



# Experimentelle und theoretische Untersuchung der Existenz von Cu<sup>II</sup>, Cu<sup>III</sup> und Cu<sup>IV</sup> in Kupfercorrolen

Woormileela Sinha, Michael G. Sommer, Naina Deibel, Fabian Ehret, Matthias Bauer,  
Biprajit Sarkar\* und Sanjib Kar\*

**Abstract:** Die üblichen Oxidationsstufen des Kupfers in stabilen Komplexen sind + I und + II. Cu<sup>III</sup>-Komplexe werden oft als Zwischenstufen in der Bio- und Homogenkatalyse in Betracht gezogen. In letzter Zeit wurden Cu<sup>IV</sup>-Spezies als mögliche Intermediate in der Oxidationskatalyse postuliert. Trotz der Bedeutung der höheren Oxidationsstufen des Kupfers gibt es nur wenig spektroskopische Untersuchungen solcher Verbindungen, wobei für Cu<sup>IV</sup>-Komplexe keine derartigen Informationen vorliegen. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung dreier Kupfercorrole. Die Kombination von Elektrochemie, UV-vis-NIR/EPR Spektroelektrochemie, XANES Messungen und DFT-Rechnungen weist auf drei definierte Redoxzustände dieser Moleküle hin, mit Kupfer in den Oxidationsstufen + II, + III und + IV. Die vorliegenden Ergebnisse sind die erste spektroskopische und theoretische Untersuchung einer Cu<sup>IV</sup>-Verbindung und beschreiben eine Redoxserie, bei der Cu<sup>II</sup>, Cu<sup>III</sup> und Cu<sup>IV</sup> in derselben molekularen Umgebung diskutiert werden.

Das Konzept der formalen Oxidationsstufen wird zwar oft kritisiert, es erleichtert aber das Elektronenzählen und erklärt häufig Trends der chemischen Reaktivität.<sup>[1]</sup> Für letzteres ist die Entdeckung der höchstmöglichen Oxidationsstufe eines Elements von großem Interesse.<sup>[2]</sup> Eine Ursache für diese Suche ist die Beteiligung hoch oxidierten Metallzentren in vielen katalytischen Prozessen,<sup>[1b,2]</sup> wobei die Wasseroxidation ein berühmtes Beispiel ist.<sup>[3]</sup> Die häufigsten Oxidationsstufen des Kupfers sind 0 (üblicherweise in der metallischen Form) sowie + I und + II in Metallkomplexen und

Salzen.<sup>[4]</sup> Darüber hinaus werden oftmals Cu<sup>III</sup>-Spezies als katalytische Intermediate vorgeschlagen, es gibt jedoch wenige Beispiele gut charakterisierter Cu<sup>III</sup>-Verbindungen.<sup>[5]</sup> Höhere Oxidationsstufen des Kupfers, etwa Cu<sup>III</sup>, sind von großer Bedeutung in Kupfer-basierten Hochtemperatursupraleitern.<sup>[6]</sup> Hochvalente Kupferverbindungen, in diesem Fall metallorganische Cu<sup>III</sup>-Spezies, sind auch bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungen beteiligt.<sup>[7]</sup> Des Weiteren legen theoretische Untersuchungen nahe, dass die Aktivierung von Disauerstoff durch verschiedene Monooxygenasen über Cu<sup>III</sup>-Spezies abläuft.<sup>[8]</sup>

Cs<sub>2</sub>[CuF<sub>6</sub>] ist das älteste Beispiel für Kupfer in der Oxidationsstufe + IV.<sup>[9]</sup> Allerdings gibt es einige Einschränkungen in der Handhabung dieser Verbindung, unter anderem durch die drastischen Herstellungsbedingungen im Autoklaven bei hohem Druck und hoher Temperatur sowie die heftige Zersetzung in Gegenwart von Feuchtigkeit.<sup>[9]</sup> Abgesehen von seltenen Beispielen von Feststoffen wie Fluoridocupraten gibt es unseres Wissens keine Berichte über Kupfer in der Oxidationsstufe + IV. Neuere Berichte über die Verwendung von Kupferkomplexen für die Wasseroxidation nutzen Kupfer in der formalen Oxidationsstufe + IV bei der Erklärung des vorgeschlagenen Katalyzyklus.<sup>[10]</sup> Experimentelle Beweise für die Existenz solcher Spezies stehen jedoch noch aus. Generell wird die Oxidationsstufe + IV sehr selten in der Chemie des Kupfers beobachtet. Die Beteiligung höherer Oxidationsstufen des Kupfers an katalytischen Prozessen zeigt, dass Cu<sup>IV</sup> auch in der Natur von Bedeutung sein könnte, und die Entdeckung einer neuen, höheren Oxidationsstufe eines in der Erdkruste reichlich vorhandenen, relativ günstigen Metalls kann neue Wege in der chemischen Reaktivität eröffnen.

