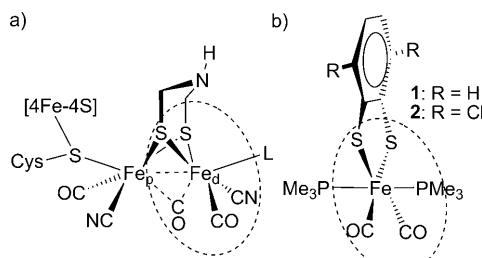


Katalytische Wasserstofferzeugung an einem einkernigen Eisen(II)-Carbonylkomplex als kleinstes funktionelles Modell für das aktive Zentrum von [FeFe]-Hydrogenasen**

Sandeep Kaur-Ghumaan, Lennart Schwartz, Reiner Lomoth,* Matthias Stein und Sascha Ott*

In der Natur wird die reversible Umwandlung von Protonen zu molekularem Wasserstoff von Enzymen, den Hydrogenasen (H_2 asen), katalysiert. Die Aufklärung der Proteinstruktur von [FeFe]-Hydrogenasen durch Röntgenstrukturanalyse^[1,2] lieferte ein detailliertes Bild der aktiven Zentren (Schema 1)



Schema 1. a) Aktives Zentrum der [FeFe]-H₂ase und b) der Modellkomplexe **1** und **2**. Strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Fe_d, **1** und **2** sind hervorgehoben.

und hat seitdem bioanorganische Chemiker zu Modellkomplexen inspiriert, die das aktive Zentrum des Enzyms in Struktur und Funktion nachahmen.^[3] Obwohl in den letzten 10 Jahren intensiv daran geforscht und mehr als 250 Katalysatorkandidaten hergestellt wurden,^[4] ist es immer noch schwierig, die funktionell wichtigen Eigenschaften des aktiven Zentrums nachzubauen bzw. zu modellieren. Erstens

durchlaufen zweikernige Fe₂-Komplexe, die oft für elektrokatalytische Protonenreduktionen genutzt werden, meistens den Fe⁰-Oxidationszustand. Das unterscheidet sie vom enzymatischen Prozess, der ausschließlich die Fe^I- und Fe^{II}-Redoxzustände durchläuft.^[5,6] Zweitens nimmt das Hydridanion, das ein Intermediat im katalytischen Zyklus ist, in zweikernigen Modellkomplexen oft eine verbrückende Position zwischen den beiden Eisenatomen ein, wenn dies nicht durch spezielle Liganden verhindert wird.^[7,8] In der Natur dagegen kommen ausschließlich terminale Hydride vor, die thermodynamisch und kinetisch reaktiver sind. Drittens ist eine freie oder labile Koordinationsstelle zur Substratbindung Voraussetzung für enzymatische Aktivität.^[9] Diese ist aber aus Stabilitätsgründen synthetisch schwer nachzubilden.^[10] Zusammengenommen tragen die genannten Punkte dazu bei, dass oft hohe Überpotentiale und geringe Umsetzungsrationen in der Katalyse mit biomimetischen Komplexen beobachtet werden.

In der Vergangenheit hat die Orientierung an der Struktur der [FeFe]-H₂asen praktisch ausschließlich zur Synthese von Modellsystemen in Form zweikerniger Fe-Komplexe geführt. Für den Fall der [NiFe]-H₂asen haben DuBois und Mitarbeiter jedoch kürzlich gezeigt, dass auch einkernige Ni-Verbindungen interessante Modelle des aktiven Zentrums sind und sich als Katalysatoren zur Wasserstofferzeugung und -aktivierung eignen.^[11,12] Eine genaue Inspektion der Arbeitsweise der [FeFe]-Hydrogenasen zeigt, dass Protonen- oder Substratbindung und die Protonen-Hydrid-Reaktion ausschließlich am Eisenatom distal zum [4Fe4S]-Cluster (Fe_d) stattfindet. Dies weist darauf hin, dass auch ein einkerniger Fe-Komplex, der sich am Fe_d orientiert, ein interessantes Katalysemotiv sein könnte.^[13]

