

- P. A. Weiss, L. Jenny, US Patent 5,986,084, **1999**; c) S. Pitsch, P. A. Weiss, L. Jenny, A. Stutz, X. Wu, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3773–3795.
- [11] a) M. Hünges, C. Rolz, R. Gschwind, R. Peteranderl, F. Berglechner, G. Richter, A. Bacher, H. Kessler, G. Gemmecker, *EMBO J* **1998**, *17*, 4092–4100; b) M. C. Nagan, P. Beuning, K. Musier-Forsyth, C. J. Cramer, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 2527–2534; c) M. Brännvall, N. E. Mikkelsen, L. A. Kirsebom, *Nucleic Acids Res.* **2001**, *29*, 1426–1432.
- [12] Kurze cyclische RNA: a) R. Micura, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2077–2082; b) R. Micura, W. Pils, K. Grubmayer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 956–959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 922–926; modifizierte Nucleoside: c) R. Micura, W. Pils, C. Höbartner, K. Grubmayer, M.-O. Ebert, B. Jaun, *Nucleic Acids Res.* **2001**, *29*, 3997–4005; d) V. Boudou,
- J. Langridge, A. Van Aerschot, C. Hendrix, A. Millar, P. Weiss, P. Herdewijn, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 152–161; e) C. Höbartner, M.-O. Ebert, B. Jaun, R. Micura, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 619–623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 605–609.
- [13] a) S. A. Scaringe, F. E. Wincock, M. H. Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11820–11821; b) S. A. Scaringe, US-Patent 6,111,086, **1998**; c) S. A. Scaringe, *Methods Enzymol.* **2000**, *317*, 3–18; d) S. A. Scaringe, *Methods* **2001**, *23*, 206–217.
- [14] Nucleosid-Modifikationen: a) M. Meroueh, P. J. Grohar, J. Qiu, J. SantaLucia, Jr., S. A. Scaringe, C. S. Chow, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 2075–2083; b) H. M.-P. Chui, M. Meroueh, S. A. Scaringe, C. S. Chow, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *325*–332; tRNAs: c) L. D. Sherlin, T. L. Bullock, T. A. Nissan, J. J. Perona, F. J. Lariviere, O. C. Uhlenbeck, S. A. Scaringe, *RNA* **2001**, *7*, 1671–1678.

Hydride und Iodide des Goldes

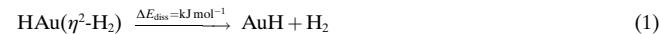
Margaret-Jane Crawford* und Thomas M. Klapötke*

Die Synthese von Goldhydriden in der kondensierten Phase ist schon lange das Ziel experimentell arbeitender Chemiker gewesen. Trotz früher Untersuchungen von Wiberg et al.,^[1] AuH_3 mithilfe verschiedenartiger Reduktionsmittel wie LiAlH_4 , AlH_3 und LiBH_4 herzustellen, konnten nie direkte Hinweise auf die Existenz von AuH_3 gefunden, sondern lediglich Zersetzungsprodukte wie elementares Gold und Wasserstoff beobachtet werden. Trotz – oder gerade wegen – der offensichtlichen Nichtexistenz von Goldhydriden in der kondensierten Phase hat sich eine beachtliche Zahl von theoretischen Arbeiten auf Dichtefunktional-Niveau mit den möglichen Strukturen von AuH und AuH_3 befasst.^[2–6] Daraüber hinaus hat gerade in den letzten Jahren die Chemie der Goldhydride und auch -halogenide große Aufmerksamkeit erlangt, wobei besonders in kombinierten experimentellen und computergestützten Arbeiten gezeigt werden konnte, dass die Strukturen vieler Goldhalogenide mit frühen theoretischen Voraussagen durch Schwerdtfeger et al. in Einklang sind.^[5–7]

Die sehr ähnlichen Elektronegativitäten von Iod und Wasserstoff ($\chi_{\text{AR}}(\text{I})=2.2$, $\chi_{\text{AR}}(\text{H})=2.2$, $\chi_{\text{AR}}(\text{Au})=2.4$)^[6b] lassen eine vergleichende Betrachtung der Goldhydride und -halogenide sinnvoll erscheinen. Während AuH als stabiles Gasphasenmolekül nachgewiesen werden konnte und die analogen zweiatomigen AuX -Spezies ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ebenfalls seit einiger Zeit in der Gasphase bekannt sind, gelang erst kürzlich der Nachweis und die Bestimmung der Struktur von AuI in der Gasphase mittels Mikrowellenspektroskopie.^[8]

