

Bildung eines heterobimetallischen Superoxidkomplexes durch Sauerstoffaktivierung zwischen Chrom(II) und einem Lithiumkation**

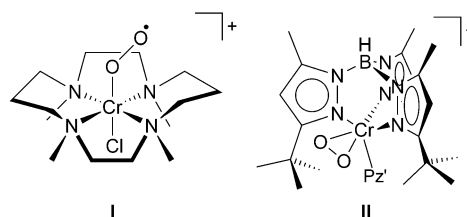
Fabian Schax, Simon Suhr, Eckhard Bill, Beatrice Braun, Christian Herwig und Christian Limberg*

Professor Konrad Seppelt zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Durch die Reaktion von 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilanol (LH_2) mit *n*-Butyllithium und CrCl_2 bildet sich ein einkerniger Cr^{II} -Komplex **1**, der bei niedrigen Temperaturen mit O_2 zu einem einkernigen Cr^{III} -Superoxid-Komplex $[\text{L}_2\text{CrO}_2(\text{THF})][\text{Li}_2\text{THF}_3]$ (**2**) weiterreagiert. Durch Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die Chromsuperoxid-Einheit durch die Koordination an ein benachbartes Lithiumkation stabilisiert wird. **2** weist damit eine neuartige heterobimetallische $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Li}]$ -Einheit auf; des Weiteren handelt es sich bei **2** um das erste Chromsuperoxid, dessen magnetische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden konnten, und um den ersten strukturell beschriebenen Vertreter, in dem Chrom ausschließlich von O-Donoren umgeben ist.

Aufgrund seines Triplett-Grundzustandes muss O_2 üblicherweise zunächst an einem Metallzentrum aktiviert werden, um in Oxidationsreaktionen genutzt werden zu können. Dies gilt sowohl für Reaktionen im Labor als auch für solche, die in der Natur ablaufen. Aktive Zentren in Enzymen, die lediglich ein Metallzentrum enthalten, wie beispielsweise einkernige Eisen- oder Kupferoxygenasen,^[1,2] aktivieren O_2 oftmals durch die Reaktion zu Metallsuperoxidspezies, die auch ansonsten zentrale Intermediate in der Oxidationskatalyse darstellen. Ihre ausgeprägte Reaktionsfreudigkeit erschwert jedoch im Allgemeinen die Isolierung und Charakterisierung molekularer Metallsuperoxidspezies, und die Anzahl strukturell charakterisierter Vertreter ist entsprechend gering. Einige synthetische einkernige Chrom(III)-Superoxidverbindungen, die den Superoxido-Liganden entweder „end-on“ oder „side-on“ koordiniert enthalten, sind als chemische Modelle für O_2 -aktivierende Metalloenzyme diskutiert worden,^[3] allerdings konnten bis jetzt nur

je ein Komplex mit einem „end-on“ gebundenen O_2^- -Liganden (**I**)^[3b] und ein Komplex mit einer „side-on“- O_2^- -Koordination (**II**)^[4] strukturell charakterisiert werden; beide enthalten mehrzählige N-Donorliganden (Schema 1). Wir beschreiben hier einen Komplex, in dem eine Chrom(III)-Su-



Schema 1. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Chrom(III)-Superoxid-Komplexe.^[3b,4]

peroxid-Einheit ausschließlich von O-Donoren umgeben ist und an die Lewis-Säure Li^+ bindet.

In der Vergangenheit wurde berichtet, dass Cr^{II} -Komplexe von N-Donorliganden mit O_2 zu Superoxido-,^[3–5] Peroxido-^[6] und Oxidospezies^[7–10] reagieren. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass in diesem Zusammenhang Siloxid-Liganden ebenfalls Beachtung verdienen.^[11] Ein zweikerniger Chrom(II)-Komplex, der auf dem tripodalen Siloxid-Liganden $\text{PhSi}(\text{OSiPh}_2\text{O}^-)_3$ basiert, spaltete O_2 unter Bildung eines Komplexes, in dem zwei $\text{Cr}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Gruppen zu einem asymmetrischen Rautenmotiv angeordnet sind, und der sich O_2 gegenüber weiterhin reaktiv verhält: Er vermittelt die Oxidation von THF mit O_2 , und innerhalb dieses Prozesses tauscht O_2 seine Markierung nicht nur mit dem terminalen Oxo-Liganden aus, sondern auch mit den O-Atomen des Siloxid-Liganden.^[11]

