

Hubert Schmidbaur, Akinori Shiotani und Hans-Friedrich Klein

Organogold-Chemie, VII ^{1,2)}

NMR-Spektroskopische Studien von Liganden-Austauschreaktionen an zweifach und vierfach koordinierten Goldatomen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Mai 1971)

Das System Trimethylphosphin-methylgold/Trimethylphosphin wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanten und von der Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse beweisen einen assoziativen Mechanismus der Ligandensubstitution und ermöglichen eine Abschätzung der freien Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors der Reaktion. Der Verlauf des skalaren Wertes der Kopplungskonstanten ${}^2\bar{J}(\text{HCP})$ gibt Auskunft über die relativen (und absoluten) Vorzeichen von J in Komplex und freiem Liganden. Die unter den Bedingungen des raschen Austausches gefundenen Werte gehören als nach den Molenbrüchen gewichtete Summen der Einzelkonstanten der linearen Beziehung $\bar{J} = c_A J_A + c_B J_B$. Die Substitutionsreaktionen im System Trimethylphosphin-trimethylgold/Trimethylphosphin verlaufen — bezogen auf die gleiche Zeitskala — zu langsam, um mit dieser Methode verfolgt werden zu können.

Organogold Chemistry, VII ^{1,2)}

N.M.R. Studies of Ligand Substitution Processes at Two- and Four-coordinate Gold

The system $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3/(\text{CH}_3)_3\text{P}$ has been studied by n.m.r. spectroscopy as a function of concentration of reactants and of temperature. The results confirm an associative mechanism for the ligand substitution process and provide data for an estimation of the activation energy and the frequency factor. The dependence of the absolute value of the coupling constant ${}^2\bar{J}(\text{HCP})$ yields information as to the relative (and absolute) signs of J in the complex and in the free ligand. The values found under rapid exchange conditions obey a linear relation $\bar{J} = c_A J_A + c_B J_B$, \bar{J} representing the sum of the individual constants weighted according to the mole fractions. Substitution reactions in the system $(\text{CH}_3)_3\text{PAu}(\text{CH}_3)_3/(\text{CH}_3)_3\text{P}$ are too slow in relation to the n.m.r. time scale to be followed by this technique.

Bei NMR-Untersuchungen an Organogold-Phosphin-Komplexen war beobachtet worden ^{1,2)}, daß sowohl durch Veränderung der Proben temperatur als auch durch Änderung der Konzentration der zusätzlich vorhandenen freien Liganden starke Veränderungen in den Spektren auftreten, die dynamischen Prozessen zugeschrieben werden müssen. Da diese Phänomene prinzipiell nähere Informationen über den

¹⁾ H. Schmidbaur, A. Shiotani und H.-F. Klein, J. Amer. chem. Soc. 93, 1555 (1971), vorläufige Mitteilung.

²⁾ V1. Mittel.: H. Schmidbaur und A. Shiotani, Chem. Ber. 104, 2821 (1971), vorstehend.

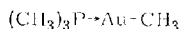
Mechanismus, die Aktivierungsparameter und die Gleichgewichtslage bei Liganden-Austauschreaktionen beinhalten sollten, die zum Zwecke der Aufklärung von Substitutionsvorgängen an zwei- und vierfach koordinierten Metallkomplexen von großem Interesse wären, wurden weitere, detaillierte Untersuchungen eingeleitet, über die hier berichtet wird.

Als denkbar einfachstes System wurde die Kombination Trimethylphosphin-methylgold/Trimethylphosphin gewählt, die in Toluol als Lösungsmittel über einen weiten Temperaturbereich studiert werden konnte. Vorversuche ergaben, daß auch die Systeme $(C_2H_5)_3PAuCH_3/(C_2H_5)_3P$ und $(C_6H_5)_3PAuCH_3/(C_6H_5)_3P$ sich qualitativ gleichartig verhielten. Sie wurden aber nicht näher untersucht. Die Literatur enthielt zu dieser Problematik bisher keinerlei Angaben³⁾.

