

## Den entatischen Zustand im Griff – ein Duo von Kupfer-Komplexen\*\*

Alexander Hoffmann, Stephan Binder, Anton Jesser, Roxana Haase, Ulrich Flörke, Manuel Gnida, Marco Salomone Stagni, Wolfram Meyer-Klaucke, Benjamin Lebsanft, Lara Elena Grünig, Simon Schneider, Maryam Hashemi, Arne Goos, Alina Wetzel, Michael Rübhausen und Sonja Herres-Pawlis\*

Professor Bernt Krebs zum 75. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die Struktur von zwei Typen von Guanidin-Chinolin-Kupfer-Komplexen wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Resonanz-Raman- und UV/Vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Unabhängig vom Oxidationszustand weisen beide Strukturen sowohl im Festkörper als auch in Lösung nahezu die gleiche Struktur auf und können durch einen reversiblen Elektronentransfer bei 0.33 V ineinander überführt werden. Durch eine resonante Anregung der beiden entatischen Kupferkomplexe kann der Übergangszustand des Elektronentransfers über die Schwingungsmoden, die entweder den Metall-Ligand-Charge-Transfer-Zustand (MLCT) oder den Ligand-Metall-Charge-Transfer-Zustand (LMCT) verbinden, untersucht werden.

**K**upfer ist eines der wichtigsten redoxaktiven Metalle und spielt eine zentrale Rolle in vielen biologischen Prozessen.<sup>[1]</sup> Sogenannte blaue Kupferproteine werden in natürlichen Systemen häufig für den Elektronentransfer (ET) genutzt. Sie verwenden Kupfer als Einelektronenrelais und schalten zwischen den beiden Oxidationszuständen Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup>. Das Cu<sup>II/I</sup>-Redoxpotential umfasst einen weiten Bereich ( $E^\circ = 0.18$  bis  $> 1$  V versus NHE (Normalwasserstoffelektrode)),<sup>[2]</sup> was die Kombination dieser Proteine mit einer großen Vielzahl an ET-Partnern maßgeschneidert ermöglicht. Die innere Koordinationsumgebung beeinflusst am deutlichsten die Redox Eigenschaften des Metallions.<sup>[3]</sup> Daher ist die Feinsteue-

rung des Cu<sup>II/I</sup>-Redoxpotentials entscheidend für den Elektronentransfer in der Natur und zudem wichtig in synthetischen Komplexen mit katalytischer Anwendung.<sup>[4–6]</sup> Es gibt eine Vielzahl an Faktoren, die das Redoxpotential beeinflussen: die Auswirkungen der ersten Koordinationssphäre, wie z. B. die geometrischen Zwänge durch die Liganden (tetraedrisch versus quadratisch-planar) oder der Donorligandenatome ( $\sigma$ - und/oder  $\pi$ -Donierung), und die Auswirkungen der zweiten Koordinationssphäre.<sup>[7–11]</sup>

Bereits 1968 prägten Vallee und Williams den Begriff „entatischer Zustand“ (auch „rack-induced“-Zustand genannt), der definiert ist als ein „für das aktive Zentrum spezifischer, katalytischer Gleichgewichtszustand“.<sup>[12]</sup> Dieser Begriff wurde in den letzten Jahrzehnten kontrovers diskutiert.<sup>[7,13–15]</sup> Rorabacher et al. bevorzugten den Begriff des elektronisch entatischen Zustands und beschränkten sich nicht nur auf die Betrachtung der Geometrie, die die Proteinmatrix dem aktiven Zentrum auferlegt.<sup>[16]</sup> Hodgson et al. bewiesen mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), dass das Konzept des entatischen Zustands nicht gültig sein kann, da das Protein keine geometrische Restriktion auf die Kupferkoordination ausübt.<sup>[17]</sup> Aus theoretischen Studien geht hervor, dass Cu<sup>II</sup> eine quadratisch-planare und quadratisch-pyramidale Koordination vorzieht, aber dass  $\pi$ -Donorliganden zu einer Stabilisierung der trigonal verzerrten Geometrie führen.<sup>[18]</sup> Vor kurzen fanden Vila et al., dass der entatische Zustand nicht einen vorgegebenen starren Käfig durch den

[\*] Dr. A. Hoffmann, A. Jesser, Prof. Dr. S. Herres-Pawlis  
Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie  
81377 München (Deutschland)

E-Mail: sonja.herres-pawlis@cup.uni-muenchen.de

Dr. S. Binder, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi,  
A. Goos, A. Wetzel, Prof. Dr. M. Rübhausen  
Institut für Angewandte Physik und Center for Free-Electron Laser  
Science, Universität Hamburg  
22607 Hamburg (Deutschland)

Dr. R. Haase, Dr. U. Flörke, Dr. M. Gnida, Dr. W. Meyer-Klaucke  
Universität Paderborn, Department Chemie  
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

