

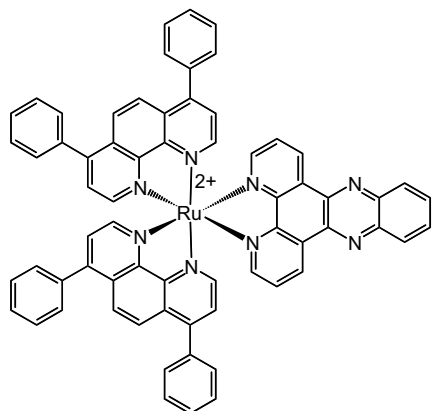


Abb. 18. Struktur des in die Zellen aufgenommenen Rutheniumkomplexes.¹⁹⁾

den Zellen hin. Da Rutheniumkomplexe dieses Typs sehr effiziente Singulett-Sauerstoffbildner sind, könnten sie neue photodynamische Therapeutika möglich machen.

Katja Heinze

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
katja.heinze@urz.uni-heidelberg.de

Sven Rau

Friedrich-Schiller-Universität Jena
sven.rau@uni-jena.de

- 1) F. T. de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que Jr., E. L. Bominaar, E. Münck, T. J. Collins, *Science* 2007, 315, 835.
- 2) W. W. Brennessel, R. E. Jilek, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* 2007, 119, 6244.
- 3) G. Alcaraz, E. Clot, U. Helmstedt, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8704.
- 4) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* 2007, 318, 1754.
- 5) F. A. Polonius, J. Müller, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5698.
- 6) T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura, H. Kurosawa, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5379.
- 7) K. Harano, S. Hiraoka, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 5300.
- 8) K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe, M. Fujita, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1835.
- 9) J. Berna, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5811.
- 10) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* 2007, 119, 902.
- 11) Z. Popovic, M. Busby, S. Huber, G. Calzaferri, L. De Cola, *Angew. Chem.* 2007, 119, 9056 und dort zitierte Literatur 27.
- 12) Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, Y.-Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S.-L. Qiu, *Angew. Chem.* 2007, 119, 6758.
- 13) T. R. Cook, A. J. Esswein, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 10094.
- 14) H. Tannai, T.-A. Koizumi, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem.* 2007, 119, 7242.
- 15) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science* 2007, 316, 585.
- 16) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2916.
- 17) M. S. Chen, M. C. White, *Science* 2007, 318, 787.
- 18) P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharan, M. Lakshmikantham, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeer, *Angew. Chem.* 2007, 119, 377.
- 19) C. A. Puckett, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 46.



Katja Heinze, Jahrgang 1969, studierte Chemie in Heidelberg und promovierte 1998 bei Gottfried Huttner. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Heinz Berke an der Universität Zürich kehrte sie 1999 zurück nach Heidelberg, wo sie sich 2004 bei Gottfried Huttner habilitierte. Ihre Arbeiten über die Entwicklung von Festphasensynthesen mehrkerniger Koordinationsverbindungen wurden 2002 mit dem Lieseberg-Preis der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Universität Heidelberg und 2004 mit einem Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft gewürdigt.



Sven Rau, Jahrgang 1973, studierte Chemie an den Universitäten Jena und Dublin. Nach seiner Diplomarbeit 1997 promovierte er bei Dirk Walther in Jena. Seit 2002 arbeitete er in den Arbeitskreisen von Dirk Walther und nachfolgend Matthias Westerhausen an seiner Habilitation, die er im August 2007 abschloss. Seit September 2007 ist Rau Privatdozent am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena. Seine Forschungsschwerpunkte sind lichtgetriebene Katalyse und molekulare Photonik.

Bioanorganische Chemie

◆ Im Jahr 2007 hat sich im Vergleich zu anderen biologisch relevanten Metallen das Eisen stärker als Arbeitsschwerpunkt etabliert. Obwohl es auch über andere Metalle einiges zu berichten gibt, war doch die Zahl an Publikationen, die sich mit den diversen Klassen von Eisenproteinen beschäftigten, geradezu überwältigend. Neben der Synthese von hochentwickelten Modellverbindungen wurden auch ungewöhnliche analytische Methoden eingeführt und neue Anwendungsmöglichkeiten für bioanorganische Moleküle erschlossen. Auffällig war weiterhin die Entwicklung der japanischen bioanorganischen Chemie, die eine große Zahl von Beiträgen in erstklassigen Zeitschriften platzieren konnte.

