

H₂O-Aktivierung für den Wasserstoffatom-Transfer: korrekte Strukturen, revidierte Mechanismen**

Andreas Gansäuer,* Maike Behlendorf, Asli Cangönül, Christian Kube, Juan M. Cuerva, Joachim Friedrich* und Maurice van Gastel*

Die Reduktion von Radikalen zu Kohlenwasserstoffen durch Wasserstoffatom-Transfer (HAT) stellt eine fundamentale Radikalreaktion dar.^[1] Aktuelle Fortschritte auf diesem Gebiet beinhalten entweder die Verwendung von Alkoholen oder Wasser als HAT-Reagenzien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Boranen^[2] oder [Cp₂TiCl]^[3] den Einsatz von H₂ als terminales Reduktionsmittel^[4] oder den Einsatz von BH₃-NHC-Komplexen.^[5] All diese Systeme wirken durch eine Schwächung der ansonsten starken H-X-Bindungen.

Das Vermögen von Wasser, in Gegenwart von [Cp₂TiCl] als HAT-Reagens zu agieren, wird durch ein Absenken der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der O-H-Bindung um etwa 60 kcal mol⁻¹ erklärt.^[3] Hier wird mithilfe von EPR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie (CV) gezeigt, dass die bisher angenommene HAT-aktive Spezies **1**^[3c] in Zn-reduzierten Lösungen von [Cp₂TiCl₂] und H₂O nicht vorliegt. Komplexe der Struktur **2**, **3a** und **3b** müssen als die aktive Spezies angenommen werden (Abbildung 1). Des Weiteren zeigen wir, dass vorherige Belege, die für **1** sprechen, ebenfalls für **2**, **3a** und **3b** sprechen. Eine frühere theoretische Untersuchung^[3c] bedarf der Erweiterung und Verfeinerung.

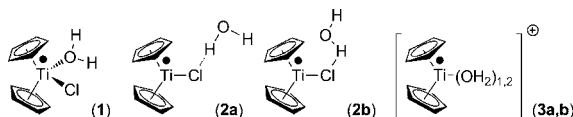


Abbildung 1. Mögliche Komplexierungen von [Cp₂TiCl] durch H₂O.

Elektronenspinresonanz(EPR)-Spektroskopie, die hoch auflösende ESEEM-Technik („electron spin echo envelope modulation“)^[6] und die HYSCORE-Spektroskopie („hyperfine sublevel correlation“)^[6d,7] sind exzellente Methoden, um Wechselwirkungen des Titans in [Cp₂TiCl] mit Wasser zu untersuchen. Der *g*-Wert liefert Auskunft darüber, in welchem Orbital das ungepaarte Elektron vorliegt. ESEEM und HYSCORE wiederum sind geeignete Methoden, um über die Koordinationssphäre des [Cp₂TiCl]-H₂O-Systems Auskunft zu geben, da sie magnetische Hyperfeinkopplungen der Kerne wiedergeben, die sich in der Umgebung des Titans befinden. Es wird dadurch möglich, die Bindung des Chlorids (*I*=3/2) und die Koordination von H₂O (*I*=1/2) oder D₂O (*I*=1) zu analysieren.

Zunächst wurden Puls-EPR-Spektren von Zn-reduziertem [Cp₂TiCl₂] in THF aufgenommen. Ohne Zugabe von H₂O werden zuvor veröffentlichte Ergebnisse bestätigt. Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem 3d_{z²}-Orbital von [Cp₂TiCl].^[8] Dies trifft zwar auch bei Zugabe von Wasser zu, allerdings verändert sich die Form der Spektren zusehends. Vor allem der *g_x*-Wert variiert nach Zusatz von mehreren Äquivalenten H₂O (siehe die Hintergrundinformationen).