Zur Aufklärung der relevanten Mechanismen sollte bei der Untersuchung der einleitenden Schritte der O_2 -Aktivierung eine Verringerung der Komplexität des Liganden helfen. Wir verwendeten deshalb als Ligand-Vorläufer 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disiloxandiol (LH_2), das ebenfalls $[-\text{OSiPh}_2\text{O}^-]$ -Donorfunktionalitäten aufweist, jedoch nur zwei pro Ligandeneinheit. In THF gelöstes LH_2 wurde deprotoniert, und anschließend wurden 0.5 Äquivalente CrCl_2 bei Raumtemperatur hinzugefügt (Schema 2). Nach der Aufarbeitung ergab das Umkristallisieren des Rohmaterials aus Toluol/Hexan orangefarbene, blockförmige Kristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Das Ergebnis zeigte, dass sich tatsächlich der anvisierte einkernige

[*] Dipl.-Chem. F. Schax, B. Sc. S. Suhr, Dr. B. Braun, Dr. C. Herwig, Prof. Dr. C. Limberg

Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie

Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de

Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg>

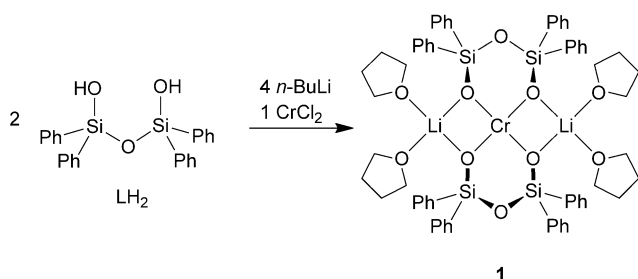
Dr. E. Bill

Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion

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

[**] Wir danken der Humboldt-Universität zu Berlin, dem Exzellenzcluster „Unifying concepts in catalysis“ und der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409294> zu finden.



Schema 2. Synthese von Komplex **1**.

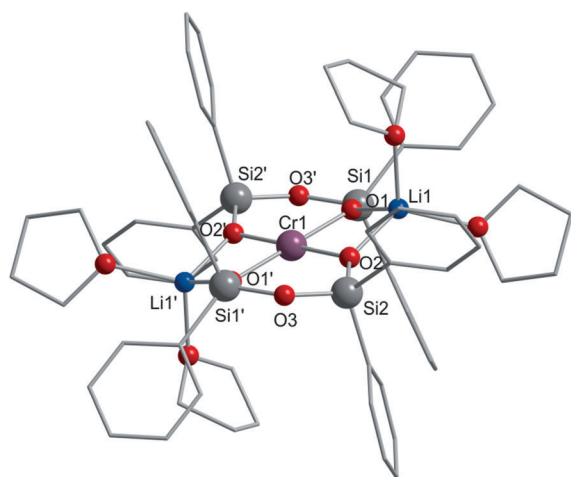


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**-Toluol. Wasserstoffatome und ein co-kristallisiertes Molekül Toluol wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Cr1 1.9875(11), O2–Cr1 2.0099(10), O2–Li1 1.901(3), O1–Li1 1.903(3), Cr1–Li1 2.790(3); O1–Cr1–O1' 180.0, O2–Cr1–O2' 180.0, O1–Cr1–O2 84.68(4).

Chrom(II)-Komplex $[\text{L}_2\text{Cr}][\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ (**1**) gebildet hatte (Abbildung 1) und mit einem Molekül Toluol co-kristallisiert war. In der Struktur von **1** spannen zwei Disiloxid-Liganden eine annähernd perfekt quadratisch-planare Koordinations-sphäre um das Chrom(II)-Zentrum auf. Es bilden sich somit zwei sechsgliedrige Chelatringe, die durch zwei Li^+ -Gegenionen fixiert werden. Letztere gleichen die Ladung des zentralen $[\text{L}_2\text{Cr}^{\text{II}}]^{2-}$ -Anions aus und binden zusätzlich jeweils zwei THF-Moleküle. Vor mehr als zwei Jahrzehnten beschrieben Sullivan et al. bereits einen ähnlichen Chrom(II)-Komplex, allerdings mit Natrium- anstelle von Lithium-Kationen.^[12] Auch wenn **1**-Toluol nicht isotyp zu diesem Komplex ist, sind die strukturellen Parameter doch vergleichbar.

