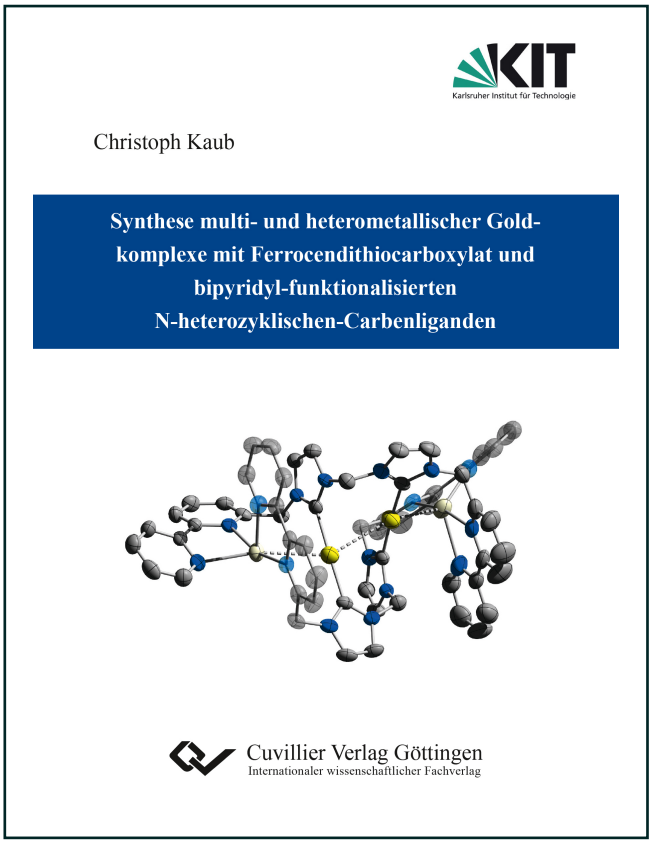
Christoph Kaub (Autor)

Synthese multi- und heterometallischer Goldkomplexe mit Ferrocendithiocarboxylat und bipyridyl-funktionalisierten N-heterozyklischen-Carbenliganden



https://cuvillier.de/de/shop/publications/7389

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Einleitung

1.1 Gold

1.1.1 Allgemeines

Das Element Gold (lat.: Aurum) steht mit Kupfer und Silber in der 11. Gruppe des Periodensystems und hat die Ordnungszahl 79. Aufgrund der historischen Verwendung dieser Metalle als Zahlungsmittel und zur Herstellung von Schmuck ist die Bezeichnung dieser Gruppe als Münzmetalle geläufig. Natürliche Vorkommen des Goldes enthalten nur das Nuklid ^{197}Au. Gold ist somit eines der 19 existierenden Reinelemente. Mit einem Anteil von 0.004 ppm in der Erdkruste ist es selten. Die größten Lagerstätten befinden sich in Südafrika, Australien und Kalifornien.[1] Dort kommt es hautsächlich gediegen als Einlagerung in Quarz (SiO_2) oder Pyrit (FeS_2) sowie in den goldhaltigen Mineralien Sylvanit ($AuAgTe_4$) oder Krennerit ($AuTe_2$) vor.[1] Die Gewinnung aus Meerwasser, in dem es mit einer Konzentration von 0.001 – 0.01 mg/m^3 vorkommt, ist unwirtschaftlich und wird nicht praktiziert.
Elementares Gold ist sehr weich, kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung (fcc) und zeigt den typischen, metallisch-gelben Glanz. Es schmilzt bei 1064.4 °C zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit und siedet bei 2660 °C. Seine Dichte ist mit 19.32 g/cm^3 fast doppelt so groß wie die der leichteren Homologen Kupfer (8.92 g/cm^3) und Silber (10.49 g/cm^3). Seine Pauling-Elektronegativität von 2.49 ist die größte aller Metalle. Außerdem hat Gold unter den Metallen die negativste Elektronenaffinität (EA = -2.31 eV) sowie das positivste Redoxpotential: $\varepsilon_0(Au|Au^{3+}) = +1.5$ V bzw. $\varepsilon_0(Au|Au^{+})$ 1.69 V.

