

Lichtinduzierte Ti-O-Aktivierung in einem Decamethyltitanocen-dihydroxido-Komplex – Einblicke in die Elementarschritte der Wasserspaltung**

Monty Kessler, Stefanie Schüler, Dirk Hollmann, Marcus Klahn, Torsten Beweries, Anke Spannenberg, Angelika Brückner und Uwe Rosenthal*

Professor Matthias Beller zum 50. Geburtstag gewidmet

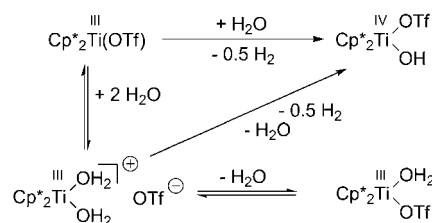
Eine der zentralen zukünftigen Herausforderungen für die Menschheit ist die ausreichende Versorgung mit Energie. Als Alternativen zu gegenwärtig genutzten fossilen Rohstoffen werden nachhaltige Wege der Energiegewinnung intensiv erforscht.^[1] Da, abgesehen von Geothermie und Gezeitenkraft, letztlich alle Formen erneuerbarer Energien dem eingestrahnten Sonnenlicht entstammen, erscheint die direkte Nutzung dieser allgegenwärtigen und nachhaltigen Energiequelle am plausibelsten. Neben der Photovoltaik, z. B. mithilfe von Grätzel-Zellen,^[2] stellt die Umwandlung von solarer in chemische Energie einen äußerst attraktiven Forschungsbereich dar.

Nach der Entdeckung des Honda-Fujishima-Effektes, welcher die lichtvermittelte Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff in einer TiO_2/Pt -Zelle beschreibt,^[3] wurden Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung sowohl voneinander unabhängig, als auch in vereinten Systemen untersucht.^[4] Um weitere Erkenntnisse über diese Reaktion zu gewinnen, hat man zahlreiche homogene Systeme entwickelt,^[5,6] jedoch bleibt das Studium der auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse schwierig. Dies regte uns an, sowohl stöchiometrische Reaktionen definierter früher Übergangsmetallkomplexe, insbesondere von Titanocenen, mit Wasser, als auch ihr Reaktionsverhalten bei Lichteinstrahlung auf molekularer Ebene zu untersuchen.

In diesem Zusammenhang beschrieben Milstein und Mitarbeiter den Reaktionsmechanismus eines homogenen Systems, in welchem an einem definierten einkernigen Ruthenium-Pinzettenkomplex stöchiometrische Mengen Wasser in zwei aufeinanderfolgenden, thermisch bzw. lichtgetriebenen Reaktionsschritten zu molekularem Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt werden.^[7] Des weiteren zeigten Li und Yoshizawa kürzlich anhand theoretischer Untersuchungen

zur Wasserstoffherzeugung durch reduktive Wasserspaltung und α -H-Abstraktion an einem Molybdänkomplex die Anwendbarkeit solcher Reaktionsmuster auch auf Komplexe früher Übergangsmetalle.^[8]

Unsere Arbeitsgruppe untersuchte die Reaktion des niedervalenten Decamethyltitanocen-Alkin-Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$) mit Wasser, die zum entsprechenden Dihydroxido-Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2]$ (**1**) und molekularem Wasserstoff führte.^[9] Zuletzt zeigten wir, dass die Decamethyltitanocen(III)-Spezies $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OTf})]$ ($\text{OTf} = \text{Trifluormethylsulfonat}$) mit Wasser in einer Redoxreaktion zu molekularem Wasserstoff und der Titan(IV)-Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})(\text{OTf})]$ reagiert.^[10] Dabei ließ sich zeigen, dass die Oxidation des Titanocenzentrums schrittweise abläuft, indem zuerst die OTf-Gruppe dissoziiert, während zwei Moleküle Wasser koordinieren und nach der Oxidation der Titan(III)-Spezies die anschließende Dissoziation eines Wassermoleküls erfolgt (Schema 1). Bemerkenswerterweise ist diese Reaktion thermisch bedingt und verläuft auch unter vollständigem Ausschluss von Licht. Sie stellt somit eine Modellreaktion des ersten Schrittes der Wasserspaltung, also der Erzeugung molekularen Wasserstoffs, dar.



