

Gold(I)-1,3-Dien-Komplexe: die Verknüpfung von Struktur, Bindung und Reaktivität**

Ingo Krossing*

Alkene · Gold · Homogene Katalyse ·
Hydroaminierungen · Strukturaufklärung

Gold ist ein besonderes Element, wie Johann Wolfgang von Goethe schon im Faust I, Vers 2802 ff., bemerkte: „Nach Golde drängt, // Am Golde hängt // Doch alles.“ Dieser Anspruch kann momentan auch auf die Goldkatalyse bezogen werden,^[1] zu der sich im Juli 2011 3583 Ergebnisse im Web of Science finden ließen. Es gibt Übersichtsartikel, die mehr als 3000-mal zitiert wurden, die die große Perspektive dieser Katalyse klar aufzeigen. Von den vielfältigen Au^I-katalysierten Reaktionen wurden die Grundlagen der Hydroaminierung von Dienen durch {R₃PAu}⁺ kürzlich in einem Beitrag von Russell et al. untersucht.^[2] Mit diesem Highlight möchte ich die Arbeit der Autoren von einem akademischen Blickwinkel aus betrachten.

Gold ist in vielerlei Hinsicht ungewöhnlich: So hält es beispielsweise den Rekord für die höchste Elektronegativität eines Metalls: $\chi_p(\text{Au})$ beträgt 2.54 und ist somit nahe der von C (2.55) oder H (2.20) und unterscheidet sich stark von dem Wert der leichteren Homologen Cu und Ag (Tabelle 1). Allerdings weichen die Mulliken-Jaffé-Skala und andere Skalen von diesem hohen Wert ab und kommen zu deutlich tieferen

Werten (Tabelle 1). Dennoch kann Gold echte Au⁻-Salze bilden,^[3] z.B. Cs⁺Au⁻, wodurch es seine Elektronen anziehenden Eigenschaften demonstriert (vgl. EA in Tabelle 1). Zudem ist es eine echte Kohlenstoff-Lewis-Säure und bevorzugt die Koordination an weiche Kohlenstoffliganden gegenüber der an elektronegativere Elemente. Außerdem sind seine chemischen Eigenschaften streng orbitalbestimmt, sehr kovalent und stark durch relativistische Effekte beherrscht, die größtenteils zur Kontraktion des 6s-Atomorbitals führen (oder einer Kombination des 6s- und dem relativistisch destabilisierten 5d₂-Atomorbital), wodurch es perfekt für flexible orbitalbasierte Wechselwirkungen geeignet ist.

Au^I bildet lineare 14-VE-Komplexe des Typs [L-Au-L]⁺ (L = weicher Donor gemäß dem HSAB-Konzept), in denen Au als sd-hybridisiert betrachtet werden kann. Wie sieht es aber mit einfacher Au^I-Organometallchemie aus? Im Unterschied zu Cu und Ag bildet Au^I thermisch stabile Goldcarbonylverbindungen, die lediglich σ -gebunden sind, was sich durch die ungewöhnlich hohe CO-Streckschwingungsfrequenz des linearen [OC-Au-CO]⁺ von 2254 cm⁻¹ zeigt (Abbildung 1).^[7] Dieser Wert ist deutlich höher als der in freiem CO (2143 cm⁻¹) und schließt Rückbindungsanteile ausgehend von Au weitgehend aus. Es gibt keine Hinweise auf höhere Au^I-Carbonylverbindungen wie [Au(CO)₃]⁺ oder [Au(CO)₄]⁺.

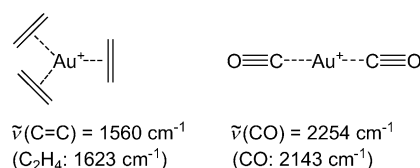


Abbildung 1. Einfache Organometallverbindungen des Au^I-Kations und ihre wesentlichen Schwingungsfrequenzen^[6,7] als Indikator für die Bindungssituation im Komplex.

Tabelle 1: Fundamentale Eigenschaften von Gold im Vergleich mit den leichteren Homologen Kupfer und Silber sowie mit Wasserstoff.