Corrole sind dafür bekannt, dass sie in ihrer deprotonierten Form Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen stabilisieren.<sup>[11]</sup> In vielen Fällen sind ungewöhnlich hohe Oxidationsstufen, die in anderen Ligandenumgebungen nur schlecht stabilisiert werden, in der Corrolkavität stabil. Der trianionische Charakter des Corrolatliganden ist mit Sicherheit hilfreich für diesen Zweck. Einige der höheren Oxidationsstufen von Metallen, die durch das trianionische Corrol stabilisiert werden, sind Cu<sup>III</sup>, Ag<sup>III</sup>, Fe<sup>IV</sup>, Co<sup>IV</sup>, Co<sup>V</sup>, Cr<sup>V</sup>, Cr<sup>VI</sup> usw.<sup>[12]</sup>

Kürzlich haben wir eindeutige experimentelle und theoretische Beweise für die Existenz von Ag<sup>II</sup> und Ag<sup>III</sup> im selben Corrolatliganden vorgestellt.<sup>[13]</sup> Im Folgenden zeigen wir die Synthese dreier neuer Kupferkomplexe {5,10,15-tris(4-cyanophenyl)corrolatokupfer(III)} (**1**), 10-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-5,15-bis(4-cyanophenyl)corrolatokupfer(III) (**2**) und 10-(4,7-dimethoxynaphthalen-1-yl)-5,15-bis(4-cyanophenyl)-

[\*] W. Sinha, [+] Dr. S. Kar

School of Chemical Sciences, National Institute of Science Education and Research (NISER)  
Bhubaneswar – 751005 (Indien)  
E-Mail: sanjib@niser.ac.in

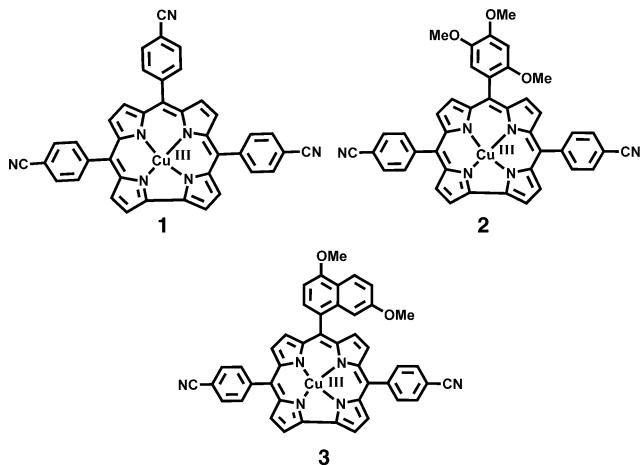
M. G. Sommer, [+] N. Deibel, Prof. Dr. B. Sarkar  
Institut für Chemie und Biochemie, Anorganische Chemie  
Freie Universität Berlin  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: biprajit.sarkar@fu-berlin.de

N. Deibel, F. Ehret  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Prof. Dr. M. Bauer  
Naturwissenschaftliche Fakultät, Department Chemie  
Universität Paderborn  
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[‡] Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507330> zu finden.



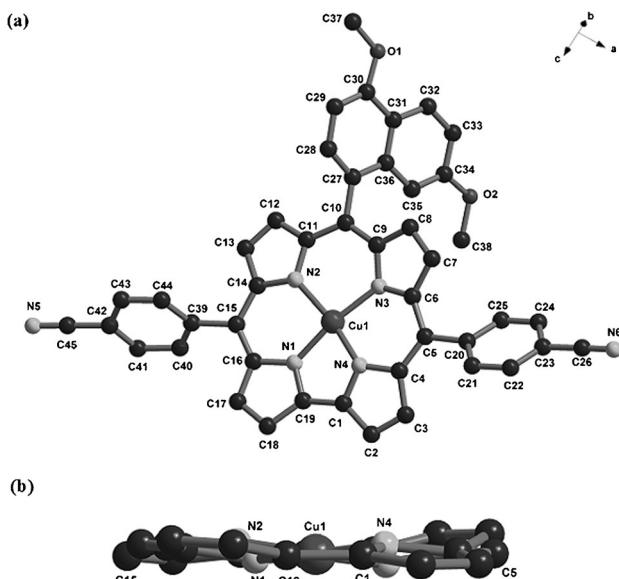
corrolatokupfer(III) (**3**) mit symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Corrolatliganden.

Die Kombination von Synthese, Elektrochemie, UV-vis-NIR/EPR-Spektroelektrochemie, Kristallographie und DFT-Rechnungen zeigt die Anwesenheit von Cu<sup>II</sup>, Cu<sup>III</sup> und Cu<sup>IV</sup> in der dreistufigen Redoxserie dieser Komplexe.