Dr. M. Salomone Stagni  
Libera Università di Bozen-Bolzano  
Faculty of Science and Technology  
piazza Università, 1, 39100 Bozen, Bolzano (Italien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG FOR  
1405), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI Für S.H.-P.), der

Evonik-Stiftung (R.H.) und dem Bundesministerium für Bildung  
und Forschung (BMBF 05K12GU1 für A.W. und der MoSGrid-  
Initiative 01IG09006) für finanzielle Unterstützung, den Mitarbeitern  
am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY Photon Science) und  
an der Diamond Light Source (Großbritannien) für die Unterstüt-  
zung bei der XAS-Datensammlung, P. Höfer (MPI Mülheim) für  
Square-Wave-Voltammetriemessungen sowie dem Paderborn  
Cluster for Parallel Computing (PC<sup>2</sup> Paderborn) und dem Zentrum  
für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) der  
Technische Universität Dresden für die Rechenzeit.

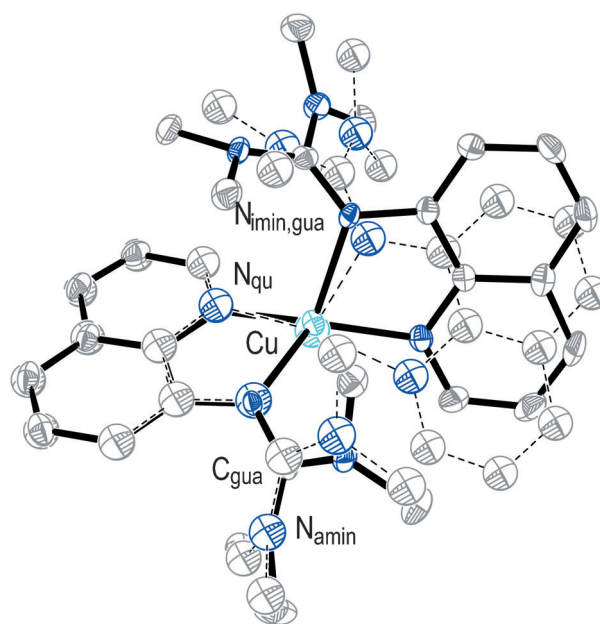


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Informationen zu  
den Materialien und Methoden, Details zu Synthesen, Raman-  
Messungen, XAS-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie, Square-Wave-  
Voltammetrie und DFT-Details mit Raman-Zuordnung und Bere-  
chnung der angeregten Zustände) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306061> zu finden.

Liganden voraussetzt. Sie konnten zeigen, dass die Metallbindung einen großen Beitrag zur konformativen Stabilität des elektronenübertragenden Kupferzentrums leistet, aber zudem die scheinbaren widersprüchlichen Ansprüche für ein stabiles und gleichzeitig dynamisches ET-Zentrum erfüllen, was erforderlich für die In-vivo-Kupferaufnahme ist.<sup>[19]</sup> In blauen Kupferzentren wird heutzutage der entatische Zustand als „weicher entatischer Zustand“ betrachtet,<sup>[20]</sup> während das ganze Konzept umformuliert wurde, als eine „Energieerhöhung durch eine ungünstige Wechselwirkung zwischen Liganden und Metallionen“.<sup>[21]</sup>

Wir berichten hier über eine Serie von Bis(chelat)-Cu<sup>I</sup>- und Bis(chelat)-Cu<sup>II</sup>-Komplexen, in denen trotz der Erwartung, dass Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Komplexe meist eine tetraedrische bzw. quadratisch-planare Umgebung bevorzugen, die kationische Einheit strukturell sehr ähnlich ist. Neben der strukturellen Studie der Molekülstrukturen im Kristall wurden Erkenntnisse zur Struktur in Lösung durch XAS-Messungen in Lösung gewonnen. Eine Resonanz-Raman-Studie der Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Komplexe in Lösung hat gezeigt, dass beide Komplexe bei einer ähnlichen Energie um 3.2–3.4 eV in Resonanz treten. Wir haben eine Schwingungsmoden identifiziert, die die optische Ladungstransferanregung mit der Verzerrung entlang der Reaktionskoordinate ausgehend von der Cu<sup>I</sup>- zur Cu<sup>II</sup>-Geometrie verbindet. Des Weiteren haben wir so einen optischen Zugang zu einem ladungsgetrennten Zustand, der den Übergangszustand des Inner-sphere-ET nachahmt. Anders als bei bekannten Outer-sphere-ET-Studien mit Cu<sup>II/I</sup>-Komplexen<sup>[22]</sup> konzentrieren wir uns auf den optisch anregbaren Ladungstransfer.

