

- [7] N. Sitachitta, J. Rossi, M. A. Roberts, W. H. Gerwick, M. D. Flötscher, C. L. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7131–7132.  
 [8] J. Hartung, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1287–1288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1209–1211.  
 [9] T. Dairi, T. Nakano, K. Aisaka, R. Katsumata, M. Hasegawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1995**, *59*, 1099–1106.  
 [10] S. Kirner, S. Krauss, G. Sury, S. T. Lam, J. M. Ligon, K.-H. van Pée, *Microbiology* **1996**, *142*, 2129–2135.  
 [11] P. E. Hammer, D. S. Hill, S. T. Lam, K.-H. van Pée, J. M. Ligon, *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, *63*, 2147–2154.  
 [12] K. Hohaus, A. Altmann, W. Burd, I. Fischer, P. E. Hammer, D. S. Hill, J. M. Ligon, K.-H. van Pée, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2102–2104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2012–2013.  
 [13] E. Eichhorn, J. R. van der Ploeg, T. Leisinger, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 26639–26646.  
 [14] H. J. Hecht, H. Erdmann, H.-J. Park, M. Sprinzl, R. D. Schmid, *Nat. Struct. Biol.* **1995**, *2*, 1109–1114.  
 [15] M. Witschel, S. Nagel, T. Egli, *J. Bacteriol.* **1997**, *179*, 6937–6943.  
 [16] R. J. Parry, W. Li, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 23303–23311.  
 [17] M. A. Kertesz, K. Schmidt-Larbig, T. Wüest, *J. Bacteriol.* **1999**, *181*, 1464–1473.  
 [18] A. van Wageningen, P. N. Kirkpatrick, D. H. Williams, B. R. Harris, J. K. Kershaw, N. J. Lennard, M. Jones, S. J. M. Jones, P. J. Solenberg, *Chem. Biol.*, **1998**, *5*, 155–162.  
 [19] S. Pelzer, R. Stübner, D. Heckmann, J. Recktenwald, P. Huber, G. Jung, W. Wohlleben, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1999**, *43*, 1565–1573.  
 [20] B. Nowak-Thompson, N. Chaney, J. S. Wing, S. J. Gold, J. E. Loper, *J. Bacteriol.* **1999**, *181*, 2166–2174.  
 [21] K.-H. van Pée, S. Keller, T. Wage, I. Wynands, H. Schnerr, S. Zehner, *Biol. Chem.* **2000**, *381*, 1–5.

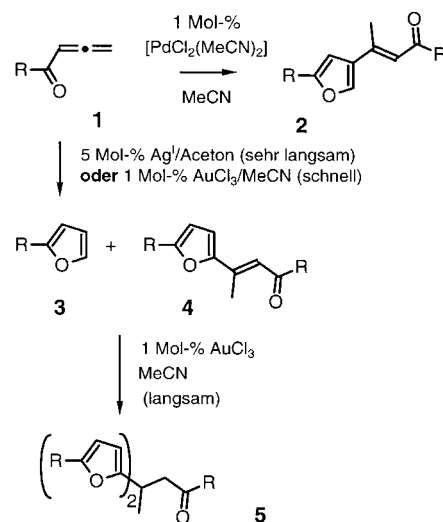
## Eine neue Gold-katalysierte C-C-Bindungsknüpfung\*\*

A. Stephen K. Hashmi,\* Lothar Schwarz, Ji-Hyun Choi und Tanja M. Frost

Während die Organometallchemie des Goldes mannigfaltig ist, sind nur wenige katalytische Anwendungen für Gold bekannt;<sup>[1]</sup> in der *homogenen* Katalyse organischer Reaktionen findet man nur zwei Reaktionen, die eine gewisse Bedeutung erlangt haben. Die eine ist eine C-Heteroatom-Bindungsknüpfung, es handelt sich um die von Utimoto et al.<sup>[2]</sup> und Teles et al.<sup>[3]</sup> entwickelte Addition von O- oder N-Nucleophilen an Alkene oder Alkine. Die zweite Anwendung ist eine C-C-Bindungsknüpfung, es ist die von Ito und Hayashi et al. sowie Togni et al.<sup>[4]</sup> entwickelte asymmetrische Aldolreaktion. Wir berichten nun über eine neue, Gold-

