte die Einstellung elektrochemisch, für die Zustände  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$  beider Komplexe durch Blitzphotolyse.

### 5.2.2 Röntgenabsorptionsmessungen

Die Röntgenabsorptionsmessungen an der Mn-K-Kante der Komplexe **1** und **2** fanden im Juni 2002 am Strahlrohr D2 der Hamburger Außenstelle des European Molecular Biology Laboratory (EMBL) am HASYLAB (DESY, Hamburg) statt. Die Fluoreszenzdetektierten Absorptionsspektren wurden bei 20 K gemessen, wie in [Iuzzolino et al., 1998] beschrieben. Die Energiekalibrierung erfolgte, analog zu der in Kap. 4.2.4 beschriebenen Methode, durch die Simultanmessung eines  $\text{KMnO}_4$ -Standards. Die Röntgenfluoreszenz wurde mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten 13-Element-Germaniumdetektor registriert, dessen Entfernung zur Probe so gewählt war, dass die absolute Zählrate 30 000 Ereignisse pro Sekunde nicht überschritt. Für Detektorsättigung wurde korrigiert. Die Strahldimensionen am Ort der Probe betragen  $4.75 \times 1$  mm und zur Verhinderung von Strahlenschädigungen wurden an jeder Position auf der Probe maximal 6 Einzelmessungen von ca. 20 min Dauer vorgenommen. Für ein EXAFS-Spektrum wurden 5 bis 20 Einzelmessungen gemittelt. Die Datenaufbereitung bis zur Extraktion der EXAFS-Oszillationen erfolgte wie in Kap. 4.2.4, und die Kurvenanpassung der ungefilterten und  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Daten an Gl. 1.5 wurde mit dem Programm SimX [Dittmer, 1999] durchgeführt. Die Berechnung der Fourier-Transformationen erfolgte über den Wellenzahlbereich von 2.8 bis 11.8 Å nach Multiplikation mit einem fraktionalem  $\cos^2$ -Fenster (10 % auf beiden Seiten). Die komplexen Rückstreuamplituden wurden mit dem FEFF-Programm (Version

7 [Mustre de Leon et al., 1991]) nach einem aus der Kristallstruktur abgeleiteten Modell berechnet. Der Amplitudenreduktionsfaktor betrug  $S_0^2 = 0.85$ .

Das Kantenspektrum von Komplex **2** im lichtoxidierten Zustand wies eine ausgeprägte Schulterstruktur in der ansteigenden Kante auf, was typisch für Verunreinigungen durch  $\text{Mn}^{\text{II}}$  in höhervalenten Mangankomplexen ist. Das  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Spektrum des photochemisch oxidierten Komplex **2** wurde daher mit einem angenommenen Beitrag von 18 %  $\text{Mn}^{\text{II}}$  korrigiert. Für Werte zwischen 10 und 20 %  $\text{Mn}^{\text{II}}$  resultiert diese Entfaltung in akzeptablen Kantenformen. Für alle anderen Zustände von den Komplexen **1** und **2** waren derartige Korrekturen nicht notwendig.

## 5.3 Ergebnisse

### 5.3.1 Oxidationszustandseinstellung

Die Synthese von Komplex **1** erfolgte im  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ -Zustand. Bei einem Potential von +0.65 V fand die Oxidation in den  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ -Zustand statt, von dem 5 min nach Abklingen des Stromes in der Lösung Proben entnommen wurden. Sowohl die coulombmetrischen Daten als auch EPR-Ergebnisse belegten eine Umwandlung zu fast 100 %. Eine Erhöhung des Potentials auf +1.15 V bewirkte, coulombmetrischen Daten zufolge, eine quantitative Oxidation der  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ - zu  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Komplexen. Ein kleiner Teil der Zentren zerfiel bei diesem Übergang unter Freisetzung von gelöstem  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , sodass in der zu erwartenden EPR-inaktiven Probe ein typisches Sechs-Linien-Signal zu beobachten war. Anhand der Signalintensität wurde der Anteil der zerstörten Komplexe auf unter 10 % geschätzt [Chang et al., 1988; Huang et al., 2002, ; unveröffentlichte Ergebnisse von A. Magnusson].

Komplex **2** wurde im EPR-inaktiven  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand synthetisiert. Durch das Einstellen eines Potentials von -0.1 V und 5 min andauernde Elektrolyse wurde der  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ -Zustand mit einer nahezu hundertprozentigen Ausbeute erzeugt [Lomoth et al., 2002]. Eine weitere Einelektronenreduktion ließ neben dem  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ -Komplex ein instabiles Nebenprodukt entstehen, weshalb dieser Zustand nicht näher untersucht werden konnte.

Das Potential für die Oxidation von Komplex **2** zum  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustand betrug, den voltametrischen Daten zufolge +1.0 V. Längere Elektrolyse bei diesem Potential führte jedoch zum Zerfallen eines beträchtlichen Teils der Komplexe, wie anhand der Intensität des EPR-Sechs-Linien-Signals zu erkennen war [Lomoth et al., 2002]. Eine effiziente Erzeugung des  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustandes wurde hingegen durch Blitzphotolyse mit  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$  als Photosensitizer und dem Elektronenakzeptor  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Chloropentaaminechlorid ( $\text{Co}^{\text{III}}$ ) erreicht [Hammarström et al., 2001; Huang et al., 2002]. Wenn eine Probe, die Komplex **2**,  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$  und  $\text{Co}^{\text{III}}$  in einem Azetonitril-Wasser-Gemisch enthielt, mit einer Serie von Laserblitzen belichtet wurde, wurde sukzessive Oxidation zu  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$  erreicht. EPR-Untersuchungen zeigten keinen Beitrag vom  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ , eine Verunreinigung durch monomerisches  $\text{Mn}^{\text{II}}$  kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da ein entsprechendes Signal unter dem prominenten Signal des  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Komplexes verborgen sein könnte (siehe  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Anteile an den Kantenspektren, Abschnitt 5.2.2). Eine detaillierte Studie zum Einfluss des Wassergehalts des Lösungsmittels auf die Stabilität der Komplexe sowie auf die Effizienz der lichtinduzierten Photolyse wurde erst nach dem Abschluss der hier diskutierten Messungen unternommen [Huang et al., 2004]. Eine Auflistung der Redoxpotentiale für die einzelnen Oxidationsschritte ist in Tab. 5.1 gegeben.

