

# Trigonal-prismatisch oder nicht trigonal-prismatisch? Zum Mechanismus der Sauerstoffatom-Übertragung in Molybdopterin-Enzymen\*\*

Martin Kaupp\*

## Stichwörter:

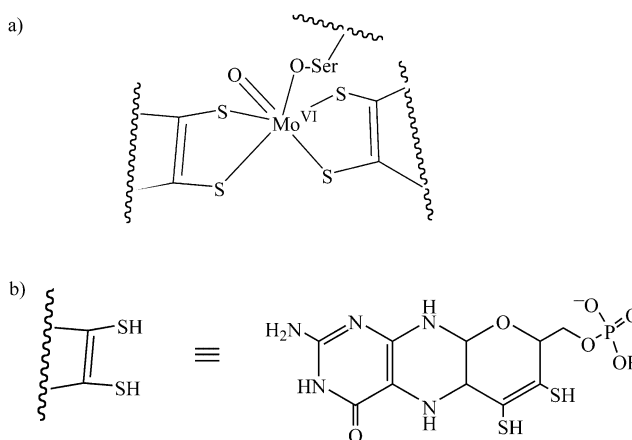
Bioanorganische Chemie · Molybdän ·  
Oxotransferasen · Reaktionsmechanismen ·  
Übergangsmetallkomplexe

In zwei kürzlich publizierten quantenchemischen Arbeiten wurde der Mechanismus des Sauerstoffatom-Transfers an Modellkomplexen der aktiven Zentren von Enzymen der Dimethylsulfoxid-Reduktase(DMSOR)-Familie untersucht.<sup>[1,2]</sup> In einigen, wenn auch nicht in allen der untersuchten Systeme wurden sechsfach koordinierte reaktive Zwischenstufen und Übergangszustände identifiziert, die sich am besten als trigonal-prismatisch beschreiben lassen, und die außerdem strukturell einigen der bekannten aktiven Zentren ähneln, die in Enzymen der DMSOR-Familie im oxidierten Mo<sup>VI</sup>-Zustand kristallographisch aufgeklärt wurden. Ziel dieses Highlights ist es, die bemerkenswerten Ergebnisse dieser theoretischen und experimentellen Arbeiten aus einem allgemeinen Blickwinkel zu diskutieren, basierend auf den grundlegenden Prinzipien von Nicht-VSEPR („valence shell electron pair repulsion“)-Strukturpräferenzen in d<sup>0</sup>-d<sup>2</sup>-Übergangsmetallkomplexen.<sup>[3]</sup>

## Einkernige Molybdän- und Wolfram-Enzyme

Mit Ausnahme der Mo-haltigen Nitrogenase spielen Molybdän und Wolfram ihre hauptsächliche Rolle in der Biologie in den redoxaktiven Zentren einer mittlerweile ausführlich untersuchten Reihe einkerniger Oxotransferase-Enzyme (die Mehrzahl dieser Enzyme katalysiert in der Tat eine Sauerstoffatom-Übertragung, einige sind aber eher als Hydroxylasen zu beschreiben).<sup>[4,5]</sup> Der gesamte Satz dieser Enzyme weist als Gemeinsamkeit einen als Molybdopterin bezeichneten Pyranopterinliganden (Cofaktor) auf, der sich offenbar speziell für diese Aufgabe entwickelt hat (Abbildung 1). Molybdopterin koordiniert das Metall in Form eines Dithiolen-Chelatliganden. Die in beeindruckender Zahl vorkommenden

Enzyme dieses Typs (wegen des Molybdopterin-Cofaktors oft als moco-Enzyme bezeichnet) wurden anhand von Sequenz-Homologie, Struktur des aktiven Zentrums und Funktion in drei Familien eingeteilt:<sup>[4]</sup> die Xanthin-Oxidase-, Sulfit-Oxidase- und DMSO-Reduktase-Familien. Unter diesen hebt sich die DMSOR-Familie dadurch ab, dass zwei Molybdopterinliganden vier Koordinationsstellen am Metall besetzen (Abbildung 1), während bei den Xanthin- und Sulfit-Oxidasen ein Molybdopterinligand zwei Koordinationsstellen besetzt. Es wird angenommen, dass in den meisten Fällen die Reduktion eines Substrats durch die reduzierte Form des Enzyms einen direkten Transfer eines Sauerstoffatoms vom Substrat zum Metall einschließt (und umgekehrt bei der oxidativen Halbreaktion).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 1.** a) Vermutete Koordinationsumgebung des Metalls in der oxidierten Form der DMSOR; b) Pyranopterin-Cofaktor.