Um diese Effekte verstehen zu können, wurden ESEEM-Spektren Zn-reduzierter [Cp₂TiCl₂]-Lösungen in THF unter Zugabe unterschiedlicher Mengen an H₂O (Abbildung 2, linke Spalte) oder D₂O (Abbildung 2, rechte Spalte) aufgenommen. Unter den experimentellen Bedingungen (34 GHz) können Modulationen von Chlorid (*I*=3/2) und von Deuterium (*I*=1) beobachtet werden. Modulationen von Protonen (*I*=1/2) werden nicht beobachtet, da deren Zeeman-Fre-

[*] A. Cangönül, Dr. M. van Gastel
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Bonn
Wegeler Straße 12, 53115 Bonn (Deutschland)
E-Mail: vgastel@pc.uni-bonn.de

Dr. J. M. Cuerva
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias
Universidad de Granada, 18071 Granada (Spanien)

Prof. Dr. J. Friedrich
Institut für Chemie, Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
E-Mail: joachim.friedrich@chemie.tu-chemnitz.de

Prof. Dr. A. Gansäuer, M. Behlendorf, C. Kube
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn

Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: andreas.gansaeuer@uni-bonn.de

[**] Wir danken dem SFB 813 („Chemie an Spinzentren“) für großzügige Unterstützung.

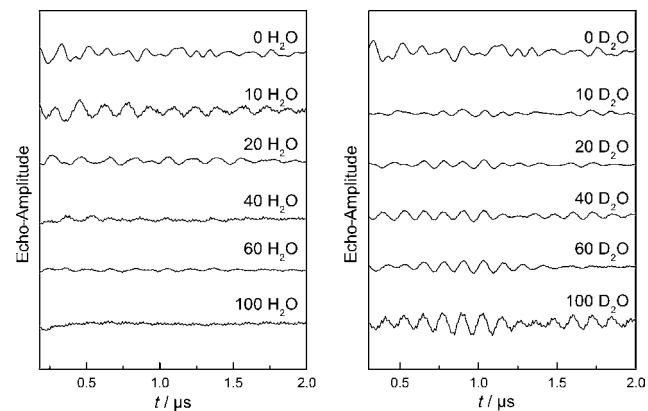


Abbildung 2. Normierte Q-Band-Dreipuls-Modulationsmuster (*T*=30 K) von Zn-reduzierten [Cp₂TiCl₂]-Lösungen in THF mit verschiedenen Mol-Äquivalenten H₂O und D₂O. (Spektren in der Frequenz-Domäne: siehe die Hintergrundinformationen).

quenz von etwa 50 MHz zu einer Modulation mit einer Amplitude von Null führt.^[9]

Die Frequenz der Modulation verändert sich bei Zugabe von 10 oder 20 Äquiv. Wasser signifikant (Abbildung 2, linke Spalte), was auf eine Wechselwirkung von H₂O mit dem Chlorid-Liganden hindeutet. Bei 40 und mehr Äquiv. H₂O werden die Modulationen schwächer. Dies legt nahe, dass die Ti-Cl-Bindung gespalten wird und ein Titanocen-Kation neben einem hydratisierten Chlorid-Ion vorliegt. Allerdings kann mit diesem Experiment nicht ermittelt werden, ob das Titanocen-Kation hydratisiert vorliegt.

Hingegen kann durch die ESEEM-Spektren des Zn-reduzierten [Cp₂TiCl₂] in THF in Anwesenheit von verschiedenen Mengen D₂O direkt auf die Titan-Wasser-Wechselwirkung geschlossen werden (Abbildung 2, rechte Spalte). Die Zugabe von 10 Äquiv. D₂O führt zu ähnlichen, allerdings nicht identischen Veränderungen der Chlor-Modulationen. Dies kann auf unterschiedliche H-Brücken-Bindungseigenschaften von H und D oder eine Überlagerung der D- und Cl-Modulationen zurückgeführt werden. Ab einer Menge von 20 Äquiv. H₂O werden die Modulationen mit der Frequenz von 8 MHz deutlich, was der Kopplung zwischen Ti und D entspricht und die Koordination von Wasser an Titan über O beweist. Zudem zeigen die ESEEM-Experimente, dass die Koordination von H₂O besonders nach der Dissoziation des Chlorid-Liganden begünstigt wird.