Komplex	II,II/II,III	II,III/III,III	III,III/III,IV	III,IV/?? <sup>#</sup>
	$E_{1/2}/\text{eV}$	$E_{1/2}/\text{eV}$	$E_{1/2}/\text{eV}$	$E_{1/2}/\text{eV}$
1 <sup>a</sup> – $(\text{MnO}_3\text{N}_3)_2$	0.5	1.1	1.75 <sup>◇</sup>	-
1 <sup>b</sup> – $(\text{MnO}_3\text{N}_3)_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_x$			0.8 – 1.0 <sup>‡</sup>	
2 – $(\text{MnO}_4\text{N}_2)_2$	-0.3 <sup>b</sup>	0.0	1.0	(1.13) <sup>#</sup>

**Tabelle 5.1:** Abschätzung der Oxidationspotentiale für Komplex **1** und **2** nach [Lomoth et al., 2002] und [Huang et al., 2002]. <sup>#</sup> nicht eindeutig identifizierbare Oxidationsprodukte, sowohl Ligandenoxidation als auch  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Bildung ist möglich; <sup>b</sup> ca. die Hälfte der Komplexe zerfällt zu monomerem  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ; <sup>◇</sup> irreversible elektrochemische Oxidation, Anodenpotential in wasserfreiem Azetonitril; <sup>‡</sup> Abschätzung des Potentials für die photochemische Oxidation in Anwesenheit von Wasser [Huang et al., 2002, S. 170].

### 5.3.2 Kantenspektren

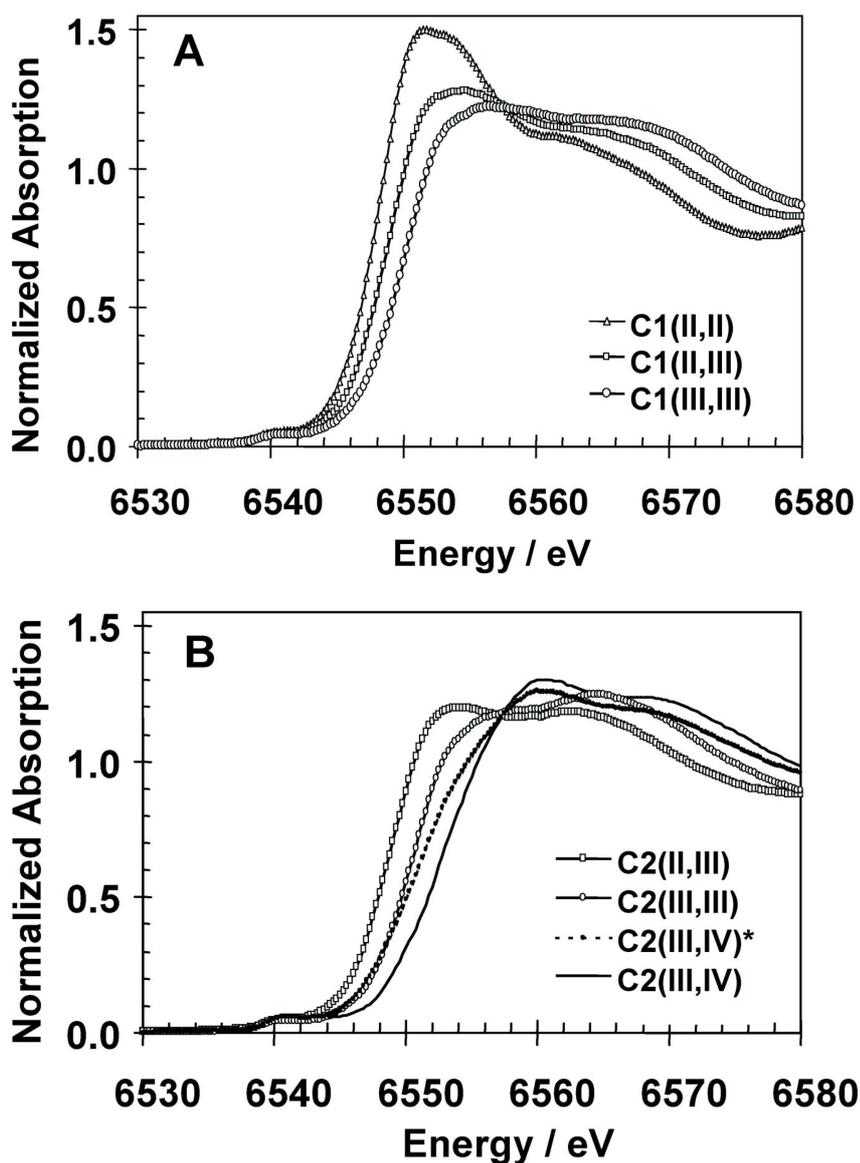
Die Kantenenergie des Röntgenabsorptionsspektrums spiegelt den Oxidationszustand des Absorbers bzw. den mittleren Oxidationszustand im Falle mehrerer Absorber wieder. Wie an anderer Stelle erläutert (Kap. 1.3), ist die sogenannte Integralmethode für stark strukturierte Kanten und für Kanten von multivalenten Komplexen besonders geeignet.

Für sämtliche an den Komplexen **1** und **2** gemessene Spektren wurden deutlich verschiedene Kantenverläufe, d. h. vor allem eine deutliche Verschiebung der Kantenposition wie auch der Position des Kantenmaximums, gefunden (Abb. 5.2). Dieses Ergebnis besagt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 5.3.1, dass die Proben in verschiedenen Oxidationszuständen vorlagen. Das Ausmaß der Kantenverschiebung entspricht dabei den für eine Ein-Elektronen-Oxidation erwarteten Werten. Eine eingehende Diskussion dieser Absorptionskanten findet in einem gesonderten Kapitel zu *ab-initio* Simulationen an Komplexen mit bekannten Strukturen statt (Kap. 6.4.1 und 6.4.2). An dieser Stelle ist festzustellen, dass die Kantenpositionen das Vorliegen folgender Oxidationszustände anzeigen: für Komplex **1**  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ ,  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  und  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  sowie für Komplex **2**  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ ,  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  und  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ . Dabei liegt die Reinheit der Proben in allen Zuständen deutlich über 80 %, sodass eine EXAFS-Auswertung möglich ist.