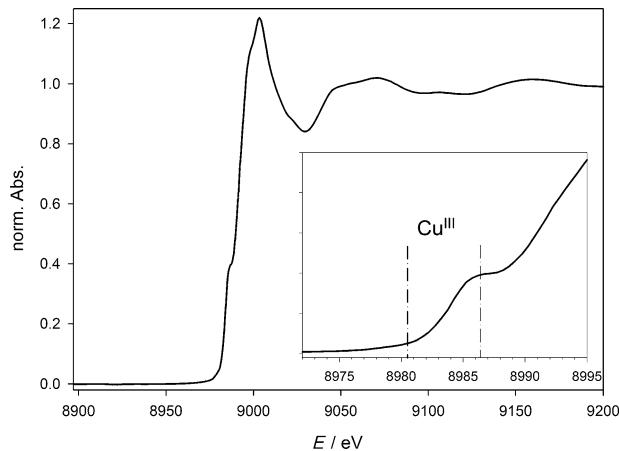
Die Cu<sup>III</sup>-Corrolato-Derivate wurden nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[14]</sup> Die jeweiligen Corrole wurden in Pyridin gelöst und mit einem Überschuss Kupfer(II)-acetat-Monohydrat gerührt, um die entsprechenden Cu<sup>III</sup>-Corrolate **1**, **2** und **3** zu erhalten. Reinheit und Wesen der Verbindungen wurden durch die zufriedenstellenden Elementaranalysen sowie die NMR- und Electrospray-Massenspektren (siehe Diskussion und die Hintergrundinformationen) bestätigt. Die chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum weisen auf diamagnetische Verbindungen hin. Die Struktur des Cu<sup>III</sup>-Corrolato-Komplexes **3** konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 1; siehe auch Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Alle Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar zu bekannten Cu<sup>III</sup>-Corrolato-Molekülen.<sup>[15]</sup>

Das Kupferion passt gut in die Kavität des Corrolattrings, mit einem kleinen Abstand von 0.03 Å über der N<sub>4</sub>-Ebene. Dabei ist es schwach verzerrt quadratisch planar umgeben. Diese Verzerrung wird durch N-Cu-N-Bisswinkel im Bereich von 82° bis 97° hervorgerufen. Die Stickstoffatome der Pyrrolringe liegen abwechselnd ober- (0.25 Å) und unterhalb (0.13 Å) der Hauptebene (19-atomiger Corrolring) des Corrolats. Diese sattelartige Struktur stabilisiert die Verbindung (siehe die Hintergrundinformationen). Die Cu-N-Abstände in **3** liegen im Bereich von bekannten Cu<sup>III</sup>-N-Bindungen.<sup>[15]</sup> Die Phenylringe in den *meso*-Positionen 5 und 15 und der Naphthalenubstituent in der *meso*-Position 10 bilden mit der Hauptebene des Corrolats Diederwinkel von 43°, 59° bzw. 63°.

XANES-Messungen<sup>[16]</sup> von Komplex **2** an der Kupfer K-Kante bestätigen die Oxidationsstufe Cu<sup>III</sup>. Zwei charakteristische Merkmale des Spektrums (Abbildung 2) führen zu diesem Schluss. Das Spektrum zeigt einen sehr schwachen Vorkantenpeak bei 8980.5 eV sowie ein intensiveres Signal bei 8986.5 eV. Während der erste Übergang (1s→3d) ein



**Abbildung 1.** a) Einkristallröntgenstruktur von **3**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt b) Seitenansicht der Kristallstruktur von **3** mit Sattelstruktur (Wasserstoffatome und *meso*-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).



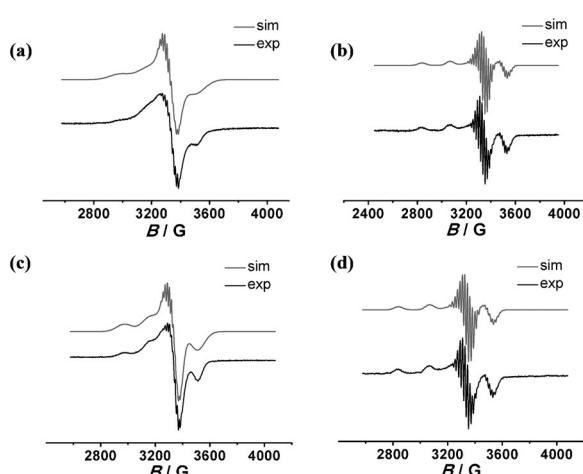
**Abbildung 2.** Cu-K-Kanten-XANES-Spektrum von Komplex **2**. Der Vorkantenbereich ist vergrößert dargestellt.

eindeutiger Nachweis für Cu<sup>III</sup> ist, weist der intensivere 1s→4p + LMCT-„Shakedown“-Übergang eine höhere Liganden-abhängigkeit auf und kann daher die Schlussfolgerung aus dem schwachen Quadrupolsignal lediglich unterstützen.<sup>[17]</sup>