1 ist paramagnetisch und weist oberhalb von 50 K ein konstantes effektives magnetisches Moment von $4.78 \mu_{\text{B}}$ auf (Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen), ähnlich wie andere quadratisch-planare Cr^{II} -Verbindungen.^[13,14] Die Daten lassen also das Vorliegen einer $3d^4$ -High-Spin-Konfiguration mit $S = 2$ („spin-only“-Wert $4.9 \mu_{\text{B}}$) erkennen und entsprechen damit den Erwartungen an eine vierfache Koordination. Die Daten bei niedriger Temperatur weisen Einflüsse von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen in der festen Pulverprobe auf, jedoch zeigen Messungen bei

verschiedenen Feldern eine typische Auffächerung. Dies belegt eine moderate Nullfeldaufspaltung, wie man sie auch bei anderen d^4 -Ionen mit nicht-entarteten Orbitalgrundzuständen, wie im Cr^{II} -Hexaaquakomplex ($D = -2.2 \text{ cm}^{-1}$)^[15] oder in den meisten Mangan(III)-Verbindungen (-1.2 bis -4.5 cm^{-1}),^[16] die mittels Hochfeld-ESR-Messungen untersucht wurden, findet. Auch wenn das Vorzeichen von D für **1** anhand der SQUID-Daten nicht eindeutig bestimmt werden konnte, nehmen wir aufgrund des „gestreckten“, quasi-oktaedrischen Ligandenfeldes ebenfalls einen negativen Wert an. Durch Optimierung ergab sich $D = -1.9(5) \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.06(6)$.

Um die Reaktivität von **1** gegenüber O_2 zu untersuchen, wurde **1** in THF gelöst und bei -20°C mit Disauerstoff in Kontakt gebracht. Es ließ sich die Bildung eines violetten Produkts beobachten, das bei dieser Temperatur für mehrere Stunden stabil war, sich aber bei Temperaturen oberhalb von 0°C schnell zersetzte. Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion (Abbildung 2) zeigte die Entwicklung

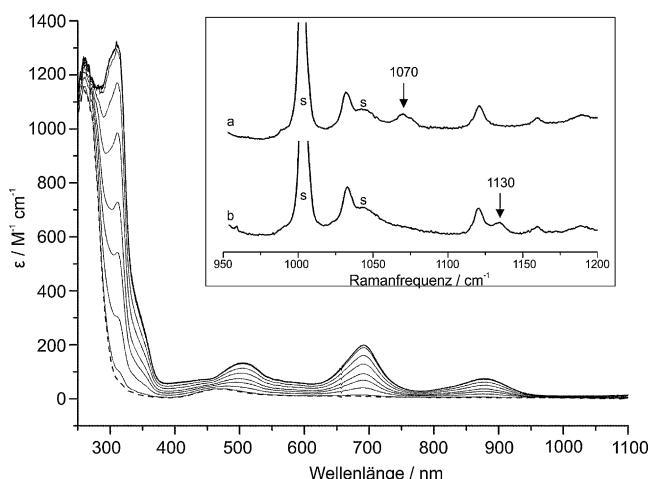
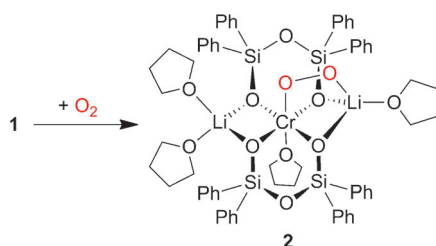


Abbildung 2. UV/Vis-Absorptionsspektrum von **1** (2 mmol in THF, gestrichelte Linie) und die spektralen Veränderungen in Intervallen von 5 s nach Zugabe von O_2 bei -20°C . Der Einschub zeigt das durch Behandlung von **1** mit $^{16}\text{O}_2$ (b) und mit $^{18}\text{O}_2$ (a) in Acetonitril bei -20°C erhaltene Resonanz-Raman-Spektrum von **2**. Lösungsmittelbanden von Acetonitril (s) treten bei 1005 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} auf.

