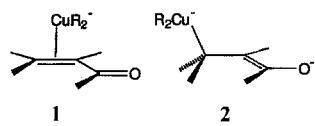


Die Vermeidung der Oxidationsstufe Cu^{III} im Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_4]^-$ durch Oxidation einer Trifluormethylgruppe**

James P. Snyder*

Die 1,4-Addition von Organocupraten an α,β -Enone ist eine Schlüsselreaktion zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen^[1-3]. Der Mechanismus für die Freisetzung der kupfergebundenen Einheit ist noch nicht ganz verstanden, doch zur Zeit wird ein Konzept bevorzugt, nach dem zunächst reversibel ein π -Olefin-Komplex 1 entsteht^[4-10], der dann in ein Kupfer(III)- β -Addukt 2 überführt wird, welches schließlich in die Produkte zerfällt^[7, 8, 11, 12]. Dem tatsächlichen Auftreten von



Kupfer(III)-Zwischenstufen steht man allerdings noch sehr skeptisch gegenüber^[13]. Ferner sollen jüngsten ab-initio-Rechnungen unter Verwendung eines effektiven Kernpotentials am Kupfer zufolge Monoalkylkupferverbindungen R₂Cu an Enone in 1,4-Position addieren, wobei – unter Umgehung von Kupfer(III)-Intermediaten – ein sechsgliedriger Übergangszustand unter Einbeziehung des Carbonyl-Sauerstoffatoms durchlaufen wird^[14-16]. In diesem Zusammenhang sind die kürzlich berichtete oxidative Synthese und die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung von stabilen, farblosen und vermutlich diamagnetischen Salzen des $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Ions 3^[17, 18] sowie die Existenz des schon früher beschriebenen Dithiocarbamats 4^[18] von enormer Bedeutung.

[Kat][Cu(CF₃)₄] Kat-3, Kat = Bu₄N, Ph₄N, (Ph₃P)₂N
[Cu(CF₃)₂SC(S)NET₂] 4

Das Anion 3 ist im Kristall nahezu quadratisch planar, wobei die vier CF₃-Gruppen abwechselnd geringfügig oberhalb und unterhalb der Hauptebene des Moleküls liegen. Die Verbindungen wurden als Cu^{III}-Salze mit d⁸-Konfiguration am Metallzentrum beschrieben. Die einzige andere perfluoralkylsubstituierte vermutliche Cu^{III}-Verbindung 4^[18] hat genau wie 3 eine verzerrt quadratisch-planare Struktur und zwei nahezu lineare C-Cu-S-Bindungen.

Die Salze von 3 wurden durch Oxidation von Cu^ICF₃ erhalten. Ihre Klassifizierung als Cu^{III}-Verbindungen geht davon aus, daß das Metall und nicht der Ligand die Elektronen abgegeben haben. Nehmen wir einmal genau das Gegenteil an, d. h. die Oxidation hat zur Bildung einer CF₃⁺-Einheit neben drei CF₃⁻-Einheiten und Cu^I (d¹⁰) geführt. Dann ließe sich $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ in erster Näherung als ein normales Cuprat $[\text{CF}_3-\text{Cu}-\text{CF}_3]^-$ beschreiben, in dem das Kupferzentrum zusätzlich durch ein Trifluormethyl-Anion und ein Trifluormethyl-Kation koordiniert ist. Selbst wenn die Bindungen im Anion 3 stark ionischen Charakter haben, lassen sich doch die kovalenten Anteile anhand eines qualitativen MO-Korrelationsdiagramms für einen ideal quadratisch-planar konfigurierten Komplex beschreiben (Abb. 1). Zur Vereinfachung wurden nur die Cu-C-Bindungen berücksichtigt.

[*] Prof. Dr. J. P. Snyder
IRBM P. Angeletti
Via Pontina Km 30.600, I-00040 Pomezia, Rom (Italien)
Telefax: Int. +6/91093-654

[**] Mein Dank gilt Dr. Steven Bertz (Lonza Inc.), der unser Interesse an diesem Problem geweckt hat, und Dr. Gernot Frenking (Marburg) für viele hilfreiche Diskussionen über den Einsatz von ab-initio-Rechnungen zur Behandlung von Kupferkomplexen.