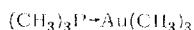
Die Spektren und ihre qualitativen Veränderungen

1. Trimethylphosphin-methylgold (1)

Reines $(CH_3)_3PAuCH_3$ zeigt in benzolischer oder toluolischer Lösung das einfache Vierlinienspektrum, wie es Abbild. 1a) darstellt. Die zugehörigen Parameter sind in Tab. 1 von I. c.²⁾ zusammengestellt sowie Bestandteil der Tab. 1 dieser Arbeit (s. u.). Auf Zusatz von Spuren $(CH_3)_3P$ zu solchen Lösungen tritt Kollaps und Wiederverschärfung des ursprünglichen CH_3Au -Dubletts zu einem Singulett ein, dessen Halbwertsbreite der der übrigen Signale entspricht (Abbild. 1b–1d), ohne daß für den freien Liganden *gesonderte* Resonanzen auftreten.



1



2

Bei Zusatz von Phosphin in Mengen, die derjenigen des Komplexes entsprechen, bleibt dieses CH_3Au -Singulett erhalten und verschiebt sich nur wenig (auf Grund eines Konzentrationseffekts) zu höheren Feldstärken. Gleichzeitig verringert sich nun aber die (virtuelle) Kopplungskonstante des (Gesamt-)Trimethylphosphin-Dubletts. Dies geht solange, bis bei einem Molverhältnis $1/(CH_3)_3P$ von 1 : 3.4 die Kopplungskonstante $2J(HCP)$ gleich null wird, im Spektrum also insgesamt nur zwei scharfe Singuletts erscheinen; bei noch kleinerem Verhältnis (z. B. 1 : 5) kommt es schließlich zur *erneuten* Aufspaltung, deren Kopplungskonstante sich der des freien Phosphins annähert (Abbild. 1e–1g).

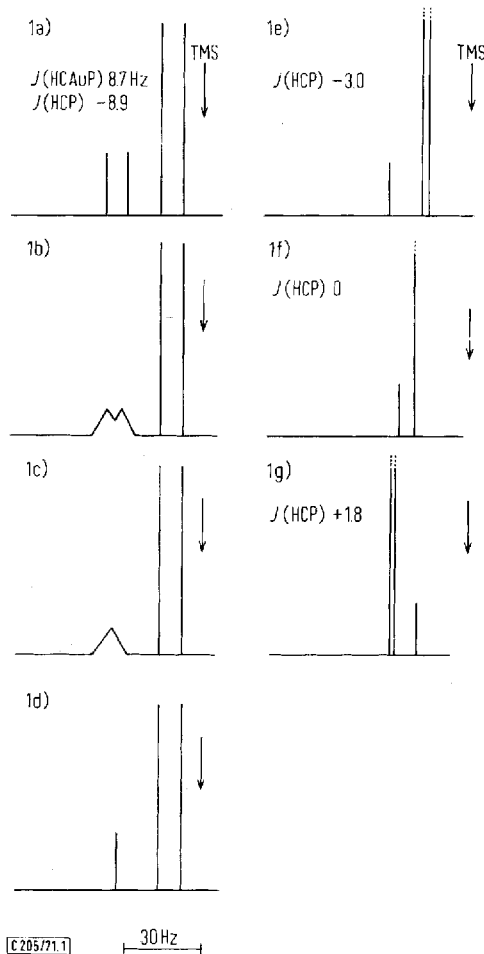
Der Kollaps der CH_3Au -Dublettsignale läßt sich durch Absenken der Meßtemperatur wieder rückgängig machen, solange nicht zu große Mengen an freiem Liganden zugegeben worden sind. Bei einer bestimmten Konzentration ergibt sich hierfür jeweils eine charakteristische Aufspalttemperatur. Alle Prozesse sind voll *reversibel*.

2. Trimethylphosphin-trimethylgold (2)

Reines $(CH_3)_3PAu(CH_3)_3$ zeigt in benzolischer Lösung das Spektrum der Abbild. 2. Es kann deutlich unterschieden werden zwischen *trans*- und *cis*- CH_3Au -Gruppen sowie $(CH_3)_3P$ -Resonanzen (Flächen 1 : 2 : 3)¹⁾.

Dieses Spektrum bleibt auf Zusatz von $(CH_3)_3P$ zur Probe, selbst bei $+60^\circ$, *unverändert*, wenn man davon absieht, daß die Signale des freien Liganden *zusätzlich*

³⁾ B. Armer und H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 120 (1970), Angew. Chem. internat. Edit. 9, 101 (1970), Literaturübersicht.



