

# Ein Cobalt(IV)-Oxido-Komplex: Stabilisierung durch Lewis-Säure-Wechselwirkung mit Sc<sup>3+\*</sup>\*\*

Florian F. Pfaff, Subrata Kundu, Marcel Risch, Shanthi Pandian, Florian Heims, Iweta Pryjomska-Ray, Peter Haack, Ramona Metzinger, Eckhard Bill, Holger Dau, Peter Comba und Kallol Ray\*

Professor Karl Wieghardt zur Emeritierung gewidmet

Terminale Co<sup>IV</sup>-O-Komplexe wurden als reaktive Intermediate bei Cobalt-vermittelten Alkanhydroxylierungen<sup>[1]</sup> und der katalytischen Vierelektronenreduktion von Disauerstoff zu Wasser<sup>[2]</sup> vorgeschlagen. Ein direkter spektroskopischer Nachweis von Co<sup>IV</sup>-Spezies in diesen Systemen stand bisher jedoch aus, sodass eine definitive Zuordnung ungewiss war. Hinweise auf terminale Co<sup>IV</sup>-O-Spezies beschränkten sich bislang auf massenspektroskopische Untersuchungen in der Gasphase.<sup>[3]</sup> Ebenfalls rar sind Berichte über sauerstoffverbrückte Co<sup>IV</sup>-Zentren,<sup>[5]</sup> die als Schlüsselintermediate in der katalytischen Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff vorgeschlagen wurden.<sup>[4]</sup> Die Synthese von Co<sup>IV</sup>-O-Spezies wird durch das hohe Oxidationspotential (Co<sup>III/IV</sup>)<sup>[5a,b]</sup> und die starke Rückbindung des elektronenreichen Sauerstoffs zum Metallzentrum erschwert.<sup>[6]</sup>

Hier berichten wir über die Synthese eines terminalen Co<sup>IV</sup>-O-Komplexes mit dem vierzähligen tripodalen TMG<sub>3</sub>tren-Liganden (TMG<sub>3</sub>tren = Tris[2-(*N*-tetramethylguanidyl)ethyl]amin), der kürzlich zur Bildung von Kupfer(II)-Superoxo,<sup>[8]</sup> und High-Spin(S=2)-Fe<sup>IV</sup>=O-Komplexen<sup>[9]</sup> eingesetzt wurde. Es wurde erwartet, dass der Ligand eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Cobaltzentrum erzwingt, wie sie nach Borovik et al. in dem isoelek-

tronischen Fe<sup>III</sup>-O-Komplex mit Tris(ureaylato)-Liganden vorliegt.<sup>[10]</sup> Allerdings fehlen dem TMG<sub>3</sub>tren-Ligand die stabilisierenden Wasserstoffatome der Ureaylato-Gruppen, die für die Stabilisierung der Fe<sup>III</sup>-O-Einheit notwendig sind.<sup>[10]</sup> In unserem Fall kommt die Stabilisierung der Co<sup>IV</sup>-O-Gruppe durch die Zugabe von Scandium(III)-triflat unter Bildung einer Co<sup>IV</sup>-O-Sc<sup>3+</sup>-Einheit zustande. Eine analoge Wechselwirkung wird zwischen hochvalenten Mangan-Oxido-Zentren und Ca<sup>2+</sup>-Ionen beim sauerstofferzeugenden Zyklus der Photosynthese beobachtet.<sup>[11]</sup> Ebenso zeigt die vor kurzem beschriebene Wechselwirkung von redoxinerten Ca<sup>2+</sup>- und Sc<sup>3+</sup>-Ionen mit dem Nicht-Häm-Eisen(IV)-Oxido-Komplex [(TMC)Fe<sup>IV</sup>(O)]<sup>2+</sup> (TMC = 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) einen signifikanten Einfluss auf die Redoxeigenschaften.<sup>[12]</sup>