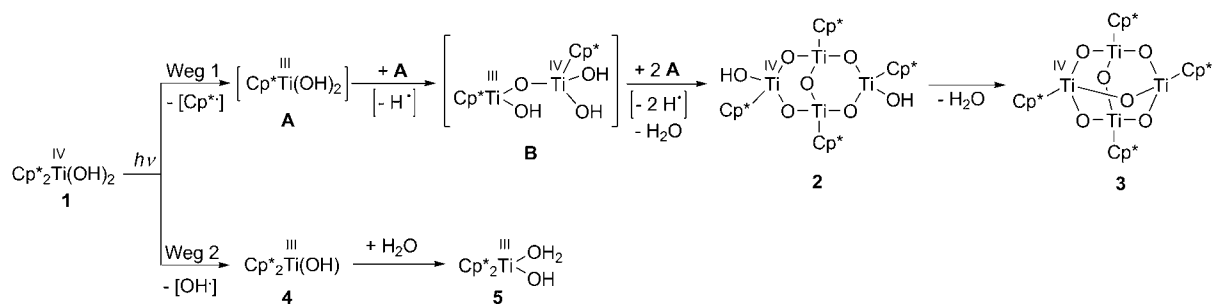
Schema 1. H_2 -Bildung bei der Reaktion eines Decamethyltitanocen(III)-Komplexes mit Wasser.

Zur Erweiterung unserer Erkenntnisse um die zweite Halbreaktion, also die Oxidation des Wassers zu molekularem Sauerstoff, untersuchten wir die lichtvermittelte Umwandlung des bekannten Decamethyltitanocen-Komplexes **1**. Vor dem Hintergrund, dass die Sauerstoffentwicklung an der TiO_2 -Elektrode stattfindet,^[3] erschien uns dieser Ansatz durchaus vielversprechend. Die lichtvermittelte Reduktion einer Titan(IV)-Spezies ist im Grunde bekannt und bereits von Robertson, Sadler und Mitarbeitern am Beispiel von Titan(III/IV)-Citrat-Komplexen beschrieben worden.^[11]

[*] M. Kessler, S. Schüler, Dr. D. Hollmann, Dr. M. Klahn, Dr. T. Beweries, Dr. A. Spannenberg, Prof. Dr. A. Brückner, Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de

[**] Wir danken den technischen und analytischen Abteilungen des LIKAT für ihre Mitarbeit sowie dem BMBF („Spitzenforschung und Innovation in den Neuen Ländern“) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202097> zu finden.



Schema 2. Die konkurrierenden Reaktionspfade 1 und 2 bei der Bestrahlung von Komplex 1. Formale Oxidationsstufen der Komplexe sind angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Komplexen 2 und 3 die Oxidationsstufen nur eines Ti-Zentrums angegeben.

Die Bestrahlung einer Lösung von **1** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur über 18 Stunden führte zum Farbumschlag von Gelb zu Dunkelgrün und zur Bildung eines gelben Feststoffs. Isolieren und Umkristallisation des Niederschlags in THF ergab eine gelbe kristalline Substanz bestehend aus zwei vierkernigen μ -oxoverbrückten Titanverbindungen: dem zuvor unbekannten Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\text{OH})_2(\mu\text{-O})_5]$ (**2**) und der Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ (**3**), die bereits von Day und Klemperer beschrieben wurde (Schema 2).^[12] Das Vorliegen von **3** wurde mit ^1H -NMR-Spektroskopie ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $\delta = 2.08$ ppm) und Massenspektrometrie (M^+ bei m/z 829) bestätigt und ist zusätzlich durch die Röntgenkristallstrukturanalyse zweifelsfrei belegt. Interessanterweise führt die Abspaltung jeweils eines Cp^* -Liganden von der Ausgangsverbindung **1** zu den beiden isolierten Komplexen.