Wir haben kürzlich die Synthese der einkernigen Fe^{II}-Komplexe **1** und **2** beschrieben,^[14] die einige strukturelle Eigenschaften des aktiven Zentrums der einkernigen [Fe]-H₂ase aufweisen,^[15] daneben aber auch als Modelle für das Fe_d in der [FeFe]-H₂ase betrachtet werden können (Schema 1). In Analogie zum Fe_d im H_{ox}-Zustand befinden sich die Komplexe **1** und **2** im Oxidationszustand + II. Die Fe^{II}-Atome binden einen zweizähnigen 1,2-Benzoldithiolatliganden (bdt), zwei *cis*-ständige CO-Liganden und einen PMe₃-Liganden, der elektronisch dem Cyanidliganden ähnelt. Ein zweiter PMe₃-Ligand komplettiert die Koordinationssphäre von **1** und **2**, die sich lediglich durch die Chlorsubstituenten am Arenring in **2** unterscheiden.

Hier zeigen wir zum ersten Mal, dass einkernige Fe^{II}-Komplexe, die das Fe_d der [FeFe]-H₂ase nachbilden, eine Reihe von interessanten Eigenschaften aufweisen, die die katalytische elektrochemische Reduktion von Protonen er-

[*] Dr. S. Kaur-Ghumaan, Dr. L. Schwartz, Dr. R. Lomoth, Dr. S. Ott
Department of Photochemistry and Molecular Science
Uppsala University, Box 523, 75120 Uppsala (Schweden)
Fax: (+ 46) 18-471-6844
E-Mail: reiner.lomoth@fotomol.uu.se
sascha.ott@fotomol.uu.se

Homepage: <http://www.fotomol.uu.se>

Dr. M. Stein^[†]
Molecular and Cellular Modelling Group
Heidelberger Institut für Theoretische Studien
Schloss-Wolfsbrunnenweg 35, 69118 Heidelberg (Deutschland)

[†] Aktuelle Adresse: Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme
Sandtorstraße 1, 39106 Magdeburg (Deutschland)

[**] Die Forschungsarbeiten wurden finanziell unterstützt durch das Swedish Research Council (S.O.), die Wenner Gren Foundation (S.K.), die Swedish Energy Agency, die Knut and Alice Wallenberg Foundation, die Klaus Tschira Stiftung (M.S.), und die EU (FP7 Energy 212508 „SOLAR-H2“).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002719> zu finden.

möglichen. Basierend auf spektroskopischen, elektrochemischen und theoretischen Untersuchungen präsentieren wir einen mechanistischen Vorschlag für diesen Prozess.

Die IR-Spektren der Komplexe **1** und **2** weisen zwei ν_{CO} -Absorptionsbanden bei 2014, 1958 cm^{-1} bzw. 2020, 1965 cm^{-1} auf.^[16] Interessanterweise zeigen die Komplexe **1** und **2** eine gewisse spektroskopische Ähnlichkeit zum aktiven Zentrum der einkernigen [Fe]-H₂ase, die ν_{CO} -Absorptionen bei 2011 und 1944 cm^{-1} zeigt.^[17] Der geringe Unterschied zwischen den Absorptionsbanden von **1** und **2** wird durch die elektronenziehenden Chlorsubstituenten in **2** verursacht. Zugabe von 1 Äquivalent HClO_4 zu Lösungen von **1** oder **2** in CH_3CN führt zu geringen, aber messbaren Verschiebungen der IR-Frequenzen unter Erhaltung isosbestischer Punkte, wie für Komplex **1** in Abbildung 1 dargestellt.