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen TMG<sub>3</sub>tren und Co<sup>II</sup>(OTf)<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab den Komplex [Co<sup>II</sup>(TMG<sub>3</sub>tren)-(OTf)](OTf) (**1-OTf**), dessen Kristallstruktur (Schema 1) eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zeigt ( $\tau^{[13]} = 0.97$ ). Die weitere Umsetzung von **1-OTf** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit drei Äquivalenten 2-(*tert*-Butylsulfonyl)iodosylbenzol (^PhIO)<sup>[14]</sup> (2 h, -60°C) ergab einen orangefarbenen Komplex **2** mit Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}}, \text{in } \text{m}^{-1}\text{cm}^{-1})$  bei 520(250) und 722(100) nm (Abbildung 1, gepunktete Linie). Wurde die Reaktion in Gegenwart von einem Äquivalent Sc(OTf)<sub>3</sub> durchgeführt (1 h, -60°C), konnte eine neue Spezies **3** mit Absorptionsmaxima bei 489(495) und 810(100) nm (Abbildung 1, gestrichelte Linie) beobachtet werden. Die gleiche Spezies **3** wurde auch bei einer analogen Umsetzung von **1-OTf** mit ^PhIO in Gegenwart von 2-(*tert*-Butylsulfonyl)iodobenzoldiacetat (^PhI(OAc)<sub>2</sub>) erhalten.<sup>[14,15]</sup>

Die Komplexe **2** und **3** waren bei 25°C instabil und zerfielen mit Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) von 20 bzw. 120 s. Während **2** zu einer grünen Spezies mit Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}})$  bei 690(300) nm reagiert, bildet **3** eine gelbgrüne Spezies ohne charakteristische Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Den beiden Zersetzungspunkten konnte noch keine Struktur zugeordnet werden.

Das Elektrospray-Massenspektrum von **3** (Abbildung S2 und Einschub in Abbildung 1) zeigt Signale bei  $m/z$  664.3 und 257.2. Die Isotopenverteilungen stimmen mit den Ionen  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})](\text{OTf})^+$  und  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$  überein. Isotopenmarkierungen mit <sup>18</sup>O führten zu Signalverschiebungen zu  $m/z$  666.3 und 258.2. Im Massenspektrum von **2** wird dagegen ein intensives Signal bei  $m/z$  663.3 be-

[\*] F. F. Pfaff, S. Kundu, F. Heims, Dr. I. Pryjomska-Ray, P. Haack,

R. Metzinger, Dr. K. Ray

Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 302-093-6966

E-Mail: kallol.ray@chemie.hu-berlin.de

M. Risch, Prof. Dr. H. Dau

Freie Universität Berlin, FB Physik  
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. S. Pandian, Prof. Dr. P. Comba

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

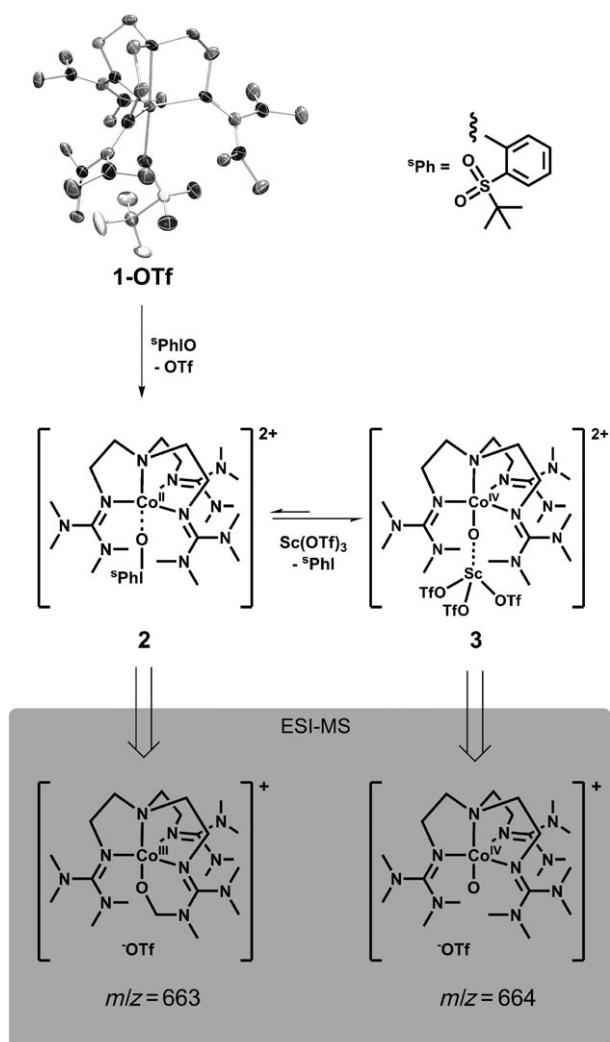
Dr. E. Bill

Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie

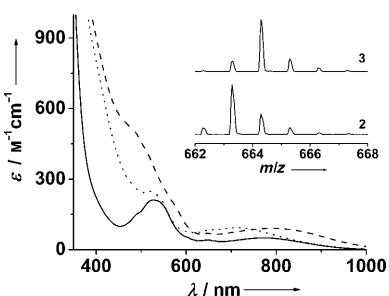
Stiftstraße 34-36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[\*\*] Wir danken dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (EXC 314/1) für finanzielle Unterstützung, F. Schäfers und M. Mertin (Beamline KMC-1, BESSY, Berlin) für technische Hilfe sowie Prof. P. Hildebrandt, Prof. C. Limberg und Dr. U. Kuhlmann für hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005869> zu finden.