Solche lichtinduzierten Eliminierungen von Cyclopentadienylliganden sind bekannt und wurden z.B. von Vitz und Brubaker beschrieben.^[13] Beachtenswert hierbei ist, dass beide Komplexe auch ohne weiteres gebildet werden, wenn eine Lösung von **1** über mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt ist.

Während der Bestrahlung von **1** in *n*-Hexan bildeten sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des Vierkernkomplexes **2** direkt aus der Reaktionslösung (Abbildung 1^[14]). Alle vier Titanzentren zeigen eine leicht verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie und sind von jeweils einem Cp^* -Liganden koordiniert. Zwei der Titanatome werden von je einem terminalen Hydroxidoliganden sowie von zwei μ -verbrückenden Sauerstoffatomen umgeben, während die übrigen beiden drei μ -verbrückende Sauerstoffatome koordinieren. Der mittlere Ti-O-Abstand in **2**

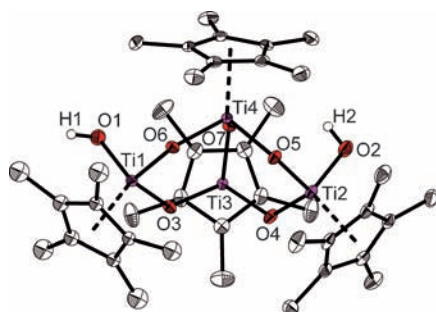


Abbildung 1. Molekülstruktur von Komplex 2. Wasserstoffatome (außer H1 und H2) sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt, die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit.

beträgt 1.834 \AA und stimmt gut mit dem Mittelwert aus der bekannten Verbindung **3** überein (1.837 \AA ^[12]). Auch finden sich alle charakteristischen Abstände und Winkel in den gleichen Bereichen wie in anderen bereits bekannten Organotitanoxanen.^[15] Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$) erscheinen Signale bei 5.21 ppm sowie bei 2.07 ppm und 2.05 ppm, welche den OH- bzw. den Cp^* -Liganden entsprechen.

Verbindung **2** stellt offensichtlich ein Zwischenprodukt bei der Bildung von **3** dar, da letztlich durch Kondensation beider terminaler OH-Gruppen das vollständig kondensierte, sechsfach μ -oxoverbrückte Titanoxan **3** erhalten werden kann. Die Bildung beider Verbindungen ausgehend von Komplex **1** sollte dabei einem radikalischen Reaktionsmechanismus folgen, in dem durch homolytische $\text{Cp}^*\text{-Ti}$ -Bindungsspaltung $\text{Cp}^*\text{-Radikale}$ und die intermediäre, nicht isolierbare Ti^{III} -Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OH})_2]$ (**A**) entstehen würden. Dieses Intermediat könnte dann schrittweise durch Protonenreduktion und Bildung von H^{\cdot} -Radikalen verknüpft werden und so zu den oxidierten Ti^{IV} -Komplexen **2** und **3** führen (Schema 2). Diese Annahme wird sowohl durch die Beobachtung der Bildung molekularen Wasserstoffs (Gaschromatographie und ^1H -NMR-Spektroskopie ($\delta = 4.47$ ppm in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$)) als auch durch die Erfassung von $\text{Cp}^*\text{-Radikale}$ mithilfe von EPR-Spektroskopie gestützt.

