

„Hyt was of Gold, and Shon so Bryghte...“: lumineszente Gold(I)-Verbindungen**

Lutz H. Gade*

Stellen Sie sich vor, Sie seien gerade im Begriff einen Feststoff auf einer Filterfritte zu isolieren, und dieser beginnt beim Waschen mit einem organischen Lösungsmittel intensiv zu leuchten. Ungläubiges Staunen war vermutlich die erste Reaktion von Jess C. Vickery aus der Forschungsgruppe von Alan L. Balch, als sie die bereits bekannte dreikernige Goldverbindung $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3]$ **1** hergestellt hatte.^[1]

Die genauere Untersuchung dieses Phänomens ergab eine bemerkenswerte Form lösungsmittelinduzierter Lumineszenz des Feststoffs **1**. Diese wird durch den Kontakt eines organischen Lösungsmittels mit der kristallinen Substanz ausgelöst, die zuvor mit langwelligem UV-Licht bestrahlt wurde. (Dies geschah vermutlich als Folge der „Angewohnheit“ vieler Goldchemiker, neu synthetisierte Verbindungen mit UV-Licht zu bestrahlen, um sie auf mögliche Lumineszenz zu „überprüfen“.) Das bedeutet, daß nachdem die Substanz photochemisch „aufgeladen“ und anschließend die Lichtquelle entfernt wurde, die gespeicherte Energie im Laufe der Auflösung der Oberfläche des Feststoffs in Form einer intensiven Emission abgegeben wird. Daß bei diesem Prozeß keine chemische Umwandlung von **1** stattfindet, wird durch die Tatsache belegt, daß der nach Eindampfen der Waschlösungen erhaltene feste Rückstand nicht nur analytisch mit **1** identisch ist, sondern das gleiche lumineszente Verhalten aufweist.

Sowohl in Lösung als auch im Feststoff emittiert **1**, wobei in letzterem Falle duale Emission beobachtet wird, die aus einer Komponente mit kurzer (bei 446 nm) und einer Komponente mit langer Lebensdauer (bei 552 nm) besteht. Auf der Emission mit der langen Lebensdauer beruht offenbar die lösungsmittelinduzierte Lumineszenz, und so lag es nahe, einen unmittelbaren Bezug zwischen der Festkörperstruktur und dem photochemischen Verhalten zu vermuten.

Die durch ein Röntgenbeugungsexperiment bestimmte Kristallstruktur von Verbindung **1** ist durch die sicherlich ungewöhnliche trigonal-prismatische Stapelung der dreikernigen Moleküle zu unendlichen supramolekularen Aggregaten gekennzeichnet. Dies ist ein bisher einmaliges Strukturmotiv in

der Goldchemie, erinnert aber ein wenig an die diskreten (endlichen) Stapel von Pt_3 -Clustern, wie sie von Chini und Mitarbeitern vor mehr als zwei Jahrzehnten beschrieben wurden (Abb. 1).^[2] Der intermolekulare Abstand zwischen den Au_3 -Einheiten beträgt 3.35 Å und ist damit im Bereich der für attraktive $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungen bestimmten Werte. Das deutet auf das Vorliegen intermolekularer Metall-Metall-Wechselwirkungen innerhalb der supramolekularen Aggregate hin.^[3] Da mit sterisch anspruchsvolleren Liganden, die die Bildung einer ähnlichen Stapelstruktur verhindern, keine lösungsmittelinduzierte Emission beobachtet wurde, kommen die

