

Redoxaktive Liganden in der Katalyse

Vijayendran K. K. Praneeth, Mark R. Ringenberg und Thomas R. Ward*

Biomimetische Katalyse · Homogene Katalyse ·
Mehrelektronenreaktionen · Redoxaktive Liganden ·
Unedle Metalle

Roald Hoffmann zum 75. Geburtstag
gewidmet

Die in Metalloenzymen beobachtete Verwendung redoxaktiver Einheiten zusammen mit 3d-Übergangsmetallionen ist eine leistungsfähige Strategie für katalytische Mehrelektronenreaktionen. Die redoxaktiven Einheiten in Metalloenzymen können Redoxäquivalente „speichern“, wodurch Intermediate hoher Energie vermieden werden. Chemiker haben biomimetische Strategien entwickelt, um katalytische Varianten anspruchsvoller Umwandlungen auf der Grundlage redoxaktiver Einheiten in Nachbarschaft zu Metallzentren zu entwerfen. Diese Herangehensweise bietet die Möglichkeit, wenig toxischen und kostengünstigen 3d-Übergangsmetallen wie Fe oder Cu in katalytischen Mehrelektronenreaktionen einen Edelmetallcharakter zu verleihen.

„Formalisms are convenient fictions which contain a piece of the truth“

Roald Hoffmann^[1]

1. Einleitung

Um hohe Aktivierungsbarrieren zu vermeiden, unterteilen natürliche Systeme anspruchsvolle katalytische Transformationen in eine Sequenz aus Elementarschritten. Diese Strategie ist im Zusammenhang mit erneuerbaren Energien interessant, da hier energetisch aufwändige Mehrelektronenprozesse für die Umwandlung stabiler Moleküle (z. B. N₂, H₂O, CO₂, CH₄) in energiereiche Ersatzstoffe fossiler Brennstoffe benötigt werden. Die Natur löst dieses Problem durch die Verwendung von Enzymen, die ihre Redoxäquivalente über mehrere Atome verteilen, z. B. Metallcluster, redoxaktive Liganden, Aminosäuren usw.^[2] Hierdurch können die Enzyme nahe am thermodynamischen Potential der meisten natürlich vorkommenden Reaktionen arbeiten (Abbildung 1).

Redoxaktive Liganden vermitteln oft lebensnotwendige katalytische Mehrelektronentransformationen.^[3] Bei der Katalyse anspruchsvoller Reaktionen stützt sich die Natur auf redoxaktive Einheiten, die entweder als Ligand gebunden sind oder sich in der zweiten Koordinationssphäre eines

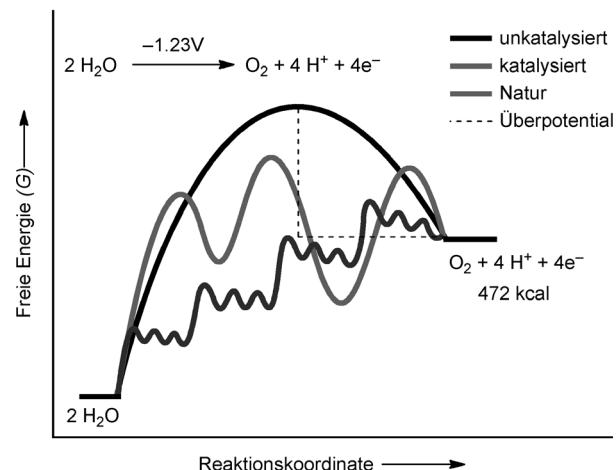
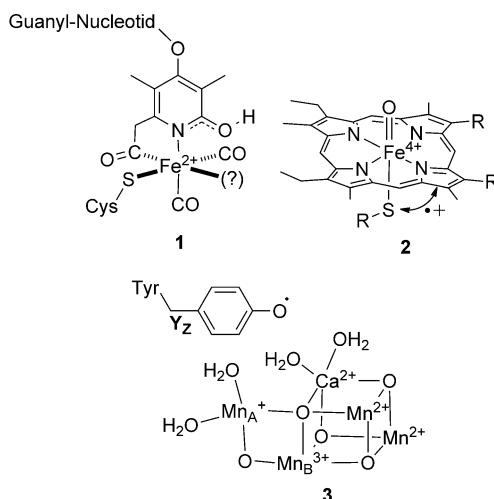


Abbildung 1. Durch die Aufteilung einer Mehrelektronen-Redoxreaktion in einzelne Schritte werden in der Natur hohe kinetische Barrieren umgangen.

Metall-Cofaktoren befinden. Die an Redoxreaktionen beteiligten prosthetischen Gruppen können mehrere Strukturmerkmale aufweisen: 1) einen „nicht-unschuldigen“ (non-innocent) redoxneutralen Liganden, 2) einen redoxaktiven Liganden und/oder 3) eine redoxaktive Einheit innerhalb der zweiten Koordinationssphäre des Metalls (Schema 1).

