

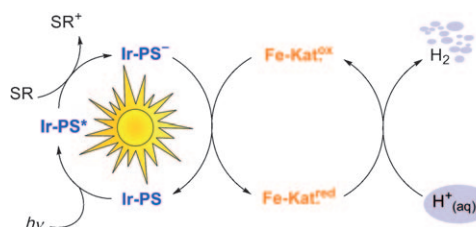
# Eisencarbonyl: effiziente Katalysatoren für die lichtgetriebene Wasserstoffherzeugung aus Wasser\*\*

Felix Gärtner, Baskar Sundararaju, Annette-Enrica Surkus, Albert Boddien, Björn Loges, Henrik Junge, Pierre H. Dixneuf und Matthias Beller\*

Wasserstoff gilt als aussichtsreicher alternativer Energieträger, der effizient und emissionsfrei in Brennstoffzellen genutzt werden kann. Eine Hürde für die Einführung der Wasserstofftechnologie ist die Tatsache, dass die großindustrielle Herstellung von Wasserstoff durch Reforming-Prozesse gegenwärtig noch weitestgehend auf fossilen Brennstoffen basiert. Ein bedeutendes Ziel für Chemiker besteht darin, die fast grenzenlos zur Verfügung stehende Sonnenenergie zur Erzeugung von Wasserstoff zu nutzen. Der größte Reiz ist dabei die Verwendung von Wasser als Wasserstoffquelle. Die Entdeckung des Honda-Fujishima-Effekts 1972<sup>[1]</sup> veranlasste weltweit Forschergruppen, neue wirtschaftliche Materialien für die photokatalytische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff zu suchen.<sup>[2]</sup> Bisher wurden hauptsächlich heterogene Halbleitersysteme für diese Reaktion genutzt, und nur wenige Homogenkatalysatoren mit Modellcharakter sind beschrieben worden.<sup>[3]</sup> Die Gründe für die erheblich geringeren Aktivitäten homogener Systeme gegenüber heterogenen wurden bisher in der Komplexität der Mehrelektronenprozesse bei der Wasserreduktion (zwei Elektronen pro Molekül  $H_2$ ) oder Wasseroxidation (vier Elektronen pro Molekül  $O_2$ ) gesucht. Um das Verständnis des Gesamtprozesses der photokatalytischen Wasserspaltung zu vertiefen, können die Teilreaktionen der Wasserreduktion und -oxidation getrennt untersucht werden. Indem man Elektronendonoren (sacrificial reductant, SR) bei der Wasserreduktion<sup>[4]</sup> oder Elektronenakzeptoren bei der Wasseroxidation verwendet, lassen sich die Reduktions- bzw. Oxidationsäquivalente in Form von „Opferreagentien“ zur Verfügung stellen. Im Falle der Wasseroxidation fanden in den meisten Fällen Cer(IV)-Reagentien Verwendung, und in den letzten Jahren wurden beachtliche Erfolge auf diesem Teilgebiet erzielt.<sup>[5]</sup> Bei der Wasserreduktion werden haupt-

sächlich Amine wie Triethanolamin (TEOA) oder Triethylamin (TEA) als Elektronendonoren verwendet.

In den späten 1970er Jahren wurden die ersten Mehrkomponentensysteme für die Wasserreduktion beschrieben.<sup>[6]</sup> Durch den Einsatz von Photosensibilisatoren (PSs) und Wasserreduktionskatalysatoren (WRKs) auf Edelmetallbasis gelang die lichtgetriebene Wasserstoffherzeugung aus Wasser. Diese Wasserreduktionskaskaden orientieren sich an den natürlichen Prozessen bei der Photosynthese. Dort werden Reduktionsäquivalente durch mit Licht gekoppelte Redoxzyklen in den Photosystemen I und II generiert und für Reduktionsprozesse bereitgestellt. Angelehnt an dieses Modell wird in einer Wasserreduktionskaskade z.B. ein Iridium-Photosensibilisator durch Licht angeregt. Der angeregte Zustand wird vom SR reduktiv unter Bildung einer reduzierten Sensibilisatorspezies  $Ir-PS^-$  abgefangen. Diese überträgt ein Elektron auf den Fe-WRK, der im Anschluss Protonen des Wassers zu Wasserstoff reduziert. Sowohl der Photosensibilisator als auch der WRK sind essenziell für die Reduktionskaskade und werden in katalytischen Mengen benötigt (Schema 1).