Hydrogenasen

◆ In den Hydrogenasen, welche die reversible Oxidation molekularen Wasserstoffs katalysieren, liegt das Eisen mit zwei Cyano- und einem Carbonyl-Liganden in für biologi-

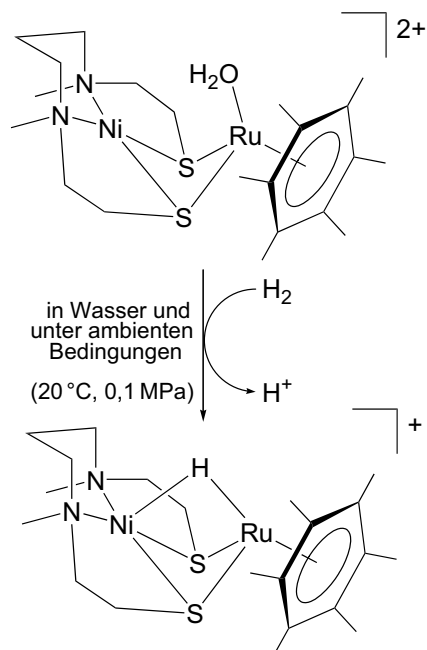


Abb. 1. Heterolytische Spaltung von H_2 durch ein Ni-Fe-Hydrogenase-Modell. $[(Ni^I L)Ru^II(H_2O)(\eta^6-C_6Me_6)](NO_3)_2$ mit $L = N,N'$ -Dimethyl-N,N'-bis(2-Mercaptoethyl)-1,3-Propandiamin.³⁾

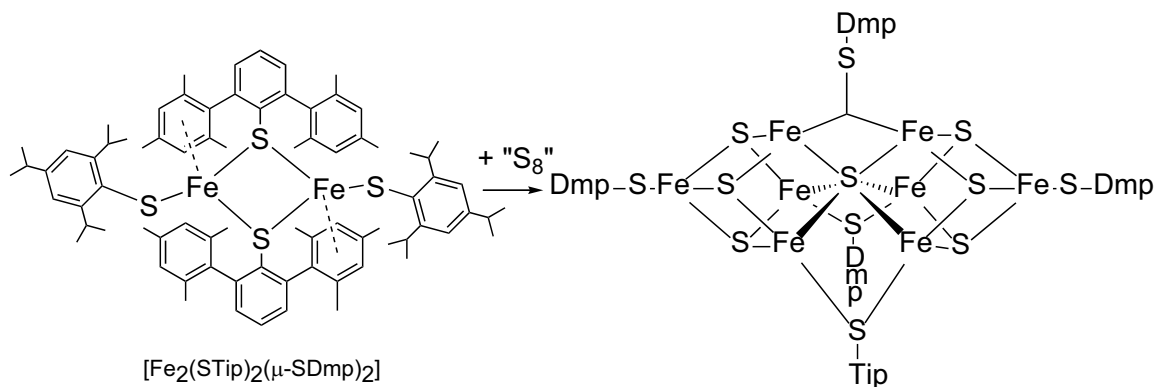


Abb. 2. Synthese des neuen [8Fe-7S]-Clusters als Modell für eine Vorstufe des FeMo-Co/FeFe-Co aus $[\text{Fe}_2(\text{STip})_2(\mu\text{-SDmp})_2]$ mit elementarem Schwefel.⁴⁾

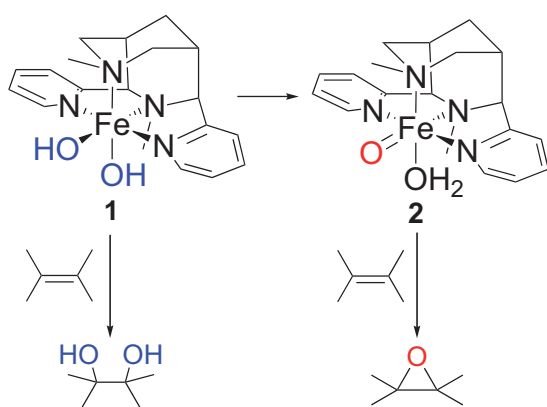


Abb. 3. Reaktionen von Komplex 1 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{OH})_2]^{2+}$ und Komplex 2 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O})(\text{OH}_2)]^{2+}$ mit Olefinen (L = Bispidin).⁶⁾