**Schema 1.** Bildung von **2** und **3** ausgehend von **1-OTf**. Die unter ESI-MS-Bedingungen entstehenden Zersetzungsprodukte von **2** und **3** sind grau unterlegt dargestellt.  $\text{TfO}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

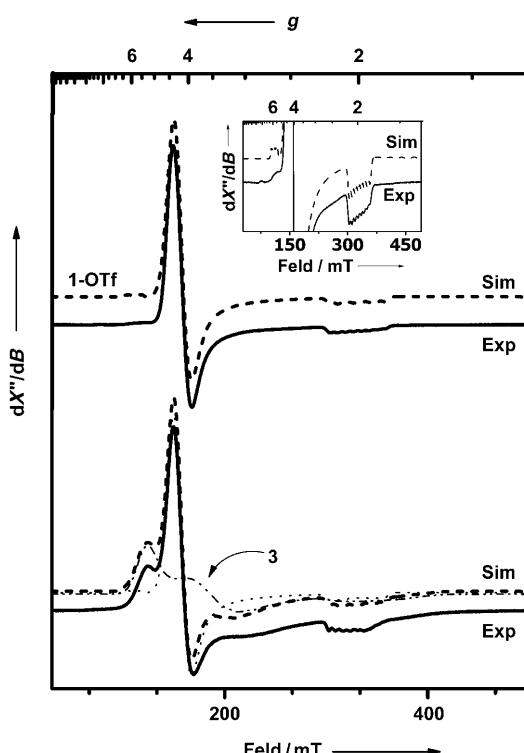


**Abbildung 1.** Absorptionsspektren von **1-OTf** (—), **2** (···) und **3** (---) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$ . Einschub: Elektrospray-Massenspektren von **2** und **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

obachtet (Abbildung S3 und Einschub in Abbildung 1), entsprechend einer Spezies, die um ein Wasserstoffatom leichter als **3** ist. Durch Simulation der Isotopenverteilung konnte dieses Signal bei  $m/z$  663.3 einem  $[\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren}-\text{H})\}(\text{OTf})]^+$ -Ion zugeordnet werden, das von dem durch Selbst-

hydroxylierung des Liganden gebildeten Alkoxocobalt(III)-Komplex stammt (Schema 1). Die  $^{18}\text{O}$ -Isotopenmarkierung von **2** führte zur Verschiebung des Produktsignals nach  $m/z$  665.4, in Übereinstimmung mit einem hohen Anteil an  $^{18}\text{O}$  in den Produkten. Insgesamt lassen die Massenspektren von **2** und **3** darauf schließen, dass die  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ -Einheit in **3** durch  $\text{Sc}^{3+}$  stabilisiert wird. In Gegenwart von  $\text{Sc}^{3+}$  zerstetzt sich die  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ -Einheit in der ESI-Quelle wahrscheinlich durch Selbsthydroxylierung unter Bildung der Alkoxocobalt(III)-Spezies (Schema 1).

Das ESR-Spektrum von **1-OTf** zeigt eine axiale Symmetrie mit effektiven  $g$ -Werten von  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 4.6$  und  $g_{\parallel}^{\text{eff}} = 2.1$  sowie einem  $S = 3/2$ -Grundzustand (Abbildung 2). Bei  $g^{\text{eff}} = 6$  kann ein schwaches Resonanzsignal beobachtet werden, das eine starke Boltzmann-Besetzung des  $m_s = \pm 3/2$ -Zustands anzeigt und durch eine negative Nullfeldaufspaltung hervorgerufen wird.<sup>[16]</sup> Das Spektrum vom **1-OTf** wurde mit  $g$ -Werten von  $g_{\perp} = 2.23$  und  $g_{\parallel} = 2.09$ , einer verschwindend geringen Rhombizität ( $E/D \approx 0$ ) und einem negativen  $D$ -Wert von  $-10 \text{ cm}^{-1}$  simuliert. Eine für  $^{59}\text{Co}$  charakteristische achtfache Hyperfeinaufspaltung wird für  $g_z^{\text{eff}}$  beobachtet