Diese Ergebnisse wurden durch HYSCORE-Experimente bestätigt. Bei der verwendeten Mikrowellenfrequenz (X-Band, 9.7 GHz) erscheinen alle Protonensignale in der Region um 14 MHz. Kreuzpeaks erscheinen ähnlich wie bei 2D-NMR-Experimenten zwischen Kernspinübergängen, die zu demselben Proton gehören. Im Vergleich der Spektren von Zn-reduzierten [Cp₂TiCl₂]-Lösungen in THF ohne H₂O und den Spektren mit 10 bzw. 100 Äquiv. zugegebenem H₂O sind deutliche Unterschiede zu erkennen (Abbildung 3). Diese werden besonders deutlich bei den Frequenzkoordinaten (11, 19) MHz und (19, 11) MHz. Während Kreuzpeaks in dem Spektrum ohne Wasser nicht vorhanden sind, zeigen sich bei 10 Äquiv. schwache, bei 100 Äquiv. sehr intensive Kreuzpeaks. Die Linienformen für 10 und 100 Äquiv. sind nahezu identisch.

Außerdem ermöglichen die HYSCORE-Untersuchungen eine Abschätzung des Abstands zwischen Protonen des gebundenen Wassers und des Ti. Bei Betrachtung der Flanken der Kreuzpeaks fällt auf, dass diese keine gerade, sondern eine gekrümmte Form aufweisen. Dies ist auf eine anisotrope Hyperfeinwechselwirkung zurückzuführen.^[10] Eine nähere Analyse ergab eine dipolare Hyperfeinkopplungskonstante T_{\perp} von 5.7 MHz. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert für [Cu(H₂O)₆]²⁺. Dies weist darauf hin, dass der effektive Abstand zwischen den Protonen von H₂O und dem ungepaarten Elektron weniger als 3.3 Å beträgt.^[10]

Um diese Vermutungen über die Koordinationssphäre am Ti-Zentrum zu stützen, wurden die Zn-reduzierten [Cp₂TiCl₂]-Lösungen in THF mit Wasser cyclovoltammetrisch untersucht. Cyclovoltammogramme mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0.1 und 1 Vs⁻¹ sind in Abbildung 4 dargestellt (weitere CVs enthalten die Hintergrundinformationen). Bei beiden gewählten Vorschubgeschwindigkeiten werden zwei

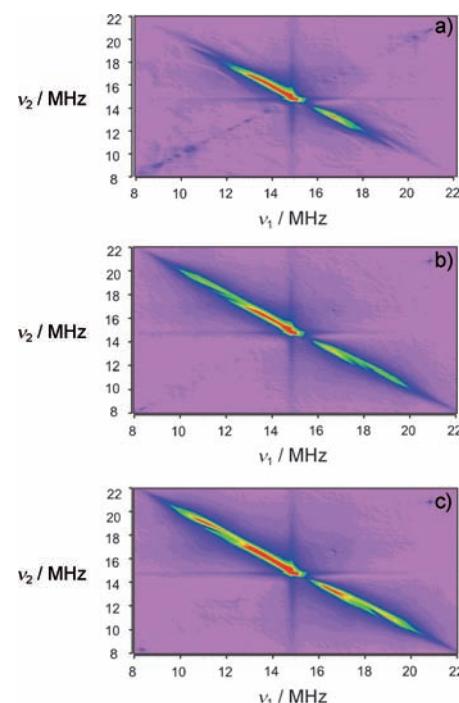


Abbildung 3. X-Band-HYSCORE-Spektren (9.68 GHz; 30 K) von Zn-reduziertem [Cp₂TiCl₂] in THF a) ohne H₂O, b) mit 10 Äquiv. H₂O und c) mit 100 Äquiv. H₂O, aufgenommen entlang g_r .

