



## Anionisch, kationisch, neutral

## Goldchlorid und Goldbromid mit drei unterschiedlichen Oxidationsstufen\*\*

Detlef Schröder,\* Reuben Brown,  
Peter Schwerdtfeger, Xue-Bin Wang, Xin Yang,  
Lai-Sheng Wang und Helmut Schwarz

Roald Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die häufigsten Oxidationsstufen des Golds sind 0, I und III, allerdings sind auch einige Au<sup>I</sup>-Verbindungen bekannt, die jedoch meist Au-Au-Wechselwirkungen enthalten.<sup>[1,2]</sup> Ein echtes Gold(II)-chlorid, AuCl<sub>2</sub>, ist in der kondensierten Phase bisher unbekannt.<sup>[3]</sup> So sind Verbindungen wie CsAuCl<sub>3</sub> oder Au<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> gemischtvalente Spezies, die Au<sup>I</sup> und Au<sup>III</sup> enthalten.<sup>[4,5]</sup> Ferner führt auch die Photooxidation von AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> in Lösung direkt zu Au<sup>III</sup>, ohne dass Hinweise auf die Bildung von Au<sup>II</sup>-Intermediaten gefunden werden.<sup>[6]</sup> Rich und Taube schlugen jedoch 1954 die Bildung der transienten Au<sup>II</sup>-Verbindung AuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> in Redoxreaktionen von Fe<sup>2+</sup> und AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> vor.<sup>[7]</sup>

Hier berichten wir über experimentelle und theoretische Gasphasenstudien zu den Golddihalogeniden AuX<sub>2</sub><sup>-/0/+</sup> (X = Cl, Br) in drei unterschiedlichen Ladungszuständen, d.h. AuX<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen mit formalem Gold(I), neutrale AuX<sub>2</sub>-Spezies mit formalem Gold(II) und AuX<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen, die Gold(III)-Verbindungen darstellen, so lange sie als Dihalogenide betrachtet werden können (siehe unten).

[\*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-21102  
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de

Dr. R. Brown, Prof. Dr. P. Schwerdtfeger  
Department of Chemistry  
University of Auckland  
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)

Dr. X. B. Wang, Dr. X. Yang, Prof. Dr. L. S. Wang  
Department of Physics  
Washington State University  
2710 University Drive, Richland, WA 99352 (USA)  
und  
W. R. Wiley Environmental Molecular Science Laboratory  
Pacific Northwest National Laboratory  
P. O. Box 999, Richland, WA 99352 (USA)

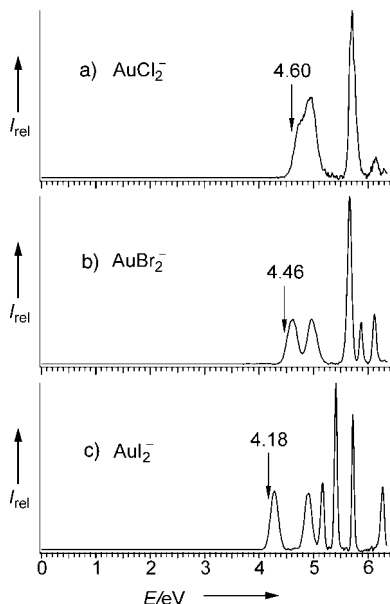
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der US National Science Foundation und der Royal Society of New Zealand (Marsden scheme) unterstützt. Die Arbeiten in Washington wurden am W. R. Wiley Environmental Molecular Science Laboratory ausgeführt, einer nationalen Forschungseinrichtung, die vom Department of Energy's Office of Biological and Environmental Research unterstützt und durch Batelle vom US Department of Energy betrieben wird. Die Berliner Gruppe dankt der Degussa AG für die Bereitstellung von Gold(III)-halogeniden. R.B. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung (Bonn) für ein Forschungsstipendium.

weiterer vier Schritte, deren Ausbeute nicht spezifiziert wurde (siehe Fußnote 10 in Lit. [5b]).

