

Molekulare $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe: Stille Wasser sind tief

Peter Haack und Christian Limberg*

Biomimetische Reaktionen · Kupfer · Oxidationen ·
Oxoverbindungen · Zweikernige Komplexe

Die Forschung zur O_2 -Aktivierung an ligierten Cu^{I} -Ionen wird durch ihre biologische Relevanz und die Suche nach effizienten Oxidationskatalysatoren getrieben. Ein in diesem Zusammenhang selten beobachteter Reaktionspfad ist die ungewöhnliche Bildung von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ -Einheiten: Ein einzelner, zwischen zwei Cu^{II} -Ionen gebundener Oxoligand erfährt eine beträchtliche Elektronendichte, die Cu_2O -Komplexe sehr reaktiv und somit nur schwer zugänglich macht. Daher – und auch wegen der scheinbar fehlenden biologischen Bedeutung – wurden bisher nur wenige solche Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Kürzlich jedoch wurden $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ -Einheiten als aktive Spezies für die selektive Oxidation von Methan zu Methanol sowohl auf der Oberfläche eines kupferhaltigen Zeoliths als auch im aktiven Zentrum der Methanomomooxygenase diskutiert. Dieser Kurzaufsatz soll einen Überblick über den aktuellen Wissensstand bezüglich niedermolekularer Systeme bieten, mit einem Fokus auf ihren spektroskopischen Eigenschaften und Reaktivitäten.

1. Einleitung

Die selektive Oxofunktionalisierung nichtaktivierter C-H-Bindungen ist eines der großen Ziele in der homogenen und heterogenen Katalyse. Sie hält für nahezu alle Themengebiete der Chemie Herausforderungen bereit, vom Katalysatordesign bis hin zur technischen Umsetzung neuartiger Prozesse. Auf der anderen Seite hat die Natur bereits viele beeindruckende Lösungen für derartige Probleme gefunden: So entwickelte sie Enzyme, die in der Lage sind, auch die inertesten C-H-Bindungen mit höchster Effizienz unter physiologischen Bedingungen zu oxidieren. Wie diese natürlichen Katalysatoren allerdings ihre beeindruckende Chemie bewerkstelligen, ist oft noch unverstanden; ihre Funktionsweise wirft immer wieder neue Fragen speziell bei Biologen und Chemikern auf. Die selektive Oxidation von Kohlen-

wasserstoffen liegt somit genau an der Schnittstelle verschiedenster Forschungsfelder, und eine Verbreiterung der Wissensbasis eines Gebietes wirkt

sich unmittelbar positiv auf den Kenntnisstand eines anderen aus.^[1] Beispielsweise könnte ein erweitertes Verständnis der Abläufe enzymatischer Prozesse die Grundlagen für die Optimierung derzeit genutzter katalytischer Verfahren sowie für die Entwicklung neuartiger industrieller Katalysatoren liefern. Umgekehrt können Untersuchungen zu reaktiven Oberflächenspezies oder Koordinationsverbindungen, die die aktiven Zentren von Heterogenkatalysatoren bzw. Enzymen modellieren, zu einem besseren Verständnis der Funktionsweise von Metalloproteinen beitragen.

Als Beispiel für derartige Synergien lässt sich die Kupfer-Disauerstoff-Chemie anführen.^[2,3] Mithilfe umfassender Untersuchungen zu synthetischen kupferhaltigen Modellkomplexen konnten für die aktiven Zentren in *oxy*-Hämocyanin und *oxy*-Tyrosinase korrekt $\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-O}_2)\text{Cu}^{\text{II}}$ -Struktur-motive (**A**; Abbildung 1) vorausgesagt werden.^[4] Die ersten Modellkomplexe, die die Reaktivität von Monooxygenasen, z. B. der Tyrosinase, nachempfanden, wurden bereits vor mehr als 30 Jahren publiziert.^[5] Untersuchungen zu Ligand- $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}_2$ -Systemen mit dem Ziel, insbesondere den Kenntnisstand zu Metalloenzymen mit zwei Kupferionen im aktiven Zentrum zu verbessern, führten zur Charakterisierung einer Vielzahl von Cu_2O_2 -Komplexen, die, abgesehen von der oben genannten Einheit **A**, auch $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{trans-}(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-O}_2))\text{Cu}^{\text{II}}$ (**B**)

[*] 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. P. Haack
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

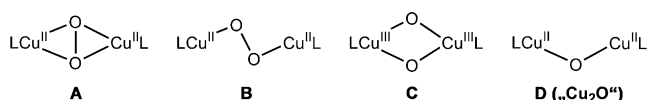


Abbildung 1. Strukturmotive, die durch die Aktivierung von Disauerstoff an zwei Cu^I-Zentren entstehen können.

oder Cu^{III}(μ-O)₂Cu^{III}-Motive (C) aufweisen (Abbildung 1).^[6–11]

Kürzlich geriet ein weiteres kupferhaltiges Metalloenzym, die partikuläre Methanmonooxygenase (pMMO), ins Zentrum der Aufmerksamkeit (Abbildung 2). Mithilfe einer Kombination von kristallographischen Untersuchungen und Aktivitätsstudien, sowohl am Enzym selbst als auch an Kupfer-beladenen rekombinanten Proteinen, konnte gezeigt werden, dass die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol durch eine Dikupfereinheit vermittelt wird – allerdings ist der entsprechende Mechanismus noch weitestgehend unverstanden.^[12,13]

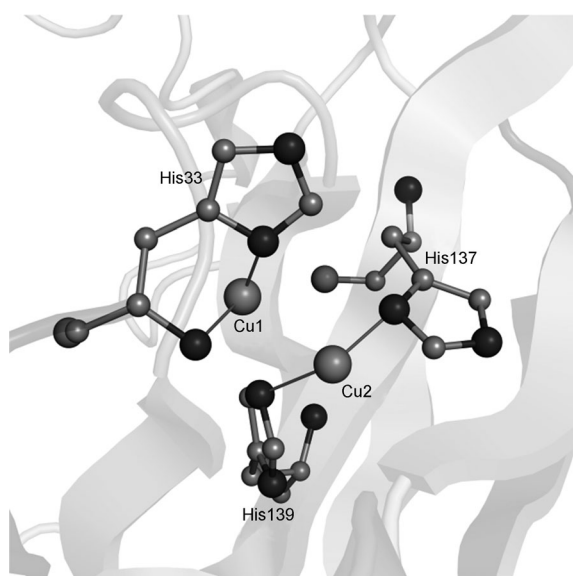


Abbildung 2. Struktur der Dikupfereinheit von pMMO aus *Methylococcus capsulatus* (Bath), PDB-Code: 1YEW.^[13]

In Bezug auf die industrielle Forschung wurde die selektive Methanoxidation eine der „zehn größten Herausforderungen der Katalyse“ genannt.^[14] Studien, die parallel zu den pMMO-Untersuchungen durchgeführt wurden, näherten sich diesem Ziel aus einer anderen Richtung: Es wurde gezeigt, dass der kupferhaltige Zeolith Cu-ZSM-5 nach seiner Aktivierung mit Disauerstoff ebenso in der Lage ist, unter vergleichsweise milden Bedingungen die selektive Oxidation von Methan zu Methanol zu vermitteln.^[15–18] Darüber hinaus wurde mithilfe detaillierter Resonanz-Raman-spektroskopischer Untersuchungen in Kombination mit Rechnungen belegt, dass diese beeindruckende Reaktivität von einer gespannten Mono(μ-oxo)dikupfer(II)-Einheit, [Cu^{II}-O-Cu^{II}]²⁺, als aktivem Zentrum ausgeht (Abbildung 3a).

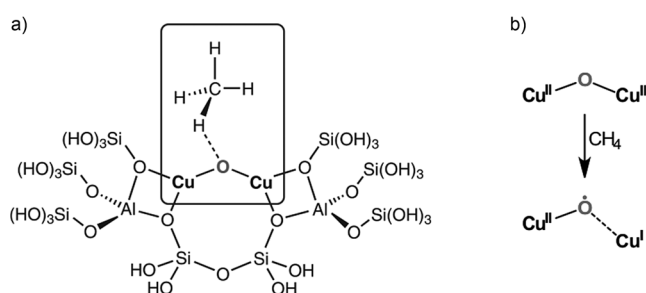


Abbildung 3. a) Vereinfachtes Modell des aktiven Zentrums in mit O₂ aktiviertem Cu-ZSM-5, das in der Lage ist, selektiv Methan zu Methanol zu oxidieren. b) Bildung eines Cu^I...Oxyl-Cu^{II}-Intermediates, hervorgerufen durch die Annäherung des Methanmoleküls an die Mono(μ-oxo)dikupfer(II)-Einheit.^[16]

Durch zusätzliche Rechnungen mit einem vereinfachten Modell der aktiven Spezies konnte die Reaktivität gegenüber Methan, dem inertesten aller Kohlenwasserstoffe (C-H-Bindungsdissoziationsenergie: 104 kcal mol^{−1}), erklärt werden: 1) Während sich das Methanmolekül an die aktive Einheit annähert, kommt es zur Polarisierung einer Cu-O-Bindung, was wiederum zur Bildung einer Cu^I...Oxyl-Cu^{II}-Einheit führt (Abbildung 3b). Diese ist in der Lage, ein H-Atom aus dem Substrat zu abstrahieren. 2) Die H-Atomabstraktion selbst wird durch die Bildung eines Cu-(OH)-Cu-Komplexes mit einer sehr stabilen O-H-Bindung (90 kcal mol^{−1}) energetisch



Christian Limberg promovierte 1992 in Bochum bei A. Haas. Dem folgte ein zweijähriges Postdoktorat bei A. J. Downs an der Oxford University. Nach Beendigung seiner Habilitation in Heidelberg und der kommissarischen Leitung des Lehrstuhls für Anorganische Chemie an der TU München 2001 wurde er 2002 zum ordentlichen Professor an die Humboldt-Universität zu Berlin berufen. Für seine wissenschaftlichen Arbeiten wurde er mit dem Karl-Winnacker-Stipendium der Aventis Foundation, dem Akademiepreis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen sowie dem Carl-Duisberg-Gedächtnispreis der GDCh ausgezeichnet. 2009 erhielt er den Horst-Dietrich-Hardt-Preis der Universität des Saarlandes.

