

Ein Cobalt(IV)-Oxido-Komplex: Stabilisierung durch Lewis-Säure-Wechselwirkung mit Sc^{3+} **

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

Hier berichten wir über die Synthese eines terminalen Co^{IV} -O-Komplexes mit dem vierzähligen tripodalen TMG_3tren -Liganden (TMG_3tren = Tris[2-(*N*-tetramethylguanidyl)ethyl]amin), der kürzlich zur Bildung von Kupfer(II)-Superoxo.^[8] und High-Spin($S=2$)- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexen^[9] 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^{III} -O-Komplex mit Tris(ureaylato)-Liganden vorliegt.^[10] Allerdings fehlen dem TMG_3tren -Ligand die stabilisierenden Wasserstoffatome der Ureaylato-Gruppen, die für die Stabilisierung der Fe^{III} -O-Einheit notwendig sind.^[10] In unserem Fall kommt die Stabilisierung der Co^{IV} -O-Gruppe durch die Zugabe von Scandium(III)-triflat unter Bildung einer Co^{IV} -O- Sc^{3+} -Einheit zustande. Eine analoge Wechselwirkung wird zwischen hochvalenten Mangan-Oxido-Zentren und Ca^{2+} -Ionen beim sauerstofferzeugenden Zyklus der Photosynthese beobachtet.^[11] Ebenso zeigt die vor kurzem beschriebene Wechselwirkung von redoxinerten Ca^{2+} - und Sc^{3+} -Ionen mit dem Nicht-Häm-Eisen(IV)-Oxido-Komplex $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ (TMC = 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) einen signifikanten Einfluss auf die Redoxeigenschaften.^[12]

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen TMG_3tren und $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ in CH_2Cl_2 ergab den Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TMG}_3\text{tren})(\text{OTf})](\text{OTf})$ (**1-OTf**), dessen Kristallstruktur (Schema 1) eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zeigt ($\tau^{[13]}$ = 0.97). Die weitere Umsetzung von **1-OTf** in CH_2Cl_2 mit drei Äquivalenten 2-(*tert*-Butylsulfonyl)iodosylbenzol ($^t\text{PhIO}$)^[14] (2 h, -60°C) ergab einen orangefarbenen Komplex **2** mit Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}}$, 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 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 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 $^t\text{PhIO}$ in Gegenwart von 2-(*tert*-Butylsulfonyl)iodobenzoldiacetat ($^t\text{PhI}(\text{OAc})_2$) erhalten.^[14,15]

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 Zersetzungsprodukten 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 ^{18}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

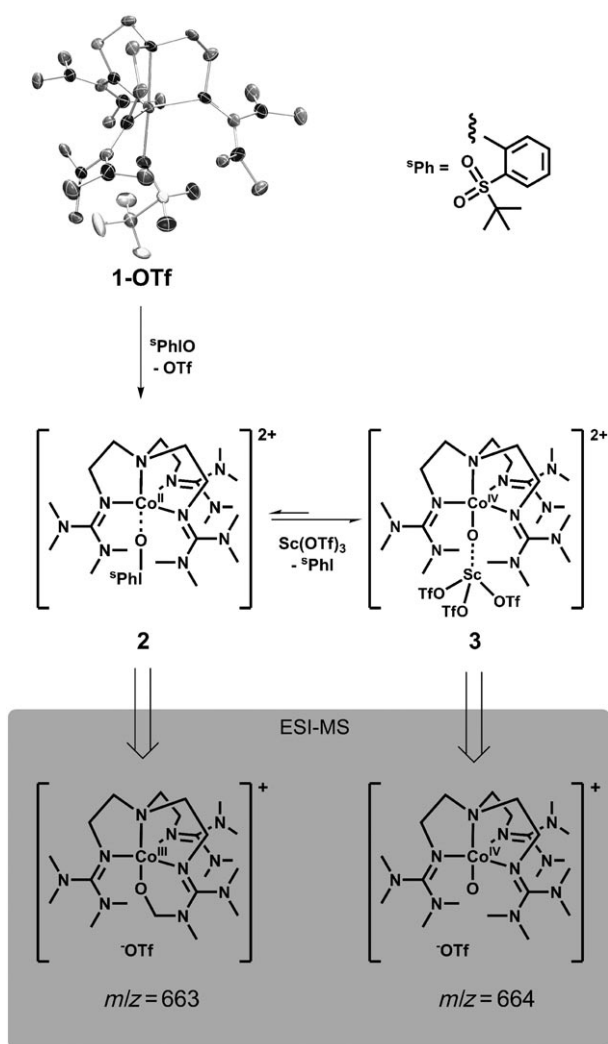
M. Risch, Prof. Dr. H. Dau
Freie Universität Berlin, FB Physik
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