### 5.3.3 EXAFS-Analyse

Die Analyse der EXAFS-Daten gibt Aufschluss über die strukturellen Änderungen, die mit den Oxidationszustandsübergängen der Komplexe **1** und **2** verbunden sind. In Abb. 5.3 werden die EXAFS-Oszillationen (Insets) und die zugehörigen Fourier-Transformierten für Komplex **1** (linke Spalte) und Komplex **2** (rechte Spalte) vorgestellt.

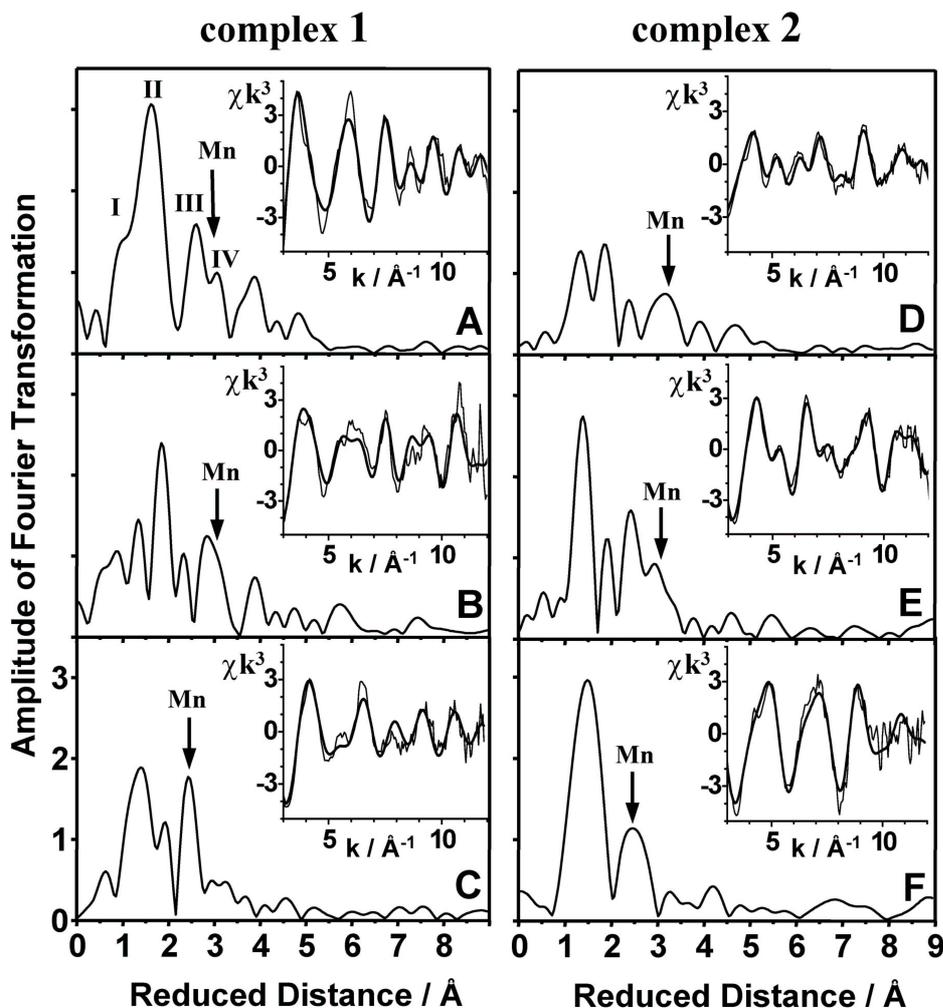
Vier deutlich unterscheidbare Peaks in den Fourier-Transformierten in Abb. 5.3 (A) sind mit den römischen Ziffern I bis IV gekennzeichnet. I und II lassen sich Rückstreuern der ersten Koordinationssphäre zuordnen. Während der Oxidation von Komplex **1** nimmt die relative Intensität von I gegenüber II zu (vgl. A, B, C in Fig. 5.3). Diese Änderung der Intensitätsverhältnisse weist auf eine Verkürzung der mittleren Mangan-Ligand-Distanz im Zuge der Manganoxidation hin. Ein ganz ähnliches Verhalten ist in Komplex **2** zu beobachten. Die Peaks zwischen 2 und 5 Å beinhalten sowohl Beiträge von leichten Rückstreuern der zweiten, dritten und vierten Koordinationssphäre um den Absorber als auch vom zweiten Mangan-Ion im binuklearen Komplex. Simulationen der EXAFS-Daten (siehe unten) legen eine Zuordnung von Peak III zu leichten Rückstreuern der zweiten und dritten Koordinationssphäre sowie von Peak IV zur Mn-Mn-Streuung



**Abbildung 5.2:** (A) Kantenpektren von Komplex 1 in drei Oxidationszuständen. (B) Kantenpektren von Komplex 2 in drei Oxidationszuständen. Die unterbrochene Linie zeigt das gemessene Spektrum von Komplex 2 im Mn<sup>III,IV</sup>-Zustand. Zur Illustration des Effektes von partieller Degradation zu Mn<sup>II</sup> wurde eine Korrektur für Verunreinigung mit monomerem Mn<sup>II</sup> durchgeführt (18 %, siehe Kap. 5.2), was zu einem typischen Mn<sup>III,IV</sup>-Spektrum führt (durchgezogene Linie).

nahe. Im Mn<sub>2</sub><sup>III,III</sup>-Zustand von Komplex 1 (Abb. 5.3 C) ist die Intensität von Peak IV bei einer reduzierten Distanz von 2.9 Å drastisch verringert, während ein ausgeprägter Gipfel bei einer reduzierten Distanz von ~ 2.4 Å sichtbar wird. Wie aus den Simulationen zu entnehmen ist, ist diese Änderung durch eine Verkürzung der Mn-Mn-Distanz von 3.4 Å auf 2.8 Å bei der Mn<sub>2</sub><sup>II,III</sup>-Mn<sub>2</sub><sup>III,III</sup>-Oxidation von Komplex 1 zu erklären.

Die Fourier-Transformierten in Abb. 5.3 lassen erkennen, dass für die Simulation der EXAFS-Spektren mindestens vier Rückstreuerschalen zu berücksichtigen sind. In Tabelle 5.2 sind die Parameter aufgelistet, die sich aus so einem Vier-Schalen-Ansatz ergeben.



