

DOI: 10.1002/ange.200601134

Bildung eines Oxoeisen(IV)-Komplexes aus einem Nicht-Häm-Eisen(II)-Komplex und H_2O_2 in wässriger Lösung bei pH 2–6**

Jochen Bautz, Michael R. Bukowski, Marion Kerscher, Audria Stubna, Peter Comba,* Achim Lienke, Eckard Münck* und Lawrence Que, Jr.*

Die Oxidationschemie von Eisen(II) in Wasser ist seit den Tagen von Fenton und seiner Entdeckung, dass Eisen(II)-Salze in Verbindung mit Wasserstoffperoxid organische Substrate in wässriger saurer Lösung oxidieren können, immer wieder untersucht und besprochen worden.^[1–3] Die intermediäre Bildung von Hydroxylradikalen^[4] und/oder Eisen(IV)-Spezies^[5] wurde auf der Basis von experimentellen Beobachtungen vorgeschlagen, und DFT-Rechnungen sprechen für das Auftreten hochvalenter Zwischenstufen.^[6] Vor kurzem wurden Oxoeisen(IV)-Intermediate im Katalysezyklus von Taurin- α -ketoglutarat-Dioxygenase (TauD) identifiziert^[7,8] und bei mehreren synthetischen Nicht-Häm-Eisenkomplexen charakterisiert,^[9–14] wobei auch zwei hochaufgelöste Kristallstrukturanalysen vorgestellt wurden.^[10,13] Anhand der spektroskopischen Merkmale dieser Präzedenz-

fälle können nun auch ähnliche Zwischenstufen in anderen Systemen analysiert werden.

Oxoeisen(IV)-Komplexe werden üblicherweise in organischen Lösungsmitteln hergestellt, es gibt allerdings auch zwei Berichte über ihre Synthese in wässriger Lösung. Im ersten Fall wurde das vorher charakterisierte $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ ($\text{N4Py} = \text{Bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{methylamin}$) in einem 3:1- $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ -Lösungsmittelgemisch (v/v) aus einer Reaktion der Eisen(II)-Vorstufe mit verschiedenen Oxidationsmitteln, einschließlich H_2O_2 , nachgewiesen. Allerdings wurden keine mechanistischen Studien der Reaktion publiziert.^[15] Im zweiten Fall wurde ein wässriger High-Spin-Oxoeisen(IV)-Komplex durch Reaktion von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit Ozon in saurer wässriger Lösung identifiziert, wobei auch versucht wurde, die Natur der Oxidationsmittel bei der Fenton-Reaktion zu klären.^[16] Hier berichten wir nun über eine mechanistische Untersuchung der Reaktion in Wasser von H_2O_2 mit einem Nicht-Häm-Eisen(II)-Komplex, der einen fünfzähligen Bispidonliganden L enthält. Dabei bildet sich ein Oxoeisen(IV)-Komplex mit $S = 1$ unter Bedingungen, die denen der Fenton-Reaktion sehr ähnlich sind.

Bei der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{BF}_4)_2]$ ^[17] mit PhIO oder H_2O_2 in Wasser bei 25 °C bildet sich eine hell grünblaue Spezies **2** mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 715 \text{ nm}$ ($\epsilon = 400 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), was auf die Bildung eines Oxoeisen(IV)-Komplexes ($S = 1$) hinweist (Abbildung 1).^[9–14] Hochauflö-

