

## Literatur

- 1) A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7356–7359 und dort zitierte Literatur.
- 2) C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y. C. Tsai, *Angew. Chem.* 2008, 120, 10081–10084.
- 3) S. Horvath, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angew. Chem.* 2008, 120, 10085–10088.
- 4) E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitius, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* 2008, 455, 1093–1096.
- 5) S. Yao, E. Bill, C. Milsman, K. Wieghardt, M. Driess, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7218–7221.
- 6) P. A. Rupal, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* 2008, 322, 1360–1363.
- 7) M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2008, 120, 977–980.
- 8) N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldrige, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5449–5451.
- 9) T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3487–3490.
- 10) S. Kriek, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, doi: 10.1021/ja808524y.
- 11) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* 2008, 120, 693–696.
- 12) A. K. Bar, R. Chakrabarty, G. Mostafa, P. S. Mukherjee, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8583–8587.
- 13) B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3833–3836.
- 14) J. Pierron, C. Malan, M. Creus, J. Gradinaru, I. Hafner, A. Ivanova, A. Sardo, T. R. Ward, *Angew. Chem.* 2008, 120, 713–717.
- 15) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5874–5875.
- 16) S. C. Bart, C. Anthon, F. W. Heinemann, E. Bill, N. M. Edelstein, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12536–12546.
- 17) Eine Katalyse an Uranzentren scheint angesichts neuester Entwicklungen viel versprechend: A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer, C. C. Cummins, *Nature* 2008, 455, 341–349.
- 18) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 210–217.
- 19) Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3960–3963.
- 20) A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5006–5007.
- 21) M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* 2008, 321, 1072–1075.
- 22) W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 926–927.

## Bioanorganische Chemie

### Hydrogenasen

◆ Hydrogenasen katalysieren die reversible Oxidation von elementarem Wasserstoff und sind aus diesem Grund auch für die Industrie interessant. Bislang waren die Strukturen von zwei Arten der Hydrogenasen bekannt; nämlich diejenigen der [FeFe]- und die der [FeNi]-Hydrogenasen. Shima et al. stellten eine dritte Art mit nur einem Metall im aktiven Zentrum vor: die [Fe]-Hydrogenase.<sup>1)</sup> Nach der Röntgenstrukturanalyse ist das Eisen hier von zwei CO-Liganden und einem Cysteinat ähnlich koordiniert wie in den länger bekannten zweikernigen Hydrogenasen (Abbildung 1, S. 236). Mit der Aufklärung dieser wesentlich simpleren Struktur einer Hydrogenase wird es möglich, mit einfacheren synthetischen und theoretischen Modellen den Mechanismus der Hydrogenasen zu untersuchen. Dies macht es wohl auch einfacher, mononukleare und damit kostengünstigere Katalysatoren auf Eisenbasis für industrielle Anwendungen zu entwickeln.

Anstatt sich auf ein synthetisches Modell zu verlassen, haben Hamburger et al. direkt die [FeFe]-Hydrogenase aus *Clostridium acetobutylicum* für eine photo-elektrochemische Bio-Brennstoffzelle verwendet, um elementaren Wasserstoff zu produzieren (Abbildung 2, S. 236).<sup>2)</sup> Eine Kohlenstoff-Elektrode mit adsorbierter Hydrogenase diente als Kathode. Die zweite Halbzelle arbeitete mit einer TiO<sub>2</sub>-Photoanode. Unter Belichtung produzierte diese Brennstoffzelle Wasserstoff und erreichte 40 Prozent der Aktivität einer Platinelektrode. Bedenkt man jedoch die geringere Zahl der katalytisch aktiven Zentren und die womöglich ungünstige Orientierung der einzelnen Hydrogenasen, so sind die Umsatzraten im Vergleich zur Pt-Elektrode tatsächlich erheblich höher.