katalysierte Reaktion, die C-O- und C-C-Bindungsknüpfung miteinander kombiniert und die selektive Cycloisomerisierung/Kreuzdimerisierung von terminalen Allenylketonen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen ermöglicht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen von Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen der gut verfügbaren Allenylketone **1** beobachteten wir,<sup>[5]</sup> dass bestimmte Substrate mit elektronenreichen Substituenten wie **1a** in der Ag<sup>I</sup>-katalysierten Marshall-Reaktion<sup>[6]</sup> neben **3** als Hauptprodukt auch das Cycloisomer/Dimer **4** als Nebenprodukt bilden. **4** ist ein Konstitutionsisomer des aus den Pd<sup>II</sup>-katalysierten Umsetzungen von **1** erhaltenen Cycloisomers/Dimers **2** (Schema 1).<sup>[7]</sup>



	Ausbeute [%] an		
1-5	2	3	4
a: R = 4-(TBDMSO)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	59	-	-
Pd <sup>II</sup>	-	22	14
Ag <sup>I</sup>	-	22	14
Gold-Katalyse		3 <sup>a)</sup>	4 <sup>a)</sup> 5 <sup>b)</sup>
b: R = CH <sub>2</sub> -4-(MeO)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	31	-
c: R = CH <sub>2</sub> -4-(TBDMSO)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	35	5	42
d: R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -4-(TBDMSO)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	38	6	31
e: R = 3-(MeO)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34	38	-
f: R = 4-(O <sub>2</sub> N)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	4	-
g: R = 2-(O <sub>2</sub> N)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	8	-
h: R = 3,4-(OCH <sub>2</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	29	24	-
i: R = 4-(MeS)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	51	-
k: R = CH <sub>3</sub>	47 <sup>c)</sup>	47	-
m: R = 2,5-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	45	36	-

Schema 1. Cycloisomerisierung, Dimerisierung und Trimerisierung von **1**. a) Sofortige Aufarbeitung nach Umsatz des Ausgangsmaterials. b) Aufarbeitung nach mehreren Stunden. c) Im Rohprodukt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Um **4** zum Hauptprodukt zu machen, testeten wir Au<sup>III</sup>-Katalysatoren, bei denen ein dem Pd<sup>II</sup> äquivalentes d<sup>8</sup>-System mit einem dem Silber ähnlichen Metall der Kupfertriade kombiniert ist. Die Gold-Katalysatoren erwiesen sich als extrem aktiv und erlaubten eine Durchführung der Reaktionen unter äußerst milden Bedingungen bei Raumtemperatur oder darunter. Dank der Abwesenheit von paramagnetischen Spezies konnten die Reaktionen gut NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Mit 1 Mol-% an Katalysator betrugen die Reaktionszeiten bei 20 °C, abhängig vom Sub-

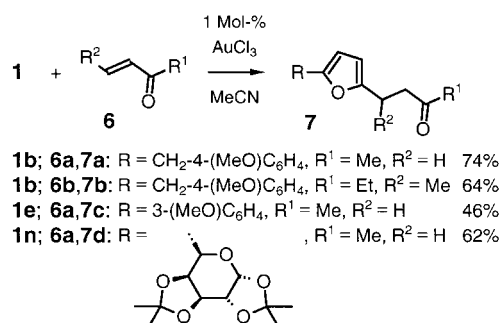
[\*] Priv.-Doz. A. S. K. Hashmi, Dipl.-Chem. L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost  
 Institut für Organische Chemie  
 Johann Wolfgang Goethe-Universität  
 Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt a. M. (Deutschland)  
 Fax: (+49) 69-798-29464  
 E-mail: hashmi@chemie.uni-frankfurt.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ha 1932/5-1, Ha 1932/6-1) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Goldsalze wurden von der Degussa-Hüls AG gespendet. A.S.K.H. ist Prof. Dr. M. Göbel für die Überlassung von Laborraum zu Dank verpflichtet.

strat, über eine Woche für  $\text{AgNO}_3$ , ungefähr eine Stunde für  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  und etwa eine Minute für  $\text{AuCl}_3$ ! Die Menge an  $\text{Au}^{\text{III}}$  konnte, bei nach wie vor vollständigem Umsatz von **1**, auf 0.1 Mol-% reduziert werden.