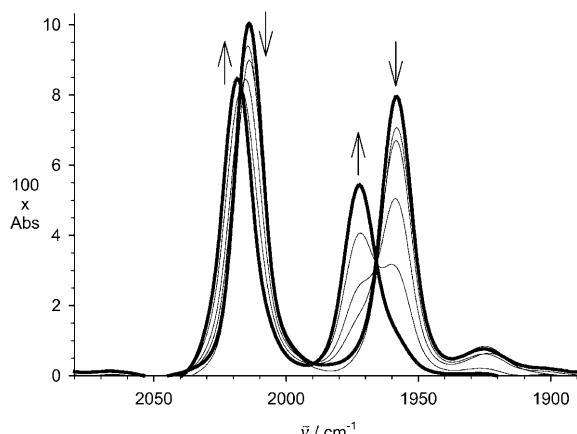


Abbildung 1. CO-Bereich im IR-Spektrum von **1** (CH_3CN) in Gegenwart von 0, 0.25, 0.5, 0.75 und 1 Äquivalent HClO_4 .

Die Protonierung ist reversibel, wie durch die Erhaltung des ursprünglichen IR-Spektrums nach Zugabe von Pyridin gezeigt wurde. Die Zugabe von mehr als 3 Äquivalenten HClO_4 führt jedoch zu Zerfallsreaktionen, die sich durch irreversible Änderungen im IR-Spektrum äußern. Der pK_S -Wert von **2H⁺** wurde aus Titrationsexperimenten mit Trifluoressigsäure (TFA, $pK_S = 12.5$ in CH_3CN , siehe Hintergrundinformationen) auf ungefähr 11.5 bestimmt.^[18]

Die Komplexe **1** und **2** sind oktaedrische Fe^{II} -Komplexe mit einer gesättigten Koordinationssphäre. Die Bildung einer Hydridspezies durch Reaktion mit Säure, wie sie von den zweikernigen Modellkomplexen [FeFe]-H₂ase bekannt ist, würde somit den Bruch einer koordinativen Bindung erfordern (siehe unten).^[7] Es ist deshalb zunächst nicht überraschend, dass die ¹H-NMR-Spektren der Protonierungsprodukte **1H⁺** und **2H⁺** kein Signal im Hydridbereich aufweisen. Stattdessen wird die Aufspaltung des virtuellen Triplets^[19] der PMe_3 -Protonen von **1** und **2** in zwei Doublets mit verschiedenen chemischen Verschiebungen beobachtet. Die aromatischen Protonen von **1** erfahren eine Hochfeldverschiebung und zeigen eine zusätzliche Kopplung, bleiben aber die einzigen Signale im aromatischen Bereich (Abbildung 2). Die ³¹P-NMR-Spektren von **1H⁺** und **2H⁺** weisen zwei Signale bei $\delta = 0.8$, -2.4 ppm, bzw. bei $\delta = 0.0$, -3.1 ppm auf,

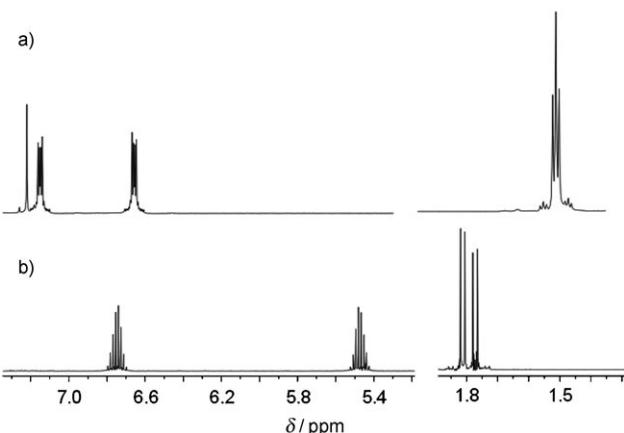


Abbildung 2. ¹H-NMR-Spektrum von **1** in CD_3CN bei 298 K, a) ohne Säure und b) mit 1 Äquivalent HClO_4 .