Die Cyclovoltammogramme und die Differentialpuls-Voltammogramme von **1**, **2** und **3** wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M TBAP gemessen (siehe Abbildung S1 und Tabelle S2). Jeder der drei Kupferkomplexe weist je eine reversible Oxidation und Reduktion auf. Die Oxidationen für **1**, **2** und **3** wurden bei  $E_{298}^0/V$  ( $\Delta E_p/mV$ ) = 0.41(80), 0.35(80) bzw. 0.36(80) gegen Ferrocen/Ferrocenium beobachtet. Die reversiblen Reduktionen finden entsprechend bei  $E_{298}^0/V$  ( $\Delta E_p/mV$ ) = -0.61(80), -0.63(80) bzw. -0.64(90) gegen Ferrocen/Ferrocenium statt. Der Einfluss der Substituenten auf die Redoxpotentiale in der Reihe **1**→**2**→**3** ist augenscheinlich nicht signifikant.

Die Oxidationspotentiale der Kupferkomplexe sind denen der Silberanaloga ähnlich, wohingegen die Reduktionspotentiale im Vergleich zu den entsprechenden Silberverbindungen in positiver Richtung verschoben sind.<sup>[13]</sup> Um detaillierte Informationen über die elektronische Struktur dieser Komplexe in den unterschiedlichen Redoxzuständen zu erhalten, wurden UV-vis-NIR- und ESR-spektroelektrochemische Messungen sowie DFT- und TD-DFT-Rechnungen durchgeführt.

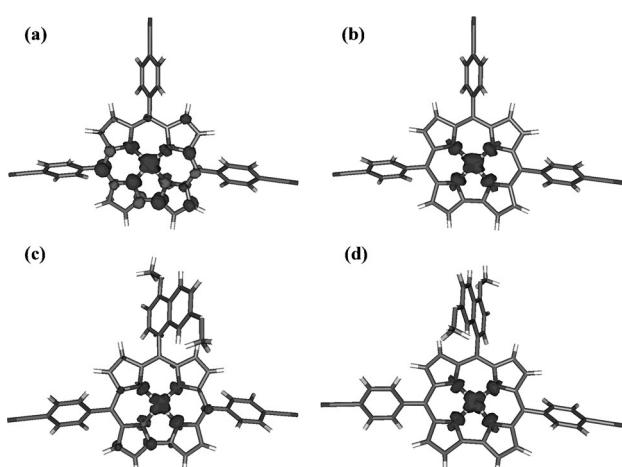
Wie erwartet zeigen die diamagnetischen Formen der drei Komplexe (**1–3**) keine ESR-Signale. Da die ESR-Spektren der einfach oxidierten sowie der einfach reduzierten Form aller drei Komplexe jeweils ähnliche Signale zeigen (siehe Abbildung 3 und Abbildung S2) wird nur eine Verbindung im



**Abbildung 3.** X-Band-ESR-Spektrum bei 110 K der durch In-situ-Elektrolyse in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$  erzeugten Komplexe: a)  $2^+$ , b)  $2^-$ , c)  $3^+$  und d)  $3^-$ .

Detail diskutiert. Die ESR-Parameter aller Komplexe sind in Tabelle S3a zusammengefasst. Die in situ erzeugte einfach reduzierte Verbindung  $3^-$  zeigt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ein typisches  $\text{Cu}^{II}$ -ESR-Spektrum (Abbildung 3d). Die Spektren wurden mit der Easyspin<sup>[18]</sup>-Software mit einem g-Tensor von  $g_{\parallel}=2.127$  und  $g_{\perp}=2.034$  simuliert. Zusätzlich wurden Hyperfeinwechselwirkungen mit Kupferkernen ( $^{63,65}\text{Cu}, I=3/2$ ) und Superhyperfeinwechselwirkungen mit Stickstoffkernen ( $^{14}\text{N}, I=1$ ) beobachtet. Die Simulation der Spektren ergab einen axialen Hyperfeintensor für Cu und einen rhombischen Superhyperfeintensor für N. Die Werte für Cu sind  $A_{\parallel}=665$  und  $A_{\perp}=80$  MHz. Die Größe dieser Werte stimmt gut mit bekannten  $\text{Cu}^{II}$ -Parametern überein. Die Superhyperfeinkopplung zu den  $^{14}\text{N}$ -Kernen sind wie erwartet viel kleiner als die zu  $\text{Cu}^{II}$  (siehe Tabelle S3a).