Das neueste Mitglied der Enzymfamilie der Hydrogenasen ist die „iron-only“-Hydrogenase **2** (Hmd), die einen zweizähnigen 2-Pyridonliganden enthält.^[4] Hier ist es wichtig zu erwähnen, dass während der Umsetzung des Wasserstoffs

[*] Dr. V. K. K. Praneeth, Dr. M. R. Ringenberg, Prof. T. R. Ward
Departement Chemie, Universität Basel
Spitalstrasse 51, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: thomas.ward@unibas.ch



Schema 1. Ausgewählte redoxaktive prosthetische Gruppen, die Mehrelektronen-Transformationen katalysieren. Struktur des aktiven Zentrums der [Fe]-Hydrogenase (**1**), die am direkten H₂-Transfer beteiligt ist; Oxoferryl-Schlüsselintermediat des Cytochrom P450 (**2**) für die Zweielektronenoxidation organischer Substrate; Struktur des sauerstoffentwickelnden Komplexes **3** mit einem Tyrosinrest aus der zweiten Koordinationssphäre, der an der Mehrelektronenreaktion bei der Wasserspaltung im Photosystem II beteiligt ist.

das Eisen zweiwertig bleibt. Dies wird ermöglicht durch die Gegenwart eines „nicht-unschuldigen“, aber redoxneutralen Liganden, der in zwei tautomeren Formen vorkommen kann: 2-Pyridon und 2-Hydroxypyridin. Die elektronische Struktur von Cytochrom P450, das für die Oxidation nichtaktivierter C-H-Bindungen zuständig ist, kann man als Fe^V-Oxo-Spezies wiedergeben. Die derzeit vorherrschende Beschreibung ist jedoch als ein Fe^{IV}(O)-Porphyrin(⁺) **1**.^[5] Cytochrom P450 steuert die Reaktivität durch die Verteilung eines Oxidationsäquivalents über das Porphyrin und den proximalen Cysteinliganden.^[6]

Betrachtet man die Position der redoxaktiven Einheiten in der zweiten Koordinationssphäre eines Metalloenzymes, so nehmen Tyrosin und Fe-S-Cluster einen Platz ihrer Wahl ein.^[7] Im sauerstoffentwickelnden Komplex (oxygen evolving complex, OEC) ist der Tyrosinrest (Y_z) in der zweiten Koordinationssphäre optimal platziert, um den sequentiellen Protonen- und Elektronenaustausch zwischen dem primären Donor des Photosystems II (P680) und dem OEC **3** zu dirigieren.^[8] Eine derart raffinierte Optimierung der Position findet sich auch in Fe-S-Clustern, in denen die Enzyme des Elektronentransfers im Vergleich zu synthetischen Fe-S-Modellen fein abgestimmt sind.^[9]

Bei den überall in der Natur vorkommenden Mehrelektronenprozessen finden Metalle Verwendung, bei denen Einelektronen-Redoxprozesse vorherrschen (Fe, Mn, Cu usw.). In der homogenen Katalyse werden jedoch meist Edelmetalle wie Pd oder Rh eingesetzt, die bereitwillig Zweielektronenprozesse eingehen. Die Natur nutzt redoxaktive Einheiten für die Speicherung und Vermittlung von Elektronenübergängen auf Metalle, wodurch unedlen Metallen Edelmetallcharakter verliehen wird. In diesem Kurzaufsatz geben wir einen Überblick über die neuesten von der



V. K. K. Praneeth promovierte 2008 in anorganischer Chemie an der Universität Kiel und der University of Michigan (USA) bei Prof. Nicolai Lehnert. Danach absolvierte er ein Postdoktorat an der University of Minnesota (USA) bei Prof. Lawrence Que mit Arbeiten zur *cis*-Dihydroxylierung mit Nicht-Häm-Eisenkomplexen. Zurzeit ist er Postdoc in der Gruppe von Prof. Thomas Ward, wo er Oxidationsreaktionen mit künstlichen Metalloenzymen erforscht.



Mark Ringenber promovierte 2011 in anorganischer Chemie an der University of Illinois in Urbana bei Thomas B. Rauchfuss mit einer Arbeit über redoxaktive Liganden in der Katalyse. Zurzeit ist er Postdoc an der Universität Basel. Seine Forschungen bewegen sich an der Schnittstelle zwischen Übergangsmetallkatalysatoren und der Biologie mit dem Ziel der Entwicklung künstlicher Metalloenzyme für die Umsetzung kleiner Moleküle.



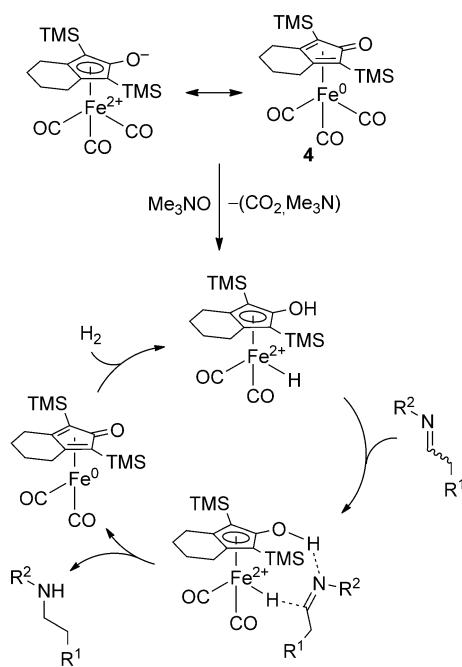
Thomas Ward promovierte 1991 an der ETH Zürich bei Prof. L. M. Venanzi. Nach zwei Postdoktoraten bei Prof. R. Hoffmann (Cornell) und C. Floriani (Lausanne) begann er seine unabhängige Laufbahn in der Bioanorganischen Chemie an der Universität Bern, bevor er 2000 an die Universität Neuchâtel wechselte. 2008 wechselte er an die Universität Basel. Seine Forschungen gelten der biomimetischen Katalyse, insbesondere den Wechselwirkungen in der zweiten Koordinationssphäre von Komplexen.