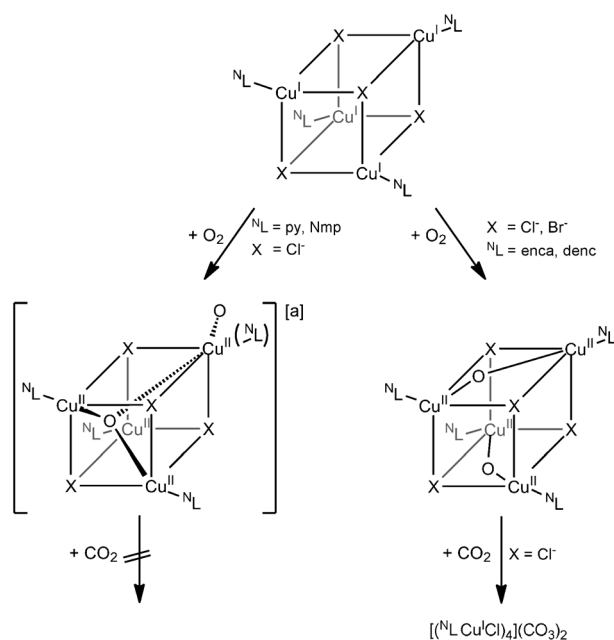


Peter Haack, geboren 1980, begann sein Chemiestudium 2001 an der Humboldt-Universität zu Berlin, welches er 2006 unter der Betreuung von C. Limberg mit dem Diplom abschloss. Nach einem Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von P. J. Bailey an der University of Edinburgh kehrte er 2007 zur Promotion in die Limberg-Labore zurück, wo er 2012 den Dokortitel erhielt. In der gleichen Gruppe führte er seine Forschungsarbeiten hinsichtlich der kupferbasierten Koordinations- und Oxidationschemie bis 2013 fort.

stark begünstigt.^[16] Zudem wurde in diesem Zusammenhang berichtet, dass entsprechend der Ergebnisse weiterführender theoretischer Untersuchungen die Reaktivität der aktiven Mono(μ -oxo)dikupfer(II)-Einheit gegenüber Methan auch bestehen bleibt, wenn das Silicatgerüst durch die Proteinumgebung des aktiven Zentrums von pMMO ausgetauscht wird. Dies liefert Grund zu der Annahme, dass auch die Hydroxylierung von Methan im Enzym über eine aktive Spezies mit einer solchen μ -Oxidokupfer(II)-Einheit verläuft.^[2] Aufgrund dieser Befunde hinsichtlich der reaktiven Zentren innerhalb von pMMO und in Cu-ZSM-5 rückten die zuvor wenig beachteten μ -Oxidokupfer(II)-Komplexe (**D**, „Cu₂O“) als mögliche Modellverbindungen ins Rampenlicht.^[19] Zitate wie „*Future research should focus on how the Cu^{II}-O-Cu^{II} species possibly translates to the context of protein environments; the structure will likely become a focus of a bioinorganic field invigorated by the proposal.*“^[20] und „*The mixed-valent oxodicopper(II/III) or simple oxodicopper(II) centers are both candidates for the enzyme active site methane oxidizer. The former has not yet been identified or isolated among the known crop of Cu₂O₂ synthetic model compounds; the latter has some precedent, but does not have a developed chemistry.*“^[21] zeigen, dass sich die Synthese und die Charakterisierung von Cu₂O-Komplexen zuletzt zu einem wichtigen Ziel innerhalb der Cu/O₂-Chemie entwickelt haben.^[18] Allerdings wurden molekulare Cu₂O-Komplexe anders als die hervorragend und vielfältig charakterisierten Cu₂O₂-Komplexe **A–C** bisher erst sehr selten in der Literatur erwähnt. Es ist daher das Anliegen dieses Kurzaufsatzes, einen Überblick über die bislang recht begrenzten Erkenntnisse hinsichtlich dieser Systeme in chronologischer Zeitabfolge zu geben. Wir fassen zunächst die Arbeiten, die in den 1970er Jahren begonnen haben, bis hin zu aktuellen Entwicklungen zusammen und werden uns dabei speziell auf die spektroskopischen Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Cu₂O-Verbindungen konzentrieren. Abschließend werden die zusammengetragenen zentralen Erkenntnisse über diese Verbindungsklasse in einem eher allgemein gehaltenen Abschnitt dargestellt.

2. Molekulare Cu₂O-Komplexe

Erste Hinweise auf Bildung von Cu₂O-Spezies wurden im Zusammenhang mit der Reaktion von Kupfer(I)-halogeniden und Disauerstoff in der Gegenwart von einzähnigen N-heterocyclischen Donormolekülen erhalten. Die Studien von Churchill, Davies und Mitarbeitern zeigten, dass sich je nach der Natur des eingesetzten Liganden zwei verschiedene kubusartige Cluster bildeten (Schema 1). Darin liegen die Kupferionen entweder in einem μ_2 - oder in einem μ_4 -Modus oxo-verbrückt vor.^[22–27] Die Oxygenierungsreaktion wurde mithilfe von kryoskopischen Untersuchungen und Sauerstoffaufnahme-Experimenten sowie mithilfe der UV/Vis-, EPR- und IR-Spektroskopie untersucht. Zudem wurde festgestellt, dass sich die Komplexe mit μ -Oxoliganden von den μ_4 -Oxoverbindungen sowohl in ihrer Stabilität als auch in ihrer Reaktivität unterschieden. Die letztgenannte Stoffklasse erwies sich als sehr instabil. Dies äußerte sich im Zuge

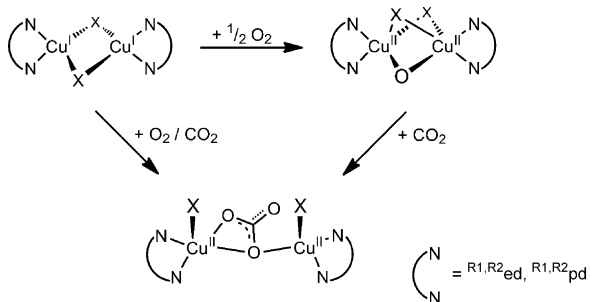


Schema 1. Produkte nach den Reaktionen der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe $[(^N\text{L}Cu^I\text{X})_4]$ mit O₂ und ihre Reaktivitäten gegenüber CO₂.^[25,26] py = Pyridin, Nmp = *N*-Methylpyrrolidin-2-on, enca = Ethylnicotinat, denc = *N,N*-Diethylnicotinamid. [a] Die hier gezeigten Strukturen der Verbindungen wurden ohne Änderungen aus der Originalpublikation übernommen.^[26] Während im Falle von $^N\text{L} = \text{py}$ die beiden Zusammensetzungen $[(^N\text{L}_4\text{Cu}^{II}\text{X}_4\text{O}_2)]$ und $[(^N\text{L}_3\text{Cu}^{II}\text{X}_4\text{O}_2)]$ diskutiert wurden, führte die Verwendung von $^N\text{L} = \text{Nmp}$ ausschließlich zu der Spezies $[(^N\text{L}_3\text{Cu}^{II}\text{X}_4\text{O}_2)]$. Diese erwies sich während Kristallisationsversuchen als instabil, was zur Isolierung von $[\text{Nmp}_3\text{Cu}^{II}\text{X}_4(\text{OH}_2 \cdots \text{Nmp})]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$) führte.^[24]

von Aufkonzentration oder Aufbewahrung der Lösungen über längere Zeiträume in der Präzipitation von N-Donorkoordinierten (Pyridin (py), *N*-Methylpyrrolidin-2-on (Nmp)), Kupfer(II)-oxid-basierten Polymeren. Die beschriebene Umwandlung konnte darüber hinaus durch Erhitzen beschleunigt werden.^[22,25] Weiterhin zeigte sich, dass nur Komplexe mit μ -Oxoliganden EPR-inaktiv waren und in der in der Gegenwart von CO₂ die entsprechenden Carbonatkomplexe bildeten. Die Infrarotspektren der Cu₂O-Verbindungen zeigten jeweils eine charakteristische Schwingungsbande, die einer Cu-O-Streckschwingung zugeordnet wurde. In Abhängigkeit vom Liganden wurde dieses Signal entweder bei 555 (Ethylnicotinat (ENCA)) oder bei 580 cm⁻¹ (*N,N*-Diethylnicotinamid (denc)) detektiert. Weiterhin führte die Verfolgung der Oxygenierung der Vorstufen $[(^N\text{L}Cu^I\text{X})_4]$ ($^N\text{L} = \text{enca, denc}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) mit UV/Vis-Spektroskopie zu breiten Absorptionsbanden zwischen 700 und 800 nm ($\epsilon = 800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die durch die entsprechenden Cu₂O-Komplexe hervorgerufen wurden.^[25,26,28]

Im weiteren Verlauf dieser Studien kamen die alkylierten Diamin-basierten Liganden ^{R1,R2}ed (ed = 1,2-Ethylendiamin) und ^{R1,R2}pd (pd = 1,3-Propylendiamin) anstelle der oben erwähnten einzähnigen^[27–30] N-Basen zum Einsatz. (Einige Jahre später sollte es mithilfe solcher zweizähnigen Diamine und unter Verwendung von Kupfer(I)-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen auch gelingen, temperaturlabile

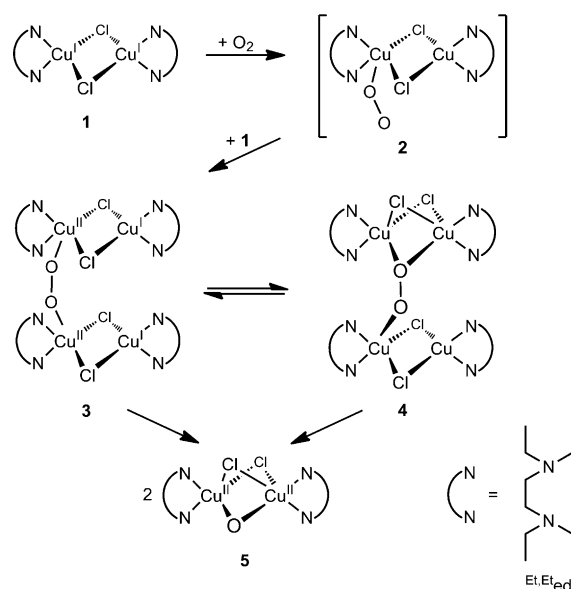
Verbindungen des Typs **A** und **C** zugänglich zu machen.^[31] Für die jeweiligen Cu^I-Halogenid-Komplexe [(^{R1,R2}ed/^{R1,R2}pdCu^I)₂(μ-X)₂] (R¹ = R² = Me, Et, *n*Pr; X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻) wurde gezeigt, dass sie mit Disauerstoff zu Kupfer(II)-Komplexen reagieren, die ein zusätzliches O-Atom enthalten. Auch in diesen Fällen tendierten die Reaktionsprodukte zur Polymerisation, bildeten jedoch in der Gegenwart von CO₂ stabile Carbonatokomplexe, die vollständig charakterisiert werden konnten (Schema 2).^[28,29,34] Auf Basis der Einkris-



Schema 2. Reaktivität von Kupfer(I)-Halogenid-Komplexen mit ^{R1,R2}ed- oder ^{R1,R2}pd-Liganden gegenüber O₂ und ihre anschließende Umsetzung mit CO₂. R¹ = R² = Me, R¹ = R² = Et, R¹ = R² = *n*Pr, R¹ = R² = *n*Pent; X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻.

tallstrukturen der bekannten Kupfer(I)-Halogenid-Vorstufen mit Diaminliganden^[27,35,36] in Kombination mit den analytischen Daten, die für die Cu₂O-Produkte erhalten wurden, konnten Strukturvorschläge für letztere gemacht werden: Außer durch die beiden Halogenidionen werden die beiden Kupfer(II)-Ionen durch einen Oxoliganden, der seinen Ursprung im eingesetzten Disauerstoff hat, verbrückt (Schema 2, rechts).^[33,37] Während das Raman-Spektrum einer Lösung von [(^{Et,Et}edCu^{II})₂(μ-Cl)₂(μ-O)] (**5**)^[33] in Dichlormethan zwei wenig eindeutige Signale bei 627 und 701 cm⁻¹ aufwies, zeigte das IR-Spektrum von [(^{Et,Et}edCu^{II})₂(μ-Br)₂(μ-O)] eine intensive Bande bei 600 cm⁻¹, die der Cu-O-Streckschwingung zugeordnet wurde.^[35]