**Schema 1.** Reaktionsprinzip einer Wasserreduktionskaskade mit Iridium-Photosensibilisator (Ir-PS), Elektronendonor (SR) und Eisen-Wasserreduktionskatalysator (WRK).

[\*] F. Gärtner, Dr. A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, Dr. H. Junge, Prof. Dr. M. Beller  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-1281-5000  
E-Mail: Matthias.Beller@catalysis.de  
B. Sundararaju, Prof. Dr. P. H. Dixneuf  
Laboratoire Catalyse et Organométalliques  
Institut Sciences Chimiques de Rennes  
UMR 6226 CNRS-Université de Rennes (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Mecklenburg-Vorpommern, dem BMBF und der DFG (Leibniz-Preis) unterstützt. F.G. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung durch ein Kekulé-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905115> zu finden.

Außer den klassischen Ruthenium-Photosensibilisatoren,<sup>[6]</sup> die sich von  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  ( $bpy = 2,2'$ -Bipyridyl) ableiten, wurden weitere, aktivere PSs auf Basis von cyclometallierten Iridiumkomplexen<sup>[7]</sup> (Bernhard et al.) und Platinverbindungen<sup>[8]</sup> (Eisenberg et al.) beschrieben. Des Weiteren haben organische Farbstoffe wie Eosin als PS in Wasserreduktionskaskaden Anwendung gefunden.<sup>[9]</sup>

Die Forschung an Wasserreduktionskatalysatoren konzentrierte sich in der Vergangenheit weitestgehend auf Edelmetalle wie Rhodium, Platin oder Palladium. In einem Ir-PS/Rh-WRK-System von Bernhard et al. wurde eine Umsatzzahl (TON) von 5000 erreicht, sowohl für den PS als auch für den WRK.<sup>[7c]</sup> Eine TON von bis zu 2100 wurde für ein Pt-PS/Co-WRK-System publiziert.<sup>[8a]</sup>

Um die natürlichen Prozesse noch genauer nachzuahmen, wurden supramolekulare Systeme synthetisiert, die einen PS und WRK in einem Molekül vereinen, in dem beide Teile durch eine organische Brücke miteinander verbunden sind.<sup>[10]</sup> Bisher zeigten diese so genannten Dyaden jedoch geringere Aktivitäten als die klassischen Mehrkomponentensysteme. In anderen Arbeiten dienten die in der Natur vorkommenden Eisenhydrogenasen als Vorbild für WRKs. Eisen- und Eisen-Nickel-Hydrogenasen katalysieren die Reduktion von Protonen mit bis zu 9000 Molekülen H<sub>2</sub> pro Sekunde und Hydrogenase.<sup>[11]</sup> Vor diesem Hintergrund ist es verwunderlich, dass nur wenige Beispiele mit Fe-WRKs bekannt sind.<sup>[12]</sup> Die Gruppen um Sun und Åkermark konnten zeigen, dass die lichtgetriebene Protonenreduktion mit Eisenkatalysatoren grundsätzlich möglich ist, wenn auch noch mit geringer Aktivität (TON(Fe): 4.3).<sup>[12a]</sup> Parallel zu unseren Arbeiten wurde ein weiteres System optimiert.<sup>[12c]</sup> In einer kürzlich erschienenen Publikation wurde ein elegantes supramolekulares System aus Zinkporphyrinen und Hydrogenasemodellen für die Protonenreduktion beschrieben, erneut mit nur geringer Aktivität (TON(Fe) ≈ 4).<sup>[12b]</sup>

