

Ein Molybdän(0)-Isocyanid-Komplex als $\text{Ru}(2,2'\text{-Bipyridin})_3^{2+}$ -Analogon: ein starkes Reduktionsmittel für die Photoredoxkatalyse

Laura A. Büldt, Xingwei Guo, Alessandro Prescimone und Oliver S. Wenger*

Abstract: Es wird der erste homoleptische Mo^0 -Komplex mit zweizähnigen Isocyanidliganden vorgestellt, der $^3\text{MLCT}$ -Lumineszenz mit Quantenausbeuten und Lebenszeiten vergleichbar zu denen von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ zeigt. Dieser Mo^0 -Komplex ist ein sehr starkes Photoreduktionsmittel, was sich mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie am Beispiel der Reduktion von Acetophenon, die mit quasi-diffusionslimitierter Kinetik abläuft, zeigen ließ. Das Anwendungspotential des Komplexes als Photoredoxkatalysator wurde anhand der Umlagerung eines Acylcyclopropan zu einem 2,3-Dihydrofuran demonstriert. Diese Reaktion erfordert ein derart negatives Reduktionspotential, dass selbst der stark reduzierende $\text{Ir}(2\text{-Phenylpyridin})_3$ -Photosensibilisator sie nicht katalysieren kann. Folglich legt diese Studie den Grundstein für die Verwendung von chelatisierenden Isocyanidliganden, um Mo^0 -Komplexe mit langlebigen angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zuständen zugänglich zu machen, die eine ungewöhnlich anspruchsvolle Photoredoxchemie erschließen.

R $\text{u}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$) ist der Prototyp einer umfangreichen Klasse von Metallkomplexen mit langlebigen angeregten Metall-zu-Ligand-Ladungtransfer($^3\text{MLCT}$)-Zuständen,^[1] die zahlreiche Komplexe auf Basis der Edelmetalle Ru^{II} ,^[2] Os^{II} ,^[3] Re^{IV} ^[4] und Ir^{III} ^[5] umfasst. Außer solchen d⁶-Metall-Diiminen haben auch viele Pt^{II}- und Au^{V/VI}-Komplexe vorteilhafte Lumineszenzeigenschaften.^[6] Hingegen sind emittierende, auf kostengünstigen Metallen basierende Komplexe deutlich schwieriger zu erhalten.^[7] Namhafte Ausnahmen bilden in diesem Zusammenhang Zn^{II}- oder Cu^I-Komplexe.^[8] Allerdings unterliegen deren angeregte MLCT-Zustände oft starken geometrischen Verzerrungen,^[9] wodurch strahlungslose Relaxation in den Grundzustand dominieren kann.

Viele der genannten Metallkomplexe finden Anwendung z.B. als Triplettfänger in organischen Leuchtdioden (OLEDs),^[10] als Photosensibilisatoren in Farbstoffsolarzellen (DSSCs)^[11] oder als Sensibilisator für Elektronen- und Energietransferprozesse in künstlichen und biologischen Systemen.^[12] In den letzten Jahren hat das Interesse an der Photoredoxkatalyse im Kontext von organischer Synthese,^[13] besonders mit Ru^{II}- und Ir^{III}-Komplexen, stark zugenommen.

Außerdem werden $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und ähnliche Komplexe nun gemeinhin für die Produktion von Solarkraftstoffen, z.B. die lichtgetriebene Reduktion von CO_2 oder H_2O , eingesetzt.^[14] Allerdings ist Ruthenium ein Edelmetall mit einem Anteil von ca. 10^{-3} ppm in der Erdkruste, und auch wenn die Lumineszenz- und Redoxeigenschaften von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Komplexen durch Variation der Liganden regelbar sind, ergeben sich Limitierungen in diesem Vorgehen. Im Hinblick auf das fortwährend große Interesse an den genannten Forschungsgebieten – von organischer Synthesechemie, über Anwendungen in der Materialforschung, bis hin zur Solarenergieumwandlung – ist die Entwicklung neuer Photosensibilisatoren höchst erstrebenswert.