- [9] a) A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 632–635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609–612; b) A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856–13863.
- [10] Verwandte eisenkatalysierte Kreuzkupplungen mit Alkenylhalogeniden beschreiben u.a.: a) M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487–1489; b) G. Cahiez, H. Avedissian, *Synthesis* **1998**, 1199–1205, zit. Lit.
- [11] M. El Hadrami, J.-P. Laverne, P. Viallefond, M. Y. A. Itto, A. Hasnaoui, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3985–3988.
- [12] Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis werden in der Regel durch Amine vergiftet. Dieses Problem kann durch Protonierung vermieden werden, siehe z.B.: a) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857; b) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275–8280.
- [13] A. Fürstner, O. Guth, A. Duffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811–4820.
- [14] Für frühere Anwendungen dieses Katalysators siehe: a) A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601–602; b) A. Fürstner, O. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738–1742; c) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 60–68; d) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2001**, 671–672; e) A. Fürstner, K. Radkowski, C. Wirtz, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7061–7069; f) A. Fürstner, F. Jeanjean, P. Razon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2203–2206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2097–2101; g) A. Fürstner, M. Schlegel, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 657–665.
- [15] Übersichten: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043; c) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2037–2056.
- [16] Für eine allgemeine Diskussion von Cyclisierungsreaktionen in Abhängigkeit von der Ringgröße siehe: L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1–111.
- [17] D. Tindall, J. H. Pawlow, K. B. Wagener, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 183–198.
- [18] Im Gegensatz dazu sind makrocyclische Alkene gegenüber Rutheniumkatalysatoren der „zweiten Generation“ nicht inert. Während dies im vorliegenden Fall zu unerwünschter Polymerisation führt, kann man diese erhöhte Reaktivität auch präparativ gezielt nutzen: a) A. B. Smith, C. M. Adams, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 990–991; b) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449–451; c) C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2145–2147; d) A. Fürstner, O. R. Thiel, N. Kindler, B. Bartkowska, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7990–7995.
- [19] Für frühere Beispiele von „Katalyse-Tandems“ aus RCM und Hydrierung mithilfe von Ruthenium-Carben-Komplexen siehe: a) A. Fürstner, K. Langemann, N. Kindler, Studiengesellschaft Kohle mbH, US Patent 5,936,100 **1999** (Priorität 16. Dezember 1996); b) J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312–11313.
- [20] Die Insertion von Mg in käufliches 6-Brom-1-hexen führt nicht nur zur Bildung von 5-Hexenylmagnesiumbromid, sondern auch zu teilweiser Cyclisierung unter Bildung von (Cyclopentylmethyl)magnesiumbromid, siehe: D. Lal, D. Griller, S. Husband, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6355–6357. Die daraus resultierenden Nebenprodukte können im vorliegenden Fall säulenchromatographisch abgetrennt werden; die Ausbeute an **14** bezieht sich somit auf analytisch reines Produkt.

Auf experimenteller Seite wurden zwei sich ergänzende Methoden angewendet: Photoelektronenspektroskopie (PES)<sup>[8]</sup> und Sektorfeld-Massenspektrometrie unter Verwendung der Ladungsumkehr(charge reversal, CR)- und Neutralisations-Reionisations(NR)-Technik sowie der daraus abgeleiteten NIDD-Methode (NIDD = neutral-and-ion decomposition difference).<sup>[9,10]</sup> Beide Experimente gehen von den entsprechenden massenselektierten  $\text{AuX}_2^-$ -Ionen als Vorstufen aus. Im PES-Aufbau können  $\text{AuX}_2^-$ -Ionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) durch Elektrospray-Ionisation verdünnter  $\text{AuX}$ -Lösungen in Wasser/Methanol erzeugt werden.<sup>[11]</sup> Im Sektorfeld-Gerät<sup>[12,13]</sup> führt die FAB-Technik (FAB = fast-atom bombardment) mit wässrigen Suspensionen von  $\text{AuX}_3$  zum Ziel; allerdings versagt die FAB-Technik für  $\text{X} = \text{I}$ , da beim Kontakt von  $\text{AuI}_3$  mit dem metallischen Probenhalter sofort ein Goldspiegel entsteht. Auch Goldfluorid-Ionen konnten auf diese Weise nicht erzeugt werden, was auf die rasche Hydrolyse von Goldfluoriden zurückgeführt wird.