Die Reaktion von Tetramethylguanidinochinolin (TMGqu)<sup>[23]</sup> mit geeigneten Kupferquellen führt zu einer Reihe von Bis(chelat)-Cu<sup>I</sup>- und Bis(chelat)-Cu<sup>II</sup>-Komplexen (1–5). Bemerkenswert ist, dass ihre Komplexkationen sehr ähnliche Strukturen haben (Abbildung 1, Tabelle 1 und Abbildung S1–S5 in den Hintergrundinformationen). Für einen Cu<sup>I</sup>-Komplex würde man meistens eine tetraedrische Konfi-



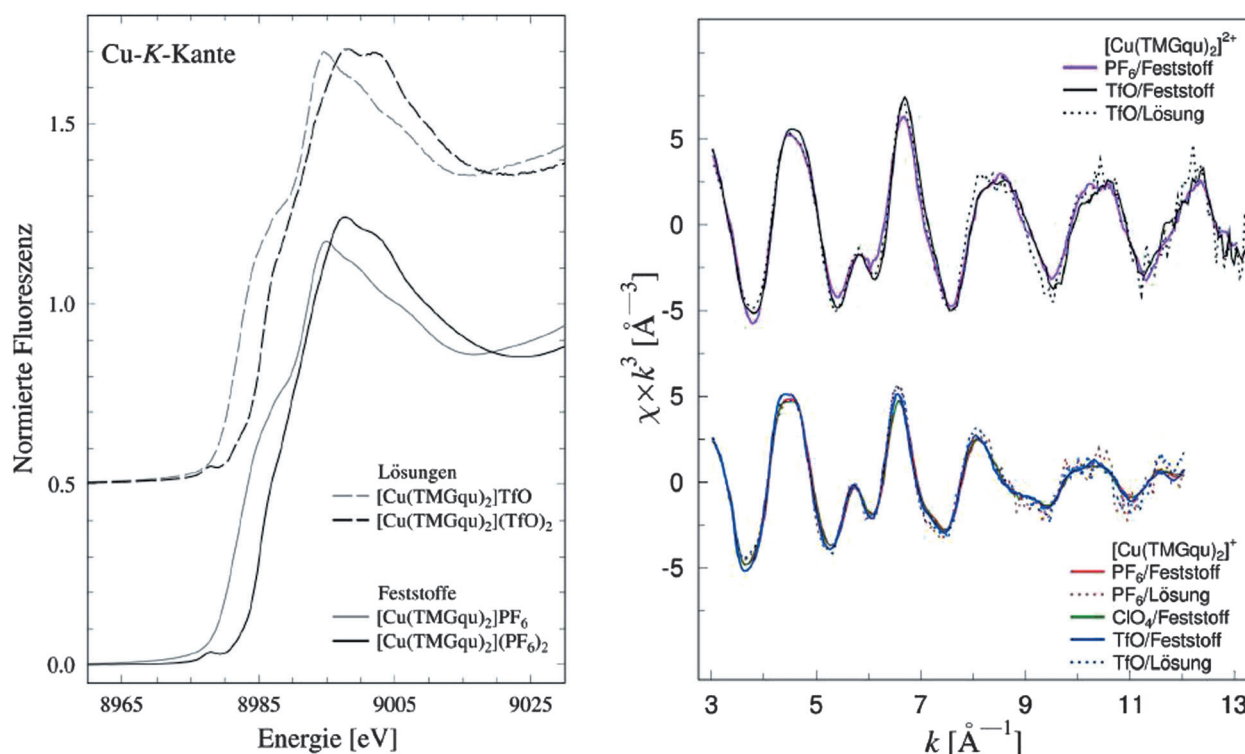
**Abbildung 1.** Überlagerte Molekülstrukturen von [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Cu<sup>I</sup>: durchgezogene Bindungen und dunkler; Cu<sup>II</sup>: gestrichelte Bindungen und heller).

guration wie in [Cu(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>[24]</sup> (tmeda = Tetramethylethylen-diamin) erwarten, während Cu<sup>II</sup>-Komplexe meist quadratisch-planare Koordinationsgeometrien aufweisen (wie in [Cu(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>[25]</sup>). Jedoch ist in den Komplexen 1–5 die Situation ganz anders: Die Kupferzentren aller Komplexe sind vierfach koordiniert durch zwei chelatisierende Guanidin-Chinolin-Liganden. Die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungen in den Cu<sup>I</sup>-Komplexen 1–3 sind 0.1 Å länger als in den Cu<sup>II</sup>-Komplexen 4 und 5. Die Verkürzung der Cu-N<sub>qu</sub>-Bindung durch die formale Oxidation ist nicht sehr ausgeprägt (0.02 Å).