Anders als in den UV/Vis-Spektren der oben genannten denc- und enca-Verbindungen zeigten alle Diamin-basierten Cu₂O-Komplexe ihre charakteristischen Absorptionsmerkmale zwischen 600 und 700 nm (ε = 800 M⁻¹ cm⁻¹).^[32,37] Dies könnte auf den unterschiedlichen Aggregationsgrad und die daraus resultierenden unterschiedlichen elektronischen Gegebenheiten innerhalb der Verbindungen zurückzuführen sein: Während bei Verwendung einzähniger Liganden vierkernige Produkte mit zwei Oxoliganden (denc, enca) gebildet wurden, führte der Einsatz von zweizähnigen Liganden (^{R1,R2}ed, ^{R1,R2}pd) zu zweikernigen Komplexen mit nur einer Oxobrücke.^[35] Der Mechanismus der Bildung von **5** wurde im Detail untersucht. Unter Normalbedingungen wurde eine direkte 4e⁻-Reduktion des O₂-Moleküls beobachtet. Allerdings konnte während der Verfolgung der Oxygenierung von [(^{Et,Et}edCu^I)₂(μ-Cl)₂] (**1**) bei tiefen Temperaturen das Auftreten von gemischtvalenten, vierkernigen Peroxokupferintermediaten durch eine Kombination von Stopped-Flow-Experimenten sowie UV/Vis-, Raman- und EPR-spektroskopi-



Schema 3. Mutmaßliche Reaktionsschritte der Oxygenierung von **1** bei tiefen Temperaturen, die letztlich zur Bildung des Cu₂O-Komplexes **5** führen.^[27,33] Das Intermediat **2** wurde dabei nie beobachtet. Die Oxidationszustände innerhalb von **3** und **4** wurde von den Autoren nicht spezifiziert.

schen Messungen nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich diese instabilen Spezies bei Raumtemperatur unter Bildung eines Cu₂O-Komplexes zersetzen (Schema 3). Es wurde festgestellt, dass **5** in der Lage ist, 2,6-Dimethylphenol effektiv zu 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon oder Phenol-basierten Polymeren zu oxidieren.^[33]

1981 beschrieben Roselli et al. einen Cu₂O-Komplex mit 1,10-Phenanthrolin (phen) anstelle von Diamin-basierten Molekülen als unterstützendem Liganden. Die Verbindung konnte durch die Reaktion von vier Äquivalenten der Kupfer(I)-chlorid-Vorstufe [phenCu^ICl] (**6**) mit einem Molekül Disauerstoff zugänglich gemacht werden.^[38] Basierend auf den Resultaten der EPR-spektroskopischen Messungen wurde für das thermisch empfindliche Reaktionsprodukt [(phenCu^{II}Cl)₂(μ-O)] (**7**) eine zweikernige Struktur mit zwei ferromagnetisch gekoppelten Kupfer(II)-Zentren und folglich einem Triplett-Grundzustand vorgeschlagen. Obwohl Isotopenmarkierungsstudien unter Verwendung von ¹⁸O₂ nicht zur Detektion einer isotopensensitiven Cu-O-Schwingungsbande im IR-Spektrum führten, wurde das Vorliegen eines die beiden Kupferionen verbrückenden Oxoliganden durch die Reaktion mit Phosphanen belegt: Nach der Umsetzung von **6** mit einem Überschuss an PPh₃ wurden sowohl [phenCu^ICl(PPh₃)] (**8**) als auch (O)PPh₃ als Reaktionsprodukte isoliert. Die Autoren ordneten diese Reaktion als „the first example of a direct oxygen transfer to an organic substrate from an oxygenated copper complex“ ein. Sieben Jahre später zeigten Zink und Henary mit der lichtinduzierten Eliminierung von CO₂ aus dem entsprechenden Carbonatokomplex [(phenCu^{II}Cl)₂(μ-CO₃)] (**9**) einen alternativen Zugang zu **7** auf.^[39] Darüber hinaus belegten sie, dass die Photodissoziati-

on und die thermische Anbindung von CO₂ in diesem System reversibel verlaufen.

Kurz danach fanden Nelson, Drew und Mitarbeiter heraus, dass der Dikupfer(II)-Komplex **10**, der einen makrocyclischen Liganden mit Imin-basierten N- sowie Furan-basierten O-Donor-Funktionen aufweist (L_{MC}; Abbildung 4), im

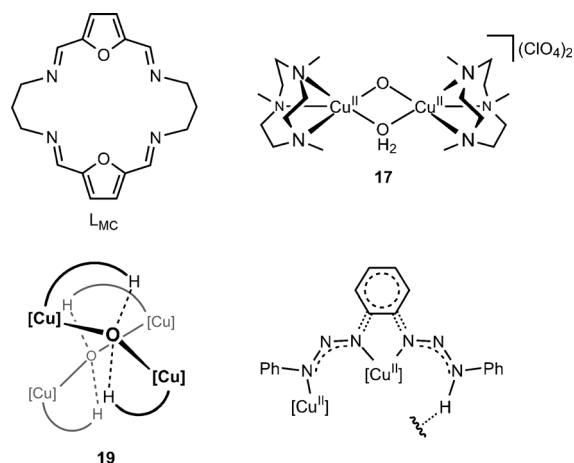
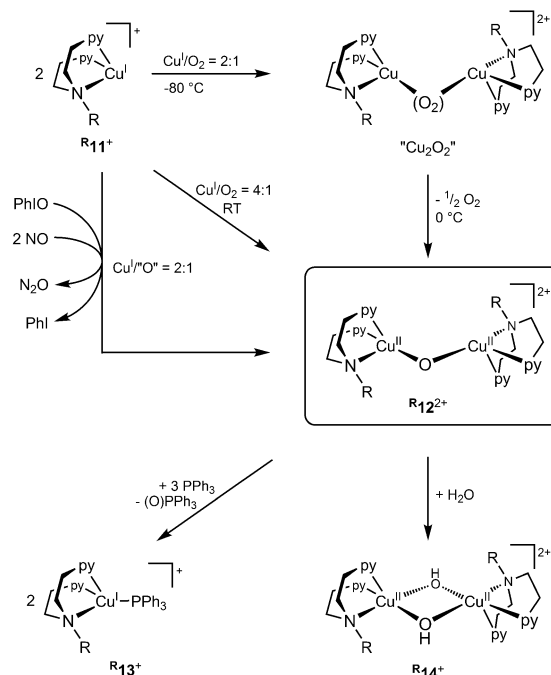


Abbildung 4. Der potenzielle Ligand L_{MC}, ein mutmaßlicher Me₃tacn-basierter Cu₂O-Komplex, [(Me₃tacnCu^{II})₂(μ-O)(μ-OH₂)](ClO₄)₂ (**17**) und (darunter) die Bindungsverhältnisse in [(PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph)₄Cu^{II}](μ-O)₂ (**19**): Unten rechts ist der Koordinationsmodus des Liganden in **19** gezeigt, während die schematische Darstellung von **19** unten links die tetraedrische Koordinationsumgebung der Oxo-Liganden illustriert.

Zuge des Erwärmsens seiner Lösungen in Acetonitril einer Autoreduktion unterliegt. Der resultierende Dikupfer(I)-Komplex reagierte mit Disauerstoff im Verhältnis Cu/O₂ = 4:1, sodass auch hier die Bildung einer Cu₂O-Spezies vermutet wurde.^[40]

Karlin und Mitarbeiter beobachteten die Bildung eines Cu₂O-Komplexes bei Verwendung des dreizähligen Ligandensystems *N*-*R*-*N,N*-bis(2-(2-pyridyl)ethyl)amin (^RPy₂), in dem die *N*-gebundenen Substituenten (*R* = Me, Ph, Benzyl (Bn)) variiert wurden.^[41–43] Detaillierte Tieftemperatur-Untersuchungen zeigten, dass die Komplexe [^RPy₂Cu^I](PF₆) (^R**11**PF₆) in der Gegenwart von Disauerstoff zu Cu₂O₂-Komplexen reagieren, die sich im Zuge des Erwärmsens auf 0 °C zersetzen, und es wurde angenommen, dass sich die entsprechenden Cu₂O-Komplexe durch eine Peroxid-Disproportionierung (Schema 4) bilden. Dabei reagiert das Cu₂O₂-Intermediat mit weiteren in der Lösung vorhandenen Cu^I-Vorstufenmolekülen, was über die gesamte Reaktion zu einem Cu/O₂-Verhältnis von 4:1 führt.^[42] Derartige Peroxid-zersetzungen wurden des Öfteren in der Literatur erwähnt.^[44] In der Gegenwart von überschüssigem Disauerstoff zersetzen sich die Cu₂O₂-Intermediate allerdings bereits bei tiefen Temperaturen über *N*-Desalkylierung. Die Cu₂O-Komplexe konnten isoliert und mithilfe von Elementaranalyse sowie IR-, UV/Vis- und EPR-Spektroskopie analysiert werden. Während die IR-spektroskopischen Studien keine weiteren Erkenntnisse brachten, deuteten die Ergebnisse EPR-spektroskopischer Messungen auf die Bildung eines Produktes hin, das zwei miteinander verbrückte Kupfer(II)-Zentren



Schema 4. Bildung von Cu₂O-Komplexen mit ^RPy₂-Liganden (*R* = Me, Ph, Bn) und ihre Reaktivität gegenüber H₂O und PPh₃. Die schwach koordinierenden Anionen (PF₆⁻, BARF⁻) sind weggelassen.

aufweist: Lösungen von ^{Me}**12**PF₆ und ^{Ph}**12**PF₆ verhielten sich EPR-inaktiv, während für ^{Bn}**12**PF₆ vergleichbare Beobachtungen wie im Falle von [(phenCu^{II}Cl)₂(μ-O)] (**7**) gemacht wurden.^[38] Im Zuge des Lösen von ^R**12**PF₆ in protischen Lösungsmitteln, z.B. Methanol, zerfiel die zweikernige Struktur. Dies äußerte sich in der Beobachtung eines typischen tetragonalen Signals im EPR-Spektrum, wie man es von einkernigen Kupfer(II)-Komplexen kennt. Die UV/Vis-Spektren aller ^RPy₂-basierten Cu₂O-Komplexe zeigten eine aus dem jeweiligen Kupfer(II)-d-d-Übergang resultierende Absorptionsbande zwischen 620 und 710 nm ($\epsilon < 900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In der Gegenwart eines Überschusses an PPh₃ wurde beobachtet, dass die μ-Oxidokupfer(II)-Komplexe ihr Sauerstoffatom effektiv auf Phosphanmoleküle übertragen, was durch den Nachweis der Bildung von (O)PPh₃ und [^RPy₂Cu^I(PPh₃)]PF₆ (^R**13**PF₆) belegt wurde.^[41,43] Darüber hinaus sind sie empfindlich gegenüber Hydrolyse, die zur Bildung der entsprechenden Bis(μ-hydroxo)dikupfer(II)-Verbindungen [(^RPy₂Cu^{II})₂(μ-OH)₂](PF₆)₂ (^R**14**PF₆; Schema 4) führte. Alternativ waren Cu₂O-Komplexe dieser Art über die Reaktion von zwei Äquivalenten der Kupfer(I)-Vorstufen mit dem Sauerstoffatom-Transferreagens Iodosobenzol (PhIO) oder sogar durch Umsetzung mit NO zugänglich: Ebenso wie die Verbindungen [(N₄Cu)₂O](PF₆)₂ (**15**; N₄ = *N,N',N'',N'''*-Tetra(2-(2-pyridyl)ethyl)-*n*-butan-1,4-diamin)^[45] und [(tmpaCu)₂O](PF₆)₂ (**16**; tmpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin)^[45] konnte auch der Cu₂O-Komplex [(^{Me}Py₂Cu^{II})₂(μ-O)](BARF)₂ (^{Me}**12**BARF; BARF⁻ = [B-3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄⁻) durch die Reaktion der Kupfer(I)-Vorstufe [^{Me}Py₂Cu^I](BARF) (^{Me}**11**BARF) mit NO in THF generiert werden. Als Nebenprodukt wurde dabei N₂O mithilfe von

Gaschromatografie (GC) quantitativ nachgewiesen.^[43] Das ¹H-NMR-Spektrum von ^{Me}**12**BARF erwies sich als nahezu identisch mit dem der Kupfer(I)-Vorstufe ^{Me}**11**BARF. Der auftretende Diamagnetismus wurde mit dem Vorliegen einer starken antiferromagnetischen Kopplung der Kupfer(II)-Ionen erklärt. Informationen zur Struktur wurden mit der Hilfe von „extended X-ray absorption fine structure“ (EXAFS)-Spektroskopie erhalten: Jedes der Kupfer(II)-Ionen in ^{Me}**12**BARF wechselwirkt mit drei N-Atomen (von ^{Me}Py2, Cu-N 2.023 Å) und zusätzlich mit einem einzelnen Liganden in einem Abstand von 1.906 Å. Letzterer wurde durch den Vergleich der Atomabstände mit denen innerhalb von Cu^{II}(μ-OH)₂Cu^{II}-, Cu^{III}(μ-O)₂Cu^{III}- und Cu^{II}(μ-peroxo)Cu^{II}-Einheiten als Oxoligand identifiziert.