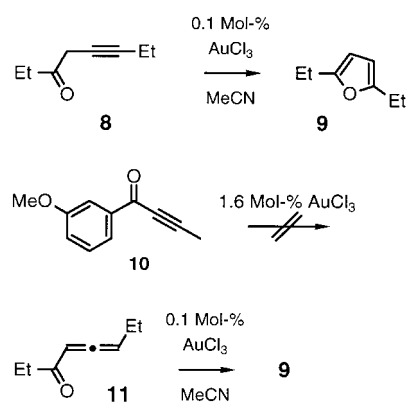
Interessanterweise bilden sich in den Gold-katalysierten Reaktionen zuerst wieder **3** und **4**, aber der Anteil an **4** stieg. Zudem reagierten **3** und **4** auf einer Zeitskala von mehreren Stunden miteinander zu **5** (einem Trimer von **1**), bis entweder **3** oder **4** vollständig aufgebraucht war.

Diese Beobachtung ließ es möglich erscheinen, dass, anders als bei den Pd-katalysierten Umsetzungen von **1**, bei denen eine Kreuzdimerisierung von **1** mit anderen Acceptor-substituierten Olefinen fehlschlug, Gold eine solche Kreuzkuppelung erlaubt. In der Tat lieferte die Zugabe von **1** zu einer Lösung des Katalysators und  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone **6** Produkte des Typs **7** (Schema 2).



Schema 2. Kreuzdimerisierung von **1** mit Michael-Acceptoren **6**.

Die Gold-Katalysatoren waren auch auf anderen Gebieten erfolgreich: Während Propargylketone wie **8** mit  $\text{Ag}^{\text{I}}$  gar nicht und mit Palladium-Katalysatoren erst bei  $100^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup> reagierten, überführten die Gold-Katalysatoren **8** bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten quantitativ in **9** (Schema 3). Dies

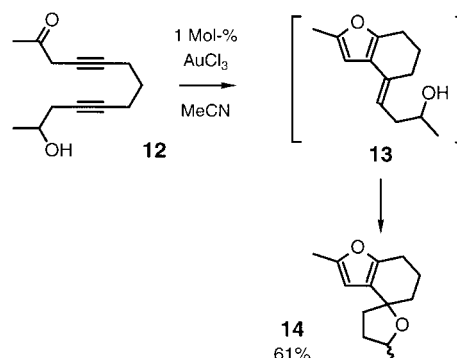


Schema 3. Weitere Gold-katalysierte Cycloisomerisierungen.

erspart einen zusätzlichen Schritt, die Isomerisierung des Propargylketons in das entsprechende Allenylketon. Andererseits setzten sich die zu **1** und **8** isomeren 1-Propynylketone wie **10** unter gleichen Bedingungen nicht mit dem Gold-Katalysator um.

Während mit Substraten wie **8** oder **11**, die zum 2,5-disubstituierten Furan **9** führen, keine intermolekulare C-C-

Bindungsknüpfung möglich war, konnte eine intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung, wie in Schema 4 für **12** gezeigt, durchaus erreicht werden. Vermutlich wird die Zwischenstufe **13** gebildet, und dann findet eine zusätzliche, nicht diastereoselektive C-O-Bindungsbildung (keine faciale Selektion am Olefin) zu **14** statt.



Schema 4. Kombination einer C-C- und zweier C-O-Bindungsknüpfungen.

Die hohe Aktivität der Gold-Katalysatoren bei der C-O-Bindungsknüpfung, die bereits für intermolekulare Fälle von Teles aufgezeigt wurde, wurde auch für intramolekulare Fälle wie die Überführung von **15** in **16** beobachtet. Während Dixneuf et al. berichteten, dass mit 1 Mol-% eines Ru-Katalysators 2 h Reaktionszeit bei  $60^\circ\text{C}$  oder mit 1 Mol-% eines Pd-Katalysators 2 h bei  $100^\circ\text{C}$  notwendig sind<sup>[9]</sup> und 10 Mol-% von Marshalls Ag-Katalysator 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  benötigen,<sup>[10]</sup> genügen 0.1 Mol-% des Gold-Katalysators, um eine vollständige Reaktion in 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  zu erreichen (Schema 5).

