

1 Einleitung

1.1 Gruppe 11 – Die Metalle Kupfer, Silber und Gold

1.1.1 Allgemeines

Aufgrund ihrer historischen Bedeutung als Zahlungsmittel werden die Elemente der elften Gruppe des Periodensystems gemeinhin als Münzmetalle bezeichnet. Die ersten Verwendungen von Kupfer und Gold sind bereits von vor 7000 Jahren dokumentiert und auch Silber findet seit langer Zeit Anwendung als Schmuck oder Zahlungsmittel.^[1] In der heutigen Zeit sind die Edelmetalle nach wie vor unverzichtbar und finden sich unter anderem in elektronischen Geräten und Platinen. Dank der guten Leitfähigkeit, Duktilität und des im Vergleich zu Silber und Gold niedrigen Preises (~7530 €/t (Cu) vs. ~750 000 €/t (Ag) und 51.5 Mio. €/t (Au))^[2] ist Kupfer heute Bestandteil vieler elektronischer Geräte, Kabel und Ähnlichem. Aufgrund des stetig steigenden Bedarfs hat sich die weltweite Jahresproduktion des Rohstoffs auf mittlerweile rund 24 Mio. Tonnen (2019) erhöht.^[3] Ob metallisch oder in seinen Verbindungen – es ist im heutigen Alltag auch abseits des elektrotechnischen Bereichs allgegenwärtig, zum Beispiel als Wirkbestandteil in Bakteriziden, Fungiziden, Intrauterinpressaren und vielem mehr.^[4] In den vergangenen Jahren rückte es auch in den Fokus der Forschung rund um erneuerbare Energien und der Fixierung von Kohlenstoffdioxid. Kanan *et al.* zeigten zum Beispiel 2014 den erfolgreichen Einsatz von nanokristallinem Kupfer, hergestellt aus Kupferoxid, zur Produktion von Ethanol, Acetat und *n*-Propanol.^[5]

Selbst im menschlichen Körper ist Kupfer als Spurenelement unverzichtbar und jeder Erwachsene trägt *ca.* 80 mg in sich, das meiste davon in der farbigen Iris.^[6] Es wird über den Magen-Darmtrakt aufgenommen und ist Bestandteil vieler Proteine, wobei ein Überschuss jedoch toxisch wirken und zur Schädigung der Leber führen kann.^[7] Kupfermangel auf der anderen Seite führt zu einer Störung der Oxidationskapazität der Mitochondrien und zur Beeinträchtigung des blutbildenden Systems. Vermutlich ist auch die Bildung von Hämoglobin von Kupfer abhängig, dafür spricht zumindest die Wirksamkeit einer Kupfereinnahme bei einer Anämie.^[8]

Obleich Silber eine noch bessere Leitfähigkeit als Kupfer aufweist, die höchste aller Metalle,^[9] wird es aufgrund seines hohen Preises und der geringeren Verfügbarkeit vorwiegend für Spezialanwendungen, wie in der Photovoltaik und Medizin verwendet und in der Schmuckindustrie verarbeitet.^[10] Der Jahresbedarf lag 2019 bei *ca.* 28123 Tonnen.^[10a] Seine