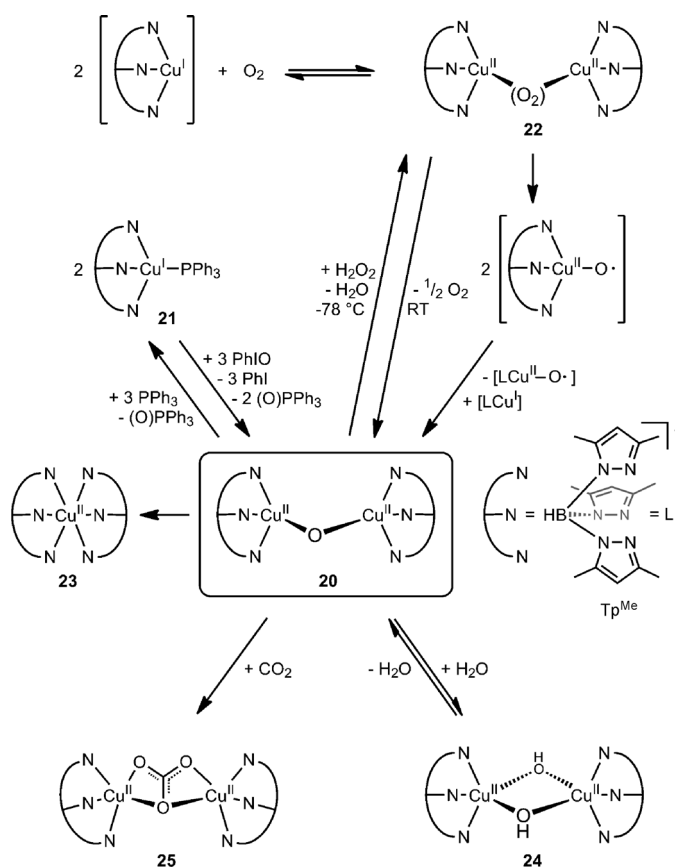
1985 veröffentlichten Chaudhuri et al. die Synthese von [(Me₃tacnCu^{II})₂(μ-O)(μ-OH₂)](ClO₄)₂ (**17**; Abbildung 4; Me₃tacn = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan), allerdings ausgehend von einer Kupfer(II)-Vorstufe.^[46] Es wurde gezeigt, dass sich der grüne μ-Aqua-μ-oxo-Komplex **17** in Gegenwart von Spuren von Wasser in sein blaues Tautomer [(Me₃tacnCu^{II})₂(μ-OH)₂](ClO₄)₂ (**18**) umwandelt, was wiederum die hohe Hydrolyse-Empfindlichkeit von Cu₂O-Komplexen dokumentiert. Zudem wurden die Molekülstrukturen der Verbindungen **17** und **18**, die sich auch in ihren Farben unterschieden, ermittelt. Allerdings müssen die präsentierten Strukturparameter mit Vorsicht betrachtet werden, da die Vermessung der Einkristalle in beiden Fällen bei Raumtemperatur erfolgte. Während im Fall der blauen Kristalle von **18** das wohlbekannte Cu^{II}(μ-OH)₂Cu^{II}-Motiv^[7,47] ermittelt wurde, war die zweifelsfreie Charakterisierung der grünen Cu₂O-Verbindung **17** durch eine Fehlordnung der chemisch nichtäquivalenten O-Atome erschwert. Aus diesem Grund konnten die zum Aqualiganden gehörenden H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden. Zusätzliche Untersuchungen ergaben, dass beide Tautomere außer einem unterschiedlichen magnetischen Verhalten auch unterschiedliche Signalmuster in ihren IR-Spektren zeigten.

Hörner und Mitarbeiter berichteten 1994 von der Synthese und der Einkristallstruktur des vierkernigen Kupfer(II)-Komplexes [{PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph}₄Cu^{II}₄(μ-O)₂] (**19**).^[48] In der Festkörperstruktur wechselwirkt jeder Oxoligand nicht nur mit zwei Kupferionen, sondern auch jeweils mit zwei N-gebundenen H-Atomen des Bis(phenyltriazeno)benzol-basierenden Liganden, was eine tetraedrische Koordination der O-Atome zur Folge hat (Abbildung 4). Aus diesem Grund kann **19** nicht als echter Cu₂O-Komplex betrachtet werden – man kann die Situation bei **19** als eine Grenzform zwischen einer Cu^{II}(μ-OH)Cu^{II}- und einer Cu₂O-Verbindung bezeichnen. Innerhalb der Molekülstruktur wurden Cu-O-Bindungslängen und Cu-O-Cu-Bindungswinkel von 1.900(3) Å (zweite Einheit: 1.925(4) Å) bzw. 114.5(6)° (110.9(5)°) ermittelt. Die beiden Kupfer(II)-Ionen innerhalb eines Cu-O(⋯H)₂-Cu-Motivs haben einen Abstand von 2.983(1) Å (3.168(1) Å).

Kitajima et al. synthetisierten einen Cu₂O-Komplex der Formel [(Tp^{Me}Cu^{II})₂(μ-O)] (**20**; Tp^{Me} = Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat) auf zwei Wegen: Einerseits wurde **20** durch die Reaktion von [Tp^{Me}Cu^I(PPh₃)] (**21**) mit einem Überschuss an PhIO zugänglich gemacht.^[49] Nach der Umsetzung des PPh₃-Liganden zu (O)PPh₃ durch das erste

Äquivalent PhIO bewirkte die Reaktion des zweiten Äquivalents die Bildung von **20**. Andererseits wurde **20** auch nach der spontanen thermischen Zersetzung des Peroxokomplexes [(Tp^{Me}Cu^{II})₂(μ-O₂)] (**22**) unter Freisetzung von O₂ detektiert.^[50]

Hier wurde vermutet, dass – im Unterschied zur von Karlin et al. (Schema 4)^[42] angenommenen Peroxid-Disproportionierung der ^RPy2-basierten Cu₂O₂-Spezies – die Spaltung der O-O-Bindung in **22** mit der Bildung einer intermediären einkernigen Kupfer(II)-Oxyl-Spezies ([Tp^{Me}Cu^{II}-O•]) einhergeht, die allerdings nicht nachgewiesen wurde.^[11,50] Es wurde angenommen, dass sich das letztgenannte Intermediat mit einem Kupfer(I)-Fragment, das seinen Ursprung im Gleichgewicht zwischen Tp^{Me}Cu^I/O₂ und **22** haben könnte, vereint, was zur Bildung von **20** führt (Schema 5). **20** reagiert wiederum mit H₂O₂ bei tiefen Temperaturen zu **22**.^[51]



Schema 5. Verschiedene Routen zur Bildung des Cu₂O-Komplexes [(Tp^{Me}Cu^{II})₂(μ-O)] (**20**) und seine Reaktivität gegenüber PPh₃, H₂O und CO₂. Tp^{Me} = Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat.

Das UV/Vis-Spektrum, das von **20** in CHCl₃ aufgenommen wurde, zeigte eine breite, für Kupfer(II)-d-d-Übergänge charakteristische Absorptionsbande bei 660 nm ($\epsilon = 105 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der Ursprung einer weiteren Absorption mit einem Maximum bei 335 nm ($\epsilon = 2560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) wurde einem O→Cu-Charge-Transfer zugeordnet. Darüber hinaus bestätigten massenspektrometrische Untersuchungen, inklusive Isotopenmarkierungsstudien, das Auftreten des Cu₂O-Kom-

plexes **20**. Wie schon im Falle von $[(\text{MePy}2\text{Cu}^{\text{II}})_2(\mu\text{-O})](\text{BARF})_2$ (**Me12BARF**) deuteten die Ergebnisse sowohl EPR- als auch NMR-spektroskopischer Untersuchungen auf das Vorliegen einer antiferromagnetischen Kopplung der Kupfer(II)-Ionen hin, die in **20** durch einen monoatomaren (Oxo)-Brückenliganden vermittelt wird. In der Abwesenheit von geeigneten Reaktionspartnern war $[(\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Cu}^{\text{II}})_2(\mu\text{-O})]$ (**20**) Literaturberichten zufolge eine begrenzte Zeit lang stabil: **20** zersetzte sich nur teilweise zu $[(\text{Tp}^{\text{Me}})_2\text{Cu}^{\text{II}}]$ (**23**).^[52] In der Gegenwart von H_2O , CO_2 oder PPh_3 wurden die erwarteten Reaktionen zu den entsprechenden Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Komplexen $[(\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Cu}^{\text{II}})_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**24**) und μ -Carbonatodikupfer(II)-Komplexen $[(\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Cu}^{\text{II}})_2(\mu\text{-CO}_3)]$ (**25**) bzw. zu $(\text{O})\text{PPh}_3/[\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)]$ (**21**) beobachtet.^[50,51]

Den ersten Cu_2O -Komplex eines Liganden mit zwei Bindungstaschen für eine Präorientierung von zwei Kupferionen stellten Réglier und Mitarbeiter vor.^[53] Ausgehend von der zweikernigen Kupfer(I)-Verbindung $[\text{BPImpy}\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2\}](\text{PF}_6)_2$ (**26**; BPImpy: 1,1'-Diphenyl-2,2'-dimethyliden-*N,N'*-(2-(2-pyridyl)ethylamin; siehe Abbildung 5)

