

Orthometallierung in Eisen(0)-Tribenzylphosphan-Komplexen: aktivere Homogenkatalysatoren für die Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure**

Albert Boddien, Felix Gärtner, Ralf Jackstell, Henrik Junge, Anke Spannenberg, Wolfgang Baumann, Ralf Ludwig* und Matthias Beller*

Im Zuge des steigenden Energiebedarfs ist die Entwicklung von alternativen, nachhaltigen Energietechnologien eine wesentliche Aufgabe für die Naturwissenschaften in den nächsten Jahrzehnten. Angesichts begrenzter natürlicher Ressourcen sind wir auf einen Wechsel der Energieversorgung hin zu erneuerbaren Energien wie Biomasse, Wind, Wasserkraft oder Geothermie angewiesen. Insbesondere die Sonnenenergie wird in diesem Zusammenhang als nahezu unerschöpfliche Energiequelle diskutiert.

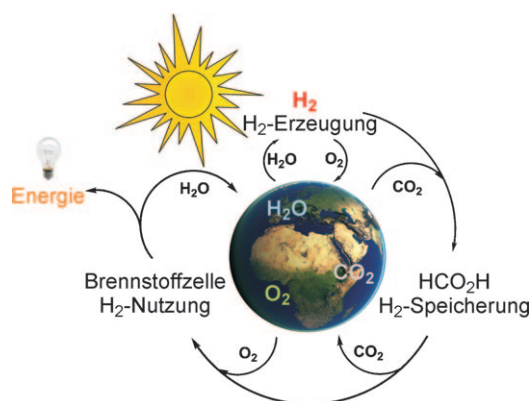
Neben nachhaltiger Energieerzeugung stellt auch die Energiespeicherung ein bis dato unzureichend gelöstes Problem dar. Die Speicherung in chemischen Energieträgern ist eine attraktive Option und vor allem Wasserstoff wird als vielversprechender sekundärer Energieträger der Zukunft angesehen. Bei der Verwertung von Wasserstoff in Brennstoffzellen entsteht lediglich Wasserdampf als einziges Abfallprodukt, was zu enormen Forschungsbestrebungen auf dem Gebiet der Wasserstofftechnologie geführt hat.^[1]

Obwohl seit Jahren an der Speicherung von Wasserstoff geforscht wurde, gibt es noch keinen allgemeinen Prozess, der sämtlichen industriellen Anforderungen entspricht. Die Speicherung bei Raumtemperatur und Normaldruck in Systemen mit geringem Gewicht und hoher Leistungsdichte müssen weiter verbessert werden.^[2]

Ameisensäure wird neben Methanol als potenzielles flüssiges Wasserstoffspeichermedium angesehen, und mehrere Forschergruppen haben in den letzten Jahren immer

bessere Katalysatoren für die Wasserstoff-Freisetzung aus Ameisensäure entwickelt. Der Wasserstoffgehalt von Ameisensäure beträgt 4.4 Gew-% (5.22 MJ kg^{-1}) und ist somit geringer als in Methanol. Gemessen am Energiegehalt von typischen kommerziellen Lithiumionenakkus ist die in Ameisensäure gespeicherte Energie jedoch mindestens fünfmal größer. Des Weiteren ist Ameisensäure flüssig und nicht toxisch. Ein wichtiger Faktor ist, dass auf Basis von Ameisensäure und CO_2 eine reversible Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff realisiert werden kann, wenn geeignete Katalysatoren zum Einsatz kommen.^[3]

Unter der Annahme nachhaltiger Wasserstoffherzeugung durch z.B. photokatalytische Wasserspaltung und CO_2 als Rohmaterial stellt Ameisensäure somit ein umweltverträgliches flüssiges Medium für die Wasserstoffspeicherung dar. In Schema 1 ist dieser Zyklus aus nachhaltiger Wasserstoffherzeugung, Wasserstoffspeicherung und Wasserstoffnutzung gezeigt.



Schema 1. Nachhaltiger Energiezyklus aus Wasserstoffherzeugung, -speicherung und -nutzung.