[\*] Prof. Dr. M. Kaupp  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg  
(Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-7135  
E-mail: kaupp@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Die Arbeiten des Autors auf diesem Gebiet wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Quantenchemische Belege für annähernd trigonal-prismatische Zwischenstufen und Übergangszustände

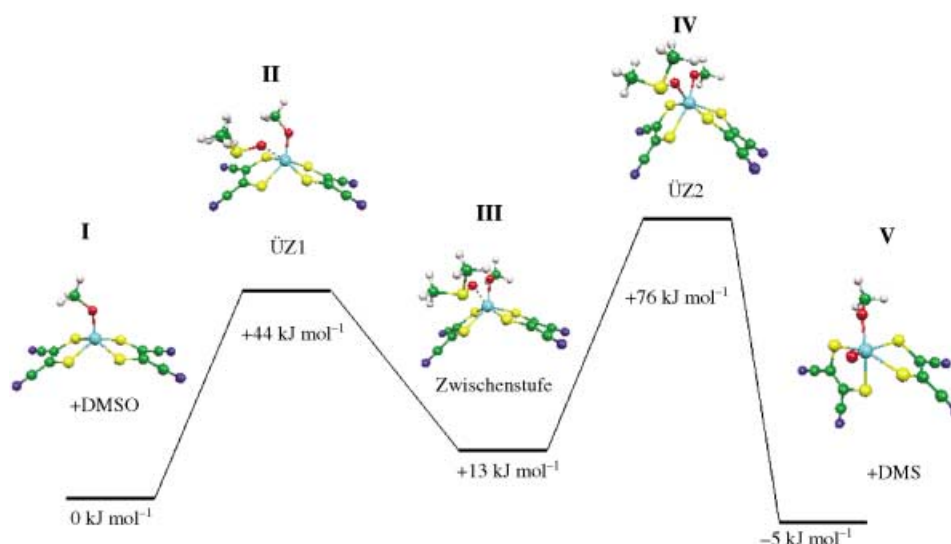
In den beiden erwähnten theoretischen Studien<sup>[1,2]</sup> wurden leicht unterschiedliche Modellkomplexe und quantenchemische Methoden verwendet. Ihre Ergebnisse stimmen überein, sind aber zum Teil auch komplementär. Zunächst nutzten Webster und Hall<sup>[1]</sup> zwei  $\text{Me}_2\text{C}_2\text{S}_2^{2-}$ -(mdt)-Liganden als Dithiolen(dt)-Komponente zur Modellierung der Reaktion eines synthetischen funktionalen Modells der DMSOR.<sup>[7]</sup> Sie verwendeten Hybrid-Dichtefunktional(DFT)-Methoden und gingen von einem annähernd quadratisch-pyramidalen  $[\text{Mo}(\text{mdt})_2\text{OMe}]^-$ -Komplex als Modell der reduzierten Form (formal  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ )<sup>[8]</sup> des Enzyms aus (analog zu **I** in Abbildung 2; Me anstelle von CN).<sup>[1]</sup> Insgesamt wird bei der Reduktion von DMSO zu Dimethylsulfid (DMS) ein Sauerstoffatom von DMSO zum Metall übertragen, wobei ein verzerrt-oktaedrischer  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Komplex,<sup>[8]</sup>  $[\text{Mo}(\text{mdt})_2(\text{O})\text{OMe}]^-$ , entsteht (analog zu **V** in Abbildung 2). Bemerkenswerterweise wurde gefunden, dass sowohl die Zwischenstufe  $[\text{Mo}(\text{mdt})_2(\text{DMSO})\text{OMe}]^-$  mit gebundenem DMSO (analog zu **III**) als auch der Übergangszustand der Sauerstoffatom-Übertragung (analog zu