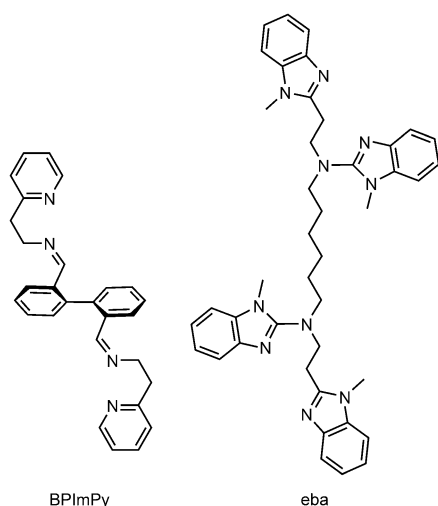


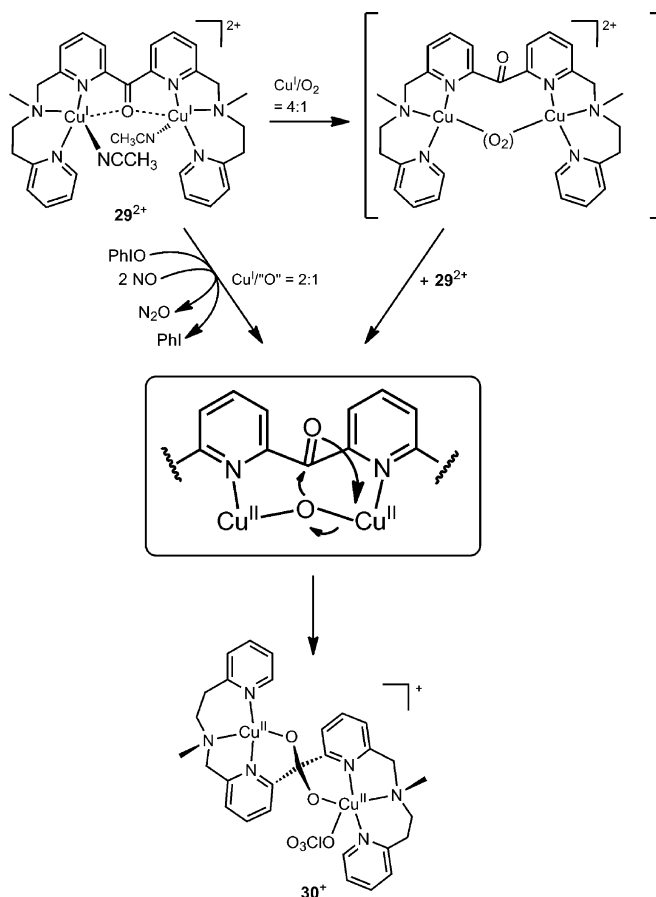
Abbildung 5. Die potenziellen, zweikernigen Komplexe bildenden Liganden BPImpy und eba.

führte die Reaktion mit Disauerstoff zur Bildung des bei Raumtemperatur stabilen Komplexes $[\text{BPImpy}\{\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O})\}](\text{PF}_6)_2$ (**27**), der isoliert und charakterisiert wurde. Es wurde berichtet, dass das entsprechende UV/Vis-Spektrum eine Absorptionsbande bei 650 nm ($\epsilon = 180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufwies. Zusätzlich wurde die Identifizierung von **27** als Cu_2O -Komplex durch die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme von **26** gestützt sowie durch den Nachweis der Fähigkeit von **27**, ein O-Atom auf PPh_3 zu übertragen.

Im Zuge von Studien zur Catecholaseaktivität von zweikernigen Kupferkomplexen stellten Casella et al. fest, dass die Oxygenierung von $[\text{eba}\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2\}](\text{PF}_6)_2$ (**28**; eba = 1,6-Bis[bis(1-methyl-2-benzimidazolyl)methyl]amino]-*n*-hexan; Abbildung 5) bei tiefen Temperaturen nicht zur Bildung des erwarteten Disauerstoffadduktes (Cu_2O_2), sondern zu einer Cu_2O -Spezies führt.^[54] Dies wurde aus dem Auftreten

einer mäßig intensiven Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-(LMCT)-Bande bei 350 nm ($\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und ihrem spontanen Verschwinden nach der Zugabe eines kleinen Überschusses an Säure geschlossen: Anders als beim sauren Quenchen von Dikupfer(II)-Peroxo-Verbindungen wurde hierbei kein freies Wasserstoffperoxid detektiert. Eine Erklärung für die unnormale hypsochrome Verschiebung der Bande des Kupfer(II)-d-d-Übergangs (550 nm ($\epsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) wurde nicht gegeben.

In einem weiteren Beitrag, wiederum von Karlin et al., wurde eine Cu_2O -Spezies als Intermediat vorgeschlagen, das in der Lage ist, die Ketofunktion des eingesetzten, Bis(2-pyridyl)methanon-basierten, zweikernigen Komplexe bildenden Liganden $\text{L}=\text{O}$ nukleophil anzugreifen.^[55] Ausgehend vom entsprechenden Dikupfer(I)-Komplex $[\text{L}=\text{O}\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2\}](\text{ClO}_4)_2$ (**29**) führte die Reaktion mit Disauerstoff bei Raumtemperatur überraschenderweise zur Bildung des μ -1,3-verbrückten *gem*-Diolatdikupfer(II)-Komplexes $[\{\text{L}(\text{O})_2\}\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\}]\text{ClO}_4$ (**30**; Schema 6). Eine detaillierte Untersuchung der Bildung von **30** zeigte, dass während der Reaktion beide O-Atome von O_2 verbraucht werden, und durch Manometrie wurde eine Reaktionsstöchiometrie von $\text{Cu}/\text{O}_2 = 4:1$ ermittelt.



Schema 6. Generierung eines Cu_2O -Intermediates durch die Reaktion von **29** mit 0.5 Äquiv. O_2 , PhIO oder NO und anschließender nukleophiler Angriff der Oxobrücke an der Carbonylgruppe des Liganden, der zur Bildung des μ -1,3-verbrückten *gem*-Diolatdikupfer(II)-Komplexes **30** führt. Die nichtkoordinierenden ClO_4^- -Ionen sind weggelassen.

Zusätzlich belegten ^{18}O -Isotopenmarkierungsexperimente, dass in jeder Diolateinheit von **30** ein Sauerstoffatom aus dem Disauerstoffmolekül stammt, während das zweite seinen Ursprung in der Ketofunktion von $\text{L}=\text{O}$ hat. Für das Produkt, das sich direkt nach der Reaktion von **29** mit Disauerstoff bildet, wurde zunächst eine instabile Cu_2O_2 -Spezies oder ein O_2 -Addukt ($[\text{L}=\text{OCu}^{\text{I}}_2\text{O}_2](\text{ClO}_4)_2$) vorgeschlagen, doch keine dieser Verbindungen konnte nachgewiesen werden. Eine im darauffolgenden Schritt gebildete $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ -Spezies wurde für den anschließenden Angriff der Carbonylgruppe des Liganden verantwortlich gemacht. Gestützt wurde diese Hypothese durch Experimente, in denen Sauerstoffatom-Transferreagentien als O-Atomquellen eingesetzt wurden: Auch die Reaktionen von **29** mit PhIO oder NO führten zur Isolierung des Komplexes **30**; zusätzlich wurden auch die erwarteten Nebenprodukte PhI bzw. N_2O detektiert.

Eine alternative Strategie für die Generierung eines Cu_2O -Komplexes präsentierten Chan et al. Die Reaktion des Komplexes $[\text{Et}^{\text{Et}}\text{Cu}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2$ vom Typ **C** mit einem Äquivalent PPh_3 führte zur entsprechenden μ -Oxidokupfer(II)-Verbindung, und die beschriebene Umsetzung wurde mit EPR- und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (Kupfer) verfolgt. Darüber hinaus wurde bei Versuchen zur Kristallisation des Cu_2O -Komplexes der entsprechende Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Komplex isoliert.^[56]

2007 veröffentlichte die gleiche Gruppe verschiedene dreikernige Kupfer(I)-Komplexe $[\text{R}^{\text{L}}\text{L}_3\{\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{I}}\}]\text{X}$ ($\text{R}^{\text{L}}\text{L}_3 = 3,3'-(1,4\text{-Diazepan-1,4-diyl})\text{bis}(1-((2\text{-(dimethylamino)ethyl})-(\text{R})\text{amino})\text{-propan-2-ol})$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$), die in der Gegenwart von Disauerstoff in der Lage waren, eine Sauerstoffatom-Insertion in die C-C- oder C-H-Bindungen einiger Substrate zu vermitteln. Kürzlich wurde in diesem Zusammenhang sogar über die Oxidation von Methan zu Methanol unter Normalbedingungen berichtet.^[57,58] Die Ergebnisse theoretischer Studien bekräftigen die Annahme, dass diese Reaktivität auf die zwischenzeitliche Bildung eines $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}^{\text{III}}]$ -Komplexes als aktive Spezies zurückzuführen ist. Bei tiefen Temperaturen und in Abwesenheit geeigneter Substrate reagiert diese Verbindung laut den Autoren über eine Kaskade von Intercluster-Elektronen-Übertragungsschritten zwischen Kupferspezies in verschiedenen Oxidationsstufen zunächst mutmaßlich zu einer Spezies $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-O}_2)\text{Cu}^{\text{II}}]$ vom Typ **A** und letztlich zu einem Cu_2O -Komplex $[\text{R}^{\text{L}}\text{L}_3\{\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O})\text{Cu}^{\text{II}}\}]\text{X}_2$ (**R31X**).^[59] Solche Komplexe wurden im Detail untersucht, und die Identität wurde unter anderem mithilfe von Massenspektrometrie, inklusive ^{18}O -Markierungsexperimenten, sichergestellt. In allen Fällen zeigten die UV/Vis-Spektren von Lösungen von **R31X** in Acetonitril eine Absorptionsbande bei 650 nm ($\epsilon = 200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), die ihren Ursprung in Kupfer(II)-d-d-Übergängen hat. Eine weitere Bande mit einem Maximum bei 272 nm ($\epsilon = 5000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) wurde einem $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ -Charge-Transfer zugeordnet. Zudem wurde gezeigt, dass Substrate wie Benzoin oder Acetoin **R31X** unter Bildung von Benzil bzw. 2,3-Butandion zurück zur Trikupfer(I)-Vorstufe reduzieren. Die Autoren erklärten, $\text{Et}^{\text{Et}}\text{BF}_4$ durch eine Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert zu haben (Versuche zur Kristallisation erfolgten in der Gegenwart von fünf Äquivalenten NaPF_6 an Luft), doch dies muss differenziert

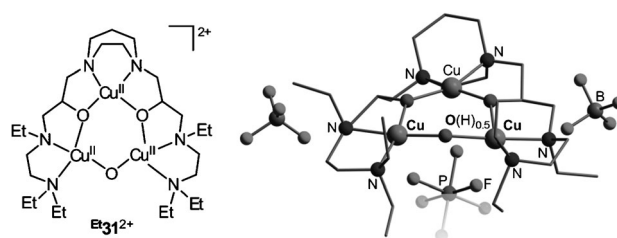
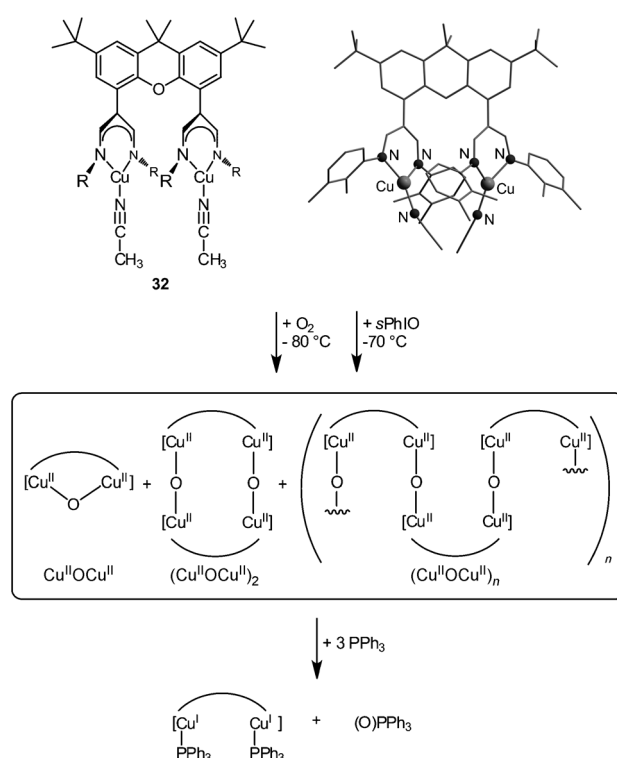


Abbildung 6. Das stabile Trikupfer(II)-Dikation $[\text{Et}^{\text{Et}}\text{31}]^{2+}$ mit einer μ -Oxo-dikupfer(II)-Einheit (links) und das Resultat der Einkristallstrukturanalyse einer 1:1-Mischung von $[\text{Et}^{\text{Et}}\text{31}] \text{BF}_4$ und $[\text{H}^{\text{Et}}\text{31}] \text{BF}_4 \text{PF}_6$ (rechts).^[57] Der Ladungsausgleich wird durch die Annahme einer 50-prozentigen Protonierung des basischen μ -Oxoliganden sichergestellt. Wasserstoffatome sind weggelassen.