Biologie inspirierten Entwicklungen des Einsatzes redoxaktiver Liganden in der Katalyse.

2. Redoxneutrale „nicht-unschuldige“ Liganden

Wie für das Hmd gezeigt, existieren redoxneutrale, aber nicht-unschuldige Liganden in zwei stabilen tautomeren Formen, einer anionischen und einer neutralen Form. Schon vor der Entdeckung des Hmd wurden etliche redoxaktive nicht-unschuldige Liganden erfolgreich in der Katalyse eingesetzt.^[10] Der Rutheniumkatalysator von Shvo et al.^[11] und das Eisenanalogon **4** von Knölker et al.^[12] erinnern an das aktive Zentrum des Hmd.^[13] Wegen des in ihm enthaltenen günstigen und ungiftigen Eisens findet der Einsatz des Eisenkomplexes **4** als Hydrierungskatalysator zunehmend Beachtung.^[14] Die Darstellung der zwei mesomeren Formen von Komplex **4** in Schema 2 betont die Zweideutigkeit der Zuordnung der Oxidationsstufen von Metall und Ligand und legt nahe, dass derartige Liganden in der Tat als Elektronenreservoir fungieren können.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Milstein und Mitarbeiter bei der Untersuchung mehrerer Pinzett-Liganden mit „pyridonähnlichem“ Charakter als Katalysatoren ver-



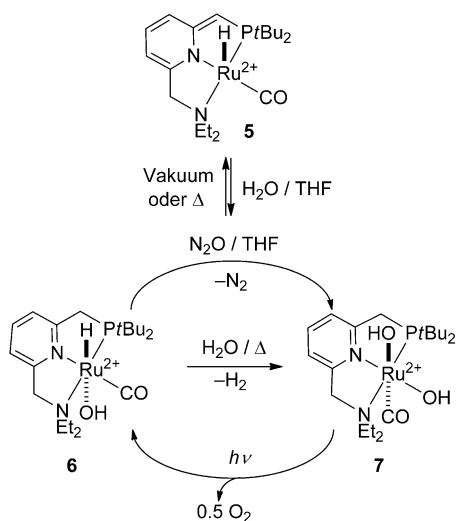
Schema 2. Reduktive Aminierung aliphatischer Aldehyde und Imine mit Knölkers Katalysator (4).

schiedener anspruchsvoller Reaktionen.^[15] Hervorzuheben ist Rutheniumkomplex **5**, der bei der sequentiellen Wasserspaltung eingesetzt werden kann (Schema 3). Die Wasserspaltung wird ermöglicht durch den dearomatisierten Rutheniumkomplex **5**, der anfänglich mit Wasser zum Hydrido-Hydroxo-Komplex **6** reagiert. Komplex **6** reagiert dann mit Wasser bei 100°C unter Freisetzung von H₂ zum Bis(hydroxo)-Komplex **7**. Durch Photolyse wird Sauerstoff freigesetzt, wodurch Hydrid **6** regeneriert wird.^[16] Diese Reaktionssequenz, formal eine Wasserspaltung, ist ein neuartiger Ansatz zur Entwicklung neuer Katalysatoren auf der Grundlage von nicht-unschuldigen Liganden.