Zur Zeit sind sowohl homogene^[4,5] als auch heterogene^[4a,6] Katalysatorsysteme für die selektive Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure oder Formiaten bekannt. Dabei kommen bis dato nur sehr wenige Nicht-Edelmetall-Katalysatoren zum Einsatz, was mit dem steigenden Interesse an biomimetischer Katalyse (z.B. mit Eisenkatalysatoren^[7]) nicht vereinbar ist. Das erste System zur selektiven Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure bei Raumtemperatur mit Eisenkatalysatoren wurde von uns kürzlich beschrieben.^[8] Mit einem in situ aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, 2,2':6'2''-Terpyridin (Tpy)

[*] A. Boddien,^[+] F. Gärtner,^[+] Dr. R. Jackstell, Dr. H. Junge, Dr. A. Spannenberg, Dr. W. Baumann, 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
Homepage: <http://www.catalysis.de>

Prof. Dr. R. Ludwig
Abteilung für Physikalische Chemie
Institut für Chemie, Universität Rostock
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059, Rostock (Deutschland)
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

[+] Beide Autoren trugen zu gleichen Anteilen zu dieser Arbeit bei.

[**] Wir danken dem Bundesland Mecklenburg-Vorpommern, dem BMBF und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Leibniz-Preis) für die finanzielle Unterstützung. 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.201004621> zu finden.

und Triphenylphosphan (PPh_3) erzeugten Katalysator kann unter Lichteinstrahlung bei Raumtemperatur Wasserstoff aus Ameisensäure erzeugt werden. Hierbei wurden monomere Eisen(0)-Phosphan-Komplexe als Schlüsselintermediate identifiziert. Die höchste bisher erreichte Umsatzzahl (turn-over number, TON) ist 126 für den Eisenkatalysator unter optimierten Bedingungen, was auch die höchste Aktivität für Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für diese Reaktion darstellt.

Hier berichten wir über ein neues Katalysatorsystem mit einer um eine Größenordnung gesteigerten Aktivität gegenüber dem Eisen-Triphenylphosphan-System. Der Schlüssel zum Erfolg ist der Einsatz von Benzylphosphanen als Liganden, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine Orthometallierungsreaktion eingehen. Licht hat einen Einfluss sowohl auf die Erzeugung des aktiven Katalysators als auch des Wasserstoffs während der Katalyse. Der überraschende Prozess der Aktivierung durch Orthometallierung wurde mithilfe von detaillierten NMR-spektroskopischen Messungen und DFT-Rechnungen untersucht.

Im Verlauf unserer Suche nach aktiveren Eisenkatalysatoren für die Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und CO_2 untersuchten wir eine Vielzahl verschiedener Phosphanliganden in Gegenwart von Eisencarbonylkomplexen. Nur Phosphane mit Benzylgruppen zeigten dabei eine gegenüber Triphenylphosphan gesteigerte Aktivität.

Eine Auswahl an untersuchten Phosphanliganden und deren Aktivitäten in der Wasserstofferzeugung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In Standardexperimenten wurde

Tabelle 1: Untersuchung verschiedener Phosphanliganden für die eisenkatalysierte Ameisensäurezerersetzung zu Wasserstoff und CO_2 .^[a]

Nr.	Eisenvorstufe	Ligand	V [ml] nach 3 h (15 h)	TON nach 3 h (15 h)
1	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	PBN_3	203 (1033)	138 (702)
2	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	PPh_2Bn	132 (344)	90 (234)
3	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	PPh_3	96 (153)	65 (104)
4	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_3$	31 (272)	21 (185)
5 ^[b,c]	1a	–	57	77
6 ^[b,c]	1	–	125	170
7 ^[b]	1	–	182 (573)	247 (778)
8 ^[b]	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	PBN_3 ^[d]	162 (486)	220 (660)