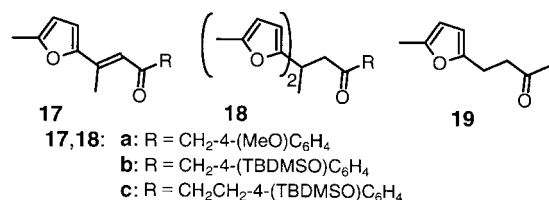


Schema 5. Cycloisomerisierung des (Z)-Enins **15**.

Wegen der hohen Aktivität der Gold-Katalysatoren testeten wir auch, ob Reaktionen, die durch relativ große Mengen an Silber-Katalysatoren induziert werden, nicht in Wahrheit durch Verunreinigungen von Gold im Silber bewirkt werden. Aber  $\text{AgNO}_3$  höchster Reinheit<sup>[11]</sup> zeigte eine normale Aktivität.

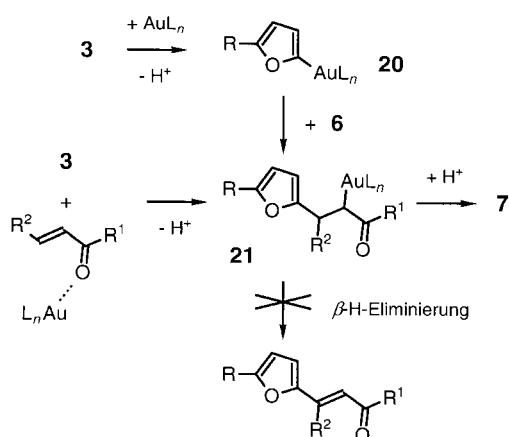
Für den Reaktionsmechanismus legte die Bildung von **5** aus **3** und **4** bereits nahe, dass zwei separate Reaktionen ablaufen: Einerseits die Cycloisomerisierung von **1** zu **3**, andererseits die darauf folgende Reaktion von **3** mit entweder einem zweiten Molekül **1** oder aber mit **4** oder **6**. Diese Hypothese wurde durch die Fähigkeit von  $\text{AuCl}_3$ , die Reaktion von 2-Methylfuran **3k** mit **1b–d** bzw. **6a** zu **17** und **18** bzw. **19** zu katalysieren, weiter gestützt (Schema 6).

Daher verbleiben für die Reaktion von **3** mit den Michael-Acceptoren zwei verschiedene Möglichkeiten, die beide zur selben Zwischenstufe **21** führen würden: Entweder aktiviert das Gold das Enon – dieses bildet die neue C-C-Bindung dann



Schema 6. Produkte der Kreuzdimerisierung von 2-Methylfuran mit Allenylketonen oder Methylvinylketon (MVK).

durch eine elektrophile aromatische Substitution an der 5-Position des Furans und führt so zu **21** –, oder ein direkter elektrophiler Angriff des Gold-Katalysators am Furan (Aurierung)<sup>[12]</sup> führt zu einer Furyl-Gold-Spezies **20**, die dann eine 1,4-Addition an das Michael-System eingeht (ähnlich den entsprechenden Organocupraten, aber in einer protischen Umgebung erzeugt; Schema 7).



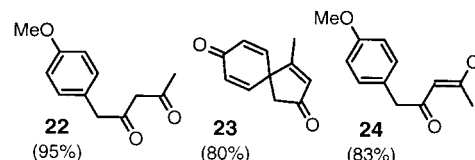
Schema 7. Mögliche Mechanismen für die C-C-Bindungsknüpfung.