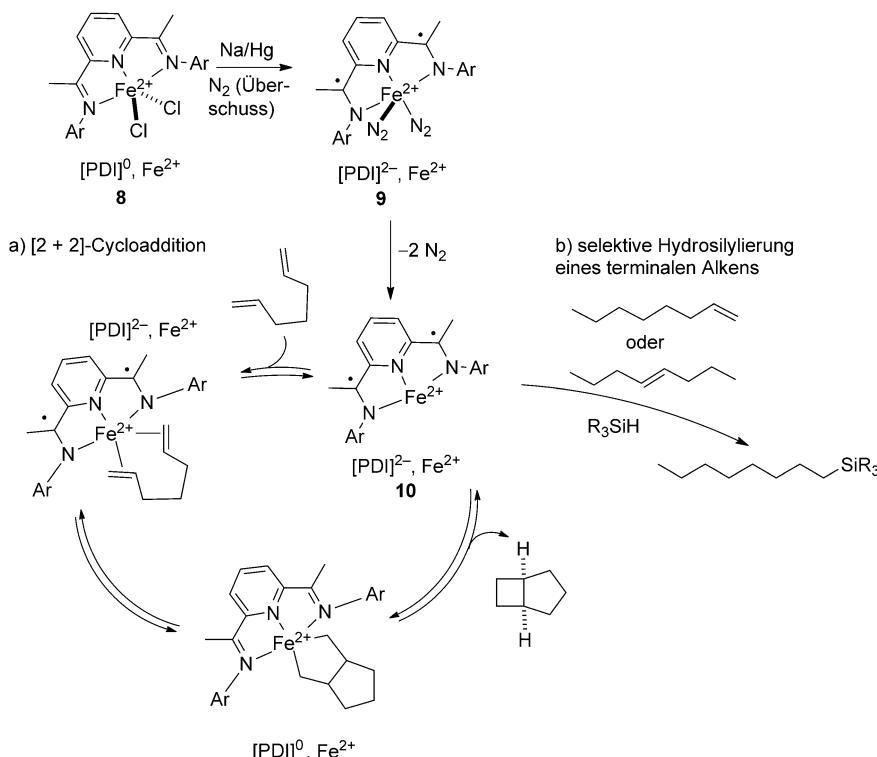
3. Redoxaktive Liganden

Seit 200 Jahren ist die Verwendung von Edelmetallen in der homogenen Katalyse von Zweielektronentransformationen nahezu allgegenwärtig. Mit Blick auf natürliche Systeme richtet sich seit einiger Zeit das Augenmerk auf die Entwicklung von Katalysatoren auf der Grundlage unedler Metalle, die im Vergleich zu Edelmetallen zumeist umweltschonender, weniger toxisch und preiswerter sind. Chirik und Mitarbeiter entwickelten mehrere Eisen- und Cobaltkatalysatoren, die unter Verwendung redoxaktiver Liganden auf der Grundlage von Bis(imino)pyridin (PDI) in Mehrelektronenprozessen eingesetzt werden können (Schema 4).^[17] Die Bis(imino)pyridinliganden können in vier Redoxzuständen vorliegen und an Redoxprozessen teilhaben, wodurch dem Metall die Vermittlung von Mehrelektronenprozessen ermöglicht wird.^[3d] Der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{PDI})\text{Cl}_2]$ (**8**) wird unter Stickstoffatmosphäre mit Natriumamalgam zum Bis(distickstoff)-Präkatalysator **9** reduziert. Die elektronische Struktur dieses Präkatalysators wurde mit spektroskopischen Methoden (NMR, XAS, Mößbauer und XES) in Kombination mit DFT-Rechnungen charakterisiert. Die Zweielektronenreduktion ist statt am Metall am PDI-Liganden lokalisiert.^[18] Diese Besonderheit ist entscheidend für die eisenkatalysierte [2+2]-Cycloaddition von Dienen zum entsprechenden Bicyclo[3.2.0]heptan (Schema 4a). Die Reaktion verläuft nicht in Gegenwart redox-inaktiver Liganden wie z. B. einem Pyridinbis(carben)-Liganden.^[18a] Vor kurzem wurde der reduzierte Bis(imino)pyridin-Eisen-Komplex **10** bei der Hydrosilylierung unaktivierter Olefine mit tertiären Silanen eingesetzt (Schema 4b). Katalysator **10** induziert vor der Hydrosilylierung auch die Wanderung eines internen Olefins an die terminale Kettenposition.^[19]

Seit 2000 wurden sterisch anspruchsvolle Amidophenolatliganden (ap^{2-}), die durch die Arbeiten von Wieghardt und Mitarbeitern populär wurden, als redoxaktive Liganden gut untersucht. Ein Großteil der Chemie kann statt am Metall an diesen Liganden stattfinden.^[20] Soper und Mitarbeiter entwickelten ein $[Co(ap)_2]^-$ -System (**11**) für C-C-Kreuzkupplungen nach Negishi. In Gegenwart von Alkylhalogeniden geht der Komplex formal eine oxidative Addition unter Bildung einer Co-C-Bindung ein. Das Metall behält formal die Oxidationsstufe 3+ mit einem intermediären Spin, und jedes Aminophenolat liefert ein Elektron, was zum entsprechenden $[Co^{III}(Iminosemichinon)_2(CH_2CH_3)]$ -Komplex **12** führt.^[21] Das Metall behält in beiden Schritten – der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung – formal dieselbe Oxidationsstufe. Nachfolgende Umsetzung von **12** mit einer Organozinkverbindung führt zum Kreuzkupplungsprodukt, was an einen reduktiven Eliminierungsschritt erinnert (Schema 5a). Diese Reaktion kann jedoch noch nicht katalytisch durchgeführt werden. In ähnlichen Arbeiten kombinierten Heyduk und Mitarbeiter Amidobis(phenolat)-Liganden mit Zr^{IV} in Verbindung **13**, um formal eine oxidative Addition zu **14** und eine reduktive Eliminierung von einem d⁰-Metall zu erreichen (Schema 5b).^[22] Vor kurzem gelang mit **13** die katalytische Disproportionierung von 1,2-Diphenylhydrazin zum entsprechenden Anilin und Azobenzol (Schema 5b).^[23] Derartige Systeme ähneln zinkhaltigen Al-



Schema 3. Milsteins rutheniumkatalysierte thermische Wasserstoff- und lichtinduzierte Sauerstoffentwicklung aus Wasser.