**Abbildung 5.3:** Fourier-Transformierte der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Oszillationen (Insets, dünne Linien). Komplex 1: A,  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ ; B,  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ ; C,  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ . Komplex 2: D,  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ ; E,  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ ; F,  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ . Die fett gezeichneten Linien entsprechen den simulierten Kurven (Fit-Parameter in Tab. 5.2 und 5.3). Die Fourier-Peaks bei reduzierten Distanzen von weniger als 1 Å und mehr als 5 Å resultieren aus unvollständiger Subtraktion des Hintergrundes bzw. Rauschbeiträgen. Diese Beiträge sind relativ klein und haben nur minimalen Einfluss auf die Simulationsergebnisse.

### 5.3.4 EXAFS und die radiale Rückstreuerfunktion

Für die Auswertung der XAS-Daten der beiden Mangankomplexe und auch für die in Kap. 6 diskutierten Simulationen der Absorptionskantenstruktur ist es von besonderer Bedeutung, dass für je einen Oxidationszustand Kristallstrukturanalysen vorgenommen worden sind - für Komplex 1 betrifft das den  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ -Zustand [Diril et al., 1989] und für Komplex 2 den  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand [M. Kritikos, Manuskript in Vorbereitung]. Auf der Grundlage dieser Kristallstrukturdaten wurde die radiale Rückstreuerverteilungsfunktion ("Radial distribution function", RDF) berechnet. Diese wurde mit der aus den EXAFS-Ergebnissen berechneten RDF verglichen. Im Vergleich der mittleren Distanzen zeigte sich, dass in beiden Komplexen die kristallographisch bestimmten Werte gegenüber den EXAFS-Werten verlängert sind (2.13 Å vs. 2.07 Å im  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ -Zustand von Komplex 1 und 2.084 vs. 2.010 Å im  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand von Komplex 2). Die Gründe hierfür sind

Komplex	O(N)			O(N)			C (O,N)			Mn			$R_f$
	N	R/ Å	$2\sigma^2$	N	R/Å	$2\sigma^2$	N	R/Å	$2\sigma^2$	N	R/Å	$2\sigma^2$	
1: II,II				6 <sup>#</sup>	2.14	0.024	12	3.11	0.026	0.93	3.39	0.007*	18
1: II,III	3.5 <sup>#</sup>	1.99	0.025	2.5 <sup>#</sup>	2.19	0.005	9.4	3.03	0.061	0.97	3.42	0.007*	18
1: III,III	5.0 <sup>#</sup>	2.01	0.034	1.0 <sup>#</sup>	2.23	0.005	5	3.05	0.011	0.94	2.88	0.007*	25
2: II,III	1.9 <sup>#</sup>	1.89	0.013	4.0 <sup>#</sup>	2.17	0.028	2.7	3.05	0.043	0.57	3.60	0.007*	35
2: III,III	3.4 <sup>#</sup>	1.91	0.013	2.6 <sup>#</sup>	2.14	0.011	5.2	2.92	0.014	0.77	3.48	0.007*	21 <sup>&amp;</sup>
2: III,IV	4.3 <sup>#</sup>	1.90	0.018	1.7 <sup>#</sup>	2.21	0.016	4.1	2.97	0.010	0.63	3.10	0.007*	22

**Tabelle 5.2:** EXAFS-Fitergebnisse aus einem Vier-Schalen-Fitansatz für die Komplexe **1** und **2**. <sup>#</sup> Summe der Liganden der ersten Koordinationssphäre auf 6 fixiert, \* Parameter fixiert, & Fitbereich 20-750 eV statt 20-540 eV wie bei allen anderen.

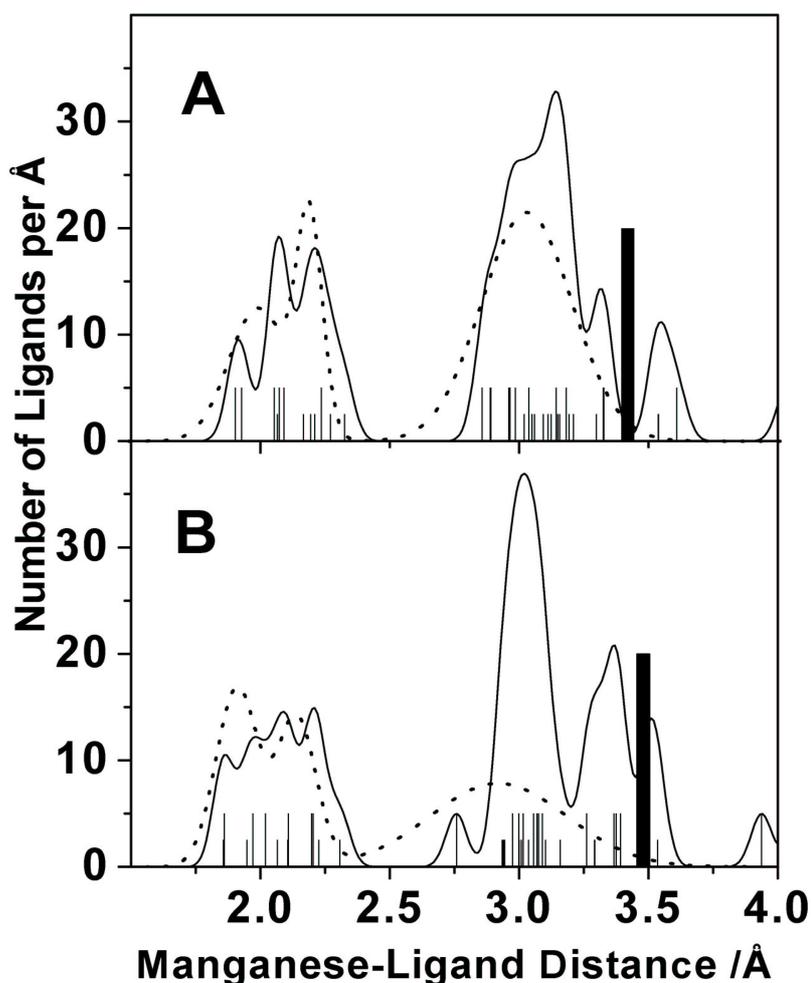
zum einen in den unterschiedlichen Messtemperaturen zu suchen (10 K für die EXAFS-Messungen und Raumtemperatur im Fall der Kristallstrukturaufklärung) und zum anderen in dem möglichen Einfluss der kristallinen bzw. amorphen Phase. Ein Überblick über derartige Effekte und ihre Größenordnung wird in Kap. 7.1.1 gegeben. Da die EXAFS-Simulation nur zwei separate Schalen für die erste Koordinationssphäre berücksichtigt, zeigt die EXAFS-bestimmte RDF auch nur zwei Maxima in diesem Bereich. Demgegenüber ist die kristallographisch bestimmte RDF deutlich strukturierter. In erster Näherung ist die kristallographische RDF jedoch durch die EXAFS-RDF wiedergegeben: Für Komplex **1** zeigen beide RDFs ein Maximum bei ca. 2.2 Å und eine Schulter bei unter 2 Å (Abb. 5.4 A) In Komplex **2** ergibt sich ein ansatzweise kastenförmiger Verlauf (Abb. 5.4 B). Hier ist deutlich zu erkennen, dass die kristallographisch bestimmten Distanzen etwas länger als die aus der EXAFS-Analyse bestimmten Distanzen sind.