Im Unterschied zu AuH , das bis vor kurzem in der kondensierten Phase unbekannt war, ist AuI eine wohlbekannte und sogar kommerziell erhältliche (!) polymere Verbindung, die aus Zick-zack-Ketten linearer $\text{I}-\text{Au}-\text{I}$ -Einheiten aufgebaut ist (Abbildung 1).^[9] Die ungewöhnliche Kettenstruktur von AuI kann vor allem durch relativistische Effekte erklärt werden (nicht durch Korrelations-Effekte), die einen erhöhten kovalenten Beitrag in den $\text{Au}-\text{I}$ -Wechselwirkungen verursachen.^[10] Die Vorhersage der Strukturen von AuI_3 und AuH_3 erwies sich jedoch als sehr komplexes Problem, bei AuH_3 nicht zuletzt wegen der abnehmenden Stabilität der Goldtrihalogenide mit zunehmender Masse der Halogene.^[11–14] Für AuH_3 wurde weder das T-förmige noch das lineare Isomer, sondern die Y-förmige Struktur (Singulett-Zustand), die besser als Addukt von AuH mit H_2 beschrieben werden kann, als Grundzustand identifiziert.

Bayse hat kürzlich über detaillierte quantenchemische DFT-Rechnungen am System $\text{AuH}_3/\text{Au}_2\text{H}_6$ berichtet und ebenfalls bestätigt, dass AuH_3 aus nur schwach aneinander gebundenem AuH und H_2 besteht [Eq. (1)].^[3]



Darüber hinaus konnte bezüglich des Dimerisierungsproduktes von AuH_3 die „klassische“ quadratisch-planare Form von Au_2H_6 in D_{2h} -Symmetrie als einziges stabiles Isomer identifiziert werden. Interessanterweise erfolgt die Dimerisierung sowohl von Y- als auch von T-förmigem AuH_3 unter Bildung des D_{2h} -symmetrischen Au_2H_6 -Isomers exotherm mit -84 bzw. -305 kJ mol^{-1} (Abbildung 2). Die Bindungsverhältnisse

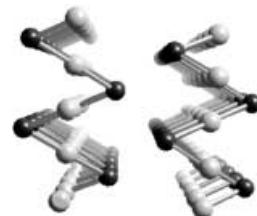


Abbildung 1. Festkörperstruktur von Gold(I)-iodid.

[*] Dr. M.-J. Crawford, Prof. Dr. T. M. Klapötke
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7492
E-mail: mjc@cup.uni-muenchen.de, tmk@cup.uni-muenchen.de

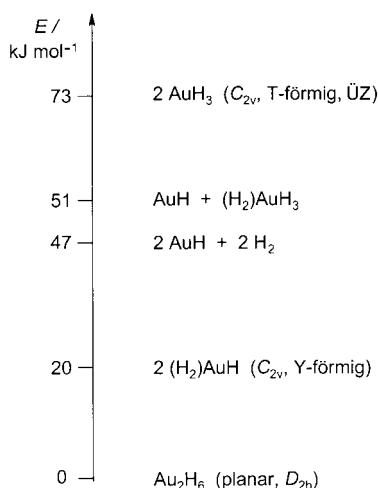


Abbildung 2. Relative Energien verschiedener Goldhydride (ÜZ = Übergangszustand).

nisse im energetisch günstigsten Y-Isomer von AuH_3 können auf der Basis von zwei wichtigen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen verstanden werden:^[2]

- Donation von Elektronendichte aus dem bindenden $\text{H}_2\sigma$ -Orbital in ein leeres Orbital am Metallzentrum und
- Rückbindung („back donation“) von Elektronendichte aus einem gefüllten d_π -Metallorbital in das leere und antibindende σ^* -H-H-Orbital.