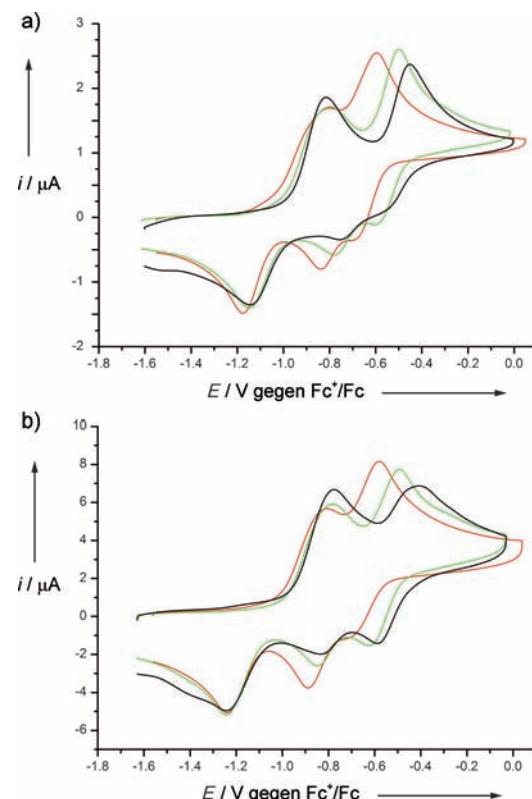


Abbildung 4. CV von Zn-reduziertem [Cp₂TiCl₂] (a) 0.1 Vs⁻¹, b) 1 Vs⁻¹) in 0.2 M TBAPF₆/THF bei Zugabe von 0 (schwarz), 10 (grün) und 100 Äquiv. H₂O (rot).

Oxidationsstromwellen beobachtet. Für Zn-reduzierte $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ -Lösungen werden diese der Oxidation von $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ (erste Welle) und $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ (zweite Welle) zugeordnet.^[11] Einige Besonderheiten der nach Zugabe von Wasser erhaltenen CVs verdienen eine nähere Betrachtung:

Erstens ist in Gegenwart von H_2O das Verhältnis der Stromspitzen beider Oxidationsstromwellen im Wesentlichen unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, was das Vorliegen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ -Derivaten nahe legt. Ohne H_2O -Zusatz wird dies nicht einmal bei Zugabe von stark koordinierendem HMPT beobachtet.^[11,12] Die Solvatisierung der Chlorid-Ionen durch H_2O ist daher essenziell für die Bildung der Titanocen-Kationen.

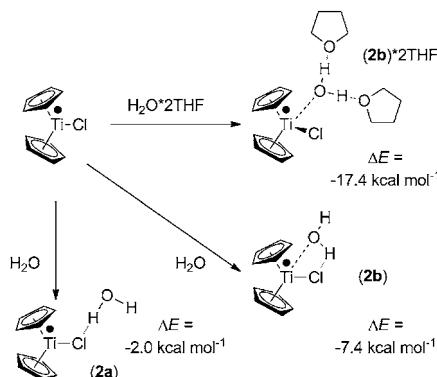
Zweitens besteht die erste Oxidationsstromwelle der CVs von Zn-reduzierten $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ -Lösungen in THF in Gegenwart von Wasser nicht mehr aus zwei individuellen Prozessen (Oxidation von $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$), da auch bei hoher Vorschubgeschwindigkeit die Stromwelle nicht aufspaltet.^[11a] Daraus wird ersichtlich, dass bei Zugabe von H_2O $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ in die monomeren Spezies überführt wird.

Drittens wird die Oxidationsstromwelle der von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ abgeleiteten Spezies zu niedrigeren Werten verschoben, wenn H_2O zugegeben wurde. Für 10 Äquiv. H_2O beträgt diese Verschiebung 50 und 80 mV; diese Beobachtung kann der Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH}_2)]^+$ zugeordnet werden. Für 100 Äquiv. H_2O beträgt die Verschiebung hingegen 130 und 180 mV; dies deutet auf die Anlagerung eines weiteren H_2O -Moleküls an Titan und somit auf die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ hin.