verglichen mit einem einzigen Signal für **1** und **2** (siehe Hintergrundinformationen). Die NMR-Daten belegen, dass die Protonierung der koordinativ gesättigten Verbindungen **1** und **2** am Schwefelatom des bdt-Liganden erfolgt und dass das am Schwefel gebundene Proton schnell auf der NMR-Zeitskala zwischen den beiden Schwefelatomen austauscht. Protonierung eines bdt-Liganden wurde schon für $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bdt})_2]^{2-}$ ^[20] und $[\text{Fe}_2(\text{bpt})(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)]$ ^[21] beschrieben. Für Komplex **1** wurde die Zuordnung der monoprotonierten Spezies zudem durch DFT-Rechnungen bestätigt. Diese lieferten zunächst strukturelle Parameter von **1**, die gut mit der Kristallstruktur übereinstimmen.^[22] Hinsichtlich der Protonierung von **1** ergaben die Rechnungen eine Protonenaffinität des bdt-Schwefelatoms von 231 kcal mol⁻¹ (B3LYP/TZVP) in der Gasphase und 265 kcal mol⁻¹ in CH_3CN . Damit ist die Protonierung des bdt-Liganden energetisch günstiger als die Bildung aller anderen berechneten monoprotonierten Spezies, z. B. günstiger als die Bildung eines Formylions (siehe Hintergrundinformationen).

Das elektrochemische Verhalten von **1** und **2** ist durch eine reversible Einelektronenoxidation bei $E_{1/2} = 0.06$ V bzw. 0.10 V gegen Fc^{+0} gekennzeichnet, die sich dem $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Redoxpaar zuordnen lässt. Der Unterschied von 40 mV in den Halbstufenpotentialen kann den Chlorsubstituenten in **2** zugeschrieben werden. Der gleiche Trend kann bei den Reduktionen beobachtet werden mit kathodischen Peakpotentialen von $E_{\text{pc}} = -2.15$ V und -2.34 V für **2**, verglichen mit -2.21 V und -2.45 V für **1**. Die Reduktionen, die vermutlich Fe^{I} - und Fe^{0} -Spezies generieren, sind irreversibel, und die Oxidation von nicht-identifizierten Produkten kann im Rücklauf der Voltammogramme detektiert werden (Abbildung 3a und Hintergrundinformationen).

Bei Zugabe von TFA zu einer Lösung von **2** in CH_3CN bilden sich zwei neue Reduktionswellen bei $E_{\text{pc}} = -1.2$ und -1.7 V aus.^[23] Erhöhte Säurekonzentrationen führen zu einem Anstieg des Stromes in beiden Wellen (Abbildung 3a). Der Hintergrundstrom durch die direkte Reduktion von Protonen an der Elektrode aus Glaskohlenstoff kann bei diesen Potentialen vernachlässigt werden (siehe Hintergrundinformationen), und der säureinduzierte Stromfluss bei -1.2 und -1.7 V kann somit katalytischer Umsetzung zuge-