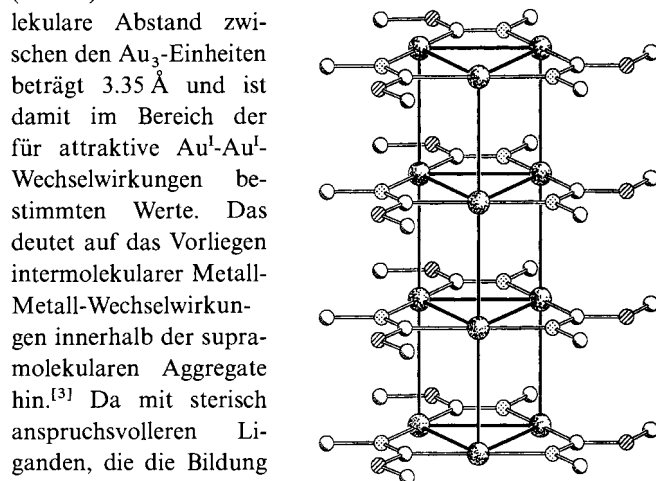
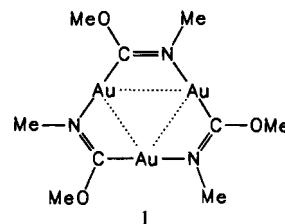


Abb. 1. Stapelung der $\{\text{Au}_3\text{L}_3\}$ -Einheiten **1** im Kristall zu unendlichen Aggregaten. Intramolekularer Au-Au-Abstand 3.308 Å, intermolekularer Abstand 3.346 Å.

Autoren zu dem Schluß, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Photochemie von **1** bestehen müsse.

Es ist zu vermuten, daß die Lumineszenz von bestimmten Orten an der Oberfläche der kristallinen Substanz ausgeht, die entweder durch den Löseprozeß freigelegt oder strukturell modifiziert wurden. Durch Ladungstransport durch die säulenartigen $\{\text{Au}_3\}_n$ -Aggregate könnte die Energie aus dem Inneren an die Oberfläche übertragen, während Domängengrenzen im Kristall als „Energiefallen“ fungieren und damit die Speicherung von Energie (möglicherweise durch photoinduzierte Ladungstrennung) erst ermöglichen. Die systematische Untersuchung des Lösevorgangs an wohldefinierten Kristallflächen der hexagonalen Einkristalle (bezüglich derer die $\{\text{Au}_3\}_n$ -Stapel eine wohldefinierte Ausrichtung haben) könnten weitere Hinweise über die photochemischen Ursachen des Phänomens liefern.



[*] Priv.-Doz. Dr. L. H. Gade
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605
E-mail: ANOR046@RZBOX.UNI-WUERZBURG.DE

[**] ... But this as sooth as deth, certeyn,
Hyt was of gold, and shon so bryghte
That never sawe men such a syghte ...
Geoffrey Chaucer, *The House of Fame*, Book I, Zeilen 487–489 (ca. 1380).

Die hier beschriebene lösungsmittelinduzierte Lumineszenz („Lyolumineszenz“) einer Probe, die vorher durch Bestrahlung mit UV-Licht „aufgeladen“ wurde, ist zwar höchst ungewöhnlich, aber nicht präzedenzlos.^[4] Dennoch kann man diese Entdeckung als jüngsten und spektakulärsten Beitrag zu der sich rasch entwickelnden Chemie lumineszenter Gold(I)-Komplexe auffassen. Bereits in den siebziger Jahren wurden photochemische Untersuchungen an Au^I-Verbindungen wie [(Ph₃P)₂AuCl] durchgeführt,^[5] zum Teil mit dem sehr anwendungsnahen Ziel, neue Sensibilisatoren für photographische Emulsionen zu entwickeln.^[6]

Erst in den späten achtziger Jahren begann man in den Forschungsgruppen von Balch,^[7] Fackler,^[8] Gray,^[9] Che^[10] und anderen Photochemikern,^[11] das Emissionsverhalten vor allem von ein- und mehrkernigen Phosphangold(I)-Komplexen systematisch zu untersuchen. Die einfachsten Beispiele für lumineszente Goldkomplexe sind die dreifach koordinierten, trigonal-planaren Komplexe des Typs [AuX(PR₃)₂] und [Au(PR₃)₃]X. Die charakteristische Emission dieser Verbindungen führt man auf den im wesentlichen metallzentrierten Übergang ¹A₁ ← E'(³E'') [(d_{x²-y²}, d_{xy}) ← p_z] zurück (Abb. 2).^[9] Wegen der