**Tabelle 1:** Wichtige geometrische Parameter der Komplexe 1–5.

	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) 1	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) 2	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) 3	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 5
<b>Bindungslänge [Å]</b>					
Cu–N <sub>imin, gua</sub>	2.065(2), 2.113(3)	2.068(3), 2.095(3)	2.074(3), 2.080(3)	1.959(2), 1.964(2)	1.964(3), 1.964(3)
Cu–N <sub>qu</sub>	1.978(3), 2.003(2)	1.966(3), 1.999(3)	1.998(3), 2.002(3)	1.976(2), 1.975(2)	1.967(3), 1.980(3)
C <sub>gua</sub> –N <sub>imin, gua</sub>	1.324(4), 1.321(4)	1.316(4), 1.330(4)	1.319(4), 1.312(4)	1.344(3), 1.347(3)	1.358(4), 1.347(4)
C <sub>gua</sub> –N <sub>amin, gua</sub>	1.356(4), 1.359(4)	1.365(5), 1.357(5)	1.362(4), 1.352(4)	1.346(3), 1.343(3)	1.324(4), 1.346(4)
	1.356(4), 1.372(4)	1.363(5), 1.355(5)	1.361(4), 1.359(4)	1.340(3), 1.341(3)	1.344(4), 1.344(4)
<b>Bindungswinkel [°]</b>					
N–Cu–N	82.1(1), 81.7(1)	82.6(1), 82.1(1)	82.2(1), 81.8(1)	83.5(1), 83.7(1)	83.6(1), 83.7(1)
<b>Strukturfaktoren</b>					
$\tau_4^{[a]}$	0.60	0.58	0.60	0.40	0.41
$\rho^{[b]}$	0.97, 0.96	0.96, 0.97	0.96, 0.97	1.00, 0.99	1.02, 1.00
<b>Torsionswinkel [°]</b>					
$\angle(\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3, \text{CuN}_2)$	49.5, 58.6	49.1, 58.5	53.0, 59.2	47.5, 52.1	46.9, 47.2
$\angle(\text{N}_{\text{amin}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	30.0(av), 29.9(av)	30.1(av), 27.7(av)	30.0(av), 29.0(av)	28.3(av), 31.1(av)	30.0(av), 28.5(av)
$\angle(\text{CuN}_2, \text{CuN}'_2)$	68.0	65.1	68.3	42.5	44.6

[a]  $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141}$  [26] [b]  $\rho = 2a/(b+c)$  mit  $a = d(\text{C}_{\text{gua}}=\text{N}_{\text{imin, gua}})$ ,  $b$  und  $c = d(\text{C}_{\text{gua}}-\text{N}_{\text{amin}})$ . [27]



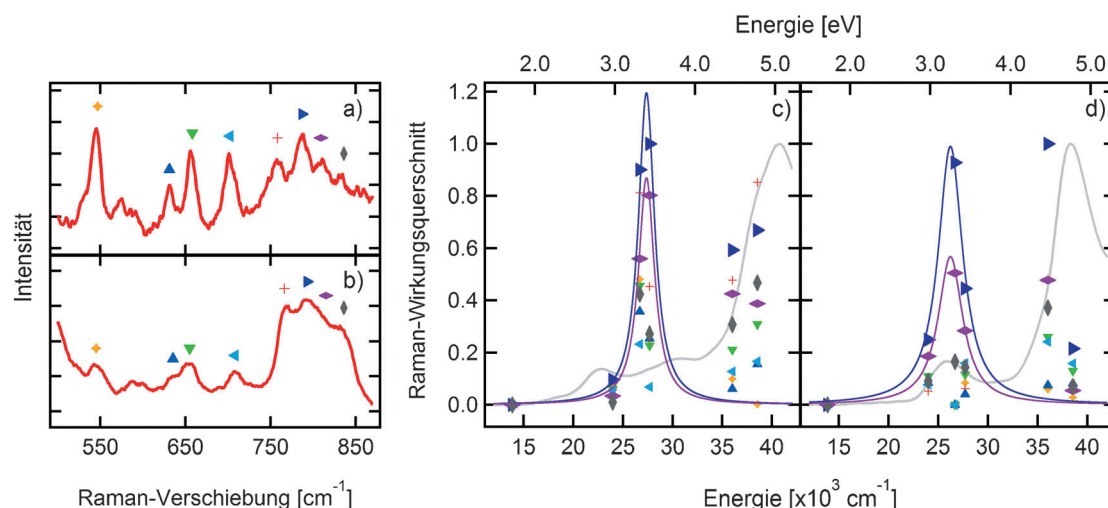
**Abbildung 2.** Links: Cu-K-Kantenabsorption der kristallinen Komplexe **2** und **5** (durchgezogene Linien) und der Lösungen von **1** und **4** in MeCN (gestrichelte Linie). Rechts: Überlagerung der experimentellen  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren der verschiedenen Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Komplexe.