Tiefere Einblicke zur Bildungsweise der Komplexe **2** und **3** wurden hierbei durch In-situ-EPR-Untersuchungen gewonnen (siehe auch die Hintergrundinformationen). Diese Methode hat sich als äußerst hilfreich bei der spektroskopischen Verfolgung von Reaktionen radikalischer Organometallverbindungen erwiesen.^[16] So veröffentlichten Gansäuer und Mitarbeiter erst kürzlich detaillierte Untersuchungen zu Wasserstoffatomtransfer(HAT)-Reaktionen (HAT=hydrogen-atom transfer) von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ mit Wasser.^[17] Bei Bestrahlung des Ti^{IV} -Komplexes **1** werden umgehend zwei Ti^{III} -Signale detektiert (Abbildung 2). Das Signal bei $g = 1.9773$ mit der Superhyperfeinstrukturkopplung (shfs) des einzelnen Ti^{III} -Elektrons zu den beiden Protonen der OH-Gruppen ($2I = 1/2$, $A_{\text{H}} = 2.1 \text{ G}$) wird, unterstützt durch Spektrensimulation (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen),^[18] dem Intermediat $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OH})_2]$ (**A**) zugeordnet, das durch Dissoziation eines $\text{Cp}^*\text{-Radikals}$ vom Komplex **1** entsteht (Schema 2). Die schwachen Signale im Tief- und Hochfeldbereich resultieren aus der Hyperfeinstrukturkopplung (hfs) des Ti^{III} -Elektrons mit den Kern-

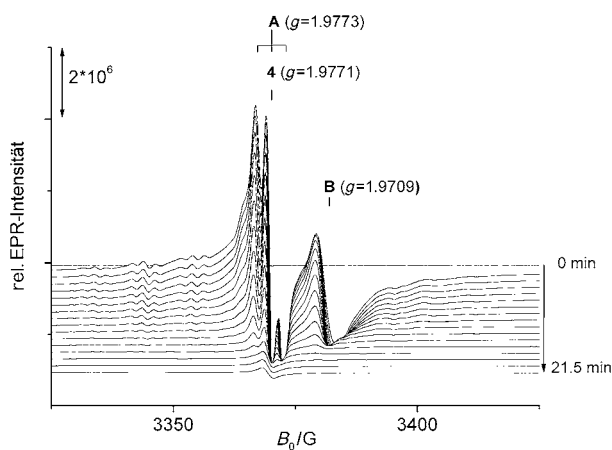


Abbildung 2. EPR-Spektren aus der Bestrahlung von Komplex **1** in *n*-Hexan.

spins der Isotope ^{47}Ti ($I=5/2$) und ^{49}Ti ($I=7/2$) (Abbildung S2). Das zweite Ti^{III} -Signal bei $g=1.9709$ (Abbildungen 2 und S2) wird vorläufig einem Intermediat **B** des Abbaus von **A** (Schema 2) zugeordnet. Ein drittes Ti^{III} -Signal bei $g=1.9771$, überlagert von dem hfs-Signal bei $g=1.9773$, wurde durch Spektrensimulation aufgelöst (Abbildung S3). Dieses Signal lässt sich, basierend auf Literaturangaben, dem Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OH})]$ (**4**, Schema 2) zuordnen.^[19] Die Bildung von Cp^* -Radikalen wurde ebenfalls beobachtet, sichtbar durch ein schwaches Signal mit einem shfs-Multiplett ($g=2.0034$, $15A_{\text{H}}=6.2\text{ G}$, Abbildung S3).^[20] Des Weiteren kann das durch Rekombination von Cp^* - und H^{\bullet} -Radikalen entstehende Pentamethylcyclopentadien mithilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden (Abbildung S1).^[21]

Während das Signal von Komplex **4** vergleichsweise stabil ist und erst gegen Ende des Experiments abnimmt, schwinden die Signale der Verbindungen **A** und **B** bereits in den ersten 20 Minuten nahezu vollständig (Abbildung S4), was auf der Umwandlung über das Intermediat **2** zum Komplex **3** beruht. Aufgrund der verzögerten Abnahme des EPR-Signals von **4** erst nach einiger Zeit nehmen wir an, dass durch die Bestrahlung von **1** entstandenes Wasser mit **4** reagiert. Die Möglichkeit solcher Oxidationsreaktionen haben wir bereits am Beispiel des OTf-substituierten Titanocen(III)-Komplexes gezeigt.^[10]