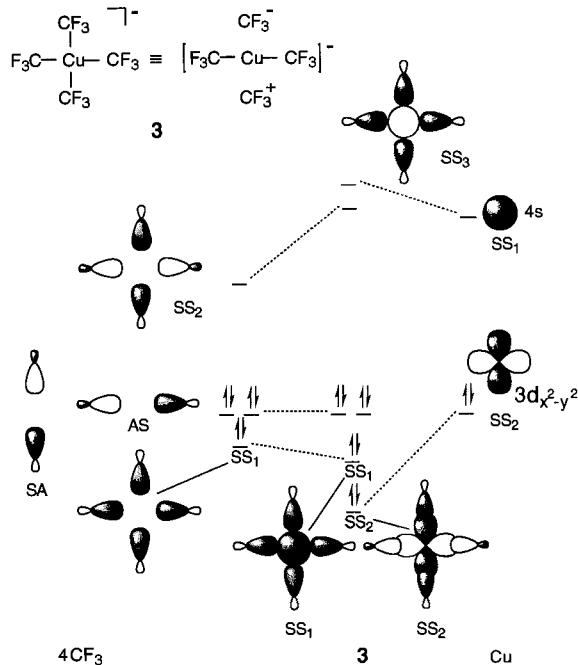


Abb. 1. Idealisiertes MO-Korrelationsdiagramm für die Cu-C-Bindungen in 3, abgeleitet von symmetrieadaptierten MOs für vier C-sp³-Zentren (links) und Cu-AOs (rechts). Die Bezeichnungen S und A beziehen sich auf die Symmetrie bezüglich zur Papierebene senkrechter bzw. horizontaler Ebenen.

Auf der linken Seite in Abbildung 1 sind vier symmetrieadaptierte Molekülorbitale, die aus den nicht an der Bindung zu Fluor beteiligten sp³-Hybridorbitalen der Trifluormethyl-Kohlenstoffatome konstruiert wurden, dargestellt. Das bindende sowie beide nichtbindenden MOs sind gefüllt; das antibindende Orbital ist leer. Auf der rechten Seite sind die besetzten bzw. leeren 3d_{x²-y²}- und 4s-Orbitale von Kupfer dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen den beiden SS₁-Orbitalen von 4 CF₃ und Cu führt zum voll symmetrischen MO von 3, das über das Metall und die vier Trifluormethylgruppen delokalisiert ist. Eine zweite Bindung resultiert aus der Kombination der SS₂-Orbitale, wobei das d_{x²-y²}-Metallorbital als Elektronenpaardonator das durch CF₃⁺ hervorgerufene Elektronendefizit ausgleicht. Nicht-bindende MOs enthalten das dritte und vierte Elektronenpaar. Aus der Besetzung der MOs folgt, daß die $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Ionen durch nur vier Bindungselektronen kovalent zusammengehalten werden. Für eine weitere Verfeinerung des Diagramms müssen sekundäre Beiträge der Kupfer-d-Orbitale und der Fluoratome einbezogen werden.

Zur Überprüfung unserer Annahme wurden auf der experimentell ermittelten Struktur von 3 basierende Rechnungen durchgeführt, und zwar unter Verwendung eines 6-31G*(6d)-Basisatzes für CF₃, des effektiven Kernpotentials von Hay und Wadt (ECP-2)^[19] für die zehn inneren Kupferelektronen, eines Double- ζ -Basisatzes für die restlichen Metallelektronen (9s5p5d)/[3s4p2d], aufgespalten gemäß (441/2111/41)^[20, 21] sowie einer MP2-Elektronenkorrelation^[22]. Diese Beschreibung hat sich für die Geometrien und Energien sowohl von Ti- als auch von Cu^I-Komplexen bewährt^[20, 21, 23]. Die resultierenden Hartree-Fock- (SCF) und korrelierten (MP2) Wellenfunktionen wurden nacheinander einer Besetzungs- (NPA) und einer Bindungsozialanalyse für natürliche Orbitale (NBO) unterzogen^[27-30]. Zur Überprüfung der Strukturvorhersagen wurde das Anion 3 auf dem SCF-Niveau ohne Symmetrie-Einschränkungen optimiert. Die erhaltene symmetrische Struktur mit $r(\text{Cu}-\text{C}) = 1.967$, $r(\text{C}-\text{F}) = 1.338$ Å sowie $\theta(\text{Cu}-\text{C}-\text{F})$

$\alpha = 113.5$ und $\theta(\text{C}-\text{Cu}-\text{C}) = 170.0^\circ$ stimmt exzellent mit den Röntgenstrukturdaten überein ($r(\text{Cu}-\text{C}) = 1.949 - 1.983 \text{ \AA}$, $\theta(\text{C}-\text{Cu}-\text{C}) = 165.0$ und 172.6° ^[17]).