Die Koordinationsgeometrie kann durch den  $\tau$ -Faktor beschrieben werden, der für eine quadratisch-planare Koordination den Wert 0 und für einen idealen Tetraeder den Wert 1 annimmt.<sup>[26]</sup> In den Cu<sup>I</sup>-Komplexen beobachten wir ein  $\tau$  von ca. 0.6, was für einen stark verzerrten Tetraeder spricht, während in den Cu<sup>II</sup>-Komplexen  $\tau$  um 0.4 liegt. Der Winkel zwischen den Chelatebenen CuN<sub>gua</sub>N<sub>qu</sub> ist ein Maß für den tetraedrischen Charakter: Beträgt er 90° liegt ein idealer Tetraeder vor; beträgt er 0°, liegt eine quadratisch-planare Koordination vor. Dieser Winkel liegt in den Cu<sup>I</sup>-Komplexen zwischen 65.1 und 68.3° und in den Cu<sup>II</sup>-Komplexen zwischen 42.5 und 44.6°. Er zeigt deutlich, dass der Unterschied zwischen beiden Oxidationsstufen zu einer Verdrillung von etwa 20° zwischen den Chelatebenen führt und zugleich zu einer Verkürzung der Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung von 0.1 Å. Die Guanidinsubstituenten zwingen die Liganden dazu, sich gegenseitig auszuweichen, wobei lediglich ein geringer Unterschied in der Geometrie entsteht, was durch den Winkel zwischen den CuN<sub>2</sub>-Ebenen (68 zu 44°) oder durch den  $\tau$ -Wert (0.6 zu 0.4) belegt wird.

Da die strukturelle Änderung zwischen Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> so gering ist, erwarteten wir ein reversibles Redoxverhalten. Die Cyclovoltammetrie liefert eine reversible Oxidation für **2** bei 0.33 V vs. NHE (Abbildung S20, links), und die Square-Wave-Voltammetrie bestätigt die Oxidation bei 0.33 V als Einelektronenoxidationsschritt (Abbildung S20, rechts).

Mittels XAS-Spektroskopie charakterisierten wir die Oxidationsstufen der festen Proben von **1–5** (siehe Hintergrundinformationen für Details). Die durchgezogene Kurve in Abbildung 2 vergleicht die Cu-K-Absorptionskante der

Komplexe [Cu(TMGu)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**2**) und [Cu(TMGu)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**5**). Die Kanten liegen bei 8983.3 eV (**2**) und 8986.8 eV (**5**) und sind gleich der chemischen Verschiebung zwischen den beiden Komponenten mit  $|\Delta E| = 3.5$  eV. Die Lage der Kanten und die chemische Verschiebung bestätigen die Oxidationsstufe von Cu<sup>I</sup> in **1–3** und Cu<sup>II</sup> in **4** und **5** (Abbildung S6, Tabelle S1).<sup>[28]</sup> Die Zuordnung der Oxidationsstufe wird zudem durch die Kantenform bestätigt: Cu<sup>I</sup>-Komplexe zeigen eine charakteristische Schulter oder einen charakteristischen Peak in der ansteigenden Kante (8985 eV und unterhalb, zugeordnet als 1s→4p-Übergang).<sup>[28]</sup> Demgegenüber haben Cu<sup>II</sup>-Kanten eine eher geringere Intensität in diesem Energiebereich. Die Intensität des „Cu<sup>I</sup>-Charakteristikums“ hängt mit der Koordinationsgeometrie zusammen. Die normierte Fluoreszenz von **2** bei 8985.6 eV beträgt 0.65 (Abbildung 2) und deutet auf ein vierfach koordiniertes Cu<sup>I</sup> hin.<sup>[28]</sup> Der Oxidationszustand von Cu<sup>II</sup> in **5** wird zudem durch einen sehr schwachen Vorkantenpeak bei 8977.7 eV bestätigt (Abbildung 2, links), der einem 1s→3d-Übergang zugeordnet werden kann.<sup>[29]</sup> Es ist offensichtlich, dass die Kantenlagen, -form und -charakteristika für Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> in Lösung gleich sind wie für die Feststoffe (Abbildung 2). Die Analyse der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstrukturdaten (EXAFS) (Tabelle S2, Abbildung 2, rechts) zeigt, dass für einen gegebenen Oxidationszustand die Struktur im Feststoff und in Lösung gleich ist innerhalb der Genauigkeit der Analyse und dass die Struktur unabhängig vom Gegenion ist (siehe unten und Abbildung S9). EXAFS-Spektren der Komplexe **2** und **5** bestätigen die Molekülstruktur mit der Koordinationszahl vier mit zwei Stickstoff-Rückstreu-Atomen bei 2.01 Å und



**Abbildung 3.** a) Raman-Spektrum von **1** in MeCN bei einer Anregung bei 2.97 eV. b) Raman-Spektrum von **4** in MeCN bei einer Anregung bei 4.46 eV. c) Abhängigkeit der Raman-Intensität von der Einstrahlenergie für **1** in MeCN. d) Abhängigkeit der Raman-Intensität von der Einstrahlenergie für **4** in MeCN. Farbige Symbole markieren Raman-Peaks und ihr Resonanzverhalten. Die graue Linie zeigt das Absorptionsspektrum, die farbigen Kurven dienen als Linienführung für den Leser. Einstrahlenergien: 1.72, 2.97, 3.31, 3.43, 4.46, 4.78 eV.

zwei bei 2.03 Å in Cu<sup>I</sup> und mit zwei Stickstoff-Rückstreu-Atomen bei 1.95 Å und zwei bei 2.00 Å in Cu<sup>II</sup> (Tabelle S2).