Das beiden Routen gemeinsame Gold-Enolat geht nun keine  $\beta$ -H-Eliminierung ein, sondern wird durch das bei der elektrophilen aromatischen Substitution freigesetzte Proton protoniert. **21** sieht der analogen Zwischenstufe einer Palladium-katalysierten Heck-Reaktion sehr ähnlich, aber im letztgenannten Fall wird nur selten eine Protonierung anstelle einer  $\beta$ -H-Eliminierung beobachtet.<sup>[13]</sup> Es existiert nur ein Präzedenzfall in der Literatur, demzufolge solche  $\beta$ -H-Eliminierungen bei Gold-Katalysatoren relativ langsam ablaufen.<sup>[14]</sup> Als Kontrollexperiment mischten wir stöchiometrische Mengen an (a) AuCl<sub>3</sub> und Methylvinylketon (MVK) oder (b) AuCl<sub>3</sub> und 2-Methylfuran und verfolgten die Reaktionen NMR-spektroskopisch. Im Fall (a) wurde keine signifikante Änderung in den Spektren beobachtet, während im Fall (b) eine sofortige Dunkelfärbung eintrat und eine starke Veränderung in den Spektren beobachtet wurde. Diese Veränderung war zeitabhängig, und es zeigten sich nur breite Signale. Eine sofortige Zugabe von MVK führte noch zum Kupplungsprodukt, eine spätere Zugabe dagegen nicht (dies wird eventuell durch Aggregation der Gold-Spezies, Mehrfach-Aurierung oder eine langsame Reduktion des Goldes verursacht).<sup>[12]</sup>

Wir betrachten AuCl<sub>3</sub> nur als Präkatalysator, wissen aber nicht, ob es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um eine

Au<sup>III</sup>- oder Au<sup>I</sup>-Verbindung handelt (auf jeden Fall sollte eine elektrophile Gold-Spezies vorliegen).<sup>[15]</sup> Gelegentlich beobachteten wir das Ausfallen von Gold in Form eines Gold-Spiegels, aber dies trat immer nach dem Reaktionsende ein.

Um zu zeigen, dass nicht die Brønsted-Säure (H<sup>+</sup>), die bei der elektrophilen aromatischen Substitution freigesetzt wurde, für die C-C-Bindungsknüpfung verantwortlich war, versetzten wir **1b** oder 2-Methylfuran in Gegenwart von 5 % HClO<sub>4</sub> mit MVK. Im ersten Fall wurde das Dion **22** gebildet, im zweiten Fall entstand undefiniertes polymeres Material. **1b** ist auch ein Substrat, das das einzigartige Verhalten der Gold-Katalysatoren gut aufzeigt: mit Ag<sup>I</sup> wird **3b**, mit Pd<sup>II</sup> **2b**, mit H<sup>+</sup> **22** (Schema 8), mit Hg<sup>II</sup> **23**, mit (einer stöchiometrischen



Schema 8. Produkte der Reaktionen von **1b** mit verschiedenen Katalysatoren.

Menge) FeCl<sub>3</sub> **24**, mit Au<sup>III</sup> **3b** und **4b** und mit Au<sup>III</sup> in Gegenwart von **6a** das Kreuzkupplungs-Produkt **7a** gebildet. So werden hier, anders als bei der Addition von O-Nucleophilen an C-C-Mehrfachbindungen, bei der sich Quecksilber und Gold ähnlich verhalten, gänzlich verschiedene Reaktionen beobachtet.

## Experimentelles

Zu 500 mg (2.66 mmol) **1b** in 3 mL MeCN wurden bei 20 °C 267 mg einer Lösung von 30.3 mg AuCl<sub>3</sub> in 970 mg MeCN (8.1 mg, 1 Mol-% AuCl<sub>3</sub>) gegeben. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde das MeCN im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Hexan/Ethylacetat 10:1). 298 mg (60 %) **3b** und 153 mg (31 %) **4b** wurden so erhalten. **4b**: IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2999, 2954, 2933, 2835, 1672 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 2.39 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H), 3.74 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.93 (s, 2H), 6.03 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.60 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 6.87–6.90 (m, 4H), 7.15–7.19 (m, 4H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 14.98 (q), 33.75 (t), 50.79 (t), 55.08 (q), 55.11 (q), 108.91 (d), 113.86 (d), 113.89 (d, 2C), 113.94 (d, 2C), 117.08 (d), 127.09 (s), 129.05 (s), 129.64 (d, 2C), 130.35 (d, 2C), 141.33 (s), 153.25 (s), 157.47 (s), 158.33 (s), 158.35 (s), 198.31 (s); MS (70 eV): *m/z* (%): 376 (14)[M<sup>+</sup>], 255 (100); Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>: ber.: C 76.57, H 6.43; gef.: C 76.31, H 6.50.