Verarbeitung und Nutzen sind schon seit langem Gegenstand der Forschung und als Justus von Liebig 1868 den Artikel „On Silvering Glass“ veröffentlichte, revolutionierte er damit die Spiegeltechnologie und unseren Alltag.^[11] Heute, rund 150 Jahre später wird Silber noch in Spezialspiegeln eingesetzt, beispielsweise im Hubble Teleskop der NASA, auch wenn mittlerweile bei dessen Nachfolger auf Gold gesetzt wird (siehe unten).^[12] In unserer digitalen Welt erweist sich Silber nach wie vor in vielerlei Hinsicht als nützlich und es eröffnen sich immer neue Anwendungsmöglichkeiten. So sorgen beispielsweise feine Silberfäden, verarbeitet an den Fingerspitzen von Handschuhen dafür, dass der Touchscreen des Smartphones auch in der Kälte bedient werden kann.^[13] Neben einigen weiteren Schwermetallen, konnte Silber auch im menschlichen Metabolismus in geringen Mengen nachgewiesen werden. Im Gegenteil zu Kupfer ist dessen physiologische Bedeutung allerdings bisher unbekannt.^[6] In der medizinischen Applikation ist es hingegen nicht zu ersetzen. Jedem geläufig sind die mit Silber beschichteten Wundauflagen kommerziell erhältlicher Pflaster mit antiseptischer Wirkung.^[14] Ebenso bekannt ist die Verwendung in der Zahnmedizin, beispielsweise als Silberamalgam in Zahnfüllungen, obgleich dessen gesundheitliche Unbedenklichkeit aufgrund des Quecksilbergehalts seit vielen Jahren umstritten ist.^[15]

Seit jeher nimmt Gold in der Edelmetallreihe aufgrund seiner Seltenheit, der Korrosionsbeständigkeit und seiner charakteristischen Farbe eine besondere Stellung ein. Bekannt als Zahlungsmittel und in der Schmuckindustrie, steht es seit langem auch im Fokus der medizinischen und technischen Forschung.^[16] Unter anderem sind dessen Nanopartikel Gegenstand zahlreicher medizinischer Untersuchungen, wie beispielsweise bei Stevens *et al.*, die die Anwendung in einem äußerst sensitiven Nachweis des HI-Virus zeigten.^[17] Neben Nanopartikeln werden auch diverse Gold(I)- und Gold(III)-Verbindungen seit einigen Jahren zur Medikation verschiedenster Erkrankungen erforscht und genutzt.^[18] Sie stellen vielversprechende Alternativen zum seit 1978 in der Krebstherapie eingesetzten *cis*-Platin dar, welche aufgrund starker Nebenwirkungen und der entwickelten Resistenzen benötigt werden. Da der quadratisch planare Pt(II)-Komplex isoelektronisch und isostrukturell zu Gold(III)-Komplexen ist, waren diese die naheliegende Wahl und ihre antikarzinogene Wirkung wurde in mehreren Studien bestätigt.^[18b,19] Da unter physiologischen Bedingungen sowohl Gold(I)- als auch Gold(III)-Verbindungen sehr reaktiv sind und zu Ligandenaustausch und Disproportionierung neigen, müssen sie mit entsprechenden Liganden stabilisiert werden.^[19a] Aufgrund ihrer Lipophilie, Stabilität und Bindungsaffinität, gehören Phosphane, Thiolate und N-Heterozyklische Carbene (NHCs) zu den bevorzugten Ligandensystemen für

Au(I)-Verbindungen. Au(III)-Ionen können beispielsweise mit Porphyrinen fixiert werden.^[19a] Vorreiter in der Wirkstoffklasse der Goldverbindungen und bereits seit 1985 zur Behandlung rheumatischer Arthritis zugelassen, ist Auranofin (Struktur siehe Abbildung 1.1.1-1, links).^[20] Dessen potentielle weitere Anwendungsgebiete erstrecken sich über die Behandlung von Krebs, HIV, neurodegenerativer Störungen sowie parasitärer und bakterieller Infektionen.^[20-21] Jüngste Ergebnisse zeigen zudem eine erfolgreiche Behandlung des SARS-CoV-2 Virus in menschlichen Zellen, bei der die virale RNA innerhalb von 48 h nach der Infektion um 95 % reduziert werden konnte.^[22] Der Ansatz, heterobimetallische Komplexe im Einsatz gegen Krebs zu untersuchen, in der Hoffnung positive kooperative Effekte der Metallzentren festzustellen, wird ebenfalls seit einiger Zeit verfolgt.^[23] Aussichtsreiche Ergebnisse zeigten letztes Jahr Gimeno *et al.* an zwei Propargylgoldkomplexen, die zusätzlich an Kupfer oder Silber koordinierten (Abbildung 1.1.1-1, rechts). Sie präsentierten vielversprechende Resultate bei der Behandlung *cis*-Platin resistenter Lungenkrebszellen, die auf einen möglichen synergistischen Effekt der beiden Metallzentren schließen ließen.^[24]