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. $\text{TfO}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

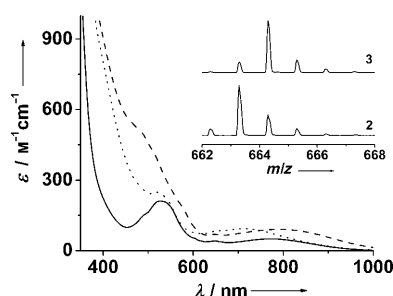


Abbildung 1. Absorptionsspektren von **1-OTf** (—), **2** (.....) und **3** (----) in CH_2Cl_2 bei -60°C . Einschub: Elektrospray-Massenspektren von **2** und **3** in CH_2Cl_2 .

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 $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren-H})] - (\text{OTf})\}^+$ -Ion zugeordnet werden, das von dem durch Selbst-

hydroxylierung des Liganden gebildeten Alkoxocobalt(III)-Komplex stammt (Schema 1). Die ^{18}O -Isotopenmarkierung von **2** führte zur Verschiebung des Produktsignals nach m/z 665.4, in Übereinstimmung mit einem hohen Anteil an ^{18}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 Sc^{3+} stabilisiert wird. In Gegenwart von Sc^{3+} zersetzt 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.^[16] 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 cm^{-1} simuliert. Eine für ^{59}Co charakteristische achtfache Hyperfeinaufspaltung wird für g_z^{eff} beobachtet

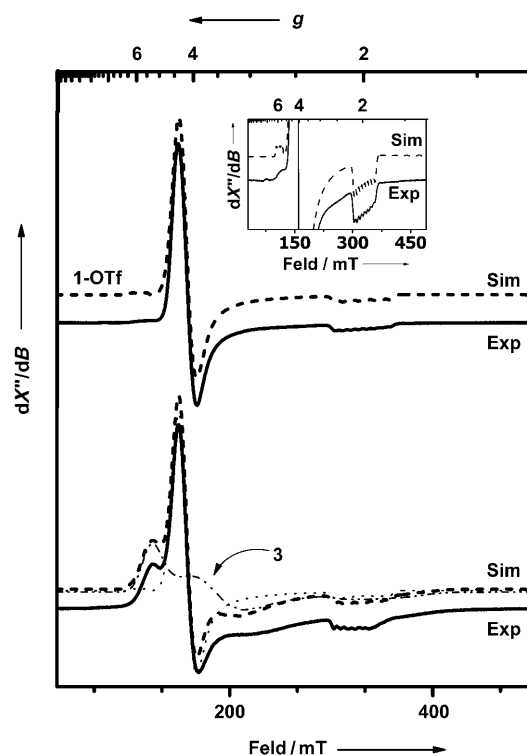
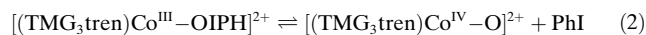


Abbildung 2. X-Band-ESR-Spektren. Oben: **1-OTf** in CH_2Cl_2 bei 10 K (Frequenz 9.63191 GHz, Energie 0.20 mW, Modulation 0.75 mT, Simulationsparameter: $D = (-10 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.02$, $\sigma(E/D) = 0.02$, $g_x = 2.23$, $g_y = 2.23$, $g_z = 2.09$, $A_z = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Einschub: Vergrößerung der $g = 2$ - und $g = 6$ -Region. Unten: Spektrum des Reaktionsprodukts von **1-OTf** mit $^5\text{PhIO}$ und $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (oder $^5\text{PhI}(\text{OAc})_2$) in CH_2Cl_2 bei 10 K (Frequenz 9.63075 GHz, Energie 0.20 mW, Modulation 0.75 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,^[17] das mit $[(\text{Porphyrin})^+\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^+$ und PhI im Gleichgewicht steht [Gl. (1) und (2)]. Die Bildung des angestrebten $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O}$ -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 Co^{IV} -Komplexen ausdrückt).^[5,18] 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 $^5\text{PhIO}$ 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.^[19] Die Hyperfeinaufspaltung entlang g_z ist verglichen mit der von **1-OTf** und **2** bemerkenswert groß ($A_z = 100.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). 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 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 H anstatt Me) bestätigen ebenfalls die Zuordnung eines Co^{IV} -Zentrums (d^5 , $S=3/2$) für **3**. Den Berechnungen zufolge ist der Quartett-Zustand um 13 bzw. 8 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 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 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