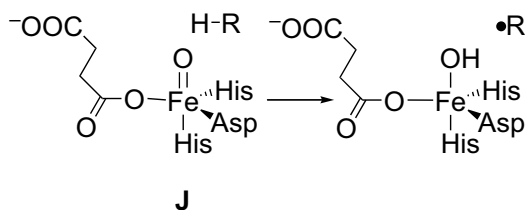


Abb. 4. Abstraktion von Wasserstoff aus dem Substrat durch das Intermediat J der Taurin:αKG-Dioxygenase.⁷⁾

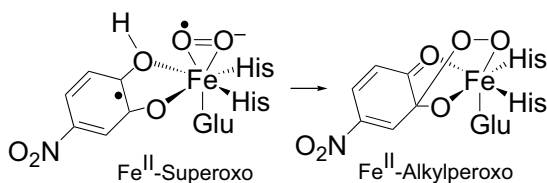


Abb. 5. Zwei kristallographisch nachgewiesene Stufen im katalytischen Zyklus der Extradiol-Dioxygenase aus *Brevibacterium fuscum*.⁸⁾

sche Verhältnisse ganz ungewöhnlicher Koordination vor. Watanabe et al. bestimmten durch Röntgenstrukturanalyse die Struktur von drei Proteinen (eines mit einem katalytisch aktiven [4Fe-4S]-Cluster), die gemeinsam wesentlich an der Biosynthese der Ni-Fe-Hydrogenase beteiligt sind.¹⁾ Die Proteine katalysieren die Übertragung der beiden Cyanidgruppen auf das Eisen durch modifizierte Cysteinreste (Cyst-SCN). Die Autoren schlagen dafür einen Mechanismus vor, der Thiol-Disulfid-Redoxprozesse verwendet und ATP-abhängig ist. Im Anschluss wird auf bisher unbekannte Weise carbonyliert, der Eisenteil in die große Untereinheit der Ni-Fe-Hydrogenase eingebaut und erst danach das Nickel zugeführt.

Silakov et al. untersuchten die mit ^{57}Fe angereicherten und zum Teil modifizierten aktiven Zentren der Fe-Fe-Hydrogenase aus *Desulfovibrio desulfuricans* mit EPR-Methoden.²⁾ Sie zeigten, dass die Koordination des extrinsischen Liganden CO die elektronische Struktur der Eisencluster beeinflusst; insbesondere verstärkt sie die Austauschkopplung der beiden [4Fe-4S]-Untercluster. Dies hat eine erhebliche Bedeutung für den katalytischen Mechanismus des Enzyms in Bezug auf die Koordination des Substrats H_2 .

Ein dimetallisches Modell für die Ni-Fe-Hydrogenase, das in der Lage ist, elementaren Wasserstoff unter biologisch relevanten Bedingungen heterolytisch zu spalten, stellten Ogo et al. vor (Abbildung 1, S. 253).³⁾

Dabei ersetzt das höhere Homologe Ruthenium das Eisen des nativen Enzyms und bindet über zwei verbrückende Thiolatfunktionen – anstelle von zwei $\mu\text{-S}$ -Liganden – an das Nickel. Der Komplex, der aus der H_2 -Spaltung hervorgeht, enthält als dritten verbrückenden Liganden ein Hydrid und stimmt insgesamt gut mit dem Enzym überein.

Nitrogenase

◆ Einen [8Fe-7S]-Cluster stellten Ohki et al. vor.⁴⁾ Sie synthetisierten den stabilen Cluster in einer Reaktion von $[\text{Fe}(\text{STip})(\mu\text{-SDmp})]_2$ mit elementarem Schwefel (Abbildung 2). Der Cluster ist strukturell sowohl dem P-Cluster der Nitrogenase (zwei Cystein-verbrückte [4Fe-4S]-Cluster) sehr ähnlich als auch den FeMo- und FeFe-Cofaktoren ([Mo-7Fe-9S]- bzw. [8Fe-9S]-Cluster), den eigentlichen Orten der Stickstoffreduktion. Der FeFe-Cofaktor erscheint, zumindest auf dem Papier, nur noch wenige Reaktionen entfernt. Dementsprechend ähneln die EPR-Spektren denen der Iron-only-Nitrogenase aus *Rhodobacter capsulatus* und unterstützen die Formulierung des Clusters mit fünf Fe^{II} - und drei Fe^{III} -Zentren.