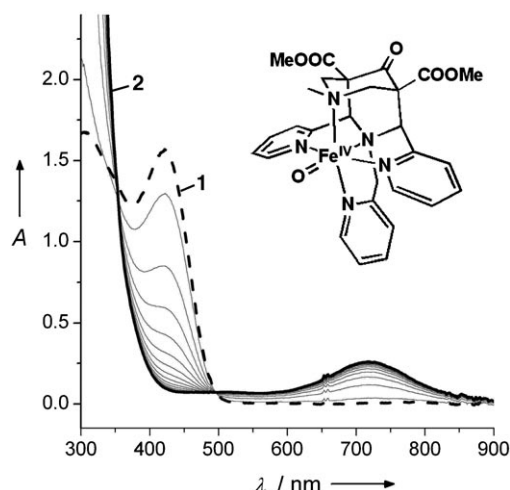


Abbildung 1. Die Reaktion von 1 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{BF}_4)_2]$ (**1**; ----) mit 10 Äquiv. H_2O_2 bei 0 °C in 50 mM Citratpuffer bei pH 5.4 bildet $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O})]^{2+}$ (**2**; —).

sende Elektrospray-Massenspektrometrie der wässrigen Lösung zeigt mehrere Ionen bei m/z 293.5741, 302.5790 und 692.1623, die den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O}) + \text{H}_2\text{O}]^{2+}$, und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + \text{BF}_4]^{+}$ zugeordnet werden können (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Der Einbau von Wasser in die letzten beiden Ionen rührt von der Hydratisierung der Carbonylfunktion des Ligandenrückgrats her und wurde bereits bei der Kristallstrukturanalyse des Eisen(II)-Startmaterials beobachtet.^[17] Im Falle von PhIO als Oxidationsmittel wurde die Bildung von **2** durch die Analyse des auftretenden Mößbauer-Du-

[*] Dr. J. Bautz, Dr. M. Kerscher, Prof. Dr. P. Comba
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
INF 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6226-548-453
E-Mail: peter.comba@aci.uni-heidelberg.de

Dr. A. Stubna, Prof. Dr. E. Münck
Department of Chemistry
Carnegie Mellon University
Pittsburgh, PA 15213 (USA)
Fax: (+1) 412-268-1061
E-Mail: emunck@cmu.edu

Dr. M. R. Bukowski, Prof. Dr. L. Que, Jr.
Department of Chemistry and
Center for Metals in Biocatalysis
University of Minnesota
207 Pleasant Street SE, Minneapolis, MN 55455 (USA)
Fax: (+1) 612-624-7029
E-Mail: que@chem.umn.edu

Dr. A. Lienke
Unilever Research and Development
Olivier van Noortlaan 120
3133 AT Vlaardingen (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Unilever (P.C.) sowie den U.S. National Institutes of Health (L.Q. GM-33162 und E.M. EB-001475) unterstützt.

Hintergrundinformationen (Abbildungen mit den Elektrospray-Massenspektren von **2**, die H_2O_2 -Konzentrationsabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von **2** und die Eyring-Auftragungen der Bildung von **2**) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

blettis belegt (Abbildung 2a), das 90 % des gesamten Eisens der Probe entspricht. Diese Daten in Verbindung mit der Absorption bei 715 nm der Mößbauer-Probe liefern einen Extinktionskoeffizienten von $400 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ für **2**.

