



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Gold</b>	<b>1</b>
1.1.1	Allgemeines	1
1.1.2	Chemie des Goldes	1
1.1.3	Relativistische Effekte	7
1.1.4	Aurophilie	10
1.1.5	Anwendung von Gold und Goldverbindungen	13
<b>1.2</b>	<b>N-heterozyklische Carbene (NHCs)</b>	<b>16</b>
1.2.1	Allgemeines	16
1.2.2	Sterische und elektronische Parameter von NHCs	18
1.2.3	Syntheserouten für Imidazoliumsalze	20
1.2.4	Syntheserouten für NHC-Metallkomplexe	21
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Komplexe mit Ferrocendithiocarbonsäure</b>	<b>27</b>
3.1.1	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ) und $[(\text{FcCS}_2)\text{Au}_2(\text{dppm})_2]\text{Cl}$ ( <b>2</b> )	27
3.1.2	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)_2\text{Au}_2(\text{dppp})]$ ( <b>3</b> )	30
3.1.3	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)\text{Au}(\text{dppf})_n]$ ( <b>4</b> )	32
3.1.4	Physikalische Eigenschaften von $\text{FcCS}_2^{\text{HPip}}$ und <b>1-3</b>	35
<b>3.2</b>	<b>Komplexe mit bipyridyl-funktionalisierten Mono-NHC-Liganden</b>	<b>37</b>
3.2.1	Synthese von 3-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)-1-mesityl-1H-imidazolium chlorid ( $\text{CNN}^{\text{HCl}}$ )	39
3.2.2	Photophysikalische Eigenschaften von $\text{CNN}^{\text{HCl}}$	40
3.2.3	Synthese der Silberkomplexe $[(\text{CNN})(\text{AgCl})]$ ( <b>5</b> ) und $[(\text{CNN})_2\text{Ag}]\text{Cl}$ ( <b>6</b> )	41
3.2.4	Synthese der Goldkomplexe mit $\text{CNN}$	44
3.2.4.1	Synthese von $[(\text{CNN})\text{AuCl}]$ ( <b>7</b> )	44
3.2.4.2	Synthese von $[(\text{CNN})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ( <b>8</b> )	46
3.2.4.3	Synthese von $[(\text{CNN})_2\text{Au}][\text{ClO}_4]$ ( <b>9</b> )	48
3.2.4.4	Photophysikalische Eigenschaften von <b>7</b> , <b>8</b> und <b>9</b>	49
3.2.5	Synthese von $[(\text{HCNN})_2\text{M}][\text{ClO}_4]_3$ (M = Cu ( <b>10</b> ), Ag ( <b>11</b> ))	50
3.2.6	Photophysikalische Eigenschaften von <b>10</b> und <b>11</b>	53
3.2.7	Synthese heterobimetallischer Mono-NHC-Komplexe mit $\text{CNN}$	53
3.2.7.1	Synthese von $[(\text{CNN})(\text{AuCl})(\text{MCl}_2)(\text{DMSO})]$ (M = Zn ( <b>12</b> ), Co ( <b>13</b> ))	53
3.2.7.2	Synthese von $[(\text{CNN})\text{PdCl}][\text{AuCl}_2]$ ( <b>14</b> )	56
3.2.7.3	Synthese von $[(\text{CNN})(\text{AuC}_6\text{F}_5)(\text{ZnCl}_2)]$ ( <b>16</b> )	58
3.2.7.4	Photophysikalische Eigenschaften von <b>12</b> , <b>13</b> und <b>16</b>	61
3.2.8	Synthese bimetallischer Bis-NHC-Komplexe	62



3.2.8.1	Synthese von $[(\text{CNN})_2\text{AuM}][\text{ClO}_4]_{2-3}$ (M = Cu ( <b>20</b> ), Ag ( <b>21</b> ), Zn ( <b>22</b> )).....	62
3.2.8.2	Photophysikalische Eigenschaften von <b>20</b> und <b>21</b> .....	66
3.2.8.3	Synthese von $[(\text{CNN})_2\text{M}_2][\text{ClO}_4]_2$ (M = Cu ( <b>23</b> ), Ag ( <b>24</b> )).....	67
3.2.8.4	Photophysikalische Eigenschaften von <b>23</b> und <b>24</b> .....	71
<b>3.3</b>	<b>Komplexe mit bipyridyl-funktionalisierten Bis-NHC-Liganden .....</b>	<b>73</b>
3.3.1	Synthese der Liganden $\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN}^{\text{HCl}}$ und $\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN}^{\text{HCl}}$ .....	73
3.3.2	Synthese bimetallischer Komplexe mit $\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN}$ und $\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN}$ .....	81
3.3.2.1	Synthese von $[(\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN})(\text{AuCl})_2]$ ( <b>25</b> ) und $[(\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN})(\text{AuCl})_2]$ ( <b>26</b> ) .....	81
3.3.2.2	Synthese von $[(\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN})_2\text{Au}_2][\text{ClO}_4]_2$ ( <b>27</b> ) und $[(\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN})_2\text{Au}_2][\text{ClO}_4]_2$ ( <b>28</b> ) .....	84