Element	χ (Pauling/Mulliken-Jaffé ^[a])	IE [eV]	EA [eV]	d(M–C) [pm] ^[b]
Cu	1.90/1.49	7.73	–1.24	214.7(8)
Ag	1.93/1.47	7.58	–1.30	239.6(5)
Au	2.54/1.87	9.22	–2.31	226.8(5)
H	2.20/2.25	13.60	–0.75	–

[a] Elektronegativität χ des n s-Orbitals ($n = 1, 4, 5, 6$). [b] M–C-Abstand in den isostrukturellen [M(η^2 -C₂H₄)₃]⁺[WCA][–]-Komplexen (M = Cu, Ag; WCA = [Al(OC(CF₃)₃)₄][–];^[4,5] M = Au, WCA = [SbF₆][–]). IE = Ionisationspotential, EA = Elektronenaffinität.

[*] Prof. Dr. I. Krossing

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
und
Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS),
Universität Freiburg
Albertstraße 19, 79104 Freiburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Universität Freiburg, dem DFG-IRTG 1038 und dem Freiburg Institute for Advanced Studies FRIAS.

Mit Ethen, dem einfachsten Alken, als Ligand erhält man die η^2 -gebundene planare Speichenradstruktur [Au(η^2 -C₂H₄)₃]⁺ schon mit dem klassischen [SbF₆][–]-Gegenion^[6] und ersten Arbeiten zufolge auch mit [Al(OC(CF₃)₃)₄][–]. Hier zeigt die leicht rotverschobene C=C-Streckschwingung die mögliche teilweise Rückbindung vom Goldzentrum in die Orbitale des Liganden (Abbildung 1). Experimentell wurden keine Belege für ein lineares [Au(η^2 -C₂H₄)₂]⁺ gefunden. Ge-

maß Ladungsdichtestudien^[5] wird die Bindung in den $\{\text{Au}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\}^+$ -Einheiten am besten als kovalent mit zwei getrennten Au-C-Bindungspfaden beschrieben, mit bindungskritischen Punkten bei $0.57\text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ und einem ringkritischen AuC_2 -Punkt bei $0.56\text{ e}^- \text{Å}^{-3}$. Es gibt also eine schwache Rückbindung im $[\text{Au}(\eta^3\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+$ -Komplex, und in Gegenwart von drei einfachen, unsubstituierten Alkenen wird eine trigonal-planare Koordination bevorzugt.

Wie sehen nun die möglichen Strukturen von $[\text{R}_3\text{PAu}(1,3\text{-Dien})]^+$ -Komplexen aus, die für die Hydroaminierung relevant sind? Allgemein werden die drei in Abbildung 2a–c gezeigten Bindungsmodi erwartet. Die Stabilität der Modi

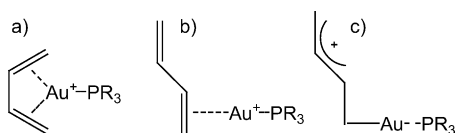
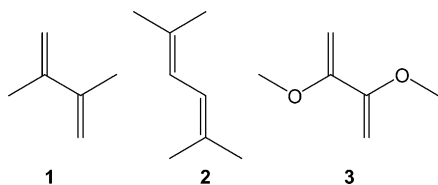


Abbildung 2. a)–c) Grundsätzliche Bindungsmodi für die Wechselwirkung von einfachen 1,3-Dienen mit einer kationischen $\{\text{R}_3\text{PAu}\}^+$ -Einheit.

(a)–(c) in Abbildung 2 wird eindeutig durch das Substitutionsmuster am 1,3-Dien beeinflusst. Wenn die am Kohlenstoff lokalisierte Ladung in Abbildung 2c durch elektronenschiebende +M-Substituenten am Dien stabilisiert werden kann, wird (c) wahrscheinlich gegenüber (a) und (b) bevorzugt. Allerdings ist das experimentelle Wissen über solche Bindungssituationen rar,^[8] weshalb den vor Kurzem veröffentlichten kombinierten experimentellen und rechnerischen Arbeiten von Russell et al. besondere Bedeutung zukommt.^[2] Um die elektronische Situation um das Dien zu verändern, haben die Autoren die drei Modelldiene **1–3** gewählt und



deren Koordinationsverhalten gegenüber $\{\text{R}_3\text{PAu}\}^+$ studiert. Allerdings haben sie zunächst die katalytische Aktivität der intermediär hergestellten $[\text{R}_3\text{PAu}(\text{Dien})]^+[\text{SbF}_6]^-$ -Salze für die Hydroaminierung des Diens mit Benzylcarbammat in 1,2-Dichlormethan in der Gegenwart von 10 Mol-% Katalysator untersucht. Während **1** und **2** unter milden Bedingungen durch Hydroaminierung ein Allylamin bildeten, zeigte das üblicherweise reaktivere Substrat **3** keinen Umsatz.