Eine weitere interessante Beobachtung lässt sich anhand des Vergleiches der RDFs aus der EXAFS-Analyse und den Kristallstrukturdaten machen: Die in Tab. 5.2 angegebenen EXAFS-Simulationsergebnisse sind keine eindeutige Lösung des Optimierungsproblems oder anders formuliert: Die in Tab. 5.2 angegebenen Fitergebnisse sind jeweils ein Minimum von mehreren Minima der entsprechenden Fehlerfunktion  $R_f(N_i, R_i, \sigma_i)$ . Kurvenanpassungen mit einem ähnlich guten  $R_f$ -Wert konnten auch für andere Kombinationen aus Koordinationszahlen, Distanzen und Debye-Waller-Parametern gewonnen werden. Für alle dieser möglichen Kombinationen waren jedoch die mittlere Distanz und die Form der RDF sehr ähnlich, solange wie (1.) der Fitansatz komplex genug (zwei Schalen für die erste Koordinationssphäre) sowie (2.) die Summe der Rückstreuer in beiden Schalen auf sechs fixiert war.

Wie erwartet, sinkt die mittlere Distanz der Liganden der ersten Koordinationsschale mit steigendem Oxidationszustand. Eine Diskussion dieser Distanzänderung im Vergleich zu bekannten Beziehungen zwischen Bindungslängen und Oxidationszuständen findet in Kap. 7.1.1 statt. Nachfolgend werden nun die Mn-Mn-Abstände besprochen.

In Komplex **1** ergeben die Simulationen für die Mn-Mn-Streuung einheitlich Koordinationszahlen nahe 1.0. Der Mn-Mn-Abstand beträgt etwa 3.4 Å in den Zuständen  $Mn_2^{II,II}$  und  $Mn_2^{II,III}$  und reduziert sich dann beim Übergang in den  $Mn_2^{III,III}$ -Zustand. Im Gegensatz hierzu differiert die Mn-Mn-Distanz im Komplex **2** um 0.12 Å zwischen  $Mn_2^{II,III}$ . Sie  $Mn_2^{III,III}$  reduziert sich jedoch im  $Mn_2^{III,IV}$ -Zustand wiederum um ca. 0.4 Å.

Während der in Tab. 5.2 dargestellte Fitansatz für Komplex **1** eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten liefert, ist die Übereinstimmung für Komplex **2** aus mehreren Gründen weniger befriedigend. Zum einen ist die ermittelte Koordinationszahl



**Abbildung 5.4:** Verteilung der Mn-Ligand-Distanzen an den absorbierenden Manganzentren vom Komplex **1** (A) und **2** (B). Die Abstände vom absorbierenden Mangan zu den leichten Rückstreueren (O,N,C), die aus der Kristallstruktur ermittelt wurden, sind als senkrechte Linien dargestellt. Die unterschiedlichen Längen dieser Linien repräsentieren die beiden unterschiedlichen Manganabsorber im binuklearen Komplex. Unter der Annahme einer Gaußverteilung mit  $\sigma = 0.04 \text{ \AA}$  (thermische Vibration) für jeden individuellen Abstand ergibt sich die durchgezogene Linie als die Summe der Einzelfunktionen. Die unterbrochene Linie wurde anhand der Koordinationszahlen und der Debye-Waller-Parameter aus den EXAFS-Fits bestimmt. Die schwarzen Balken entsprechen den Mn-Mn-Distanzen. Für Komplex **2** lässt sich die Distanzverteilung der leichten Rückstreuer oberhalb  $2.7 \text{ \AA}$  offenbar nicht durch eine einzelne Gaußfunktion beschreiben.

für die Mn-Mn-Streuung in allen Fits kleiner als eins. Darüberhinaus ist die ermittelte Anzahl der leichten Rückstreuer unerwartet niedrig, und der  $R_f$ -Wert ist mit etwa 35 % ungewöhnlich hoch. Auch die Tatsache, dass für den kristallographisch charakterisierten  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand der im EXAFS gefundene Mn-Mn-Abstand um fast  $0.6 \text{ \AA}$  von der Kristallstruktur abweicht, deutet auf gravierende Schwierigkeiten hin. Der Grund für diese unbefriedigenden Ergebnisse des Vier-Schalen-Fitansatzes ist Abb. 5.4 zu entnehmen. Im Fall von Komplex **1** lässt sich die RDF der leichten Rückstreuer zwischen  $2.7$  und  $3.5 \text{ \AA}$  in guter Näherung durch eine einzelne Gaußverteilung beschreiben (vgl. unterbrochene Linie in Fig. 5.4 A). Anders für Komplex **2**: Hier ist die Verteilung der Rückstreuer in diesem Bereich offenbar wesentlich komplexer als in Komplex **1**, und die Beschreibung durch ei-

Komplex	O(N)		O(N)		C (O,N)		Mn		R <sub>f</sub>
	N	R/Å	N	R/Å	N	R/Å	N	R/Å	
2: II,III	3.4 <sup>#</sup>	2.94	5.8 <sup>#</sup>	3.18	3.8 <sup>#</sup>	3.36	1	3.61	16
2: III,III	6.8 <sup>#</sup>	2.92	3.3 <sup>#</sup>	3.14	2.9 <sup>#</sup>	3.32	0.92	3.51	15 <sup>b</sup>
2: III,IV	3.4 <sup>#</sup>	2.73	7.4 <sup>#</sup>	3.10	2.2 <sup>#</sup>	3.71	0.94	2.89	12

