

# Ein robuster mesoionischer Pyridylcarben-Cobalt-Komplex als Elektrokatalysator für die Wasserstoff-Produktion

Margarethe van der Meer, Estelle Glais, Inke Siewert\* und Biprajit Sarkar\*

Professor Herbert W. Roesky zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Das erste Beispiel für einen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit einem mesoionischen Pyridylcarben-Liganden wird vorgestellt. Der Komplex ist ein effizienter Elektrokatalysator für die  $\text{H}_2$ -Produktion bei sehr niedriger Überspannung und sehr hohen Wechselzahlen unter Verwendung einer Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode. Die entsprechenden Triazol-Komplexe zeigen keinerlei katalytische Aktivität unter identischen Bedingungen. Die bemerkenswerte Stabilität der  $\text{Co-C(Carben)}$ -Bindung gegenüber Säuren ist sehr wahrscheinlich ein Grund für die hohe Effizienz des Katalysators. Die vorliegenden Ergebnisse öffnen ein neues Forschungsgebiet für funktionale Hydrogenasemodelle unter Verwendung von Carben-basierten Liganden.

Wasserstoff ist ein vielversprechender Kraftstoff für die Zukunft, und die Elektrokatalyse ist die Schlüsseltechnologie für seinen Gebrauch.<sup>[1]</sup> Die Entwicklung von synthetischen Elektrokatalysatoren für die effiziente Protonenreduktion ist ein wichtiges Forschungsziel seit mehreren Jahrzehnten. Phosphan-, Porphyrin- und Pyridin-Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe haben sich als die aussichtsreichsten Kandidaten für die Entwicklung solcher Katalysatoren erwiesen.<sup>[2]</sup> In der aktuellen Forschung zur homogenen Katalyse werden oftmals nur N-heterocyclische Carbene (NHC) als ernsthafte Konkurrenten zu Phosphanliganden angesehen.<sup>[3]</sup> Folglich ist es überraschend, dass fast keine Beispiele solcher Katalysatoren mit NHC-Liganden existieren. Ein möglicher Grund könnte die Vermutung einer säurelabilen Metall-NHC-Bindung sein.

Eine sich rasant entwickelnde Klasse von NHC-Liganden sind die mesoionischen Carbene (MICs) vom Typ der 1,2,3-Triazol-5-ylidene (Abbildung 1).<sup>[4]</sup> Die nach dem Baukastensystem erfolgende Synthese dieser Liganden mithilfe der Klick-Reaktion<sup>[5a,b]</sup> hat sie in der Organometallchemie<sup>[5c]</sup> extrem populär gemacht, wobei die homogene Katalyse im Fokus der gegenwärtigen Forschung steht.<sup>[6]</sup> Die meisten

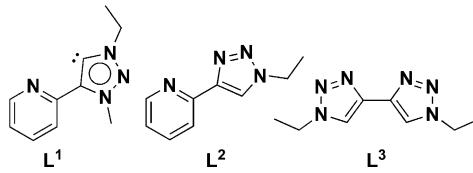


Abbildung 1. In dieser Arbeit verwendete Liganden.

Beispiele von Metallkomplexen mit MIC-Liganden wurden für Übergangsmetalle der zweiten und dritten Reihe berichtet. Nur einige wenige Fe-, Ni- und Cu-Komplexe sind hingegen bekannt.<sup>[7]</sup> Hier präsentieren wir drei Co-Komplexe der Formel  $[\text{Cp}^*\text{CoL}^{1-3}\text{Cl}](\text{PF}_6)$  (**1-3**,  $\text{Cp}^* =$  Pentamethylcyclopentadienyl) mit durch Klick-Reaktion synthetisierten Triazol- oder MIC-Liganden. Wir zeigen, dass der Co-MIC-Komplex als effizienter Elektrokatalysator für die Protonenreduktion verwendet werden kann.