1.1.2 Chemie des Goldes

Aufgrund des hohen Redoxpotentials kann Gold nur mit starken Oxidationsmitteln in Gegenwart von Komplexbildnern, die entstehendes Au^+ bzw. Au^{3+} schnell aus dem Gleichgewicht entfernen, in Lösung gebracht werden. Bei der Cyanidlaugerei wird Gold durch Luftsauerstoff oxidiert und als Dicyanidoaurat in Lösung gebracht (Schema 1.1, A). Im Labormaßstab wird in der Regel Königswasser benutzt, um Gold zu lösen. Das in Lösung freigesetzte, naszierende Chlor oxidiert Au^0 zu Au^{3+}, welches dann zu Tetrachloroaurat $[AuCl_4]^-$ komplexiert wird, das in saurer Lösung als Tetrachlorogoldsäure $H[AuCl_4]$ vorliegt

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

(Schema 1.1, B). Mildere, wasserfreie Methoden sind noch nicht sehr lange bekannt. Mit Oxidationsreagenzien der Form Me_3EI_2 (E = As, P) kann elementares Gold in einer Eintopfreaktion in Diethylether als Au(III)-Komplex gelöst werden (Schema 1.1, C).[2]

A $2\ Au + H_2O + 0.5\ O_2 + 4\ KCN \longrightarrow 2\ K[Au(CN)_2] + 2\ KOH$

B $Au + HNO_3 + 4\ HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + 2\ H_2O + NO$

C $3\ Me_3AsI_2 + 2\ Au \longrightarrow 2\ [AuI_3(AsMe_3)] + Me_3As$

Schema 1.1: Möglichkeiten zur Auflösung von metallischem Gold.

Die stabilsten Oxidationsstufen des Goldes sind +I und +III. Einzelne Beispiele finden sich aber für alle Wertigkeiten von –I bis +III und +V sowie Cluster mit nicht-ganzzahliger Valenz der Goldatome. Mit einer Reihe von Alkali- und Erdalkalimetallen bildet Gold binäre Verbindungen, in denen es formal die Oxidationsstufe –I trägt. Außer mit dem sehr starken Reduktionsmittel Cs verhalten sich jedoch alle diese Mischungen metallisch, wie eine Legierung. Cäsiumaurid dagegen ist ein Halbleiter, kristallisiert in der CsCl-Sruktur und zeigt keinen metallischen Glanz. Durch Ionentausch in einer Lösung von CsAu in flüssigem Ammoniak konnte das Aurid $[NMe_4]Au$ isoliert und strukturell charakterisiert werden.[3] RbAu verhält sich im Festkörper metallisch, aus einer Ammoniak-Lösung kann aber durch Zugabe von [18-Krone-6] das Auridsalz $[Rb(18\text{-Krone-}6)(NH_3)_3]Au\cdot NH_3$ kristallisiert werden, in dem Au^- von vier Ammoniakmolekülen verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.[4] Bemerkenswerterweise bildet Au^- hier Wasserstoffbrücken zum Ammoniak, zeigt also ein Verhalten das typisch für Halogenide ist.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

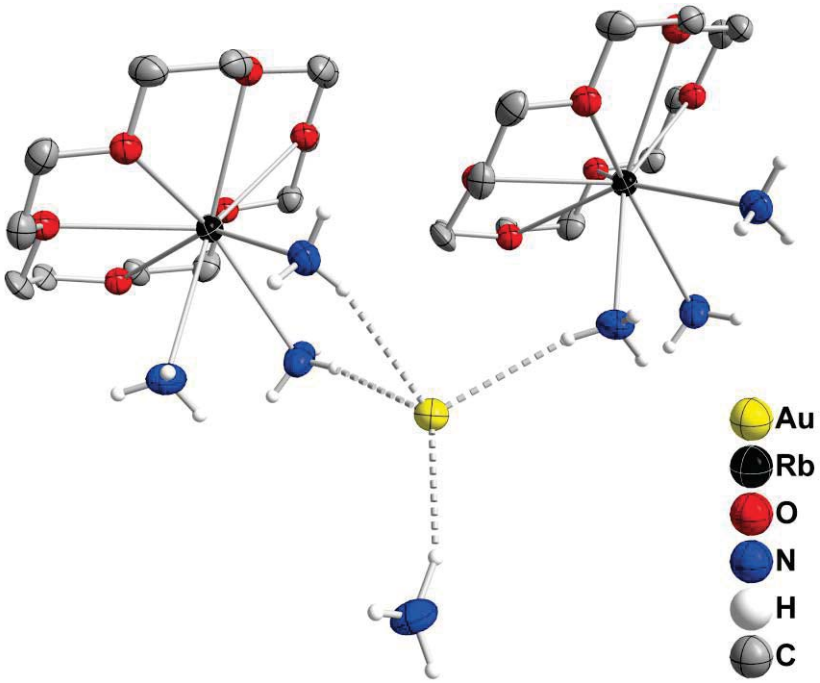


Abbildung 1.1: Molekülstruktur im Festkörper von $[Rb(18\text{-Krone-}6)(NH_3)_3]Au{\cdot}NH_3$. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Wasserstoffatome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet.[4]