Schema 4. Nützliche organische Transformationen, die durch $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PDI})]^{\text{2-}}$ katalysiert werden: a) [2+2]-Cycloaddition und b) Olefinisomerisierung und Hydrosilylierung unfunktionalisierter Alkene.

koholdehydrogenasen; das redoxneutrale Metall bindet, positioniert und aktiviert das Substrat, während der Redoxprozess ausschließlich am NAD^+/NADH -Paar stattfindet.^[24]

Rauchfuss und Mitarbeitern gelang die Oxidation von Wasserstoff, indem sie einen ap^2 -Liganden mit einem $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}]$ -Rest **15** kombinierten.^[25] Während ein völlig reduzierter Komplex mit „Klavierstuhl“-Anordnung gegenüber Lewis-Basen unreaktiv ist, wird das Metall bei einer Ein-Elektronenoxidation Lewis-sauer und bindet Lewis-Basen wie CN^- , PR_3 und CH_3CN . In Gegenwart einer nicht-koordinierenden Base reduziert Wasserstoff Iminosemichinon (ap^-) zu Amidophenolat (ap^2) unter Freisetzung eines Protons. Die katalytische Umsetzung gelang durch Kombination eines Oxidationsmittels (ox^+) (Ag^+ oder $[\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{+}}$]), einer Base und Wasserstoff (Schema 6). Komplex **15** agiert als Katalysator der Wasserstoffoxidation, einem kritischen Schritt sowohl bei der Funktionsweise der Hydrogenasen als auch der Kathode in einer Wasserstoffbrennstoffzelle.

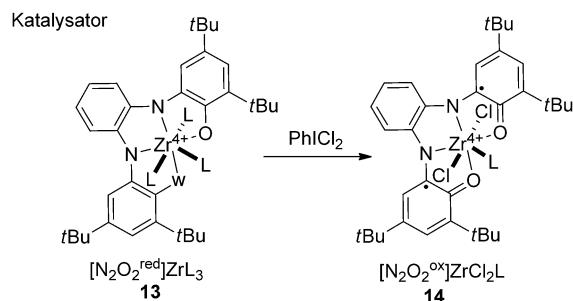
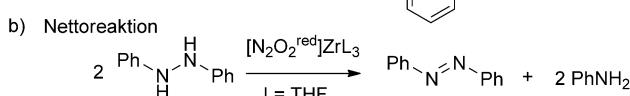
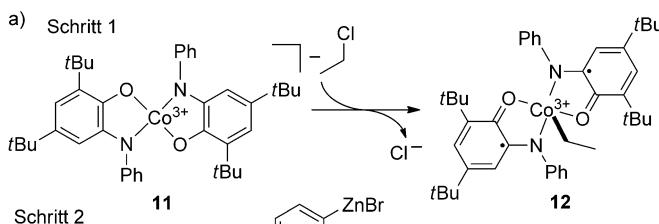
In Anlehnung an das bemerkenswerte blaue Dimer **16**, das von Meyer et al. hergestellt wurde und die Oxidation von Wasser katalysiert,^[26] gelang Tanaka und Mitarbeitern die katalytische elektrochemische Oxidation von Wasser mit einem Rutheniumkomplex des Chinonliganden **17** (Schema 7).^[27] Chinon kann drei Oxidationszustände einnehmen: Chinon, Semichinon und Catecholat. Der resultierende zweikernige Komplex zeigt eine bemerkenswerte Aktivität in der Oxidation von Wasser mit hohen Wechselzahlen (TON > 30000, TON = turnover number). Anders als andere Oxidationskatalysatoren, die auf hochvalenten Ru-Oxo-Spezies beruhen, pendelt Tanakas System zwischen Ru^{II} und Ru^{III} und

ist an ein ligandenzentriertes Redoxpaar gekoppelt (Semi-chinon/Chinon).^[28]

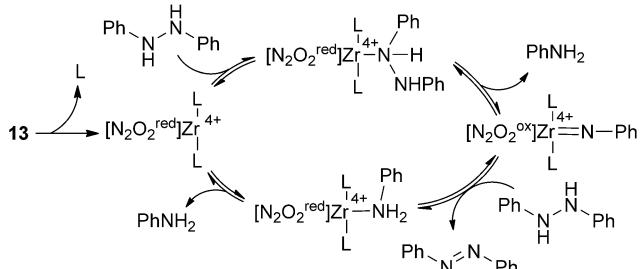
4. Redoxaktive Einheiten in der zweiten Koordinationssphäre eines Metalls

Die Gegenwart eines redoxaktiven $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Eisenclusters in Nachbarschaft zur Dieisen-Einheit gilt als einer der Schlüsselfaktoren für das geringe Überpotential und die außergewöhnliche Leistungsfähigkeit der $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenasen **18** (Schema 8).^[30] Die Bedeutung der redoxaktiven Einheit in der zweiten Koordinationssphäre des aktiven Zentrums der $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenase wurde in neueren Arbeiten von Rauchfuss und Mitarbeitern hervorgehoben. Sie zeigten, dass für die Aktivität des Katalysators **19** in der Wasserstoffoxidation bei niedrigem Druck und Raumtemperatur sowohl die redoxaktive Ferrocenylphosphoran-Einheit als auch der hängende Aminrest am verbrückenden Liganden kritisch sind. Die Oxidation von Wasserstoff ist exotherm und hat bei Raumtemperatur eine hohe kinetische Barriere. In der Natur wird dies durch die schnelle Ladungstrennung des Protons durch die redoxaktive Einheit in der zweiten Koordinationssphäre und einen „hängenden Aminrest“ umgangen.^[31]