dreier Absorptionsbanden bei 506, 691 und 882 nm , die charakteristisch für einen „end-on“ Chromsuperoxid-Komplex sind.^[3] Das gleiche Produkt wird bei -20°C ebenfalls in Acetonitril und Toluol gebildet; in diesen Lösungsmitteln ist die Lebensdauer allerdings kürzer. Resonanz-Raman-Messungen, die bei -20°C in Acetonitril mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm durchgeführt wurden, bekräftigten die Identifizierung des Produkts als Superoxid (siehe Abbildung 2). Nach dem Einleiten von $^{16}\text{O}_2$ in eine Lösung von **1** in Acetonitril erschien eine neue Bande bei 1130 cm^{-1} , die sich bei Verwendung von $^{18}\text{O}_2$ zu 1070 cm^{-1} verschob. Sowohl die Position der Absorptionsbanden als auch die Isotopenverschiebung $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O}) = 60 \text{ cm}^{-1}$ sind typisch für Chrom gebundene „end-on“-Superoxid-Liganden.^[3,5] Kristalle des Produkts, die bei -80°C durch Überschiebung einer THF-



Schema 3. Synthese von Komplex 2.

Lösung mit *n*-Hexan gezüchtet wurden, erwiesen sich als äußerst instabil und konnten nicht als solche aufbewahrt werden. Dennoch konnten wir Einkristalle isolieren und mittels Röntgenbeugung analysieren, wodurch die Bildung eines Chrom(III)-Superoxidkomplexes $[\text{L}_2\text{CrO}_2(\text{THF})][\text{Li}_2(\text{THF})_3]$ (**2**) bestätigt werden konnte (Schema 3).

Bemerkenswerterweise wuchsen im Verlauf mehrerer Kristallisationsansätze drei unterschiedliche Sorten von Kristallen, die sich im Gehalt an co-kristallisiertem THF, das nicht mit dem Hauptmolekül wechselwirkt, unterschieden (als **2^a**, **2^b**, **2^c** bezeichnet). Kristalle des lösungsmittelfreien Komplexes **2^a** traten nur selten auf; üblicherweise kristallisierten die beiden Solvate (**2^b**, **2^c**), mitunter auch aus mehreren Ansätzen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch. Aufgrund der Flexibilität des Liganden zeigen die drei Pseudopolymorphe Unterschiede im Hinblick auf die Konformationen (siehe Abbildung S2 zu Details). Da die strukturellen Parameter der Superoxideinheit in den unterschiedlichen Solvaten annähernd identisch sind (siehe Hintergrundinformationen), wird lediglich die Struktur **2^a** detailliert diskutiert. Das Chrom-Zentrum befindet sich in einer verzerrten oktaedrischen Ligandensphäre und wird von vier Siloxid-Donoren sowie dem Superoxid-Liganden und einem dazu *trans*-ständigen THF-Molekül koordiniert. Der Winkel Cr1-O1-O2 beträgt $117.5(3)^\circ$, der Cr1-O1-Abstand $1.883(3) \text{ \AA}$ und die O1-O2-Bindungslänge $1.334(4) \text{ \AA}$, womit sie am oberen Ende der bisher für Übergangsmetall-Komplexe mit terminalen Superoxid-Liganden bestimmten OO-Abstände liegt. Tatsächlich gibt es unter den strukturell charakterisierten, „end-on“-Superoxid-Komplexen, die bei einer CSD-Suche gefunden wurden, lediglich einen (Cobalt-basierten) Komplex mit einer größeren O-O-Bindungslänge, allerdings wurden diese Daten bei Raumtemperatur aufgenommen.^[18]