Ein Modell für die [FeFe]-Hydrogenase mit einem Bis-Cystein-Peptid-

liganden stellten de Hatten et al. vor.<sup>3)</sup> Die Cysteinreste binden hier analog zu den Hydrogenasen verbrückend an zwei Eisenzentren (Abbildung 3, S. 237). Mit FTIR-Spektroskopie wiesen die Autoren nach, dass das Peptidrückgrat elektronisch mit dem Eisen-Carbonyl-Cluster wechselwirkt. Sie zeigten also, dass wahrscheinlich auch in vivo das Peptid die enzymatische Katalyse beeinflusst.

Um die Bedeutung der Koordinationsgeometrie des aktiven Zentrums der [FeNi]-Hydrogenasen zu verstehen, synthetisierten Ohki et al. mehrere Eisen-Nickel-Komplexe mit Carbonyl- und teilweise verbrückenden Thiolatliganden.<sup>4)</sup> Durch Variation der Liganden (z. B. Thiolat-Thioether, Phenolat-Thioether oder auch Solvens-Methanol anstelle von Thiolat) stellten sie die Geometrie am Nickel als oktaedrisch, quadratisch-pyramidal oder quadratisch-planar ein. Als flexibel erwies sich dabei einer der drei Thiolatliganden. Er wechselt als Reaktion auf Anlagerung und Abspaltung von Liganden am Nickel zwischen verbrückender (Fe, Ni) und terminaler (Fe) Koordination (Abbildung 4, S. 237) – dies wäre auch im Enzym möglich. Die Autoren schlugen für die [FeNi]-Hydrogenase einen Mechanismus vor, bei dem die Anbindung von elementarem Wasserstoff

**GDCh-Kurs**  
 Grundlagen der Anorganischen und  
 Allgemeinen Chemie für  
 Kaufleute und Ingenieure (985/09)  
 24. - 27. März 2009, Bad Dürkheim  
 Leitung: Dr. Jürgen Hocker und/oder  
 OStR Rüdiger Hocker

**Highlights:**  
 Verständnis für chemische Zusammenhänge  
 Arbeitssicherheit  
 Umweltschutz  
 Eindrucksvolle chemische Experimente  
 Chemische Vorkenntnisse nicht notwendig

**Anmeldung/Information:**  
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.  
 Fortbildung  
 Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475  
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung2009

Nickel in eine oktaedrische Koordination zwingt und bei dem die nachfolgende Heterolyse des Wasserstoffs zum Verlust eines verbrückenden OH<sup>-</sup>-Liganden als Wasser führt.

Mit der noch jungen EDNMR-Spektroskopie (electron-electron double resonance-detected NMR) untersuchten Flores et al. unbekannte Eigenschaften des aktiven Zentrums der [FeNi]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio vulgaris*.<sup>5)</sup> Die Elektron-Kern-Hyperfeinkopplungen des Nickels in der Hydrogenase waren mit dieser Methode vollständig bestimmbar. Dazu mussten die verwendeten Zellen über das Wachstumsmedium mit <sup>61</sup>Ni angereicht werden. Die Autoren ermittelten bisher unzugängliche Details über elektronische und auch geometrische Eigenschaften des aktiven Zentrums,

welche die Funktion des Enzyms beeinflussen könnten. So konnte z. B. gezeigt werden, dass die Elektronendichte des Zentrums in nicht zu vernachlässigendem Maße von der Ligandensphäre abhängt.

Hydrogenasen taugen nur bedingt als Vorbild für industriell anwendbare Systeme etwa zur Produktion von H<sub>2</sub> aus Wasser, da elementarer Sauerstoff diese Enzyme inhibiert. Baffert et al. untersuchten deshalb auf Graphitelektroden absorbierte [FeFe]-Hydrogenasen elektrochemisch.<sup>6)</sup> Sie maßen die Aktivitäten der Enzyme (über die Stromstärke beim katalytischen Turnover) in An- und Abwesenheit von O<sub>2</sub> und CO und zeigten, dass das aktivste Enzym nicht auch zugleich am empfindlichsten auf O<sub>2</sub> reagierte. Dies verdeutlicht, dass unterschiedliche Eigenschaften

(Bindungsstellen) im aktiven Zentrum für Hydrogenase-Aktivität und Inhibierung durch O<sub>2</sub> relevant sind. Das Verständnis dieser Vorgänge auf molekularer Ebene hilft bei der Entwicklung synthetischer Katalysatoren.