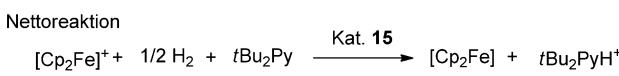
Die Natur verwendet oft Chinon-Cofaktoren als mobile Mediatoren beim Zweielektronentransfer (ETM, two-electron transfer mediators). In der homogenen Katalyse wurden Chinone als wirksame ETMs eingesetzt, um die Pd^{II} -Regeneration durch Luft bei oxidativen Wacker-Transformationen zu vermitteln.^[32] Dieser chinonvermittelte niederenergetische



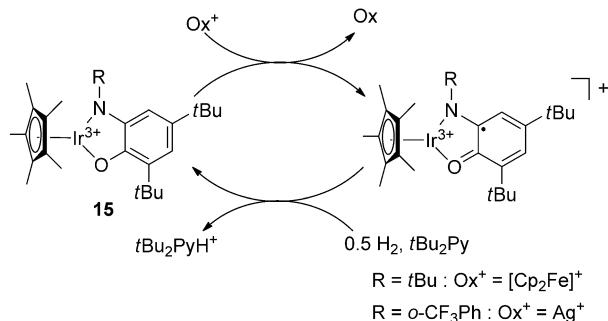
vorgeschlagener Mechanismus



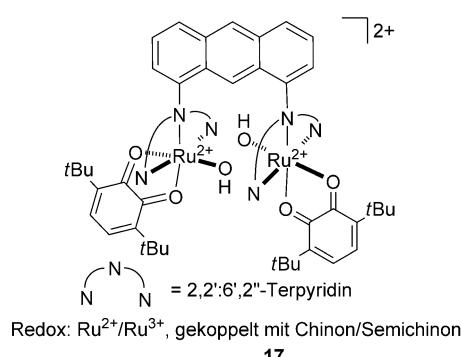
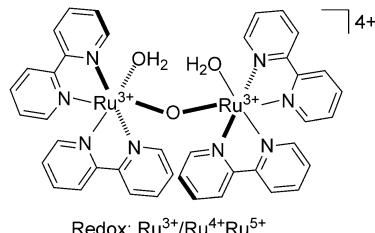
Schema 5. Entscheidende Beteiligung redoxaktiver Amidophenolat-Liganden in a) einer C-C-Bindungsbildungsreaktion und b) der katalytischen Disproportionierung von Diphenylhydrazin.



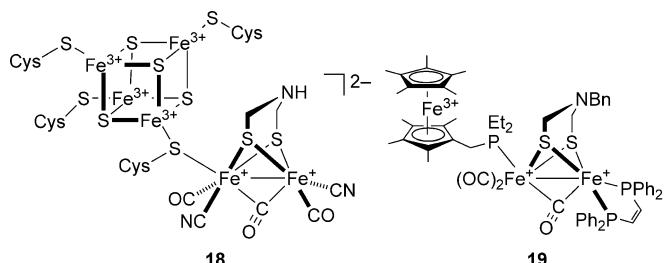
vorgeschlagener Mechanismus



Schema 6. Katalytische Wasserstoffoxidation unter Verwendung von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{ap})]$. Cp = Cyclopentadienyl; Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

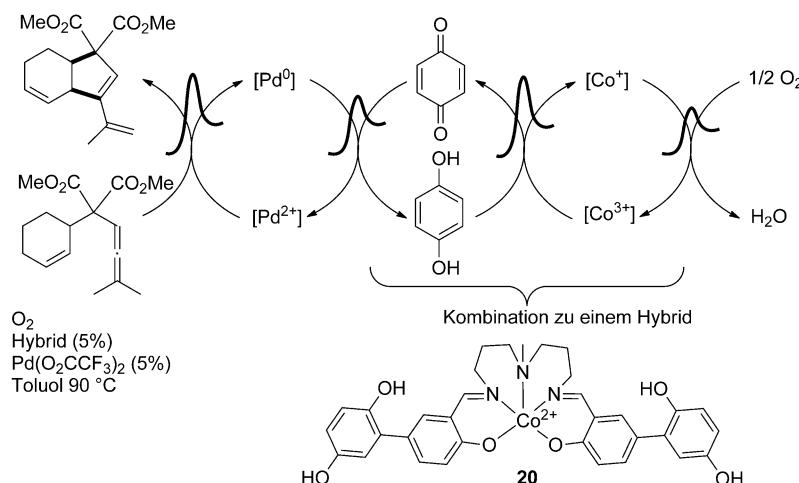


Schema 7. Dirutheniumkatalysatoren für die Oxidation von Wasser: Meyers ursprünglicher Rutheniumkomplex als blaues Dimer **16** und Tanakas chinonhaltiges System **17**. Für die Reaktion des blauen Dimers wird angenommen, dass sie an jedem Ru-Zentrum im katalytischen Zyklus über hochvalente Ru-Intermediate (Ru^{IV} und/oder Ru^V) verläuft.^[29] Dagegen gehen Reaktionen des Tanaka-Systems einher mit Redoxänderungen am Chinonrest kombiniert mit einem Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpaar.