Für die experimentell ermittelte Struktur des Anions **3** resultieren bei den Rechnungen hohe Atomladungen (MP2 (SCF): Cu + 0.71 (+1.1), C + 0.74 (+0.81), F - 0.39 (-0.44)) und recht kleine Wiberg-Cu-C-Bindungsordnungen (0.29 (0.38)). Der beträchtliche ionische Anteil spiegelt sich in dem geringen Beitrag der Kupferorbitale von 19 % zu den lokalisierten Cu-C-Bindungsortbitalen (SCF-Niveau) wider, der bei Einbeziehung der MP2-Korrelation sogar ganz wegfällt. Die NP-Analyse führt zu folgender Besetzung der Kupfer-d-Orbitale: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} und d_{z^2} 1.96 - 1.98, $d_{x^2-y^2}$ 1.77 (1.38) Elektronen. Außerdem befinden sich 10.3 (9.88) Elektronen in den äußeren Kupferorbitalen: 4s (0.53 (0.49)), 3d (9.7 (9.4)), 4p (0.04 (0.02)), 4d (0.06 (0.02)). Diese Daten lassen sich mühevlos wie folgt interpretieren: Kupfer fungiert über das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital als d-Base und holt sich die verlorene Ladung über Rückbindung zu den 4s-, 4p- und 3d-Orbitalen zurück. Laut Analyse befinden sich 3.3 (3.1) und 7.4 (7.5) Elektronen an jedem Kohlenstoff- bzw. jedem Fluoratom. Kohlenstoff hat demzufolge 0.7 (0.9) Ladungseinheiten abgegeben, während Fluor 0.4 (0.5) Einheiten dazugewonnen hat. Die CF_3 -Gruppen tragen mit 25.4 (25.5) Elektronen genau den Mittelwert für drei CF_3^- - und eine CF_3^+ -Einheit. Die Ladungskompensation durch ein Ammonium-Ion unter Bildung eines Kontakt-Ionenpaares zieht keine Veränderung der Elektronenverteilung nach sich.

Es wurde versucht, die SCF-Wellenfunktion für den Cu^{III}-Zustand konvergieren zu lassen, indem die gefüllten Kupfer-d-Orbitale mit dem LUMO – dem energetisch hochliegenden Gegenstück des bindenden SS_2 -MOs von **3** in Abbildung 1 – vertauscht wurden. Das numerische Experiment führte zu einem Zustand mit 1.99 – 2.00 Elektronen in allen d-Orbitalen, ausgenommen d_{xy} mit 1.1 Elektronen. Die Gesamtenergie dieses Zustands liegt $250 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb der des vollständig relaxierten d_{xy} -Orbitals mit 1.97 Elektronen. Dies ist in Einklang mit dem SCF-Ergebnis, nach dem das stark lokalisierte Cu-d-Orbital des freien Elektronenpaares von **3** um 193 – 218 kcal mol^{-1} energieärmer ist als das HOMO. Im nackten Cu^I-Monokation sind dieselben Orbitale entartet und liegen an der Grenzorbitallücke. Ein empirisches Argument gegen eine Beschreibung von **3** als Cu^I-Komplex mag das Auftreten einer nahezu quadratisch-planaren Struktur im festen Zustand sein, was einer für d⁸-Metallkomplexe gängigen Anordnung entspricht. Doch obwohl vier Liganden um d¹⁰-Cu^I-Zentren normalerweise tetraedrisch angeordnet sind, kennt man auch annähernd quadratische Anordnungen^[31-33].

