

University of Groningen

C-H and O-H bond oxidation by dinuclear Au(II)-OR complexes

Heß, Kristopher M.

DOI:
[10.33612/diss.893655520](https://doi.org/10.33612/diss.893655520)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2024

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Heß, K. M. (2024). *C-H and O-H bond oxidation by dinuclear Au(II)-OR complexes*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.893655520>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Summary

Mononuclear Au(II) complexes tend to be unstable; their disproportionation to Au(I) and Au(III) makes it challenging to study their reactivity. To stabilize this uncommon oxidation state of gold (+II), Fackler and Schmidbaur have used bridging ligands to synthesize dinuclear Au(II) complexes that are stabilized by a σ -Au-Au bond. Inspired by the work of Fackler and Schmidbaur, several examples of dinuclear Au(II) complexes with supported and unsupported ligands have emerged in recent years. Nevertheless, their reactivity remains unexplored. Heinze and co-workers have also synthesized modern mononuclear Au(II) complexes; even the reactivity of these mononuclear complexes is probed in electron transfer reactions.

M-OR complexes have been used for decades to activate C-H and ArO-H bonds. Despite its high bond dissociation energy. There are only a few examples of the use of gold complexes in oxidation of C-H bonds and ArO-H bonds reported, and even fewer for Au(n)-OR complexes due to the lack of oxophilicity of the metal center. Nevertheless, some examples exist, raising the question of how Au(n)-OR complexes can be designed to activate the weak C(sp³)-H and O-H bond.

In this work we combine the rare oxidation state +II and the metal Au and design Au(n)-O complexes and probe their reactivity under photochemical and thermal conditions.

Chapter 2 describes the synthesis and characterization of three mononuclear pincer Au(III)(OOCF₃) complexes that are analogs of the Cu(II) carboxylates and Cu(II) hydroxides synthesized by Tolman. The Cu-O complexes readily activate the C-H and Ar-O-H bond. We hope to activate weak C(sp³)-H and ArO-H bonds by changing the metal center to Au. The difference between our Au(III)-OR complexes lies in the steric hindrance at the ligand. None of the new compounds nor those previously reported (2,6-di-*i*Pr) Au(OH) oxidize any O-H phenolics or weak C(sp³)-H bonds. The lack of reactivity is due to the lack of a favorable interaction between the substrates and the complex.

In **Chapter 3**, we report the preparation and characterization of the dinuclear Au(II) hydroxide complex Au(II)₂(L)₂(OH)₂ (L = *N,N'*-bis(2,6-dimethyl)phenylformamidine) and study its reactivity towards weak X-H bonds. Through the interplay of kinetic analysis and computational studies, we demonstrate that these reactions follow a concerted proton-coupled electron transfer (cPCET) mechanism, a rare type of reactivity for Au complexes. We find that the Au-Au σ -bond undergoes polarization in the PCET event, leading to an adjustment of the oxidation levels for both Au centers prior to C(sp³)-H bond cleavage. We thus describe the oxidation event as a valence tautomerism-induced PCET where the basicity of one reduced Au-OH unit provides a proton acceptor and the second more oxidized Au center serves as an electron acceptor. The coordination of these events allows for an unprecedented radical-type reactivity by a closed shell Au(II) complex.

Chapter 4 reports the oxidation of C(sp³)-H bonds by dinuclear Au(II) carboxylate complexes activated by oxygen. A notable feature of these complexes is that they can oxidize 1,4-cyclohexadiene (CHD) but fail to do so for the sterically more demanding substrates like 9,10-dihydroanthracene (DHA), xanthene, or fluorene. O₂ has a rate-dependent influence on the reactivity of the activation of the weak C(sp³)-H bond of CHD.

In the last chapter (**chapter 5**), we report on the preparation and characterization of dinuclear gold complex Au(II)₂(L)₂(OOC(C₆H₄(3-Cl)))₂ (L = *N,N'*-bis(2,6-dimethyl)phenylformamidine) and study the

reactivity of this complex and the previously presented complex $\text{Au(II)}_2(\text{L})_2(\text{OOCF}_3)_2$, toward the activation of X–H bonds driven by light. By modifying the *para* substituent of the sterically-hindered phenol, we observe different behavior in the reactivity. In most cases, a phenoxy radical product is observed. Using computational methods, we shed light on the behavior of the Au–Au bond during the reaction coordinate.

Nederlandse Samenvatting

Mononucleaire Au(II)-complexen neigen instabiel te zijn; hun disproportionalisatie naar Au(I) en Au(III) maakt het uitdagend om hun reactiviteit te bestuderen. Om deze zeldzame oxidatietoestand van goud (+II) te stabiliseren, hebben Fackler en Schmidbaur brugliganden gebruikt om dinucleaire Au(II)-complexen te synthetiseren die gestabiliseerd worden door een σ -Au-Au-binding. Geïnspireerd door het werk van Fackler en Schmidbaur zijn er de afgelopen jaren verschillende voorbeelden van dinucleaire Au(II)-complexen met ondersteunde en niet-ondersteunde liganden ontstaan. Desondanks blijft hun reactiviteit onontgonnen. Heinze en collega's hebben ook moderne mononucleaire Au(II)-complexen gesynthetiseerd; zelfs de reactiviteit van deze mononucleaire complexen wordt onderzocht in elektronentransferreacties.