[a] Reaktionsbedingungen: 10 μmol $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (30 μmol Fe), 1.0 Äquiv. Phosphan, 1.0 Äquiv. Tpy, 5 mL $\text{NEt}_3/\text{HCO}_2\text{H}$ (2:5) Mischung, 1.0 mL DMF, 60°C, 3 oder 15 h Reaktionszeit, Xenon-Licht (300 W), kein Filter; gefundenes Verhältnis: H_2/CO_2 1:1; Gasvolumina bestimmt mithilfe automatischer Gasbüretten, qualitative Gasanalyse per GC. [b] 15.0 μmol [Fe]. [c] Ohne Tpy. [d] 2.0 Äquiv. Phosphan.

jeweils ein Katalysatorsystem aus 10 μmol $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, 1.0 Äquiv. Tpy und 1.0 Äquiv. Phosphan in DMF und Xenon-Licht bei 60°C getestet. Sowohl Licht als auch eine Base sind für die Reaktion notwendig. Die entstandenen Gase wurden mithilfe automatischer Gasbüretten gesammelt und gaschromatographisch analysiert. Neben Spuren von Lösungsmitteln und einer 1:1-Mischung aus H_2 und CO_2 wurde CO im Gasgemisch detektiert (0.2–2 Vol.-%). Für die Berechnung von Katalysatorproduktivitäten (TONs) wurde das Gesamtvolumen

um den CO-Anteil korrigiert; die TON gibt also das Verhältnis von erzeugtem H_2 oder CO_2 zu Fe wieder.

Im Vergleich mit Triphenylphosphan zeigen Tribenzylphosphan und Benzylidiphenylphosphan signifikant höhere Aktivität und Stabilität (Tabelle 1, Nr. 1–3). Nach 3 h ist das PPh_3 -System vollständig deaktiviert (TON: 65). Dagegen ist mit Tribenzylphosphan nach 3 h bereits eine Umsatzzahl von 138 erreicht, und das System ist weiterhin stabil (TON: 702 nach 15 h Reaktionszeit; Tabelle 1, Nr. 1). Der Effekt beschränkt sich auf benzylsubstituierte Phosphane. Je mehr Benzylgruppen der Ligand aufweist, desto höher sind die resultierende Aktivität und Stabilität (Tabelle 1, Nr. 1 und 2).

Die Einführung einer Ethylenbrücke anstelle einer Methylenbrücke im Liganden ergab weder ein stabiles System noch eine Aktivitätssteigerung gegenüber PPh_3 (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Davon ausgehend erscheint es unwahrscheinlich, dass die Aktivitätssteigerung auf sterische Effekte im Liganden zurückzuführen ist. Als Modellverbindungen wurden $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PBN}_3)_2]$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Bn})_2]$ (**1a**) synthetisiert und vollständig charakterisiert (siehe Abbildung 1 und die Hintergrundinformationen). Die Molekül-

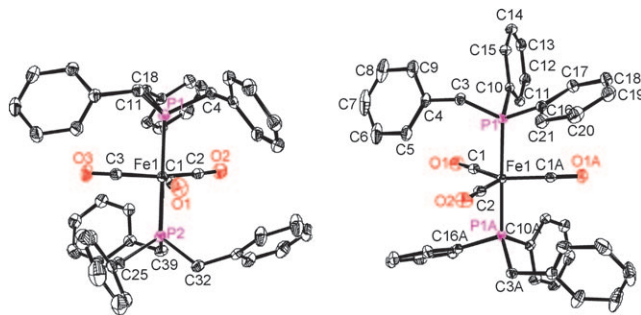


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **1** (links) und **1a** (rechts) im Kristall (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide dargestellt mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[15]

strukturen der beiden Komplexe weisen ein fünffach koordiniertes, trigonal-bipyramidal umgebenes Eisen(0)-Zentrum auf, an dessen axialen Positionen zwei Phosphanliganden gebunden sind. Äquatorial wird die Koordinationssphäre von drei CO-Molekülen ergänzt. Die P-Fe-P-Winkel betragen 178.56(2)° (**1a**) und 178.88(2)° (**1**), und der mittlere P-Fe-CO-Winkel liegt bei nahezu 90° (90.02° für **1a** und 89.98° für **1**). Verglichen mit ähnlichen Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ befinden sich alle Bindungslängen in derselben Größenordnung.^[9]