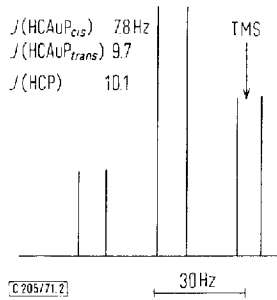
Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektren von Trimethylphosphin-methylgold (**1**) und Mischungen desselben mit Trimethylphosphin in Benzol. Schematische Darstellung (Originalspektren siehe l. c.¹⁾)

- 1a) Reines **1** (in Toluol)
 1b) **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P} = 1000:1$
 1c) **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P} = 350:1$
 1d) **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P} = 100:1$
 1e) **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P} = 1.04$ (Reihe 3 in Tab. 1)
 1f) **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P} = 1:3.3$ (Reihe 5 in Tab. 1)
 1g) **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P} = 1:13.1$ (Reihe 6 in Tab. 1)

Versuchsbedingungen im Experimentalteil

auftreten. Das durch die Zersetzlichkeit von **2** gegebene obere Temperaturlimit (ca. $+60^\circ$) genügt nicht, um den Austauschprozess so weit zu beschleunigen, daß er sich in den Spektren bemerkbar macht.

Damit scheidet dieser Prozeß für eine weitere Verfolgung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aus.



Abbild. 2. ^1H -NMR-Spektrum von Trimethylphosphin-trimethylgold (**2**) in Benzol. Schematische Darstellung (Originalspektrum in l. c.¹⁾)

Quantitative Verfolgung der Effekte

1. Das Trimethylphosphin-Signal

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^2\bar{J}(\text{HCP})$ des $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Signals im System **1**/ $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ kann unter Zugrundelegung der Vorstellung, daß es sich dabei um die „Bedingungen des raschen Austausches“ handelt⁴⁾, nach einer einfachen linearen Beziehung dargestellt werden, und zwar kann man $^2\bar{J}(\text{HCP})$ als gewichtete Summe der Konstanten der beiden Individuen **1** und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ berechnen, wenn die Molenbrüche der Komponenten in jeder Probe bekannt sind. Tab. 1 zeigt, daß diese berechneten Werte tatsächlich befriedigend mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Dieses Resultat bestätigt die Richtigkeit der obigen Vorstellung und die Gültigkeit der Beziehung $\bar{J} = c_A J_A + c_B J_B$ (c und J sind die Molenbrüche und Kopplungskonstanten der Komponenten A und B).

Es ist sofort ersichtlich, daß diese Beziehung nur gelten kann, wenn J_A und J_B in unserem konkreten Fall *entgegengesetztes Vorzeichen* haben, da \bar{J} bei einem bestimmten Verhältnis der Komponenten ($c_A/c_B = 1/3.4$) durch Null geht. Nachdem das Vorzeichen von $^2J(\text{HCP})$ in $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ bekannt ist ($J_B = +2.6$ Hz), ergibt sich für **1** ein $J_A = J(\text{HCP})$ von -8.9 Hz. $^2J(\text{HCP})$ wechselt also bei der Koordination am Phosphor das Vorzeichen!

Für die chemische Verschiebung $\delta\text{CH}_3\text{P}$ läßt sich eine ähnliche Abhängigkeit nachweisen, jedoch ist diese hier nicht von unmittelbarem Interesse.

Tab. 1. Berechnete und gefundene Kopplungskonstanten $^2\bar{J}(\text{HCP})$ im System $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3/(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (A = Komplex, B = Ligand)^{a)}

Molenbruch A	Molenbruch B	J_{ber}	J_{gef}
1.000	0.000	-8.90	8.9
0.852	0.148	-7.17	7.1
0.490	0.510	-3.02	3.0
0.392	0.608	-1.90	1.9
0.234	0.766	-0.09	0.0
0.071	0.929	+1.78	1.8
0.000	1.000	+2.60	2.6

^{a)} Gemessen an benzolischen Lösungen bei 35°. Die Lösungen waren etwa 0.55 m an **1**.