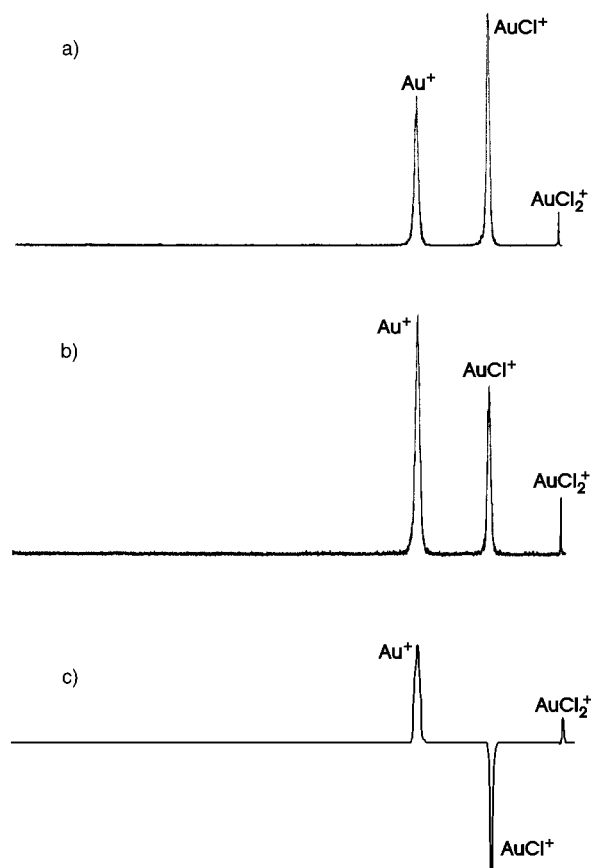
Die Photoelektronenspektren der  $\text{AuX}_2^-$ -Ionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) weisen auf beträchtliche Elektronenaffinitäten der entsprechenden Neutralteilchen hin (Abbildung 1). So betragen die vertikalen Austrittsenergien  $\text{VDE}(\text{AuCl}_2^-) = 4.74 \pm 0.05 \text{ eV}$ ,  $\text{VDE}(\text{AuBr}_2^-) = 4.61 \pm 0.05 \text{ eV}$  und  $\text{VDE}(\text{AuI}_2^-) = 4.28 \pm 0.05 \text{ eV}$ . Adiabatische Werte, d. h. die Elektronenaffinitäten der Neutralteilchen, können unter Berücksichtigung der spektralen Bandbreite durch lineare Extrapolation des Schwellenverhaltens der ersten Signale auf die Basislinie abgeschätzt werden. Die Analyse führt zu den Werten:  $\text{EA}(\text{AuCl}_2) = 4.60 \pm 0.07 \text{ eV}$ ,  $\text{EA}(\text{AuBr}_2) = 4.46 \pm 0.07 \text{ eV}$  und  $\text{EA}(\text{AuI}_2) = 4.18 \pm 0.07 \text{ eV}$ . Die vergleichsweise geringen Unterschiede ( $\leq 0.15 \text{ eV}$ ) zwischen vertikalen und adiabatischen Übergängen deuten auf geometrisch ähnliche Strukturen von anionischem und neu-



**Abbildung 1.** Photoelektronenspektren von a)  $\text{AuCl}_2^-$ , b)  $\text{AuBr}_2^-$  und c)  $\text{AuI}_2^-$ -Ionen bei 193 nm (6.424 eV). Die abgeleiteten adiabatischen Elektronenaffinitäten von  $\text{AuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind durch die vertikalen Pfeile angezeigt.

tralem  $\text{AuX}_2^{-/0}$  hin. Die PE-Spektren zeigen noch eine Reihe weiterer Banden bei höheren Energien, die auf angeregte Zustände des neutralen  $\text{AuX}_2$  hinweisen; diese Aspekte werden in einer weiteren Arbeit analysiert werden. Hier möchten wir uns auf die Grundzustandseigenschaften der  $\text{AuX}_2^{-/0/+}$ -Systeme (mit Schwerpunkt  $\text{X} = \text{Cl}$ ) konzentrieren.

Bei Stoßaktivierung von massenselektiertem  $\text{AuCl}_2^-$  im Sektorfeldgerät wird  $\text{AuCl}^+$  als einziges Fragment beobachtet. Das bei Umpolung des Analysators auf positive Ionen erhaltene CR-Spektrum (Abbildung 2a) zeigt ein  $\text{AuCl}^+$ -Signal als Basispeak (100%), ein deutliches  $\text{AuCl}_2^+$ -Signal des umgepolten Mutterions sowie ein Signal des atomaren  $\text{Au}^+$ ; ein schwaches Signal für  $\text{Cl}^+$  kann nur bei höchster Empfindlichkeit beobachtet werden ( $< 1\%$ , nicht sichtbar in Abbildung 2a). Während auch im NR-Spektrum von  $\text{AuCl}_2^-$  die  $\text{AuCl}_n^+$ -Signale ( $n=0-2$ ) vorherrschen, ist die relative Ausbeute an  $\text{AuCl}^+$  deutlich geringer (Abbildung 2b).<sup>[14]</sup> Qualitativ weisen derartige Intensitätsunterschiede in den CR- und NR-Spektren auf beträchtliche Unterschiede zwischen dem mehr oder weniger simultanen Verlust von zwei Elektronen im CR- ( $\text{AuCl}_2^- \rightarrow \text{AuCl}_2^+$ ) und dem stufenweisen Verlust von jeweils einem Elektron im NR-Modus (zuerst  $\text{AuCl}_2^- \rightarrow \text{AuCl}_2$ , dann  $\text{AuCl}_2 \rightarrow \text{AuCl}_2^+$ ) hin. Das NIDD-Verfahren<sup>[10,15]</sup> ermöglicht eine quantitative Analyse des differentiellen Fragmentierungsverhaltens von  $\text{AuCl}_2^-$  unter CR-