Mit beiden Komplexen wurde Aktivität auch in Abwesenheit von Tpy beobachtet, aber die Systeme sind nicht über längere Zeit stabil (Tabelle 1, Nr. 5 und 6). Mithilfe von Tpy gelingt es, das System zu stabilisieren. Die Gasentwicklung in der Reaktion von **1** und 1 Äquiv. Tpy zeigt dabei die gleiche Aktivität wie für das entsprechende In-situ-System aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, 2.0 Äquiv. PBN_3 und 1.0 Äquiv. Tpy an (Tabelle 1, Nr. 7 und 8; Abbildung 2).

Durch Erhöhung der Aminkonzentration kann die Katalysatoraktivität weiter gesteigert werden (Tabelle 2, Nr. 1 und 2). In Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Arbeiten

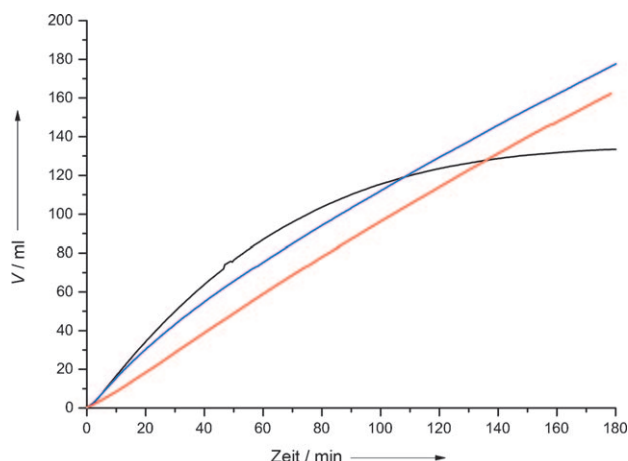


Abbildung 2. Vergleich der Gasentwicklungskurven des definierten molekularen Katalysators **1** (schwarze Kurve) mit den entsprechenden In-situ-Systemen (blaue Kurve, **1** mit zusätzlich 1.0 Äquiv. Tpy; rote Kurve: $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, 2.0 Äquiv. PBn_3 , 1.0 Äquiv. Tpy. Reaktionsbedingungen: 5.0 μmol $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (15.0 μmol Fe), 5 mL $\text{NEt}_3/\text{HCOOH}$ (2:5), 1.0 mL DMF, 60°C, 3 h, Xenon-Licht (300 W), kein Filter. Mit GC detektiertes Verhältnis: H_2/CO_2 1:1.

Tabelle 2: Einfluss der Base auf die Aktivität der Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure.^[a]

Nr.	Base	V [ml] nach 3 h (15 h)	TON nach 3 h (15 h)
1	NEt_3	203 (1033)	138 (702)
2 ^[b]	NEt_3	430 (872)	292 (592)
3	DBU	390 (954)	265 (648)
4	HexNMe_2	58	39

[a] Reaktionsbedingungen: 10 μmol $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (30 μmol Fe), 1.0 Äquiv. PBn_3 , 1.0 Äquiv. Tpy, 5 mL Base/ HCO_2H (2:5), 1.0 mL DMF, 60°C, 3 h oder 15 h, Xe-Licht (300 W), kein Filter; Gasgemisch per GC: H_2/CO_2 1:1; Gasvolumina detektiert mithilfe automatischer Gasbüretten, qualitative Gasanalyse durch GC. [b] $\text{NEt}_3/\text{HCO}_2\text{H}$ (3:4).

mit Rutheniumkatalysatoren^[4c] spielt auch die Natur der Aminbase eine Rolle. Mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ergibt sich während der ersten 6 h eine erhöhte Aktivität (Tabelle 2, Nr. 1 und 3); allerdings ist das DBU-System nach 15 h vollständig deaktiviert. *N,N*-Dimethyl-*n*-hexylamin (HexNMe_2) ergab nur eine langsame Gasentwicklung (Tabelle 2, Nr. 4).