Die O2-Li-Bindungslänge beträgt $2.028(9) \text{ \AA}$ und liegt im Bereich bisher bestimmter Abstände für Sauerstoff-Liganden, die Kontakte zu Li-Ionen aufweisen. Deshalb lässt sich der Komplex wohl am besten als ein heterobimetallischer Chrom(III)-(*cis*- μ -1,2-Superoxido)-Lithiumkomplex beschreiben. Li1 liegt deutlich außerhalb der Ebene, die durch die vier Sauerstoffatome O3, O5, O6, O8 der Siloxid-Liganden aufgespannt wird, während sich Li2 weiterhin in dieser Ebene befindet (Abbildung 3). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass tatsächlich eine erhebliche elektrostatische (koordinative) Wechselwirkung zwi-

schen Li1 und dem β -Sauerstoffatom des Superoxido-Liganden besteht. In diesem Zusammenhang ist es auch interessant zu bemerken, dass die Wellenzahl der O-O-Streckschwingungsbande im Resonanz-Raman-Spektrum kleiner ist als diejenige, die zuvor für **1** beschrieben worden war (1170 cm^{-1}). Im Einklang damit ist die O-O-Bindungslänge mit $1.334(4) \text{ \AA}$ bedeutend länger als in **1** ($1.231(6) \text{ \AA}$).^[3] Wir gehen davon aus, dass die zusätzliche Koordination des Superoxids an das Li-Ion diese Verlängerung der O-O-Bindung und die damit einhergehende Verringerung der entsprechenden $\nu_{\text{O-O}}$ -Streckschwingungsfrequenz verursacht.

Messungen des magnetischen Moments, die direkt nach Komplexbildung mit einer eingefrorenen THF-Lösung von **2** durchgeführt wurden, ergaben ein effektives magnetisches Moment von $2.57 \mu_{\text{B}}$ bei 160 K (Abbildung S8). Da dieser Wert nahe am „spin-only“-Wert für $S = 1$ ($2.8 \mu_{\text{B}}$) liegt und dem für **1** erhaltenen Ergebnis ähnelt, schließen wir auf eine antiferromagnetische Kopplung von Chrom(III), $S = 3/2$, mit einem $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Radikal, $S = 1/2$, die zu einem energetisch isolierten Grundzustand mit einem Gesamtspin von $S = 1$ führt. Tieftemperaturdaten ergaben nur eine schwache Nullfeldaufspaltung, $D = 1.2 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht den Erwartungen, da die $3d^3$ -Konfiguration von Cr^{III} normalerweise zu einer schwachen Nullfeldaufspaltung führt und das Radikal wegen seines Dublett-Zustandes nicht zu D beiträgt. Die Ergebnisse der Messung sind also mit einer Beschreibung von **2** als Cr^{III} -Komplex mit einem $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Liganden vereinbar, und unseres Wissens wurde damit zum ersten Mal der temperaturabhängige Magnetismus eines Chromsuperoxid-Komplexes bestimmt. Die Ergebnisse stimmen ebenfalls mit dem beschriebenen magnetischen Grundzustand von $S = 1$ für **1** überein.^[19]

Bis heute wurden nur zwei weitere Chrom(III)-Superoxidkomplexe strukturell charakterisiert, von denen sich **2** durch seine Oxo-Umgebung am Metallzentrum unterscheidet. Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal von **2** ist die M-(*cis*- μ -1,2- $\text{OO}^{\cdot-}$)-M'-Einheit. Seit den ersten Berichten von Nam et al.^[20] ist die Stabilisierung reaktiver Sauerstoffspezies durch redox-inaktive, Lewis-saure Kationen (M') und deren

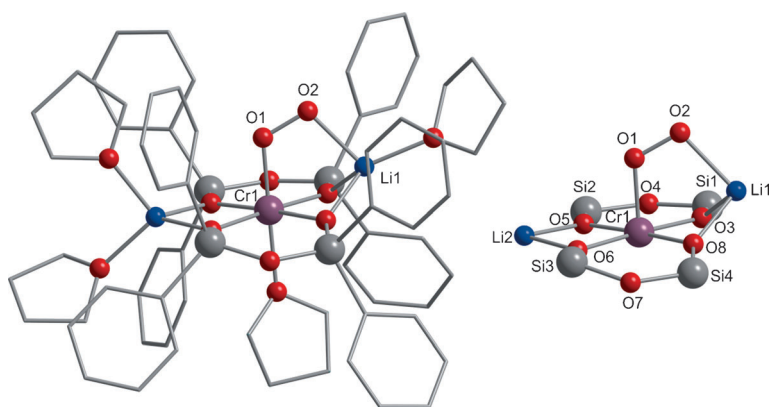


Abbildung 3. Molekülstruktur von **2^a** (links) und dessen Kerneinheit (rechts). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cr1–O1 $1.883(3)$, O1–O2 $1.334(4)$, Li1–O2 $2.028(9)$, Cr1–O3 $1.972(3)$, Cr1–Li1 $2.650(5)$, Cr1–Li2 $2.841(5)$; Cr1–O1–O2 $117.5(3)$, O1–Cr1–O8 $91.33(14)$, O1–Cr1–O5 $90.87(14)$, O8–Cr1–O5 $177.41(14)$.