Schema 8. Strukturen des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenase **18** und der Modellverbindung **19** nach Rauchfuss. Um katalytisch aktiv zu sein, benötigt das Enzymmodell beides: den redoxaktiven Ferroceniumrest in der zweiten Koordinationssphäre und den nicht-unschuligen Aza-Bügel.

Prozess konkurriert effizient mit der Bildung von Pd-Schwarz. Einem biomimetischen Ansatz folgend kann durch die Zugabe von zusätzlichen ETMs mit einem geeigneten Redoxpotential (zwischen dem Redoxpotential des terminalen Oxidationsmittels und dem des eigentlichen Katalysators) eine weitere Absenkung der Aktivierungsenergie und somit eine Katalyse nahe dem thermodynamischen Potential erreicht werden. Bäckvall und Mitarbeiter konnten diese Strategie erfolgreich anwenden, indem sie einen O₂-aktivierenden Metallkomplex, z.B. Phthalocyanin oder einen Schiff-Base-Metallkomplex, mit einem Chinonrest und einem das Substrat bindenden und oxidierenden Metallkatalysator kombinierten. Diese eleganten Redoxkaskaden imitieren manche der natürlichen niederenergetischen Stoffwechselwege, wie



Schema 9. Bäckvalls Hybridkomplex aus Hydrochinon/Cobalt-Schiff-Base (**20**) als leistungsfähiger Mediator Pd-katalysierter aerober oxidativer Kupplungsreaktionen. Jeder Redoxschritt hat eine niedrige Aktivierungsenergie, was zu einer effizienten katalytischen Gesamttransformation führt (siehe Abbildung 1).

z. B. jene der Atmungskette. Eine kovalente Verknüpfung des Hydrochinons **20** mit dem Metallkomplex trägt dazu bei, die Aktivierungsenergie des Oxidationsprozesses weiter zu verringern, wodurch die Bedeutung der redoxaktiven Einheiten der zweiten Koordinationssphäre für die Katalyse unterstrichen wird (Schema 9).^[33]

N-heterocyclische Carbenliganden (NHCs) sind bekannt für ihre starken, von der Oxidationsstufe des Metalls unabhängigen M-C-Wechselwirkungen.^[34] Das Anbinden einer redoxaktiven Einheit an ein NHC führt zu interessanten Eigenschaften des resultierenden Komplexes. In diesem Zusammenhang wurde vor kurzem über NHCs mit einem Naphthochinon- (**21**),^[35] einem Chinoxalin- (**22**),^[36] einem Ferrocen- (**23**)^[37] und einem Nicotinamidrest (**24**)^[38] berichtet (Schema 10). Der Oxidationszustand des redoxaktiven NHC-Liganden **21** spielt eine kritische Rolle in der Ni^{II} -katalysierten Kumada-Kreuzkupplung zwischen $PhMgCl$ und Bromarenen.^[35] Die Katalyse kann durch die Zugabe von Cobaltocen bzw. Ferrocenium reversibel gestoppt und wiederhergestellt werden. Dieses bemerkenswerte Verhalten wird Redoxänderungen am Chinonrest und nicht am Metall zugeschrieben.

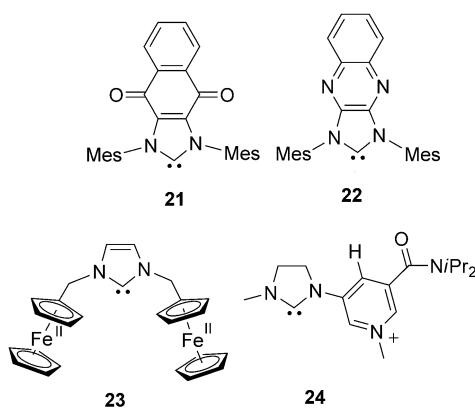
Das Einführen eines bezüglich Wasserstoffatomtransfer aktiven Restes in die zweite Koordinationssphäre eines Me-

talls, wie in **20–22**, kann protonengekoppelte Elektronentransferprozesse ermöglichen, wodurch die Bildung von Intermediaten hoher Energie vermieden wird.^[39] Dieser einzigartige Ansatz kann sich als zentral erweisen für die Bearbeitung einiger der derzeit großen Herausforderungen auf dem Gebiet der Katalyseforschung: Oxidation von C-H-Bindungen, Oxidation von Wasserstoff und Wasser, Reduktion von Kohlendioxid und Stickstoff usw.

5. Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der Redoxkatalyse mit nicht-unschuldigen oder redoxaktiven Liganden vorgestellt. Während die Verwendung von nicht-unschuldigen Liganden in der Katalyse bereits gut beschrieben ist, gehören redoxaktive Liganden noch nicht so lange zum Repertoire der Metallkatalyse. Leider sind einige der interessantesten Beispiele katalytischer Transformationen mit redoxaktiven Liganden auf den Einsatz von Edelmetallen angewiesen. Weitere Forschung auf dem Gebiet der Koordinationschemie und Katalyse mit unedlen Metallen ist daher unerlässlich. In Anlehnung an die Funktionsweise von Metalloenzymen kann diese Strategie zur Verwendung umweltschonender, unedler Metalle anstelle der derzeit verwendeten Edelmetalle führen. Für ein tiefgreifendes Verständnis des feinen elektronischen Wechselspiels zwischen Metall und Liganden, das sich letztendlich in den katalytischen Eigenschaften der Metallkomplexe widerspiegelt, benötigt es in der Koordinationschemie jedoch noch weitere Untersuchungen zur Reaktivität in Kombination mit spektroskopischen Untersuchungen.