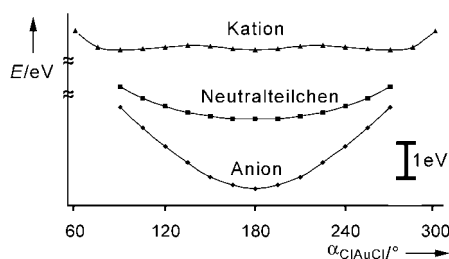


**Abbildung 2.** a) CR-, b) NR- und c) NIDD-Spektren von massenselektiertem  $\text{AuCl}_2^-$ , das durch FAB einer wässrigen Suspension von Gold(III)-chlorid erzeugt wurde.

und NR-Bedingungen. Im NIDD-Spektrum von  $\text{AuCl}_2^-$  liefern sowohl das umgepolte Molekölion  $\text{AuCl}_2^+$  als auch das  $\text{Au}^+$ -Fragment positive Signale, während das Signal des  $\text{AuCl}^+$ -Ions deutlich im negativen Bereich liegt (Abbildung 2c).

Diese experimentellen Befunde lassen mehrere Schlüsse zu. Zunächst belegt das Auftreten eines  $\text{AuCl}_2^+$ -Signals im NR-Experiment die Existenz eines transienten  $\text{AuCl}_2^-$ -Neutralteilchens mit einer Lebenszeit von mindestens einigen Mikrosekunden, entsprechend der Flugzeit zwischen den sequenziellen Stoßprozessen. Weiterhin deutet das positive NIDD-Signal des Mutterions darauf hin, dass der stufenweise Elektronentransfer im NR-Modus wegen der Möglichkeit zwischenzeitlicher Relaxation günstigere Franck-Condon-Faktoren aufweist als die direkte Ladungsumkehr des Anions. In ähnlicher Weise deutet die Umkehr der  $\text{AuCl}^+/\text{Au}^+$ -Verhältnisse unter CR- und NR-Bedingungen auf signifikante Unterschiede zwischen den Potentialenergiehyperflächen von anionischem, neutralem und kationischem  $\text{AuCl}_2^{-/0/+}$  hin. Schließlich liefern energieaufgelöste CR- und NR-Experimente<sup>[16]</sup> die Energiebilanzen der entsprechenden Redoxübergänge mit  $\Delta E_{\text{CR}} = 16.5 \pm 1.0$  eV und  $\Delta E_{\text{NR}} = 16.0 \pm 1.0$  eV.<sup>[17]</sup> In erster Näherung entsprechen diese Werte dem Energiebedarf der jeweiligen vertikalen Elektronentransfers:  $\text{AuCl}_2^- \rightarrow \text{AuCl}_2^+$  beim CR und zunächst  $\text{AuCl}_2^- \rightarrow \text{AuCl}_2$ , dann  $\text{AuCl}_2 \rightarrow \text{AuCl}_2^+$  im NR-Experiment.

