

O₂-Erzeugung

Katalytische Oxidation von Wasser durch einen Iridiumkomplex mit einem starken Carben-Donorliganden**

Ralte Lalrempuia, Neal D. McDaniel, Helge Müller-Bunz, Stefan Bernhard* und Martin Albrecht*

In memoriam Fiona O'Reilly

Die Erzeugung von Energie aus regenerativen Quellen ist eine der großen Herausforderung in der Energieforschung.^[1] Hierbei ist die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, in Analogie zum Nutzen von reichlich vorhandenem Wasser und Sonnenlicht als Rohstoff in der Natur, ein besonders attraktiver Ansatz. Die photosynthetische Bindung und Spaltung von Wasser ist in der Natur ein fein abgestimmter Prozess, der die Energiebarriere für die O-H-Bindungsspaltung und O-O-Bindungsbildung durch eine beeindruckende Kaskadenreaktion überwindet.^[2] Die Komplexität des natürlichen Prozesses erfordert für die Nachahmung alternative Ansätze,^[3] was besonders auf den Schritt der Wasseroxidation zutrifft.^[4] Für die Oxidation von Wasser mithilfe synthetischer Komplexe ist eine hohe Redoxflexibilität des aktiven Zentrums unabdingbar, da zur Bildung von O₂ aus H₂O vier Elektronen übertragen werden müssen. Neben einigen heterogenen Systemen^[5] wurden auch Rutheniumkomplexe für die Wasserspaltung entwickelt, bei denen man annimmt, dass sie über die Oxidation von Ru^{II} zu Ru^{VI} funktionieren.^[6] Bei zwei- und vierkernigen Rutheniumkomplexen wird dagegen angenommen, dass sie synergistisch arbeiten und dass daher nur eine Oxidation zu Ru^{IV} bzw. Ru^{III} für die Erzeugung von vier Elektronen zur O₂-Gewinnung erforderlich ist.^[7] Auch bis(cyclometallierte) Iridiumkomplexe^[8] und vierkernige Cobaltsysteme^[9] konnten erfolgreich zur Wasseroxidation eingesetzt werden, wobei deren photochemische Eigenschaften die Verwendung von Licht zur Ladungstrennung und anschließenden Wasseroxidation – also eine sehr gute Imitation der natürlichen Photosynthese – ermöglichen. Unlängst wurde berichtet, dass Cyclopentadie-

nyliridium(III)-Komplexe eine hohe Aktivität in der elektrochemisch induzierten Oxidation von Wasser aufweisen.^[10]

Da mit der Oxidation von Wasser mehrere Redoxschritte verbunden sind, gingen wir davon aus, dass abnormale N-heterocyclische Carbene nützliche Beobachterliganden sind. Abnormale Carbene sind formal neutrale Carben-Donorliganden, für die keine neutrale Resonanzstruktur existiert.^[11] Entsprechend ist der Beitrag der zwitterionischen Grenzstruktur zur Bindung sehr hoch,^[11] was sich stabilisierend auf die verschiedenen Oxidationsstufen eines geeigneten koordinierten Übergangsmetalls auswirken kann. Zusätzlich könnten diese Liganden als Zwischenspeicher sowohl für positive als auch für negative Ladungen dienen und so synergistische Effekte bieten, wie sie bei zwei- und vierkernigen Komplexen beobachtet wurden.^[7] Basierend auf diesen Überlegungen und aufgrund der Vielseitigkeit von Triazolen als möglichen Carbenvorstufen^[12] konzentrierten wir uns zunächst auf die Metallkoordination des pyridiniumfunktionalisierten Triazoliumsals **1** (Schema 1). Dieses Salz lässt sich durch kupferkatalysierte [2+3]-Cycloaddition („Klick-Chemie“)^[13] aus kommerziellem 2-Ethynylpyridin und Benzylazid, das wiederum aus NaN₃ und BnBr hergestellt wurde, und anschließende Methylierung mit MeOTf (OTf = Trifluormethylsulfonat) synthetisieren.