Des Weiteren führten wir Raman-Messungen mit den Komplexen **1**, **2**, **4** und **5**, gelöst in MeCN und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch (Abbildung 3). UV/Vis-Messungen (siehe Abbildung S10–S17) deuten darauf hin, dass eine Resonanz bei ca. 3.4 eV und oberhalb von 4.0 eV für die Komplexe in beiden Oxidationsstufen eintreten kann. Die Raman-Spektren zeigen eine Vielzahl an Peaks zwischen 400 und 850 cm<sup>-1</sup>. Durch Anregung bei einer Vielzahl von Photonenenergien konnten wir die Anregungsabhängigkeit der Raman-Intensitäten ableiten. Theoretische Studien, die ein ausführliches Benchmarking erfordern, ermöglichen eine Zuordnung der Schwingungen.<sup>[30]</sup> Abbildung 4a zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Raman-Spektren bei einer nicht-resonanten Anregungsenergie bei 2.97 eV und den berechneten Raman-Spektren. Wir verweisen darauf, dass Komplex **1** bei 2.97 eV deutlich außerhalb der Resonanzbedingung liegt, die sehr scharf bei 3.4 eV auftritt. Abbildung 4b vergleicht die experimentellen Raman-Daten von **4** unter fast nicht-resonanten Messbedingungen. Die Raman-Resonanzenergie verschiebt sich um ca. 0.3 eV (siehe Abbildung 3c und d) und verschiebt das Spektrum in einen Energiebereich, der schon latent resonant ist, was die Unterschiede zwischen dem berechneten und dem beobachteten Spektrum erklärt.

Wir haben herausgefunden, dass spezielle Raman-Signale für beide Komplexe bei 3.40 und 4.45 eV (Abbildung 3c und d, namentlich die Signale bei 650, 788 und 811 cm<sup>-1</sup> für **1** (Cu<sup>I</sup>) und bei 790 und 815 cm<sup>-1</sup> für **4** (Cu<sup>II</sup>) in Resonanz treten. Da diese Schwingungen bei ähnlichen Energien für beide Komplexe resonant werden, ordnen wir diese den Schwingungen zu, die die kristallographisch bestimmte Struktur beider Oxidationszustände innerhalb eines Ladungstransferprozesses verbinden.

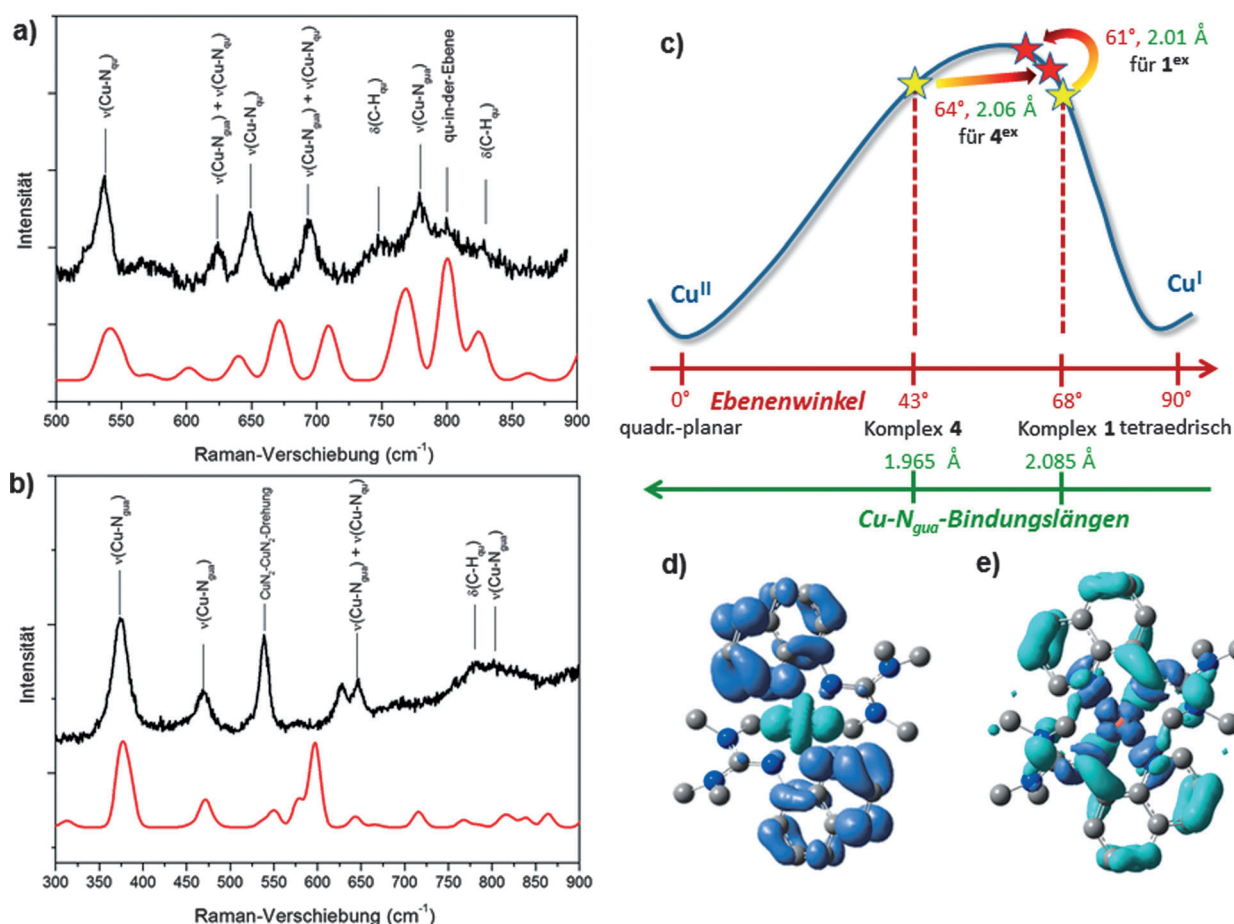
Tabelle S3 und S4 listen die geometrischen Veränderungen während der Schwingung für **1** und **4** zusammen mit der genauen Zuordnung auf. Für **1** kann die Schwingung bei