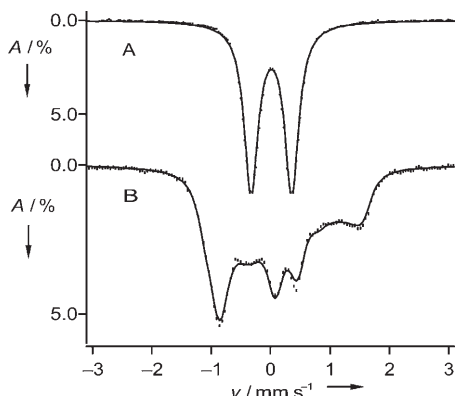


Abbildung 2. 4.2-K-Mößbauer-Spektrum von **2**, erhalten durch Oxidation von **1** mit PhIO, aufgenommen mit $B=0 \text{ T}$ (A) und $B=8.0 \text{ T}$ (B). Die durchgezogenen Linien sind simulierte Spektren mit $D=+23(2) \text{ cm}^{-1}$, $E/D=0$ (fest), $g=2.0$, $A_z/g_n\beta_n=-22(2) \text{ T}$, $A_x/g_n\beta_n=-20(2) \text{ T}$, $A_y/g_n\beta_n\approx-5 \text{ T}$, $\Delta E_Q=0.69(1) \text{ mm s}^{-1}$, $\eta=0.5$, $\delta=0.02(1) \text{ mm s}^{-1}$ (relativ zu Eisen bei 298 K) und $\Gamma=0.29 \text{ mm s}^{-1}$. Etwa 90 % des ^{57}Fe in der Probe können **2** zugeordnet werden, die übrigen 10 % scheinen zu einer High-Spin-Eisen(III)-Verbindung zu gehören; hierauf weisen Spektren hin, die mit einer Beschleunigung von $\pm 11 \text{ mm s}^{-1}$ aufgenommen wurden (Daten sind nicht abgebildet).

Die Mößbauer-Analyse belegt, dass **2** zur neuen Familie von Low-Spin-Eisen(IV)-Komplexen mit $S=1$ zählt.^[9–14] Wir haben Mößbauer-Spektren bei einer Vielzahl von Temperaturen und angelegten Magnetfeldern aufgenommen (4.2 K: 0, 1.0, 2.5, 4.0, 6.0 und 8.0 T; 35 K: 8.0 T; 100 K: 8.0 T). Die Spektren bei 4.2 K für $B=0 \text{ T}$ (A) und $B=8.0 \text{ T}$ (B) sind in Abbildung 2 gezeigt. Das Nullfeld-Spektrum enthält ein Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q=0.69 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Isomerenverschiebung von $\delta=0.02 \text{ mm s}^{-1}$. Die kleine Isomerenverschiebung weist **2** als einen Fe^{IV} -Komplex aus. Die durch die experimentell bestimmten Messpunkte verlaufenden, durchgezogenen Linien sind Simulationen auf der Basis des gewöhnlich verwendeten ($S=1$)-Hamilton-Operators [Gl. (1)] unter Verwendung der in Abbildung 2 angegebenen Parameter. Diese Parameter ähneln stark denen anderer, kürzlich publizierter Eisen(IV)-Komplexe.^[9–14]

$$\mathbf{H} = \mathbf{D}(S_z^2 - 2/3) + E(S_x^2 - S_y^2) + g_e\beta\mathbf{S}\mathbf{B} + \mathbf{SAI} - g_n\beta_n\mathbf{BI} + H_Q \quad (1)$$

Hierbei beschreibt H_Q die Quadrupolaufspaltung des angeregten Kernzustands (die anderen Symbole haben ihre übliche Bedeutung). Alle weiteren Simulationen der gemessenen Spektren sind von gleicher Qualität wie die in Abbildung 2 gezeigte. Wir haben zudem geprüft, ob die Daten mittels eines ($S=2$)-Hamilton-Operators, was einem High-Spin- Fe^{IV} -Zentrum entspräche, angemessen beschrieben werden können. Während dies für die Daten bei 4.2 K auch in guter Qualität gelingt, erhält man mit diesen Tieftemperaturparametern für die Daten bei 35 und 100 K nur eine sehr

schlechte Simulation. Dies zeigt, dass **2**, wie erwartet, einen ($S=1$)-Grundzustand aufweist. Es ist angebracht, den Spinzustand auch von anderen $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexen zu untersuchen, da für ähnliche Verbindungen große Nullfeldaufspaltungsparameter D gefunden wurden, die auf eine niedrig liegende ($S=2$)-Konfiguration hinweisen.^[14,18] DFT-Rechnungen für den ($S=1$)-Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{NCMe})]^{2+}$ ($D=28 \text{ cm}^{-1}$) ergeben eine tief liegende ($S=2$)-Konfiguration bei 2900 cm^{-1} (siehe Hintergrundinformationen von Lit. [14]; TMC = 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclodecan). Der berechnete D -Wert für **2** mit 23 cm^{-1} weist auf einen angeregten ($S=2$)-Zustand bei nur geringfügig höherer Energie hin (wenn man von einer ähnlichen Kovalenz in beiden Komplexen ausgeht).