### Eisen-Schwefel-Cluster

◆ Der Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster (FeMoCo) aus der Nitrogenase enthält in seinem Zentrum ein Leichtatom. Es wurde noch nicht eindeutig identifiziert, ist aber möglicherweise Stickstoff. Es wurde daher diskutiert, ob es aus dem umzusetzenden elementaren Stickstoff stammt und während der Katalyse ausgetauscht wird. George et al. wiesen mit vergleichender EXAFS (extending X-ray absorption fine structure) und NRVS (nuclear resonance vibrational spectroscopy) an <sup>57</sup>Fe nach, dass dieses Leichtatom auch schon im NifB-Kofaktor vorliegt.<sup>7)</sup> Der NifB-Kofaktor ist ein Fe-S-Cluster mit sechs Eisenatomen und eine direkte Vorstufe von FeMoCo in der Biosynthese. Dies schließt aus, dass das Leichtatom aus dem ersten enzymatischen Umsatz von elementarem Stickstoff stammt und wird die Diskussion neu beleben, um welches Element es sich hierbei tatsächlich handelt.

Das erste Modell für den Eisen-Schwefel-Cluster des Rieske-Typs mit der einzigartigen Koordination von zwei terminalen Stickstoffliganden (Histidin) am einen Eisen und zwei terminalen Schwefelliganden (Cystein) am zweiten Eisen stellten Ballmann et al. vor.<sup>8)</sup> Sie verhinderten mit jeweils zweizähligen Liganden, von denen der Stickstoff-basierte besonders voluminös war, dass sich die üblichen homoleptischen (bezogen auf die terminalen Liganden) Cluster bildeten (Abbildung 5). Das synthetische Modell zeigte im Mößbauer- und ESR-Spektrum eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem natürlichen Cluster. Dieses erste echte Rieske-Modell macht es möglich, den Eigenschaften des natürlichen Clusters auf den Grund zu gehen.

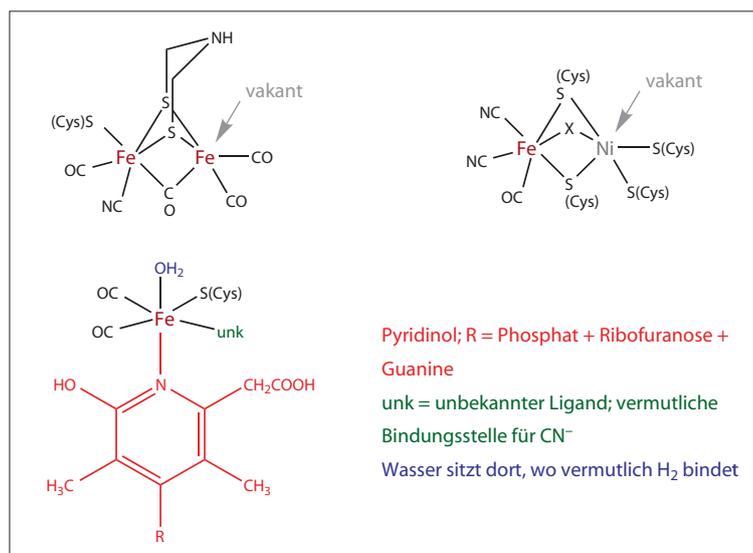


Abb. 1. Die aktiven Zentren der drei bekannten Arten von Hydrogenasen: [FeFe]-, [FeNi]- und [Fe]-Hydrogenase.