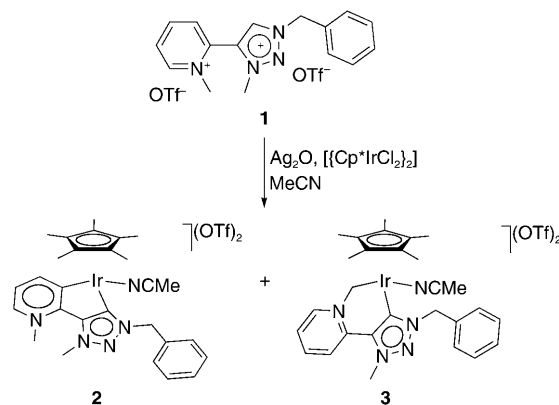
Die Umsetzung mit [[Cp*IrCl₂]₂] (Cp* = C₅Me₅) bewirkte eine doppelte C-H-Bindungsaktivierung unter Bildung der beiden C,C-chelatisierten Komplexe **2** und **3** (Schema 1).^[14] In **2** liegen zwei verschiedene abnormale N-heterocyclische Carbenliganden vor – ein Triazolyliden- und ein 3-Pyridylidenligand –, in Komplex **3** findet sich die für Pyridiniumli-

[*] Dr. R. Lalrempuia, Dr. H. Müller-Bunz, Prof. Dr. M. Albrecht
School of Chemistry and Chemical Biology
University College Dublin
Belfield, Dublin 4 (Irland)
Fax: (+353) 1716-2501
E-Mail: martin.albrecht@ucd.ie

Dr. N. D. McDaniel, Prof. S. Bernhard
Department of Chemistry, Carnegie Mellon University
4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15213 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom European Research Council (ERC-StG 208561) und von der Science Foundation Ireland unterstützt. S.B. wurde durch ein NSF-CAREER-Stipendium unterstützt (CHE-0949238). Wir sind Prof. O'Neill (UCD) sehr dankbar für die elektrochemische Analyse.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005260> zu finden.



Schema 1. Synthese der Komplexe **2** und **3**.

ganden-Vorstufen seltene Ylidbindung^[15] zusammen mit einem abnormalen Triazolyldenliganden. Komplex **2** konnte aus dem Reaktionsgemisch aufgrund seiner Unlöslichkeit in CH₂Cl₂ isoliert werden. Die CH₂Cl₂-lösliche Fraktion enthielt mehrere Substanzen mit – laut ¹H-NMR-Spektrum (mehrere Singulets um $\delta = 1.9$ ppm) – Cp*Ir als Fragment. Durch Erhitzen dieser Fraktion im Vakuum wurde Komplex **3** in mäßiger Ausbeute erhalten. Beim Versuch, Komplex **2** auf diese Art thermisch in Komplex **3** zu überführen, zersetzte er sich. Daraus lässt sich schließen, dass die Pyridyldenbindung in **2** keine Zwischenstufe der Bildung des Ylid-Komplexes **3** ist. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die Komplexe **2** und **3** über eine gemeinsame einzähnige Iridium-Triazolylden-Zwischenstufe entstehen, die C(sp²)-H- und C(sp³)-H-Bindungsaktivierung sowie Cyclometallierung eingehen kann.^[16]