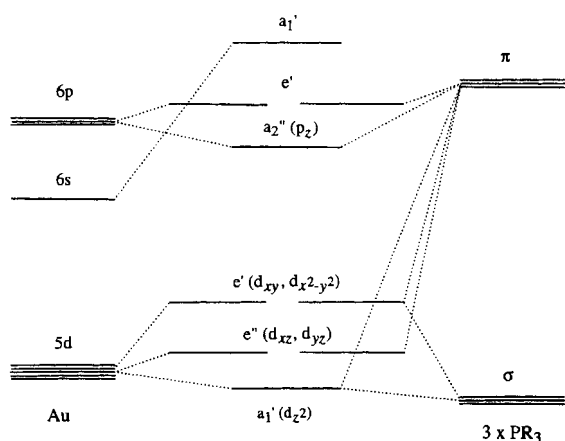
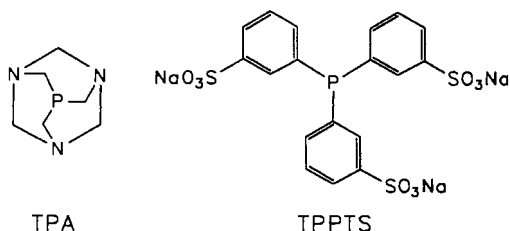


Abb. 2. Grenzorbitalschema für [Au(PR₃)₃]. Die z-Achse ist senkrecht zur AuP₃-Ebene.

großen Stokes-Verschiebungen und der Ergebnisse von Lebensdauermessungen geht man davon aus, daß es sich bei der Emission um Phosphoreszenz aus dem Triplett-Zustand ³E'' handelt.

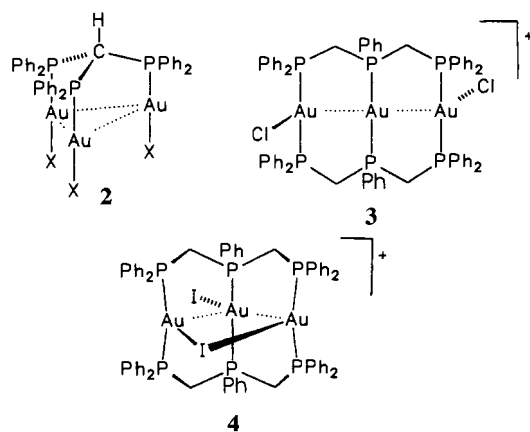
Daß man Lumineszenz von Goldkomplexen auch in wässriger Lösung beobachten kann, wurde vor kurzem von Fackler und Mitarbeitern gezeigt. Voraussetzungen sind dabei, daß die dreifache Koordination des Goldatoms erhalten bleibt und wasserlösliche Phosphanliganden verwendet werden (Schema 1).^[12]



Schema 1. Die wasserlöslichen Phosphane 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (TPA) und Trinatrium-3,3',3''-phosphantriyltris(benzolsulfonat) (TPPTS).

Für die Komplexe mit TPA-Liganden wurde eine empfindliche Abhängigkeit der Emission vom pH-Wert der Lösung festgestellt. Durch Protonierung von TPA wird dabei die reversible Disproportionierung der emittierenden Spezies mit dreifach koordinierten Metallzentren in nichtlumineszente mit zweifach und vierfach koordinierten Metallzentren ausgelöst. Die Bedeutung der Photoaktivität von Au^I-Verbindungen auch in wässrigen und damit biologisch relevanten Medien liegt in ihrer Beziehung zu einem Postulat von Corey et al. begründet, nach dem die durch Au^I induzierte ¹Δ_g-O₂-Löschung mit der Wirksamkeit von Gold-Medikamenten zur Therapie der rheumatischen Arthritis in Zusammenhang steht.^[13]