Mit H_2O_2 als Oxidationsmittel bildet sich **2**, abhängig vom eingestellten pH-Wert (Abbildung 3), in unterschiedlichen

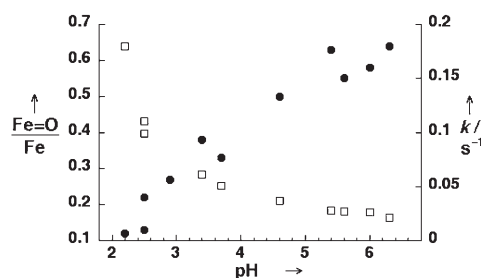


Abbildung 3. pH-Abhängigkeit der Ausbeute (●, links) und der Bildungsgeschwindigkeit von **2** (□, rechts) bei 0°C in 50 mM Citratpuffer.

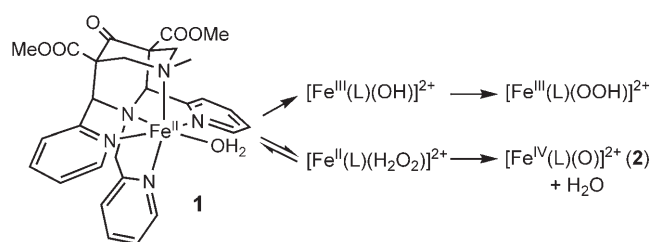
Ausbeuten, die durch die Intensität der Absorptionsbande bei 715 nm bestimmt wurden. Die Reaktion von **1** ($\lambda_{\text{max}}=405 \text{ nm}$) bei pH 5.4 (50 mM Citratpuffer) zu **2** ($\lambda_{\text{max}}=715 \text{ nm}$) läuft binnen 80 s bei 0°C ab; ein isobestischer Punkt liegt bei 490 nm, und es treten keine weiteren Chromophore auf (Abbildung 1). Die Reaktion zeigt bei Verwendung eines Überschusses von H_2O_2 ein Verhalten pseudo-erster Ordnung und eine Abhängigkeit erster Ordnung der Bildungsgeschwindigkeit von der H_2O_2 -Konzentration, wie aus der Entwicklung der Bande bei 715 nm folgt (Bauch bei 715 nm, Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Somit scheint **1** mit H_2O_2 unter diesen Bedingungen direkt zu **2** zu reagieren.

Für weitere Einblicke in den Bildungsmechanismus von **2** wurden Ausbeute und kinetisches Verhalten bei pH 2–6 in 50 mM Citratpuffer untersucht (Abbildung 3). Bemerkenswert ist, dass sich **2** über den gesamten beobachteten pH-Bereich bildet, wobei die Ausbeute linear von pH 2 bis 6 ansteigt und bei pH 6 eine maximale Ausbeute von ca. 60 % erreicht. Einmal gebildet ist **2**, auch bei niedrigem pH-Wert, für Stunden stabil. Komplex **2** ist auch in Gegenwart von H_2O_2 stabil und zeigt damit keine Katalaseaktivität. Zwar steigt also die Ausbeute mit steigendem pH-Wert, zugleich verringert sich aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wie sich über das Verschwinden von **1** (Bande bei 405 nm) oder die Bildung von **2** (Bande bei 715 nm) verfolgen lässt.