Als nächstes wurden Einkristalle von allen drei $[\text{R}_3\text{PAu}(\text{Dien})]^+[\text{SbF}_6]^-$ -Salzen gezüchtet und röntgenographisch untersucht. Es wurde herausgefunden, dass die η^4 -Struktur in Abbildung 2a nie realisiert wurde; stattdessen wurde für **1** und **2** eine um ca. 8% gegen die äußeren C-Atome verschobene η^2 -Struktur gefunden (Abbildung 2b). Mit Ligand **3** wurde diese Verschiebung deutlich ausgeprägter, und es bil-

dete sich eine Struktur, die am besten als η^1 zu bezeichnen ist, wie im Grenzfall in Abbildung 2c gezeigt wird (45% Verschiebung; Au-C-Bindung bei 218 (koordiniertes C-Atom) und 254 pm (nichtkoordiniertes C-Atom)).

Was ist die Ursache für diese abweichenden Strukturen auf molekularer Ebene? DFT-Rechnungen der Autoren am Modellkomplex $[\text{Me}_3\text{PAu}(1,3\text{-Dien})]^+$ belegen ebenfalls die beobachtete asymmetrische Verschiebung von η^2 (**1**, **2**) hin zu η^1 (**3**). Da die Au^I-Chemie hauptsächlich orbitalbestimmt ist, hat es uns interessiert zu untersuchen, ob diese Strukturpräferenz auch auf der Basis von einfachen Grenzorbinalebetrachtungen verstanden werden kann. Wir haben daher **1–3** sowie $\{\text{Me}_3\text{PAu}\}^+$ auf BP86/SV(P)-Niveau (Au: SDD 60 VE ECP) optimiert und ihre Kohn-Sham-Grenzorbitale analysiert. In Abbildung 3 erkennt man, dass das Ak-

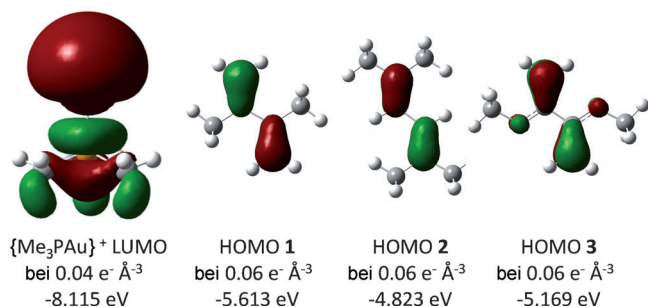
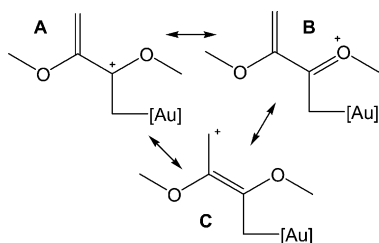


Abbildung 3. Kohn-Sham-Grenzorbitale der optimierten Strukturen des $\{\text{Me}_3\text{PAu}\}^+$ -Kations und **1–3** auf BP86/SV(P)-Niveau (Au: SDD 60 VE ECP).