3.3.2.3	Photophysikalische Eigenschaften von <b>27</b> .....	87
3.3.3	Synthese tetrametallischer Komplexe mit $\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN}$ und $\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN}$ .....	88
3.3.4	Photophysikalische Eigenschaften von <b>29</b> und <b>30</b> .....	94
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>96</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeine Bemerkungen .....</b>	<b>96</b>
4.1.1	Arbeitstechnik .....	96
4.1.2	Lösungsmittel .....	96
<b>4.2</b>	<b>Analytische Methoden .....</b>	<b>96</b>
<b>4.3</b>	<b>Synthesen und Analytik .....</b>	<b>98</b>
4.3.1	Synthesen der Vorstufen und Liganden .....	98
4.3.1.1	Synthese von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ .....	98
4.3.1.2	Synthese von $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{ClO}_4]$ .....	98
4.3.1.3	Synthese von $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ .....	99
4.3.1.4	Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{ClO}_4]$ .....	99
4.3.1.5	Synthese von Piperidinium-Ferrocendithiocarboxylat ( <b>FcCS<sub>2</sub><sup>HPip</sup></b> ) .....	100
4.3.1.6	Synthese von 3-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)-1-mesityl-1H-imidazolium chlorid ( $\text{CNN}^{\text{HCl}}$ ) .....	101
4.3.1.7	Synthese von 3-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)-1-mesityl-1H-imidazolium perchlorat ( $\text{CNN}^{\text{HClO}_4}$ ) .....	101
4.3.1.8	Synthese von 1,1'-Methylenbis(1H-imidazol) ( <b>MBI</b> ) .....	102
4.3.1.9	Synthese von 1,1'-Ethylenbis(1H-imidazol) ( <b>EBI</b> ) .....	103
4.3.1.10	Synthese von $\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN}^{\text{HCl}}$ .....	104
4.3.1.11	Synthese von $\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN}^{\text{HCl}}$ .....	105
4.3.1.12	Synthese von $\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN}^{\text{HClO}_4}$ .....	106
4.3.2	Synthese der Komplexe mit Ferrocendithiocarbonsäure .....	106
4.3.2.1	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ) .....	106
4.3.2.2	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)\text{Au}_2(\text{dppm})_2]\text{Cl}$ ( <b>2</b> ) .....	107
4.3.2.3	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)_2\text{Au}_2(\text{dppp})]$ ( <b>3</b> ) .....	107
4.3.2.4	Synthese von $[(\text{FcCS}_2)\text{Au}(\text{dppf})]_n$ ( <b>4</b> ) .....	108
4.3.3	Synthese der Komplexe mit 3-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)-1-mesityl-1H-imidazolium Chlorid ( $\text{CNN}^{\text{HCl}}$ ) .....	109
4.3.3.1	Synthese von $[(\text{CNN})\text{AgCl}]$ ( <b>5</b> ) .....	109
4.3.3.2	Synthese von $[(\text{CNN})_2\text{Ag}]\text{Cl}$ ( <b>6</b> ) .....	110



4.3.3.3	Synthese von [(CNN)AuCl] (7) .....	110
4.3.3.4	Synthese von [(CNN)Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] (8) .....	111
4.3.3.5	Synthese von [(CNN) <sub>2</sub> Au][ClO <sub>4</sub> ] (9) .....	112
4.3.3.6	Synthese von [(HCNN) <sub>2</sub> Cu][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (10).....	112
4.3.3.7	Synthese von [(HCNN) <sub>2</sub> Ag][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (11) .....	113
4.3.3.8	Synthese von [(CNN)(AuCl)(ZnCl <sub>2</sub> )(DMSO)] (12) .....	113
4.3.3.9	Synthese von [(CNN)(AuCl)(CoCl <sub>2</sub> )(DMSO)] (13) .....	114
4.3.3.10	Synthese von [(CNN)PdCl][AuCl <sub>2</sub> ] (14) .....	115
4.3.3.11	Synthese von [(CNN)Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(ZnCl <sub>2</sub> )] (16).....	115
4.3.3.12	Synthese von [(CNN) <sub>2</sub> AuCu][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (20) .....	116
4.3.3.13	Synthese von [(CNN) <sub>2</sub> AuAg][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (21).....	117
4.3.3.14	Synthese von [(CNN) <sub>2</sub> AuZn][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (22).....	117