**Abbildung 2.** X-Band-ESR-Spektren. Oben: **1-OTf** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $10 \text{ K}$  (Frequenz  $9.63191 \text{ GHz}$ , Energie  $0.20 \text{ mW}$ , Modulation  $0.75 \text{ mT}$ , Simulationsparameter:  $D = (-10 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.02$ ,  $\sigma(E/D) = 0.02$ ,  $g_x = 2.23$ ,  $g_y = 2.23$ ,  $g_z = 2.09$ ,  $A_z = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Einschub: Vergrößerung der  $g = 2$ - und  $g = 6$ -Region. Unten: Spektrum des Reaktionsprodukts von **1-OTf** mit  $^s\text{PhIO}$  und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (oder  $^s\text{Phi}(\text{OAc})_2$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $10 \text{ K}$  (Frequenz  $9.63075 \text{ GHz}$ , Energie  $0.20 \text{ mW}$ , Modulation  $0.75 \text{ mT}$ ). Simulationsparameter: **3** (60% Ausbeute, ---):  $D = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.15 \pm 0.01$ ,  $\sigma(E/D) = 0.05$ ,  $g_x = 2.33$ ,  $g_y = 2.33$ ,  $g_z = 2.10$ ,  $A_z = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; das Restsignal (···), das 40% des Gesamtspins ausmacht, entspricht mit den Simulationsparametern **1-OTf**.

(Abbildung 2) und kann mit einer Kopplungskonstante von  $75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für die  $A_z$ -Komponente simuliert werden. Die Hyperfeinaufspaltung entlang der  $x$ - und  $y$ -Achsen ist sehr klein und konnte nicht aufgelöst werden. **2** besitzt ebenfalls einen  $S=3/2$ -Grundzustand und zeigt ein zu **1-OTf** sehr ähnliches ESR-Spektrum (Abbildung S4; mit etwas größerem  $g_z$  von 2.104 und geringfügig kleinerem  $A_z$  von  $70 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ).

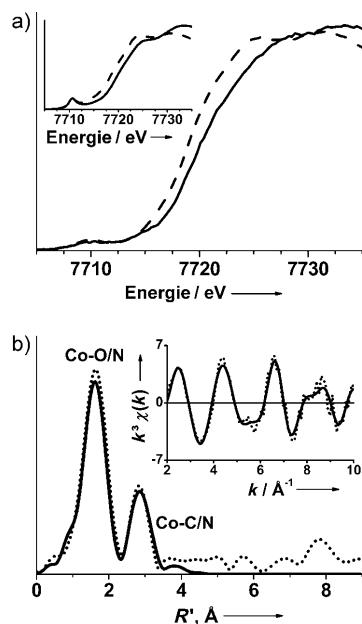
Die starke Ähnlichkeit der ESR-Spektren von **1-OTf** und **2** weist auf analoge elektronische Strukturen der Komplexe hin. Für **2** nehmen wir eine  $[(\text{TMG}_3\text{tren})\text{Co}^{\text{II}}-\text{OIPh}]^{2+}$ -Struktur an, die der von  $[(\text{Porphyrin})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OIPh}]^+$  ähnelt,<sup>[17]</sup> das mit  $[(\text{Porphyrin})^+\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^+$  und PhI im Gleichgewicht steht [Gl. (1) und (2)]. Die Bildung des angestrebten  $\text{Co}^{\text{IV}}$ -O-Komplexes durch Spaltung der I-O-Bindung wird wahrscheinlich durch das hohe  $\text{Co}^{\text{II/IV}}$ -Oxidationspotential verhindert (was sich auch in der geringen Anzahl von bekannten  $\text{Co}^{\text{IV}}$ -Komplexen ausdrückt).<sup>[5,18]</sup> Die ESR-Spektren der Komplexe  $[(\text{TMG}_3\text{tren})\text{Co}^{\text{II}}-\text{X}]^{n+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OTf}, \text{CH}_3\text{CN}; n = 1, 2$ ) unterscheiden sich nur geringfügig in ihren ESR-Parametern und sind somit nur unwesentlich von der Art des fünften Liganden abhängig. Damit lässt sich auch die Ähnlichkeit der Spektren von **1-OTf** und **2** erklären (Abbildung S4).