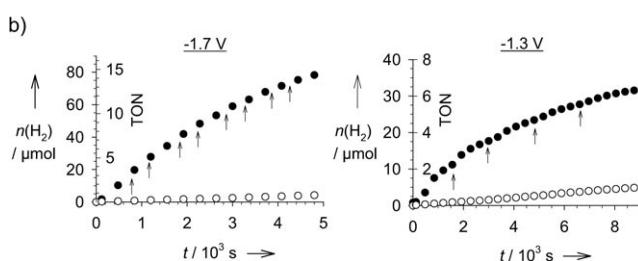
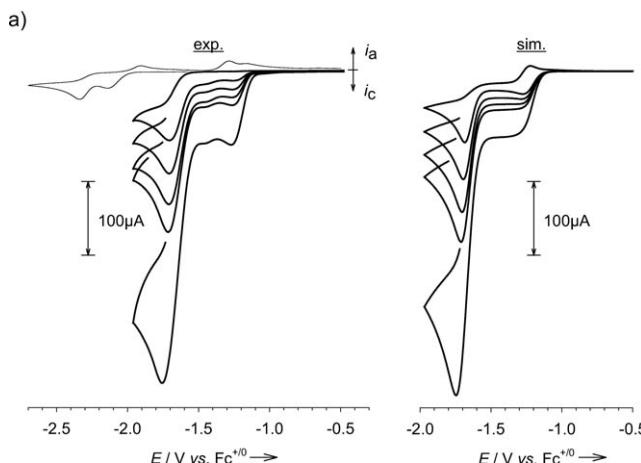
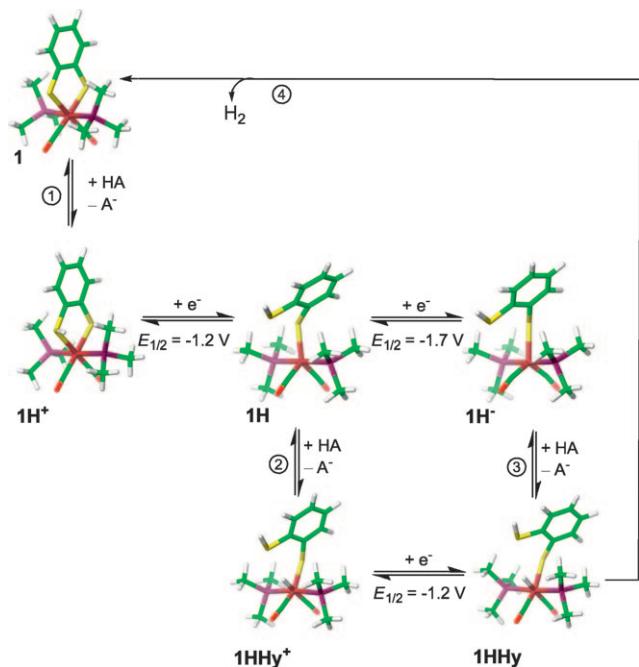


Abbildung 3. a) Cyclovoltammogramme (0.1 Vs^{-1}) von **2** (1.5 mM) in Abwesenheit (dünne Linie) und Gegenwart (dicke Linie) von TFA in zunehmender Konzentration (9, 15, 21, 27, 66 mM) in CH_3CN mit $[\text{N-(}n\text{C}_4\text{H}_9\text{)}_4]\text{PF}_6$ (0.1 M). Zur besseren Verständlichkeit wurde der Rücklauf teilweise abgeschnitten. Simulierte Cyclovoltammogramme von **2** in der Gegenwart von TFA (Konz. wie oben) und mit den Parametern wie in Schema 2 angegeben. b) Gaschromatographische Quantifizierung von H_2 und Umsatzzahlen während der potentialkontrollierten Elektrolyse von 5 mL 10 mM TFA mit **2** (1.1 mM bei -1.7 V , 1.0 mM bei -1.3 V) (●) und der als Hintergrund ablaufenden direkten Wasserstoffbildung an der Glaskohlenstoffelektrode (○). Die Pfeile zeigen die Zeitpunkte der erneuten Zugabe von TFA, um verbrauchte Säure zu ersetzen.

ordnet werden. Elektrolyse bei kontrolliertem Potential in Kombination mit GC-Detektion liefert weitere Beweise für katalytische Wasserstoffproduktion beim Potential beider Reduktionspeaks (Abbildung 3b). Die Abnahme der katalytischen Aktivität geht ungefähr mit der Zersetzung von **2** einher, die durch IR-Spektroskopie des Katholyten verfolgt wurde (ca. 25 % Abnahme der Carbonylbanden nach 10 Umsetzungen bei -1.7 V).