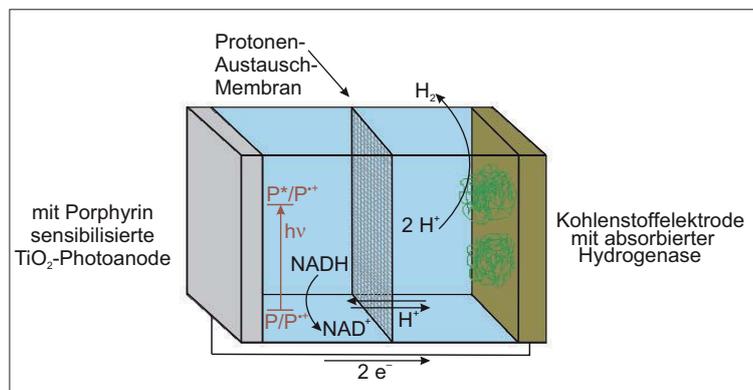


Abb. 2. Bio-Brennstoffzelle nach Hamburger et al.<sup>2)</sup> zur Darstellung von H<sub>2</sub> mit einer Hydrogenase.

## Photosynthese

◆ Brimblecombe et al. haben ein strukturelles Modell für den OEC (oxygen evolving cluster) des Photosystems II entwickelt, das aus einer kubischen Anordnung von vier Mangan- und vier Oxo-Ionen mit zusätzlichen verbrückenden Bis-(4-methoxyphenyl)phosphat-Liganden an den Manganzentren besteht.<sup>9)</sup> Diesen Cluster ließen sie in eine Nanionmembran an einer Elektrode diffundieren. Die Membran erlaubt eine Wechselwirkung des hydrophoben Clusters mit Wasser und den Abtransport von Protonen und letztlich auch Elektronen. Nach Belichtung entstand O<sub>2</sub>, nachweisbar über die ansteigenden, katalytischen Ströme. Das System oxidiert also analog zur Natur photokatalytisch Wasser zu Sauerstoff.

Der noch nicht endgültig aufgeklärten Struktur des OEC versuchen Sproviero et al. mit einer erneuten Auswertung und zusätzlicher Simulation von bekannten EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)-Spektren auf die Spur zu kommen.<sup>10)</sup> Ihr Strukturvorschlag ist nun ein CaMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Würfel mit einem an einer Sauerstoffecke hängenden zusätzlichen Mangan (Abbildung 6a). Dieses Modell gibt nach Ansicht der Autoren nicht nur die EXAFS-Spektren gut wieder, sondern fügt sich auch in die Proteinumgebung der bisher bekannten Röntgenstrukturen ein.

Eine geringfügig andere Struktur des OEC (Abbildung 6b), basierend auf Daten polarisierter EXAFS-Spektren, legten Su et al. ihren Untersuchungen zu den möglichen Bindungsstellen für das umzusetzende Wasser zugrunde.<sup>11)</sup> Dazu nutzten sie <sup>17</sup>O-Hyscore-Spektroskopie und isotopenmarkiertes Wasser. Die Autoren beobachteten unter anderem eine Kopplung zwischen <sup>17</sup>O und einem paramagnetischen Mangan. Dies spricht für eine direkte Bindung an den OEC. Ein zweites gebundenes Wasser, das für die Generierung von O<sub>2</sub> benötigt wird, ließ sich nicht detektieren. Dieses mag an Calcium oder das Peptid gebun-

den sein, ohne mit Mangan wechselzuwirken.

*Inorganic Chemistry* widmete der Photosynthese eine ganze Ausgabe [*Inorg. Chem.* 2008, 47, 1697–1861], die weitere Aspekte der Wasseroxidation beleuchtet.