In einem Langzeitversuch über 51 h wurde in einer Reaktion mit 10 mL $5\text{HCO}_2\text{H}/2\text{NEt}_3$ und 20 μmol $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]/1.0$ Äquiv. $\text{PBn}_3/1.0$ Äquiv. Tpy als Katalysatorsystem eine TON von 1266 erreicht (3728 mL Gas)! Dies ist die höchste Aktivität, die je mit einem Nicht-Edelmetall-Katalysator in der Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure erzielt wurde. Die besten bekannten Systeme werden um eine Größenordnung übertroffen.

Unter den getesteten Liganden wurde keine Tendenz bezüglich elektronischer oder sterischer Einflüsse gefunden. Die gesteigerte Aktivität und Stabilität können somit nicht durch diese Faktoren erklärt werden. Anders als PPh_3 eröffnet Tribenzylphosphan hingegen die Möglichkeit zu einer Orthometallierung des Liganden. Dies führt im Fall von

Benzylphosphanen zu stabilen fünfgliedrigen Metallacyklen, welche die Ursache für die Stabilitäts- und Aktivitätssteigerungen sein könnten.

Unseres Wissens ist eine derartige Orthometallierung bisher nur von Eisen(0)-Komplexen mit 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan-Liganden (dppe) bekannt.^[10] Sowohl thermisch als auch photochemisch kann ausgehend von $[\text{Fe}(\text{dppe})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ oder $[\text{Fe}(\text{dppe})_2\text{H}_2]$ ein viergliedriger Metallacyclus gebildet werden.^[11] Diese Strukturen wurden erfolgreich für die oxidative Aktivierung von C(sp)-H-Bindungen verwendet.^[11a] Eine mögliche Orthometallierung wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen (Abbildung 3) untersucht.^[12]

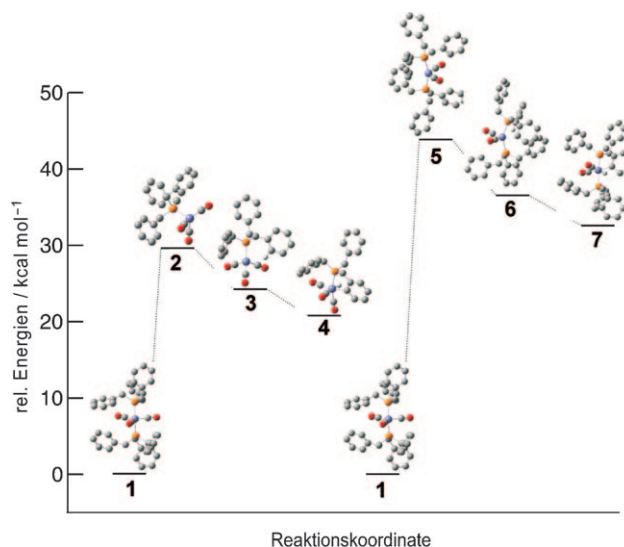


Abbildung 3. Relative Energien für die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PBn}_3)_2]$ (**1**) zu den o-metallierten Spezies $[\text{HFe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PBn}_2)(\text{CO})_3]$ (**4**) und $[\text{HFe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PBn}_2)(\text{PBn}_3)(\text{CO})_2]$ (**7**) über die koordinativ ungesättigten Intermediate $[\text{Fe}(\text{PBn}_3)_2(\text{CO})_2]$ (**5**) bzw. $[\text{Fe}(\text{PBn}_3)(\text{CO})_3]$ (**2**).^[13,14]

Für eine Orthometallierung ist eine freie Koordinationsstelle am Eisen(0)-Zentrum notwendig. Die Dissoziation von CO oder PBn_3 vom Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PBn}_3)_2]$ (**1**) unter Bestrahlung führt zu den koordinativ ungesättigten Spezies **5** oder **2**. Die Dissoziation von CO benötigt etwa 10 kcal mol⁻¹ mehr Energie als die Dissoziation eines PBn_3 -Liganden (Abbildung 3). In beiden Fällen ist die darauffolgende Metallierung des Liganden zu den Spezies **4** und **7** um ca. 10 kcal mol⁻¹ energetisch begünstigt.