Die Substitution katalytisch aktiver, edelmetallbasierter Systeme durch Eisensysteme ist unbestreitbar ein wichtiges Forschungsthema.<sup>[13]</sup> Das hier vorgestellte homogene System für die Protonenreduktion besteht aus einem Iridium-Photosensibilisator ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub>; ppy: Phenylpyridin) und einfachen, leicht verfügbaren und preiswerten Eisencarbonylen als Wasserreduktionskatalysatoren sowie Triethylamin als SR. In ersten Versuchen zur Entwicklung besserer WRKs wurden verschiedene Co<sup>0</sup>-, Co<sup>I</sup>-, Co<sup>II</sup>-, Fe<sup>I</sup>-, Fe<sup>II</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Vorstufen untersucht (Tabelle 1, Nr. 1–3). In einem typischen Experiment wurde die WRK-Vorstufe zusammen mit [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub> in 10 mL eines Gemisches aus THF, Wasser und TEA (8:2:2) drei Stunden mit Xenonlicht bestrahlt.<sup>[14a]</sup> Die Versuche mit diesen Vorstufen zeigten allesamt keine oder nur geringe Aktivität für die Protonenreduktion, und es

**Tabelle 1:** Untersuchung von Katalysatorvorstufen für die lichtgetriebene Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser mit [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub>-Photosensibilisator.

Nr. <sup>[b]</sup>	Metallvorstufe	V [mL] 3 h (15 h)	TON (WRK) <sup>[a]</sup> 3 h (15 h)	TON (Ir-PS) <sup>[a]</sup> 3 h (15 h)
1 <sup>[c]</sup>	Fe-Pulver	< 1	–	–
2 <sup>[c]</sup>	[CpFe(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3	13	33
3 <sup>[c]</sup>	[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	3	12	33
4	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	26	114	282
5	[Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> ]	32	141	347
6	[(cot)Fe(CO) <sub>3</sub> ]	30	132	325
7	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	30 (47 <sup>[d]</sup> )	132 (207 <sup>[d]</sup> )	325 (510 <sup>[d]</sup> )
8 <sup>[e]</sup>	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	17 (45)	75 (198)	184 (488)
9 <sup>[f]</sup>	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	11 (32)	48 (141)	119 (347)
10 <sup>[g]</sup>	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	< 1	–	–
11 <sup>[h]</sup>	ohne	< 1	–	–
12 <sup>[i]</sup>	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	< 2	–	–

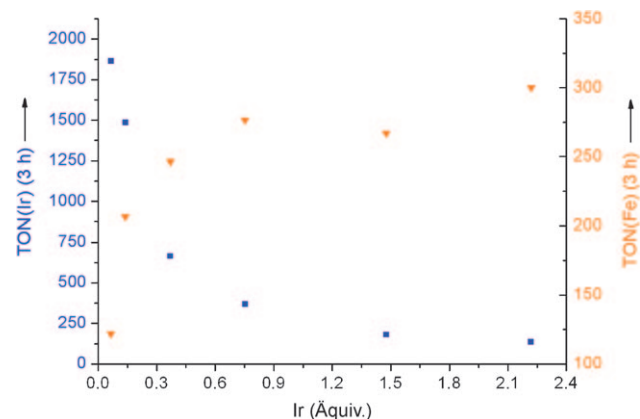
[a] TON = n(H)/n(WRK oder PS). [b] Reaktionsbedingungen: 18.5 μmol [Fe], 7.5 μmol [Ir(bpy)(ppy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, 10 mL THF/H<sub>2</sub>O/TEA (8:2:2), 300-W-Xe-Lampe,<sup>[14a]</sup> 25 °C. [c] Keine verbleibende Aktivität nach 3 h; Cp = Cyclopentadienyl. [d] Keine verbleibende Aktivität nach 6 h. [e] 385-nm-Cut-Off-Filter. [f] 420-nm-Cut-Off-Filter. [g] Ohne Ir-PS. [h] Ohne Fe-WRK. [i] Ohne TEA.

ergaben sich keine stabilen katalytischen Systeme. In Gegenwart einfacher Eisencarbonyle hingegen wurden aktive Systeme beobachtet (Tabelle 1, Nr. 4–9), ohne den Zusatz von Liganden! Kontrollexperimente (Tabelle 1, Nr. 10–12) zeigen, dass in Abwesenheit einer Komponente von PS, WRK oder SR keine signifikante Menge Wasserstoff erzeugt wird. Alle drei Komponenten sind daher essenziell für die Aktivität des Systems.