Zu 180 mg **6a** (2.57 mmol, 1.5 Äquiv.) und 172 mg einer Lösung von 30.3 mg AuCl<sub>3</sub> in 967 mg MeCN (5.2 mg, 1 Mol-% AuCl<sub>3</sub>) in 500  $\mu$ L MeCN wurden langsam 322 mg (1.71 mmol) **1b** in 2 mL MeCN gegeben. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde das MeCN im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Hexan/Ethylacetat 5:1). 22.1 mg (7 %) **3b** und 326 mg (74 %) **7a** wurden so erhalten. **7a**: Schmp. 30–33 °C; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3000, 2908, 2836, 1716 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 2.13 (s, 3H), 2.70–2.77 (m, 2H), 2.83–2.90 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 5.83 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 5.87 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 6.82–6.87 (m, 2H), 7.11–7.15 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 22.19 (t), 29.73 (q), 33.48 (t), 41.64 (t), 55.09 (q), 105.60 (d), 106.40 (d), 113.70 (d, 2C), 129.47 (d, 2C), 130.20 (s), 153.12 (s), 153.39 (s), 158.06 (s), 207.25 (s); MS (70 eV): *m/z* (%): 258 (100)[M<sup>+</sup>]; Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: ber.: C 74.40, H 7.02; gef.: C 74.12, H 6.94.

Eingegangen am 2. Februar 2000 [Z14636]

- [1] H. Schmidbaur, A. Grohmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 3* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, J. L. Wardell), Pergamon, New York, **1995**, S. 1–56; H. Schmidbaur, *Gold: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [2] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731; Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015; Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975–978.
- [3] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [4] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406; A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664; T. Hayashi, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999–2012; die jüngste Mitteilung über eine Gold-katalysierte Reaktion: H. Ito, T. Yajima, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7807–7810.
- [5] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 40–51.
- [6] J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450–3451; J. A. Marshall, G. S. Bartley, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7169–7171.
- [7] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1749–1751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1581–1582; A. S. K. Hashmi, T. L. Ruppert, T. Knöfel, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7295–7304.
- [8] H. Sheng, S. Lin, Y. Huang, *Synthesis* **1987**, 1022–1023.
- [9] B. Seiller, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13089–13102; ein neueres Beispiel: B. Gabriele, G. Salerno, E. Lauria, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7687–7692.
- [10] J. A. Marshall, C. A. Schon, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5966–5968.
- [11] Silbernitrat 99.9999%.
- [12] Vergleichbare Aurierungen wurden bei stöchiometrischen Kupplungen von Nucleobasen durch  $[\text{AuCl}_4]^-$  beobachtet: F. Zamora, P. Amo-Ochoa, B. Fischer, A. Schimanski, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2415–2417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2274–2275; F. Zamora, E. Zangrando, M. Furlan, L. Randaccio, B. Lippert, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 127–134. Die Dunkelfärbung und Polymerisation wurden bereits diskutiert: P. W. J. de Graaf, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 399–406.
- [13] S. Cacchi, A. Arcadi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4236–4240; R. Benhaddou, S. Czerniecki, G. Ville, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4612–4616; H. Hagiwara, Y. Eda, K. Morohashi, T. Suzuki, M. Ando, N. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4055–4058.
- [14] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1336–1338.
- [15]  $\text{Au}^{\text{I}}$  in Form von  $[\text{AuCl}(\text{Tetrahydrothiophen})]$  wandelt **1b** in **3b** um, kein Dimer **4b** wurde beobachtet.

## Abstandsabhängiger Elektronentransfer in Au/Spacer/Q-CdSe-Anordnungen

Erik P. A. M. Bakkers, Albert W. Marsman,  
Leonardus W. Jenneskens und  
Daniël Vanmaekelbergh\*

Der Elektronentransfer über weite Distanzen, d.h. über mehrere molekulare Einheiten hinweg, ist ein wichtiges