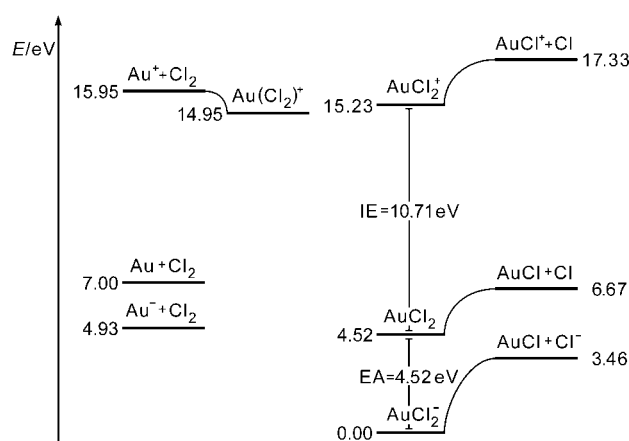
Für eine tiefergehende Analyse der experimentellen Befunde bietet sich eine theoretische Studie des  $\text{AuCl}_2^{-/0/+}$ -Systems mithilfe der skalar-relativistischen Coupled-Cluster-Methode an (CCSD(T)).<sup>[18–21]</sup> In guter Übereinstimmung mit vorherigen Ergebnissen<sup>[22]</sup> sagt dieses Verfahren für das  $\text{AuCl}_2^-$ -Ion einen Singulett-Grundzustand ( $^1\Sigma_g^+$ ) mit einer Bindungslänge von  $r_{\text{AuCl}} = 2.29$  Å und einem Winkel von  $\alpha_{\text{ClAuCl}} = 180^\circ$  voraus. Auch für das neutrale  $\text{AuCl}_2$  wird eine lineare Anordnung berechnet ( $^2\Pi_g$ ,  $r_{\text{AuCl}} = 2.25$  Å). Der geringe Unterschied der Bindungslängen ( $\Delta r_{\text{AuCl}} = 0.04$  Å) ist in guter Übereinstimmung mit den ähnlichen vertikalen und adiabatischen Austrittsenergien von  $\text{AuCl}_2^-$  in den PE-Spektren (siehe oben). Bemerkenswert ist jedoch das im Neutralteilchen wesentlich weichere Potential der Cl-Au-Cl-Biegeschwingung (Abbildung 3). Schließlich sagen diese Rechnungen adiabatische und vertikale Austrittsenergien für  $\text{AuCl}_2^-$  von 4.77 bzw. 4.85 eV voraus, was mit dem Experiment recht gut übereinstimmt.



**Abbildung 3.** Schematische Biegepotentiale von  $\alpha_{\text{ClAuCl}}$  in  $\text{AuCl}_2^-$ ,  $\text{AuCl}_2$  und  $\text{AuCl}_2^+$  gemäß der CCSD(T)-Rechnungen. Zur Darstellung der Unterschiede auf einer vernünftigen Skala wurden die linearen Minima der Kurven auf einem willkürlich gewählten Abstand von 2 eV für jeden Ladungszustand fixiert.

Eine wesentlich komplexere Situation ergibt sich für die kationische Spezies. In diesem dreiatomigen  $\text{AB}_2$ -System gibt es nicht weniger als drei energetisch niedrig liegende Minima auf der Singulett-Fläche: ein lineares  $\text{AuCl}_2^+$ -Ion ( $^1\Pi_g$ ) mit  $r_{\text{AuCl}} = 2.21$  Å, eine gewinkelte ( $\alpha_{\text{ClAuCl}} = 94^\circ$ ), aber ansonsten ähnliche  $\text{AuCl}_2^+$ -Struktur ( $^1B_1$ ,  $C_{2v}$ ) mit  $r_{\text{AuCl}} = 2.24$  Å und ein gewinkeltes,  $C_s$ -symmetrisches Ion mit einer andersartigen Atomverknüpfung,  $\text{Au}(\text{Cl}_2)^+$  ( $^1A_1$ ), mit  $r_{\text{AuCl}} = 2.45$  Å,  $r_{\text{ClCl}} = 2.06$  Å und  $\alpha_{\text{ClAuCl}} = 35^\circ$  (entsprechend  $\alpha_{\text{AuClCl}} = 102^\circ$ ). In Bezug auf die Bindungsschemata können die beiden ersten Isomere als Dichloride mit formalem Gold(III) angesehen werden, während das dritte Isomer dem Ion/Neutral-Komplex von atomarem  $\text{Au}^+$  mit einem Chlormolekül entspricht.<sup>[23]</sup> Auf dem CCSD(T)-Niveau sind diese drei Isomere energetisch 0.72, 0.72 bzw. 1.00 eV unterhalb der entsprechenden Dissoziationsasymptote  $\text{Au}^+ + \text{Cl}_2$  angesiedelt.<sup>[24]</sup> Die energetische Nähe von linearem und gewinkeltem  $\text{AuCl}_2^+$  hat eine Analogie in der T-förmigen Struktur von neutralem  $\text{AuCl}_3$  und der quadratisch-planaren Koordination im dimeren  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ .<sup>[25,26]</sup> Die Bindungsstärke von etwa 1 eV für den End-on-Komplex von  $\text{Au}^+$  mit molekularem Chlor stimmt mit Gasphasenstudien zur Koordination anderer Liganden an Gold(I) gut überein.<sup>[27]</sup> Für das lineare Isomer  $\text{AuCl}_2^+$  ( $^1\Pi_g$ ) ergeben sich adiabatische und vertikale Ionisierungsenergien von 10.71 bzw. 10.79 eV (in Summe 15.55 eV für den vertikalen Übergang  $\text{AuCl}_2^- \rightarrow \text{AuCl}_2^+$ ).