Die Existenz einer solchen gemeinsamen Zwischenstufe wird durch NMR-Befunde für Reaktionen bei Raumtemperatur gestützt, bei denen die Bildung einzähniger Iridiumkomplexe mit dem Triazolyldenliganden nachgewiesen, aber keine C-H-Bindungsaktivierung des Pyridiniumfragments beobachtet wurde. Dieses Modell ist in Einklang mit der Tatsache, dass Triazoliumsalze Silbercarbenkomplexe bilden, während ähnliche Komplexe mit Pyridyldenliganden bisher unbekannt sind.^[12,17] Die Aktivierung einer exocyclischen C-H-Bindung, hier der NCH₃-Gruppe, die zur Bildung von **3** führte, ist in der Pyridiniumchemie neu, obwohl dies der klassische Verlauf der Reaktion eines Pyridiniumsalzes mit einer starken Base ist.^[18] Ähnliche Ylidkomplexe wurden bisher hergestellt, indem instabile Methylenkomplexe M=CH₂ mit Pyridin abgefangen wurden.^[15] Konkurrierende C(sp²)-H- und C(sp³)-H-Bindungsaktivierung wurde auch bei Imidazoliumsalzen beobachtet, die in der 2-Position alkyliert sind.^[19] Erste Untersuchungen in unseren Labors haben gezeigt, dass die Produktverteilung stark von sterischen und elektronischen Charakteristika der Triazoliumseitenkette beeinflusst wird. Somit kann durch geeignete Substituenten am Triazolium-Benzylsubstituenten eine ausschließliche Aktivierung der C(sp²)-H-Bindung (Bildung von Derivaten von **2**) oder die bevorzugte Aktivierung der N-gebundenen Methylgruppe erreicht werden. Solche Bindungsaktivierungsprozesse könnten auch bei der N-C-Bindungsspaltung in Imidazolylidenen von Bedeutung sein.^[20]

Die Komplexe **2** und **3** wurden vollständig charakterisiert. In gelöster Form ist die Drehung um die N-C_{Benzyl}-Achse gehindert, was sich aus dem scharfen AB-Dublett für die NCH₂-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum schließen lässt (²J_{H,H} = 15 Hz). Auch die Protonen der Methylengruppe des Iridiumgebundenen Kohlenstoffatoms in **3** liefern ein AB-Dublett ($\delta_{\text{H}} = 5.00$ und 4.99 ppm, ²J_{H,H} = 10.4 Hz). Das Signal des metallgebundenen Kohlenstoffatoms des Triazolyldenliganden liegt bei $\delta_{\text{C}} = 154.9$ (**2**) bzw. 147.0 ppm (**3**) und das der Iridiumkoordinierten Methylengruppe in **3** bei $\delta_{\text{C}} = 36.6$ ppm.

Die Folgerungen aus den Untersuchungen in Lösung wurden durch die Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen gestützt.^[14] Die Molekülstrukturen der Komplexe **2** und **3** zeigen die erwartete Klavierstuhl-Geometrie (Abbildung 1), mit einem Metallafünf- bzw. -sechsring. Der größere Ring in **3** hat zusammen mit der sp³-Hybridisierung des metallgebundenen Kohlenstoffatoms und der daraus folgenden längeren

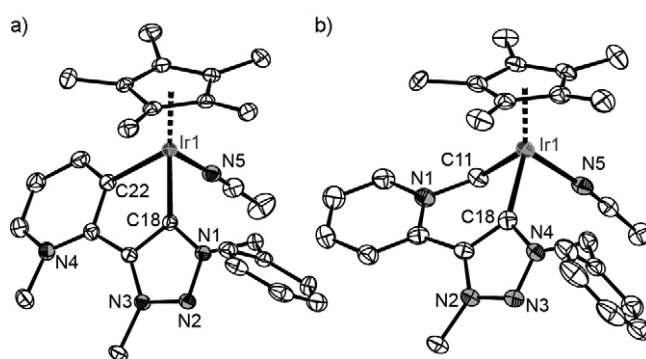


Abbildung 1. ORTEP-Präsentation der Strukturen der Komplexe **2** (a) und **3** (b) im Kristall; Ellipsoide jeweils für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nichtkoordinierte OTf[−]-Anionen und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeichnet.

Iridium-Kohlenstoff-Bindung (2.115(3) Å in **3**, 2.060(3) Å in **2**) eine Vergrößerung des Chelat-Bindungswinkels von 76.4(1)° in **2** auf 81.0(1)° in **3** zur Folge (Tabelle 1).^[21]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2** und **3**.

	2	3
Ir1-C18	2.024(2)	2.016(4)
Ir1-Cx ^[a]	2.060(3)	2.115(3)
Ir1-N5	2.032(2)	2.050(3)
Ir1-Cp _{centroid}	1.856(1)	1.844(3)
C18-Ir1-Cx ^[a]	76.38(10)	80.98(13)
C18-Ir1-N5	87.99(9)	87.08(12)
Cx-Ir1-N5 ^[a]	86.49(10)	81.38(13)

[a] x = 22 für **2**, x = 11 für **3**.