Zur Synthese von Komplex **1** wurde das entsprechende Triazolium-Salz ( $\text{HL}^1\text{BF}_4^{[6f,n]}$ ) in wasserfreiem Acetonitril mit basischem  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}$  versetzt. Nach 2 Tagen Röhren unter Lichtausschluss wurde die Chlorid-verbrückte, zweikernige Metallvorstufe  $[\text{Cp}^*\text{CoCl}_2]_2$  zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 2 Tage gerührt. Nach Abtrennen des Niederschlags und Salzmetathese mit  $\text{K}[\text{PF}_6]$  aus einer Acetonlösung des Rohprodukts wurde **1** als violetter Feststoff erhalten. Zur Herstellung von **2** und **3** wurden die entsprechenden Liganden **L**<sup>2</sup> und **L**<sup>3</sup> mit der gleichen Metallvorstufe  $[\text{Cp}^*\text{CoCl}_2]$  und  $\text{K}[\text{PF}_6]$  in Methanol für 2 Stunden an der Luft gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Überschichten der so erhaltenen Lösungen mit *n*-Hexan lieferte **2** und **3** als violette Feststoffe. Alle drei Komplexe wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

Einkristalle aller drei Komplexe konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Dichlormethanlösung des jeweiligen Komplexes erhalten werden. Alle zeigen eine dreibeinige Klavierstuhl-Geometrie (Abbildung 2), was für derartige Halbsandwich-Komplexe zu erwarten ist. Das  $\text{Cp}^*$  bindet in einem  $\eta^5$ -Modus, und als zusätzlicher Ligand ist ein Chlorid an das Metallzentrum gebunden. Die koordinierenden Atome der drei verschiedenen Chelatliganden in **1-3** sind das Carben-Kohlenstoff C1 und der Pyridyl-Stickstoff N4 im Fall von **1**, der Triazol-Stickstoff N1 und der Pyridyl-Stickstoff N4 in **2** und die beiden Triazol-Stickstoffe N1 und N2 in **3**. Während die Triazolringe der Komplexe **2** und **3** lokalisierte

[\*] M. van der Meer, E. Glais, Prof. Dr. B. Sarkar  
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin  
Fabeckstraße 34-36, 14195, Berlin (Germany)  
E-Mail: biprajit.sarkar@fu-berlin.de

Dr. I. Siewert  
Institut für Anorganische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077, Göttingen (Germany)  
E-Mail: inke.siewert@chemie.uni-goettingen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506061> zu finden.

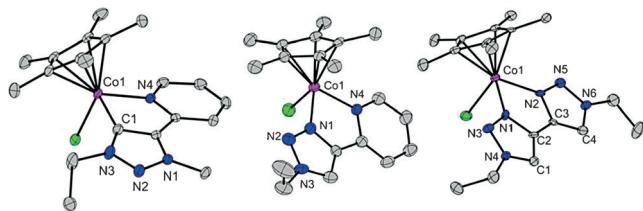


Abbildung 2. Kristallstrukturen von **1**, **2** und **3**. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden weggelassen.

Bindungen aufweisen, zeigt der Triazolylidene ring in **1** eine mehr delokalisierte Elektronendichte.<sup>[4d]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von allen drei Komplexen wurden in deuteriertem Acetonitril aufgenommen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** und **3** wurde jeweils ein Signal bei  $\delta = 8.52$  bzw. 8.22 ppm beobachtet, das dem charakteristischen 5-*H*-Triazol-Proton zugeordnet werden kann. Die Abwesenheit eines solchen Signals im Spektrum von **1** bestätigt die Bildung eines Carben-Komplexes. Interessanterweise zeigen die Methylengruppen der Ethylreste von **1** und **3** ein diastereotopes Kopplungsmuster, während für **2** ein normales Quartett beobachtet wurde.

Cyclovoltammogramme von **1**, **2** und **3** wurden in Acetonitril aufgenommen. Alle drei Komplexe weisen zwei Reduktionsprozesse auf (Abbildung S10 in den Hintergrundinformationen). Die erste Reduktionswelle von **1** und **2** verweist auf eine an den Elektronentransfer gekoppelte Reaktion (EC). An die Reduktion des Komplexes (E) schließt sich die Dissoziation des Chloridliganden (C) an. Ein ähnliches Verhalten wurde für den analogen Co-Bipyridin-Komplex beschrieben.<sup>[8]</sup> Für alle drei Verbindungen findet die erste Reduktion bei fast identischem Potential von  $-1.1$  V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  statt (wenn nicht anders angegeben, sind alle Potentiale gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert). Die zweite Reduktion variiert von  $-1.38$  V (**2**) über  $-1.59$  V (**1**) zu  $-1.84$  V (**3**). Die Reihenfolge der zweiten Reduktionspotentiale ist in ungefährer Übereinstimmung mit den  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften der chelatisierenden Liganden. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die erste Reduktion metallzentriert ist und der Ligand für den zweiten Reduktionsschritt eine aktive Rolle spielt. Letzteres deutet auf eine Elektronenverteilung zwischen Metallzentrum und dem Pyridylcarbenliganden hin, ein als „nicht unschuldiges“ Verhalten von Liganden beschriebenes Phänomen.<sup>[6a]</sup>