Gold(0)-Verbindungen waren lange Zeit nur schwer zu fassen. Atomares Gold aus der Gasphase kann in einer Inertgasmatrix stabilisiert werden, kondensiert beim Abdampfen der Matrix aber sofort zu Clustern und darauf zum Metall. Durch Co-Kondensation konnten spektroskopisch Komplexe mit *side-on* gebundenem Sauerstoff ($[Au(O_2)_n]$, n = 1, 2), *end-on* gebundenem Kohlenmonoxid ($[Au(CO)_n]$, n = 1 - 3) sowie Ethylen- und Acetylen-Komplexe nachgewiesen werden, die aber ebenfalls alle nur in der Matrix stabil sind.[5] Durch Reduktion eines makrozyklischen Au(I)-Silaphosphan-Komplexes mit Natriumnaphthalid konnten *Geoffroy et al*. einen Komplex mit formal nullwertigem Gold erzeugen, der bis -20 °C in Lösung stabil ist.[6] EPR-Messungen zeigten aber, dass nur 24 % des Elektronenspins im 6s-Orbital des Goldatoms lokalisiert sind, sodass eher von einer Reduktion des Liganden gesprochen werden muss. Mit einem ähnlichen Ansatz isolierten *Bertrand et al.* 2013 einen Au(0)-Komplex der Form $[(CAAC)_2Au]$ (CAAC = zyklisches Alkyl(amino)carben), der als (grüner) Feststoff bei Raumtemperatur lagerbar ist.[7] Mit EPR-Messungen und theoretischen Methoden wurde aber auch hier nachvollzogen, dass nur 17 % des Elektronenspins am Goldatom lokalisiert sind. Im dimeren Komplex $[(CAAC)_2Au_2]$ (Abbildung 1.2), ebenfalls publiziert von *Bertrand*,[7] beträgt der Au-Au-Abstand 2.25520(6) Å, was nahe am berechneten Abstand von 2.546 Å eines isolierten Au_2-Dimers liegt, sodass hier wahrscheinlich ein echter Au(0)-Komplex vorliegt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

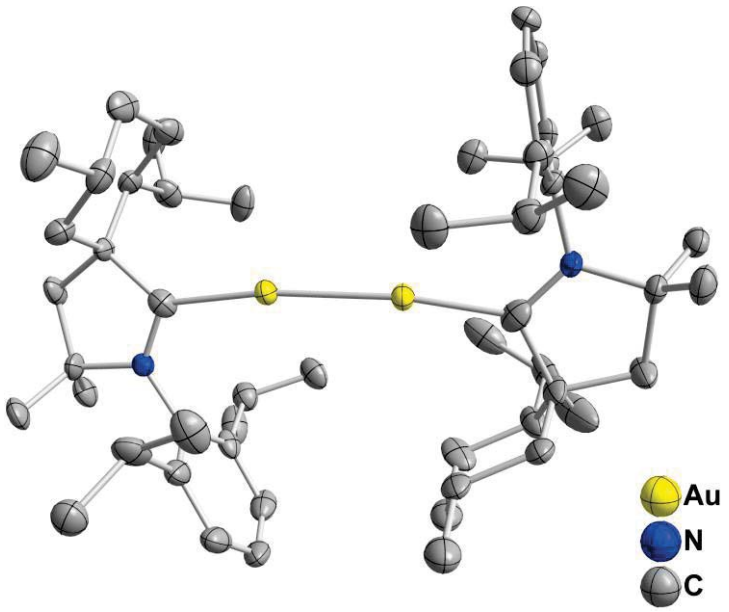


Abbildung 1.2: Molekülstruktur im Festkörper eines CAAC-stabilisierten Au(0)-Komplexes. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Wasserstoffatome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet.[7]