## Metalltransport und Protein-Assembly

◆ Reduziertes Eisen (Fe<sup>2+</sup>) ist redoxaktiv und dementsprechend sollte es als freie Spezies in Zellen möglichst gering konzentriert sein. Dennoch muss es zur Speicherung und zum Einbau in Proteine intrazellulär transportiert werden. Shi et al. identifizierten nun ein cytosolisches humanes Eisen-Chaperon-Protein, das Eisen zum Eisen-Speicherprotein Ferritin transportiert.<sup>12)</sup> Dazu verglichen sie Zellen, in denen dieses Protein exprimiert wurde, mit solchen, in denen das entsprechenden Gen ausgeschaltet war, und maßen den Eisengehalt von Ferritin. Dieser war ohne den mutmaßlichen Eisentransporter tatsächlich niedriger. Die Vermutung, dass es ein solches Eisen-Chaperon geben muss, bestätigten sie so zum ersten Mal experimentell.

Zweiwertige Metalle binden mit unterschiedlicher Stärke an Proteine (insbesondere auch in den aktiven Zentren) und zwar in einer generellen Reihenfolge Mn < Fe < Co < Zn < Ni < Cu. Wie ist es also möglich, dass Mangan statt z. B. Kupfer in Proteine eingebaut wird? Tottey et al. zeigten die einfache und elegante Lösung der Natur:<sup>13)</sup> Die Metallkonzentrationen innerhalb und außerhalb der Zellen und in bestimmten Abschnitten der Zelle variieren. Anstatt dass ein Protein nun das Metall dort aufnimmt, wo es am Ende benötigt wird, werden schlechter bindenden Metallen dort in das Protein eingebaut, wo die Metallkonzentrationen günstig sind (also in obigem Beispiel hohe Mn- und niedrige Cu-Konzentration). Um eine Fehlbesetzung des aktiven Zentrums zu vermeiden, nimmt die Zelle den im Vergleich zum Metallion komplizierteren Transport eines fertigen Proteins durch eine Membran in Kauf. →

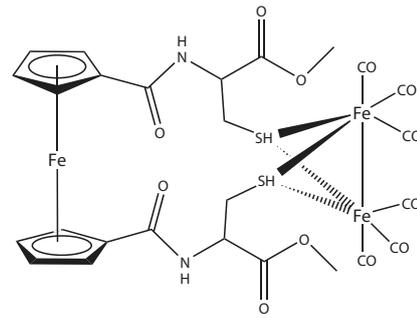


Abb. 3. Modell für die [FeFe]-Hydrogenase unter Berücksichtigung der Peptid-Anbindung nach de Hatten et al.<sup>3)</sup>

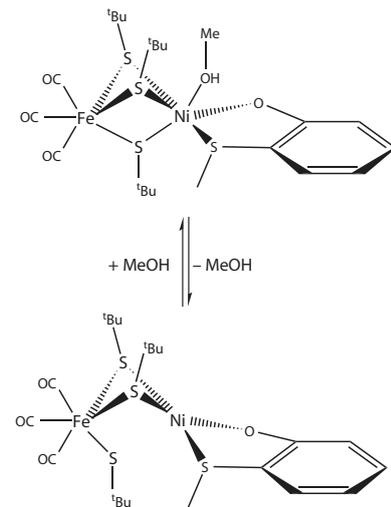


Abb. 4. Umschalten durch Zugabe oder Abzug von Methanol zwischen oktaedrischer und quadratisch planarer Koordinationsgeometrie am Nickel an einem Modell für die [FeNi]-Hydrogenase.

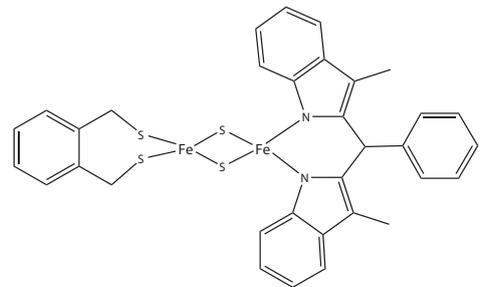


Abb. 5. Erstes synthetische Modell für einen [2Fe-2S]-Cluster des Rieske-Typs nach Ballmann et al.<sup>8)</sup>