**1**, **2** und **3** wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der elektrokatalytischen  $\text{H}_2$ -Produktion untersucht. Cyclovoltammogramme wurden in Acetonitril und in Anwesenheit von Essigsäure ( $\text{p}K_a^{\text{MeCN}} = 23.51$ )<sup>[9]</sup> aufgenommen. Eine gewöhnliche 3-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode wurde verwendet. Für **2** wurde praktisch kein Anstieg des Stroms in Anwesenheit der Säure beobachtet. Für **3** wurde zwar ein Anstieg des Stroms beobachtet, dieses kann aber wegen des hohen Redoxpotentials von **3** (Abbildung S20) auf die direkte Reduktion der Protonen an der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden. Im Fall von **1** erscheint eine neue S-förmige Reduktionskurve an einem etwas niedrigeren Potential als die zweite Reduktion (Ab-

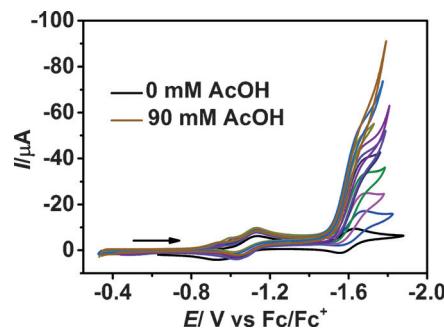
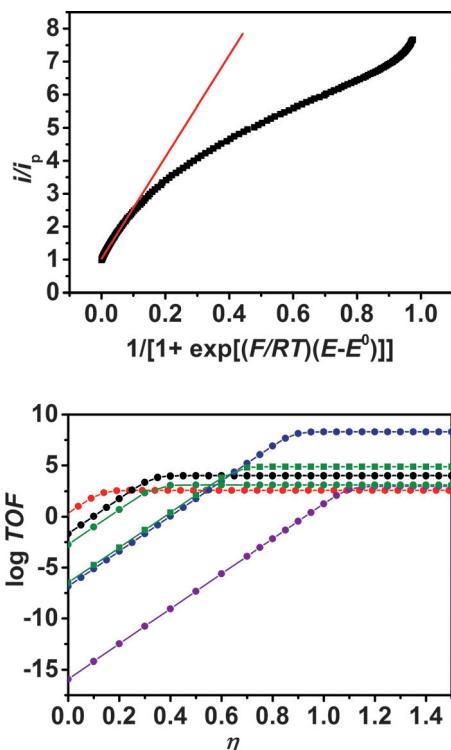


Abbildung 3. Cyclovoltammogramme einer Lösung von **1** und Essigsäure. Bedingungen: Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode,  $71 \text{ mm}^2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $0.77 \times 10^{-3}$  M **1**,  $0.77 \times 10^{-3}$  M bis  $92.4 \times 10^{-3}$  M Essigsäure,  $0.1$  M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , Vorschubgeschwindigkeit  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .

bildung 3). Mittels Massenspektrometrie (MS) konnte diese katalytische Welle der Wasserstoff-Entwicklung zugeordnet werden. Die zeitliche Verfolgung des Gasraums der Zelle mittels MS in einem chronoamperometrischen Experiment bei einer angelegten Spannung von  $-1.54$  V belegte, dass  $\text{H}_2$ -Entwicklung erfolgte (Abbildungen S21 und S22). Die Wasserstoff-Entwicklung stieg mit der Zeit linear an und erhöhte sich ebenfalls bei höheren Katalysatorkonzentrationen, wie es den Erwartungen für einen elektrokatalytischen Prozess entspricht. Wichtig ist, dass im gleichen chronoamperometrischen Experiment ohne Katalysator keine Wasserstoff-Entwicklung beobachtet wurde. Das beweist, dass der Wasserstoff elektrokatalytisch gebildet wurde. Eine mittlere Faraday-Effizienz von  $80\% (\pm 20\%)$  kann aus den Ergebnissen der zwei Elektrolyseexperimente berechnet werden (Abbildung S22).<sup>[10]</sup>