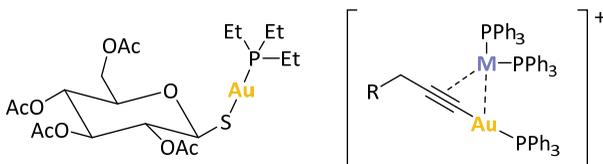


Abbildung 1.1.1-1: Strukturformeln von Auranofin (links) und des Hauptmotivs der heterobimetallischen Strukturen von Gimeno *et al.* (rechts).^[24]

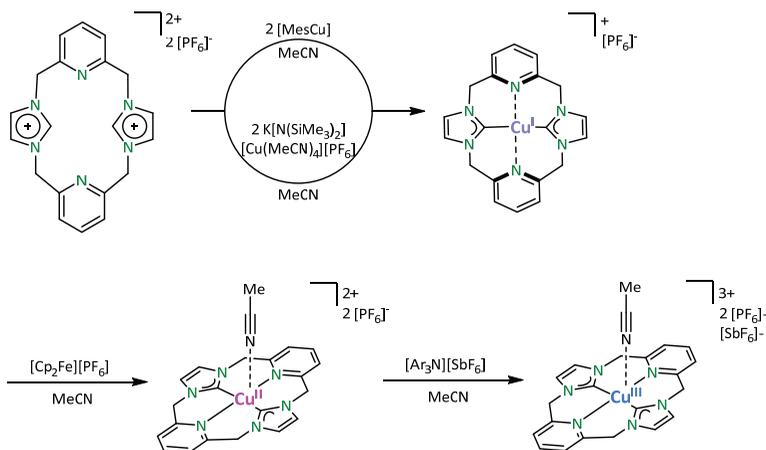
1.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Metalle der Gruppe 11 sind ausgesprochen duktil und lassen sich einfach verarbeiten. Daher scheiden allerdings zumindest Silber und Gold, beide duktiler als Kupfer, für die Anwendung unter mechanischer Belastung aus oder müssen hierfür mit anderen Metallen legiert werden.^[9] Als das duktilste aller Metalle kann Gold bis auf wenige Atomlagen ausgerollt werden, ohne dabei zu reißen.^[9] Auf dieser Eigenschaft beruht die Entdeckung des Atommodells von Rutherford, welcher eine extrem dünne Goldfolie mit α -Teilchen bestrahlte und feststellte, dass nur ein Bruchteil der Strahlung zurückgestreut wurde.^[25] In der Moderne werden solche dünnen Goldschichten zum Beispiel in Teleskopen verwendet. Das neue James Webb Space Telescope der NASA trägt eine mittels Gasphasenabscheidung aufgetragene ca. 100 nm dünne Goldschicht, die zur Reflektion der Infrarotstrahlung dienen soll.^[12b]

Ihre Bezeichnung als Edelmetalle verdanken die Münzmetalle, insbesondere Silber und Gold, ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit, welche auf das hohe positive Standardpotential zurückzuführen ist. Das Standardpotential nimmt in Gruppe 11 nach unten zu und erreicht bei Gold die höchsten Werte aller Metalle ($E^0(\text{Au}/\text{Au}^+) = +1.69 \text{ V}$, $E^0(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) = +1.50 \text{ V}$ und $E^0(\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}) = +1.40 \text{ V}$).^[9] Die Gruppe der Münzmetalle hält unter den Metallen einige Rekorde, darunter die größte thermische und elektrische Leitfähigkeit bei Silber und die höchste Elektronegativität, das positivste Standardpotential und die negativste Elektronenaffinität aller Metalle für das Element Gold.^[9]