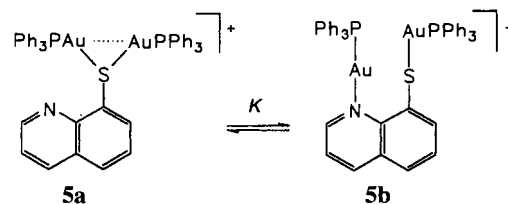
Es gibt mittlerweile eine Vielzahl ein- und mehrkerniger Goldkomplexe, die in Lösung oder im Festkörper emittieren. Die Komplexe 2–4 (Schema 2) sind Beispiele für lumineszente



Schema 2. Die lumineszenten dreikernigen Phosphangold(I)-Komplexe 2–4.

dreikernige Verbindungen, die in der Forschungsgruppe von Che untersucht wurden.^[14] Häufig findet man dabei mehrfache Emission aus thermisch nicht im Gleichgewicht befindlichen angeregten Zuständen, eine Tatsache die sich in einer drastischen Temperaturabhängigkeit der Emission widerspiegelt.

Über ein bemerkenswertes Beispiel für die Lösungsmitteleabhängigkeit der Lumineszenz einer Goldverbindung berichteten jüngst Che und Mitarbeiter.^[15] Die Löschung der Emission des zweifach auriierten Chinolin-8-thiolats **5** in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril wird von den Autoren auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den beiden Isomeren **5a** und **5b** zurückgeführt, von denen nur das erste lumineszent ist.



In den vergangenen fünf Jahren hat man wesentliche Fortschritte bei der Erklärung der Lumineszenz von Goldverbindungen und ihren strukturellen Voraussetzungen erzielt.

Die Kombination dieses photochemischen Charakteristikums von Gold(I)-Komplexen mit ihrer Fähigkeit, über attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen zu supramolekularen Einheiten zu aggregieren,^[3b, 16, 17] läßt auf weitere aufregende Entdeckungen in der Photochemie des Goldes hoffen. Diese könnten zur Anwendung von Goldverbindungen als chemische/photochemische Schalter oder – vor dem Hintergrund der eingangs erwähnten Entdeckung von Balch et al. – zur Nutzung als Energiespeicher oder chemische Sensoren führen.

Stichworte: Gold • Lösungsmittelleffekte • Lumineszenz

- [1] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, Nr. 11.
 [2] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37.
 [3] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391; A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Gold* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1.
 [4] „Lyolumineszenz“ ist bei der Auflösung fester Proben (in der Regel in Wasser), die vorher ionisierender Strahlung ausgesetzt waren, bereits beobachtet worden: G. T. Reynolds, *J. Luminescence* **1992**, 54, 43. Das Phänomen, über das Balch et al. berichten, ist allerdings die Folge einer Bestrahlung mit Licht sehr viel niedrigerer Energie (nahe UV-Bereich).
 [5] a) R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1124; b) H. E. Parks, A. L. Balch, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 453.

- [6] a) O. Riester, DE-B 2518286, **1976**; b) J. Hartung, C. Schroeter, J. Reinhold, H. Zwanziger, W. Dietsch, E. Hoyer, *J. Signalaufzeichnungsmater.* **1980**, 8, 95.
 [7] a) A. L. Balch, V. J. Calalano, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 585; b) A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *ibid.* **1990**, 29, 3203.
 [8] a) C. King, J. C. Wang, S. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1672; b) C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *ibid.* **1992**, 31, 3236; c) J. P. Fackler, Jr., B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *ibid.* **1995**, 34, 75; d) Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *ibid.* **1995**, 34, 4965; e) J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, *ibid.* **1995**, 34, 6330.
 [9] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1733.
 [10] a) C.-M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, C. K. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 855; b) V. W. W. Yam, T. F. Lai, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3747; c) H. Xiao, K. K. Cheung, C. X. Guo, C.-M. Che, *ibid.* **1994**, 1867.
 [11] V. W. W. Yam, W.-K. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2097; b) H. K. Yip, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *ibid.* **1994**, 2333.
 [12] J. M. Forward, Z. Assefa, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9103.
 [13] E. J. Corey, M. M. Mehrotra, A. U. Khan, *Science* **1987**, 236, 68.
 [14] H. Xiao, Y.-X. Weng, W.-T. Wong, T. C. W. Mak, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 221.
 [15] B.-C. Tzeng, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 135.
 [16] a) D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2045; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1894; b) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 561.
 [17] A. Grohmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2107.