Zuletzt ändert sich die erste Oxidationsstromwelle nicht bei Zugabe von H_2O . Dies legt nahe, dass H_2O nicht direkt an das Ti-Zentrum von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ bindet. In diesem Fall müsste eine merkliche Verschiebung in Richtung niedrigerer Potentiale um 50–80 mV (in Analogie zu $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]^+$) beobachtet werden.

Als Nächstes wurden die Wechselwirkungen von Wasser mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ theoretisch untersucht. Die Strukturen wurden auf BP86/TZVP-Niveau^[13,14] unter Verwendung der RI-Näherung berechnet. Die Charakterisierung der stationären Punkte erfolgte durch eine Analyse der Hesse-Matrix.^[15] Energien wurden aus Einzelpunktrechnungen mit B3LYP/def2-TZVPP^[16] und COSMO ($\epsilon = 7.6$)^[17] an den mit BP86/TZVP ermittelten Strukturen erhalten. Die Nullpunktsschwingungsenergie wurde näherungsweise mit BP86/TZVP berechnet.

In Schema 1 wird das Verhalten von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ in Gegenwart von H_2O und THF zusammengefasst. Werden die Wechselwirkungen des Lösungsmittels THF mit H_2O vernachlässigt, können die beiden Strukturen **2a** und **2b** mit einer Wasserstoffbrücke zwischen H_2O und der Ti-Cl-Bindung als Minima identifiziert werden. **2b** ist aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen O und Ti gegenüber **2a** bevorzugt. Allerdings ist die Energie der Komplexierung viel zu gering, um eine kovalente Ti-O-Bindung wie in **1** postulieren zu können. Werden die Wechselwirkungen von H_2O mit THF in die Rechnungen einbezogen, verkompliziert sich der Sachverhalt. H_2O und zwei Äquivalente THF bilden einen über H-Brücken verknüpften Komplex ($\Delta E =$



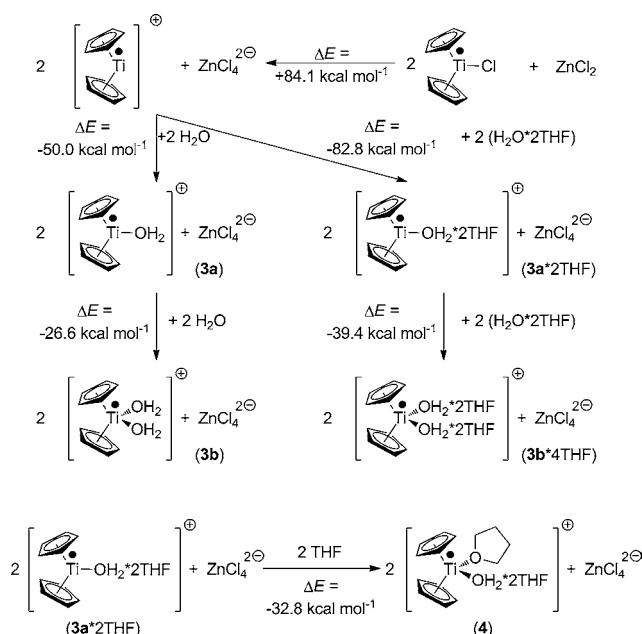
Schema 1. Ergebnisse der Berechnungen zur Komplexierung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ durch H_2O mit und ohne THF (B3LYP-d/def2-TZVPP). COSMO^[17] mit $\epsilon = 7.6$.

$-7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$); beide Wasserstoffbrücken sind dabei gleich stark (je $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Damit wird deutlich, dass unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen von H_2O mit dem Lösungsmittel die Wasserstoffbrücke in **2a** zu schwach ist, um erhalten zu bleiben. Für **2b** führt der Austausch von H_2O gegen $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{2THF}$ zu einer spürbar bevorzugten Bindung ($-7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ verglichen mit $-17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Wasserstoffbrücken bewirken eine höhere negative Ladung am Sauerstoffatom von H_2O . Dies führt zu einer stärkeren Wechselwirkung mit Ti und erklärt den Energiegewinn. Dennoch sollte beachtet werden, dass auch die Wechselwirkung der α -H-Atome beider THF-Moleküle mit Chlorid zu der Stabilität von **2b**-2THF beiträgt (Struktur siehe die Hintergrundinformationen). Allerdings liegt auch in **2b**-2THF nur eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Ti und O und keine kovalente Bindung vor.