Neben kleineren gediegenen Vorkommen liegt Kupfer vorwiegend in oxidischen und sulfidischen Erzen vor, wobei letztere die wichtigste Rolle in der kommerziellen Förderung einnehmen. Aus Kupferkies (CuFeS_2), Buntkupferkies (Cu_5FeS_3) und Kupferglanz (Cu_2S) werden über das schmelzmetallurgische Verfahren die Eisenbestandteile abgetrennt und anschließend aus dem so erhaltenen Cu_2S mittels Röstverfahren das Rohkupfer hergestellt. Anschließend erfolgt eine elektrolytische Aufreinigung zu Reinkupfer.^[9] In seinen Verbindungen nimmt Kupfer meist die Oxidationsstufen +1 oder +2 an, wobei jedoch auch Beispiele mit den Oxidationsstufen 0, +3 und +4 bekannt sind. Die bevorzugte Koordinationszahl des $\text{Cu}(\text{I})$ -Ions ist vier, darauf folgen drei und zwei.^[9] Obgleich +3 eine ungewöhnliche Oxidationszahl für Kupfer darstellt, wurde in jüngerer Vergangenheit mehrere Male davon berichtet.^[26] Insbesondere anionische chelatisierende zyklische NHC- oder pyridinhaltige Ligandensysteme scheinen sich hierfür zu eignen.^[26a,26b,26e,27]

Erst kürzlich berichteten Meyer *et al.* von einem Pyridyl-NHC-Ligandensystem, welches in der Lage ist, neben Cu(I) und Cu(II), auch Cu(III) zu komplexieren (Schema 1.1.2-1).^[28]



Schema 1.1.2-1: Systematische Oxidation eines Kupfer(I)-Ions in einem Pyridyl-NHC-Ligandensystem, vorgestellt von Meyer *et al.* Adaptiert mit Erlaubnis von John Wiley and Sons (Lizenznummer 5167021377340). Y. Liu, S. G. Resch, I. Klawitter, G. E. Cutsail, S. Demeshko, S. Dechert, F. E. Kühn, S. DeBeer, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 5696. DOI: 10.1002/anie.201912745.^[28]

Die für Kupfer seltene Oxidationsstufe 0, konnte von Bertrand, Roesky, Kaim und Frenking *et al.* erfolgreich mit zyklischen Alkylaminoliganden (CAACs) isoliert werden (Abbildung 1.1.2-1).^[29] Im selben Jahr veröffentlichten einige der Autoren zudem eine Analyse der Bindungssituation, in der sie feststellten, dass in diesem Fall die π -Rückbindung vom Metall auf den Liganden stärker ist als die σ -Hinbindung. Die berechnete Ladungsverteilung unterstützte dies mit einer positiven Ladung am Metallatom.^[30] Landis *et al.* analysierten die Bindungssituation ebenfalls. Ihren NBO (natural bond orbital) Analysen zu Folge entspricht die Bindungssituation eher der eines Kupfer(I)kations zu zwei „nicht unschuldigen“ Liganden, wobei jeder von je 0.5 Elektronen reduziert vorliegt, welche über die π -Orbitale der zwei Liganden delokalisiert sind.^[31]

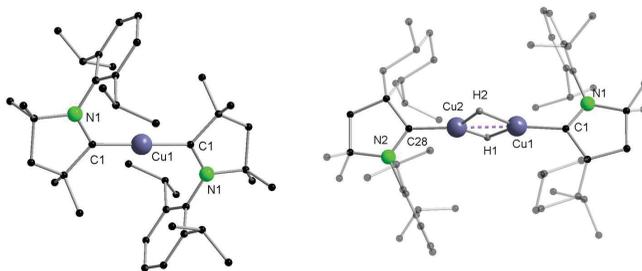


Abbildung 1.1.2-1: Links: Der von Bertrand, Roesky, Kaim und Frenking *et al.* veröffentlichte CAAC_2Cu^0 Komplex.^[29] Rechts: Die von Bertrand veröffentlichte, bei Raumtemperatur stabile Kupferhydridverbindung.^[32]