**IV**) annähernd trigonal-prismatisch sind. Des Weiteren wiesen Webster und Hall darauf hin,<sup>[1]</sup> dass die Bindungswinkel um das Metall in der Zwischenstufe und im Übergangszustand den Strukturparametern des oxidierten Zustandes einer Reihe strukturell charakterisierter Enzyme ähneln.<sup>[6a,9]</sup> Dies führte die Autoren zu dem Vorschlag, dass die strukturellen Beschränkungen im aktiven Zentrum des Enzyms für die bevorzugt quadratisch-pyramidale Anfangsverbindung und das bevorzugt verzerrt-oktaedrische Produkt ungünstiger sind als für den trigonal-prismatischen Übergangszustand. Dies sollte die Aktivierungsbarriere relativ zum gespannten Anfangszustand herabsetzen, in Übereinstimmung mit der Idee eines entatischen Prinzips.<sup>[10]</sup> Die Autoren schlugen insbesondere vor, dass der Produkt-Zustand durch die Deformation von einer verzerrt-oktaedrischen Struktur im freien Modellkomplex zu einer trigonal-prismatischen Struktur im aktiven Zentrum des Enzyms destabilisiert wird. Dies sollte die Exothermie der Reaktion vermindern.

In einer nachfolgenden quantenchemischen Untersuchung nutzten Thapper et al. Maleonitril-1,2-dithiolat ( $(\text{CN})_2\text{C}_2\text{S}_2^{2-}$ , mnt) als dt-Komponente und verwendeten lokale und gradientenkorrigierte DFT-Methoden, um einen etwas größeren Satz von Reaktionen zu unter-

suchen.<sup>[2]</sup> Ihre Ergebnisse für die Reduktion von DMSO durch  $[\text{Mo}(\text{mnt})_2\text{OMe}]^-$  (Abbildung 2) waren denen von Webster und Hall<sup>[1]</sup> sehr ähnlich, mit leicht unterschiedlicher Energetik, was wegen der unterschiedlichen Modell-Liganden und theoretischen Niveaus verständlich ist. Ein wichtiger zusätzlicher Aspekt dieser Arbeit war die Lokalisierung eines weiteren nahezu trigonal-prismatischen Übergangszustandes, in diesem Fall für die Bindung von DMSO (**II** in Abbildung 2).<sup>[2]</sup> Aus beiden Arbeiten geht hervor, dass der Sauerstoffatom-Transfer, und nicht die Bindung des Substrats der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Dies ist nicht allgemein akzeptiert,<sup>[7a]</sup> und es erscheint gut möglich, dass unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte in Enzymen und Modellkomplexen zum Zuge kommen. Bemerkenswerterweise wird jedoch bei beiden Übergangszuständen (**II** und **IV**) eine verzerrt trigonal-prismatische Koordination des Metalls beobachtet.

In anderen Enzym-Strukturen trägt bereits das anfängliche  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Zentrum einen Oxoliganden, sodass der  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Produktkomplex zwei Oxoliganden enthalten sollte; ein Beispiel ist die  $\text{Me}_3\text{NO}$ -Reduktase aus *R. capsulatus*.<sup>[11]</sup> Thapper et al. verwendeten  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{mnt})_2(\text{O})]^{2-}$ , um die Reduktion von  $\text{Me}_3\text{NO}$



**Abbildung 2.** Optimierte Strukturen von stationären Punkten entlang des Reaktionspfades beim Sauerstoffatom-Transfer von DMSO zu einem Dithiolen-Molybdän-Komplex in einem vereinfachten molekularen Modellsystem. Strukturdaten und Energien wurden der quantenchemischen Untersuchung von Thapper et al. entnommen.<sup>[2]</sup> **I** Ausgangsverbindung  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{mnt})_2\text{OMe}]^-$ , **II** Übergangszustand der Bindung von DMSO, **III** Zwischenstufe mit gebundenem DMSO, **IV** Übergangszustand der Sauerstoff-Abstraktion, **V** Produkt  $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{mnt})_2(\text{O})\text{OMe}]^-$ .