Die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von Mo^0 -Komplexen mit einzähnigen Arylisocyanidliganden wurden das erste Mal vor nahezu 40 Jahren erforscht.^[15] Es wurde in der Tat $^3\text{MLCT}$ -Lumineszenz beobachtet, jedoch werden diese Komplexe unter Lichtanregung labil und sind daher für die meisten Anwendungen ungeeignet.^[15,16] Vor kurzer Zeit wurde über W⁰-Komplexe mit einzähnigen Arylisocyanidliganden berichtet, die starke Emitter und Photoreduktionsmittel sind. Allerdings ist W⁰ als 5d-Metall von Natur aus weniger anfällig gegen Substitutionsreaktionen als das 4d-Metall Mo⁰.^[17] Wir stellten die Hypothese auf, dass die Verwendung von chelatisierenden Arylisocyaniden anstelle von einzähnigen Liganden zu robusten Mo^0 -Komplexen mit langlebigen angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zuständen und hoher Reduktionskraft führen sollte.

Im Vergleich zu α -Diiminen wie zum Beispiel 2,2'-Bipyridin wurde erstaunlich wenig zu chelatisierenden Isocyanidliganden veröffentlicht,^[18] besonders im Hinblick auf lumineszierende Metallkomplexe.^[19] Wir synthetisierten den neuen Liganden 2,2''-Diisocyan-3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl (CNAr_3NC) und brachten ihn mit $\text{Mo}(\text{THF})_2\text{Cl}_4$ in Gegenwart von Na/Hg zur Reaktion, um so den in Abbildung 1 gezeigten Komplex $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ zu erhalten (Hintergrundinformationen (SI), S. S2–S5). Per Ein-kristallröntgenstrukturanalyse können Mo-C-Abstände von 2.051(5) und 2.056(4) Å sowie C-Mo-C-Bisswinkel zwischen 82.9(2) und 94.2(4)° (SI, S. S6 und S7) bestimmt werden. In jedem der Liganden sind Torsionswinkel von 51.2(7) und 55.8(7)° zwischen dem zentralen Benzolring und den beiden seitlichen Ringen zu finden. *Trans*-ständige Isocyanbenzol-einheiten stehen nahezu orthogonal zueinander. Die Methylenstituenten helfen, das Metallzentrum gegen die Umgebung abzuschirmen und tragen damit wahrscheinlich zur Gesamtstabilität des Komplexes bei. Die C≡N-Streckschwingungsfrequenz im Komplex beträgt $\tilde{\nu} = 1939\text{ cm}^{-1}$ gegenüber $\tilde{\nu} = 2113\text{ cm}^{-1}$ im freien Liganden. Dies lässt auf eine maßgebliche π -Rückbindung schließen (SI, S. S8).^[20]

[*] L. A. Büldt, Dr. X. Guo, Dr. A. Prescimone, Prof. Dr. O. S. Wenger
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johanns-Ring 19 und Spitalstrasse 51
4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: oliver.wenger@unibas.ch

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605571> zu finden.

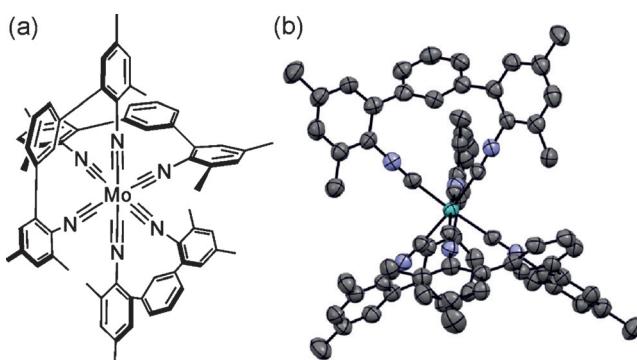


Abbildung 1. $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$: a) Strukturformel und b) Molekülstruktur im Kristall;^[29] thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grau C, grün Mo, blau N; H-Atome sind nicht gezeigt.