Das Auftreten von zwei katalytischen Peaks mit unterschiedlichen Umsatzraten deutet darauf hin, dass die Bildung von H_2 aus der gleichen Säure über zwei Reaktionswege mit unterschiedlichen Oxidationszuständen des Katalysators verläuft, die unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte aufweisen (siehe auch Schema 2). Der Mechanismus, der beim Potential des ersten katalytischen Peaks vorliegt, kann als CECEC-Abfolge von chemischen und elektrochemischen Schritten beschrieben werden. Die Protonierung des monoprotonierten und monoreduzierten **2H** gestattet eine weitere Reduktion bei ähnlichem Potential. Wenn dieser zweite Protonierungsschritt am Metallzentrum geschieht, wird die folgende Reduktion zu einer Hydridspezies **2HHy**



Schema 2. Mechanistischer Vorschlag für die katalytische Bildung von Wasserstoff aus der Säure HA mit DFT-optimierten Strukturen der vorgeschlagenen Intermediate.^[23, 24] Parameter wurden aus Cyclovoltammetriedaten von Komplex **2** in Anwesenheit von TFA bestimmt (Abbildung 3): $K_1 = 10^{-1}$, $k_1 = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $K_2 \geq 10^{-1}$, $k_2 = 5 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $K_3 \geq 3 \times 10^7$ (thermodyn. nicht notwendig), $k_3 \geq 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $K_4 \geq 10^1 \text{ M}$, $k_4 \geq 10^3 \text{ s}^{-1}$.^[23]

führen, aus der H_2 in einer Protonen-Hydrid-Reaktion freigesetzt werden kann. Der ausgeprägte katalytische Peak bei -1.7 V wird dagegen einem CEECC-Mechanismus zugeordnet, der die Bildung eines zweifach reduzierten Intermediates **2H**⁻ bei negativerem Potential beinhaltet. Da der erste und der letzte Schritt beiden Mechanismen gemein ist, lässt sich die schnellere katalytische Umsetzung bei -1.7 V auf den Hydridbildungsschritt zurückführen, der am Fe^{0+} -Zentrum des **2H**⁻-Intermediats bevorzugt ablaufen sollte.

Digitale Simulationen (Abbildung 3a), basierend auf den vorgeschlagenen Mechanismen, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Voltammogrammen und erlauben eine Abschätzung der Größenordnungen der kinetischen und thermodynamischen Parameter (Schema 2).

Wie die Simulationen zeigen, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im schnelleren operierenden Zyklus bei -1.7 V die Bildung von **2H**⁺ (1), während die Umsetzungsrate bei -1.2 V durch die noch langsamere Bildung von **2HHy**⁺ (2) limitiert ist (siehe Hintergrundinformationen). Die Katalyse bei -1.2 V kann durch den Ersatz von TFA durch eine stärkere Säure (HClO_4 , $\text{p}K_{\text{S}} = 2$) beschleunigt werden. Dieses Experiment wird jedoch durch die begrenzte Stabilität von **2** bereits bei geringem Überschuss an HClO_4 erschwert (Hintergrundinformationen). Insgesamt ist **2** ein geeigneterer Katalysator für die Wasserstoffbildung aus der schwächeren Säure TFA (bei einem Überpotential von 0.3 V; $E_{\text{TFA}}^0 = -0.87 \text{ V}$) verglichen mit HClO_4 (0.9 V; $E_{\text{HClO}_4}^0 = -0.26 \text{ V}$).^[25] Der schnellere Umsatz bei -1.7 V benötigt Raten in der Größenordnung von mindestens

$10^5 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ für die Bildung von **2HHy** über **2H**[−] (3) und in der Größenordnung von 10^3 s^{-1} für den letzten Schritt der H₂-Bildung und -Freisetzung (4).