Die theoretischen Untersuchungen zur Bildung von Titanocen-Kationen in Gegenwart von H_2O sind in Schema 2 zusammengefasst. Für unsere Untersuchungen ist es wichtig daran zu erinnern, dass bei der Reduktion der $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ -Lösung mit Zink ZnCl_2 gebildet wird. Diese starke Lewis-Säure begünstigt die heterolytische Spaltung der Ti-Cl-Bindung durch Bildung von ZnCl_4^{2-} . Trotzdem ist diese Bindungsspaltung in der Gasphase stark endotherm, da Ladungen voneinander getrennt werden müssen.

Auch für die Solvatation der Titanocen-Kationen muss THF in die mechanistische Analyse mit einbezogen werden. Zwar ist die Komplexierung durch ein Molekül H_2O exotherm ($-25 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti). Allerdings ist die Anlagerung des ersten $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{2THF}$ deutlich günstiger ($-41.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti), und die Anlagerung eines zweiten Äquivalents $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{2THF}$ ist weniger exotherm ($-19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti), aber trotzdem gegenüber der Anlagerung eines einzelnen THF-Moleküls bevorzugt ($-16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti).

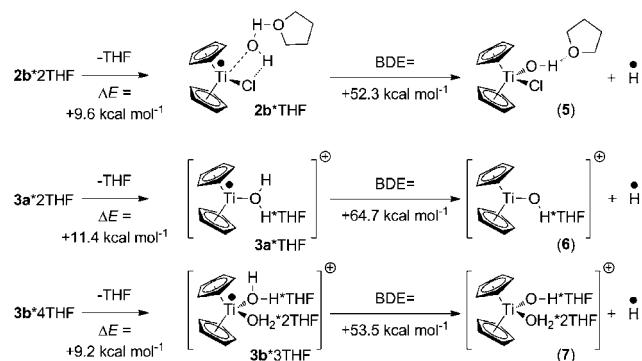
Folglich ist die Reaktion von $2[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ mit $4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{2THF}$ und ZnCl_2 eine exotherme Reaktion ($-19.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ti), die zur Entstehung eines solvatisierten Titanocen-Kations führt. Die Bildung von **3b**-4THF ist sogar noch exothermer, wenn die Solvatation von ZnCl_4^{2-} einbezogen wird. Zwar geht die Berechnung der kompletten Solvationshülle des ZnCl_4^{2-} über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, allerdings



Schema 2. Theoretische Rechnungen zur Bildung kationischer Titanocene(III)-Komplexe in Gegenwart von ZnCl₂ (B3LYP-d/def2-TZVPP) mit COSMO^[17] ($\varepsilon = 7.6$).

bestätigt bereits die Exothermie der Wechselwirkung von ZnCl₄²⁻ mit nur 6 Äquivalenten H₂O ($-30.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) unsere Annahme.

Die berechneten Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) von **2b**·THF, **3a**·THF und **3b**·3THF (52.3, 64.7, und 53.5 kcal mol⁻¹) sind in Schema 3 zusammengefasst. Es ist anzunehmen, dass die Dissoziation eines THF-Moleküls aus der vollständig wasserstoffverbrückten Spezies notwendig ist, um einen ungehinderten Rückseitenangriff eines Radikals an Wasserstoff zu ermöglichen. Wie zu erwarten, ist die Dissoziation von THF von der stärksten Lewis-Säure **3a**·2THF am ungünstigsten. Der Unterschied der BDEs von **3a**·THF und **3b**·3THF liegt wahrscheinlich an der besseren Stabilisierung durch die Komplexierung des Ti^{IV} in **7**. Alle untersuchten Verbindungen stellen effizientere HAT-Reagentien dar als Cyclohexadiene, Stannane, Silane und Germane.^[1]



Schema 3. Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) von **2b**·THF, **3a**·THF, und **3b**·3THF, bestimmt über DFT-Rechnungen (B3LYP-d/def2-TZVPP) mit COSMO^[17] ($\varepsilon = 7.6$).