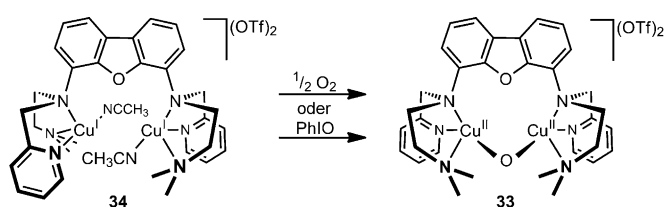
betrachtet werden: Überraschenderweise enthielt die Elementarzelle außer vier Molekülen $[\text{Et}^{\text{Et}}\text{L}_3\{\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O})\text{Cu}^{\text{II}}\}](\text{BF}_4)_2$ ($[\text{Et}^{\text{Et}}\text{31}] \text{BF}_4$) auch zwei PF_6^- -Ionen. Da die Gegenwart von Kupfer(III)-Ionen explizit ausgeschlossen wurde, wurde der Ladung innerhalb des Einkristalls durch die Annahme, dass 50 % der basischen Oxoliganden protoniert vorliegen, Rechnung getragen. Demnach repräsentiert die im Originalartikel veröffentlichte Molekülstruktur eine 1:1-Mischung von $[\text{Et}^{\text{Et}}\text{31}] \text{BF}_4$ und seinem protonierten Pendant $[\text{H}^{\text{Et}}\text{31}] \text{BF}_4 \text{PF}_6$ (wie in Abbildung 6 dargestellt). Daher eignen sich die erhaltenen Ergebnisse nicht für eine Diskussion der entsprechenden Bindungsparameter. Allerdings demonstriert dieser Sachverhalt einmal mehr die große Affinität von μ -Oxidokupfer(II)-Einheiten für Protonen.



Schema 7. Bildung verschiedener Cu_2O -Aggregate $((\text{Cu}^{\text{II}}\text{OCu}^{\text{II}})_{1,2,n})$ im Zuge der Reaktion von $[\text{Xanthdim}\{\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\}_2]$ (**32**) mit O_2 oder $s\text{PhIO}$ bei tiefen Temperaturen sowie die Fähigkeit von $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OCu}^{\text{II}})_{1,2,n}$, ein O-Atom auf PPh_3 zu übertragen.

2011 berichteten Limberg und Mitarbeiter von der Charakterisierung eines instabilen Cu_2O -Komplexes auf Basis eines Liganden, in dem zwei β -Diiminato-Bindungstaschen durch ein Xanthen-basiertes Rückgrat miteinander verbunden sind (Schema 7).^[60] Während die Kupfer(I)-Vorstufe $[\text{Xanthdim}]\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2\}$ (**32**) unter Normalbedingungen mit Disauerstoff innerhalb weniger Sekunden zu undefinierten Zersetzungsprodukten reagierte, bildete sich während der Oxygenierung bei -80°C ein grünes Intermediat, das als paramagnetische Cu_2O -Spezies identifiziert wurde. Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion führte zur Beobachtung einer neuen Absorptionsbande bei 640 nm ($\epsilon = 1000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), die im Zuge des Erwärmens auf Raumtemperatur wieder verschwand. Letztlich lieferte die Tatsache, dass identische Resultate nach der Reaktion von **32** mit Sauerstoffatom-Transferreagentien wie 2-(*tert*-Butylsulfonyl)iodosobenzol (*s*PhIO), einem löslichen Derivat des Iodosobenzols, erhalten wurden, deutliche Hinweise darauf, dass es sich beim gebildeten Intermediat um eine Cu_2O -Verbindung handelte. Detaillierte Tieftemperatur-Raman-spektroskopische Studien inklusive ^{18}O -Isotopenmarkierungsexperimenten ermöglichten die Unterscheidung des μ -Oxidokupfer(II)-Produktes von einer Cu_2O_2 -Spezies – deren Bildung wäre, ausgehend von einer Dioxygenierung von **32**, ebenso denkbar gewesen. Weiterhin wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Konzentrationen der Reaktionslösungen eine variierende Zahl an isotopensensitiven Raman-Signalen detektiert, die mit dem Vorliegen verschiedener Cu_2O -Aggregate ($(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OCu}^{\text{II}})_{1,2,n}$; Schema 7) erklärt werden kann – eine Beobachtung, über die auch schon im Zusammenhang mit einigen Cu_2O_2 -Systemen berichtet wurde.^[10,61] Außerdem wurde über den Sauerstoffatom-Transfer vom Intermediat **32** auf PPh_3 sowie über die Fähigkeit von **32**, in der Gegenwart von überschüssigem Disauerstoff Phenole katalytisch zu den jeweiligen Biphenolen zu kuppeln, berichtet.

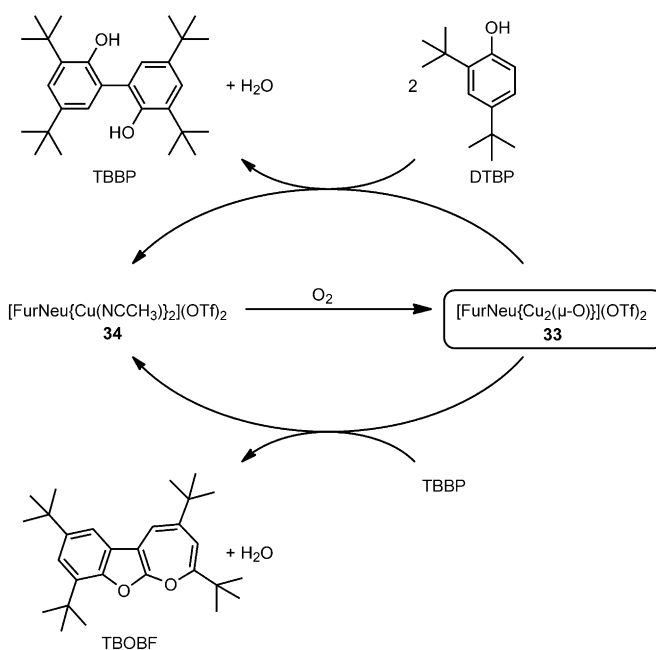
Kürzlich beschrieb die gleiche Gruppe die Herstellung und detaillierte Erforschung eines Cu_2O -Komplexes $[\text{FurNeu}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-O})\}](\text{OTf})_2$ (**33**) mithilfe eines neuartigen, zweikernigen Komplexe bildenden Neutralliganden (FurNeu).^[62] Ausgehend von $[\text{FurNeu}\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2\}](\text{OTf})_2$ (**34**) führten die Reaktionen mit O_2 oder PhIO zur Bildung des raumtemperaturstabilen Produktes **33** (Schema 8). Zusätzlich zu einer charakteristischen Absorptionsbande für den Kupfer(II)-d-d-Übergang bei 644 nm (PhIO: $\epsilon = 140\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) wiesen UV/Vis-Spektren von Lösungen von **33** erhöhte Absorptionsaktivitäten bei $400\text{--}500\text{ nm}$ sowie $800\text{--}1100\text{ nm}$ auf. Der beobachtete diamagnetische Charakter wurde mit einer



Schema 8. Synthese von $[\text{FurNeu}\{\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O})\}](\text{OTf})_2$ (**33**) ausgehend von $[\text{FurNeu}\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2\}](\text{OTf})_2$ (**34**) durch Reaktion mit O_2 oder PhIO.

starken antiferromagnetischen Kopplung der Kupfer(II)-Ionen von **33** erklärt, die es auch möglich machte, das Produkt NMR-spektroskopisch näher zu untersuchen; dabei bestätigten DOSY-NMR-spektroskopische Experimente den monomeren Charakter der Verbindung (also das Ausbleiben von Aggregation und intermolekularer Reaktion). Zudem stellten detaillierte massenspektrometrische Untersuchungen inklusive ^{18}O -Markierungsstudien die Identität von **33** sicher. Die Untersuchung der Komplexstruktur durch EXAFS-Analyse, begleitet von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen, ermöglichte die Bestimmung der Struktur von **33** in Lösung, wobei ein Cu-O-Cu-Winkel von 105.17° ermittelt wurde. Mithilfe von ausführlichen theoretischen Studien (TDDFT) zu den spektroskopischen Merkmalen der Verbindung konnten auch die oben erwähnten, durch **33** hervorgerufenen Absorptionsbanden den entsprechenden Übergängen zugeordnet werden. Beispielsweise wird die Bande um 450 nm hauptsächlich durch Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergänge unter signifikanter Beteiligung des Oxoliganden verursacht. Schwingungsfrequenzrechnungen sagten für die $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ -Einheit drei Absorptionen voraus: Eine bei 236 cm^{-1} entspricht der Cu-O-Cu-Deformationsschwingungsmoden und zwei weitere bei 565 und 619 cm^{-1} den symmetrischen (ν_s -) bzw. antisymmetrischen (ν_{as} -) Metall-Oxo-Streckschwingungen. Bei der Aufbewahrung von Lösungen von **33** über längere Zeiträume wurde eine Zersetzung von **33** unter anderem zu $[\text{Cu}(\text{picoloyl})_2]$ festgestellt. Dessen Bildung lässt sich durch eine oxidative N-Desalkylierung, gefolgt von weiterer Oxidation des Liganden, erklären. Untersuchungen der Reaktivität gegenüber 2,4-Di-*tert*-butylphenol (DTBP) ergaben, dass **33** in der Lage ist, die oxidative Kupplung zu 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-bisphenol (TBBP) zu vermitteln.

Diese Reaktivität war schon häufiger im Zusammenhang mit der Erforschung zweikerniger Kupferkomplexe beob-

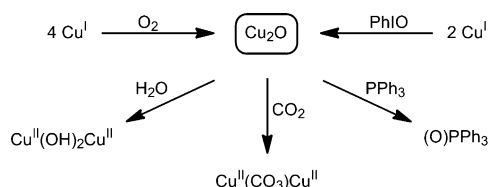


Schema 9. Katalysezyklus der oxidativen Kupplung von DTBP zu TBBP und der selten beobachteten, anschließenden Oxidation von TBBP zu TBOBF, vermittelt durch **33**.

achtet worden, allerdings zeigte sich **33** darüber hinaus in der Lage, in Gegenwart von überschüssigem O_2 sogar TBBP zu 2,4,7,9-Tetra-*tert*-butyloxepino[2,3-*b*]benzofuran (TBOBF) zu oxidieren (Schema 9). Mechanistische Studien belegten, dass sowohl **33** als auch **34** für die beschriebenen Transformationen eingesetzt werden können.

3. Generelle Reaktivität und spektroskopische Eigenschaften

Die Großzahl der oben beschriebenen Cu_2O -Komplexe konnte durch die Reaktion einer Kupfer(I)-Vorstufe mit Disauerstoff zugänglich gemacht werden. Für derartige Umsetzungen wurde eine Stöchiometrie von $Cu^I/O_2 = 4:1$ ermittelt. Es wurde angenommen, dass sich während dieser Reaktion Cu_2O_2 -Intermediate bilden, die wiederum in der Gegenwart von nicht umgesetzten Kupfer(I)-Äquivalenten zu den Endprodukten weiterreagieren. Alternativ gelang die Synthese von Cu_2O -Komplexen durch Verwendung von Sauerstoffatom-Transferreagentien wie PhIO oder NO als O-Atomquellen (Schema 10).