**Tabelle 5.3:** Fitergebnisse für Komplex **2** aus einem Fit mit 3 Schalen leichter Rückstreuer zwischen 2.5 und 3.8 Å. Die Debye-Waller-Faktoren der drei Schalen mit leichten Rückstreuern sind auf  $2\sigma^2 = 0.01 \text{ \AA}^2$  fixiert, für die Mn-Schale auf  $2\sigma^2 = 0.007 \text{ \AA}^2$ . Die Parameter für die Rückstreuer der ersten Koordinationsschale sind die gleichen wie in Tab. 5.2. <sup>#</sup> Die Summe der leichten Rückstreuer ist auf 13 fixiert. <sup>b</sup> Der Energiebereich ist auf 20-750 eV erweitert, anstelle von 20-540 eV sonst.

ne einfache Gaußfunktion reicht nicht mehr aus. Ein weiterer Unterschied zu Komplex **1** besteht darin, dass in Komplex **2** die Anzahl der leichten Rückstreuer mit einem Abstand vom Absorber ähnlich dem Mn-Mn-Abstand deutlich höher ist, was wahrscheinlich zur Beeinträchtigung der Distanzbestimmung für Komplex **2** führt. Der Vier-Schalen-Fitansatz ist also für die Beschreibung der RDFs in Komplex **2** nicht ausreichend.

Durch das Testen verschiedener Ansätze konnte festgestellt werden, dass die Schwierigkeiten bei der Analyse der EXAFS-Daten von Komplex **2** durch den Einsatz von drei Schalen leichter Rückstreuer im R-Bereich zwischen 2.9 und 3.7 Å überwunden werden können. Ein solcher Fit-Ansatz (vgl. Tab. 5.3) ergibt Koordinationszahlen von  $N_{\text{Mn-Mn}}$  nahe 1.0 und im  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand einen Mn-Mn-Abstand, der nahe beim kristallographisch bestimmten Wert von 3.52 Å liegt. Für den Übergang zum  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustand wird mit diesem Ansatz eine Verkürzung der Mn-Mn-Distanz um ca. 0.5 Å ermittelt.

Es ist festzuhalten, dass mit beiden Fitansätzen eine deutliche Verkürzung der Mn-Mn-Distanz bestimmt wird. Betrachtet man wegen der offensichtlichen Mängel der einfachen Simulationen für Komplex **2** die Ergebnisse des komplexeren Fitansatzes als adäquate Beschreibung der Strukturänderungen (ähnliche Ansätze für Komplex **1** verändern die zentralen Ergebnisse dort nicht), so ist diese Verkürzung von ähnlicher Größe wie in Komplex **1**.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die EXAFS-Analyse nur eine geringfügige Änderung des Abstandes zwischen den Manganionen für die Übergänge  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$  nach  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  in Komplex **1** sowie  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  nach  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  in Komplex **2** anzeigt. Im Gegensatz dazu ist die Änderung von 0.5 Å in den Übergängen  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  nach  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  (**1**) bzw.  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  nach  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$  (**2**) ungewöhnlich groß. Diese Ergebnisse legen die Schlussfolgerung nah, dass im jeweils ersten Oxidationsschritt keine größeren strukturellen Änderungen auftreten und dass im Gegensatz dazu der jeweils zweite Oxidationsschritt an einen Umbau der Brückenstruktur zwischen den Manganionen gekoppelt ist bzw. als Folge der Oxidation auftritt.

## 5.4 Elektronische und strukturelle Änderungen in Komplex 1 und 2

In beiden Komplexen wird eine drastische Verkürzung des Mangan-Mangan-Abstandes auf ungefähr 2.9 Å beobachtet (siehe letzter Abschnitt und Tab. 5.2 und 5.3). In binuklearen synthetischen Mangankomplexen findet man Mn-Mn-Distanzen von unter 3.0 Å

nur in Anwesenheit von mindestens zwei brückenden Sauerstoffliganden wie in  $\text{Mn}_2(\mu\text{-O}, \mu\text{-OR})$ -Strukturen, wo Distanzen um 2.9 Å auftreten [Wieghardt, 1989; Larson und Pecoraro, 1992]. In einem speziellen  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O}, \mu\text{-OCH}_3)$ -Komplex wurde ein Mn-Mn-Abstand von 2.85 Å beobachtet [Baldwin et al., 1999]. In letztgenannter Struktur führt eine  $\mu\text{-oxo-}\mu\text{-hydroxo-}$ Verbrückung zu Mn-Mn-Abständen um 2.82 Å, während eine  $\mu\text{-oxo-}$ Brücke 2.73 Å ergibt. Die Verkürzung der Metall-Metall-Distanzen von etwa 3.5 Å auf Werte um 2.9 Å in den Komplexen **1** und **2** ist also als Bildung einer zusätzlichen  $\mu\text{-O}$  oder  $\mu\text{-OH}$ -Brücke zu deuten.

Diese Schlussfolgerungen werden weiter unterstützt durch EPR-Ergebnisse [Huang et al., 2002; Lomoth et al., 2002]. Die Autoren diskutieren als Grund für die starke antiferromagnetische Kopplung der  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Komplexe die Ersetzung einer Azetat-Brücke durch eine  $\mu\text{-oxo-}$ Brücke. Eine analoge Interpretation wird für ESI-MS-Ergebnisse gegeben [Zettersten et al., Manuskript in Vorbereitung].