Der Anstieg der katalytischen Welle findet ab einer Spannung von  $-1.48$  V statt, und das Halbwellenpotential wird bei  $-1.56$  V erreicht. Um unseren Katalysator einordnen zu können, wurden Wechselzahlen (TOF) sowie die Überspannung ( $\eta$ ) der Reaktion berechnet.  $\eta$  kann aus der an der Arbeitselektrode angelegten Spannung und dem Standardpotential der Protonenreduktion unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen berechnet werden (zur genaueren Betrachtung siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[11]</sup> TOF und Überspannung wurden mittels FOWA (foot-of-the-wave analysis) bestimmt.<sup>[12,2q]</sup> Eine maximale TOF von  $4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  wurde berechnet, und die katalytische Tafel-Auftragung zeigt, dass die maximale TOF schon bei einer extrem niedrigen Überspannung von  $0.13$  V erreicht wird (Abbildung 4). Die Bulkelektrolyse bestätigte eine  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei einer Überspannung von  $\eta = 0.08$  V und bemerkenswert niedriger Katalysatorbeladung von  $0.42$  mM. Die katalytische Tafel-Auftragung für **1** und verschiedene, gut analysierte Elektrokatalysatoren (Abbildung 4, z.B.  $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{py}$  ( $\text{dmgH} = \text{Dimethylglyoxim}$ ) von Artero et al.<sup>[2c]</sup> oder  $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)]_2(\text{BF}_4)_2$  ( $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}} = 1,3,6\text{-Triphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptan}$ ) von DuBois und Bullock<sup>[2s,12]</sup>) bestätigen, dass unser System hochinteressant ist, da schon bei sehr niedriger Überspannung eine zufriedenstellende TOF erreicht wird.<sup>[12]</sup>

Der Komplex **1** wurde hinsichtlich der Stabilität gegenüber Säuren getestet. Eine Lösung von **1** in  $[\text{D}_3]\text{MeCN}$  wurde mit 50 Äquivalenten Essigsäure versetzt, und <sup>1</sup>H-NMR-

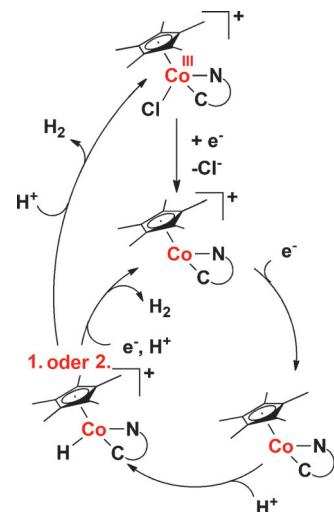


**Abbildung 4.** Oben: FOWA des Cyclovoltammogramms von **1** und Essigsäure, gemessen mit 0.77 mm **1** und 90 mm AcOH (siehe Abbildung S17 und Hintergrundinformationen für Details). Katalytische Tafel-Auftragung für verschiedene Elektrokatalysatoren: rot: **1** (MeCN, AcOH); schwarz, Co(dgmH)<sub>2</sub>py (DMF, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>);<sup>[2c]</sup> blau, Fe<sup>II</sup>TPP (DMF, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>);<sup>[12c]</sup> grün, [Ni(P<sup>Ph</sup><sub>2</sub>N<sup>5</sup><sub>4</sub>H<sup>3</sup>X)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Punkte: X = CH<sub>2</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub>, MeCN, HDMF<sup>+</sup>; Quadrate: X = H, MeCN, HDMF<sup>+</sup>);<sup>[12c]</sup> violett, [Co(P<sup>Ph</sup><sub>2</sub>N<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (MeCN, DMF<sup>+</sup>).<sup>[2c]</sup>

Spektren wurden nach 1, 4 und 24 h aufgenommen. Trotz der potenziell labilen Co-C-Bindung wurde kein Zerfall von **1** beobachtet (Abbildung S7), was die hohe Stabilität der Co-Carben-Bindung gegen Säuren belegt. Des Weiteren wurde eine Lösung von **1** und Essigsäure elektrolysiert und in Abständen von 1.5 h ein Cyclovoltammogramm gemessen. Hiermit konnte gezeigt werden, dass **1** unter den katalytischen Bedingungen für mindestens 3 h stabil ist.

Die Kinetik der von **1** katalysierten H<sub>2</sub>-Entwicklung wurde ausführlicher untersucht. Zu einer Lösung mit konstanter Konzentration von **1** wurden in mehreren Portionen Äquivalente von Essigsäure gegeben. Die Auftragung von  $i/i_p$  gegen die Quadratwurzel der Säurekonzentration verrät für die Säure eine Reaktionsordnung von 2 (Abbildung S13). Des Weiteren wurde **1** zu einer Lösung mit konstanter Säurekonzentration titriert. Durch Auftragen des katalytischen Stroms gegen die Konzentration von **1** konnte eine Reaktionsordnung von 1 für den Katalysator bestimmt werden (Abbildung S14).