Unter Berücksichtigung aller experimentellen Ergebnisse und theoretischen Rechnungen wird deutlich, dass die Zugabe von H₂O zu Zn-reduziertem [Cp₂TiCl₂] nicht zur Bildung von **1** führt. Die ESEEM-Spektren zeigen, dass bei hohen Konzentrationen von H₂O der Chlorid-Ligand von Ti entfernt wird. Die HYSCORE-Spektren machen deutlich, dass sowohl mit 10 Äquiv. als auch mit 100 Äquiv. H₂O identische Spezies erhalten werden. Beide Beobachtungen implizieren, dass sogar bei niedrigen Konzentrationen von H₂O Spezies **1** nicht gebildet wird. Dies wird durch die CV-Messungen bestätigt, welche eine Koordination von H₂O an ein Ti^{III}-Zentrum mit Chlorid-Liganden ausschließen. Stattdessen verweist die Lage der Oxidationsstromwelle des Titanocen-Kations auf Wasser in der Ligandensphäre von [Cp₂Ti]⁺, wie es in **3a** und **3b** der Fall ist. Diese experimentellen Befunde werden von theoretischen Rechnungen gestützt, die zeigen, dass selbst in Gegenwart geringer Mengen H₂O hydratisierte Titanocen-Kationen bevorzugt entstehen und die Bildung von **1** unwahrscheinlich ist. Schließlich wurde gezeigt, dass das Einbeziehen von THF essenziell für das Verständnis der Strukturen und Stabilitäten der Komplexe ist.

In den vorherigen theoretischen Rechnungen^[3c] wurde die Möglichkeit einer kationischen Struktur nicht in Betracht gezogen. Außerdem wurden die spezifischen Wechselwirkungen von Wasser und THF vernachlässigt. Keine der früheren Strukturdaten lieferte einen direkten Beweis für die Existenz von **1**. UV/Vis-Untersuchungen der Wechselwirkung von H₂O mit [(Cp₂TiCl)₂] haben gezeigt, dass die Addition von 10 Äquiv. H₂O zur Dissoziation von [(Cp₂TiCl)₂] führt. Die resultierenden Ti-Spezies wurden allerdings nicht charakterisiert. Während die Beobachtung der Dissoziation mit unseren Ergebnissen übereinstimmt, weisen unsere EPR- und CV-Messungen darauf hin, dass dabei die kationische Spezies **3** gebildet wird.

Eine kinetische Studie befasste sich zwar mit der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des HAT von „[Cp₂TiCl]-komplexiertem H₂O“ auf Alkyradikale,^[18] allerdings können diese Konstanten keinerlei Hinweis auf die Struktur des aktiven Komplexes geben. Außerdem sind die gemessenen Konstanten kleiner als die von Stannanen, obwohl die BDE der Titanocene-Spezies erheblich niedriger sind. Dies lässt sich nun anhand unserer Ergebnisse erklären. Die ungünstige Dissoziation eines THF-Moleküls von **3a**·2THF und **3b**·3THF ist Voraussetzung für einen HAT (Schema 3). Dies führt zu einer geringeren Konzentration des HAT-Reagenzes und somit zu einer Reduktion der beobachteten Geschwindigkeitskonstante.

Der Mechanismus der Aktivierung von H₂O durch Zn-reduziertes [Cp₂TiCl₂] ist klar von der Methanol-Aktivierung durch Borane zu unterscheiden.^[2] Dies ist auf das Unvermögen von Boranen zurückzuführen, kationische Spezies zu bilden. Somit bilden Borane mit Alkoholen über einen assoziativen Mechanismus klassische Lewis-Base-Addukte. Für diese Spezies ist der Verlust eines Alkyradikals Voraussetzung für einen HAT.^[2]

Der von uns vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung des Ti^{III}-basierten HAT-Reagenzes und für den HAT selbst sollte auch für die Aktivierung anderer Moleküle sowie anderer Elektronen-Transferreagentien^[19] Gültigkeit besitzen.