Beide Komplexe sind in Wasser löslich. In Gegenwart von (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] (CAN) setzte sofort Gasbildung ein, was auf eine katalytische Aktivität der Komplexe **2** und **3** für die Oxidation von Wasser hinweist. Die quantitative Analyse der Umsetzung ergab eine beträchtliche katalytische O₂-Produktion (Abbildung 2 oben) und eine bedeutend höhere katalytische Aktivität als beim Standard-Iridiumkomplex [Ir(ppy)₃](OH₂)₂OTf (Hppy = 2-Phenylpyridin).^[8] Bei einem Ce/Katalysator-Verhältnis von 900:1 ist der Umsatz durch die Verfügbarkeit des sich verbrauchenden Oxidationsmittels und nicht durch den Katalysator limitiert. Die Umsetzungen waren in weniger als 2 h weitgehend quantitativ. Zu Beginn der Reaktion ist die Umsatzgeschwindigkeit (TOF) ähnlich der mit dem Standard-Iridiumkatalysator erreichbaren (1.3 μmol O₂ entstehen nach 2 min), doch anschließend steigt sie erheblich an. Die Umsätze nach 1000 s (TON = 42 für **2** bzw. 86 für **3**) sind wesentlich höher als die der besten bislang bekannten Rutheniumkatalysatoren für die Wasseroxidation.^[3b,7] Ein analoger Iridiumkomplex mit einem C,N-zweizähligen Phenylpyridinliganden statt einem C,C-zweizähligen Carbenliganden weist unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls ähnliche Reaktivitäten auf.^[10]

In weiteren Versuchen wurde die Lebensdauer der katalytisch aktiven Substanz bei geringer Konzentration von **2** oder **3** bestimmt (Abbildung 2 unten).^[22] Nach drei Tagen ist

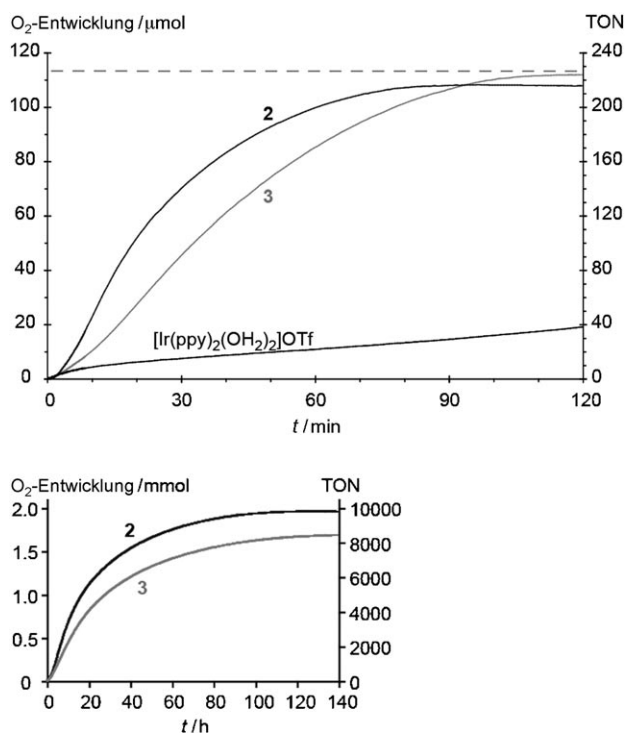


Abbildung 2. Oben: Katalytische Wasseroxidation unter Verwendung von 0.5 μmol Katalysator (**2**, **3** oder [Ir(ppy)₂(OH₂)₂]OTf) und 450 μmol Ce^{IV} als Oxidationsmittel in Wasser (1.0 mL, 25 °C); die gestrichelte Linie markiert die aufgrund der vorhandenen Ce^{IV}-Menge maximal erreichbare O₂-Entwicklung. Unten: O₂-Entwicklung (manometrisch bestimmt und durch Gaschromatographie kalibriert) und Umsatzzahlen (TON) über 140 h unter Verwendung von 0.2 μmol Katalysator **2** oder **3** und 10 mmol Ce^{IV} in Wasser (10 mL, 25 °C).