Das ESR-Spektrum des Reaktionsprodukts von **1-OTf** mit  $^3\text{PhIO}$  und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  zeigt eine Überlagerung eines axialen Spektrum – wie von nichtumgesetztem **1-OTf** (oder **2**) – mit einem neuen rhombischen Signal mit  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 5.6$  und  $g_{\parallel}^{\text{eff}} = 2.1$ . Dieses neue Signal entspricht 60 % des Gesamtspins (Abbildung 2 unten), und wir ordnen es dem  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Komplex **3** zu. Es konnte mittels einer  $S=3/2$ -Spezies mit  $g_{\perp} = 2.33$  und  $g_{\parallel} = 2.10$  und einer markanten Rhombizität  $E/D = 0.15$  simuliert werden. Dies weist auf ein unsymmetrisches Cobaltzentrum in **3** hin.<sup>[19]</sup> Die Hyperfeinaufspaltung entlang  $g_z$  ist verglichen mit der von **1-OTf** und **2** bemerkenswert groß ( $A_z = 100 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Die starke Rhombizität spricht für eine beträchtliche Abweichung des  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Zentrums von der axialen Symmetrie, die vermutlich durch die sterische Hinderung der Triflatliganden am  $\text{Sc}^{3+}$  hervorgerufen wird.

DFT-Rechnungen zu  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})\text{L}_A]^{2+}$  (Abbildung S5b;  $\text{L}_A = \text{TMG}_3\text{tren}$  mit  $\text{H}$  anstatt  $\text{Me}$ ) bestätigen ebenfalls die Zuordnung eines  $\text{Co}^{\text{IV}}$ -Zentrums ( $d^5, S=3/2$ ) für **3**. Den Berechnungen zufolge ist der Quartett-Zustand um 13 bzw.  $8 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als der Dublett- bzw. Sextett-Zustand. Ein Quartett-Grundzustand wurde auch für  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})\text{TMG}_3\text{tren}]^{2+}$  berechnet, wobei hier der angeregte Sextett-Zustand nur um  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt. Da in den ESR-Spektren keine Hinweise auf angeregte Zustände mit niedriger Energie gefunden werden, nehmen wir an, dass der  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})\text{L}_A]^{2+}$ -Komplex, bei dem die terminale Oxido-Einheit starke Wechselwirkungen mit Wasserstoffatomen am Stickstoff eingeht (Abbildung S5b), das  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Zentrum in **3** besser modelliert.

Das  $\text{Co}_K$ -Röntgenabsorptionsspektrum von **3** (Abbildung 3a) zeigt eine Kantenenergie von  $7720.04 \pm 0.2 \text{ eV}$  (im Vergleich  $7718.79 \pm 0.1 \text{ eV}$  für **1-OTf** und **2**), entsprechend



**Abbildung 3.** Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an der  $\text{Co}_K$ -Kante. a) XANES-Spektrum von **1-OTf** (----) und **3** (—); Einschub: berechnetes XANES-Spektrum von **1-OTf** und **3** basierend auf den Strukturinformationen aus der DFT-Rechnung (siehe Abbildung S11 und Tabelle S3). b) Fourier-transformiertes EXAFS-Spektrum von **3**; Einschub: EXAFS-Daten auf einer Wellenvektorskala vor der Fourier-Transformation (exp.: .....; sim.: —). In (a) wurde das Spektrum für **3** auf den Gehalt von 40 % **1-OTf** korrigiert (Gehalt anhand der ESR-Spektren). Siehe Hintergrundinformationen.

einem höheren Cobalt-Oxidationszustand in **3** als in **1-OTf** und **2**. Allerdings bleibt das Integral der Vorkantenabsorption, das ein Maß für die Kovalenz der Co-O-Bindung ist, beim Übergang von **1-OTf** zu **3** unverändert.<sup>[20]</sup> Dies kann aus einer starken Bindung der  $\text{Sc}^{3+}$ -Ionen an die  $[\text{CoO}]^{2+}$ -Einheit resultieren, welche die  $\pi$ -Bindung zwischen dem Co-Zentrum und dem Oxido-Liganden so stark schwächt, dass der Oxido-Ligand keinen Mehrfachbindungscharakter mehr aufweist.