Die berechneten Potentialenergieflächen von  $\text{AuCl}_2^{-/0/+}$  (Abbildungen 3 und 4) lassen eine konsistente Erklärung der experimentellen Befunde zu. Vertikale Ladungsumkehr des Anions führt zum kationischen Gold(III)-dichlorid  $\text{AuCl}_2^+$ , das bei weitergehender Fragmentierung im Hochenergiestoß bevorzugt atomares Chlor verliert. Im Unterschied dazu führt die Neutralisation des Anions zu einem Neutralteilchen mit deutlich niedrigerer Cl-Au-Cl-Biegeschwingung, sodass bei der Reionisation auch das gewinkelte  $\text{AuCl}_2^+$ -Ion und vor allem das stabilere  $\text{Au}(\text{Cl}_2)^+$ -Isomer zugänglich sind. Dieses Schema erklärt zwanglos das positive NIDD-Signal des Mutterions. Ferner begünstigt eine solche strukturelle Umlagerung den Zugang zur niedrig liegenden Dissoziation in



**Abbildung 4.** Redoxprofile von  $\text{AuCl}_2^-$ ,  $\text{AuCl}_2$  und  $\text{AuCl}_2^+$  gemäß der CCSD(T)-Rechnungen (Energien in eV relativ zum Anion). Zur besseren Übersicht ist das gewinkelte  $\text{AuCl}_2^+$ -Isomer ausgelassen (siehe Text).

$\text{Au}^+ + \text{Cl}_2$ , was das positive NIDD-Signal für  $\text{Au}^+$  erklärt. Aufschlussreich ist ein Vergleich der berechneten Au-Cl-Bindungsenergien der linearen  $\text{AuCl}_2^{-/0/+}$ -Spezies als Funktion der Ladung. Die berechneten Werte von  $D_0(\text{ClAu-Cl}^-) = 3.45 \text{ eV}$  im Anion,  $D_0(\text{ClAu-Cl}) = 2.15 \text{ eV}$  im Neutralteilchen und  $D_0(\text{ClAu}^+-\text{Cl}) = 2.10 \text{ eV}$  im Kation lassen darauf schließen, dass alle drei Spezies als kovalente Metallhalogenide aufgefasst werden können. Goldchlorid kann in der Gasphase demnach in drei unterschiedlichen Oxidationszuständen existieren.<sup>[23]</sup>

Kurz sei noch darauf hingewiesen, dass im  $\text{AuBr}_2^{-/0/+}$ -System eine ähnliche Situation vorzuliegen scheint. So ähneln die anhand der PE-Spektren erhaltenen Austrittsenergien denen des Dichlorids, und die  $\text{AuBr}_n^+$ -Fragmente ( $n = 0-2$ ) in den CR- und NR-Spektren von  $\text{AuBr}_2^-$  (Intensitäten unter CR/NR-Bedingungen:  $\text{AuBr}_2^+ 25/55$ ,  $\text{AuBr}^+ 100/100$ ,  $\text{Au}^+ 25/45$ ) führen zu positiven NIDD-Signalen für das Mutterion  $\text{AuBr}_2^+$  und atomares  $\text{Au}^+$ , während das  $\text{AuBr}^+$ -Fragment auf der negativen Skala erscheint. Erste Rechnungen zu linearem  $\text{AuBr}_2^{-/0/+}$  bestätigen einen ähnlichen Verlauf der Hyperflächen wie im Falle von  $\text{AuCl}_2^{-/0/+}$ .