Zusätzlich existieren die Zustände **3** und **6**, in denen ein Wasserstoffatom zwischen Eisen und Ligand lokalisiert ist. Für die Kopplung des Eisen-Hydrids mit beiden Phosphorkernen in **7** können NMR-Kopplungskonstanten um 45.9 Hz berechnet werden. Des weiteren wird für das C-Atom neben der Carbometallierungsstelle in **4** und **7** für das ¹³C-NMR-Spektrum eine Verschiebung zu tieferem Feld erwartet (ca. 8 ppm). NMR-spektroskopische Messungen stützen die Annahme der Orthometallierung während der Bestrahlung von **1** in $[\text{D}_7]\text{DMF}$. Während das Erhitzen von **1** auf 100°C keine Änderungen im ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektrum induzierte,

ergaben sich signifikante Veränderungen während der Bestrahlung mit Xenon-Licht. Die folgenden Befunde stützen die Hypothese einer Metallierung: a) Während der Bestrahlung treten freier Ligand ($\delta(^{31}\text{P}) = -9.3$ ppm in $[\text{D}_7]\text{DMF}$) und CO auf, was auf die formale Bildung der Fragmente $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PBn}_3)]$ (**2**) und $[(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{PBn}_3)_2]$ (**5**) hindeutet. In beiden Spezies ist die Metallierung des Liganden energetisch begünstigt (Abbildung 3). b) Ausschließlich durch Bestrahlung ist eine Hydridbildung von **1** in $[\text{D}_7]\text{DMF}$ zu beobachten, was zeigt, dass der H-Transfer vom Liganden auf das Eisenzentrum lichtinduziert stattfindet. c) Mithilfe von ^1H - ^{31}P -HMQC-Spektroskopie kann dieses Hydrid eindeutig einer Spezies mit koordiniertem Phosphan zugeordnet werden.^[12] d) Die beobachtete Kopplungskonstante des Hydrids, $J_{\text{H,P}} = 58$ Hz, liegt in derselben Größenordnung wie die für **7** berechnete ($J_{\text{H,P}} = 45.9$ Hz). e) Das gleiche Hydridsignal wird auch während der Katalyse beobachtet, sodass dieselbe Spezies wahrscheinlich auch in der Katalyse eine entscheidende Rolle spielt. f) Im ^{13}C -NMR-Spektrum entstehen neue Signale bei 138 ppm bei um ca. 8 ppm tieferem Feld, was sich mit den theoretischen Vorhersagen deckt.^[12]

Zusammengefasst wurde die Entwicklung eines neuen „State-of-the-art“-Katalysators für die Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und CO_2 mit Nicht-Edelmetall-Katalysatoren beschrieben. Die definierten molekularen Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PBn}_3)_2]$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Bn})_2]$ (**1a**) wurden synthetisiert und vollständig durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Mechanistische Untersuchungen der Ameisensäurezersetzung mithilfe von DFT-Rechnungen und NMR-Spektroskopie weisen auf die Beteiligung von orthometallierten Eisenspezies hin, die photochemisch aus Eisen-Benzylphosphan-Fragmenten entstehen. Dieser Effekt kann die erhöhte Stabilität und Aktivität von Eisen-Benzylphosphan-Komplexen gegenüber den Triphenylphosphan-Analoga erklären.