Mit den elektrochemischen Daten für **1** in An- und Abwesenheit von Essigsäure kann ein erster und noch zu evaluierender Mechanismus formuliert werden (Schema 1). Ein heterolytischer Reaktionspfad ist vermutlich favorisiert, da wir eine eher starke Säure verwendet haben und eine Reaktionsordnung von 1 für **1** bestimmt wurde (Abbildung S13) und die Auftragung des Halbweltenpotentials  $E^{1/2}$  gegen die



**Schema 1.** Postulierter Mechanismus der elektrokatalytischen Protorenreduktion.

Quadratwurzel der Säurekonzentration eine Konstante ergibt (Abbildung S24).<sup>[12a]</sup> Die zwei letzten Befunde sind diagnostische Kriterien für einen heterolytischen Reaktionsablauf. Trotzdem können wir zum derzeitigen Stand einen homolytischen Reaktionspfad nicht ausschließen.<sup>[12b]</sup> Nach der ersten Reduktion von **1** dissoziiert der Chloridoligand vom Komplex. Nach der sich anschließenden zweiten Reduktion erfolgt die Protonierung der zweifach reduzierten Spezies, vermutlich unter Bildung eines Hydridokomplexes. Nun sind zwei Reaktionspfade möglich: 1) Das Co<sup>III</sup>-Hydrid wird zu einem Co<sup>II</sup>-Hydrid reduziert, und aufgrund erneuter Protonierung wird H<sub>2</sub> frei (ECEC-Mechanismus); oder aber 2) die Co<sup>III</sup>-Hydrid-Spezies wird direkt protoniert, wodurch ebenfalls H<sub>2</sub> gebildet wird (EECC-Mechanismus).

Zusammenfassend stellen wir hier drei Cobalt-Komplexe mit drei Arten von zweizähnigen Liganden vor, einem Bis-triazol (**3**), einem Pyridyltriazol (**2**) und einem Pyridyl-MIC (**1**). Alle drei Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der elektrokatalytischen H<sub>2</sub>-Produktion unter Verwendung von Essigsäure als kostengünstige Protonenquelle untersucht. Elektrokatalytische Experimente ergaben, dass **1** eine exzellerente Katalysator ist, der eine maximale TOF von  $4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  bereits bei einer extrem niedrigen Überspannung von 0.13 V erreicht (Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode). Die katalytische Produktivität (TON) wurde mit ungefähr 650 000 innerhalb der ersten 30 Minuten der Elektrolyse in der Reaktionsdiffusionsschicht berechnet.<sup>[12a]</sup> Unseres Wissens ist **1** nicht nur der erste mesoionische Cobalt-Komplex, sondern auch eine seltenes Beispiel für einen Metallcarben-Komplex, der als Elektrokatalysator für die Protonenreduktion eingesetzt werden kann. Diese neue Klasse von robusten Metallkomplexen könnte zur Entwicklung funktionaler Hydrogenase-Modelle verwendet werden.

## Danksagung

B.S. dankt dem Fonds der chemischen Industrie (FCI), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freien Univer-

sität Berlin für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. I.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung (Emmy Noether-Programm, SI 1577/2-1) und Franc Meyer für seine Unterstützung.

**Stichwörter:** Cobalt · Cyclovoltammetrie · Mesoionische Carbene · Pyridylcarben · Wasserstoff

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13792–13795  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13997–14000