Auch Kupferhydridkomplexe, die mit herkömmlichen NHCs bei Raumtemperatur nicht lagerbar sind, konnten mit CAAC-Liganden hinreichend stabilisiert werden.^[32] Sadighi *et al.* nutzten beispielsweise das IPr-NHC (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) zur Synthese eines Kupferkomplexes, aus dem ein Kupferhydridkomplex generiert werden konnte. Dieser wurde zwar erfolgreich in einer Hydrokuprierung umgesetzt, wurde allerdings als nur bedingt stabil beschrieben.^[33] Durch Einsatz des CAAC-Liganden, konnten Bertrand *et al.* einen strukturell ähnlichen Komplex präsentieren (Abbildung 1.1.2-1), der jedoch bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch im Festkörper mehrere Wochen stabil ist.^[32] Kupfer(IV) schließlich ist kaum bekannt und konnte bislang nur unter harschen Bedingungen, wie unter Druckfluorierung als oktaedrischer Komplex $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ oder unter starkem O_2 -Druck in Perovskiten realisiert werden.^[34]

Das entsprechend nächstschwerere homologe Element, Silber, kommt natürlich gediegen oder sonst vor allem in Form sulfidischer Erze vor.^[9] Rohsilber kann daraus beispielsweise durch Cyanidlaugerei erhalten werden, welches anschließend elektrochemisch aufgereinigt wird.^[9] Es nimmt ebenfalls Oxidationsstufen von +1 bis +4 an, wobei im Gegensatz zu Kupfer hier +1 die stabilste darstellt. Zusätzlich sind niederwertige Verbindungen mit Oxidationsstufen < 1, zum Beispiel Silbersubfluorid Ag_2F bekannt.^[35] Das einwertige Kation Ag^+ bevorzugt eine lineare Koordination,^[9] kann unter anderem aber auch trigonal planar,^[36] tetraedrisch^[37] oder oktaedrisch koordiniert vorliegen.^[38] Eine Variante der dreifachen Koordination präsentiert eine im vergangenen Jahr veröffentlichte Publikation von Fernández und Bezuidenhout *et al.*^[39]

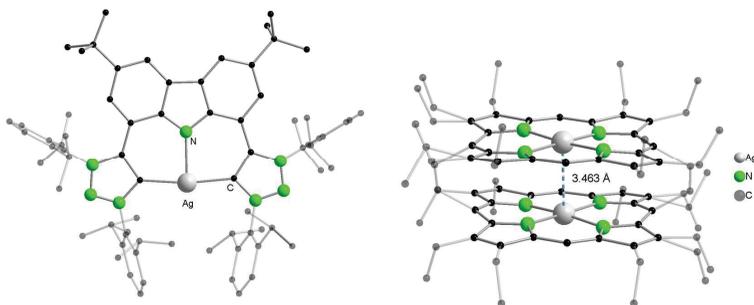


Abbildung 1.1.2-2: Links: Der von Fernández und Bezuidenhout *et al.* vorgestellte Silberkomplex mit T-förmiger Koordinationsgeometrie.^[39] Rechts: Der Porphyrin stabilisierte Ag(III)-Komplex von Rath *et al.* (PF₆-Anionen, Lösungsmittelmoleküle und Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).^[40]