Berechnungen der ESR-Parameter auf dem B3LYP/aug-cc-pVTZ-J-Niveau geben die experimentellen Werte in zufriedenstellender Genauigkeit wieder, mit einem g-Tensor für  $3^-$  von  $g_{\parallel}=2.104$  und  $g_{\perp}=2.034$ . Die durch DFT erhaltenen A-Tensoren sind rhombisch, wobei für Kupfer zwei Werte nur sehr wenig voneinander abweichen. Die experimentellen Kopplungskonstanten werden gut wiedergegeben, wobei die theoretischen Werte für Kupfer etwas zu klein sind. Eine



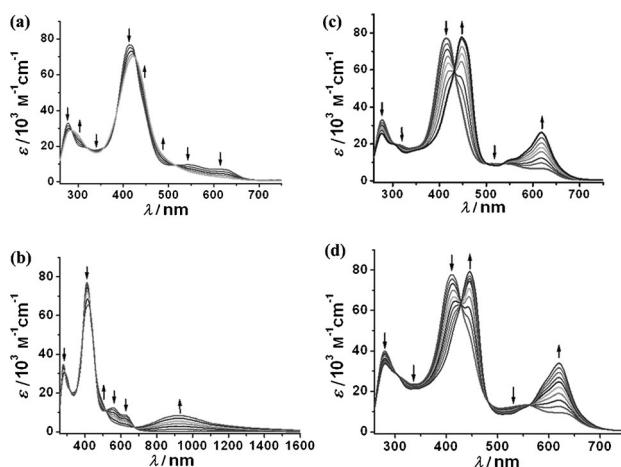
**Abbildung 4.** Spindichteverteilung für a)  $1^+$ , b)  $1^-$ , c)  $3^+$  und d)  $3^-$  (Iso-Wert 0.005).

Populationsanalyse nach Löwdin ergab, dass 64 % der Spindichte der einfach reduzierten Komplexe auf dem Kupfer lokalisiert sind (siehe Abbildung 4 und Tabelle S3b). Diese Verteilung der Spindichte ist der in den von uns kürzlich vorgestellten entsprechenden Silberanaloga sehr ähnlich. Die experimentellen ESR-Daten legen zusammen mit den DFT-Rechnungen daher einen Hauptbeitrag der  $[(\text{corrolato}^{3-})\text{Cu}^{II}]^-$ -Form, mit Kupfer in der üblichen Oxidationsstufe + II, zur elektronischen Struktur dieser einfach reduzierten Komplexe nahe.

Das ESR-Spektrum von  $1^+$  ist nur schlecht aufgelöst, weshalb die entsprechenden Daten als ungefähre Abgrenzungen gesehen werden sollten. Für  $2^+$  und  $3^+$  ist die Auflösung der Spektren jedoch gut genug, um g- und A-Tensoren mit ausreichender Genauigkeit zu erhalten. Die in situ erzeugte einfach oxidierte Verbindung  $3^+$  zeigt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ein ESR-Signal das ebenfalls für einen hauptsächlich kupferzentrierten Spin spricht.<sup>[15]</sup> Die Simulation des Spektrums von  $3^+$  mit einem axialen g-Tensor mit den Werten  $g_{\parallel}=2.089$  und  $g_{\perp}=2.035$  und einem axialen A-Tensor für die Kopplungen zu Kupfer mit  $A_{\parallel}=520$  und  $A_{\perp}=50$  MHz ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Bei der Simulation wurden ebenfalls Superhyperfeinwechselwirkungen mit vier Stickstoffatomen berücksichtigt (Tabelle S3a). Der Betrag der Kopplungskonstanten zu Kupfer ist etwas größer im Fall der einfach reduzierten Verbindungen als bei der einfach oxidierten Form. Die gemessenen Werte für  $3^+$  weisen jedoch trotzdem auf einen hauptsächlich metallzentrierten Spin hin. DFT-Rechnungen ergaben einen leicht rhombischen g-Tensor für  $3^+$  mit g-Werten von 2.066, 2.026 und 2.023. Diese Werte stimmen zufriedenstellend mit den experimentellen Daten überein. Der berechnete A-Tensor ist ebenfalls in hinreichender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wobei die Rechnungen für die oxidierte Form ebenfalls kleinere Kopplungskonstanten zum Kupferkern ergeben als im reduzierten Fall (Tabelle S3a). Eine Populationsanalyse nach Löwdin ergibt, dass 44 % der Spindichte in  $3^+$  auf dem Kupfer liegt (siehe Abbildung 4 und Tabelle S3b). Bei den entsprechenden Silberverbindungen ist bei der oxidierten Form weniger als 1 % der Spindichte auf

dem Metallzentrum lokalisiert,<sup>[13]</sup> was deren Beschreibung als  $[(\text{corrolato}^{2-})\text{Ag}^{\text{III}}]^{+}$  rechtfertigt. Für den vorliegenden Kupferkomplex ergeben sowohl die experimentellen Daten als auch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen die Notwendigkeit, die elektronische Struktur der oxidierten Form mit einem erheblichen Anteil der Spindichte auf dem Kupferzentrum zu beschreiben.

Da die elektronischen Spektren von **2** und **3** in allen Oxidationsstufen übereinstimmen, werden nur **1** und **3** diskutiert (siehe Abbildung 5 und Abbildung S3). Die nativen Formen der Komplexe zeigen typische Spektren für neutrale Cu-Corrolato-Verbindungen.<sup>[19]</sup> Die Soret-Banden werden in allen Fällen beobachtet, und deren Lage wird von den Substituenten kaum beeinflusst (siehe die Hintergrundinformationen). Eine detaillierte Analyse der Übergänge mithilfe der Ergebnisse aus TD-DFT-Rechnungen ist in Tabelle S4–S9 und Abbildung S4–S9 dargestellt.