und von DMSO durch  $\text{Me}_3\text{NO}$ -Reduktase zu modellieren. Ihre Rechnungen zeigen, dass die Reduktion von  $\text{Me}_3\text{NO}$  durch diesen Modellkomplex über eine verzerrt-oktaedrische Zwischenstufe mit gebundenem Substrat sowie über zwei ebenfalls als verzerrt-oktaedrisch beschriebene Übergangszustände der Substrat-Bindung und der Sauerstoff-Übertragung verläuft.<sup>[2]</sup> Die Reduktion wurde als exotherm berechnet, mit Aktivierungsbarrieren von ca.  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  relativ zum Ausgangszustand, ähnlich wie bei der oben beschriebenen Reduktion von DMSO durch  $[\text{Mo}(\text{mnt})_2\text{OMe}]^-$ . Dies stimmt mit experimentellen Daten für den erwähnten Modellkomplex  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{mnt})_2(\text{O})]^{2-}$  überein.<sup>[7]</sup> Hingegen wurde bei Verwendung desselben Modells zur Berechnung der Reduktion von DMSO keine Zwischenstufe gefunden. Die Reaktion lief über eine sehr hohe Barriere von ca.  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  und wurde, in Übereinstimmung mit dem Experiment, als endotherm berechnet.<sup>[2]</sup> Es scheint also, dass ein Modell vom Typ des  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{dt})_2(\text{O})]^{2-}$ -Komplexes das „leichtere Zielmolekül“  $\text{Me}_3\text{NO}$ , nicht aber DMSO reduzieren kann, während  $[\text{Mo}(\text{dt})_2\text{OMe}]^-$  auch DMSO erfolgreich reduziert.

## Elektronische Faktoren, die die Präferenz für trigonal-prismatische über oktaedrische Strukturen in $d^0$ - und $d^2$ -Komplexen beeinflussen

Die Signifikanz der trigonal-prismatischen Übergangszustände und reaktiven Zwischenstufen in diesen Modellreaktionen, zusammen mit der anscheinend trigonal-prismatischen Koordination in einer Reihe der aktiven Zentren in Enzymen in ihrer oxidierten  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Form, sollte nicht unterschätzt werden. Wie von Webster und Hall vorgeschlagen,<sup>[1]</sup> scheint die Vorbildung einer trigonal-prismatischen Umgebung aufgrund der Beschränkungen durch den Pterinliganden und den weiteren metallkoordinierten Aminosäureliganden (Serin in DMSOR, Cystein oder Selenocystein in verwandten Fällen)<sup>[4,5]</sup> die Aktivierungsbarrieren herabzusetzen. Außerdem reduzieren die Randbedingungen des Proteins anscheinend die

Exothermie der Reaktion und erhöhen die Reversibilität, in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Natur die Bevorzugung der Zwischenstufe (**III** in Abbildung 2) und der Übergangszustände (**II** und **IV**) für trigonal-prismatische Koordination des Metalls gut zu nutzen weiß. Von großer Bedeutung ist daher die Frage, *warum* solche trigonal-prismatischen Strukturen in DMSOR und verwandten aktiven Zentren mit einem metallkoordinierten Aminosäureliganden günstig zu sein scheinen, wogegen sie in Systemen wie der  $\text{Me}_3\text{NO}$ -Reduktase, in denen bereits der  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Zustand einen Oxoliganden aufweist, nicht vorkommen.

Formal<sup>[8]</sup> können die oxidierten  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - und reduzierten  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Zustände der DMSOR als  $d^0$ - bzw.  $d^2$ -Systeme betrachtet werden. Wie kürzlich in einem Übersichtsartikel diskutiert wurde,<sup>[3]</sup> können unter bestimmten Umständen sechsfach koordinierte  $d^0$ - oder  $d^2$ -Systeme Nicht-VSEPR-Strukturen bevorzugen, die sich von einem trigonalen Prisma ableiten. Während  $\sigma$ -Bindungen unter Beteiligung der Metall-d-Orbitale prismatische Strukturen begünstigen, tendieren  $\pi$ -Bindungen zur Stabilisierung einer oktaedrischen Metall-Koordination. Eine Hauptvoraussetzung für prismatische Strukturen ist daher ein Ligandensatz, der keine starken  $\pi$ -Donorliganden enthält. So weisen z.B. typische metallorganische  $d^0$ -Systeme wie Hexamethylwolfram oder -molybdän, die ausschließlich  $\sigma$ -Liganden tragen, trigonal-prismatische Strukturen auf, die sogar oft noch charakteristisch in Richtung eines  $\text{C}_{3v}$ -Skeletts verzerrt sind. Entsprechende  $d^1$ -Systeme wie Hexamethylrhenium sind regulär prismatisch, und ein reguläres Prisma wurde auch für das  $d^2$ -System Hexamethylmolybden quantenchemisch vorhergesagt.<sup>[12]</sup>