In cyclovoltammetrischen Experimenten wird das Mo^0 -Zentrum bei einem Potential (E^0) von -0.40 V gegen Fc^+/Fc in THF reversibel zu Mo^1 oxidiert (SI, S. S9). Dies ist im Einklang mit Werten, die zuvor für Mo^0 -Komplexe mit einzähnigen Isocyanidliganden berichtet wurden.^[15a]

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in THF (Abbildung 2a) weisen eine breite Bande zwischen $\lambda = 350$ und 560 nm auf, die der MLCT-Absorption von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ähnelt. Ligandenbasierte Absorptions werden bei

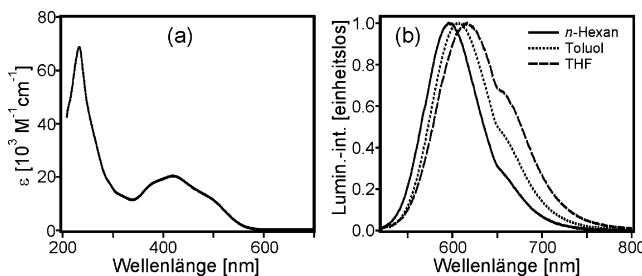


Abbildung 2. a) UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in THF bei 20°C . b) Normierte Lumineszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm).

kürzeren Wellenlängen beobachtet. Das Maximum der Photolumineszenzbande wird, wie für eine MLCT-Emission erwartet, mit Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Toluol und *n*-Hexan zunehmend blauverschoben (Abbildung 2b). Die Lumineszenzlebenszeit (τ) nimmt von 74 ± 7 (THF), über 166 ± 17 (Toluol) bis 225 ± 23 ns (*n*-Hexan) in Lösungen unter Inertgas bei 20°C zu (SI, S. S11). Parallel zu diesem Effekt steigt auch die Quantenausbeute der Photolumineszenz (ϕ) von (0.6 ± 0.1) zu (2.3 ± 0.2) bis $(4.5 \pm 0.4\%)$ (SI, S. S11). Ein ausgeprägter rigidochromer Effekt sowie bi-exponentielle Emissionszerfälle mit Lebenszeiten im μs -Bereich lassen sich in gefrorenen Matrices bei 77 K beobachten (SI, S. S12 und S13). Aus den Emissionsspektren bei 77 K kann eine Energie des emittierenden ${}^3\text{MLCT}$ -Zustandes (E_{00}) von 2.2 eV abgeschätzt werden. Die transienten Differenzspektren des langlebigen angeregten ${}^3\text{MLCT}$ -Zustandes von $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln ähneln stark dem des ${}^3\text{MLCT}$ -Zustandes von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (SI, S. S10).

Aus dem Grundzustandspotential von -0.40 V gegen Fc^+/Fc und der Energie (E_{00}) von 2.2 eV für den emittierenden angeregten Zustand (siehe oben) lässt sich ein Potential von ca. -2.6 V gegen Fc^+/Fc für die Oxidation von Mo^0 zu Mo^1 in dem langlebigen ${}^3\text{MLCT}$ -Zustand abschätzen. Um diesen Näherungswert für das Redoxpotential des angeregten Zustandes zu verifizieren, wurde der lichtinduzierte Elektronentransfer mit Acetophenon (ACP) untersucht. Das Potential des ACP/ACP⁻-Redoxpaars in THF ist -2.5 V gegen Fc^+/Fc ,^[21] und somit sollte ${}^3\text{MLCT}$ -angeregtes $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus in der Lage sein, ACP zu ACP⁻ zu reduzieren. Tatsächlich wird ein ausgeprägter Löscheffekt auf die Photolumineszenz von $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in THF bei Zugabe von ACP beobachtet (SI, S. S14), und eine Stern-Volmer-Darstellung (Abbildung 3a)