Lechene et al.⁵⁾ zeigten, dass der Schiffswurm *L. pedicellatus* seinen Stickstoffbedarf wesentlich über in seinen Kiemen symbiontisch lebende, stickstofffixierende Bakterien deckt. Sie kombinierten eine neue, hochauflösende, bildgebende Methode, die Multi-isotope Imaging Mass

Spectrometry (MIMS), zur Bestimmung des $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Verhältnisses mit Transmissionselektronenmikroskopie, um zwischen Wurm- und Symbiontenzellen zu unterscheiden. Sie zogen beide Organismen gemeinsam in Seewasser auf, dem sie mit dem seltenen Isotop ^{15}N angereicherten Stickstoff zusetzten: Dies erhöhte den ^{15}N -Anteil in den Wurmzellen. Hier konnte zum ersten Mal direkt und quantitativ der Weg des fixierten Stickstoffs beobachtet werden.

Non-Häm-Eisen

◆ Zwei hochvalente Eisenverbindungen mit dem Bispidin-Liganden (L) als funktionelle Modelle für die Non-Häm-Eisenproteine stellten Bautz et al. vor.⁶⁾ $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O})(\text{OH}_2)]^{2+}$, das aus ersterem durch Protonentransfer mit Hilfe von Wasser entsteht, haben dabei dieselbe Summenformel, unterscheiden sich aber in der Art der sauerstofffunktionellen Liganden und in ihrer Reaktivität gegenüber Olefinen (Abbildung 3). Während $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{OH})_2]^{2+}$ hauptsächlich *cis*-Diole produziert, ergeben sich mit $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O})(\text{OH}_2)]^{2+}$ im wesentlichen Epoxide.

Sinnecker et al. nutzten theoretische Methoden, um die spektroskopischen Eigenschaften verschiedener Modelle für das Taurin: α Ketoglutarat-Dioxygenase(TauD)-Intermediat zu ermitteln, welches Wasserstoff vom Substrat abstrahiert (Abbildung 4).⁷⁾ Sie verglichen diese Charakteristika mit den experimentellen Daten für das Enzym im Wildtyp und in einer His99Ala-Variante. In dieser Variante ersetzt Alanin ein koordinierendes Histidin, eine Koordinationsstelle am Fe^{IV} wird von Wasser eingenommen. Die wahrscheinlichsten Formen sind: Ein trigonal-bipyramidales Zentrum mit zwei koordinierten His-Liganden, dem Oxoliganden und zwei Carboxylatliganden (Succinat und Aspartat; Abbildung 4) oder ein verzerrt oktaedrisches Zentrum, in dem einer der Carboxylatliganden zweizählig gebunden ist.