Tatsächlich konnten aus einer konzentrierten Reaktionslösung in *n*-Hexan Mischkristalle von Komplex **4**^[19] und seinem Wasseraddukt $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]$ (**5**) als Nebenprodukt (30 %) isoliert werden (Abbildung S5). Demnach kann man bei der Bestrahlung von Komplex **1** von zwei voneinander unabhängigen und konkurrierenden Reaktionspfaden (Schema 2) ausgehen:

- Pfad 1: Die lichtvermittelte Dissoziation eines Cp^* -Radikals von **1** erzeugt die nicht isolierbare Ti^{III} -Verbindung **A**, die schrittweise zu den Vierkernkomplexen **2** und **3** reagiert.
- Pfad 2: Die lichtvermittelte Dissoziation eines OH^{\bullet} -Radikals von **1** führt zum Ti^{III} -Komplex **4**, der unter Reaktionsbedingungen soweit stabil ist, bis genug Wasser aus Pfad 1 freigesetzt wird und **4** zu **5** umgewandelt wird.

Bedauerlicherweise rekombinieren die OH^{\bullet} -Radikale nicht zu Wasserstoffperoxid, das als Quelle für molekularen Sauerstoff betrachtet werden kann.^[7] Stattdessen führt die schnelle Reaktion mit Cp^* -Radikalen zu Pentamethylcyclopentadienol ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{OH}$). Diese Substanz konnte durch massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionslösung (M^+ bei m/z 152) identifiziert werden.^[22] Von diesen Beobachtungen ausgehend gelangt man zu der Annahme, dass die Verknüpfung beider Cp^* -Liganden am Metallzentrum eine Abspaltung gemäß Pfad 1 verhindern und so die Erzeugung von Wasserstoffperoxid aus Komplex **1** ermöglichen könnte.

Die homolytische Ti-O-Bindungsspaltung ist, obwohl sie als möglich erachtet wird,^[23] in der Literatur eher selten zu finden, was den hohen Metall-Sauerstoff-Bindungsenergien^[24] und der schwer fassbaren Natur der gebildeten Sauerstoffradikale zugeschrieben wird. Unseres Wissens ist dazu bisher lediglich ein Beispiel beschrieben: Waymouth und Huang berichteten über die thermisch bedingte Homolyse einer Ti-O-Bindung im Titanocen(IV)-TEMPO-Komplex (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl), wobei das freie TEMPO-Radikal und das entsprechende Titanocen-(III)-chlorid entstehen.^[25] In diesem Fall nimmt man an, dass die Stabilität des erzeugten freien TEMPO-Radikals eine der Triebkräfte der homolytischen Bindungsspaltung darstellt.

Um nun einhergehend mit der Erzeugung von molekularem Sauerstoff unter Oxidation des Titanocen(III)-Zentrums den Katalysezyklus zu schließen, bedarf es einer Reaktion von Komplex **4** mit Wasser zum Komplex **1** in Abwesenheit von Licht. Leider ist die Reaktivität in diesem Fall etwas komplexer und es konnten, im Gegensatz zur Reaktion des OTf-substituierten Decamethyltitanocen(III)-Komplexes mit Wasser,^[10] keine definierten Produkte isoliert werden. Auch in diesem Zusammenhang seien aktuelle Untersuchungen erwähnt, die belegen, dass nicht Verbindungen des Typs $[\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{OH}$ (**5**), Cl) die Erzeugung von H^{\bullet} -Radikalen in HAT-Reaktionen ermöglichen, sondern diese vielmehr aus kationische Fragmenten des Typs $[\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ gebildet werden.^[17]