Schema 10. Bildung und generelle Reaktivität von μ -Oxidokupfer(II)-Komplexen.

Allerdings muss im Hinblick auf die letztgenannten Reaktionen beachtet werden, dass sich bei dieser Reaktionsführung auch Komplexe des Typs **C** bilden können.^[63] Der die Kupfer(II)-Ionen verbrückende Oxoligand innerhalb der Cu_2O -Verbindungen wurde als stark nukleophil beschrieben – oft sogar so stark, dass letztgenannte in der Lage waren, CO_2 zu fixieren, was wiederum zur Isolierung der entsprechenden Carbonatodikupfer(II)-Komplexe führte. Überraschenderweise wurde für einige μ -Oxidokupfer(II)-Verbindungen auch die Fähigkeit nachgewiesen, das zentrale Sauerstoffatom effektiv auf Phosphane zu übertragen – eine Reaktivität, die man eigentlich von elektrophilen Oxometallverbindungen kennt.^[8,9,64] Auch als Intermediate bei Monooxygenierungen und Oxidationen wurden Cu_2O -Spezies zentrale Rollen zugesprochen.^[65] Die Bildung von Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Komplexen in der Gegenwart von Wasser, die in einigen Fällen beobachtet wurde, unterstreicht die hohe Basizität des Oxoliganden. Vermutlich ist diese Hydrolyse-Empfindlichkeit, in Kombination mit einer ohnehin schon begrenzten Stabilität, der Grund, warum unseres Wissens bisher keine eindeutige strukturelle Charakterisierung eines Cu_2O -Komplexes durch Einkristallstrukturanalyse erzielt werden konnte. Auch drei kürzlich publizierte Beispiele^[66] können in diesem Zusammenhang nicht als Ausnahme betrachtet werden. Basierend auf der Qualität der gesammelten Strukturdaten oder, in einigen Fällen, aufgrund der

angewendeten experimentellen Bedingungen ist die Bildung von Cu_2O -Einheiten fragwürdig. Während diverse kupferbasierte μ_3 -,^[67] μ_4 -^[68] und μ_5 -Oxo-^[69] sowie Mono(μ -hydroxo)-Verbindungen,^[70] die durchaus als protonierte Cu_2O -Komplexe ($=, [Cu_2O(H)]X^+$) angesehen werden können, beschrieben und vollständig charakterisiert werden konnten, berichtete fast jede Arbeitsgruppe, die sich mit der zielgerichteten Herstellung von Cu_2O -Komplexen beschäftigt hat, vom Scheitern zahlreicher Versuchen zur Einkristallzüchtung.

Im Unterschied zu den Familien der Komplexe **A–C** war es bisher noch nicht möglich, einen spektroskopischen Fingerabdruck abzuleiten, der die eindeutige Identifizierung von Cu_2O -Komplexen **D** ermöglichen würde. Allerdings darf auf Grundlage der bisherigen Erkenntnisse eine Absorptionsbande für den Kupfer(II)-d-d-Übergang zwischen 620 und 690 nm ($\epsilon = 100\text{--}1000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) erwartet werden. Nur Cu_2O -Verbindungen mit einer käfigartigen Struktur, wie $[(^NLCu^IX)_4O_2]$ ($^N L = \text{enca, denc}$; $X = Cl^-, Br^-$) oder sauerstoffaktiviertes Cu-ZSM-5 bildeten hier eine Ausnahme, was mit der stark abweichenden Bindungssituation innerhalb dieser Strukturen, die dementsprechend eine Veränderung der energetischen Übergänge mit sich bringt, erklärt werden kann. Die Positionen der $O \rightarrow Cu$ -Charge-Transfer-Banden unterschieden sich von Komplex zu Komplex allerdings recht deutlich. Das Gleiche gilt auch für die geringe Zahl der bis dato publizierten Schwingungsdaten: Die Lagen der entsprechenden Banden scheinen sehr stark von der vorliegenden Geometrie innerhalb jedes einzelnen Cu_2O -Motives abzuhängen. Um einen Gesamtüberblick über diese Sachverhalte zur Verfügung zu stellen, sind in Tabelle 1 noch einmal alle UV/Vis- sowie die schwingungsspektroskopischen Daten der in diesem Kurzaufsatz diskutierten Verbindungen zusammengefasst.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der Vergangenheit wurden Cu_2O -Komplexe eher als unerwünschte Nebenprodukte angesehen, die wenig Aufmerksamkeit innerhalb der Kupfer-Sauerstoff-Chemie erfuhren. Zusätzlich waren viele von ihnen thermisch instabil und empfindlich gegenüber Hydrolyse, d.h., sie waren insgesamt schwer zugänglich. Weil darüber hinaus keine biologische Relevanz bekannt war, wurde auf eine detaillierte Erforschung der elektronischen und geometrischen Strukturen sowie der Reaktivität verzichtet. Cu_2O -Komplexe führten sozusagen ein Schattendasein. Allerdings lassen die erst kürzlich gewonnene Erkenntnis, dass sauerstoffaktiviertes Cu-ZSM-5 die selektive Umwandlung von Methan zu Methanol vermittelt, sowie die diesbezüglich erhaltenen mechanistischen Einblicke darauf schließen, dass auf der Suche nach Katalysatoren zur Oxofunktionalisierung von nichtaktivierten C-H-Bindungen (neben Spezies **A–C**) vielleicht tatsächlich $Cu^I\text{--}O\text{--}Cu^{II}$ -Einheiten die Motive der Wahl sein könnten. Zusätzlich kann das entsprechende Wissen, welches sich aus der Erforschung von molekularen Vertretern ergibt, als Basis für das Verständnis der enzymatischen Oxygenierung von Methan durch die pMMO verwendet werden. Da

Tabelle 1: Zusammenfassung der UV/Vis- und Raman-spektroskopischen Daten bekannter Cu₂O-Komplexe.

Verbindung	Solvens	λ_{max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\nu(\text{Cu}^{16}\text{O})$ [cm ⁻¹] ($\nu(\text{Cu}^{18}\text{O})$ [cm ⁻¹])	Lit.
[(encaCu ^{II} Cl) ₄ O ₂]	PhNO ₂	720 (1200), 810 (1200)	555 ^[a]	[26]
[(encaCu ^{II} Br) ₄ O ₂]	PhNO ₂		555 ^[a]	[26]
[(dencCu ^{II} Cl) ₄ O ₂]	CH ₂ Cl ₂	235 (30 600), 255 (27 800), 770 (710), 850 (715)	580 ^[a] (m)	[25]
[(dencCu ^{II} Br) ₄ O ₂]	CH ₂ Cl ₂	230 (39 200) 250 (35 200) 750 (910), 825 (910)	580 ^[a]	[25]
[(^{Me,Me} edCu ^{II}) ₂ (μ-Cl) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	690 (210)		[32]
[(^{Me,Me} edCu ^{II}) ₂ (μ-Br) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	675 (280)		[32]
[(^{Me,Me} edCu ^{II}) ₂ (μ-I) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	435 (810), 600 (130)		[37]
[(^{Et,Et} edCu ^{II}) ₂ (μ-Cl) ₂ (μ-O)] (5)	PhNO ₂	675 (228)	627, 701	[32, 33]
[(^{Et,Et} edCu ^{II}) ₂ (μ-Br) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	700 (265)		[32]
[(^{Et,Et} edCu ^{II}) ₂ (μ-Br) ₂ (μ-O)]	CH ₂ Cl ₂	280 (4400), 320 (5300), 500 (sh, 380), 700 (265)	600 ^[a]	[35]
[(^{Et,Et} edCu ^{II}) ₂ (μ-I) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	430 (1100), 640 (140)		[37]
[(^{mPr,mPr} edCu ^{II}) ₂ (μ-Cl) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	675 (190)		[32]
[(^{mPr,mPr} edCu ^{II}) ₂ (μ-Br) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	675 (260)		[32]
[(^{mPr,mPr} edCu ^{II}) ₂ (μ-I) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	425 (960), 625 (80)		[37]
[(^{mPent,mPent} edCu ^{II}) ₂ (μ-Cl) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	675 (185)		[32]
[(^{mPent,mPent} edCu ^{II}) ₂ (μ-Cl) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	685 (220)		[32]
[(^{Me,Me} pdCu ^{II}) ₂ (μ-Cl) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	675 (195)		[32]
[(^{Me,Me} pdCu ^{II}) ₂ (μ-Br) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	675 (115)		[32]
[(^{Me,Me} pdCu ^{II}) ₂ (μ-I) ₂ (μ-O)]	PhNO ₂	450 (1140), 650 (240)		[37]
[(^{Me} Py ₂ Cu ^{II}) ₂ (μ-O)](PF ₆) ₂ (^{Me} 12 PF ₆)	CH ₃ CN	260 (30 700), 300 (sh 9070), 708 (190)		[42]
[(^{Me} Py ₂ Cu ^{II}) ₂ (μ-O)](BARF) ₂ (^{Me} 12 BARF)	THF	345 (4000), 680 (100)		[43]
[(^{Me} Py ₂ Cu ^{II}) ₂ (μ-O)](BARF) ₂ (^{Me} 12 BARF)	THF ^[c]	345 (4000), 620 (100)		[43]
[(^{Me} Py ₂ Cu ^{II}) ₂ (μ-O)](ClO ₄) ₂ (^{Me} 12 ClO ₄)	CH ₂ Cl ₂	345 (4000), 680 (150)		[43]
[(^{Bn} Py ₂ Cu ^{II}) ₂ (μ-O)](PF ₆) ₂ (^{Bn} 12 PF ₆)	CH ₂ Cl ₂	257 (24 400), 630 (860)		[42]
[(^{Ph} Py ₂ Cu ^{II}) ₂ (μ-O)](PF ₆) ₂ (^{Ph} 12 PF ₆)	CH ₂ Cl ₂	660 (760)		[41, 42]
[N ₄ Cu ₂ O](PF ₆) ₂ (15)	CH ₃ CN	370 (2040), 619 (130)		[45]
[(tmpaCu) ₂ O](PF ₆) ₂ (16)	C ₂ H ₅ CN	403 (530), 736 (220), 900 (320)		[45]
[(Me ₃ tacnCu ^{II}) ₂ (μ-OH ₂)(μ-O)](ClO ₄) ₂ (17)	fest	630		[46]
[(Tp ^{Me} Cu ^{II}) ₂ (μ-O)] (23)	CHCl ₃	335 (2560), 660 (105)		[49]
[BPlmPy{Cu ^{II} ₂ (μ-O)}]PF ₆ (27)	CH ₂ Cl ₂	650 (180)		[53]
[eba{Cu ^I (NCCH ₃) ₂ }(PF ₆) ₂ (28) + O ₂ bei -78 °C	Aceton ^[b]	350 (6500), 550 (300)		[54]
[^K L ₃ {Cu ^{II} ₂ (μ-O)Cu ^{II} }X ₂ (^K 31 X), X ⁻ = BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	CH ₃ CN	272 (5000), 650 (200)		[57]
[^{Me} L ₃ {Cu ^{II} ₂ (μ-O)Cu ^{II} }](ClO ₄) ₂ (^{Me} 31 ClO ₄)	C ₂ H ₅ CN	265 (5000), 660 (190)		[59]
Cu-ZSM-5 nach Aktivierung mit O ₂	fest	441, 752	δ: 237 (234), ν _s : 456 (448), ν _{as} : 870 (830)	[15, 16]
[(Cu ^{II} OCu ^{II}) _{1,2,n}]	THF ^[c]	640 (1000)	593 (568), 612 (598), ^[d] 640 (622) ^[d]	[60]
[FurNeu{Cu ₂ (μ-O)}](OTf) ₂ (33 ; mit PhIO generiert)	CH ₃ CN	400-500 (sh) 644 (140), 800-1100 (br)	δ: 236, ^[e] ν _s : 565, ^[e] ν _{as} : 619 ^[e]	[62]