Einfluss auf die Reaktivität Gegenstand intensiver Untersuchungen. Es wurde festgestellt, dass redox-inerte Metalle die Sauerstoffaktivierung durch die Ausbildung heterobimetallischer O_2 -Addukte beschleunigen,^[21–27] die jedoch kaum je isoliert und/oder strukturell beschrieben werden konnten;^[21,22,28] Superoxid-Vertreter blieben unseres Wissens bislang unzugänglich. Allgemeine Verfahren zum Aufbau von $M/O_x/M'$ -Einheiten erfordern entweder die anfängliche Synthese einer (reaktiven) Metall-Sauerstoff-Spezies, gefolgt von der Zugabe eines redox-inaktiven Metallions, M' , oder die Generierung der Metall-Sauerstoff-Spezies in Gegenwart von M' .^[21–26,28–30] In unserem System ist die Lewis-Säure ein integraler Bestandteil des Vorläuferkomplexes und befindet sich bereits vororientiert in direkter Nachbarschaft zum niederwertigen Metallzentrum, das Sauerstoff aktiviert; möglicherweise hat dieser günstige Umstand die strukturelle Charakterisierung einer solchen Einheit möglich gemacht.

Die Bindungssituation in **2** könnte auch für biologische Systeme von Relevanz sein: beispielsweise ist denkbar, dass im sauerstoffentwickelnden Komplex (OEC) des Photosystems II die Bindung einer Disauerstoffspezies zwischen einem redox-inaktiven Ca^{2+} -Ion und einem Mangan-Kation eine entscheidende Rolle spielt, denn es gibt Vorschläge, nach denen die O-O-Bindungsbildung über einen nukleophilen Angriff eines Ca^{2+} -koordinierten Wassermoleküls auf ein Mn^{IV} -Oxylradikal oder eine Mn^V -Oxospezies erfolgt.^[31] Borovik et al. haben kürzlich über ein Mn^{II}/Ca^{II} -Modellsystem für den OEC berichtet und die Hypothese aufgestellt, dass sich im Verlauf der Sauerstoffreduktion am Mn^{II} -Komplex ein $Mn^{II}-(OO^-)-Ca^{II}$ -Intermediat bildet; allerdings konnte dies noch nicht spektroskopisch bestätigt werden.^[23]

Auf den ersten Blick war es überraschend, dass **2** bei Untersuchungen zu seiner Fähigkeit, externe Substrate zu oxidieren, weder ein nennenswertes Potenzial zur H-Atomabstraktion zeigte, noch mit Substanzen reagierte, die normalerweise durch elektrophile oder nukleophile Oxidationsmittel oxidiert werden (siehe Hintergrundinformationen). Im Gegensatz dazu berichteten Nam et al.,^[3a] dass **1** C-H/O-H-Bindungen oxidieren^[32] und O-Atome übertragen kann. Die raumerfüllende Darstellung von **2**^a (Abbildung 4) zeigt jedoch, dass die Superoxideinheit durch die Phenylreste der Liganden gut abgeschirmt wird und dadurch schwer zugänglich ist. Dies könnte die geringe Reaktivität des Chrom-superoxids gegenüber externen Substraten erklären.

Allerdings ist **2** als solches nicht intrinsisch stabil. Wird es auf Raumtemperatur erwärmt, verschwinden die charakteristischen Banden des Chrom(III)-Superoxidkomplexes im UV/Vis-Spektrum unter gleichzeitiger Ausbildung einer neuen Bande bei 352 nm (siehe Hintergrundinformationen). Das NMR-Spektrum des Rohmaterials zeigte weiterhin breite, paramagnetisch verschobene Banden, und Versuche, das Produkt aus einer *p*-Xylol/*n*-Hexan-Lösung zu kristallisieren, lieferten grüne Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse belegte die Bildung eines homoleptischen Chrom(IV)-Siloxidkomplexes $[L_4CrLi_4]$ (**3**), in dem sich das Chrom-Zentralatom in einer oktaedrischen Koordinationssphäre aus sechs Siloxidfunktionalitäten befindet. Die Überschussladung wird durch zwei Li-Kationen kompensiert, und zusätzlich enthält **3** ein Äquivalent LLi_2 . Zusammen bilden