In der Oxidationsstufe +I bildet Gold eine Vielzahl von Komplexen, die meistens linear, seltener trigonal-planar oder tetraedrisch koordiniert sind (Abbildung 1.3). Nach dem HSAB-Konzept[8] von Pearson ist Gold(I) ein weiche Lewis-Säure, die folglich bevorzugt mit weichen Donoren Komplexe bildet. Gängige Liganden in der Goldchemie sind folglich Phosphane, NHCs (NHC = N-heterozyklisches Carben), Thiolate, (Di)Thiocarbamate, (Di)Thiocarboxylate oder Xanthogenate. Komplexe der Form [LAuX] (X = Halogenid) mit labilen Liganden L (z. B. Tetrahydrothiophen (tht) oder Dimethylsulfid) sind typische Aurierungsreagenzien.

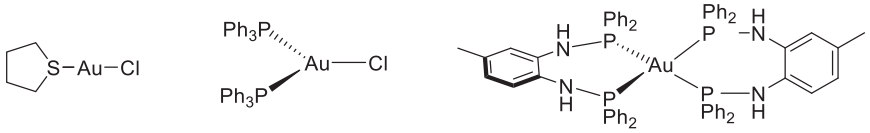


Abbildung 1.3: Exemplarische Beispiele für lineare,[9] trigonal-planare[10] und tetraedrische[11] Koordination von Gold(I)-Komplexen.

Bei Gold(I)-Komplexen werden häufig sehr kurze Metall-Metall-Abstände um 3.0 Å beobachtet. So ist z. B. in Mesitylgold $[MesAu]_5$ die lineare Geometrie um Gold sichtlich verzerrt, um eine Annäherung der Goldatome zu ermöglichen.[12] Im Festkörper liegen linear koordinierte Verbindungen häufig als Dimere mit kurzen Au-Au-Abständen vor oder sind über Metall-Metall-Kontakte zu Kettenpolymeren verbrückt, während in analogen Kupfer-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

oder Silberverbindungen eine Verbrückung z. B. über ein Halogenid beobachtet wird. Das Phänomen, dass die räumlich nahe Anordnung kationischer Gold(I)-Zentren in Komplexen offenbar vorteilhaft ist, obwohl man aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung der gleichen Ladungen eine Abstoßung erwartet, wird als „Aurophilie“ bezeichnet. Dieses Thema wird in Kapitel 1.1.4 näher behandelt.

Clusterverbindungen des Goldes mit einer Valenz der Metallatome zwischen 0 und +I sind zahlreich. Goldcluster sind typischerweise von Phosphanen oder Thiolaten überkappt.[13] Erst kürzlich gelang die Synthese sehr kleiner Au_3-Cluster, die von NHCs[14], CAACs[15] oder auch CAACs und Phosphanen[15] stabilisiert werden (Abbildung 1.4). In diesen Verbindungen trägt jedes Goldatom formal die Ladung +1/3. Ein wichtiges Beispiel größerer Goldcluster ist $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$, der u. a. aufgrund seiner starken cytotoxischen Eigenschaften intensiv untersucht wurde.[16]

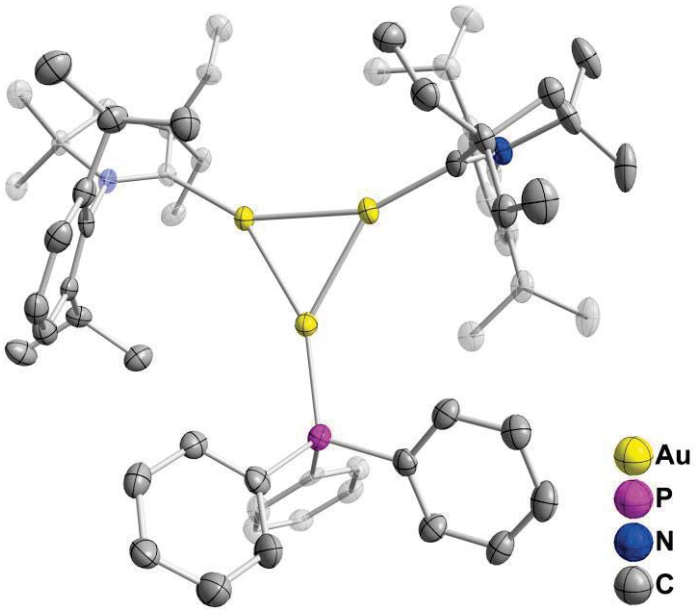


Abbildung 1.4: Molekülstruktur im Festkörper eines Au_3-Clusters mit CAAC- und Phosphan-Liganden. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Wasserstoffatome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet.[15]