M-OR-complexen worden al tientallen jaren gebruikt om C-H- en ArO-H-bindingen te activeren, ondanks hun hoge bindingsdissociatie-energie. Er zijn slechts enkele voorbeelden gemeld van het gebruik van goudcomplexen in de oxidatie van C-H-bindingen en ArO-H-bindingen, en nog minder voor Au(n)-OR-complexen vanwege het gebrek aan oxofiliciteit van het metaalcentrum. Niettemin bestaan enkele voorbeelden, wat de vraag oproept hoe Au(n)-OR-complexen ontworpen kunnen worden om de zwakke $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H- en O-H-binding te activeren.

In dit werk combineren we de zeldzame oxidatietoestand +II en het metaal goud, en ontwerpen Au(n)-O-complexen om hun reactiviteit te onderzoeken onder fotochemische en thermische omstandigheden.

Hoofdstuk 2 beschrijft de synthese en karakterisering van drie mononucleaire pincet $\text{Au(III)}(\text{OOCF}_3)$ -complexen die analogen zijn van de Cu(II)-carboxylaten en Cu(II)-hydroxiden gesynthetiseerd door Tolman. De Cu-O-complexen activeren gemakkelijk de C-H- en Ar-O-H-binding. We hopen de zwakke $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H- en ArO-H-binding te activeren door het metaalcentrum te veranderen in Au. Het verschil tussen onze Au(III)-OR-complexen ligt in de sterische hinder bij de ligand. Geen van de nieuwe verbindingen noch die eerder gemeld zijn, zoals $(2,6\text{-di-}i\text{Pr})\text{Au}(\text{OH})$, oxideert enige O-H fenolen of zwakke $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-bindingen. Het gebrek aan reactiviteit is te wijten aan het ontbreken van een gunstige interactie tussen de substraten en het complex.

In **Hoofdstuk 3** rapporteren we de bereiding en karakterisering van het dinucleaire Au(II)-hydroxidecomplex $\text{Au(II)}_2(\text{L})_2(\text{OH})_2$ ($\text{L} = \text{N}, \text{N}'\text{-bis}(2,6\text{-dimethyl})\text{fenylformamidine}$) en bestuderen we de reactiviteit ervan ten opzichte van zwakke X-H-bindingen. Door de interactie van kinetische analyse en computationele studies tonen we aan dat deze reacties een geconcerteerd proton-gekoppeld elektronentransfer (cPCET)-mechanisme volgen, een zeldzaam type reactiviteit voor Au-complexen. We ontdekken dat de σ -binding Au-Au wordt gepolariseerd in het PCET-evenement, wat leidt tot een aanpassing van de oxidatieniveaus voor beide Au-centra vóór de $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-bindingssplitsing. We beschrijven het oxidatie-evenement als een door valentie-tautomerie geïnduceerde PCET, waarbij de basisheid van één gereduceerde Au-OH-eenheid fungeert als protonacceptor en het tweede meer geoxideerde Au-centrum als elektronacceptor. De coördinatie van deze gebeurtenissen maakt een ongekende radicalaire reactiviteit mogelijk door een gesloten schil Au(II)-complex.

Hoofdstuk 4 rapporteert de oxidatie van C(sp³)-H-bindingen door dinucleaire Au(II)-carboxylaatcomplexen geactiveerd door zuurstof. Een opmerkelijk kenmerk van deze complexen is dat ze 1,4-cyclohexadien (CHD) kunnen oxideren, maar falen in het geval van sterisch veeleisende substraten zoals 9,10-dihydroantraceen (DHA), xantheen of fluoreen. O₂ heeft een snelheidsafhankelijke invloed op de reactiviteit van de activering van de zwakke C(sp³)-H-binding van CHD.

In het laatste hoofdstuk (**hoofdstuk 5**) rapporteren we de bereiding en karakterisering van het dinucleaire goude complex Au(II)₂(L)₂(OOC(C₆H₄(3-Cl)))₂ (L = *N,N'*-bis(2,6-dimethyl)phenylformamide) en bestuderen we de reactiviteit van dit complex en het eerder gepresenteerde complex Au(II)₂(L)₂(OCCF₃)₂, gericht op de activering van X-H-bindingen aangedreven door licht. Door de para-substituent van de sterisch gehinderde fenol te modificeren, observeren we verschillend gedrag in de reactiviteit. In de meeste gevallen wordt een fenoxylradicaalproduct waargenomen. Met behulp van computationele methoden werpen we licht op het gedrag van de Au-Au-binding tijdens het reactiecoördinaat.