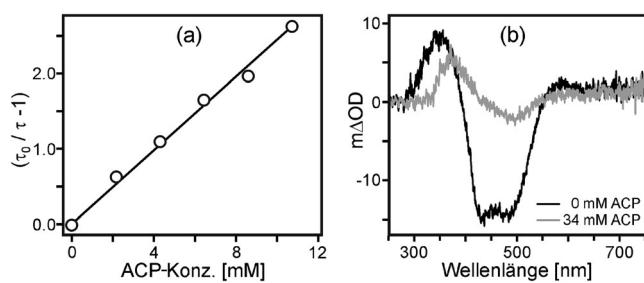
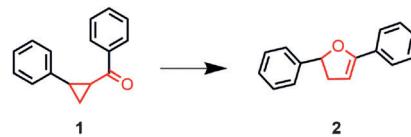


Abbildung 3. Stern-Volmer-Darstellung aus Lumineszenzlebenszeiten ($\lambda_{\text{det}} = 615$ nm) von ca. 10^{-5} M $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in THF unter Inertgas bei 20°C in Gegenwart von zunehmenden Konzentrationen von ACP. b) Transiente Differenzspektren von ca. 10^{-5} M $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in Abwesenheit (schwarz) und Gegenwart (grau) von 34 mM ACP. Anregung und Detektion erfolgten wie oben beschrieben. Das Verschwinden des negativen Signals zwischen $\lambda = 400$ und 520 nm wird durch die Bildung des ACP-Radikalansions (ACP⁻) verursacht (siehe Text und SI, S. S14–S16).

liefert eine Löschkonstante von $(3.1 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, die dem Diffusionslimit nahe ist. Die transienten Differenzspektren in Abbildung 3b sind mit der Bildung von ACP⁻ und $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3^+$ im Einklang (siehe SI, S. S14–S16 für weitere Erläuterungen).

Des Weiteren wurde das Anwendungspotential von $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ als Photoredoxkatalysator bei der Umlagerung eines Acylcyclopropan **1** zu einem 2,3-Dihydrofuran **2** (Schema 1), ähnlich einer in der organischen Syntheschemie wichtigen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung,^[22] untersucht. 2,3-Dihydrofuranen bilden elementare Strukturlemente einer Vielzahl von biologisch aktiven Verbindungen, wie Aflatoxin B₁, und sie gelten als nützliche Zwi-

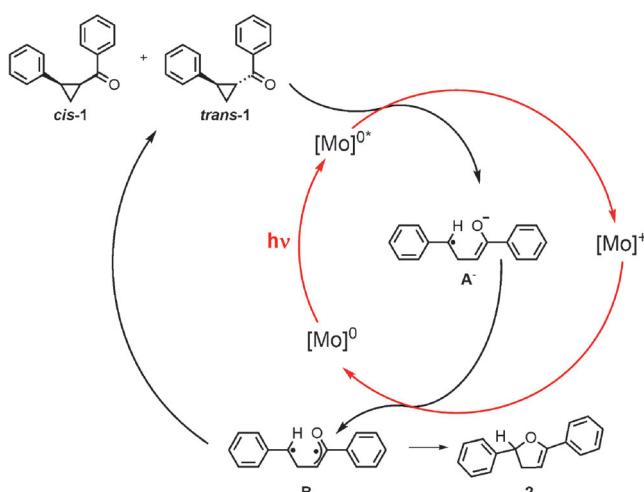


Schema 1. Die Umlagerung von Acylcyclopropan **1** zum 2,3-Dihydrofuran **2** erfolgte mit einer Ausbeute von 84% unter Lichtbestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 455$ nm) in Gegenwart von 5% $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in wasserfreiem $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\text{TON} = 17$).

schenstufen für die Synthese.^[23] Die in Schema 1 dargestellte Reaktion wurde als Maßstab für die Anwendbarkeit unseres Komplexes gewählt. Die Transformation von **1** zu **2** ist thermisch nur schwer durchführbar, da sehr harsche Reaktionsbedingungen oder aktivierende Gruppen voneinander sind.^[24]