Die hier vorgestellten massenspektrometrischen Untersuchungen belegen, dass in der Gasphase die Goldhalogenide  $\text{AuCl}_2$  und  $\text{AuBr}_2$  drei unterschiedliche Oxidationszustände einnehmen können. Im Hinblick auf die Stabilität von Gold(II)-halogeniden in kondensierter Phase ergibt die Kombination der berechneten Bildungsenthalpie von  $\Delta_f H(\text{AuCl}_2) = 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[28]</sup> mit  $\Delta_f H(\text{AuCl}) = 50 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[30]</sup> und  $\Delta_f H(\text{AuCl}_3) = 48 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[31]</sup> dass die Disproportionierung von neutralem Gold(II)-chlorid gemäß Reaktion (1) ca.  $38 \text{ kcal mol}^{-1}$  endotherm ist.<sup>[32]</sup>



Obwohl demnach  $\text{AuCl}_2$  in der idealisierten Gasphase gegen eine Disproportionierung stabil ist, wird es in der kondensierten Phase wahrscheinlich als  $\text{Au}^+[\text{AuCl}_4]^-$  vorliegen. Zur Isolierung stabiler Gold(II)-Verbindungen ist es daher notwendig, die Disproportionierung durch eine geeignete Ligandenumgebung zu verhindern. Ein schönes Beispiel für eine derartige Stabilisierung von Gold(II) ist das kürzlich von Seidel und Seppelt isolierte  $\text{AuXe}_4^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2^-$ .<sup>[33,34]</sup>

Eingegangen am 21. Oktober 2002 [Z50405]

- [1] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [2] Siehe auch: W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2742.
- [3] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Au, Suppl. B1, **1992**, S. 189.
- [4] N. Elliot, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1846.
- [5] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino, G. Perego, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 31, zit. Lit.
- [6] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4539.
- [7] R. L. Rich, H. Taube, *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 6.
- [8] L. S. Wang, C. F. Ding, X. B. Wang, S. E. Barlow, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1957.
- [9] N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347.

- [10] a) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91; b) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *172*, 181.
- [11] Die PES-Apparatur besteht aus einer magnetischen Flasche mit angekoppeltem Flugzeit(ToF)-Photoelektronen-Analysator und einer Elektrospray-Ionenquelle.<sup>[8]</sup> Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden mmolare Lösungen von  $\text{AuX}$  in Wasser/Methanol (1:9,  $\text{pH} \approx 7$ ) bei Normaldruck und einem Potential von  $-2.2 \text{ kV}$  durch eine Nadel von  $0.01 \text{ mm}$  Durchmesser gesprüht. Die aus der Quelle austretenden Anionen, vor allem  $\text{AuX}_2^-$  und  $\text{AuX}_4^-$ , wurden durch einen RF-only-Quadrupol in eine Ionenfalle überführt, in der sie  $0.1 \text{ s}$  gesammelt werden, bevor sie in ein TOF-Massenspektrometer extrahiert werden. Zur Aufnahme der PE-Spektren wurden die gewünschten Anionen massenselektiert und in einer magnetischen Flasche mit einem Laserstrahl von  $193 \text{ nm}$  zur Wechselwirkung gebracht. Die dabei entstehenden Photoelektronen werden mit nahezu  $100\%$  Effektivität gesammelt und in einem  $4 \text{ m}$  langen TOF-Flugrohr analysiert. Die Flugzeitspektren wurden dann auf die Skala der kinetischen Energie der Elektronen übertragen und anhand der bekannten Spektren von  $\text{O}^-$  und  $\text{I}^-$  kalibriert.
- [12] Die Experimente wurden mit einem VG-ZAB/HF/AMD-604-Sektorfeldgerät mit BEBE-Konfiguration ausgeführt (B steht für magnetische und E für elektrostatische Analysatoren).<sup>[13]</sup> Die Ionen wurden durch FAB (Xe,  $8-10 \text{ kV}$ ) wässriger Suspensionen von  $\text{AuX}_3$  im Negativmodus erzeugt. Ionen einer kinetischen Energie von  $8 \text{ keV}$  wurden mit B(1) massenselektiert und die entsprechenden Massenspektren durch Abstimmen von E(1) aufgenommen. Bei der Stoßaktivierung wurde Helium bei  $80\%$  Transmission (T) als Stoßgas benutzt. In den CR- und NR-Experimenten<sup>[9,10]</sup> wurde stets Sauerstoff als Stoßgas verwendet ( $80\%$  T).
- [13] C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *153*, 173.
- [14] Das absolute Verhältnis der Mutterionen in den CR- und NR-Spektren betrug ca. 4:1.
- [15] Die NIDD-Intensitäten wurden aus den NR- und CR-Spektren mit folgender Formel berechnet:  $I_{i,\text{NIDD}} = I_{i,\text{NR}}/\sum I_{i,\text{NR}} - I_{i,\text{CR}}/\sum I_{i,\text{CR}}$ ; Details siehe Lit. [10b].
- [16] a) D. Schröder, S. Bärsh, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *192*, 125; b) D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [17] Der experimentelle Fehler beruht vor allem auf systematischen Unsicherheiten bei der Kalibrierung der Energieskala.<sup>[16]</sup> Die experimentelle Differenz von  $\Delta E_{\text{CR}}$  und  $\Delta E_{\text{NR}}$  betrug  $0.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ .
- [18] Die Rechnungen wurden mit Gaussian 98<sup>[19]</sup> auf dem CCSD(T)-Niveau ausgeführt. Für das Gold wurde eine angepasste Valenzbasis mit einem skalar-relativistischen Pseudopotential benutzt, das einen  $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{14}$ -Kern und einen  $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ -Valenzraum umfasst.<sup>[20]</sup> Die Halogene wurden mit erweiterten, Korrelations-konsistenten Double- $\zeta$ -Basissätzen beschrieben. Einige CCSD(T)-Geometrieoptimierungen wurden zunächst mit einer Single- $\zeta$ -Basis durchgeführt und dann mit der größeren Basis wiederholt; dabei wurde die Geometrie teilweise nur partiell reoptimiert.
- [19] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T.

- Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [20] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762.
- [21] Zu einem ähnlichen Vorgehen, siehe: J. R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 485.
- [22] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3593.
- [23] Diese Beschreibung der Bindungsmechanismen stimmt mit den Populationsanalysen nach Mulliken überein:  $\text{AuCl}_2^-$ :  $q_{\text{Au}} = 0.44$ ,  $q_{\text{Cl}} = -0.72$ ;  $\text{AuCl}_2^0$ :  $q_{\text{Au}} = 0.80$ ,  $q_{\text{Cl}} = -0.40$ ;  $\text{AuCl}_2^+$  ( $^1\Pi_g$ ):  $q_{\text{Au}} = 1.02$ ,  $q_{\text{Cl}} = -0.01$ ;  $\text{AuCl}_2^+$  ( $^1B_1$ ):  $q_{\text{Au}} = 1.09$ ,  $q_{\text{Cl}} = -0.045$ ;  $\text{Au}(\text{Cl}_2)^+$  ( $^1A_1$ ):  $q_{\text{Au}} = 0.85$ ,  $q_{\text{Cl}(1)} = -0.01$ ,  $q_{\text{Cl}(2)} = 0.16$ .
- [24] Wir weisen darauf hin, dass sich die mit Single- und Double- $\zeta$ -Basissätzen berechneten relativen Energien der drei kationischen Isomere deutlich unterscheiden. Da auch die Double- $\zeta$ -Basis fern von der Sättigung ist und zudem Spin-Bahn-Effekte gänzlich vernachlässigt wurden, sollte die Energetik der  $[\text{AuCl}_2]^+$ -Isomere nur als eine erste Näherung aufgefasst werden.
- [25] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3411.
- [26] M. Hargittai, A. Schulz, B. Reffy, M. Kolonits, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1449.
- [27] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624.
- [28] Bei 0 K berechnet mithilfe der hier berechneten Enthalpie von  $57.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  der Reaktion  $\text{AuCl}_2 \rightarrow \text{Au} + \text{Cl}_2$  in Kombination mit  $\Delta_f H(\text{Au}) = 87.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta_f H(\text{Cl}_2) = 0 \text{ kcal mol}^{-1}$  aus Lit. [29].
- [29] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **1988**, *17*.
- [30] Bei 0 K berechnet mithilfe von  $\Delta_f H(\text{Au}) = 87.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H(\text{Cl}) = 28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $D_0(\text{Au-Cl}) = 66 \text{ kcal mol}^{-1}$  aus Lit. [21] und [29].
- [31] Bei 0 K berechnet mithilfe von  $\Delta_f H(\text{Au}_2\text{Cl}_6) = 47 \text{ kcal mol}^{-1}$  und der theoretischen Vorhersage  $D_0(\text{Cl}_3\text{Au-AuCl}_3) = 48.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  aus: a) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttal, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **1982**, *11*; b) Lit. [25].
- [32] Der direkt berechnete B3LYP-Wert beträgt  $24 \text{ kcal mol}^{-1}$ , siehe: R. Brown, PhD Thesis, University of Auckland, Neuseeland, **2001**.
- [33] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [34] Siehe auch: T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454.