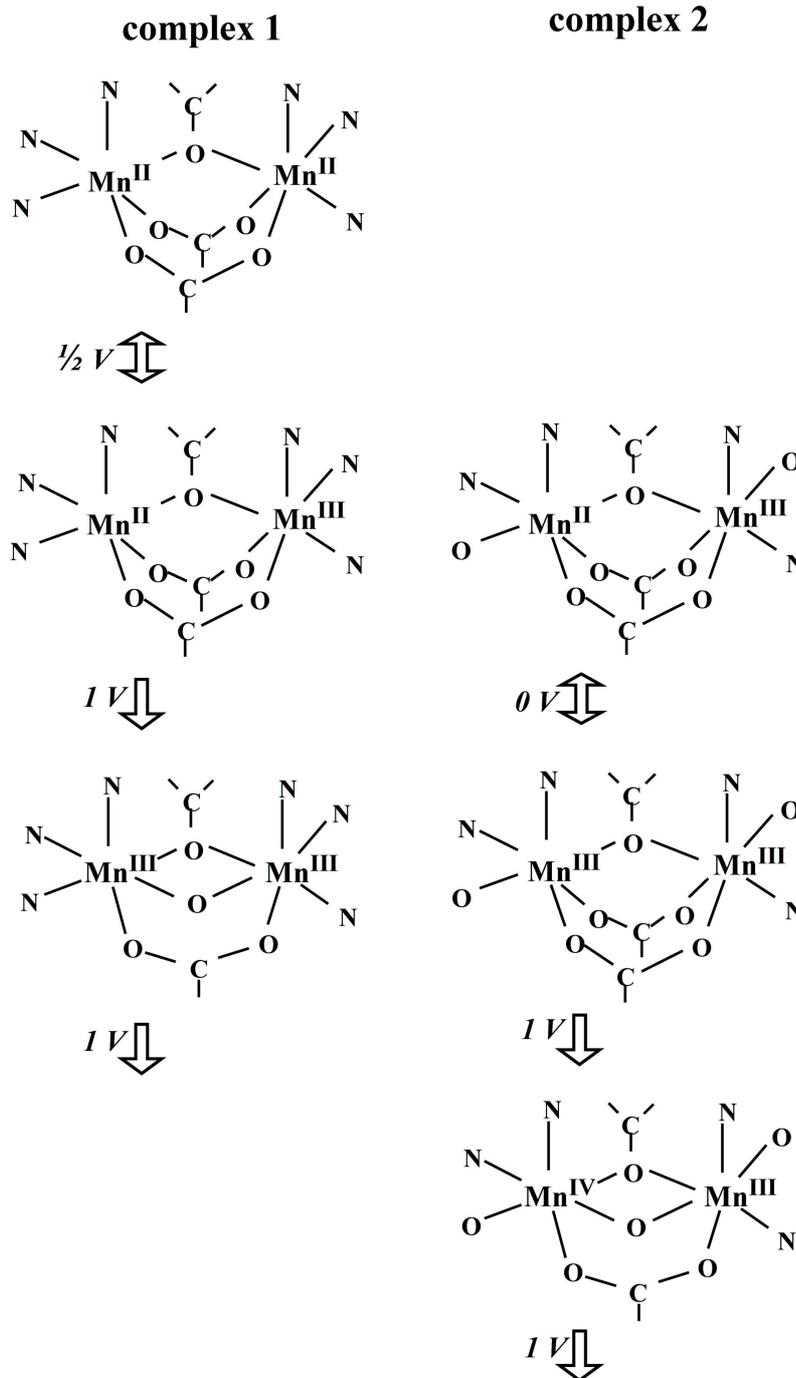
Vergleicht man die Struktur und das Redoxverhalten von Komplex **1** und Komplex **2**, so liegt die Vermutung nahe, dass die "Schwelle" für das Einsetzen struktureller Änderungen vom Sauerstoff-zu-Stickstoff-Verhältnis abhängt, eine Beobachtung die sich auch in Übereinstimmung mit den elektrochemischen Daten aus Tab. 5.1 befindet. In beiden Komplexen ist die Bildung einer weiteren  $\mu\text{-oxo-}$ Brücke an eine Redoxreaktion bei einem Potential von  $\sim 1$  V gekoppelt, wobei dies für Komplex **1** der  $\text{Mn}_2^{\text{II,III} \rightarrow \text{III,III}}$ -Übergang, für Komplex **2** jedoch der  $\text{Mn}_2^{\text{III,III} \rightarrow \text{III,IV}}$ -Übergang ist. Die Übersicht über die Redoxpotentiale in Tab. 5.1 lässt erkennen, dass durch die höhere Anzahl von Sauerstoffliganden in Komplex **2** höhere Oxidationszustände stabilisiert werden (Das Redoxpaar  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}/\text{III,III}}$  liegt in Komplex **2** um  $\sim 1$  V niedriger als in Komplex **1**). Das bedeutet, dass in Komplex **2** im Gegensatz zu Komplex **1** der  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand bereits durch die Sauerstoffliganden hinreichend stabilisiert ist, sodass keine neue  $\mu\text{-oxo-}$ Brücke gebildet wird. Andererseits ist Komplex **1** im  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ -Zustand stabil, während Komplex **2** in monomere  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Untereinheiten zerfällt [Lomoth et al., 2002]. Auch das unterstützt die Interpretation, dass in beiden Komplexen eine Oxidation/Reduktion um mehr als eine Ladung mit einer Strukturänderung einhergeht.

Die Oxidationszustandsübergänge und die damit verbundenen Strukturänderungen sind in Abb. 5.5 zusammengefasst.

## 5.5 Analogie zum PSII-Mangankomplex

Der Mangankomplex der oxygenen Photosynthese durchläuft während des katalytischen Zyklus vom  $\text{S}_0$ - über den  $\text{S}_1$ - und  $\text{S}_2$ - zum  $\text{S}_3$ -Zustand eine Abfolge von Ein-Elektronen-Oxidationen (die Subskripts geben dabei die Anzahl der akkumulierten Oxidationsäquivalente an). Die Redoxpotentiale für die einzelnen Übergänge sind zwar bisher nicht genau bekannt, grobe Abschätzungen liegen jedoch vor. In allen S-Zustandsübergängen wird der Mangankomplex durch das redoxaktive Tyr-161 der D1-Untereinheit oxidiert. Das Potential des  $\text{Tyr}_Z/\text{Tyr}_Z^\bullet$ -Paares wurde zu  $\sim 1$  V bestimmt [Klimov et al., 1979; Metz et al., 1989]. Die Potentiale für die Übergänge  $\text{S}_1$  nach  $\text{S}_2$  sowie  $\text{S}_2$  nach  $\text{S}_3$  liegen etwas niedriger, innerhalb von ca. 50 mV unter dem  $\text{Tyr}_Z/\text{Tyr}_Z^\bullet$ -Redoxpaar. Das Potential des  $\text{S}_0/\text{S}_1$ -Paares liegt mit ca. 250 mV noch tiefer [Vass und Styring, 1991; Tommos und Babcock, 2000; Geijer et al., 2001]. Die einzelnen Ein-Elektronen-Übergänge müssen also ohne eine deutliche Zunahme des Redoxpotentials des Mangankomplexes ablaufen.