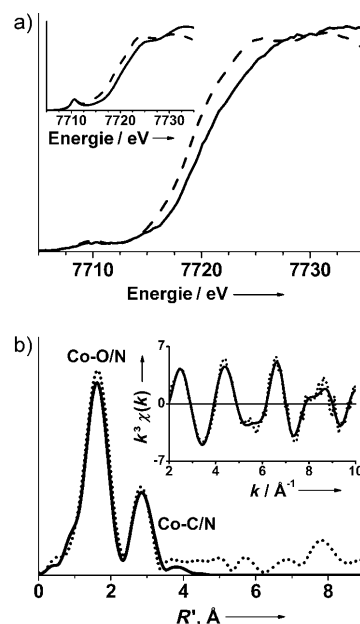


Abbildung 3. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an der Co_K -Kante. a) XANES-Spektrum von **1-OTf** (----) und **3** (—); Einschub: berechnetes XANES-Spektrum von **1-OTf** und **3** basierend auf den Strukturinformationen aus der DFT-Rechnung (siehe Abbildung S11 und Tabelle S3). b) Fourier-transformiertes 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.^[20] Dies kann aus einer starken Bindung der Sc^{3+} -Ionen an die $[\text{CoO}]^{2+}$ -Einheit resultieren, welche die π -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 Å (zugeordnet zu $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O}$) und einer weiteren Sphäre von vier O/N-Streuern bei 2.01 Å erhalten (den N-Atomen des Hilfsliganden zugeordnet). Eine Simulation mit nur einer Sphäre von O/N-Streuern bei 1.99 Å ergab einen deutlich schlechteren Angleich (Tabelle S1). Der beste Angleich für **1-OTf** wurde dagegen mit fünf O/N-Streuern bei 2.05 Å 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 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 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Komplexes}^{[10]}$ und dem berechneten Co-O-Abstand von 1.81 Å für den $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})\text{L}_A]^{2+}$ -Komplex mit $S = 3/2$ überein. Die Berechnung des entsprechenden $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{L}_A]^{2+}$ -Komplexes (Abbildung S5c) ergibt einen viel kleineren Fe-O-Abstand (1.67 Å) ohne H-Brücken zwischen dem Oxido-Liganden und dem Hilfsliganden, wie sie in $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})\text{L}_A]^{2+}$ dominieren. Dies ist mit den Ergebnissen vorheriger Berechnungen konsistent,^[21] die eine höhere Elektronendichte am $[\text{CoO}]^{2+}$ -Zentrum als am $[\text{FeO}]^{2+}$ -Zentrum beschrieben haben. Ein wesentlich kleinerer Co-O-Abstand von 1.76 Å wurde für den $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})\text{TMG}_3\text{tren}]^{2+}$ -Komplex berechnet, für den keine Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken besteht. Im Vergleich verlängert die Koordination von Sc^{3+} an das Sauerstoffatom des $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ -Komplexes die Fe-O-Bindung um 0.11 Å,^[12] 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 $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ 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 Triphenylphosphanoxid umgesetzt, und **1-OTf** wird zurückgebildet (Abbildung S7). Hierfür wurde eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (k_2) von $0.02\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Reaktion ist somit 55-mal langsamer als die des entsprechenden $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ -Komplexes, **4**.^[9a] Andererseits wurde gezeigt, dass **3** ein besseres Einelektronenoxidationsmittel als **4** ist. Während **3** fast quantitativ Ferrocen (Fc) und 1,1'-Dibromferrocen (Br_2Fc ; $E_{1/2} = 310\text{ mV}$ versus Fc)^[22] zu den entsprechenden Kationen oxidiert und Co^{III} bildet (keine Resonanz im ESR-Spektrum der erhaltenen Lösung, Abbildung S8), oxidiert **4** nur Fc und zeigt keine Reaktivität mit Br_2Fc .