Der verwendete CNC-Zangenligand, früher bereits erfolgreich zur Komplexierung von Cu(I) und Au(I) eingesetzt,^[41] zwingt das Silber(I)-Kation in eine T-förmige planare Koordinationsgeometrie (Abbildung 1.1.2-2 links).^[39] Auch für Silber ist die Oxidationsstufe +3 ungewöhnlich, kann aber beispielsweise mit stickstoffhaltigen zyklischen Liganden stabilisiert werden.^[40,42] Rath *et al.* isolierten hierzu mit verbrückten Porphyrinen zunächst den Ag(II)/Ag(II)-Komplex, dann die gemischt valente Ag(II)/Ag(III)- und zuletzt die Ag(III)/Ag(III)-Verbindung (Abbildung 1.1.2-2). Sie stellten zudem eine attraktive d⁸-d⁸-Wechselwirkung der beiden Silber(III)zentren fest.^[40]

Obgleich Gold sich durch das höchste Standardpotential der Münzmetalle auszeichnet, hat es eine noch vielfältigere Redoxchemie. Neben elementarem Gold sind +1 und +3 die stabilsten Oxidationsstufen.^[9] Mit der Elektronenkonfiguration [Xe]4f¹⁴5d¹⁰ weist das Au(I)-Kation eine geschlossene Valenzschale auf und bevorzugt meist eine annähernd lineare Koordination mit 14 Valenzelektronen. Dies kann anschaulich mit dem Hybridisierungskonzept erklärt werden. Bedingt durch relativistische Effekte (siehe unten) ist für Gold der Energieunterschied zwischen 6s und 6p Orbitalen besonders ausgeprägt. Im Falle einer Hybridisierung ist folglich eine Mischung mit höchstmöglichem s-Anteil begünstigt. Daraus resultiert eine bevorzugte Ausbildung von sp- eventuell auch sd-Hybridorbitalen, welche dann zur bekannten linearen Konfiguration mit 14 Valenzelektronen führt.^[9,43] Trotzdem gibt es auch diverse Beispiele von Gold(I)kationen in trigonal planarer Koordinationsumgebung, wie von Hey-Hawkins *et al.* oder auch in dieser Arbeit gezeigt.^[36a,44]

Seit einigen Jahren sind molekulare Gold(0)-Verbindungen im Fokus der Forschung. Ihre Darstellung erweist sich als große synthetische Herausforderung, da die Tendenz zur Agglomeration und Bildung von Gold(0)-Nanopartikeln hier besonders ausgeprägt ist.^[45] Zur Isolierung molekularer Komplexe wurden vor allem die oben bereits mehrfach erwähnten CAAC-Liganden erfolgreich eingesetzt. Die hierzu von Bertrand *et al.* veröffentlichten Strukturen sind in Abbildung 1.1.2-3 dargestellt.^[46]

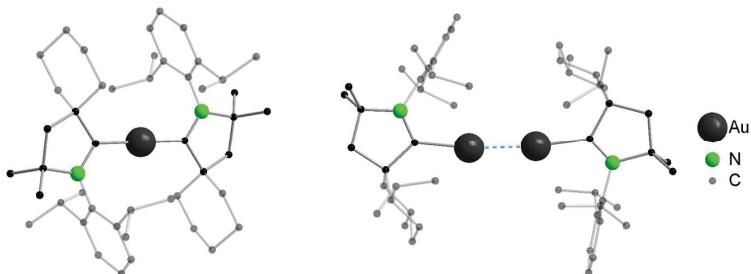


Abbildung 1.1.2-3: Molekülstrukturen der von Bertrand *et al.* synthetisierten Komplexe $[\text{CAAC}_2\text{Au}^0]$ (Links) und $[\text{CAAC}_2\text{Au}^0_2]$ (Rechts) im Festkörper. Dargestellt ohne Protonen, die Legende gilt für beide Strukturen.^[46b]