[Fe(CO)<sub>5</sub>], [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>], [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] und [(cot)Fe(CO)<sub>3</sub>] (cot = Cyclooctatetraen) sind etwa gleich aktiv für die photokatalytische Wasserreduktion (Tabelle 1, Nr. 4–7). Die entstandenen Gasvolumina wurden mithilfe einer automatischen Gasbürette quantifiziert und gaschromatographisch analysiert.<sup>[14b]</sup> Neben Spuren von THF, TEA und CO wurde nur Wasserstoff nachgewiesen.

Im weiteren Verlauf untersuchten wir den Einfluss von UV-Licht auf die Aktivität von [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] für die photokatalytische Wasserstofferzeugung. Grundsätzlich ist die Wasserstofferzeugung auch nur mit sichtbarem Licht möglich. Des Weiteren hat der Ausschluss von UV-Licht mithilfe von 385-nm- oder 420-nm-Cut-Off-Filtern<sup>[14]</sup> zwei Einflüsse: Zum einen nimmt die Geschwindigkeit der Wasserstofferzeugung bei Ausschluss von UV-Licht ab, zum anderen verlängert sich die Lebensdauer des katalytischen Systems erheblich, woraus sich mit und ohne UV-Filter etwa dieselben Aktivitäten (TON(Fe) ≈ 200) nach 15 h ergeben (Tabelle 1, Nr. 7, 8). Die Verlängerung der Lebensdauer der Systeme ist wahrscheinlich auf geringere CO-Dissoziation vom Eisencarbonyl zurückzuführen, die leicht unter UV-Bestrahlung stattfindet.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurden die Grenzen unseres Systems untersucht. In der ersten Versuchsreihe wurde eine jeweils konstante Menge [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (10.0 μmol) mit verschiedenen Äquivalenten Ir-PS eingesetzt (Abbildung 1). Mit 0.06 Äquivalenten Ir-PS betrug die TON für Ir 1863 nach 3 h und 3035 TON nach 6 h, was der höchsten gemessenen TON entsprach. Mit sichtbarem Licht (420-nm-Cut-Off-Filter) betrug die TON für den Iridium-PS 2500 nach 20 h Bestrahlung. In der zweiten Versuchsreihe mit konstanter Menge an Ir-PS (7.5 μmol) wurde die Menge des Eisenkatalysators variiert (Abbildung S2 in den Hintergrundinfor-



**Abbildung 1.** Ir-PS- (blaue Quadrate) und Fe-WRK-TON (orangefarbene Dreiecke); konstante Menge [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], variierte Menge an Ir-PS. Bedingungen: 10.0 μmol [Fe], 0.06–2.2 Äquiv. [Ir], 10 mL THF/H<sub>2</sub>O/TEA (8:2:2), 300-W-Xe-Lampe, kein Filter, 3 h, 25 °C.

mationen). Die höchste TON für den Eisenkatalysator betrug 400 bei Einsatz eines 420-nm-Cut-Off-Filters und 0.62 Äquivalenten  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  sowie 322 ohne den Einsatz von UV-Filtern. Diese Umsatzzahlen sind die bisher höchsten, die jemals für Eisen-WRKs erhalten wurden und können mit denen von bekannten Cobaloxim-Systemen konkurrieren.<sup>[16]</sup>

Experimente mit  $\text{D}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_2\text{O}$  zeigen eindeutig, dass Wasser die Quelle des Wasserstoffs ist. Mithilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) für die Gaschromatographie können  $\text{D}_2$  und  $\text{H}_2$  durch das unterschiedliche Vorzeichen ihres Integrals unterschieden werden, wenn mit Helium als Trägergas gearbeitet wird.<sup>[17]</sup> In einem weiteren Versuch, in dem die Lichtquelle in konstanten Zeitintervallen vom Reaktionsgefäß entfernt wurde, konnte gezeigt werden, dass nur unter Bestrahlung Wasserstoff erzeugt wird. In den Dunkelphasen stoppt die Gasentwicklung abrupt und setzt sofort nach erneuter Bestrahlung wieder ein (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen).