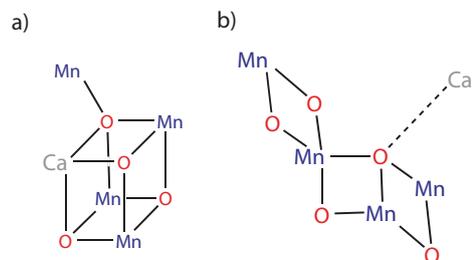


Abb. 6. Modellvorstellungen für den OEC (oxygen evolving cluster) des Photosystems II: a) nach aktueller Evaluation bereits publizierter experimenteller Daten durch Sproviero et al.;<sup>10)</sup> b) zugrunde liegendes Modell für die Interpretation der <sup>17</sup>O-Hyscore-spektroskopischen Daten zur Untersuchung der Wasseranbindung durch Su et al.<sup>11)</sup>

### Weitere Höhepunkte

◆ In Mikroorganismen aus heißen Salzquellen dient Arsen als Elektromendonator bei der lichtinduzierten Fixierung von Kohlenstoff, wie Kulp et al. zeigten.<sup>14)</sup> Diese Mikroorganismen sind also auf ein Metall angewiesen, das für die meisten anderen Lebensformen hochtoxisch ist. Die Reaktion entspricht der ursprünglichen Form der Photosynthese, wie sie sich unter noch anaeroben Bedingungen auf der frühen Erde entwickelte.

Um zu bestimmen, welche Spezies von P450-Modellverbindungen tatsächlich für die Oxidation von Substraten verantwortlich ist, stellten Franke et al. solche Verbindungen her und untersuchten ihre Reaktion mit verschiedenen Substraten kinetisch.<sup>15)</sup> Kandidaten waren entweder hochvalentes radikalisches Oxo-Eisen(IV) oder ein Addukt aus Eisen(III) und einem Oxidationsmittel wie Hydroperoxid. Die experimentellen Befunde weisen darauf hin, dass Eisen(IV) aktiver ist und vermutlich auch die einzig aktive Spezies in den Enzymen.

Die eigentliche oxidationsaktive Spezies in Modellen für die Kupfer-Monooxygenasen zu bestimmen, war das Ziel von Maiti et al.<sup>16)</sup> Sie zeigten, dass eine Cu<sup>III</sup>-Superoxo-Spezies zwar Phenole oxidieren und oxygenieren, dass aber nur die verwandte Cu<sup>II</sup>-Hydroperoxo-Spezies eine C-H-Aktivierung (hier die Hydroxylierung einer N-Methyl-Gruppe analog zu den Enzymen) bewirken kann. Dies unterstreicht die Bedeutung solcher Hydroperoxo-Spezies in den natürlichen Kupfer-Enzymen.

Klatt et al. untersuchten Pentaphos-Molybdänkomplexe mit elementarem Stickstoff als sechstem Liganden mit Schwingungs- und <sup>31</sup>P-Spektroskopie.<sup>17)</sup> Ihre funktionalen Modelle für die Protonierung von N<sub>2</sub> durch die Nitrogenase bieten einen Kompromiss aus Stabilität und Aktivität im Vergleich zu älteren verwandten Modellen.

Bowman et al. brachten biologisch inaktive, schwach bindende, organische Moleküle auf der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln

an.<sup>18)</sup> Sie schufen so effektiv multivalente, stark bindende Partikel, die sogar die Fusion von HIV-I an humane T-Zellen unterbanden. Dies könnte ein neuer Therapie-Ansatz sein.

Die verschiedenen Arten von carboxylatverbrückten Zweikernzentren (Fe-Fe, Mn-Mn oder heterozweikernig) und neuere Entwicklungen in diesem Forschungsfeld diskutierten Roth et al. in einem Highlight-Artikel in der *Angewandten Chemie*.<sup>19)</sup> Sie stellten heraus, dass in Proteindatenbanken bestimmte Aminosäuresequenzen Hinweise auf weitere Enzyme dieser Art mit bisher unbekannter Funktion geben und prognostizieren eine lebendige weitere Entwicklung.