Aufgrund ihrer Disproportionierung in die stabileren Oxidationsstufen +1 und +3 sind Verbindungen des zweiwertigen Goldes vergleichsweise rar.^[47] In mehr als einer Hinsicht außergewöhnlich ist daher die erste Gold(II)-Xenonverbindung $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (Abbildung 1.1.2-4, links), die 2000 von Seppelt und Seidl vorgestellt wurde.^[48] Sie war die erste in einer Reihe weiterer Gold-Xenon-Verbindungen.^[49] Hervorzuheben sind an dieser Stelle zudem die Arbeiten von Heinze *et al.*, die Porphyrine als potente Liganden für Au(II) -Ionen etablierte.^[47b,50] Der erste in diesem Zusammenhang veröffentlichte Komplex ist in Abbildung 1.1.2-4 (rechts) dargestellt.^[47b] Aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität ist für Gold auch die Oxidationsstufe -1 bekannt, welche z.B. in Gegenwart starker Reduktionsmittel, wie Cäsium erhalten wird.^[9]

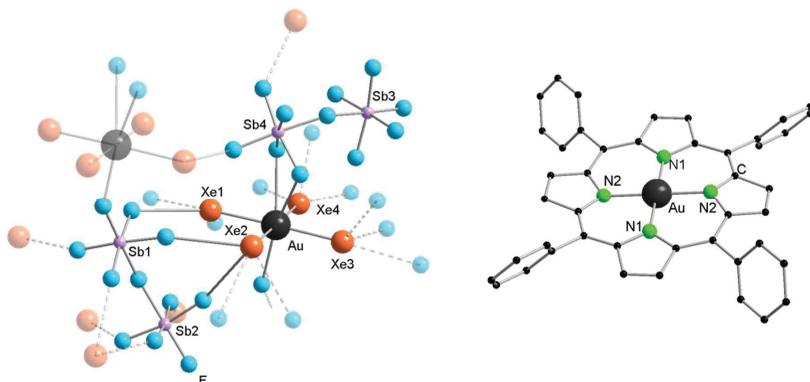
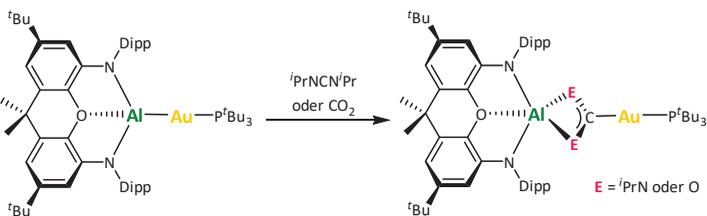


Abbildung 1.1.2-4: Links: Ausschnitt aus der Molekülstruktur des von Seppelt und Seidel 2000 in *Science* veröffentlichten Au(II)-Xenon-Komplexes mit $[\text{Sb}_7\text{F}_{11}]^-$ als Gegenanionen im Festkörper.^[48] Rechts: Molekülstruktur des Porphyrin-Au(II)-Komplexes von Heinze *et al.* im Festkörper.^[47b]

Für molekulare metallorganische elektronenreiche Goldkomplexe gibt es nur wenige, dafür beeindruckende Vertreter. Ein Beispiel der jüngeren Vergangenheit wurde von Kinjo *et al.* 2016 in *Journal of the American Chemical Society* vorgestellt.^[51] Sie isolierten einen 1,2,4,3-Triazaborol-3-yl-gold-Komplex, in dem sich aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Gold- und dem Boratom formal eine polare $\text{Au}^{\delta-}-\text{B}^{\delta+}$ -Bindung vermuten lässt. Das Goldatom stellt hier allerdings kein nukleophiles Zentrum dar.^[51-52] Außergewöhnlich ist der erste als Nukleophil agierende Gold-Komplex, welcher 2019 von Goicoechea und Aldridge *et al.* in *Nature Chemistry* vorgestellt wurde.^[52] Auf Basis des 2018 von Ihnen vorgestellten NON-Liganden, mit dem sie bereits ein nukleophiles Aluminiumanion realisierten,^[53] präsentierten sie 2019 den NON-Aluminium-Gold-Komplex, gezeigt in Schema 1.1.2-2.