Für **3** resultiert damit ein Bild, wonach die Bindung zwischen Cu^I und dem Mittelwert aus $(\text{CF}_3^-)_3$ und CF_3^+ (d. h. $\text{CF}_3^{(-0.5)}_4$) vorrangig ionisch ist. Der durch die ausführliche Rechnung bestimmte kovalente Anteil ist in Einklang mit Abbildung 1. Es sind zwei delokalisierte Fünf-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen sowie zwei nichtbindende Elektronenpaare vorhanden. Nach dieser Beschreibung werden im Verlauf der Oxidation von CuCF_3 Elektronen von einem CF_3 -Liganden abgezogen, und der Ladungsverlust wird zu gleichen Teilen von den vier Trifluormethyl-Substituenten des Produkts **3** getragen. Außerdem legt der in Abbildung 1 dargestellte Verlust von CF_3 -Elektronen nahe, daß als ein wichtiges Produkt bei der thermischen Zersetzung $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$ entsteht, was auch tatsächlich beobachtet wurde (D. Naumann und T. Roy, persönliche Mitteilung). Entsprechende Berechnungen belegen für **4**^[18] ein ähnliches Konzept.

Daß anstelle von Cu^I eine stark elektronegative Einheit wie CF_3^- bevorzugt oxidiert wird, unterstreicht sowohl die wichtige

Rolle von Liganden bei der Festlegung von Oxidationswegen in Metallkomplexen als auch den Widerstand von Kupfer gegen die Oxidationsstufe Cu^{III}. Die hier dargelegten Prinzipien sollten auch für das Verständnis des Mechanismus der Cuprat-Addition von Bedeutung sein und zu einem tieferen Verständnis des Verhaltens anderer Metalle in Komplexen, in denen hohe Oxidationsstufen angenommen werden, beitragen können.

Eingegangen am 13. Mai,
veränderte Fassung am 4. August 1994 [Z 6933]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Cuprate · Elektronenstruktur · Kupferverbindungen

- [1] B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771.
- [2] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135.
- [3] „CuClⁿ“: S. H. Bertz, E. H. Fairchild in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. Paquette), Wiley, Chichester, im Druck.
- [4] G. Hallnemo, T. Olsson, C. Ullénus, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 133 – 144.
- [5] B. Christenson, T. Olsson, C. Ullénus, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 523 – 534.
- [6] S. H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8276 – 8277.
- [7] E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3063 – 3066.
- [8] E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6015 – 6018.
- [9] S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1177 – 1184.
- [10] N. Krause, R. Wagner, A. Gerold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 381 – 382.
- [11] S. R. Krauss, S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 141 – 148.
- [12] C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7783.
- [13] J. P. Collman, L. S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1980**.
- [14] A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4635 – 4643.
- [15] A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6524 – 6536.
- [16] H. O. House, W. L. Respess, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3128.
- [17] D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555 – 1556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482 – 1483. Inzwischen wurde auch über ein supraleitendes Salz mit $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ als Anion berichtet: J. A. Schlueter, U. Geiser, J. M. Williams, H. H. Wang, W.-K. Kwok, J. A. Fendrich, K. D. Carlson, C. A. Achenbach, J. D. Dudek, D. Naumann, T. Roy, J. E. Schirber, W. R. Bayless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1599 – 1600.
- [18] M. A. Willert-Porada, D. J. Burton, N. C. Baenziger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1633.
- [19] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [20] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 919 – 934.
- [21] M. Böhme, G. Frenking, M. T. Reetz, *Organometallics*, eingereicht.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. M. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, *Gaussian 92*, Revision A ed., Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **1992**.
- [23] Die verwendete ECP-2/MP2-Kombination liefert vergleichbare Ergebnisse wie Rechnungen unter Berücksichtigung aller Elektronen. Für CuF erhielten wir $r(\text{Cu}-\text{F}) = 1.747 \text{ \AA}$ und $\mu = 5.21 \text{ D}$. Eine kürzlich durchgeführte Berechnung nahe dem Hartree-Fock-Limit + MP2 ergab 1.786 \AA und 6.12 D [24] (vgl. die experimentellen Daten 1.745 \AA und 5.77 D [25]). Für CuCH₃ erhielten wir $r(\text{Cu}-\text{C}) = 1.913 \text{ \AA}$ und $\mu = 2.29 \text{ D}$. Eine Triple- ζ -Optimierung unter Berücksichtigung aller Elektronen und ihrer Korrelation lieferte 1.936 \AA und 2.41 D [26].
- [24] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, G. A. Bowman, L. P. Aldridge, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 405 – 415.
- [25] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [26] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partidge, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399 – 2411.
- [27] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [28] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [29] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586 – 3593, zit. Lit.
- [30] A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [31] B. Chiari, U. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2542 – 2547.
- [32] J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 839 – 844.
- [33] M. Hakansson, S. Jagner, M. Nilsson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 279 – 285.