Ein direkter Nachweis einer Co-O-Einheit in **3** folgt aus der Analyse des Feinstrukturbereichs im Röntgenabsorptionsspektrum (EXAFS) (Abbildung 3b). Der beste Angleich wurde mit einem O/N-Streuer bei  $1.85 \text{ \AA}$  (zugeordnet zu  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O}$ ) und einer weiteren Sphäre von vier O/N-Streuern bei  $2.01 \text{ \AA}$  erhalten (den N-Atomen des Hilfsliganden zugeordnet). Eine Simulation mit nur einer Sphäre von O/N-Streuern bei  $1.99 \text{ \AA}$  ergab einen deutlich schlechteren Angleich (Tabelle S1). Der beste Angleich für **1-OTf** wurde dagegen mit fünf O/N-Streuern bei  $2.05 \text{ \AA}$  erhalten (Abbildung S6 und Tabelle S2). Um die Ergebnisse der EXAFS-Analyse zu bestätigen, haben wir das XANES-Spektrum von **3** berechnet (siehe Hintergrundinformationen; Tabelle S3, Abbildung S11 sowie Einschub in Abbildung 3a). Die Berechnung gibt erfolgreich die Kantenverschiebung von ca.  $1.3 \text{ eV}$  und die nicht

vorhandene Erhöhung des Vorkantensignals beim Übergang von **1-OTf** zu **3** wieder.

Der aus den EXAFS-Messung bestimmte Co-O-Abstand von 1.85 Å für **3** stimmt gut mit den 1.813(1) Å des isoelektronischen Fe<sup>III</sup>-O-Komplexes<sup>[10]</sup> und dem berechneten Co-O-Abstand von 1.81 Å für den [Co<sup>IV</sup>(O)L<sub>A</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex mit  $S = 3/2$  überein. Die Berechnung des entsprechenden [Fe<sup>IV</sup>(O)L<sub>A</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes (Abbildung S5c) ergibt einen viel kleineren Fe-O-Abstand (1.67 Å) ohne H-Brücken zwischen dem Oxo-Liganden und dem Hilfsliganden, wie sie in [Co<sup>IV</sup>(O)L<sub>A</sub>]<sup>2+</sup> dominieren. Dies ist mit den Ergebnissen vorheriger Berechnungen konsistent,<sup>[21]</sup> die eine höhere Elektronendichte am [CoO]<sup>2+</sup>-Zentrum als am [FeO]<sup>2+</sup>-Zentrum beschrieben haben. Ein wesentlich kleinerer Co-O-Abstand von 1.76 Å wurde für den [Co<sup>IV</sup>(O)TMG<sub>3</sub>tren]<sup>2+</sup>-Komplex berechnet, für den keine Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken besteht. Im Vergleich verlängert die Koordination von Sc<sup>3+</sup> an das Sauerstoffatom des [(TMC)Fe<sup>IV</sup>(O)]<sup>2+</sup>-Komplexes die Fe-O-Bindung um 0.11 Å,<sup>[12]</sup> wohingegen die Gegenwart der Wasserstoffatome im Fall des Cobalt(IV)-Oxido-Komplexes die Bindung nur um 0.05 Å verlängert.

Im Einklang mit der Formulierung als Co<sup>IV</sup>-O-Sc<sup>3+</sup> zeigt **3** das für einen Metall-Oxido-Komplex übliche Reaktionsverhalten. So wird ein Überschuss an Triphenylphosphan (50 Äquivalente) mit **3** bei -30°C quantitativ zu Triphenylphosphinoxid umgesetzt, und **1-OTf** wird zurückgebildet (Abbildung S7). Hierfür wurde eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ( $k_2$ ) von 0.02 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> bestimmt. Die Reaktion ist somit 55-mal langsamer als die des entsprechenden [Fe<sup>IV</sup>(O)(TMG<sub>3</sub>tren)]<sup>2+</sup>-Komplexes, **4**.<sup>[9a]</sup> Andererseits wurde gezeigt, dass **3** ein besseres Einelektronenoxidationsmittel als **4** ist. Während **3** fast quantitativ Ferrocen (Fc) und 1,1'-Dibromferrocen (Br<sub>2</sub>Fc;  $E_{1/2} = 310$  mV versus Fc)<sup>[22]</sup> zu den entsprechenden Kationen oxidiert und Co<sup>III</sup> bildet (keine Resonanz im ESR-Spektrum der erhaltenen Lösung, Abbildung S8), oxidiert **4** nur Fc und zeigt keine Reaktivität mit Br<sub>2</sub>Fc.