Durch Wahl eines Substrats, welches besonders langsam von einer

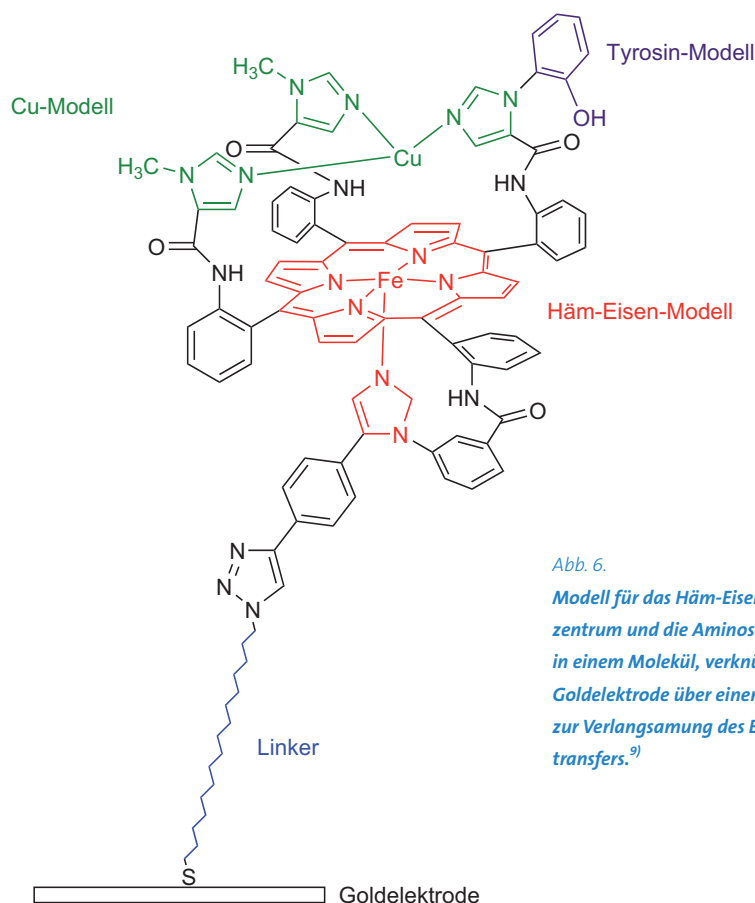


Abb. 6.

Modell für das Häm-Eisen: ein Kupferzentrum und die Aminosäure Tyrosin in einem Molekül, verknüpft mit einer Goldelektrode über einen Alkyllinker zur Verlangsamung des Elektronentransfers.⁹⁾

bakteriellen Extradiol-Dioxygenase umgesetzt wird, gelang es Kovaleva et al., verschiedene Stufen der katalytischen Reaktion strukturell zu bestimmen.⁸⁾ Das Substrat wurde zur bereits kristallinen Form des Enzyms gegeben und das Gemisch rasch tiefgefroren. Die Autoren wiesen eine Superoxoform mit side-on-gebundenem O_2^- nach (mit einem

Radikal auch auf dem Substrat) und zudem eine Alkylperoxoform, die sich aus der Superoxoform bilden kann (Abbildung 5).

Häm-Eisen

◆ Cytochrom-C-Oxidase (CcO) reduziert selektiv Sauerstoff zu Wasser in einem Vierelektronenprozess, ob-

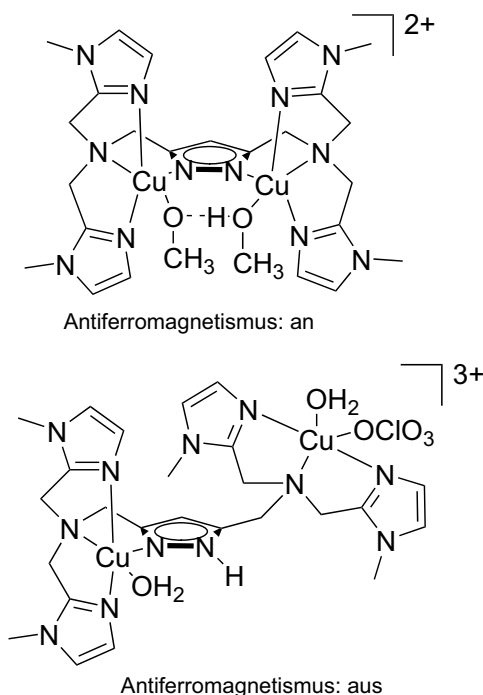


Abb. 7. Zwei jeweils zweikernige Kupferkomplexe mit dem gleichen pyrazolatbasierten Liganden, die sich in Abhängigkeit vom pH-Wert, vor allem bezüglich der antiferromagnetischen Wechselwirkung unterscheiden.¹²⁾

wohl die Elektronen verhältnismäßig langsam übertragen werden. Das Auftreten nur partiell reduzierter Spezies wird vermutlich dadurch verhindert, dass weiterer Sauerstoff erst gebunden wird, wenn alle beteiligten Reaktionszentren vollständig regeneriert sind. Dies am Enzym oder auch an Modellen, die direkt an einer Elektrode angebracht sind, zu untersuchen, war bisher nicht möglich. Collman et al. führten deshalb Alkyl linker zwischen Elektrode und Modellverbindung für das Häm-Eisen der CcO ein (Abbildung 6, S. 235), so dass der Elektronentransfer langsam und zum geschwindig-

keitsbestimmenden Schritt wird.⁹⁾ Sie konnten in Anwesenheit von funktionellen Modellen für die Kupferzentren und Tyrosin zeigen, dass sich dadurch weniger partiell reduzierte Sauerstoffspezies bilden.