**Abbildung 5.** Änderung der UV-vis-NIR-Spektren von a) **1** und b) **3** während der ersten Oxidation und c) **1** und d) **3** während der ersten Reduktion. Ergebnisse der OTTLE-Spektroelektrochemie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ .

Während der Einelektronenreduktion von **1** zu **1•-** werden alle Banden im sichtbaren Bereich zu niedrigeren Energien verschoben (siehe Tabelle S10). Analog dazu verliert die Soret-Bande bei der Reduktion von **3** zu **3•-** an Intensität und verschwindet, während eine neue Bande höherer Intensität bei einer größeren Wellenlänge von 446 nm erscheint. Die anderen niederenergetischen Banden verlieren ebenfalls an Intensität, was von der Entstehung einer neuen intensiven Bande bei 620 nm begleitet wird (Abbildung 5). Eine solche spektrale Änderung stimmt gut mit bekannten metallzentrierten Reduktionen verwandter Corrolato-Cu<sup>III</sup>-Komplexe überein.<sup>[20]</sup> Beiträge von HOMO-2α→LUMOα, HOMOα→LUMOα und HOMOβ→LUMOβ wurden für diesen Übergang gefunden (siehe die Hintergrundinformationen). Der Ursprung der Bande bei 620 nm ist daher laut TD-DFT eine Mischung aus ILCT- und MLCT-Übergängen. Vergleichbare Banden werden auch für **1•-** beobachtet.

Nach der Reduktion mit einem Elektronen ist das formale Cu<sup>II</sup> relativ elektronenreich, wodurch die MLCT-Übergänge

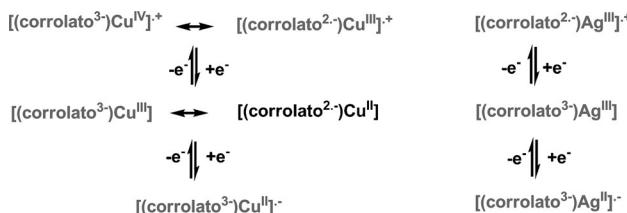
erleichtert werden. Die auffälligste Änderung des UV-vis-NIR-Spektrums während der Einelektronenoxidation dieser Komplexe ist die Entstehung einer Bande im langwelligen (NIR)-Bereich für **2•+** und **3•+** (siehe Abbildung S3 und Abbildung 5). Diese Banden liegen bei 947 nm für **2•+** und bei 921 nm für **3•+**. Solche Banden in der NIR-Region wurden bei der Einelektronenoxidation von Kupfer(III)-corrolaten bisher nicht beobachtet.

Der Ursprung dieser niederenergetischen Bande lässt sich mithilfe der TD-DFT-Rechnungen erklären; sie enthält, unter anderem, Beiträge von HOMO-2α→LUMOα- und HOMO-1β→LUMOβ-Übergängen (siehe die Hintergrundinformationen). Diese Bande ist eine Mischung aus ILCT- und LMCT-Übergängen (siehe Abbildung S7 und Tabelle S7). Für **1•+** wurde keine solche Bande beobachtet und auch die TD-DFT-Rechnungen ergaben hier keine Übergänge im NIR-Bereich. Dieser Befund stützt den vorgeschlagenen LMCT-Charakter dieser Bande, da die Substituenten der Liganden in **2•+** und **3•+** den energetischen Abstand der beteiligten Orbitale verringern, dieser Effekt tritt für **1•+** nicht auf. Die Soret-Banden ändern sich während der Oxidation nur minimal (Abbildung 5).