Ein Mechanismus für die Protonenreduktion mit thiolatverbrückten Eisencarbonyldimeren wurde von Sun, Åkermark et al. postuliert.<sup>[12a]</sup> Die elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  in THF in An- und Abwesenheit von Wasser wurden bereits im Detail untersucht.<sup>[18]</sup>  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  zeigt einen Reduktionspeak bei  $-1.8\text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , was mit unseren eigenen Messungen übereinstimmt (elektrochemische Details siehe Hintergrundinformationen). In der gleichen Arbeit wurde gezeigt, dass  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  durch elektrochemische Reduktion aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in THF/Wasser entsteht.<sup>[18]</sup>

Dieses Reaktionsschema kann auf unser System übertragen werden. Im Katalysezyklus werden die für die Reduktion des Eisencarbonyls notwendigen Elektronen durch die reduzierte Spezies  $\text{Ir-PS}^-$  bereitgestellt. Diese wird durch Lichtanregung und reduktives Abfangen durch den Elektronendonator TEA gebildet (Schemata 1 und 2). TEA wurde bereits mehrfach in Kombination mit Iridium-Sensibilisatoren verwendet.<sup>[7]</sup> Die oxidativen Zersetzungswege von tertiären Aminen wurden bereits detailliert untersucht und verschiedene Radikale und Kationen, unter anderem das Radikalkation  $\text{N}(\text{Et})^+$ , als Zwischenstufe postuliert.<sup>[4a,15]</sup> Durch Protonierung des gebildeten Hydrido-eisencarbonyls wird Wasserstoff gebildet. Ein ähnlicher Mechanismus wurde

auch für andere biomimetische Hydrogenasemodelle postuliert.<sup>[12,19]</sup>

Wir konnten damit zeigen, dass einfache und kostengünstige Eisencarbonyle in einem Dimetallsystem mit einem Iridium-Photosensibilisator und Triethylamin als Elektronendonator ein effektives System für die homogene Reduktion von Protonen in wässriger Lösung bilden. Die Aktivität des Wasserreduktionskatalysators ist die höchste, die bisher für ein Eisensystem publiziert wurde und kann mit der bekannter Cobaltsysteme konkurrieren.

## Experimentelles

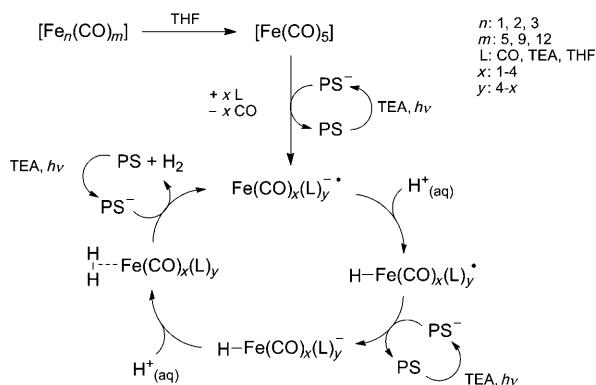
Alle Experimente wurden in einer Schutzgasatmosphäre (Ar) unter Luftausschluss durchgeführt. THF, TEA und zweifach destilliertes Wasser wurden vor Verwendung mit Standardmethoden entgast. Die Metallvorstufen sind kommerzielle Produkte (Aldrich) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Photosensibilisator  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[7c]</sup> Die entstehenden Gase wurden mithilfe einer automatischen Gasbürette gesammelt. Details zum experimentellen Aufbau wurden bereits an anderer Stelle beschrieben.<sup>[20]</sup> Die Gase wurden gaschromatographisch analysiert und quantifiziert (Gaschromatograph HP 6890N, caboxen 1000, TCD, externe Kalibrierung). Als Lichtquelle diente eine 300-W-Xe-Lampe.<sup>[14]</sup>