Die Wechselwirkung eines Eisen-zentrums, koordiniert an ein stark negativ geladenes Porphyrin (P), mit dem Signalmolekül NO untersuchten Jee et al. mit ¹H-NMR- und UV-Vis-Spektroskopie auch kinetisch.¹⁰⁾ Sie variierten Konzentration, pH-Wert, Temperatur und Druck. Die Geschwindigkeitskonstante (K) für die reversible Koordination von NO an das Fe^{III}-Zentrum war dabei stark pH-abhängig. Vor allem beeinflusst der pH-Wert die Form des Eisen-zentrums. Hoher pH-Wert bedeutet: [Fe^{III}(OH)(P)] und kleineres K; ein niedriger pH führt zu [Fe^{III}(H₂O)₂(P)] und größerem K.

Mehrkernige Kupferzentren

◆ Verschiedene Kupferzentren vom Typ 3 beschrieben Decker et al. in einem Übersichtsartikel.¹¹⁾ Sie verweisen insbesondere auf eine teilweise variable Domäne in jedem Protein dieser Art, die ins Innere des Enzyms zum aktiven Zentrum zeigt und entfernt werden muss, bevor ein Substrat Zugang erhalten kann. Da sich die Substratkanäle an der Struktur dieser Domäne orientieren, scheint sie wesentlichen Einfluss auf die Substratspezifität zu haben. Das würde auch bedeuten, dass ein Enzym durch Mutation in dieser Domäne z. B. von idealer Catechol-Oxidase- auf ideale Tyrosinase-Aktivität umgeschaltet werden könnte.

Prokofieva et al. stellten einen neuen pyrazolatbasierten Liganden vor.¹²⁾ Dieser koordiniert über Stickstofffunktionen zwei Metallzentren jeweils vierzählig und kann damit die aktiven Zentren der zweikernigen Kupferenzyme modellieren. Dabei bilden sich in Abhängigkeit vom pH-Wert in Farbe, Struktur und magnetischen Eigenschaften sehr unterschiedliche Verbindungen. Über die Bindungsart des Pyrazolats lässt sich die antiferromagnetische Kopplung

zwischen den beiden Kupferzentren durch Variation des pH-Wertes an- und ausschalten (Abbildung 7).

Weitere Highlights

◆ Mishra et al. synthetisierten Verbindungen, die sowohl Mangan als auch Calcium oder Strontium enthalten, wobei das Hauptgruppenmetall jeweils über μ -Oxo-Brücken ans Mangan gebunden ist.¹³⁾ Dies ist von erheblicher Bedeutung für den Oxygen Evolving Cluster (OEC) des Photosystems II. Von den Modellverbindungen wurden Ca- und Sr-EXAFS-Spektren (Extended X-ray Absorption Fine Structure) aufgenommen und mit denen des nativen Ca- und des modifizierten Sr-Enzyms verglichen. Die Autoren schließen aus ihren Untersuchungen, dass im Enzym mindestens eine μ -Oxo-Brücke zwischen Mangan und Calcium existiert.

Verbindungen des Platins mit zwei Amminliganden, einem Wasserliganden und einer Nukleobase untersuchten Lax et al. bezüglich der Säure-Base-Eigenschaften.¹⁴⁾ Dabei beeinflusst die Nukleobase in *cis*-Komplexen den pK_s-Wert wesentlich stärker als in analogen *trans*-Komplexen. Dies ist relevant für potenziell säure/base-katalytisch aktive RNA- oder DNA-Metallverbindungen.

Bulak et al. synthetisierten *cis*-Dichlorokomplexe [MCl₂(big)] (mit M = Pt^{II}, Pd^{II} und big = Bis(1-Methylimidazol-2-yl)glyoxal, Abbildung 8). Diese Verbindungen ließen sich elektrochemisch reduzieren und die entsprechenden Anionen mit EPR-Spektroskopie untersuchen.¹⁵⁾ Das ungepaarte Elektron befindet sich in diesen Komplexen hauptsächlich im α -Semidionteil des big-Liganden. Reduzierbare *cis*-Platin-Verbindungen wecken derzeit größtes Interesse, da sie potenzielle Krebstherapeutika darstellen, die gezielt modifizierbar sind.