Dies eröffnet faszinierende Perspektiven für die Entwicklung von noch effizienteren und nachhaltigeren Reagentien. Kationische niedervalente Metallkomplexe, nicht notwendigerweise Ti-Derivate,^[20] können dann mit Donorliganden, die O-H- oder N-H-Bindungen enthalten, als solche HAT-Reagenzien wirken. Amide oder sogar Peptide sind Kandidaten für eine Aktivierung im Zuge eines HAT.

Eingegangen am 26. Oktober 2011
Online veröffentlicht am 15. Februar 2012

Stichwörter: EPR-Spektroskopie · Radikale · Titan · Wasser · Wasserstoffatom-Transfer

- [1] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8603–8655.
[2] a) D. A. Spiegel, K. B. Wiberg, L. N. Schacherer, M. R. Medeiros, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12513–12515; b) D. Pozzi, E. M. Scanlan, P. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14204–14205.
[3] a) J. M. Cuerva, A. G. Campaña, J. Justicia, A. Rosales, J. L. Oller-López, R. Robles, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, J. E. Oltra, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5648–5652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5522–5526; b) A. G. Campaña, R. E. Estévez, N. Fuentes, R. Robles, J. M. Cuerva, E. Buñuel, D. Cárdenas, J. E. Oltra, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2195–2198; c) M. Paradas, A. G. Campaña, T. Jiménez, R. Robles, J. E. Oltra, E. Buñuel, J. Justicia, D. J. Cárdenas, J. M. Cuerva, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12748–12756; d) M. Paradas, A. G. Campaña, M. L. Marcos, J. Justicia, A. Haidour, R. Robles, D. J. Cárdenas, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8796–8800.
[4] a) D. M. Smith, M. E. Pulling, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 770–771; b) A. Gansäuer, C.-A. Fan, F. Piestert, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6916–6917; c) A. Gansäuer, M. Otte, L. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 416–417.
[5] a) S.-H. Ueng, M. M. Brahmi, E. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083; b) S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262; c) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
[6] a) W. B. Mims, J. Peisach, *Biochemistry* **1976**, *15*, 3863–3869; b) W. B. Mims, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 2409–2419; c) W. B. Mims, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 3543–3545; d) A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
[7] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 279–282.
[8] M. C. R. Symons, S. P. Mishra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2258–2262.
[9] H. L. Flanagan, D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5606–5616.
[10] A. Pöpl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3387–3394.
[11] a) R. J. Enemærke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7853–7864; b) A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mühlbichenfeld, K. Daasbjerg, H. Svith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1359–1371.
[12] J. Larsen, R. J. Enemærke, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics* **2006**, *25*, 2031–2036.
[13] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
[14] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
[15] a) TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>; b) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; d) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
[16] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *7*, 3297–3305; d) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473; e) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
[17] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
[18] J. Jin, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7901–7905.
[19] a) E. Prasad, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18093–18099; b) D. Parmar, L. A. Duffy, D. Sadashivam, H. Matsubara, P. A. Bradley, R. A. Flowers II, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15467–15473; c) D. V. Sadashivam, J. A. Teprovich, Jr., D. J. Procter, R. A. Flowers II, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4140–4143; d) D. Parmar, K. Price, M. Spain, H. Matsubara, P. A. Bradley, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2418–2420; e) D. J. Cárdenas, J. M. Cuerva, M. Alías, E. Buñuel, A. G. Campaña, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8318–8323.
[20] a) A. Gansäuer, D. Franke, T. Lauterbach, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11622–11623; b) T. Klawonn, A. Gansäuer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2007**, 1894–1895; c) A. Gansäuer, I. Winkler, D. Worgull, D. Franke, T. Lauterbach, A. Okkel, M. Nieger, *Organometallics* **2008**, *27*, 5699–5707.