Die Temperaturabhängigkeit der Bildung des Oxoeisen(IV)-Komplexes wurde bei pH 3.4, 5.4 und 6.3 bestimmt (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Durch

Eyring-Auftragungen lassen sich die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bestimmen (Tabelle 1). Die Aktivierungsenthalpie ist etwa 20 kJ mol^{-1} kleiner, die Aktivierungsentropie um den Faktor zwei größer als jeweiligen die Werte für die Bildung von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMP})]$ ($\text{H}_2\text{TMP} = \text{meso-Tetramesitylporphin}$) und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})]^{2+}$ (TPA = Tris(2-pyridylmethyl)amin) aus den entsprechenden Peroxo-eisen(III)-Komplexen (Tabelle 1).^[19–21] Dies weist auf unterschiedliche Bildungsmechanismen der Oxoeisen(IV)-Komplexe hin. Da bei den letztgenannten Beispielen das Produkt wohl über eine homolytische O-O-Bindungsspaltung erhalten wird, postulieren wir für **2** die Bildung durch die Reaktion von **1** mit H_2O_2 und eine Eisen(II)-unterstützte heterolytische O-O-Bindungsspaltung. (Wie von einem Gutachter angemerkt wurde, ist die beobachtete Kinetik auch in Einklang mit einer geschwindigkeitsbestimmenden Bildung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$, gefolgt von schnellen Reaktionsschritten, die zur $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies führen. Allerdings sollte der Ligandenaustausch an einem kinetisch labilen High-Spin-Eisen(II)-Zentrum leicht vonstatten gehen und nicht geschwindigkeitsbestimmend sein.) Tatsächlich ist die experimentelle Aktivierungsenthalpie der Reaktion von **1** nach **2** vergleichbar mit der durch DFT-Methoden bestimmten Energie bei Reaktionen von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOR}$ -Zwischenstufen zu $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexen in den Mechanismen der Pterin-abhängigen und 2-Oxoglutarat-abhängigen Nicht-Häm-Eisenenzyme.^[22–24]

Die Reaktion von **1** mit H_2O_2 in Wasser unterscheidet sich deutlich von der analogen Reaktion in Methanol, wo eine violette $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ -Zwischenstufe beobachtet wird.^[25] Diese benötigt 1.5 Äquiv. H_2O_2 , die in zwei Schritten über eine $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ -Zwischenstufe reagieren (Schema 1, oben).^[26] Bei Reaktion von **1** mit H_2O_2 in Wasser gibt es keine Hinweise auf einen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ -Chromophor, der entsprechend zu **2** zerfallen würde. Stattdessen zeigt sich in Abbildung 1 ein isosbestischer Punkt im Bereich von 500 nm, der für eine direkte Reaktion von **1** nach **2** spricht. Die beobachtete Kinetik zweiter Ordnung und die große, negative Aktivierungsentropie stützen einen Mechanismus, in dem H_2O_2 in einem Vorgleichgewicht an das Eisen(II)-Zentrum koordiniert und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter heterolyti-



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von **1** mit H_2O_2 in Methanol (oben) und wässriger Lösung (unten).

scher O-O-Bindungsspaltung zu **2** reagiert. Hierbei wandert das Proton vom proximalen an das terminale Sauerstoffatom des gebundenen H_2O_2 (Schema 1, unten). Zurzeit ist noch unklar, warum bei höherem pH-Wert eine höhere Ausbeute von **2** bei niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird; dies kann in der Unterdrückung von Nebenreaktionen bei höherem pH-Wert begründet sein. Tatsächlich führten längere Zeitintervalle bei tiefem pH-Wert zu einem Verlust des isosbestischen Verhaltens bei der Umwandlung von **1** in **2**.

Wir haben einen Eisen(II)-Komplex untersucht, der durch Reaktion mit H_2O_2 bei tiefem pH-Wert unter O-O-Bindungsspaltung zu einem Low-Spin-Oxoeisen(IV)-Komplex reagiert. Dieser Komplex unterscheidet sich deutlich von einer kürzlich durch Reaktion von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit Ozon bei pH 1 erhaltenen wässrigen High-Spin-Oxoeisen(IV)-Spezies^[16] und verdeutlicht die wichtige Rolle von mehrzähligen Liganden bei der Kontrolle von Spinzustand und Produktbildung. Zwar haben DFT-Rechnungen die direkte Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und H_2O_2 unter Fenton-Bedingungen vorausgesagt,^[6] die meisten experimentellen Daten zu wässriger Fenton-Chemie stützen allerdings die Beteiligung von Hydroxylradikalen.^[2,3,16] Die hier vorgestellten Befunde zeigen, dass auch die von Bray und Gorin vor über 70 Jahren formulierte $[\text{FeO}]^{2+}$ -Spezies^[5] mithilfe des fünfzähligen Liganden L auftreten kann.