Kuchta et al. konnten die Methode der Festphasenpeptidsynthese auf Verbindungen ausweiten, die einen an ein Peptid gebundenen Übergangsmetallkomplex enthalten.¹⁶⁾

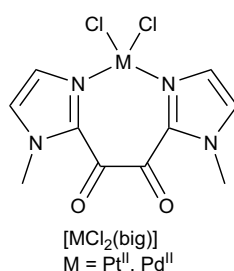


Abb. 8. Reduzierbare Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit dem Bis(1-Methylimidazol-2-yl)glyoxal-Liganden.¹⁵⁾

Die ersten auf diese Weise synthetisierten Verbindungen besitzen als Biomolekül das Neuropeptid Enkephalin (Enk) und als Metallkomponente Trispyrazolylborat(Tp)-Komplexe von Platin und Rhenium: [p-(Enk-OH)CoC₆H₄TpPtMe₃] und [p-(Enk-OH)CoC₆H₄TpRe(CO)₃] (Abbildung 9).

Verschiedene Vanadiumkomplexe auf Basis von Glycin und Sarkosin (CH₃-NH-CH₂COOH) als Modelle für die vanadatabhängigen Haloperoxidasen stellten Wikete et al. vor.¹⁷⁾ Einige dieser Verbindungen katalysieren z.T. mit Enantiomerenüberschuss die Oxidation von prochiralen Sulfiden mittels Cumylhydroperoxid zu chiralen Sulfoxiden und, in einer Nebenreaktion, partiell zu Sulfoxonen (Abbildung 10).

Einen bereits bekannten Eisen-nitridokomplex mit Eisen in der Oxidationsstufe +V, wie sie auch für die Intermediate in manchen enzymatischen Reaktionen angenommen wird, untersuchten Petrenko et al. durch Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy mit Synchrotron-Strahlung in Verbindung mit theoretischen Studien.¹⁸⁾ Die Autoren konnten so direkte Informationen über die Fe-N-Streckschwingung gewinnen, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind. Aus den Streckschwingungen lässt sich ableiten, ob sich das d³-System im S = 3/2 oder im ungewöhnlichen S = 1/2 Grundzustand befindet und somit der Spinzustand am Eisen bestimmen.

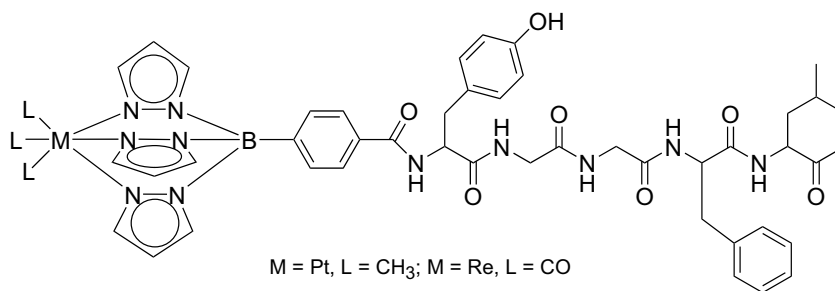


Abb. 9. Verbindungen von Trispyrazolylborat-Komplexen mit Enkephalin dargestellt mit Festphasenpeptidsynthese.¹⁶⁾

Die Daten ($\nu_{\text{Fe-N}} = 864 \text{ cm}^{-1}$) weisen auf den S = 1/2 Zustand hin.

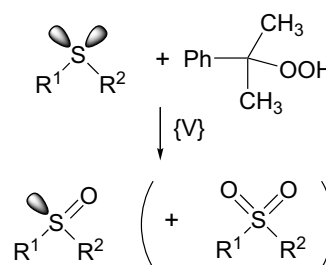
Die Strukturen dreier Formen (darunter die CO₂-gebundene) der CO-Dehydrogenase aus *Carboxydotherrus hydrogenofomans* stellten Jeoung et al. vor.¹⁹⁾ Mit Hilfe dieser Daten lässt sich der Mechanismus der katalytischen Reaktion verstehen. Dieser verläuft ohne größere strukturelle Änderungen des Enzymes. Das erklärt auch die typischen hohen Umsatzraten der Ni-Fe-CO-Dehydrogenasen.