Komplex **3** reagiert ebenso mit Dihydroanthracen (DHA), wobei 60% **1-OTf** erhalten wurde (Abbildung S9).<sup>[23]</sup> Die organischen Produkte der Reaktion waren Anthracen (An) und Anthrachinon (AnQ) mit Ausbeuten von 27% bzw. 45%. Dies entspricht 2.07 Oxidationsäquivalenten des <sup>39</sup>PhIO (von 3 Äquivalenten). Bei der Umsetzung von DHA mit **4** wurde hingegen kein AnQ gebildet, sondern lediglich An in 50% Ausbeute erhalten.<sup>[9a]</sup> Die Sechselektronenoxidation von An zu AnQ wird wahrscheinlich durch schnellen Elektronentransfer von An zu **3** und die Bildung des An<sup>+-</sup>-Radikalkations initiiert und wurde schon für andere hochenergetische Metall-Oxido-Komplexe beobachtet.<sup>[24,25]</sup> Dies unterstreicht die höhere Oxidationskraft von **3** im Vergleich zu **4**.

Die Reaktivität von **2** wurde ebenfalls untersucht und mit der von **3** verglichen (Tabelle S4). Beim Sauerstoffatomtransfer zu PPh<sub>3</sub> verhält sich **2** ähnlich wie **3**, bei der H-Abstraktion aus DHA ist **3** dagegen effizienter.<sup>[26]</sup> An und AnQ wurden in höheren Ausbeuten von 40% bzw. 65% erhalten, entsprechend den vollen Oxidationsäquivalenten des <sup>39</sup>PhIO. Dagegen erwies sich **2** als schwaches Oxidationsmittel in

Reaktionen mit Fc und Br<sub>2</sub>Fc, und die entsprechenden Kationen wurden nur in 20% bzw. 10% Ausbeute erhalten (Abbildung S8 und Tabelle S4).

Zusammengefasst haben wir einen [Co<sup>IV</sup>(O)-(TMG<sub>3</sub>tren)]<sup>2+</sup>-Komplex (**3**) isoliert und charakterisiert, der das erste Beispiel eines Komplexes mit Co<sup>IV</sup>-O-Einheit mit  $S = 3/2$ -Grundzustand ist. Die wenigen bisher bekannten Co<sup>IV</sup>-Komplexe<sup>[5,18]</sup> weisen alle einen Low-Spin- $S = 1/2$ -Zustand auf. Der isoelektronische Fe<sup>III</sup>-O-Komplex<sup>[10]</sup> besitzt hingegen einen  $S = 5/2$ -Spinzustand. Der Quartett-Grundzustand von **3** ist im Einklang mit den Ergebnissen früherer<sup>[21]</sup> und aktueller DFT-Rechnungen an Co<sup>IV</sup>-O-Komplexen mit verwandten Liganden. Die hochreaktive Co<sup>IV</sup>-O-Einheit in **3** wird durch Sc<sup>3+</sup>-Ionen über Lewis-Säure-Wechselwirkungen stabilisiert, wobei ein Co<sup>IV</sup>-O-Sc<sup>3+</sup>-Motiv entsteht. In Abwesenheit von Sc<sup>3+</sup> kann der Co<sup>IV</sup>-Oxidationszustand nicht erreicht werden, und die Reaktion von **1-OTf** mit <sup>39</sup>PhIO liefert nur das Co<sup>II</sup>-Iodosylbenzol-Addukt (**2**). **2** und **3** zeigten beim Vergleich mit dem entsprechenden Eisen-Oxido-Komplex (**4**) unterschiedliche Reaktivitäten beim Einelektronentransfer von 1,1'-Dibromferrocen (**3** > **2** > **4**), bei der H-Abstraktion von DHA (**2** > **3** > **4**) und beim O-Transfer auf PPh<sub>3</sub> (**4** > **2** ≈ **3**). Das bessere Oxidations- und H-Abstraktionsvermögen von **2** und **3** im Vergleich zu **4** könnte seinen Ursprung im höheren Oxyradikalcharakter der [CoO]<sup>2+</sup>- verglichen mit der [FeO]<sup>2+</sup>-Einheit haben.

Detaillierte DFT-Rechnungen zur Untersuchung der Reaktivitätstrends von **2**–**4** sind in Bearbeitung. Die vorgestellten Ergebnisse bereiten eine Basis für zukünftige Versuche, effizientere Oxidationsreaktionen mit Cobalt- und anderen schwer zu stabilisierenden Übergangsmetall-Oxido-Komplexen unter Verwendung des stabilisierenden Effekts von redoxinerten Metallionen wie Sc<sup>3+</sup> und Ca<sup>2+</sup> zu entwickeln.