4.3.3.15	Synthese von [(CNN) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (23) .....	118
4.3.3.16	Synthese von [(CNN) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (24).....	119
4.3.4	Synthese der Komplexe mit Bisimidazolylden-Liganden .....	119
4.3.4.1	Synthese von [(NNC <sup>Me</sup> CNN)(AuCl) <sub>2</sub> ] (25) .....	119
4.3.4.2	Synthese von [(NNC <sup>Et</sup> CNN)(AuCl) <sub>2</sub> ] (26) .....	120
4.3.4.3	Synthese von [(NNC <sup>Me</sup> CNN) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (27).....	121
4.3.4.4	Synthese von [(NNC <sup>Et</sup> CNN) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] (28).....	121
4.3.4.5	Synthese von [(NNC <sup>Me</sup> CNN) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> (29) .....	122
4.3.4.6	Synthese von [(NNC <sup>Me</sup> CNN) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> (30) .....	122
4.3.4.7	Synthese von [(NNC <sup>Et</sup> CNN) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> (31).....	123
4.3.4.8	Synthese von [(NNC <sup>Et</sup> CNN) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> (32) .....	123
<b>4.4</b>	<b>Kristallstrukturuntersuchungen .....</b>	<b>124</b>
4.4.1	Messgeräte und Auswertung .....	124
4.4.2	[(FeCS <sub>2</sub> )Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1).....	125
4.4.3	[(FeCS <sub>2</sub> )Au <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> ]Cl (2) .....	126
4.4.4	[(FeCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (dppp)] (3) .....	127
4.4.5	[(FeCS <sub>2</sub> )Au(dppf)] <sub>n</sub> Isomer a (4a) .....	128
4.4.6	[(FeCS <sub>2</sub> )Au(dppf)] <sub>n</sub> Isomer b (4b) .....	129
4.4.7	[(CNN)AgCl] (5).....	130
4.4.8	[(CNN)AuCl] (7).....	131
4.4.9	[(CNN)Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] (8) .....	132
4.4.10	[(CNN) <sub>2</sub> Cu][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (10) .....	133
4.4.11	[(CNN) <sub>2</sub> Ag][ClO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (11) .....	134
4.4.12	[(CNN)(AuCl)(ZnCl <sub>2</sub> )(DMSO)] (12).....	135
4.4.13	[(CNN)(AuCl)(CoCl <sub>2</sub> )(DMSO)] (13).....	136
4.4.14	[(CNN)PdCl][AuCl <sub>2</sub> ] (14).....	137
4.4.15	[(CNN)Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(ZnCl <sub>2</sub> )] (16) .....	138
4.4.16	[(CNN)Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cu][PF <sub>6</sub> ] (17) .....	139
4.4.17	[(CNN) <sub>2</sub> AuCu][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (20).....	140
4.4.18	[(CNN) <sub>2</sub> AuAg][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (21) .....	141
4.4.19	[(CNN) <sub>2</sub> AuZn][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (22) .....	142
4.4.20	[(CNN)Cu <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (23).....	143
4.4.21	[(CNN) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (24) .....	144
4.4.22	1,1'-Ethylenbis(1H-imidazol).....	145
4.4.23	NNC <sup>Me</sup> CNN <sup>HCl</sup> .....	146



4.4.24	$\text{NNC}^{\text{Et}}\text{CNN}^{\text{HClO}_4}$ .....	147
4.4.25	$[(\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN})(\text{AuCl})_2]$ (25).....	148
4.4.26	$[(\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN})_2\text{Au}_2\text{Cu}_2][\text{ClO}_4]_4$ (29) .....	149
4.4.27	$[(\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN})_2\text{Au}_2\text{Ag}_2][\text{ClO}_4]_4$ – „koplanar-Isomer“ (30a).....	150
4.4.28	$[(\text{NNC}^{\text{Me}}\text{CNN})_2\text{Au}_2\text{Ag}_2][\text{ClO}_4]_4$ – „twist-Isomer“ (30b).....	151
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>152</b>
5.1	Zusammenfassung .....	152
5.2	Summary .....	158
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>164</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>172</b>
7.1	Abkürzungen.....	172
7.2	Lebenslauf .....	174
7.3	Publikationen .....	175