Gold(II)-Verbindungen haben die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{14}5d^9$ und zeigen deshalb paramagnetisches Verhalten, sofern sie keine Dimere mit direkter Au-Au-Bindung bilden. Der zweiwertige Zustand ist für Gold aber sehr untypisch. Verbindungen dieser Art disproportionieren bevorzugt zu Au(I) und Au(III), wie es z. B. im (diamagnetischen) $AuCl_2$ der Fall ist, das korrekterweise als $[Au^IAu^{III}Cl_4]$ formuliert werden muss. Echte Au(II)-Verbindungen sind z. B. $[Au(SbF_6)_2]$, in dem Gold näherungsweise oktaedrisch von Fluor koordiniert ist.[17] Durch die Reduktion einer Au^{III}-Hydrid-Verbindung mit einem CNC-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Pincer-Ligand konnten *Bochman et al*. eine dimere Au(II)-Verbindung der Form $[(CNC)Au]_2$ isolieren und strukturell charakterisieren (Abbildung 1.5).[18] Das beeindruckendste Beispiel der zweiwertigen Goldverbindungen ist sicherlich der von *Seppelt et al.* publizierte Komplex $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$, der gleichzeitig das erste Beispiel einer Au-Xe-Bindung zeigt. Das Goldatom ist quadratisch-planar von vier Xenonatomen umgeben.[19]

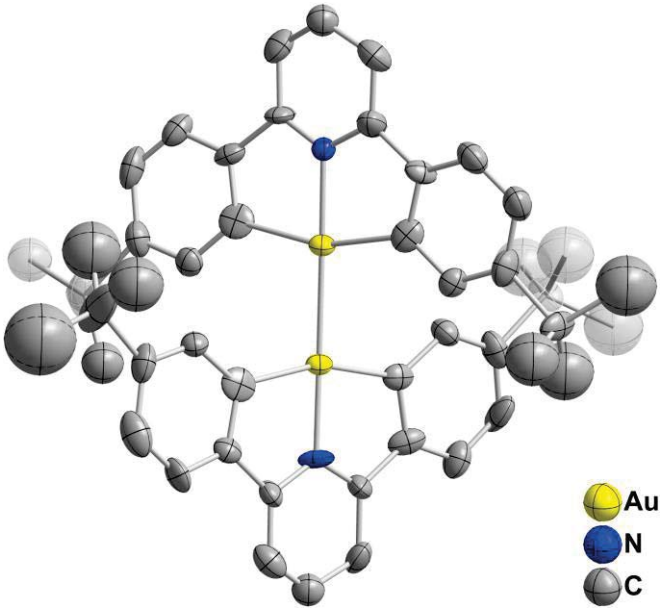


Abbildung 1.5: Molekülstruktur des Au(II)-Komplexes $[(CNC)Au]_2$ im Festkörper. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Wasserstoffatome sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet.[18]

Gold(III)-Verbindungen kommen neben den einwertigen Verbindungen am häufigsten vor und zeigen - für d^8 Konfiguration typisch - meistens die quadratisch-planare Koordination des Goldatoms. Seltene Ausnahmen sind u. a. der trigonal-pyramidale Komplex $[Au(PMe_3)_2I_3]$[2] oder das oktaedrische $[Au(diars)_2I_2]^+$ (Abbildung 1.6),[20] (diars = 1,2-Bis(dimethylarsino)benzol) bei dem in Lösung aber die axialen Iodatome dissoziieren, sodass wieder eine quadratisch planare Koordination vorliegt. Beispiele für ein tetraedrisches Koordinationspolyeder um Au^{III} gibt es nicht.

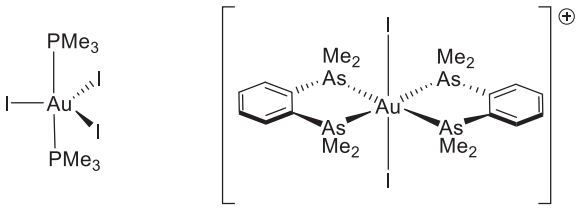


Abbildung 1.6: Beispiele für die Koordinationspolyeder an Au(III)-Komplexen: Trigonal-planar und oktaedrisch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.