Komplex **3** reagiert ebenso mit Dihydroanthracen (DHA), wobei 60 % **1-OTf** erhalten wurde (Abbildung S9).^[23] Die organischen Produkte der Reaktion waren Anthracen (An) und Anthrachinon (AnQ) mit Ausbeuten von 27 % bzw. 45 %. Dies entspricht 2.07 Oxidationsäquivalenten des $^{\circ}\text{PhIO}$ (von 3 Äquivalenten). Bei der Umsetzung von DHA mit **4** wurde hingegen kein AnQ gebildet, sondern lediglich An in 50 % Ausbeute erhalten.^[9a] Die Sechselektronenoxidation von An zu AnQ wird wahrscheinlich durch schnellen Elektronentransfer von An zu **3** und die Bildung des $\text{An}^{\cdot+}$ -Radikalkations initiiert und wurde schon für andere hochenergetische Metall-Oxido-Komplexe beobachtet.^[24,25] 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_3 verhält sich **2** ähnlich wie **3**, bei der H-Abstraktion aus DHA ist **3** dagegen effizienter.^[26] An und AnQ wurden in höheren Ausbeuten von 40 % bzw. 65 % erhalten, entsprechend den vollen Oxidationsäquivalenten des $^{\circ}\text{PhIO}$. Dagegen erwies sich **2** als schwaches Oxidationsmittel in

Reaktionen mit Fc und Br_2Fc , und die entsprechenden Kationen wurden nur in 20 % bzw. 10 % Ausbeute erhalten (Abbildung S8 und Tabelle S4).

Zusammengefasst haben wir einen $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ -Komplex (**3**) isoliert und charakterisiert, der das erste Beispiel eines Komplexes mit $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Einheit}$ mit $S = 3/2$ -Grundzustand ist. Die wenigen bisher bekannten Co^{IV} -Komplexe^[5,18] weisen alle einen Low-Spin- $S = 1/2$ -Zustand auf. Der isoelektronische $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Komplex}^{[10]}$ besitzt hingegen einen $S = 5/2$ -Spinzustand. Der Quartett-Grundzustand von **3** ist im Einklang mit den Ergebnissen früherer^[21] und aktueller DFT-Rechnungen an $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Komplexen}$ mit verwandten Liganden. Die hochreaktive $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Einheit}$ in **3** wird durch Sc^{3+} -Ionen über Lewis-Säure-Wechselwirkungen stabilisiert, wobei ein $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Motiv entsteht. In Abwesenheit von Sc^{3+} kann der Co^{IV} -Oxidationszustand nicht erreicht werden, und die Reaktion von **1-OTf** mit $^{\circ}\text{PhIO}$ liefert nur das Co^{II} -Iodosylbenzol-Addukt (**2**). **2** und **3** zeigten beim Vergleich mit dem entsprechenden Eisen-Oxido-Komplex (**4**) unterschiedliche Reaktivitäten beim Einelektronentransfer von 1,1'-Dibromferrocen ($\mathbf{3} \gg \mathbf{2} > \mathbf{4}$), bei der H-Abstraktion von DHA ($\mathbf{2} > \mathbf{3} > \mathbf{4}$) und beim O-Transfer auf PPh_3 ($\mathbf{4} > \mathbf{2} \approx \mathbf{3}$). Das bessere Oxidations- und H-Abstraktionsvermögen von **2** und **3** im Vergleich zu **4** könnte seinen Ursprung im höheren Oxyradikalcharakter der $[\text{CoO}]^{2+}$ - verglichen mit der $[\text{FeO}]^{2+}$ -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 redoxierten Metallionen wie Sc^{3+} und Ca^{2+} 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. Reinaud, 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. Brunswig, 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.

- Gerencsér, 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. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmánek, *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 $^*\text{PhI}(\text{OAc})_2$ in Abwesenheit von $^*\text{PhIO}$ 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. Slebodnick, 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 $^*\text{PhIO}$, 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 PPh_3 zurückgebildet.