- [1] a) A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022; b) V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1518; c) N. Queriaux, R. T. Jane, J. Massin, V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, DOI: 10.1016/j.ccr.2015.03.014.
- [2] Ausgewählte Beispiele: a) A. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3982; b) U. Koelle, S. Ohst, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2689; c) M. Razavet, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4786; d) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376; e) C. Baffert, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1817; f) J. L. Dempsey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16774; g) J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12456; h) C. H. Lee, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8775; i) C. S. Letko, J. A. Panetier, M. Head-Gordon, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9364; j) C. C. L. McCrory, C. Uyada, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3164; k) B. D. Stubbert, J. C. Peters, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18070; l) M. Bacchi, G. Berggren, J. Niklas, E. Veinberg, M. W. Mara, M. L. Shelby, O. L. Poluektov, L. X. Chen, D. M. Tiede, C. Cavazza, M. J. Field, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8071; m) M. Fang, E. S. Wiedner, W. G. Dougherty, W. Scott Kassel, T. Liu, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Organometallics* **2014**, *33*, 5820; n) R. M. Bullock, A. M. Appel, M. L. Helm, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3125; o) E. S. Wiedner, A. M. Appel, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14391; p) A. le Goff, V. Artero, B. Josselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métagé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384; q) E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983; r) B. D. McCarthy, D. J. Martin, E. S. Rountree, A. C. Ullmann, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8350; s) M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Science* **2011**, *333*, 863.
- [3] Übersichtsartikel: a) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 862; b) M. Melaimi, M. Soleilhavou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; d) C. C. Loh, D. Enders, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10212; e) J. D. Egbert, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 912; f) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 95; g) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342.
- [4] a) K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145; b) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755; c) J. M. Aizpurua, R. M. Fratila, Z. Monasterio, N. Perez-Esnaola, E. Andreieff, A. Irastorza, M. Sagartzazu-Aizpurua, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 474; d) D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, B. Sarkar, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 937; e) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4869; f) J. D. Crowley, A. Lee, K. J. Kilpin, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1118; g) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522.
- [5] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057; c) J. D. Crowley, D. McMorran in *Topics in Heterocyclic Chemistry*, Bd. 22 (Hrsg.: J. Košmrlj), Springer, Berlin/Heidelberg, **2012**, S. 31.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Müller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9765; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9959; b) S. Hohloch, W. Frey, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11355; c) J. Huang, J.-T. Hong, S. H. Hong, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *6630*; d) B. K. Keitz, J. Bouffard, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8498; e) S. Hohloch, L. Hettmanczyk, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *3164*; f) S. Hohloch, S. Kaiser, F. L. Dürker, A. Bolje, R. Maity, J. Košmrlj, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 686; g) S. Hohloch, L. Suntrup, B. Sarkar, *Organometallics* **2013**, *32*, 7376; h) M. Delgado-Rebollo, D. Cansaco-Gonzalez, M. Hollering, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4462; i) R. Maity, S. Hohloch, C.-Y. Su, M. van der Meer, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9952; j) A. Bolje, S. Hohloch, M. van der Meer, J. Košmrlj, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6756; k) R. Maity, M. van der Meer, S. Hohloch, B. Sarkar, *Organometallics* **2015**, *34*, 3090; l) A. Bolje, S. Hohloch, D. Urankar, A. Pevec, M. Gazvoda, B. Sarkar, J. Košmrlj, *Organometallics* **2014**, *33*, 2588; m) E. C. Keske, O. V. Zenkina, R. Wang, C. M. Cradden, *Organometallics* **2012**, *31*, 456; n) A. Bolje, J. Košmrlj, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5084; o) L. Hettmanczyk, S. Manck, C. Hoyer, S. Hohloch, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10949.
- [7] a) J. E. M. N. Klein, M. L. Holzwarth, S. Hohloch, B. Sarkar, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *6310*; b) W.-T. Lee, D. A. Dickie, A. J. Metta-Magana, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12842; c) Y. Wei, A. Petronilho, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Organometallics* **2014**, *33*, 5834; d) T. Nakamura, T. Terashima, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 620; e) S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *3067*; f) S. Hohloch, B. Sarkar, L. Nauton, F. Cisnetti, A. Gautier, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1808; g) S. Hohloch, D. Scheiffele, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *3956*.
- [8] W. Kaim, R. Reinhardt, E. Waldhör, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 195.
- [9] A. Kütt, I. Leito, I. Kaljurand, L. Sooväli, V. M. Vlasov, L. M. Yagupolskii, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2829.
- [10] Zur Berechnung der Faraday-Effizienz haben wir den H<sub>2</sub>-Anteil in der Gasphase herangezogen, der Wert ist also eine konervative Abschätzung, da gelöstes H<sub>2</sub> vernachlässigt wurde.
- [11] G. A. N. Felton, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, D. H. Evans, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9181.
- [12] a) C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235; b) C. Costentin, H. Dridi, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13727; c) V. Artero, J.-M. Savéant, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3808; d) C. Costentin, J.-M. Savéant, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1226.

Eingegangen am 2. Juli 2015,  
veränderte Fassung am 18. August 2015  
Online veröffentlicht am 30. September 2015