Jakupec et al. setzten sich in einem Übersichtsartikel mit metallbasierten Antitumorverbindungen auseinander.<sup>20)</sup> Trotz intensiver Bemühungen mehrerer chemischer Arbeitskreise über lange Zeit und viel versprechender Ansätze spielen nach wie vor nur cis-Platin und seine Analoga eine Rolle in der klinischen Anwendung. Nach Ansicht der Autoren liegt dies vor allem daran, dass die Verantwortlichen für die klinische Entwicklung von Therapeutika solchen Verbindungen, die in ihrer Struktur dem cis-Platin unähnlich sind, nicht vertrauen. Dieser Zurückhaltung liegt zugrunde, dass die zahllosen Wechselwirkungsmöglichkeiten von Metallkomplexen mit dem Organismus unvorhersehbar sind und man sich daher vom bewährten System nicht abzuwenden traut.

**Carola Schulzke** (Jahrgang 1969) ist seit dem Jahr 2002 Juniorprofessorin in Göttingen. Ende 2008 erhielt sie einen Ruf an das Trinity College, Dublin. Ihre Interessen gelten vor allem der synthetischen bioanorganischen und der Elektrochemie.  
carola.schulzke@chem.uni-goettingen.de



### Literatur

- 1) S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, U. Emler, *Science* 2008, 321, 572–575.
- 2) M. Hamburger, M. Gervaldo, D. Svedruzic, P. W. King, D. Gust, M. Ghirardi, A. L. Moore, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2015–2022.
- 3) X. de Hatten, E. Bothe, K. Merz, I. Huc, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 4530–4537.
- 4) Y. Ohki, K. Yasumura, K. Kuge, G. Tanino, M. Ando, Z. Li, K. Tatsumi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2008, 150, 7652–7657.
- 5) M. Flores, A. G. Agrawal, M. Van Gastel, W. Gärtner, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2402–2403.
- 6) C. Baffert, M. Demuez, L. Cournac, B. Burlat, B. Guigliarelli, P. Bertrand, L. Girbal, C. Léger, *Angew. Chem.* 2008, 120, 2082–2084.
- 7) S. J. George, R. Y. Igarashi, Y. Xiao, J. A. Hernandez, M. Demuez, D. Zhao, Y. Yoda, P. W. Ludden, L. M. Rubio, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1696–1700.
- 8) J. Ballmann, A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, U. Ryde, F. Meyer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 9680–9684.
- 9) R. Brimblecombe, G. F. Swiegers, G. C. Dismukes, L. Spiccia, *Angew. Chem.* 2008, 120, 1–5.
- 10) E. M. Sproviero, J. A. Gascón, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6728–6730.
- 11) J.-H. Su, W. Lubitz, J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 786–787.
- 12) H. Shi, K. Z. Bencze, T. L. Stemmler, C. C. Philpott, *Science* 2008, 320, 1207–1210.
- 13) S. Tottey, K. J. Waldron, S. J. Firbank, B. Reale, C. Bessant, K. Sato, T. R. Cheek, J. Gray, M. J. Banfield, C. Dennison, N. J. Robinson, *Nature* 2008, 455, 1138–1145.
- 14) T. R. Kulp, S. E. Hoefft, M. Asao, M. T. Madigan, J. T. Hollibaugh, J. C. Fisher, J. F. Stolz, C. W. Culbertson, L. G. Miller, R. S. Oremland, *Science* 2008, 321, 967–970.
- 15) A. Franke, C. Fertinger, R. van Eldik, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5316–5320.
- 16) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* 2008, 120, 88–91.
- 17) K. Klatt, G. Stephan, G. Peters, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6541–6550.
- 18) M.-C. Bowman, T. E. Ballard, C. J. Ackerson, D. L. Feldheim, D. M. Matgolis, C. Melander, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6896–6897.
- 19) A. Roth, W. Plass, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7799–7703.
- 20) M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* 2008, 183–194.