Typisches Katalyseexperiment: Ein doppelwandiges thermostatisiertes Reaktionsgefäß wird fünffach mit Vakuum und Argon gesekuriert. Anschließend werden in Teflonschälchen der Iridium-Sensibilisator ( $7.5\text{ }\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  ( $18.5\text{ }\mu\text{mol}$ ) zusammen mit THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $10\text{ mL}$ ,  $8:2:2$ ) hinzugefügt. Alternativ können Stammlösungen der Komponenten verwendet werden. Nach 8 min Temperieren der homogenen Reaktionslösung auf  $25^\circ\text{C}$  wird die Reaktion durch Bestrahlung eingeleitet. Die Reproduzierbarkeit der Gasentwicklung liegt typischerweise zwischen 1 und 10 %.

Eingegangen am 12. September 2009

Online veröffentlicht am 19. November 2009

**Stichwörter:** Eisen · Energieumwandlung · Homogene Katalyse · Photochemie · Wasserspaltung



**Schema 2.** Postulierter Mechanismus für die Reduktion von wässrigen Protonen mit Eisencarbonylen und Iridium-Photosensibilisator.<sup>[12a,19]</sup>

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- [2] Aktuelle Übersichtsartikel über Halbleiter-Heterogenkatalysatoren: a) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253–278; b) F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 35–54.
- [3] a) H. Kunkely, A. Vogler, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1713–1715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1685–1687; b) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartzburd, L. Konstantinovskii, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, 324, 74–77.
- [4] Übersichtsartikel über homogene Wasserreduktionskaskaden: a) M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458–6467; b) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3328–3337.
- [5] X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2882–2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2842–2852.
- [6] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345–1384; b) A. Moradpour, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 547–549; c) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2720–2730; d) C. V. Krishnan, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2141–2142.
- [7] a) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502–7510; b) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland,

- S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8726–8732; c) E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378–10388; d) L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10507–10511; e) P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10498–10506.
- [8] a) P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4952–4962; b) P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576–12577; c) J. Zhang, P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7726–7727.
- [9] T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9192–9194.
- [10] a) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361–6364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215–6218; b) M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10644–10645; c) H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926–4927.
- [11] M. Frey, *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153–160.
- [12] a) Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2805–2810; b) A. M. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. L. Spek, A. M. Brouwer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 10460–10465; c) Lit. [64] in R. Lomoth, S. Ott, *Dalton Trans.* **2009**, 9952–9959.
- [13] a) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller in *Iron Catalysis in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 125–142; b) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363–3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317–3321.
- [14] a) Spezifizierung der Lichtquelle (Lot-Oriel-300-W-Xe-Lampe, LSB530) und UV-Cut-Off-Filter (ITOS, GG420 oder GG385): [www.lot-oriel.com](http://www.lot-oriel.com); b) eine typische Kurve der Gasentwicklung findet sich in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen.
- [15] a) S. D. Ross, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1237–1240; b) P. J. DeLaive, T. K. Foreman, C. Giannotti, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5627–5631; c) S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 141–161.
- [16] R. Lomoth, S. Ott, *Dalton Trans.* **2009**, 9952–9959.
- [17] Wärmeleitfähigkeit/E-4 W/mK (Fa. Messer): H<sub>2</sub> (1861) > He (1500) > D<sub>2</sub> (1310).
- [18] N. El Murr, A. Chaloyard, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2206–2208.
- [19] R. Mejia-Rodriguez, D. Chong, J. H. Reibenspies, M. P. Soriaga, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12004–12014.
- [20] a) B. Loges, H. Junge, B. Spilker, C. Fischer, M. Beller, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 741–753; b) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758.