Die sattelartige Struktur ist ein übliches Phänomen bei Corrolato-Cu<sup>III</sup>-Komplexen.<sup>[19,21–23]</sup> DFT-Geometrieoptimierungen wurden durchgeführt, um diese Beobachtung näher zu beleuchten. Drei unterschiedliche Spinzustände – Singulett, Triplet und „Broken Symmetry“ – wurden mithilfe des BP86-Funktional berechnet. Die sattelartige Struktur wurde von der Singulett- und „Broken-Symmetry“-Rechnung gut wiedergegeben (siehe Tabelle S11). Die Rechnung für den Triplet-Zustand ergab eine nahezu ebene Struktur. Dies bestätigt den Singulett-Grundzustand des Corrolato-Cu<sup>III</sup>-Komplexes (den experimentellen Beobachtungen entsprechend). Um funktionspezifische Fehler als Ursache für die sattelartige Struktur auszuschließen, wurden die Rechnungen für den Singulett-Zustand auch mit einem Funktional neuerer Generation (OLYP) und einem Hybridfunktional (B3LYP) durchgeführt. Dabei ergaben alle Funktionale, ob mit oder ohne empirische Van-der-Waals-Korrektur, die gesattelte Struktur (siehe Tabelle S11). Die gesattelte Struktur erlaubt einen Elektronenfluss von der Corrolat-Einheit auf das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfers, was Auswirkungen auf die Zuordnung formaler Oxidationsstufen in diesen Komplexen hat („nicht-unschuldiger“ Charakter des Corrolats).<sup>[19,21–23]</sup> Das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfers ist im Vergleich zu den Silber- und Goldanaloga energetisch näher an den Orbitalen des Corrolats. Dies führt, anders als bei den höheren Homologen, zu einer starken Überlappung des Kupfer- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und der Corrolat-Orbitale (höhere Kovalenz!). Daher wird normalerweise keine sattelartige Struktur für die Corrolatokomplexe der höheren Homologen von Kupfer beobachtet. Diese Struktur führt zu einem gewissen Cu<sup>II</sup>-Charakter des formalen Corrolato-Cu<sup>III</sup>-Komplexes.<sup>[19,21–23]</sup> Die berechnete Struktur für die oxidierte und reduzierte Form von **3** weist ebenfalls eine sattelartige Struktur auf, hier ist dieser Effekt etwas weniger ausgeprägt als für die native Form und ebenfalls funktionalunabhängig (siehe die Hintergrundinformationen). Im Fall der nativen Form hat das formale cor<sup>3-</sup> zwei Elektronen (für eine dative Bindung) und das formale Cu<sup>III</sup> zwei

Löcher (leeres  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital), wodurch der Elektronenfluss ermöglicht und die sattelartige Struktur unvermeidbar wird. Da die sattelartige Struktur auch für die oxidierte und reduzierte Form vorliegt, müssen Elektronen am Corrolat und Löcher am Kupfer diese Struktur verursachen. Daher sind wir der Meinung, dass Beiträge von  $\text{cor}^-$  und  $\text{Cu}^{\text{I}}$  zur elektronischen Struktur der Komplexe unwahrscheinlich sind.

Wie bereits diskutiert, zeigen die reduzierten Formen der hier vorgestellten Kupferverbindungen sowie der bereits publizierten Silberanaloga einen hauptsächlich metallzentrierten Spin, was eine Formulierung als  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Ag}^{\text{II}}$  erlaubt. Für die oxidierte Form hingegen ergeben sowohl Experiment als auch Theorie eine hohe Spindichte auf dem Kupfer, wohingegen im Fall des Silbers keine Spindichte am Metall gefunden wird. Dieser Unterschied hat Auswirkungen auf die Zuweisung formaler Oxidationsstufen in diesen Komplexen (Schema 1).



**Schema 1.** Formale Oxidationsstufen für die verschiedenen Redoxzustände in Corrolato-Kupfer-Komplexen (links) und den entsprechenden Silberanaloga (rechts), wie von uns bereits berichtet.<sup>[13]</sup> Spezies die zu großem Teil zur elektronischen Struktur beitragen sind grau gezeigt.

Um die elektronische Struktur des oxidierten Kupferkomplexes korrekt zu beschreiben ist also, im Gegensatz zu den entsprechenden Silberverbindungen, der Beitrag einer Spezies mit Spindichte am Kupfer von Nöten. Dies macht die Beteiligung einer  $\text{Cu}^{\text{IV}}$ -Spezies im vorliegenden Fall notwendig. Eine alternative Formulierung mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  hätte einen zweifach oxidierten, einfach negativen Corrolatoliganden zur Folge. Dieser Form messen wir keine große Bedeutung für die elektronische Struktur der oxidierten Kupferkomplexe zu.

Es sollte erwähnt werden, dass redoxinduzierter Elektronentransfer für Metallkomplexe „nichtunschuldiger“ Liganden seit längerem bekannt ist. Überraschenderweise ist hier für Kupfer eine stärkere Metall-Ligand-Orbitalmischung zu beobachten als für Silber. Normalerweise steigt die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung bei höheren Homologen. Diese Kupferkomplexe bilden daher ein ideales System um Reaktivitäten mit Metall-Ligand-Kooperativität zu untersuchen.<sup>[24]</sup>

Hier haben wir die unterschiedlichen Redoxzustände von Corrolato-Kupferkomplexen diskutiert und mit deren Silberanaloga verglichen. Dies ist die erste spektroskopische und theoretische Untersuchung der oxidierten Form dieser Verbindungsklasse. Die Kombination von Struktur, Elektrochemie, Spektroelektrochemie und Theorie zeigt, dass die native Form dieser Komplexe am besten als eine Mischung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{III}}$  beschrieben wird, dies wurde in der Literatur bereits diskutiert und unterscheidet sich von den Silberanaloga. Die reduzierten Formen beider Spezies werden