800 cm<sup>-1</sup> der experimentellen Schwingung bei 788 cm<sup>-1</sup> (violettetes Dreieck) zugeordnet werden, die einer Cu-N<sub>gua</sub>-Streckschwingung mit gleichzeitiger Verdrillung der zwei Chelatebenen gegeneinander entspricht. Genau diese beiden strukturellen Veränderungen sind am wichtigsten für die Verzerrung zwischen der Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Geometrie. Für **4** ist die Schwingung bei 815 cm<sup>-1</sup> die Cu-N<sub>gua</sub>-Streckschwingung. Die Analyse der angeregten Singulettzustände, die durch die Anregung bei 3.4 eV erreicht werden, zeigt, dass für Cu<sup>I</sup> der Verdrillungswinkel um 7° verkleinert und die Cu-N<sub>gua</sub>-Bindung um 0.07 Å verkürzt wird (Abbildung 4c, **1<sup>ex</sup>**). Im umgekehrten Fall weist der angeregte Zustand des Cu<sup>II</sup>-Komplexes (**4<sup>ex</sup>**) eine Vergrößerung des Verdrillungswinkels um 21° und eine Cu-N<sub>gua</sub>-Bindungsverlängerung um 0.1 Å auf.

Die DFT-Analyse<sup>[30]</sup> der optischen Übergänge bei 3.4 eV der Cu<sup>I</sup>-Komplexe ergibt, dass dies ein Metall-zu-Ligand-Ladungsübergang (MLCT, Elektronendichtedifferenzkarte (EDDM) in Abbildung 4d) und der entsprechende Übergang des Cu<sup>II</sup>-Komplexes ein LMCT ist, der komplementär zum MLCT in Cu<sup>I</sup> ist (Abbildung 4e). Daher haben wir erfolgreich die Schwingungsmoden identifiziert, die Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> verbinden.

Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht die elektronischen Zustände, die relevant für das Anregungsschwingungsspektrum sind. Genauer betrachtet wird eine Schwingungsanregung durch einen lichtinduzierten Ladungstransferübergang genau dann resonant, wenn die Energie der einfallenden Photonen dem elektronischen Ladungstransferübergang entspricht, der genau auf die beteiligten elektronischen Orbitale zugreift, die durch die Schwingung angeregt werden.<sup>[31,32]</sup> Diese Resonanz ist viel schärfer und energetisch genauer definiert verglichen mit der Abschätzung, die man durch UV/Vis-Spektren erhält. Dies liegt daran, dass die Resonanz-Raman-Signale genau mit einem spezifischen Beitrag zum Ladungstransferübergang zusammenhängen. Hier wird also eine spezifische Mode adressiert, sodass effektiv Reaktionskoordinaten untersucht werden können. So





**Abbildung 4.** a) Vergleich der nicht-resonanten experimentellen Raman-Spektren (schwarz) bei 2.97 eV mit den berechneten Raman-Spektren (rot) von **1**. b) Vergleich der nicht-resonanten experimentellen Raman-Spektren (schwarz) bei 2.97 eV mit den berechneten Raman-Spektren (rot) von **4**. c) Reaktionskoordinate zwischen Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> mit den optisch erreichten angeregten Zuständen. d) EDDM des Cu-d<sub>z<sup>2</sup></sub> → π\*-Übergangs (hell zu dunkel). e) EDDM des π → Cu-d-Übergangs (hell zu dunkel).

treten der LMCT und der MLCT, die wir mithilfe der Raman-Spektroskopie identifizieren konnten, in großer Nähe zueinander auf, da sie einen Zugang zur inversen Reaktionskoordinate durch komplementäre Ladungstransferprozesse besitzen.