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass die Bestrahlung des Decamethyltitanocen(IV)-dihydroxido-Komplexes **1** zu verschiedenen, definierten ein- und vierkernigen Titan-(III)- sowie Titan(IV)-Komplexen führt. In der Summe verläuft die Reaktion über zwei verschiedene Reaktionspfade, in denen durch Ti-O-Aktivierung bzw. Cp^* -Eliminierung Titanocen(III)-Verbindungen erzeugt werden. Obwohl wir die Bildung von Wasserstoffperoxid nicht beobachten konnten, kann der hier gezeigte Reaktionsmechanismus als Modell für die zweite Halbreaktion der Wasserspaltung dienen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit Standard-Schlenk-Techniken oder in einer Glovebox durchgeführt. Nichthalogenierte Lösungsmittel (einschließlich $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) wurden vor der Verwendung über Na/Benzophenon destilliert und unter Argon aufbewahrt. Komplex **1** wurde gemäß Literaturangaben synthetisiert.^[9] Folgende Spektrometer wurden verwendet: Massenspektren: MAT 95-XP. – NMR-Spektren: Bruker AV 300. Chemische Verschiebungen (^1H , ^{13}C) sind in ppm relativ zu SiMe_4 angegeben und auf das Signal des Lösungsmittels $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta_{\text{H}}=7.16$, $\delta_{\text{C}}=128.0$)

bezogen. – In-situ X-Band-EPR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX CW-micro Spektrometer unter Verwendung eines hochempfindlichen optischen Resonators ER 4119HS-WI mit einem Gitter mit folgenden Einstellungen gemessen: Mikrowellenleistung 6.64 mW, Modulationsfrequenz 100 kHz, Modulationsamplitude 1 G. g-Werte wurden bezogen auf den Standard DPPH ($g = 2.0036$) berechnet. – Gaschromatographie: Agilent Technologies 7890A, Säule: 60/80 Carboxen 1000 (Supelco), Detektor: TCD – Elementaranalysen: Leco CHNS-932 elemental analyser. Für photochemische Experimente wurde eine Xenon-Kurzbogenlampe (LOT Oriol, LSB530, $P = 300$ W).^[26] verwendet.

a) Bestrahlung von **1** im präparativen Maßstab: In einem doppelwandigem Gefäß wurde eine gerührte gelbe Lösung von **1** (0.360 g, 1.02 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) bei 25 °C für 18 h mit einer Xenon-Kurzbogenlampe bestrahlt. Die Farbe der Lösung wechselte währenddessen von Gelb zu Dunkelgrün, und ein gelber Niederschlag entstand. Nachdem die Lösung in ein Schlenk-Gefäß filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert worden waren, verblieb ein fester violetter Rückstand der Verbindungen **4** und **5** (0.170 g, etwa 0.51 mmol). Mischkristalle beider Verbindungen wurden aus einer nicht gerührten gesättigten Reaktionslösung (*n*-Hexan) erhalten und in einer Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Der gelbe Rückstand wurde mit kaltem *n*-Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet, mit NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und als Mischung der Komplexe **2** und **3** (0.078 g) in unterschiedlichen Verhältnissen identifiziert. Da eine selektive Bildung nicht beobachtet werden konnte, ist ein exaktes Ergebnis einer Elementaranalyse nicht zugänglich. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendbare Kristalle von **2** und **3** wurden aus einer nicht gerührten gesättigten Reaktionslösung (*n*-Hexan) bei 25 °C bzw. durch Umkristallisation aus THF erhalten.

2: ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 300 MHz, 297 K): $\delta = 2.05$ (s, 30H, Cp*), 2.07 (s, 30H, Cp*), 5.21 ppm (s, 2H, OH). ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 75 MHz, 297 K): $\delta = 11.7$ (C₅Me₅), 122.1 (C₅Me₅), 122.4 ppm (C₅Me₅). MS (CI, Isobutan): m/z 829 [M–H₂O]⁺. – **3**: ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 300 MHz, 297 K): $\delta = 2.08$ ppm (s, Cp*). ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 75 MHz, 297 K): $\delta = 11.5$ (C₅Me₅), 121.6 ppm (C₅Me₅). MS (CI, Isobutan): $m/z = 829$ [M]⁺. – **4**: MS (CI, Isobutan): m/z 335 [M]⁺. – **5**: MS (CI, Isobutan): $m/z = 353$ [M]⁺.

b) Bestrahlung von **1** als EPR-Experiment: Eine Lösung von **1** in *n*-Hexan ($c = 1.0$ mg mL^{–1}) wurde in der Glovebox in ein J.-Young-EPR-Röhrchen gefüllt und im EPR-Spektrometer mit einer LOT Oriol Xenon-Kurzbogenlampe mit einer Nominalleistung von 300 W bestrahlt. Die Bestrahlungs-/Reaktionszeiten sind den jeweiligen Spektren zu entnehmen.