am besten mit zweiwertigen Metallzentren beschrieben. Die oxidierten Spezies zeigen interessante Unterschiede. Während der oxidierte Silberkomplex nur als  $\text{Ag}^{\text{III}}$ , gebunden an ein zweifach negatives Corrolatradikal, beschrieben werden kann, ist für eine korrekte Beschreibung des Kupferkomplexes die Beteiligung von  $\text{Cu}^{\text{IV}}$  notwendig. Die Kupferverbindungen zeigen eine stärkere Metall-Ligand-Orbitalüberlappung als die Silberanaloga, im Gegensatz zur üblichen Tendenz in Metallkomplexen mit „nichtunschuldigen“ Liganden.<sup>[25–30]</sup> Diese starke Überlappung in den Kupferkomplexen sollte zu interessanten Reaktivitätsmustern führen, bei denen Metall-Ligand-Kooperativität<sup>[24]</sup> für die Aktivierung von Bindungen und die Katalyse eingesetzt werden kann.

## Danksagung

Dem Department of Atomic Energy (Indien) sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Wir danken dem NISER Bhubaneswar für die Bereitstellung der Infrastruktur. Dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) danken wir für die finanzielle Unterstützung. Wir sind dem Fonds der Chemischen Industrie (Chemiefondsstipendium für M.G.S.) und der Carl-Zeiss-Stiftung (Doktorandenstipendium für N.D.) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Den High-Performance-Computing Facilities der ZEDAT, FU Berlin danken wir für die Bereitstellung von Rechenkapazitäten. M.B. dankt der DFG für Unterstützung im Rahmen der Forschergruppe 1405.

**Stichwörter:** ESR-Spektroskopie · Hohe Oxidationsstufen · Kupfercorrole · Spektroelektrochemie · XANES-Messungen

**Zitierweise:** Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 13769–13774  
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13973–13978

- [1] a) C. K. Jørgensen, C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1969**; b) R. Sheldon, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds: Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes*, Elsevier, **2012**.
- [2] G. Wang, M. Zhou, J. T. Goettel, G. J. Schrobilgen, J. Su, J. Li, T. Schlöder, S. Riedel, *Nature* **2014**, *514*, 475–477.
- [3] S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498–502.
- [4] X. Ribas, A. Casitas, B. Pignataro, *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Where Chemistry Meets Life*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [5] H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15690–15691.
- [6] G. Chen, J.-M. Langlois, Y. Guo, W. A. Goddard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 3447–3451.
- [7] A. J. Hickman, M. S. Sanford, *Nature* **2012**, *484*, 177–185.
- [8] N. W. Abobeella, S. V. Kryatov, B. F. Gherman, W. W. Brennesel, V. G. Young, R. Sarangi, E. V. Rybak-Akimova, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16896–16911.
- [9] W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 582–583; *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 590–590.
- [10] M.-T. Zhang, Z. Chen, P. Kang, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2048–2051.

- [11] E. Vogel, S. Will, A. S. Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 731–735; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771–775.
- [12] Z. Gross, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 733–738.
- [13] W. Sinha, M. G. Sommer, N. Deibel, F. Ehret, B. Sarkar, S. Kar, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15920–15932.
- [14] K. M. Kadish, V. A. Adamian, E. Van Caemelbecke, E. Gueletii, S. Will, C. Erben, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11986–11993.
- [15] C. Brückner, R. P. Briñas, J. A. K. Bauer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4495–4497.
- [16] A. B. Ene, M. Bauer, T. Archipov, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6520–6531.
- [17] J. L. DuBois, P. Mukherjee, A. M. Collier, J. M. Mayer, E. I. Solomon, B. Hedman, T. D. P. Stack, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8578–8579.
- [18] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [19] I. H. Wasbotten, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8104–8116.
- [20] Z. Ou, J. Shao, H. Zhao, K. Ohkubo, I. H. Wasbotten, S. Fukuzumi, A. Ghosh, K. M. Kadish, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 1236–1247.
- [21] A. B. Alemayehu, E. Gonzalez, L. K. Hansen, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7794–7799.
- [22] K. E. Thomas, A. B. Alemayehu, J. Conradie, C. M. Beavers, A. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1203–1214.
- [23] M. Bröring, F. Bregier, E. Cónsul Tejero, C. Hell, M. C. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 445–448; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 449–452.
- [24] a) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279; b) S. Kundu, E. Miceli, E. Farquhar, F. F. Pfaff, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, B. Braun, C. Greco, K. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14710–14713; c) S. Alesi, G. Brancolini, M. Melucci, M. L. Capobianco, A. Venturini, N. Camaioni, G. Barbarella, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 513–521; d) O. Reinaud, P. Capdevielle, M. Maumy, *Chem. Commun.* **1990**, 566–568; e) P. Comba, S. Knoppe, B. Martin, G. Rajaraman, C. Rolli, B. Shapiro, T. Stork, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 344–357.
- [25] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740.
- [26] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- [27] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741–9751.
- [28] K. G. Caulton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 435–443.
- [29] H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838–1842.
- [30] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.

Eingegangen am 6. August 2015

Online veröffentlicht am 25. September 2015