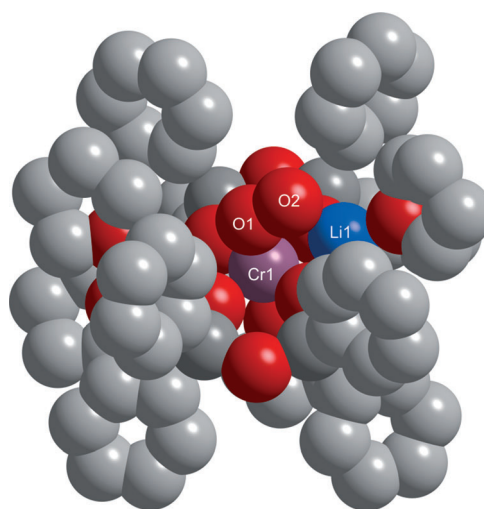
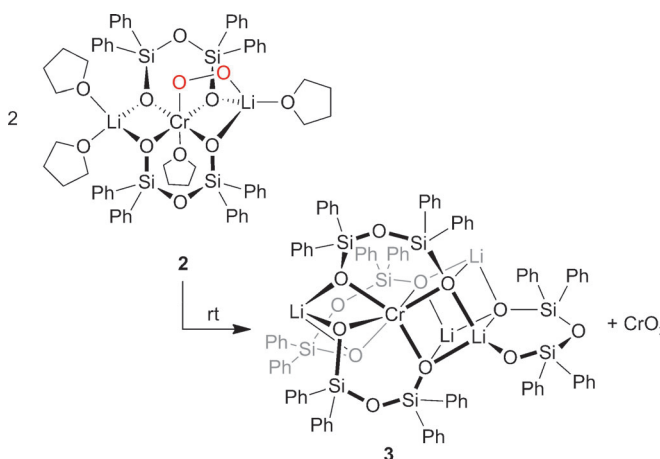


Abbildung 4. Raumerfüllende Darstellung von **2a**, abgeleitet von der in Abbildung 3 dargestellten Struktur.



Schema 4. Thermischer Zerfall des Komplexes **2** zu **3** und CrO_x .

diese Bestandteile eine würfelförmige CrO_4Li_3 -Einheit (Schema 4 und Hintergrundinformationen). Im Hinblick auf die Stöchiometrie des thermischen Zerfalls gehen wir davon aus, dass sich parallel zu **3** CrO_x -Spezies bilden. **3** ist ein seltenes Beispiel für Komplexe, in denen sich Chrom(IV) in einer reinen Siloxid-Umgebung befindet. Es ist lediglich ein Präzedenzfall bekannt, der von Marshak und Nocera in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung beschrieben wird.^[33]

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Umsetzung eines Chrom(II)-Siloxid-Vorläuferkomplexes mit O_2 zur Bildung eines Chrom(II)-Superoxid-Komplexes führt, der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie unterschiedliche spektroskopische Methoden charakterisiert werden konnte. Zum ersten Mal konnte auch über temperaturabhängige magnetische Daten eines Chromsuperoxids berichtet werden, und die Aufklärung der molekularen Struktur enthüllte eine einzigartige $Cr^{III}(\mu-1,2-OO^-)Li^+$ -Einheit. Das Chromsuperoxid verhält sich – vermutlich aufgrund sterischer Abschirmung – unreaktiv gegenüber externen Substraten, allerdings ist es thermisch instabil: Bei

Raumtemperatur zerfällt es unter Bildung eines Chrom(IV)-Siloxidkomplexes.

In zukünftigen Arbeiten werden wir den Einfluss der Lewis-Säure auf das Verhalten der Superoxideinheit erforschen, indem wir Li^+ durch andere redox-inerte Kationen ersetzen oder sogar vollständig entfernen. Des Weiteren soll untersucht werden, inwieweit eine Verringerung des sterischen Anspruchs der Reste an den Siliciumatomen die Reaktivität beeinflusst.