Wird eine Lösung von Substrat **1** mit 5 % $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ in wasserfreiem $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ mithilfe einer blauen LED-Lampe bei $\lambda_{\text{exc}} = 455 \text{ nm}$ in einem unter Vakuum versiegelten NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur bestrahlt, wird Produkt **2** in 84 % Ausbeute erhalten. Unter identischen Bedingungen wird mit dem bekannten Photosensibilisator $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ($\text{ppy} = 2\text{-Phenylpyridin}$) kein Umsatz erzielt. Wir führen dies auf das sehr negative Potential, das zur ersten Reduktion von **1** benötigt wird, zurück. Diese Reduktion initiiert nachfolgend die pericyclische Umlagerung durch einen Diradikalmechanismus. Es kann angenommen werden, dass das benötigte Potential ähnlich zu dem von Acetophenon (-2.5 V gegen Fc^+/Fc) ist. Unser Mo^0 -Komplex hat somit ausreichend Reduktionskraft (-2.6 V gegen Fc^+/Fc), um lichtinduzierten Elektronentransfer mit nahezu diffusionslimitierten Kinetiken zu ermöglichen (siehe oben). Im Unterschied dazu weist der $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Photosensibilisator ein Reduktionspotential von nur -2.1 V gegen Fc^+/Fc im angeregten Zustand auf^[13c] und ist daher nicht in der Lage, Substrat **1** effizient zu reduzieren.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von **1** zu **2** mittels $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ ist in Schema 2 dargestellt. Zu Beginn ist lediglich das *trans*-Isomer von



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Umwandlung von **1** zu **2**. Mo^{0*} kennzeichnet den angeregten $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ -Komplex.

1 vorhanden.^[25] Elektronentransfer von angeregtem $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ zu *trans*-**1** gibt die radikalische Zwischenstufe A^- , die durch die Grundzustandsspezies $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3^+$ zum Diradikal **B** oxidiert werden kann.^[26] **B** kann nun entweder in einer intramolekularen Reaktion Produkt **2** bilden oder wieder Substrat **1** regenerieren, wodurch allerdings eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomeren entsteht. Beide Diastereomere von **1** können anschließend wieder in den Katalyzyzyklus mit angeregtem Mo^0 -Komplex eintreten, bis die

Reaktion zu **2** vollständig ist. Dies ist im Prinzip eine Elektronen-katalysierte Reaktion.^[27]

Da das Diradikal **B** sowohl der Vorwärts- als auch der Rückreaktion unterliegt, ist die benötigte Bestrahlungszeit, um vollen Umsatz zu **2** zu erreichen, relativ lang (ca. 80 h). Dieser Umstand liegt in der Natur der hier untersuchten Beispielreaktion und ist eindeutig nicht auf eine Schwäche des Mo^0 -Sensibilisators zurückzuführen. Es war uns möglich, die Isomerisierung von **1** sowie die Bildung von **2** in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer durch NMR-Spektroskopie zu verfolgen (SI, S. S17). Die Gesamtausbeute von **2** wurde auf 84 % bestimmt. Hieraus ergibt sich eine Umsatzzahl (TON) von 17, die nahe am theoretischen Maximum von 20 bei einer Katalysatorbeladung von 5 % liegt.

Zusammenfassend waren wir in der Lage, den ersten homoleptischen Mo^0 -Komplex mit zweizähnigen Isocyanidliganden zu synthetisieren und zu charakterisieren. Angeregtes $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ weist eine um 1.3 V größere Reduktionskraft auf als $^3\text{MLCT}$ -angeregtes $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ^[1a, 2a, 13c] und ist um circa 0.5 V stärker reduzierend als angeregtes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ^[13c, 17a, 28] womit es eines der stärksten der bis heute bekannten, im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Photoreduktionsmittel ist. Das Anwendungspotential von Mo^0 -Komplexen mit chelatisierenden Isocyanidliganden im Bereich der Photoredoxkatalyse wurde am Beispiel einer pericyclischen Umlagerung unter Beweis gestellt. Diese Reaktion ist photochemisch sehr schwierig auszuführen, da sie nur durch sehr starke Reduktionsmittel initiiert werden kann. Der $\text{Mo}(\text{CNAr}_3\text{NC})_3$ -Komplex ist in der Lage, in dieser Reaktion als robuster und effektiver Photoredoxsensibilisator zu fungieren, und ist damit dem weitläufig genutzten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplex klar überlegen.