Eingegangen am 18. September 2010  
Online veröffentlicht am 29. Dezember 2010

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Cobalt-Komplexe · Lewis-Säure-Wechselwirkungen · Scandium · Terminale Koordination

- [1] a) J. W. Egan, Jr., B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2445–2446; b) O. M. Renaud, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6979–6980; c) W. Nam, I. Kim, Y. Kim, C. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, *14*, 1262–1263.
- [2] C. J. Chang, Z.-H. Loh, C. Shi, F. C. Anson, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10013–10020.
- [3] a) M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1878–1880; b) I. F. Taylor, S. J. Blanksby, S. B. Colbran, G. D. Willett, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2010**, *24*, 1142–1146.
- [4] a) B. S. Brunschwig, M. H. Chou, C. Creutz, P. Ghosh, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4832–4833; b) M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 109–114; c) J. G. McAlpin, Y. Surendranath, M. Dincă, T. A. Stich, S. A. Stoian, W. H. Casey, D. G. Nocera, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6882–6883; d) M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dincă, V. K. Yachandra, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13692–13701; e) M. Risch, V. Khare, I. Zaharieva, L.

- Gerencser, P. Chernev, H. Dau, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6936–6937.
- [5] a) J. K. Beattie, C. U. Beck, P. A. Lay, A. F. Masters, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8366–8370; b) K. Dimitrou, A. D. Brown, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, G. Christou, *Chem. Commun.* **2001**, 1284–1285; c) A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Her vieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 166–175.
- [6] C. Limberg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2305–2308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2270–2273.
- [7] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [8] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951–3954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869.
- [9] a) J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3676–3680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622–3626; b) J. England, Y. Guo, E. R. Farquhar, V. G. Young, Jr., E. Münck, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8635–8644.
- [10] C. E. MacBeth, A. P. Golombek, V. G. Young, Jr., C. Yang, K. Kuczera, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *Science* **2000**, *289*, 938–941.
- [11] a) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21–36; b) J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455–4483; c) J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821–825; d) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [12] S. Fukuzumi, Y. Morimoto, H. Kotani, P. Naumov, Y.-M. Lee, W. Nam, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 756–759.
- [13] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [14] D. Macikenas, E. Skrzypczak-Jankun, D. J. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7164–7165.
- [15] In Blindversuchen wurden bei der Umsetzung von **1-OTf** mit  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  oder  ${}^3\text{PhI(OAc)}_2$  in Abwesenheit von  ${}^3\text{PhIO}$  keine spektroskopischen Veränderungen beobachtet.
- [16] C. Benelli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1788–1790.
- [17] W. Nam, S. K. Choi, M. H. Lim, J.-U. Rohde, I. Kim, J. Kim, C. Kim, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 113–115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 109–111.
- [18] a) S. Will, J. Lex, E. Vogel, V. A. Adamian, E. V. Caemelbecke, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5577–5583; b) J. Harmer, S. V. Doorslaer, I. Gromov, M. Bröring, G. Jeschke, A. Schweiger, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2801–2811; c) S. Fukuzumi, K. Miyamoto, T. Suenobu, E. V. Caemelbecke, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2880–2889; d) T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slednick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8419–8425; e) G. C. Alley, K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1902–1904; f) T. Goslinski, C. Zhong, M. J. Fuchter, C. L. Stern, A. J. P. White, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3686–3694; g) F. C. Anson, T. J. Collins, R. J. Coots, S. L. Gipson, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5037–5038.
- [19] Der *D*-Wert wurde aufgrund der fehlenden Informationen für das  $m_s = \pm 3/2$ -Dublett nicht bestimmt.
- [20] R. K. Hocking, S. D. George, K. N. Raymond, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4006–4015.
- [21] C. Michel, E. J. Baerends, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3628–3638.
- [22] T. Nakanishi, K. Ohkubo, T. Kojima, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 577–584.
- [23]  $k_2$  konnte für diese Reaktion nicht bestimmt werden, da sie nicht nach pseudo-erster Ordnung verlief (wahrscheinlich wegen des Überschusses an  ${}^3\text{PhIO}$ , der in der Synthese von **3** benötigt wurde).
- [24] a) A. S. Larsen, K. Wang, M. A. Lockwood, G. L. Rice, T.-J. Won, S. Lovell, M. Sadílek, F. Tureček, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10112–10123; b) S. P. Visser, K. Oh, A.-R. Han, W. Nam, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4632–4641.
- [25] S. Fukuzumi, I. Nakanishi, K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11212–11220.
- [26] **1-OTf** wurde bei der Reaktion von **2** mit DHA oder  $\text{PPh}_3$  zurückgebildet.