Der vorgeschlagene Mechanismus konnte zusätzlich durch computerbasierte Ergebnisse^[26,27] für Komplex **1** und nachfolgende Intermediate gestützt werden. Diese lieferten Informationen über die geometrische und elektronische Struktur, die analog auch für Verbindung **2** gelten sollten.^[23] Die Redoxpotentiale wurden relativ zur Einelektronenreduktion von Fc^{+/0} direkt berechnet.^[28,29] Für das **1H**⁺/**1H**-Paar stimmt das berechnete Redoxpotential (BP86/TZVP) von −0.9 V gegen Fc^{+/0} gut mit dem gemessenen überein, was die Eignung des Basissatzes und Funktionalen zur Berechnung von Redoxpotentialen zeigt.^[30] Darüber hinaus zeigen die Rechnungen, dass die Reduktion von **1H**⁺ zu **1H** aus einer Kombination von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen resultiert, die zum Bruch einer Fe-S-Bindung führt (Fe-SH-Abstand in reduziertem **1H** berechnet zu 4.20 Å, verglichen mit der Länge der intakten Fe-S-Bindung von 2.31 Å). Die reduktive Spaltung einer Fe-bdt-Bindung hinterlässt das Fe¹ in einer fünffach koordinierten Umgebung. Die freie Koordinationsstelle und ausreichende Elektronendichte am Fe¹ sind notwendige Voraussetzungen für eine zweite Protonierung von **1H**, die am Fe¹-Zentrum abläuft und in der Bildung einer formalen Hydridspezies **1HHy**⁺ resultiert. Bei der Bindung des zweiten Protons und der Bildung von **1HHy**⁺ weisen die Schwefelatome die größten Änderungen der atomaren Ladungen auf, was auf eine Ladungsumverteilung im Komplex hinweist (Hintergrundinformationen). Auf die zweite, metallzentrierte Reduktion bei −1.2 V zur Bildung von **1HHy** folgt eine Reorientierung der Fe-SH⁺-Bindung zu einer Geometrie, in der sich das S gebundene Proton und das metallgebundene Hydrid annähern und H₂ daraus heterolytisch freigesetzt werden kann. Der FeH[−]...HS-Abstand verkleinert sich von 3.98 Å in **1HHy** auf 2.23 Å in der rotierten Form, aus der die H₂-Freisetzung thermodynamisch möglich ist.

Die computerbasierten Ergebnisse untermauern auch die Zuordnung des ausgeprägteren katalytischen Peaks bei −1.7 V zu einem CEECC-Mechanismus. Die DFT-Rechnungen sagen voraus, dass die Reduktion von einem formalen Fe¹ zu einem formalen Fe⁰ bei −1.6 V gegen Fc^{+/0} stattfindet, also bei 0.7 V negativerem Potential als für das Fe^{II}/Fe^I-Redoxpaar. Die zweite Elektronenaufnahme geht einher mit einer Abnahme des Fe...SH-Abstands von 4.2 Å auf 3.9 Å, der, zusätzlich zur höheren Elektronendichte, die Protonen-Hydrid-Reaktion am Metallzentrum und die Freisetzung von H₂ erleichtert. Der finale Schritt der H₂-Freisetzung ist beiden Mechanismen gemein und wurde durch DFT-Rechnungen als exothermisch mit $\Delta G < -23 \text{ kcal mol}^{-1}$ vorhergesagt.

Zusammenfassend haben wir zum ersten Mal gezeigt, dass ein einkerniger Fe^{II}-Komplex, der das Fe_d aus dem aktiven Zentrum der [FeFe]-H₂ase nachbildet, in der Lage ist, die elektrochemische Reduktion von Protonen zu katalysieren. Unter den zwei mechanistischen Pfaden, die der Fe^{II}-Komplex aufweist, durchläuft der bei geringerem Überpotential kein Fe⁰-Intermediat, das oft in zweikernigen Modellsystemen angetroffen wird. Als Konsequenz ist das gefundene Überpotential von 300 mV geringer als bei der überwiegen-

den Mehrzahl der bisher untersuchten zweikernigen Modellkomplexe für das aktive Zentrum der [FeFe]-H₂ase.^[4] Die oxidative Addition eines Protons zur Bildung der Hydridintermediate (**1HHy**⁺, **2HHy**⁺) schon auf dem Fe^I-Oxidationszustand wird durch die strukturellen Änderungen ermöglicht, die bei der ersten Reduktion von **1H**⁺ oder **2H**⁺ auftreten, d.h. die Schaffung einer offenen Bindungsstelle am fünffach koordinierten Intermediat **1H** oder **2H**. Unter den hier beschriebenen Bedingungen (Säure HA = TFA, [HA] < 100 mM) bleibt die bimolekulare Hydridbildung immer noch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und die katalytische Umsetzung wird nicht durch die Reaktivität der Hydride limitiert. Diese sollten reaktiver sein als typische verbrückende Hydride, wie sie in zweikernigen Komplexen üblicherweise gebildet werden. Weitere detaillierte mechanistische Studien, die Synthese verwandter Komplexe mit verbesselter Stabilität und die Untersuchung des Einflusses von Änderungen in der zweiten Koordinationssphäre der Komplexe sind das Ziel weitergehender Arbeiten.