Schema 1.1.2-2: Strukturformel des von Goicoechea und Aldridge *et al.* vorgestellten NON-Aluminium-Gold-Komplexes und dessen Reaktion mit N,N'-Diisopropylcarbodiimid bzw. Kohlenstoffdioxid.^[52]

Die Verbindung weist am Goldzentrum eine berechnete formale Ladung von -0.82 auf und reagiert mit CO_2 und Diisopropylcarbodiimid unter Insertion in die Aluminium-Gold-Bindung, wobei das Gold die Bindung zum elektrophilen Kohlenstoffatom ausbildet. Kürzlich veröffentlichten Yamashita und Lin *et al.* einen Gold-Boryl-Komplex, der ebenfalls nukleophilen Charakter am Goldzentrum aufweist. Mit $\text{C}=\text{O}/\text{N}$ -Substraten reagiert er unter Ausbildung einer $\text{Au}-\text{C}$ bzw. $\text{B}-\text{O}/\text{N}$ Bindung.^[54] Sie führten zudem ausführliche Studien zum Reaktionsmechanismus für diverse Reagenzien durch. Interessanterweise ist der nukleophile Angriff des Goldatoms nicht der erste Reaktionsschritt. Bei Einsatz von Benzaldehyd als Substrat erfolgt zunächst eine Koordination des Lewis-sauren Boratoms an das Sauerstoffatom (analog für die anderen untersuchten Substrate). Erst danach bildet sich der viergliedrige Übergangszustand aus, der das Goldatom mit dem elektrophilen Zentrum des Substrats in Verbindung bringt (Abbildung 1.1.2-5).^[54]

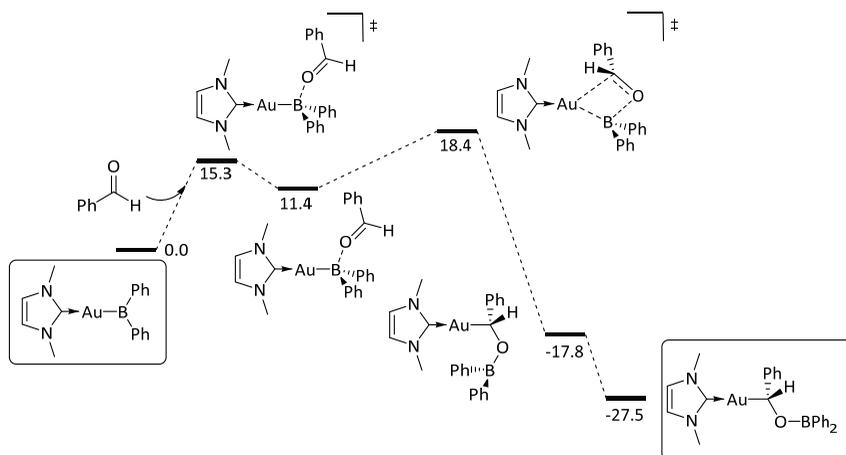


Abbildung 1.1.2-5: Der von Yamashita und Lin *et al.* als Nukleophil agierende Gold-Boryl-Komplex (Kasten links) und der postulierte Reaktionsmechanismus bei Umsetzung mit Benzaldehyd mit angegebenen relativen freien Energien (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Abbildung erstellt mit Erlaubnis (Open Access) auf Basis des Scheme 7 aus: A. Suzuki, X. Guo, Z. Lin and M. Yamashita, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 917. DOI: 10.1039/D0SC05478J.^[54] Published by The Royal Society of Chemistry.

Viele der bekannten besonderen Eigenschaften von Gold, wie die Zugänglichkeit einer hohen Anzahl an Oxidationsstufen, sind auf die bei Gold besonders ausgeprägten relativistischen Effekte zurückzuführen.^[9,55] Diese sind Ergebnis der Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen und gewinnen mit steigender Ordnungszahl an Bedeutung ($\sim Z^2$).