zeptor-LUMO-Orbital von $\{\text{Me}_3\text{PAu}\}^+$ aus Symmetriegründen perfekt dazu geeignet ist, nur eines der beiden verfügbaren π -Orbitale der C=C-Bindung zur Koordination anzugreifen (verschiedene Phasen der π -Lappen zeigen zum Akzeptor hin); selbiges gilt für das *cis*-Isomer. Wenn aber drei unabhängige Alkene mit dem zentralen Goldatom wechselwirken, wie im $[\text{Au}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+$ -Komplex, bilden die drei π -Donororbitale einen Satz von Ligandengruppenorbitalen, von denen das energetisch niedrigste immer in Phase zu dem Orbital ist, das zum zentralen 6s-Akzeptororbital hinzeigt. Dadurch ist bei einer Anordnung mit drei unabhängigen Alkenen die trigonale Speichenradanordnung möglich. Wenn jedoch ein 1,3-Dien mit einem Akzeptororbital von $\{\text{Me}_3\text{PAu}\}^+$ wechselwirkt, müssen die beiden unabhängigen π -Orbitale der C=C-Bindungen entgegengesetzte Phasen haben (Abbildung 3), und somit ist – unabhängig von den Substituenten – eine trigonale $[(\eta^1\text{-R}_3\text{P})\text{Au}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Anordnung wegen der Art der Grenzorbitale unmöglich. Ebenso ist die Verschiebung der gebildeten Strukturen aus der idealen η^2 -Koordination mit dem $\{\text{Me}_3\text{PAu}\}^+$ -Kation schon durch die Natur der HOMO-Donororbitale des Diens vorgegeben: Bei **1** und **2** sind die Koeffizienten der äußersten Atome, C^A und C^D, der (C^A=C^B)-(C^C=C^D)-Reihe etwas größer und induzieren dadurch die achtprozentige Verschiebung der Au-(C^A=C^B)-Wechselwirkung. Bei **3** ist dieser Effekt deutlicher ausgeprägt, die Verschiebung wird bevorzugt und erreicht 45%. Außerdem verhält sich Au⁺ in gewissem Maße wie ein großes

Proton: Durch den η^1 -Angriff auf C^A wird die positive Ladung formal zu C^B verschoben (Resonanzstruktur **A**). Im Unterschied zu **1** und **2** kann solch eine Anordnung durch eine Rückbindung (Resonanzstrukturen **B/C**) vom freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der OMe-Gruppe stabilisiert werden und führt damit zu einer weiteren Stabilisierung der η^1 -Wechselwirkung bei Dien **3**.



Diese Rückbindung stabilisiert zwar die carbokationische Ladung im Komplex mit **3**, führt allerdings auch zu einer größeren Barriere für die Verschiebung der $\{R_3PAu\}^+$ -Einheit entlang des $(C^A=C^B)-(C^C=C^D)$ -Pfads: DFT-Rechnungen zeigten, dass der Übergangszustand für eine derartige Verschiebung, d.h. die Koordination der $\{Me_3PAu\}^+$ -Einheit zu den beiden zentralen C^B-C^C -Atomen des Diens, um 65 kJ mol^{-1} höher liegt als der η^1 -Grundzustand. Der Grund dafür scheint zu sein, dass die starke $C=O$ -Bindung im Grundzustand der $[R_3PAu(3)]^+$ -Struktur (132 pm ; Resonanzstruktur **B**) im Übergangszustand beträchtlich geschwächt werden muss ($d_{CO} = 135\text{ pm}$). Ohne Mesomeriestabilisierung, z.B. in Komplexen mit **1** oder **2**, sind die entsprechenden Übergangszustände besser zugänglich und energetisch nur um 31 (**1**) oder 44 kJ mol^{-1} (**2**) gegenüber dem entsprechenden η^2 -Grundzustand angehoben. Deshalb verhält sich das gesamte System mit **1** und **2** flexibler gegenüber

einem Angriff eines Aminnukleophils und wird daher leichter einer Hydroaminierung unterzogen.

Wir erwarten, dass die im Originalbeitrag ausgearbeiteten und hier weiter ausgeführten Prinzipien auch für viele verwandte Fälle gelten. Diese Erkenntnisse zeigen erneut auf, welche Bedeutung die Orbitalkontrolle für Au^I -Systeme in der Katalyse und anderswo hat.

Eingegangen am 11. August 2011

Online veröffentlicht am 7. November 2011

- [1] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346; A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; R. A. Widenhoefer, X. Q. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555–4563; A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403; E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333–346; A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885–3903.
- [2] R. A. Sanguramath, T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, J. E. McGrady, C. A. Russell, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7734–7737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7592–7595.
- [3] M. Jansen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1826–1835.
- [4] a) I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903–5906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725–5728; b) G. Santiso-Quinones, A. Reisinger, J. Slattery, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2007**, 5046–5048.
- [5] A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Ruegger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505–9520.
- [6] H. V. R. Dias, M. Fianchini, T. R. Cundari, C. F. Campana, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 566–569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 556–559.
- [7] H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8972–8980.
- [8] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232; R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3182.