Carola Schulzke

Universität Göttingen

carola.schulzke@

chem.uni-goettingen.de



{V} = [VO(O/Pr)L] o. [VO(O/Pr)₃] + H_nL
L = R'R''NCH₂COOH

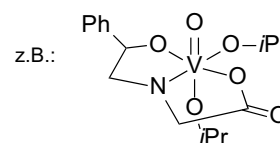


Abb. 10. Katalytische Oxidation von prochiralen Sulfiden mit Vanadiumkatalysatoren, die auch strukturelle Modelle für die vanadatabhängigen Haloperoxidasen sind.¹⁷⁾



Carola Schulzke, Jahrgang 1969, studierte Chemie an der Univ. Hamburg und promovierte 2000 bei Dieter Rehder. Nach einem einjährigen

Postdoc-Aufenthalt bei Sandro Gambarotta in Ottawa, Kanada ging sie nach Kiel in den Arbeitskreis von Felix Tuczek um an ihrem eigenen Thema zu arbeiten. Im Jahr 2002 wurde sie auf eine Juniorprofessur in Göttingen berufen. Ihre Interessen gelten vor allem der synthetischen bioanorganischen und der Elektrochemie.

- 1) S. Watanabe, R. Matsumi, T. Arai, H. Atomi, T. Imanaka, K. Miki, Mol. Cell 2007, 27, 29.
- 2) A. Silakov, E. J. Reijerse, S. P. J. Albracht, E. C. Hatchikian, W. Lubitz, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11447.
- 3) a) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, Science 2007, 316, 585; b) C. Mealli, T. B. Rauchfuss, Angew. Chem. 2007, 119, 9100.
- 4) Y. Ohki, Y. Ikagawa, K. Tatsumi, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 10457.
- 5) C. P. Lechene, Y. Luyten, G. McMahon, D. L. Distel, Science 2007, 317, 1563.
- 6) J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, Angew. Chem. 2007, 119, 8213.
- 7) S. Sinnecker, N. Svensen, E. W. Barr, S. Ye, J. M. Bollinger, Jr., F. Neese, C. Krebs, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6168.
- 8) E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, Science 2007, 316, 453.
- 9) a) J. P. Collman, N. K. Devaraj, R. A. Decréau, Y. Yang, Y.-L. Yan, W. Ebina, T. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, Science 2007, 315, 1565; b) M. Bröring, Angew. Chem. 2007, 119, 6336.
- 10) J.-E. Jee, S. Eigler, N. Jux, A. Zahl, R. van Eldik, Inorg. Chem. 2007, 46, 3336.
- 11) H. Decker, T. Schweikard, D. Nillius, U. Salzbrunn, E. Jaenicke, F. Tuczek, Gene 2007, 398, 183.
- 12) A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, E. A. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, Inorg. Chem. 2007, 46, 4298.
- 13) A. Mishra, J. Yano, Y. Pushkar, V. K. Yachandra, K. A. Abboud, G. Christou, Chem. Commun. 2007, 1538.
- 14) P. M. Lax, M. G. Añorbe, B. Müller, E. Y. Bivián-Castro, B. Lippert, Inorg. Chem. 2007, 46, 4036.
- 15) E. Bulak, M. Leboschka, B. Schwederski, O. Sarper, T. Varnali, J. Fiedler, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim, Inorg. Chem. 2007, 46, 5562.
- 16) M. C. Kuchta, A. Gross, A. Pinto, N. Metzler-Nolte, Inorg. Chem. 2007, 46, 59400.
- 17) C. Wikete, P. Wu, G. Zampella, L. De Gioia, G. Licini, D. Rehder, Inorg. Chem. 2007, 46, 196.
- 18) T. Petrenko, S. DeBeer George, N. Aliaga-Alcalde, E. Bill, B. Mienert, Y. Xiao, Y. Guo, W. Sturhahn, S. P. Cramer, K. Wieghardt, F. Neese, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11053.
- 19) J.-H. Jeoung, H. Dobbek, Science 2007, 318, 1461.