Unsere Studie zeigt, dass chelatisierende Isocyanidliganden Mo^0 -Komplexe mit langlebigen $^3\text{MLCT}$ -Zuständen zugänglich machen. Diese Komplexe emittieren im sichtbaren Spektralbereich und ermöglichen ungewöhnlich anspruchsvolle Photoredoxchemie.

Danksagung

Diese Forschung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds durch den Beitrag Nr. 200021_156063/1 und NCCR Molecular Systems Engineering unterstützt.

Stichwörter: Elektronentransfer · Isocyanidliganden · Lumineszenz · Photochemie · Photokatalyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11247–11250
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11413–11417

[1] a) C. R. Bock, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4710–4712; b) R. Bensasson, C. Salet, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3722–3724.

[2] a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277; b) J. K. McCusker, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 876–887; c) J. England, C. C. Scarborough, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4605–4621.

- [3] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993–1019.
- [4] a) K. S. Schanze, D. B. MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63–89; b) D. J. Stufkens, A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127–179.
- [5] a) M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970–7977; b) J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713–1727; c) K. N. Swanick, S. Ladouceur, E. Zysman-Colman, Z. F. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11079–11082; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11241–11244; d) R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178–8211; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8300–8334.
- [6] a) M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115–137; b) V. W. W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555–563; c) T. T. Zou, C. T. Lum, C. N. Lok, J. J. Zhang, C. M. Che, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8786–8801; d) F. N. Castellano, I. E. Ponomchenko, E. Shikhova, F. Hua, M. L. Muro, N. Rajapakse, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819–1828; e) M. A. Malwitz, S. H. Lim, R. L. White-Morris, D. M. Pham, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10885–10893; f) M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 3541–3547.
- [7] a) S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739; b) A. Vogler, H. Kunkele, *Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transition, Interactions I*, Vol. 213, Springer, Berlin, **2001**, S. 43–182; c) A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711–743.
- [8] a) G. Cheng, G. K. M. So, W. P. To, Y. Chen, C. C. Kwok, C. S. Ma, X. G. Guan, X. Chang, W. M. Kwok, C. M. Che, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4623–4635; b) D. G. Cuttell, S. M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6–7.
- [9] L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7022–7034.
- [10] a) A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971–12979; b) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [11] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [12] a) B. Geiss, C. Lambert, *Chem. Commun.* **2009**, 1670–1672; b) A. Magnusson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjö, S. Styring, V. Sundström, L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1899–1909; c) J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369–379; d) L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301–346; e) D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12354–12357; f) A. J. Howarth, M. B. Majewski, M. O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282*, 139–149; g) M. Goez, C. Kerzig, R. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9914–9916; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10072–10074.
- [13] a) J. Svoboda, B. König, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5413–5430; b) J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; c) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; d) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. N. Du, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532; e) T. Bach, J. P. Hehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000–1045; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1032–1077; f) H. H. Huo, X. D. Shen, C. Y. Wang, L. L. Zhang, P. Rose, L. A. Chen, K. Harms, M. Marsch, G. Hilt, E. Meggers, *Nature* **2014**, *515*, 100–103; g) K. T. Tarantino, P. Liu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022–10025; h) O. Gutierrez, J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4896–4899; i) A. C. Bissember, R. J. Lundgren, S. E. Creutz, J. C. Peters, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5129–5133; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5233–5237.