Diese extreme Situation mit ausschließlich  $\sigma$ -Donorliganden ist auf spezielle, hochreaktive Organometallkomplexe oder auf kürzlich nach Matrixisolation charakterisierte Hydride<sup>[13]</sup> beschränkt. Allerdings nähern sich Dithiolenliganden diesem Idealfall stark an: Als dianionische Dithiolate betrachtet<sup>[8]</sup> wären sie zwar als einseitige  $\pi$ -Donoren anzusehen, durch die partielle Delokalisierung des entsprechenden  $\pi$ -Orbitals

am Schwefel in das ungesättigte Rückgrat des Liganden sind sie jedoch besonders schwache  $\pi$ -Donorliganden.<sup>[3]</sup> Tatsächlich könnte das bemerkenswert schlechte  $\pi$ -Donorvermögen eine der Eigenschaften sein, die zur Evolution des spezialisierten Molybdopterinliganden für moco-Enzyme geführt hat. Bereits vor der Entdeckung der charakteristischen Eigenschaften von Molybdopterin waren Tris(dithiolen)-Systeme die ersten bekannten molekularen Komplexe mit trigonal-prismatischer Struktur, und viele Tris(dithiolen)-Komplexe und verwandte Systeme wurden strukturell charakterisiert.<sup>[3]</sup> Rechnungen zeigen, dass in elektronenarmen Übergangsmetallsystemen die ungesättigten Dithiolenen wegen ihres verminderten  $\pi$ -Bindungsvermögens eine deutlich größere Präferenz für prismatische Strukturen erzeugen als ihre gesättigten Thiolat-Analoga.<sup>[3]</sup>

Es wurde bereits darauf hingewiesen,<sup>[3]</sup> dass die Bindung von zwei Dithiolenliganden mit schwachem  $\pi$ -Donorvermögen im aktiven Zentrum von Enzymen der DMSOR-Familie – oder in verwandten, ebenfalls Bis(dithiolen)-koordinierten Wolfram-Enzymen<sup>[5]</sup> – trigonal-prismatische Strukturen wesentlich wahrscheinlicher macht als in den Xanthin- und Sulfat-Oxidase-Familien, bei denen nur ein Pterinligand an das Metall gebunden ist. Tatsächlich erbrachte die kristallographische Charakterisierung von Enzymen oder Modellkomplexen der Xanthin- und Sulfat-Oxidase-Familien bislang nie Hinweise auf trigonal-prismatische Strukturen. In all diesen Fällen sind starke  $\pi$ -Donor-Oxo- oder  $\pi$ -Donor-Sulfidoliganden vorhanden, und es wurden stets verzerrt-oktaedrische Komplexe gefunden. Selbst bei Besetzung von vier Bindungsstellen am Metall durch Dithiolen-Schwefelatome wird die Gegenwart eines Oxo- oder Sulfidoliganden immer für eine elektronische Bevorzugung von verzerrt-oktaedrischen Strukturen sorgen. Dies lässt sich deutlich an den synthetischen  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Produktkomplexen<sup>[7]</sup> und an berechneten Strukturen von  $[\text{M}(\text{dt})_2(\text{O})\text{L}]$ -artigen Zwischenstufen erkennen (L ist das Substrat).<sup>[1,2]</sup> Wie von Webster und Hall diskutiert wurde,<sup>[1]</sup> zeigt dies klar, dass die kristallographisch gefundenen trigonal-prismatischen Strukturen  $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{dt})_2(\text{O})\text{X}]^-$ -ar-

tiger Produktzustände ( $X = \text{Serin, Cystein, Selenocystein}$ ) in einer Reihe von Enzymen der DMSOR-Familie<sup>[4,7]</sup> und bei strukturell charakterisierten Wolfram-Enzymen<sup>[5]</sup> von den Einschränkungen der Proteinmatrix bestimmt sein müssen, an die sowohl die Pterinliganden als auch der Aminosäure-Coligand  $X$  gebunden sind. Es ist sogar vorstellbar, dass es ein wichtiger Zweck des charakteristischen Ringschlusses im Pyranring des Pterinliganden<sup>[4,5]</sup> sein könnte, ein starres tricyclisches Skelett zur Verfügung zu stellen, das die Einschränkungen durch die Proteinumgebung an die Koordination des Metalls weiterleitet.