die Leistung von **2** etwas besser als die von **3**, doch beide sind noch immer aktiv, wenn auch mit geringeren Umsatzgeschwindigkeiten (314 h⁻¹ nach 10 h im Vergleich zu 33 h⁻¹ nach 70 h für **2**). Innerhalb von fünf Tagen erreichte **2** eine Umsatzzahl von fast 10000, was der höchste Wert ist, der bis heute für die Wasseroxidation beschrieben wurde (TON_{max} für **3**: 8350). Diese Produktivität entspricht der Bildung von fast 1.2 L O₂ pro mg Iridium. Die hohe Flexibilität in der Ligandensynthese sollte sich positiv auf weitere Optimierungen im Hinblick auf Robustheit und Aktivität des Katalysators auswirken.

Wir nehmen an, dass die außerordentliche Aktivität der Komplexe **2** und **3** in der katalytischen Wasseroxidation aus der hohen elektronischen Flexibilität des/der mesoionischen Liganden resultiert.^[23] Diese Liganden stabilisieren in ihrer neutralen Resonanzform (Carbentyp) relative niedrige Oxidationsstufen des Metalls. Höhere Oxidationsstufen, wie bei der als mögliche Zwischenstufe in der Wasseroxidation angenommenen Ir^V-Oxo-Spezies,^[10] könnten ebenfalls zugänglich sein, und zwar durch eine stärkere Beteiligung der zwitterionischen Resonanzform als Folge einer ausgeprägteren Ladungstrennung im Liganden unter Bildung eines kationischen Iminiumsystems und eines metallgebundenen, anionischen und damit stärker donierenden Vinylfragments. Die elektrochemische Analyse stützt die Annahme, dass der Ligand an der katalytischen Wasseroxidation beteiligt ist: In

wässriger Lösung (0.1 M KCl als Hilfselektrolyt) wurden mehrere Oxidationsprozesse im Potentialbereich von +0.7 bis +1.0 V gemessen, wobei die Werte von **2** (0.76, 0.86, 0.94 V)^[14] minimal niedriger lagen als die von **3** (0.77, 0.86, 0.96 V).^[14] Da diese Oxidationen nicht allein am Iridiumzentrum ablaufen können, lässt sich folgern, dass der Ligand bei hohen Oxidationspotentialen beteiligt sein muss. Eine Kooperation zwischen Metallzentrum und Ligand wurde in anderen katalytischen Systemen bereits beobachtet^[24] und ist möglicherweise auch in natürlichen Systemen zu finden, in denen hohe Oxidationsstufen erreicht werden müssen.

Wir haben somit ein vielseitiges System für die Oxidation von Wasser durch einen Iridiumcarbenkomplex vorgestellt. Sowohl die Flexibilität des Carbenliganden als auch die Modularität in Substitution und Art der Chelatisierung bieten zahlreiche Möglichkeiten für weitere Optimierungen des katalytischen Systems, das einen Beitrag zur umweltfreundlichen Treibstoffherstellung leisten könnte. Im Besonderen ist es erstrebenswert, die Redox Eigenschaften des Katalysators so einzustellen, dass sie auf Oxidationsmittel abgestimmt sind, die durch Licht aktiviert werden, um wie in der Natur O₂ und H₂ aus Wasser und Sonnenlicht herzustellen.