- [14] a) J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995–2004; b) M. G. Pfeffer, B. Schäfer, G. Smolentsev, J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmüller, C. Kuhnt, M. Wachtler, B. Dietzek, V. Sundström, S. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5044–5048; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5132–5136; c) D. J. Boston, C. D. Xu, D. W. Armstrong, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16252–16255; d) A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 564–567; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 574–577; e) E. Reisner, D. J. Powell, C. Cavazza, J. C. Fontecilla-Camps, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18457–18466; f) J. F. Hull, Y. Himeda, W. H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383–388; g) S. Kato, J. U. Jung, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3756–3764; h) C. D. Windle, M. W. George, R. N. Perutz, P. A. Summers, X. Z. Sun, A. C. Whitwood, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6847–6864; i) H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346–354; j) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802–6827; k) C. Herrero, A. Quaranta, S. El Ghachoui, B. Vauzeilles, W. Leibl, A. Aukaualo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12067–12072.
- [15] a) K. R. Mann, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 306–307; b) K. R. Mann, M. Cimolino, G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, A. A. Orio, G. Albertin, H. B. Gray, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 97–101.
- [16] L. E. Shaw, C. H. Langford, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 165–169.
- [17] a) W. Sattler, M. E. Ener, J. D. Blakemore, A. A. Rachford, P. J. LaBeaume, J. W. Thackeray, J. F. Cameron, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10614–10617; b) W. Sattler, L. M. Henling, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1198–1205; c) H. Kvapilová, W. Sattler, A. Sattler, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, M. Towrie, H. B. Gray, S. Zalis, A. Vleek, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8518–8528.
- [18] a) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 650–665; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 681–696; b) F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 203–205; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 213–215; c) D. T. Plummer, G. A. Kraus, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3492–3497; d) M. L. Winzenburg, J. A. Kargol, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 415–428; e) A. Naik, T. Maji, O. Reiser, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4475–4477; f) A. Naik, L. Meina, M. Zabel, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1624–1628; g) M. Knorn, E. Lutsker, O. Reiser, *Organometallics* **2015**, *34*, 4515–4520; h) D. Vicenzi, P. Sgarbossa, A. Biffis, C. Tubaro, M. Basato, R. A. Michelin, A. Lanza, F. Nestola, S. Bogiali, P. Pastore, A. Venzo, *Organometallics* **2013**, *32*, 7153–7162.
- [19] a) F. Monti, A. Baschieri, E. Matteucci, A. Mazzanti, L. Sambri, A. Barbieri, N. Armaroli, *Faraday Discuss.* **2015**, *185*, 233–248; b) M. Knorn, T. Rawner, R. Czerwieniec, O. Reiser, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5186–5193; c) D. B. Bagal, G. Kachkovskyi, M. Knorn, T. Rawner, B. M. Bhanage, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6999–7002; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7105–7108.
- [20] a) G. W. Margulieux, N. Weidemann, D. C. Lacy, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueiroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5033–5035; b) C. C. Mokhtarzadeh, G. W. Margulieux, A. E. Carpenter, N. Weidemann, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueiroa, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5579–5587.
- [21] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727–7738.

- [22] a) J. E. Baldwin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1197–1212; b) M. Rubin, M. Rubina, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117–3179.
- [23] a) S. Son, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1046–1047; b) T. G. Kilroy, T. P. O’Sullivan, P. J. Guiry, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4929–4949.
- [24] a) C. L. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 3002–3004; b) R. K. Bowman, J. S. Johnson, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 573–576; c) V. K. Yadav, R. Balamurugan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2717–2719.
- [25] K. Miyazawa, T. Koike, M. Akita, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11677–11680.
- [26] Basierend auf bekannten Werten für strukturähnliche Enolate kann das Oxidationspotential von A^- als tiefer als -0.8 V gegen Fc^+/Fc abgeschätzt werden: M. Schmittel, M. Lal, R. Lal, M. Röck, A. Langels, Z. Rappoport, A. Basheer, J. Schlirf, H. J. Deiseroth, U. Florke, G. Gescheidt, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10842–10855.
- [27] A. Studer, D. P. Curran, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765–773.
- [28] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431–1432.
- [29] CCDC 1446591 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 8. Juni 2016

Online veröffentlicht am 27. Juli 2016