### Abschließende Bemerkungen

Quantenchemische Untersuchungen<sup>[1,2]</sup> haben zusammen mit kristallographischen Ergebnissen für aktive Zentren in Enzymen und für Modellkomplexe<sup>[4-7,9-11]</sup> klare Anhaltspunkte dafür geliefert, dass Nicht-VSEPR-Strukturpräferenzen von  $d^0$ - und  $d^2$ -Komplexen mit schwachen  $\pi$ -Donorliganden<sup>[3]</sup> in einer erheblichen Zahl von Enzymen der DMSOR-Familie genutzt werden, um reduzierte Aktivierungsbarrieren und vermutlich auch thermochemische Reversibilität für die Sauerstoff-Übertragung zu gewährleisten. Dagegen ist in Beispielen der DMSOR-Familie, in denen bereits der reduzierte  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Zustand einen Oxoliganden (und daher das  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Produkt zwei Oxoliganden) trägt, eine solche Stabilisierung durch trigonal-prismatische Zwischenstufen nicht möglich. Dasselbe gilt für die Xanthin-Oxidase- und Sulfite-Oxidase-Enzymfamilien. Hier wird vermutet,<sup>[1]</sup> dass die Oxo- oder Sulfidoliganden die Rolle eines beteiligten Liganden spielen, der durch Variabilität der  $\pi$ -Bindungsstärke während der verschiedenen Phasen der Reaktion eine Feinabstimmung des Elektronenunterschusses am Metall ermöglicht und damit die Aktivierungsbarrieren herabsetzt.<sup>[14]</sup> Nebenbei bemerkt wird auch angenommen,<sup>[4,5]</sup> dass das schlechte  $\pi$ -Donorvermögen und die Bindungsdelokalisation bei Dithiolienliganden generell zu einer Anpassung des Redoxpotentials im aktiven Zentrum der Enzyme beitragen.

Die unterschiedlichen Enzyme sind für unterschiedliche Reaktionen mit unterschiedlicher Thermochemie spezifisch. So ist etwa die Sauerstoff-Abstraktion von DMSO wesentlich schwieriger als von  $\text{Me}_3\text{NO}$  und Nitrat. Dies hängt mit der Stärke der jeweiligen  $X$ -O-Bindung und mit der Basizität des entstehenden Produkt-Fragments zusammen.<sup>[7]</sup> Allem Anschein nach werden die katalytischen Fähigkeiten der unterschiedlichen Oxotransferase-Enzyme sorgfältig durch die unterschiedlichen Liganden justiert. Zwei der Hauptstrategien zur Anpassung der Kinetik und Thermochemie der unterschiedlichen Reaktionen sind wohl die Stabilisierung des Übergangszustandes entweder 1) durch die Erzwingung einer trigonal-prismatischen Metallkoordination in der Proteinmatrix in Abwesenheit von Oxo- oder Sulfidoliganden oder 2) durch Verwendung der  $\pi$ -Elektronen-Pufferfunktion der Oxo- oder Sulfidoliganden. Das  $\pi$ -Donorvermögen der Aminosäure-Coliganden könnte ebenfalls zur Anpassung des Redoxpotentials dienen, worauf die Tatsache hinweist, dass O-, S- und Se-Donoratome von Serin, Cystein bzw. Selenocystein in unterschiedlichen Systemen für die Katalyse unterschiedlicher Reaktionen verwendet werden.<sup>[4,5]</sup>