Die Unabhängigkeit des Redoxpotentials vom Oxidationszustand des Mangankomplexes ist zunächst nicht selbstverständlich. Für vier unabhängige, nicht gekoppelte  $\text{Mn}^{\text{III}}$



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der Änderungen von Struktur und Oxidationszustand in Komplex **1** und **2**. Neben den Pfeilen sind die Redoxpotentiale für die entsprechenden Übergänge angegeben.

→  $Mn^{IV}$ -Übergänge wäre ein konstantes Redoxpotential zu erwarten. Abgesehen davon, dass vollkommen unabhängige Manganionen wohl nicht in der Lage wären, Wasseroxidation zu katalysieren, belegen die kurzen Distanzen aus EXAFS-Messungen [Penner-Hahn, 1998; Dau et al., 2001; Robblee et al., 2001] und Simulationen von EPR-Ergebnissen [Hasegawa et al., 1999; Peloquin und Britt, 2001; Carrell et al., 2002] eine starke Kopplung der Manganionen. Es wäre demzufolge anzunehmen, dass jede stattfindende Oxidation des Mangankomplexes das Oxidationspotential für den nächsten

Übergang deutlich erhöhen würde. Dieser Effekt kann exemplarisch an dem  $\text{Mn}_2^{\text{II,II/II,III}}$ -Übergang von Komplex **1** oder dem  $\text{Mn}_2^{\text{II,III/III,III}}$ -Übergang von Komplex **2** verdeutlicht werden: Bei beiden trat eine Erhöhung des Oxidationspotentials um 0.6 bzw. 1 V auf (Tab. 5.1). Eine solche Erhöhung der Potentiale würde die Abfolge mehrerer Oxidationsschritte im PSII unterbinden. Die Redoxeigenschaften von Komplex **1** und **2** weisen jedoch nicht nur auf das Problem hin, sondern auch auf die mögliche Lösung.

Für eine dritte Oxidation von Komplex **1** wurde eine weitere Erhöhung des Redoxpotentials nur in Abwesenheit von Wasser im Lösungsmittel beobachtet. Für die photochemische Oxidation in Anwesenheit von Wasser liegt das Potential des  $\text{Mn}_2^{\text{III,III/III,IV}}$ -Paares nach [Huang et al., 2002] nahe bei 1 V, was bedeutet, dass die beiden aufeinanderfolgenden Oxidationsschritte (II, III  $\rightarrow$  III, III und III, III  $\rightarrow$  III, IV) bei annähernd gleichem Potential stattfinden. Es kann also vermutet werden, dass die Bildung einer  $\mu$ -oxo-Brücke in Komplex **1** ( $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand) das Potential für die nachfolgende Oxidation drastisch verringert. Diese Verringerung des Redoxpotentials durch Ausbildung einer zusätzlichen  $\mu$ -oxo-Brücke erfolgte in Komplex **2** erst im  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Zustand.

Es ist wahrscheinlich, dass in elektronisch gekoppelten multinuklearen Mangankomplexen Strukturänderungen prinzipiell erforderlich sind, um mehrfache Manganoxidation bei annähernd gleichem Potential zu ermöglichen. Während in den hier vorgestellten Ergebnissen diese Potentialbeeinflussung sehr effizient durch die Neubildung einer  $\mu$ -oxo oder  $\mu$ -hydroxo-Brücke bewirkt wird, dient in anderen Fällen wahrscheinlich die Deprotonierung einer bestehenden  $\mu$ -hydroxo-Brücke [Thorp et al., 1989; Larson und Pecoraro, 1992; Baldwin und Pecoraro, 1996; Boelrijk et al., 2000] oder auch die Deprotonierung von gebundenem Wasser [Caudle und Pecoraro, 1997] dem selben Zweck.

Hieraus können Hypothesen für die Konstanzhaltung der Redoxpotentiale im Mangankomplex PSII abgeleitet werden. Wie an anderen Stellen dieser Arbeit näher erläutert wurde (Kap. 4.4 und 4.5), wird der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang (weitgehend übereinstimmend) als Deprotonierung einer  $\mu$ -oxo-Brücke interpretiert. Die Ergebnisse für den  $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang wurden dort (Kap. 4.4 und 4.5) unter Berufung auf Literatur und auf die präsentierten Daten als Mangan-Oxidation interpretiert, die mit der Bildung einer weiteren  $\mu$ -oxo-Brücke verbunden ist und wahrscheinlich den Übergang eines fünffach koordinierten  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ions in ein sechsfach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Ion einschließt. Nur für den  $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang finden sich im EXAFS keinerlei Anzeichen für eine Änderung der Verbrückungsstruktur des Mangankomplexes, worauf auch andere Besonderheiten dieses Überganges hinweisen, die in Kap. 4.4 und 4.5 im einzelnen besprochen wurden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass jeder Oxidationsschritt des PSII-Mangankomplexes einen speziellen Mechanismus besitzen muss, der es ihm erlaubt, den engen energetischen Abstand zum  $\text{Tyr}_z$  zu wahren. Dabei kommen offenbar auch Änderungen der Verbrückungsstruktur einschließlich der Bildung einer neuen  $\mu$ -oxo-Brücke vor. Als Beispiel für dieses Verhalten können die oxidationszustandsabhängigen strukturellen Änderungen der in diesem Kapitel diskutierten synthetischen Mangankomplexe dienen. Weiterhin kann vermutet werden, dass diese strukturellen Änderungen im PSII dem Zweck dienen, die Redoxpotentiale für aufeinanderfolgende Ein-Elektronen-Prozesse annähernd konstant zu halten. Von Interesse wären sicherlich weitere Untersuchungen mit dem Ziel, die Bedeutung dieser neu gebildeten  $\mu$ -oxo-Brücken - beispielsweise als Protonenakzeptor im sauerstoffentwickelnden Schritt  $S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_0$  [Dau et al., 2001] - zu untersuchen. Auch im Hinblick auf biomimetische Modelle der photosynthetischen Wasserspaltung sind die vorgenannten Überlegungen von Bedeutung, da die Möglichkeit struktureller Änderungen zur Konstanzhaltung des Redoxpotentials hier sicherlich eine besondere Herausforderung darstellt.