Wir haben hier über fünf Komplexe mit sehr ähnlicher Koordination in der Mitte zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren Geometrie berichtet: Die Oxidation von Cu<sup>I</sup> zu Cu<sup>II</sup> resultiert nur in einer 20° größeren Verdrehung der CuN<sub>2</sub>-Ebenen gegeneinander. Beide Komplextypen sind über einen reversiblen Elektronenübergang verknüpft. Mit Röntgenabsorptionsspektroskopie kann nicht nur der Oxidationszustand der berichteten Komplexe bestätigt werden und gezeigt werden, dass diese Daten in sehr guter Übereinstimmung zu den kristallographischen Daten stehen, sondern auch, dass die Struktur der Komplexe unabhängig vom Aggregatzustand (fest und flüssig) ist. Zudem sind die Strukturen unabhängig vom Gegenion, was auch durch die Raman-Spektroskopie bestätigt wird. Demnach ist die Koordinationsgeometrie kein Ergebnis von Packungseffekten, aber vorgegeben durch Effekte, die durch das Zusammenspiel zwischen elektronischen und sterischen Effekten erzielt werden. Raman-Spektroskopie in Lösung erlaubte es, Zugang

zur Elektronenübertragungsreaktionskoordinate zu erhalten. Beide Komplextypen gehen bei einer Energie der einfallenden Photonen von 3.4 eV in Resonanz. Die DFT-Analyse hat gezeigt, dass bei der Resonanz eine vibronische Mode die Cu-N<sub>gua</sub>-Strettschwingung zusammen mit Chelatwinkeltorsion mit einem MLCT von Cu<sup>I</sup> nach Cu<sup>II</sup> verbindet und einen LMCT von Cu<sup>II</sup> nach Cu<sup>I</sup>. Dies beweist, dass der ET-Übergangszustand optisch anregbar ist und dass das Prinzip, dem Kupfer durch Ligandrestriktion eine Koordinationsgeometrie aufzuzwingen, sehr nützlich sein kann, um Elektronentransfermodelle zu entwickeln.

Eingegangen am 12. Juli 2013,  
veränderte Fassung am 25. August 2013  
Online veröffentlicht am 7. November 2013

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Kupfer · Resonanz-Raman-Spektroskopie · Röntgenabsorptionsspektroskopie · Röntgenbeugung

[1] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 774–789.

- [2] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1–21.
- [3] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285.
- [4] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–697.
- [5] P. Comba, M. Kerscher, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 564–574.
- [6] H. B. Gray, B. G. Malmström, R. J. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 551–559.
- [7] K. M. Lancaster, S. DeBeer George, K. Yokoyama, J. H. Richards, H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 711–715.
- [8] K. M. Lancaster, O. Farver, S. Wherland, E. J. Crane III, J. H. Richards, I. Pecht, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4865–4873.
- [9] K. M. Lancaster, M.-E. Zaballa, S. Sproules, M. Sundararajan, S. DeBeer, J. H. Richards, A. J. Vila, F. Neese, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8241–8253.
- [10] J. J. Warren, K. M. Lancaster, J. H. Richards, H. B. Gray, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *115*, 119–126.
- [11] B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1299–1304.
- [12] B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, *59*, 498–505.
- [13] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 343–371.
- [14] P. Comba, W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 21–29.
- [15] P. Comba, V. Müller, R. Remenyi, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 896–902.
- [16] G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, G. Jaeger, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5217–5227.
- [17] a) P. Frank, M. Benfatto, R. K. Szilagyi, P. D'Angelo, S. Della Longa, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1922–1933; b) P. Frank, M. Benfatto, B. Hedman, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2086–2096.
- [18] a) V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9559–9567; b) M. H. M. Olsson, U. Ryde, B. O. Roos, K. Pierloot, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 109–125; c) U. Ryde, M. H. M. Olsson, B. O. Roos, A. C. Borin, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 452–462.
- [19] M.-E. Zaballa, L. A. Abriata, A. Donaire, A. J. Vila, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 9254–9259.
- [20] E. Solomon et al. in *Electron Transfer Reactions*, (Hrsg.: S. Isied), ACS, Washington, **1997**, Kap. 19, S. 317–330.
- [21] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 217–245.
- [22] a) B. Xie, T. Elder, L. J. Wilson, D. M. Stanbury, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 12–19; b) P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4640–4645.
- [23] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185–1193.
- [24] M. Pasquali, C. Floriani, G. Venturi, A. Gaetani-Manfredotti, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4092–4099.
- [25] J. T. York, E. C. Brown, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7923–7926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7745–7748.
- [26] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [27] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [28] L. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433–6442.
- [29] J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, E. I. Solomon, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 595–598.
- [30] A. Jessor, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comp. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/jcc.23449.
- [31] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678–8682.
- [32] R. G. Hadt, X. Xie, S. R. Pauleta, I. Moura, E. I. Solomon, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *115*, 155–162.