Eine weitere Strategie, die erwähnt werden sollte, ist ein Wechsel des Metalls. Verglichen mit seinem 4d-Homologen Molybdän, stabilisiert das 5d-Metall Wolfram den  $\text{M}^{\text{VI}}$ - gegenüber dem  $\text{M}^{\text{IV}}$ -Zustand und verändert dadurch nicht nur die Thermochemie, sondern auch die Kinetik der Reaktion. Dies dürfte in der Evolution eine Rolle gespielt haben. So wird Wolfram fast ausschließlich in anaerober Umgebung ( $\text{W}^{\text{IV}}$ -Spezies werden leicht durch molekularen Sauerstoff oxidiert), für Reaktionen mit relativ niedrigem Redoxpotential und bei hohen Temperaturen verwendet (insbesondere bei hyperthermophilen Bakterien).<sup>[5]</sup> Interessanterweise sind die Unterschiede in den relativen Stabilitäten des  $\text{M}^{\text{VI}}$ - und  $\text{M}^{\text{IV}}$ -Zustandes bei 5d- gegenüber 4d-Metallen weitgehend auf die wesentlich größeren relativistischen Effekte bei 5d-Metallen zurückzuführen. Die Effekte der speziellen Relativität expandieren und destabilisieren 5d-Orbitale weit mehr als 4d-Orbitale und erhöhen da-

durch die Polarität der Bindung und stabilisieren höhere Oxidationsstufen.<sup>[3,15]</sup>

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass Nicht-VSEPR-Strukturen von  $d^0$ - und  $d^2$ -Systemen nicht nur von biologischer Bedeutung sind, sondern auch eine wichtige Rolle bei vielen materialwissenschaftlich relevanten Festkörperstrukturen spielen. Beispiele hierfür sind ferroelektrische, verzerrte Perowskite oder die zahlreichen wichtigen Allotrope von  $\text{ZrO}_2$ .<sup>[3]</sup> In diesen Feststoffen werden die elektronischen Präferenzen der Metallkoordination<sup>[3]</sup> ebenfalls durch die Umgebung moduliert, in diesem Fall durch die Beschränkungen des gesamten Kristalls.<sup>[16]</sup>

- [1] C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5820.
- [2] S. Thapper, R. J. Deeth, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6695.
- [3] M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3534, zit. Lit.
- [4] R. Hille, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757.
- [5] M. K. Johnson, D. C. Rees, W. W. Adams, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2817.
- [6] a) H. Schindelin, C. Kisker, J. Hilton, K. V. Rajagopalan, D. C. Rees, *Science* **1996**, *272*, 1615; b) S. D. Garton, J. Hilton, H. Oku, B. R. Crouse, K. V. Rajagopalan, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12906; c) B. E. Schultz, R. Hille, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 827.
- [7] a) K.-M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4312; b) B. S. Lim, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1920; c) B. S. Lim, K.-M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7410.
- [8] Die hier verwendete formale Zuordnung der Oxidationsstufen und d-Konfigurationen von Molybdän basiert auf der Annahme der dianionischen Form des Dithiolienliganden ( $\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2^{2-}$ ). Es ist wichtig festzuhalten, dass dieser konventionelle Oxidationsstufen-Formalismus aufgrund extensiver Bindungsdelokalisation keine genaue Beschreibung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse im jeweiligen Molybdänkomplex liefern dürfte.
- [9] H.-K. Li, C. Temple, K. V. Rajagopalan, H. Schindelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7573; J. C. Boyington, V. N. Gladyshev, S. V. Khangulov, T. C. Stadtman, P. D. Sun, *Science* **1997**, *275*, 1305; M. K. Chan, S. Mukund, A. Kletzin, M. W. W. Adams, D. C. Rees, *Science* **1995**, *267*, 1463.

- [10] B. L. Valee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, 59, 498; R. J. Williams, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 234, 363.
- [11] M. Czizek, J.-P. Dos Santos, J. Pommier, G. Giordane, V. Méjean, R. Haser, *J. Mol. Biol.* **1998**, 284, 435.
- [12] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1678.
- [13] X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5637; X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6720.
- [14] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3287.
- [15] Siehe z.B.: P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [16] M. Kunz, I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 395.

## Quality counts...

The best of chemistry every week



**Wiley-VCH**

P.O. Box 10 11 61  
69451 Weinheim  
Germany  
Phone +49 (0) 6201-606-147  
Fax +49 (0) 6201-606-172  
e-mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
[www.angewandte.org](http://www.angewandte.org)

 **WILEY-VCH**