[a] Dieses Signal wurde mithilfe von IR-Spektroskopie bestimmt. [b] T = -78 °C. [c] T = -80 °C. [d] Nur unter Verwendung einer Anregungswellenlänge von 647 nm beobachtet. [e] Berechnet auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau.

die Synthese und Untersuchung von Modellverbindungen eine allgemeine Strategie ist, um Reaktionsmechanismen und die Funktionsweise von Enzymen aufzuklären, soll der vorliegende Kurzaufsatz einen Überblick über die bisher publizierten synthetischen Cu₂O-Komplexe und ihre Reaktivitäten bieten. Zukünftige Forschungen sollten darauf abzielen, weitere experimentelle Informationen zu den Eigenschaften dieser Verbindungen, beispielsweise zu ihren Absorptions- und Schwingungsmerkmalen, zu sammeln. Die Bestimmung von pK_b-Werten für die Oxoliganden der Cu^{II}-O-Cu^{II}-Einheiten könnte ebenfalls höchst interessante Erkenntnisse mit sich bringen. Zudem ist und bleibt die strukturelle Charakterisierung von Cu₂O-Komplexen durch Einkristallstrukturanalyse eine große und bisher unbewältigte Aufgabe für die Ermittlung verlässlicher Strukturdaten. Derartige Kenntnisse würden auch begleitende theoretische Betrachtungen erleichtern. Weiterführende Studien sollten und werden sich

der Einelektronenoxidation oder -reduktion von wohldefinierten Cu₂O-Komplexen widmen: Von entsprechenden gemischtvalenten Oxodikupfer(II/III)- und Oxodikupfer(I/II)-Spezies darf eine gesteigerte Oxidationskraft in der homogenen Phase erwartet werden.

Wir bedanken uns bei der Humboldt-Universität zu Berlin für die finanzielle Unterstützung sowie beim Exzellenzcluster Unifying Concepts in Catalysis für wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 1. November 2013
Online veröffentlicht am 11. März 2014

- [1] a) A. Bordeaux, A. Galarneau, J. Drone, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10712; b) B. C. Gates, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11812; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11644; c) S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14689.
- [2] E. I. Solomon, J. W. Ginsbach, D. E. Heppner, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, P. J. Smeets, L. Tian, J. S. Woertink, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 11.
- [3] a) A. E. Wendlandt, A. M. Suess, S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11062; b) A. Gunay, K. H. Theopold, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1060; c) L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333; d) T. Punniyamurthy, L. Rout, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 134; e) S. Itoh, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 592; f) *Advances in Inorganic Chemistry: Homogeneous Biomimetic Oxidation Catalysis*, Bd. 58 (Hrsg.: R. van Eldik, J. Reedijk), Elsevier, London, **2006**.
- [4] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975; b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277; c) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563; d) E. Solomon, M. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575; e) R. S. Himmelwright, N. C. Eickman, C. D. LuBien, E. I. Solomon, K. Lerch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7339.
- [5] a) C. A. Sprecher, A. D. Zuberbühler, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 189; b) F. L. Urbach, U. Knopp, A. D. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1097; c) R. R. Gagne, R. S. Gall, G. C. Lisensky, R. E. Marsh, L. M. Speltz, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 771; d) K. D. Karlin, P. L. Dahlstrom, S. N. Cozzette, P. M. Scensny, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 881; e) K. D. Karlin, Y. Gultneh, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5240; f) K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultneh, R. W. Cruse, J. W. McKown, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2121.
- [6] a) K. D. Karlin, S. Itoh, *Copper-Oxygen Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2011**; b) P. L. Holland, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5415; c) R. A. Himes, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 119; d) I. Garcia-Bosch, X. Ribas, M. Costas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 179; e) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601; f) H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; g) I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmececi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 814; h) S. Itoh, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 115; i) L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1114; j) V. Mahadevan, R. J. M. K. Gebbink, T. D. P. Stack, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 228; k) S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2311; l) P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 855.
- [7] L. M. Mirica, X. Ottenwaelde, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [8] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047.
- [9] L. Q. Hatcher, K. D. Karlin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 669.
- [10] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227.
- [11] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737.
- [12] a) R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2005**, *434*, 177; b) M. A. Culpepper, G. E. Cutsail, B. M. Hoffman, A. C. Rosenzweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7640; c) A. S. Hakemian, K. C. Kondapalli, J. Telser, B. M. Hoffman, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Biochemistry* **2008**, *47*, 6793; d) S. M. Smith, S. Rawat, J. Telser, B. M. Hoffman, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Biochemistry* **2011**, *50*, 10231.
- [13] R. Balasubramanian, S. M. Smith, S. Rawat, L. A. Yatsunyk, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2010**, *465*, 115.
- [14] J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, 23.
- [15] M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1394.
- [16] J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18908.
- [17] a) P. J. Smeets, R. G. Hadt, J. S. Woertink, P. Vanelderen, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14736; b) P. Vanelderen, J. Vancauwenbergh, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 483.
- [18] P. Vanelderen, R. G. Hadt, P. J. Smeets, E. I. Solomon, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, *J. Catal.* **2011**, *284*, 157.
- [19] A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Russ. Chem. Rev.* **2012**, *81*, 291.
- [20] R. A. Himes, K. D. Karlin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18877.
- [21] R. A. Himes, K. Barnese, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6714.
- [22] I. Bodek, G. Davies, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1814.
- [23] G. Davies, M. F. El-Shazly, M. W. Rupich, M. R. Churchill, F. J. Rotella, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1045.
- [24] M. R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 853.
- [25] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, J. P. Hutchinson, M. W. Rupich, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 995.
- [26] G. Davies, M. A. El-Sayed, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1257.
- [27] K. G. Caulton, G. Davies, E. M. Holt, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2319.
- [28] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1002.
- [29] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, M. F. El-Shazly, J. P. Hutchinson, M. W. Rupich, K. O. Watkins, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2296.
- [30] G. Davies, M. A. El-Sayed, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 151.
- [31] T. D. P. Stack, *Dalton Trans.* **2003**, 1881.
- [32] M. A. El-Sayed, A. El-Toukhy, G. Davies, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3387.
- [33] G. Davies, M. A. El-Sayed, M. Henary, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3266.
- [34] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, M. F. El-Shazly, J. P. Hutchinson, M. W. Rupich, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 201.
- [35] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, J. A. Fournier, J. P. Hutchinson, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 783.
- [36] a) D. A. Haitko, *J. Coord. Chem.* **1984**, *13*, 119; b) M. F. Garbauskas, D. A. Haitko, J. S. Kasper, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1986**, *16*, 729.
- [37] M. A. El-Sayed, G. Davies, T. S. Kasem, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4730.
- [38] C. Lapinte, H. Riviere, A. Roselli, C. Fabre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1109.
- [39] M. Henary, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5582.
- [40] S. M. Nelson, F. Esho, A. Lavery, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5693.
- [41] K. D. Karlin, Y. Gultneh, J. C. Hayes, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 519.
- [42] I. Sanyal, M. Mahroof-Tahir, M. S. Nasir, P. Ghosh, B. I. Cohen, Y. Gultneh, R. W. Cruse, A. Farooq, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4322.
- [43] H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y.-M. Neuhold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12960.
- [44] a) T. N. Sorrell, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3; b) B. F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, *Chem. Commun.* **2000**, 1611; c) D.-H. Lee, L. Q. Hatcher, M. A. Vance, R. Sarangi, A. E. Milligan, A. A. N. Sarjeant, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6056.
- [45] P. P. Paul, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6331.
- [46] P. Chaudhuri, D. Ventur, K. Wieghardt, E.-M. Peters, K. Peters, A. Simon, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 57.
- [47] M. Melník, M. Kubesova, M. Koman, L. Macaskova, J. Garaj, C. E. Holloway, A. Valent, *J. Coord. Chem.* **1998**, *45*, 147.

- [48] M. Hörner, J. Bordinhao, J. Beck, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 107.
- [49] N. Kitajima, T. Koda, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* **1988**, 347.
- [50] N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8833.
- [51] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5664.
- [52] N. Kitajima, Y. Moro-oka, A. Uchida, Y. Sasada, Y. Ohashi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 1876.
- [53] M. Réglér, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1752.
- [54] E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, G. Nardin, L. Randaccio, S. Geremia, P. Zanello, G. Oromolla, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5359.
- [55] a) D.-H. Lee, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 804; b) D.-H. Lee, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 732.
- [56] S. V. Pavlova, K. H.-C. Chen, S. I. Chan, *Dalton Trans.* **2004**, 3261.
- [57] P. P.-Y. Chen, R. B.-G. Yang, J. C.-M. Lee, S. I. Chan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 14570.
- [58] S. I. Chan, Y.-J. Lu, P. Nagababu, S. Maji, M.-C. Hung, M. M. Lee, I.-J. Hsu, P. D. Minh, J. C.-H. Lai, K. Y. Ng, S. Ramalingam, S. S.-F. Yu, M. K. Chan, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3731.
- [59] S. Maji, J. C.-M. Lee, Y.-J. Lu, C.-L. Chen, M.-C. Hung, P. P.-Y. Chen, S. S.-F. Yu, S. I. Chan, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3955.
- [60] P. Haack, C. Limberg, K. Ray, B. Braun, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, C. Herwig, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2133.
- [61] a) E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7841; b) A. Company, L. Gómez, R. Mas-Ballesté, I. V. Korendovych, X. Ribas, A. Poater, T. Parella, X. Fontrodona, J. Benet-Buchholz, M. Solà, L. Que, Jr., E. V. Rybak-Akimova, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4997; c) S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.-M. Neuhold, T. Palanché, J. A. Halfen, V. G. Young, T. A. Kaden, L. Que, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6343.
- [62] P. Haack, A. Kärger, C. Greco, J. Dokic, B. Braun, F. F. Pfaff, S. Mebs, K. Ray, C. Limberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16148–16160.
- [63] S. Hong, A. K. Gupta, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6323.
- [64] P. P. Paul, Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5322.
- [65] a) H. Gampp, A. D. Zuberbühler, *Chimia* **1978**, 32, 54; b) H. Gampp, A. D. Zuberbühler, *J. Mol. Catal.* **1980**, 7, 81; c) H. Gampp, D. Haspra, W. Spieler, A. D. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1019; d) G. A. Ardizzoia, M. A. Angaroni, G. La Monica, F. Cariati, S. Cenini, M. Moret, N. Masciocchi, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4347.
- [66] a) H.-L. Zhu, L. Jin, D.-Y. Cheng, Y.-Q. Zheng, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 388, 37; b) N. Kumari, B. D. Ward, S. Kar, L. Mishra, *Polyhedron* **2012**, 33, 425; c) Z. Shi, L. Li, S. Niu, J. Jin, Y. Chi, L. Zhang, J. Liu, Y. Xing, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 368, 101.
- [67] a) R. J. Butcher, C. J. O'Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 537; b) G. Mezei, M. Rivera-Carrillo, R. G. Raptis, *Dalton Trans.* **2007**, 37.
- [68] a) M. Bera, W. T. Wong, G. Aromi, J. Ribas, D. Ray, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4787; b) P. Roy, K. Dhara, M. Manassero, P. Banerjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4404.
- [69] V. McKee, S. S. Tandon, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2901.
- [70] a) J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 247; b) B.-S. Liao, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1158.