Eingegangen am 5. Mai 2010,
veränderte Fassung am 6. Juli 2010
Online veröffentlicht am 15. September 2010

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · Eisen-Komplexe · Hydrogenasen · Enzymkatalyse · Wasserstoffproduktion

- [1] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, 282, 1853.
- [2] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, 7, 13.
- [3] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245.
- [4] G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vannucci, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2681.
- [5] P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4414.
- [6] M. H. Cheah, C. Tard, S. J. Borg, X. Liu, S. K. Ibrahim, C. J. Pickett, S. P. Best, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11085.
- [7] F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 100.
- [8] B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2261.
- [9] F. A. Armstrong, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, 8, 133.
- [10] L. Schwartz, J. Ekström, R. Lomoth, S. Ott, *Chem. Commun.* **2006**, 4206.
- [11] A. D. Wilson, R. K. Shoemaker, A. Miedaner, J. T. Muckerman, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 6951.
- [12] M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 62.
- [13] C. Mealli, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8942.
- [14] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, 11, 875.
- [15] T. Hiromoto, K. Ataka, O. Pilak, S. Vogt, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, S. Shima, U. Ermler, *FEBS Lett.* **2009**, 583, 585.
- [16] Die breite Absorption bei 1925 cm^{-1} wird einem Isomer zugeordnet.
- [17] E. J. Lyon, S. Shima, R. Boecker, R. K. Thauer, F.-W. Grevels, E. Bill, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14239.
- [18] Wegen des milderen Reduktionspotentials von **2** verglichen mit **1**, wird nur ersteres an einigen Stellen diskutiert, obwohl alle Aussagen qualitativ auch für **1** gelten.

- [19] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275.
- [20] D. Sellmann, M. Geck, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5259.
- [21] S. Ezzaher, A. Gogoll, C. Bruhn, S. Ott, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5775.
- [22] Unsere DFT-Ergebnisse (BP86/TZVP) beschreiben die strukturellen Parameter von **1** bis auf 0.04 Å Abweichung von der Kristallstruktur (siehe Lit. [10]). Dies ist typisch für den verwendeten Basissatz und das Austausch-Korrelationsfunktional.^[30]
- [23] Alle elektrochemischen Experimente wurden für Komplex **2** durchgeführt. Um Komplikationen mit den Chlorsubstituenten zu vermeiden, wurden die DFT-Rechnungen für Verbindungen des Typs **1** gemacht. Die mechanistischen Details sollten für beide Komplexe identisch sein.
- [24] Die Intermediate **1H** und **1HHy⁺** sind paramagnetische S = 1/2-Spezies. Die vorhergesagten EPR-Parameter wie g-Tensorhauptwerte und Hyperfeinkopplungskonstanten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.
- [25] G. A. N. Felton, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, D. H. Evans, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9181.
- [26] G. A. N. Felton, A. K. Vannucci, J. Chen, L. T. Lockett, N. Okumura, B. J. Petro, U. I. Zakai, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12521.
- [27] S. Canaguier, L. Vaccaro, V. Artero, R. Ostermann, J. Pécaut, M. J. Field, M. Fontecave, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9350.
- [28] P. Surawatanawong, J. W. Tye, M. Y. Daresbourg, M. B. Hall, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3093.
- [29] P. Surawatanawong, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5737.
- [30] C. Greco, G. Zampella, L. Bertini, M. Bruschi, P. Fantucci, L. de Gioia, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 108.