Eingegangen am 19. September 2014

Online veröffentlicht am 4. Dezember 2014

Stichwörter: Chrom-Komplexe · Lewis-Säuren · Sauerstoffaktivierung · Siloxide · Superoxide

- [1] J. P. Emerson, E. R. Farquhar, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8553–8556; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8705–8708.
- [2] M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2344–2347; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2378–2381.
- [3] a) J. Cho, J. Woo, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11112–11115; b) J. Cho, J. Woo, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5958–5959.
- [4] K. Qin, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2333–2335; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2439–2441.
- [5] A. Bakac, S. L. Scott, J. H. Espenson, K. R. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6483–6488.
- [6] A. Yokoyama, J. E. Han, J. Cho, M. Kubo, T. Ogura, M. A. Siegler, K. D. Karlin, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15269–15272.
- [7] K. Qin, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14008–14009.
- [8] W. H. Monillas, G. P. A. Yap, L. A. MacAdams, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090–8091.
- [9] M. E. O'Reilly, T. J. Del Castillo, J. M. Falkowski, V. Ramachandran, M. Pati, M. C. Correia, K. A. Abboud, N. S. Dalal, D. E. Richardson, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13661–13673.
- [10] J. Hesschenbrouck, E. Solari, C. Floriani, N. Re, C. Rizzoli, A. Chiesi-Villa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 191–198.
- [11] F. Schax, E. E. Bill, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12741–12745; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12955–12959.
- [12] M. Motevalli, M. Sangane, P. D. Savage, S. Shah, A. C. Sullivan, *Chem. Commun.* **1993**, 1132–1133.
- [13] M. B. Hursthouse, K. J. Izod, M. Motevalli, P. Thornton, *Polyhedron* **1996**, *15*, 135–145.
- [14] J. J. H. Edema, S. Gambarotta, F. Van Bolhuis, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1407–1410.
- [15] J. Telser, L. A. Pardi, J. Krzystek, L.-C. Brunel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5769–5775.
- [16] S. Mossin, H. Weihe, A.-L. Barra, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8764–8765.
- [17] Lit. [3].
- [18] W. P. Schaefer, B. T. Huie, M. G. Kurilla, S. E. Ealick, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 340–344.
- [19] K.-B. Cho, H. Kang, J. Woo, Y. J. Park, M. S. Seo, J. Cho, W. Nam, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 645–652.
- [20] S. Fukuzumi, Y. Morimoto, H. Kotani, P. Naumov, Y.-M. Lee, W. Nam, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 756–759.
- [21] S. Yao, Y. Xiong, M. Vogt, H. Grützmacher, C. Herwig, C. Limberg, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8107–8110; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8251–8254.
- [22] F. Li, K. M. Van Heuvelen, K. K. Meier, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10198–10201.
- [23] Y. J. Park, J. W. Ziller, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9258–9261.
- [24] Y. J. Park, S. A. Cook, N. S. Sickerman, Y. Sano, J. W. Ziller, A. S. Borovik, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 717–726.
- [25] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4532–4535.
- [26] M. Lee, S. Bang, Y. M. Kim, J. Cho, S. Hong, T. Nomura, T. Ogura, O. Troepner, I. Ivanović-Burmazović, R. Sarangi, S. Fukuzumi, W. Nam, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3917–3923.
- [27] S. Bang, Y.-M. Lee, S. Hong, K.-B. Cho, Y. Nishida, M. S. Seo, R. Sarangi, S. Fukuzumi, W. Nam, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 934–940.
- [28] K. E. Dalle, T. Gruene, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7428–7434.
- [29] P. Leeladee, R. A. Baglia, K. A. Prokop, R. Latifi, S. P. de Visser, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10397–10400.
- [30] F. F. Pfaff, S. Kundu, M. Risch, S. Pandian, F. Heims, I. Pryjomska-Ray, P. Haack, R. Metzinger, E. Bill, H. Dau, P. Comba, K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1711–1715; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1749–1753.
- [31] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831–1838.
- [32] J. Cho, J. Woo, J. E. Han, M. Kubo, T. Ogura, W. Nam, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2057–2062.
- [33] M. P. Marshak, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1173–1175.