Eingegangen am 16. März 2012

Online veröffentlicht am 8. Mai 2012

Stichwörter: Metallocene · Photochemie · Sauerstoff · Titan · Wasserspaltung

- [1] M. I. Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites, L. D. D. Harvey, S. D. Potter, M. E. Schlesinger, S. H. Schneider, R. G. Watts, T. M. L. Wigley, D. J. Wuebbles, *Nature* **1998**, 395, 881–884.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- [4] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253–278.
- [5] Ausgewählte Beiträge zur Wasserreduktion: a) A. J. Esswein, D. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022–4047; b) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3328–3337.
- [6] Ausgewählte Beiträge zur Wasseroxidation: a) C. W. Cady, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 444–455; b) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, 2, 724–761.
- [7] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstaninovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, 324, 74–77.
- [8] J. Li, K. Yoshizawa, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12178–12181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11972–11975.
- [9] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 910–918.
- [10] M. Kessler, S. Hansen, D. Hollmann, M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg, A. Brückner, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 627–631.
- [11] J. Paradies, J. Crudass, F. MacKay, L. J. Yellowlees, J. Montgomery, S. Parsons, I. Oswald, N. Robertson, P. J. Sadler, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 1260–1264.
- [12] L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 858–859.
- [13] E. Vitz, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, C16–C18.
- [14] CCDC-867777 (**2**) und -867778 (**4/5**) 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] Beispiele für Titanoxane: a) S. García Blanco, M. P. Gomez Sal, S. Martinez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1572–1573; b) O. Buitrago, M. E. G. Mosquera, G. Jimenez, T. Cuenca, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3940–3942.
- [16] D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10429–10433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10246–10250.
- [17] A. Gansäuer, M. Behlendorf, A. Cangönül, C. Kube, J. M. Cuerva, J. Friedrich, M. van Gastel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3266–3270.
- [18] EPRSim32: T. Spalek, P. Pietrzyk, Z. Sojka, *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, 45, 18–29; Subroutine diagonal + PT: F. E. Mabbs, D. Collison, *Mol. Phys. Rep.* **1999**, 26, 39–59.
- [19] M. Horáček, R. Gyepes, J. Kubišta, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 155–159.
- [20] J. Lusztyk, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 554–555.
- [21] U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 2106–2111.
- [22] J. B. Macaulay, A. G. Fallis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1136–1144.
- [23] A. Gansäuer, B. Rinker, M. Pierobon, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3815–3818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3687–3690.
- [24] Dias und Mitarbeiter bestimmten Ti-O-Bindungsenthalpien in Titanocen(IV)-Komplexen im Bereich von $340 \leq \Delta H^\circ \leq 461$ kJ mol^{–1}; M. J. Calhorda, M. A. F. de C. T. Carrondo, A. R. Dias, A. M. T. S. Domingos, J. A. M. Simoes, C. Teixeira, *Organometallics* **1986**, 5, 660–667.
- [25] a) K.-W. Huang, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8200–8201; b) K.-W. Huang, J. H. Han, A. P. Cole, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3807–3816; c) K.-W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2006**, 25, 3317–3323; d) S. DeBeer George, K.-W. Huang, R. M. Waymouth, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4468–4477.
- [26] Technische Daten zur Lichtquelle (LOT-Oriol-300-W-Xe-Lampe, LSB530) sind aufgeführt unter: <http://www.lot-oriel.com>.