Eingegangen am 22. März 2006

Online veröffentlicht am 21. Juli 2006

Tabelle 1: Aktivierungsparameter der Reaktion von **1** (1 mM) zu **2** mit H_2O_2 (10 Äquiv.) in 50 mM Citratpuffer und verwandter Reaktionen.

Reaktion	Lm.	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
1 → 2	pH 3.4 pH 5.4 pH 6.3 \varnothing ^[a]	32(4) 34(2) 35(2) 34	−149(14) −150(6) −148(8) −150	diese Arbeit diese Arbeit diese Arbeit
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOtBu})(\text{TPA})(\text{NCMe})]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{NCMe})]^{2+}$	MeCN	52(1)	−74(3)	[20]
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOtBu})(\text{TPA})(\text{NCMe})]^{2+} + \text{PyO} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{OPy})]^{2+}$ ^[b]	MeCN	50(2)	−42(10)	[20]
$[\text{Fe}^{\text{III}}\{\kappa^2\text{-OOC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}\}(\text{TPA})]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})]^{2+}$	Aceton	54(3)	−35(13) oder −42(12)	[21]
$[(\text{TMP})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-O-Fe}^{\text{III}}(\text{TMP})] \rightarrow 2[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMP})]$	Toluol	61	−60	[19]
Ber. für $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OOR}) \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ in Nicht-Häm-Eisenenzymen		12–20		[22–24]

[a] Mittelwert. [b] OPy = Pyridin-*N*-oxid.

Stichwörter: Eisen · Koordinationschemie · N-Liganden ·
Oxidationen · Oxoliganden

- [1] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* **1894**, 65, 889.
- [2] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 125.
- [3] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 155.
- [4] F. Haber, J. Weiss, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 147, 332.
- [5] W. C. Bray, M. H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2124.
- [6] F. Buda, B. Ensing, M. C. M. Gribnau, E. J. Baerends, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2775.
- [7] J. M. Bollinger, Jr., J. C. Price, L. M. Hoffart, E. W. Barr, C. Krebs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4245.
- [8] C. Krebs, J. C. Price, J. Baldwin, L. Saleh, M. T. Green, J. M. Bollinger, Jr., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 742.
- [9] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5306.
- [10] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, 299, 1037.
- [11] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 3665.
- [12] V. Balland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301.
- [13] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3690.
- [14] M. R. Bukowski, K. D. Koehntop, A. Stubna, E. L. Bominaar, J. A. Halfen, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2005**, 310, 1000.
- [15] C. V. Sastri, M. S. Seo, M. J. Park, K. M. Kim, W. Nam, *Chem. Commun.* **2005**, 1405.
- [16] O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, Jr., A. Bakac, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6871; Erratum: O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, Jr., A. Bakac, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 340.
- [17] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 407.
- [18] J. C. Schöneboom, F. Neese, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5840.
- [19] A. L. Balch, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 297.
- [20] J. Kaizer, M. Costas, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3671.
- [21] A. Mairata i Payeras, R. Y. N. Ho, M. Fujita, L. Que, Jr., *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4944.
- [22] A. Bassan, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4055.
- [23] T. Borowski, A. Bassan, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1031.
- [24] A. Bassan, T. Borowski, P. E. M. Siegbahn, *Dalton Trans.* **2004**, 3153.
- [25] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, Jr., T. Wistuba, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1283.
- [26] G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Jr., Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que, Jr., B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1929.