Eingegangen am 23. August 2010,
veränderte Fassung am 5. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 9. November 2010

Stichwörter: Iridium · N-heterocyclische Carbene · Sauerstoffbildung · Wasserspaltung · Ylide

- [1] a) J. Chow, R. J. Kopp, P. R. Portney, *Science* **2003**, *302*, 1528; b) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729; c) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26.
- [2] A. W. Rutherford, A. Boussac, *Science* **2004**, *303*, 1831.
- [3] Für ein gutes Modell des enzymatischen Mn₄-Zentrums siehe J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **1999**, *283*, 1524.
- [4] a) R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1697; b) X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842; c) W. C. Ellis, D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10990.
- [5] a) M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072; b) Y. Surendranath, M. Dinca, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2615; c) E. M. P. Steinmiller, K. S. Choi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20633; d) M. Dinca, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 10337; e) S. D. Tilley, M. Cornuz, K. Sivula, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6405.
- [6] a) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21; b) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8140; c) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74.
- [7] Zu zweikernigen Rutheniumkatalysatoren siehe a) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029; b) C. Sens, I. Romero, M. Rodriguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7798; c) R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802; d) Z. Deng, H. Tseng, R. Zong, D. Wang, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1835; zu vierkernigen Systemen siehe e) A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel,

- S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006; f) Y. V. Geletii, B. Botar, P. Koegerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896; g) A. Sartorel, P. Miro, E. Salvadori, S. Romain, M. Carraro, G. Scorrano, M. Di Valentin, A. Llobet, C. Bo, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16051.
- [8] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
- [9] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, 328, 342.
- [10] J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudwig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8731.
- [11] a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596; b) M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601; c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [12] a) P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534; b) O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668; c) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021; d) E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729.
- [13] a) H. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004; b) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51.
- [14] Experimentelle und analytische Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden. CCDC 788112 (**2**) und 788113 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] a) W.-K. Wong, W. Tam, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5440; b) D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5984.
- [16] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576.
- [17] a) J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; c) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
- [18] a) F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 605; b) K. W. Ratts, R. K. Howe, W. G. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6115; c) A. R. Katritzky, D. Moderhack, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 909.
- [19] a) M. Viciano, M. Feliz, R. Corberan, J. A. Mata, E. Clot, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5304; neuere mechanistische Untersuchungen zur Ir^{III}-induzierten C(sp³)-H-Bindungsaktivierung: b) Y. Tanabe, F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2007**, *26*, 4681; c) Y. Boutadla, O. Al-Duaij, D. L. Davies, G. A. Griffith, K. Singh, *Organometallics* **2009**, *28*, 433.
- [20] a) S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824; b) J. Ye, X. Zhang, W. Chen, S. Shimada, *Organometallics* **2008**, *27*, 4166; für die C-N-Bindungsaktivierung in Seitenketten siehe c) R. A. Diggle, A. A. Kennedy, S. A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 938.
- [21] Die Bindungslängen im Pyridiniumfragment sind in **2** und **3** im Wesentlichen gleichartig (Unterschiede < 0.01 Å), obwohl in **2** formal ein Pyridylidenligand vorliegt. Nur die Bindung zwischen C2 und C3 ist in **2** mit 0.03 Å deutlich länger als in **3**, auch wenn keine Bindungslängenalternanz wie in verwandten 2- oder 4-Pyridylidenkomplexen (Beispiele: a) J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8247; b) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.* **2008**, 1265; c) E. Alvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060; d) M. A. Esteruelas, F. J. Fernandez-Alvarez, E. Onate, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044; e) E. Alvarez, Y. A. Hernandez, J. Lopez-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496) beobachtet wurde.
- [22] Eine Lösung des Katalysators (0.2 mmol in 0.1 mL H₂O) wurde in einem 40-mL-EPA-Gefäß, ausgestattet mit einem Druckfühler, zu einer CAN-Lösung (5.5 g, 10 mmol, in 10 mL H₂O) gegeben. Die Druckerhöhung im geschlossenen System wurde gemessen und durch GC-Analyse kalibriert.
- [23] Die Zersetzung der Komplexe scheint weit weniger wahrscheinlich, weil die Umsatzgeschwindigkeit mit ihnen höher ist als mit IrO₂ und weil eine Kinetik erster Ordnung beobachtet wurde. Zur Aktivität von IrO₂ siehe a) F. A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2795; b) W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926.
- [24] a) C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790; b) H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814; c) T. Zweifel, J.-V. Naubron, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 559.