Die $\sigma \rightarrow \text{M}$ -Wechselwirkung bewirkt eine Schwächung und, damit verbunden, gleichzeitig eine Verlängerung der H-H-Bindung gegenüber der von freiem H_2 . Wenn die $\text{M} \rightarrow \sigma^*$ -Rückbindung stark ist, kann prinzipiell die H-H-Bindung durch oxidative Addition an das Metall gespalten werden, was in einer formalen Oxidation des Metalls von $\text{M}(n)$ zu $\text{M}(n+2)$ resultiert. Im Fall von AuH_3 erfolgt allerdings keine solche oxidative Addition, d.h., die H-H-Bindung im H_2 -Liganden bleibt erhalten.

Neuere Matrix-Isolations-Studien von Andrews und Wang,^[15] die durchaus als bahnbrechend bezeichnet werden können, haben erstmals experimentelle Beweise nicht nur für die Existenz von $(\text{H}_2)\text{AuH}$, sondern auch für AuH_5 und die entsprechenden deuterierten Verbindungen geliefert. Die exzellente Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen bestätigt die Existenz des Metallhydrid-Diwaßerstoff-Komplexes für AuH_3 zu Ungunsten des nicht beobachteten T-förmigen Isomers (C_{2v} , Übergangszustand) und des ebenfalls nicht beobachteten D_{3h} -symmetrischen AuH_3 -Isomers (keine Minimumstruktur) oder des linearen (C_∞) AuH_3 . In allen Fällen liegen die Triplet-Zustände noch oberhalb der entsprechenden Singulett-Zustände. Die effektive Stabilisierung von $(\text{H}_2)\text{AuH}$ durch Koordination eines weiteren H_2 -Moleküls unter Bildung von $(\text{H}_2)\text{AuH}_5$ resultierte in der Identifizierung eines weiteren, ebenfalls bisher unbekannten Goldhydrides.

Mit Sicherheit ist der experimentelle Nachweis der ersten Goldhydride in Matrix ein Meilenstein in der Chemie des Goldes und gibt Anlass zu noch größeren Bemühungen, eines der letzten noch fehlenden Glieder in der Reihe der AuX/AuX_3 -Verbindungen ($\text{X} = \text{H}, \text{F} - \text{I}$), nämlich das AuI_3 , im Experiment nachzuweisen. Aufbauend auf Pionierarbeiten

von Schwerdtfeger et al.^[12] wurden Struktur und Stabilität von Goldiodiden mit Gold in der Oxidationsstufe +III quanten-chemisch weiter untersucht.^[14] Die berechneten Isomere zusammen mit ihren relativen Energien sind in Abbildung 3 zusammengestellt. Es ist interessant, dass das dimere Au_2I_6 in

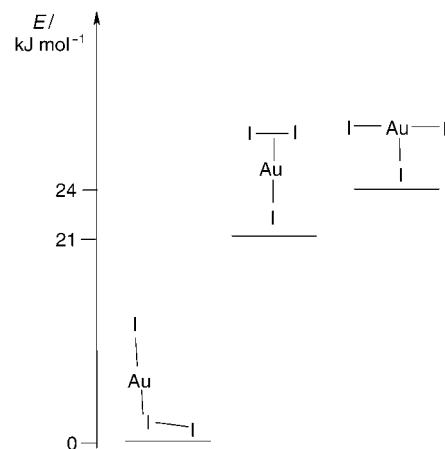


Abbildung 3. Relative Energien von Gold(III)-iodiden.