Phänomen in biologischen Systemen. Seine Rolle bei Proteinen und DNA ist derzeit ein zentrales Thema der biologischen und chemischen Forschung.<sup>[1]</sup> Das Tunneln von Elektronen über größere Abstände spielt auch bei (opto-)elektronischen Strukturen eine Schlüsselrolle. So sind z. B. der weiteren Verkleinerung von auf Silicium basierenden Metall/Oxid/Halbleiter-Transistoren durch das Tunneln von Elektronen durch die Oxidschichten molekularer Dicke Grenzen gesetzt.<sup>[2]</sup> Die Abhängigkeit der Elektronentransfargeschwindigkeit von der Länge des Tunnels ist ein wichtiges Thema in der Chemie, der Biologie und der Physik. Die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer zwischen einem gefüllten (Donor-) und einem leeren (Acceptor-) Zustand ist gegeben durch Gleichung (1), in der  $H_{\text{DA}}$  die elektronische Kopplung zwischen Donor und Acceptor beschreibt und  $F(\Delta G, \lambda)$  der Franck-Condon-Faktor ist.<sup>[3]</sup>

$$k = (2\pi/\hbar) H_{\text{DA}}^2 F(\Delta G, \lambda) \quad (1)$$

Für ein elastisches Tunneln ist oft eine Umlagerung des Gerüsts des Donor-Acceptor-Systems erforderlich. Mit  $F(\Delta G, \lambda)$  wird der thermischen Aktivierung Rechnung getragen, die von der Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G$  und der Reorganisationsenergie  $\lambda$  des Systems abhängt. Aufgrund des Abstands  $r$  zwischen Donor und Acceptor ist die elektronische Kopplung wesentlich schwächer als der maximale Wert  $H_{\text{DA,max}}$  und nimmt exponentiell mit dem Abstand  $r$  ab [Gl. (2)].

$$H_{\text{DA}}^2 = H_{\text{DA,max}}^2 e^{-\beta r} \quad (2)$$

Viele Untersuchungen haben sich mit der experimentellen Bestimmung des Parameters  $\beta$  in kristallinen und amorphen Festkörpern sowie in biologisch relevanten Systemen (Proteinen und DNA) beschäftigt. Es ist interessant, dass die für  $\beta$  erhaltenen Werte von  $0.1$ – $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  wesentlich kleiner sind als die entsprechenden Werte für das Tunneln durch den Raum (Vakuum) und stark davon abhängen, welche Moleküle als Brücke zwischen Donor und Acceptor fungieren.<sup>[1]</sup> Ein inhärentes Problem bei der zuverlässigen Bestimmung von  $\beta$  ist die mögliche Abhängigkeit des Franck-Condon-Faktors  $F(\Delta G, \lambda)$  vom Abstand  $r$  infolge von Coulomb-Wechselwirkungen im Reaktanten, im Produkt und im Übergangszustand.<sup>[1, 3]</sup> Die Transfargeschwindigkeit wird oft mit zeitaufgelösten optischen Methoden, z. B. der Fluoreszenzlöschung des angeregten Elektronendonors oder -acceptors, untersucht. Für eine zuverlässige Interpretation der Daten muss bekannt sein, ob der Mechanismus des Zerfalls des angeregten Zustandes über Lichtemission, Elektronentransfer und/oder Elektronen-Phononen-Kopplung erfolgt. Weiterhin darf sich der Mechanismus nicht ändern, wenn der Abstand zwischen Donor und Acceptor durch Verwendung längerer verbrückender Moleküle vergrößert wird.

Hier beschreiben wir eine Klasse von Anordnungen, in der eine photoanregbare Einheit (hier ein mit Q bezeichneter Quantenpunkt in Form eines nanokristallinen Teilchens) über Spacer unterschiedlicher Länge kovalent an ein Metall gebunden wird. Die Relaxation des angeregten Zustandes von Q kann durch zwei Elektronentransferschritte unter

[\*] Dr. D. Vanmaekelbergh, Dr. E. P. A. M. Bakkers  
Chemistry and Physics of Condensed Matter  
Debye Institute, Utrecht University  
P.O. Box 80000, 3508 TA Utrecht (Niederlande)  
Fax: (+31) 30-253-2403  
E-mail: Daniel@phys.uu.nl

Dr. A. W. Marsman, Prof. Dr. L. W. Jenneskens  
Department of Physical Organic Chemistry  
Debye Institute, Utrecht University  
P.O. Box 80000, 3508 TA Utrecht (Niederlande)