Experimentelles

Alle katalytischen Reaktionen wurden in doppelwandigen, thermostatisierbaren Hydriergefäßen durchgeführt. Die Gefäße wurden vor der Reaktion sechsmal evakuiert und mit Argon befüllt. Das Gefäß wurde mit dem Liganden (1.0 Äquiv.) beladen (als Feststoff oder DMF-Stammlösung). Anschließend wurden DMF (1 mL) und das 5 $\text{HCO}_2\text{H}/2\text{NEt}_3$ -Gemisch (5 mL) hinzugegeben. Nach Einschalten der Lichtquelle (Xenon-Licht, 300 W) wurde mindestens 20 min gewartet, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Die Reaktion wurde durch Zugabe der Eisenquelle gestartet (in der Regel 10.0 μmol $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}]$). Das entstehende Gasvolumen wurde mithilfe automatischer Büretten quantitativ bestimmt und zusätzlich per GC qualitativ analysiert (Gas Chromatograph HP6890N, Carboxen 1000, TCD, externe Kalibrierung, Helium als Trägergas). Die Gasentwicklungen sind mit typischerweise 1–10% Abweichung reproduzierbar.

Eingegangen am 27. Juli 2010

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2010

Stichwörter: Ameisensäure · Eisen · Homogene Katalyse · Orthometallierung · Wasserstoffspeicher

- [1] a) J. O. M. Bockris, *Science* **1972**, *176*, 1323; b) J. A. Turner, *Science* **2004**, *305*, 972–974; c) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66; d) *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; e) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [2] a) S. Z. Baykara, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 545–553; b) US DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage>; c) H.-L. Jiang, S. K. Singh, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, Q. Xu, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 541–549; d) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6732–6757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608–6630; e) P. Makowski, A. Thomas, P. Kuhn, F. Goettman, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 480–490.
- [3] a) S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 801–804; b) F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805–808; c) T. C. Johnson, D. J. Morris, W. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81–88; d) B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 902–914; e) P. G. Jessop in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier); Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 489–511; f) D. Preti, S. Squarcialupi, G. Facinetti, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2635–2638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2581–2584.
- [4] a) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4026–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965; b) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758; c) H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1603–1606; d) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4185–4187; e) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gärtner, J. R. Noyes, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2517–2520.
- [5] a) C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4030–4032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968; b) C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3752–3760; c) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827–834; d) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1496–1497; e) Y. Himeda, *Green Chem.* **2009**, *11*, 2018–2022; f) D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2009**, *28*, 4133–4140; g) A. Majewski, D. J. Morris, K. Kendall, M. Wills, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 431–434.
- [6] a) M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4894–4897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4800–4803; b) X. Zhou, Y. Huang, W. Xing, C. Liu, J. Liao, T. Lu, *Chem. Commun.* **2008**, 3540–3542.
- [7] Übersichten zu Eisenkatalyse: a) *Iron Catalysis in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) E. B. Bauer, *Current Org. Chem.* **2008**, *12*, 1341–1369; c) C. Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217–6254; d) B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2473; e) W. M. Czaplik, M. Mayer, A. J. von Wangelin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 616–620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 607–610; f) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363–3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317–3321; g) G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4442–4444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364–4366.
- [8] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934.
- [9] Basierend auf einer CSD-Suche von „ $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^+ + \text{„unbridged phosphine“} + \text{„R: alkyl or aryl“}$ “. Für $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ siehe: a) R. Glaser, Y.-H. Yoo, G. S. Chen, C. L. Barnes, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2578–2586; b) H. P. Lane, S. M. Go-

- dfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3249.
- [10] F. Mohr, S. H. Privér, S. K. Bhargava, M. A. Bennett, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1851–1888.
- [11] a) S. D. Ittel, C. A. Tolman, P. J. Krusic, A. D. English, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3432–3438; b) H. Azizian, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 6–9; c) G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2278–2281.
- [12] Für Details über theoretische Methoden und NMR-Spektren siehe die Hintergrundinformationen.
- [13] Ähnliche DFT-Rechnungen für Eisencarbonylkomplexe: A. Krapp, K. K. Pandey, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7596–7610.
- [14] Details zu den berechneten Strukturen von **1** bis **7** enthalten die Hintergrundinformationen.
- [15] CCDC 784439 (**1**) und 784440 (**1a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
-