T.R.W. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für großzügige Unterstützung (Grant 200021_140242).



Schema 10. Carbenliganden mit redoxaktiven Einheiten.

Eingegangen am 26. Mai 2012
Online veröffentlicht am 20. September 2012

- [1] J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006–2026.
- [2] M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1974–1982.
- [3] a) W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187–235; b) W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765; c) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279; d) P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
- [4] a) O. Pilak, B. Mamat, S. Vogt, C. H. Hagemeier, R. K. Thauer, S. Shima, C. Vonrhein, E. Warkentin, U. Ermler, *J. Mol. Biol.* **2006**, *358*, 798–809; b) S. Shima, E. J. Lyon, M. Sordel-Klippert, M. Kauss, J. Kahnt, R. K. Thauer, K. Steinbach, X. Xie, L. Verdier, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2601–2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2547–2551; c) M. T. Stiebritz, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5818–5823.
- [5] J. Rittle, M. T. Green, *Science* **2010**, *330*, 933–937.
- [6] P. R. Ortiz de Montellano, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 932–948.
- [7] M. Cordes, B. Giese, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 892–901.
- [8] a) C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953–1956; b) A. M. Hays, I. R. Vassiliev, J. H. Golbeck, R. J. Debus, *Biochemistry* **1999**, *38*, 11851–11865; c) Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–U65.
- [9] a) T. A. Rouault, W.-H. Tong, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2005**, *6*, 345–351; b) T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1972**, *69*, 2437–2441.
- [10] a) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308; b) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406.
- [11] a) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400–7402; b) B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.
- [12] a) H. J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2196–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2064–2066; b) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816–5817.
- [13] a) P. J. Turrell, J. A. Wright, J. N. T. Peck, V. S. Oganesyan, C. J. Pickett, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7670–7673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7508–7511; b) D. F. Chen, R. Scopelliti, X. L. Hu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5789–5791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5671–5673.
- [14] a) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 954–957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940–943; b) A. Pagnoux-Ozherelyeva, N. Pannetier, M. D. Mbaye, S. Gaillard, J. L. Renaud, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5060–5064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4976–4980.
- [15] a) R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10122–10126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948–9952; b) R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2168–2172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120–2124; c) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.
- [16] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsbord, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74–77.
- [17] a) S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794–13807; b) M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341; c) K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8772–8774.
- [18] a) S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912; b) Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. Budzelaar, *Dalton Trans.* **2006**, 5442–5448.
- [19] A. M. Tondreau, C. C. Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. Delis, P. J. Chirik, *Science* **2012**, *335*, 567–570.
- [20] a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukherjee, *Biol. Chem.* **2005**, *386*, 1023–1033; b) H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2552–2555; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2489–2492; c) P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223; d) C. Nazari Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **1999**, 1747–1748.
- [21] A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360.
- [22] a) K. J. Blackmore, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5559–5561; b) N. A. Ketterer, H. Fan, K. J. Blackmore, X. Yang, J. W. Ziller, M.-H. Baik, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4364–4374.
- [23] K. J. Blackmore, N. Lal, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2728–2729.
- [24] J. F. Biellmann, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 321–328.
- [25] M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 788–789.
- [26] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. Patrocino, N. Y. Murakami Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954–1965.
- [27] a) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1539–1542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1479–1482; b) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 329–337; c) J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1787–1802; d) M. K. Tsai, J. Rochford, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4372–4383.
- [28] a) S. Ghosh, M.-H. Baik, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1247–1250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1221–1224; b) S. Ghosh, M.-H. Baik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5946–5957.
- [29] a) X. Yang, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7476–7485; b) J. K. Hurst, J. Zhou, Y. Lei, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1010–1017.
- [30] a) A. J. Pierik, M. Hulstein, W. R. Hagen, S. P. J. Albracht, *Eur. J. Biochem.* **1998**, *258*, 572–578; b) A. S. Pandey, T. V. Harris, L. J. Giles, J. W. Peters, R. K. Szilagyi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4533–4540.
- [31] J. M. Camara, T. B. Rauchfuss, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 26–30.
- [32] J. Piera, J. E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3558–3576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3506–3523.
- [33] B. W. Purse, L. H. Tran, J. Piera, B. Åkermark, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7500–7503.
- [34] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; b) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemain-Laponnaz, V. Ceasar, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [35] A. G. Tennyson, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9420–9429.
- [36] S. Saravanakumar, M. K. Kindermann, J. Heinicke, M. Kockering, *Chem. Commun.* **2006**, 640–642.
- [37] C. D. Varnado, Jr., V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2009**, 7253–7261.
- [38] a) A. McSkimming, M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10581–10584; b) A. McSkimming, G. E. Ball, M. M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2191–2203.
- [39] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.