⁴⁾ A. Loewenstein und T. M. Connor, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 280 (1963), und J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Kapitel 10, McGraw Hill, New York 1959.

2. Das Methylgold-Signal

Der mit steigendem Phosphingehalt zunehmende Ligandenaustausch läßt für je eine bestimmte Temperatur T_i bei einer bestimmten $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Konzentration c_i die Kopplung $J(\text{HCAuP})$ verschwinden. Daraus ergeben sich die oben beschriebenen qualitativen Veränderungen in den Spektren, in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern.

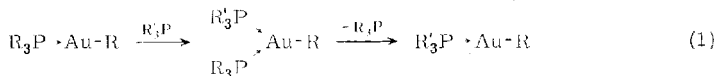
Die im Gebiet des *langsamen* Austausches zu beobachtenden Signalkurven lassen sich nach den gleichen Näherungsverfahren beschreiben, wie sie für intensitätsgleiche Dublettsignale zweier im Austausch befindlicher, chemisch verschiedener Species abgeleitet worden sind (two-site exchange). Bei der Anwendung dieser Formeln auf den Kollaps eines intensitätsgleichen (Kopplungs-)Dubletts einer einzigen chemischen Species ist jedoch die sich aus der Statistik der Spin-Orientierungen ergebende Korrektur um den Faktor 2 zu berücksichtigen⁴⁾.

Durch den Vergleich berechneter und beobachteter Kurven kann dann für jeden Parametersatz (c_i, T_i) eine Lebensdauer τ_i des Liganden am Goldatom errechnet werden (pre-exchange life-time⁴⁾), die der Substitutionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist. Die Kenntnis dieser Werte für eine Reihe von Proben ermöglicht die Berechnung der freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger des Platzwechsels und des Häufigkeitsfaktors. Dazu wird $\lg(1/\pi\tau J)$ als Funktion von $1/T$ dargestellt und aus den Steigungen der den Meßtemperaturen angenäherten Geraden (sowie im letzteren Fall aus ihrem Achsenabschnitt) die gesuchte Information entnommen. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 2 angegeben. ΔG^\ddagger beläuft sich demnach auf 7 ± 1 kcal/Mol und A liegt in der Größenordnung von 10^7 .

Die Veränderung der chemischen Verschiebung des CH_3Au -Signals mit der Konzentration wurde nicht weiter berücksichtigt.

Diskussion der Ergebnisse

Die geschilderten Befunde lassen erkennen, daß die Phosphinliganden in zweifach koordinierten Goldkomplexen in Gegenwart von freiem Phosphin einem raschen Austausch unterliegen. Diesem Prozeß, der nach der Gleichung (1) abläuft, sollte nach Maßgabe der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ein *assoziativer Mechanismus* zu Grunde liegen. Es ist sinnvoll, hierfür einen Übergangszustand mit dreifach koordinierten Goldatomen anzunehmen.



Substitutionsreaktionen an Zentralatomen der Koordinationszahl 2 sind nur äußerst selten kinetisch studiert worden, da sie im allgemeinen sehr rasch verlaufen. Viele experimentelle Methoden, die bei vierfach oder sechsfach koordinierten Komplexen mit so großem Erfolg eingesetzt werden konnten^{5,6)}, sind aus diesem Grunde nicht anwendbar.

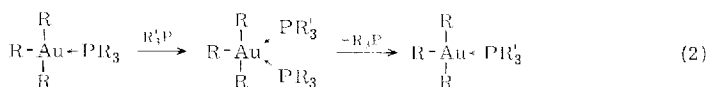
⁵⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl., J. Wiley, New York 1967.

⁶⁾ C. H. Langford und H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, S. 18, W. A. Benjamin Inc., New York 1965.

Eigen und Mitarbb.⁷⁾ haben verschiedene andere Methoden auf die Liganden-Austauschvorgänge in Methylquecksilber-Verbindungen CH_3HgX angewendet, die interessanterweise den hier untersuchten Methylgold-Systemen isoelektronisch sind. Die von diesen Autoren gefundenen Geschwindigkeitskonstanten liegen zum Teil noch über denen des Systems nach Gl. (1), was angesichts der positiven Formalladung am CH_3Hg^+ -Zentrum vernünftig scheint. Der Angriff des eintretenden Liganden sollte hierdurch begünstigt werden.