der Gasphase mit Sicherheit D_{2h} -Symmetrie aufweist, während die Potentialhyperfläche für das monomere AuI_3 auffallend flach zu sein scheint. Das Y-Isomer von AuI_3 ist auf B3LYP-Niveau ein echtes Minimum, aber ein Übergangszustand erster Ordnung auf MP2-Niveau. Anders als bei den leichteren Goldtrihalogenid-Homologen ist das Y-Isomer energetisch günstiger als das T-Isomer (B3LYP-Niveau), welches wiederum einen Übergangszustand erster Ordnung repräsentiert. Für AuF_3 , AuCl_3 und AuBr_3 entspricht das globale Minimum den T-Isomeren, während die Y-Isomere normale Übergangszustände (erster Ordnung) sind. Das Y-Isomer von AuI_3 , welches ca. 3–8 kJ mol^{-1} unterhalb der T-Form liegt, kann am besten analog zum AuH_3 als $(\text{I}_2)\text{AuI}$ aufgefasst werden, bei dem ein I_2 -Molekül lose an eine AuI -Einheit gebunden ist. Wiederum ist die I-I-Bindung gegenüber der im freien I_2 nur geringfügig verlängert. Die nicht-relativistische Dissoziationsenergie von $(\text{I}_2)\text{AuI}$ (Dissoziation in AuI und I_2) beträgt lediglich 28 kJ mol^{-1} und ist, wie auch im Falle des $(\text{H}_2)\text{AuH}$, nur schwach endotherm. Auf CCSD(T)-Niveau unter Zuhilfenahme eines relativistischen Pseudopotentials jedoch steigt dieser Wert auf 97.3 kJ mol^{-1} . Die Berücksichtigung relativistischer Effekte führt auch zu einer deutlichen Verkürzung der Au-I-Bindung (ca. 0.5 Å) und, damit verbunden, einem Anstieg der Oxidationsstufe am zentralen Gold-Atom von +I nach +III. Somit wird die höhere Oxidationsstufe durch relativistische Einflüsse begünstigt.

Statische und dynamische Jahn-Teller-Systeme sind oft herangezogen worden, um das paradoxe Verhalten der Goldhalogenide zu erklären. Im AuI_3 ist die Energiedifferenz zwischen der Y- und der T-Form deutlich kleiner als bei AuF_3 , wodurch sich AuI_3 als dynamisches Jahn-Teller-System erweist. Solche Verzerrungen können natürlich zusätzlich durch relativistische Effekte noch verstärkt werden. Kürzlich konnte durch quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, dass

das globale Minimum für AuI_3 vermutlich in der L-Form dieses Moleküls in C_s -Symmetrie liegt. Dieses L-Isomer repräsentiert ein echtes Minimum für alle Goldtrihalogenide, allerdings ist es nur im Fall von AuI_3 die energetisch günstigste Form.^[14] Bei den L-Isomeren ist der Ladungstransfer von der X_2^- auf die AuX-Einheit für AuI_3 am größten innerhalb aller Gordtrihalogenide.

Nach der nun erfolgten erstmaligen erfolgreichen Identifizierung der Goldhydride in Matrix sollte eines der weiteren Synthesenziele die Herstellung und Charakterisierung von freien Trialkylgold-Verbindungen sein, die bereits intensiv theoretisch und experimentell von Hoffman et al. untersucht wurden, jedoch bisher nie isoliert werden konnten.^[16] Schließlich sollte auch am Rande erwähnt werden, dass in jüngster Zeit zwei weitere bahnbrechende Erfolge in der Goldchemie zu verzeichnen sind: Erstens gelang es Jansen et al., Cäsiumaurid · Ammoniak, $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$, als kristallines Analogon von in Ammoniak gelösten Alkalimetallen zu synthetisieren, isolieren und charakterisieren,^[17] und zweitens berichteten Seppelt et al. unlängst über die erfolgreiche Herstellung einiger binärer und ternärer Gold-Xenon-Komplexe.^[18, 19]

- [1] E. Wiberg, H. Neumaier, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 35–37.
 [2] C. A. Bayse, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1348–1358.

- [3] C. A. Bayse, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5902–5905.
 [4] K. Balasubramanian, M. Z. Liao, *J. Phys. Chem. A* **1988**, *92*, 361–364.
 [5] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3593–3607.
 [6] a) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3411–3422; b) P. Schwerdtfeger, *Heteroarom. Chem.*, im Druck.
 [7] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774.
 [8] L. M. Reynard, C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, *205*, 344–346.
 [9] H. Jagodzinski, *Z. Kristallogr.* **1959**, *112*, 80–87.
 [10] T. Söhnle, H. Hermann, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4511–4515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4382–4385.
 [11] N. B. Balabanov, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5906–5910.
 [12] T. Söhnle, R. Brown, L. Kloo, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3167–3173.
 [13] B. Réffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3127–3134.
 [14] a) A. Schulz, M. Hargittai, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3657–3670; b) X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 3744–3748.
 [15] X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12899–12900.
 [16] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255–7265.
 [17] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. P. Ramalho, H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128–132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120–124.
 [18] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470–473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454–456.
 [19] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117–118.