Enzyme und Übergangsmetallkomplexe Hand in Hand – ein neuer Ansatz zur dynamischen kinetischen Racematspaltung

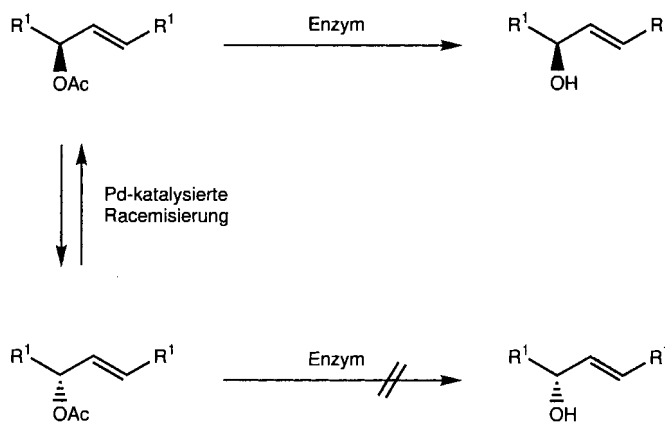
Rainer Stürmer*

Enzymatische Racematspaltungen sind in den letzten Jahren zu einer wertvollen Methode bei der Gewinnung chiraler Zwischenprodukte geworden. Häufig wird jedoch nur ein Enantiomer des Zwischenprodukts für die weitere Synthese benötigt, d. h. das unerwünschte Enantiomer muß entsorgt oder ins Racemat überführt und dann erneut in die enzymatische Racematspaltung eingeschleust werden. Ein Weg, diese Mängel zu vermeiden, ist die dynamische kinetische Racematspaltung, eine Reaktion, bei der das unerwünschte Isomer während des selektiven enzymatischen Prozesses racemisiert und somit der Racematspaltung wieder zur Verfügung steht.

Bei rein enzymatischen Synthesen ist dies z. B. bei der Aminosäureherstellung via Hydantoine^[1] oder Dihydrooxazolone^[2] lange bekannt, auch bei der Acylierung von Cyanhydrinen^[3] oder Lactolen^[4] kann die inhärente leichte Racemisierung der Substrate genutzt werden. Auch bei rein chemischen Synthesen ist die dynamische kinetische Racematspaltung wohl bekannt, hier sei nur auf die Arbeiten aus der Gruppe von Noyori zur asymmetrischen Hydrierung von α -substituierten β -Ketoestern

verwiesen. Von Noyori et al.^[5] und Ward^[6] gibt es Übersichtsartikel zu diesen chemischen Synthesen. Biokatalytische Methoden wurden von Faber et al.^[11] diskutiert.

Williams et al. zeigten nun, daß entgegen einer häufig vertretenen Meinung Enzyme und metallorganische Agentien sehr wohl vereinbar sind. Zwei Beispiele sollen dies illustrieren: zum einen die Palladium-katalysierte Racemisierung eines Allylacetats in Gegenwart einer Hydrolase^[7] (Schema 1), zum anderen



Schema 1. Pd-katalysierte Racemisierung eines Allylacetats^[7].

[*] Dr. R. Stürmer
 BASF AG, Hauptlaboratorium, ZHF/D, A30
 D-67056 Ludwigshafen
 Telefax: Int. + 621/60-20440
 E-mail: rainer.stuermer@zhb.x400.basf-ag.de