Der Einsatz der NMR-Spektroskopie für das Studium der CH_3Hg -Phosphin-Komplexe erbrachte in jüngster Zeit Resultate, die mit dieser Annahme in bester Übereinstimmung sind⁸⁾.

Die Aktivierungsenergien für die Substitutionen an vierfach koordinierten Goldatomen in **2**, die ebenfalls nach einem assoziativen Mechanismus verlaufen sollten, müssen mit Sicherheit um mindestens 10 kcal/Mol höher liegen als die für **1** gemessenen.



Der vermutete^{5,6)} trigonal-bipyramidale Übergangszustand ist also erwartungsgemäß schwerer auszubilden als derjenige mit sp^2 -hybridisierten Goldatomen in Gl. (1). Über Substitutionen an quadratisch-planaren Komplexen liegt aus anderen Methoden bereits umfangreiches Material vor, wenn auch Organogold-Verbindungen hierbei kaum Berücksichtigung fanden. Die Organoplatin-Chemie ist dafür umso intensiver bearbeitet worden. Verbindungen mit zweifach koordinierten Platinatomen sind aber praktisch nicht bekannt, so daß von dieser Seite keine Ergänzung zu erwarten war.

A. Sh. ist der *UBE Industries Ltd.*, Tokio, Japan, für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Über die Darstellung und Charakterisierung der Substanzen gibt die vorstehende Arbeit Auskunft²⁾. Die einzelnen Proben wurden durch exaktes Einwiegen des Komplexes unter Schutzgas und Hinzufügen einer bestimmten Menge der vorbereiteten Lösungen des Liganden in Toluol mit jeweils genau bekanntem Gehalt zusammengestellt. Die Endzusammensetzung war bei ausreichender Konzentration an beiden Komponenten durch NMR-Integration kontrollierbar.

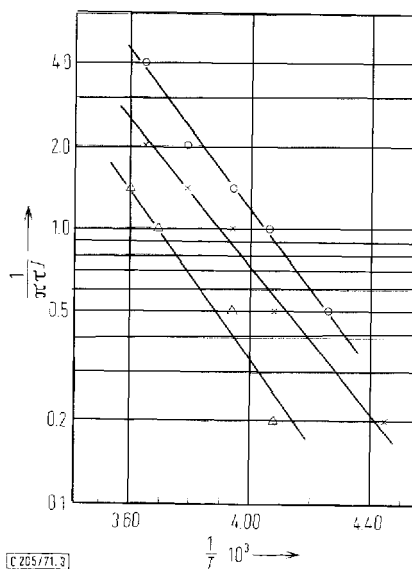
Die Spektren wurden an Geräten vom Typ Varian A 60 mit und ohne Zusatz für variable Temperatur gemessen. Wo die Genauigkeit es erforderte, stellen die Ergebnisse ein Mittel aus mehreren Messungen dar. Die Temperatureichung geschah durch Kontrollmessungen mit Methanolproben.

⁷⁾ M. Eigen, G. Geier und W. Kruse in Essays in Coordination Chemistry, W. Schneider, G. Anderegg und R. Gut, Herausgeber, Birkhäuser, Basel 1964.

⁸⁾ H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, unveröffentlicht. Diplomarbeit K. H. Rätthlein, Univ. Würzburg 1970.

Tab. 2. Messungen der freien Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors (Abbild. 3)

Probe	Komplex (CH ₃) ₃ PAuCH ₃	Ligand (CH ₃) ₃ P	ΔG^\ddagger	A
1	0.365 mMol	0.0357 mMol	6.7 kcal/Mol	$2.3 \cdot 10^7$
2	0.358 mMol	0.0238 mMol	6.4 kcal/Mol	$7.0 \cdot 10^6$
3	0.365 mMol	0.0173 mMol	7.5 kcal/Mol	$3.0 \cdot 10^7$

Abbild. 3. Temperaturabhängigkeit der Aufenthaltsdauer τ des Liganden am Goldatom (Ordinate logarithmisch). o Probe 1, x Probe 2, Δ Probe 3 in Tab. 2

[205/71]