



# 1. Einleitung

## 1.1 Gruppe 11 – Die Münzmetalle

### 1.1.1 Allgemeines

Die Elemente Kupfer, Silber und Gold sind der elften Gruppe des Periodensystems zugeordnet und werden wegen ihrer historischen Verwendung als Zahlungsmittel auch häufig als „Münzmetalle“ bezeichnet. Auch heute noch finden die drei Metalle Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen. Kupfer wird beispielsweise aufgrund seines niedrigen Preises (6.29 US\$ pro kg)<sup>[1]</sup> und seiner guten Leitfähigkeit für fast alle elektrische Leitungen und Schaltungen genutzt. Mit der zunehmenden Technologisierung während des 20. Jahrhunderts hat deshalb die weltweite Jahresproduktion von Kupfer von etwa 500.000 Tonnen im Jahr 1900 auf etwa 17 Millionen Tonnen im Jahr 2012 stetig zugenommen.<sup>[2]</sup> Silber besitzt zwar die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle, ist allerdings für die Elektronikindustrie aufgrund des höheren Preises und der geringeren Verfügbarkeit nicht rentabel und wird daher nur für spezielle Anwendungen genutzt. Darunter fallen beispielsweise eine von *J. Lewis* entwickelte transparente Silbertinte mit einer sehr hohen Leitfähigkeit<sup>[3]</sup> und der Einsatz von Silber-Nanopartikeln in dünnschichtigen Solarzellen.<sup>[4]</sup> Silber ist jedoch aufgrund seines Glanzes und seiner Korrosionsbeständigkeit vor allem in der Schmuckindustrie gefragt. Da reines Silber allerdings ein weiches Metall ist, wird es häufig mit Kupfer legiert. So besitzt Sterlingsilber beispielsweise einen Silber Feingehalt von 925/1000. Des Weiteren wurde Silber ebenfalls in der Fotografie als lichtempfindliches Silberbromid und im medizinischen Bereich verwendet.<sup>[5]</sup> In der Natur findet man Silber neben seiner gediegenen Form auch in Erzen wie Argentit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Das schwerste und zugleich seltenste Element der Gruppe 11 ist Gold, welches vor allem durch seine charakteristische Farbe viel Aufmerksamkeit auf sich zieht. Ähnlich wie Silber wird es wegen seiner hohen Beständigkeit und Seltenheit bis in die heutige Zeit als Schmuck und Zahlungsmittel verwendet.<sup>[6]</sup> In jüngster Zeit allerdings liegt Gold auch verstärkt im Fokus von Medizin und Technik. Hierbei spielen vor allem die rasanten Fortschritte in der Nanotechnologie eine Rolle.<sup>[7]</sup> So hat beispielsweise die Arbeitsgruppe um *Molly M. Stevens* am Imperial College London einen auf Gold-Nanopartikel basierenden, äußerst sensitiven Nachweis für das HI-Virus vorgestellt.<sup>[8]</sup> Beispiele zur Bekämpfung anderer Krankheiten wie Arthritis und Krebs mit goldhaltigen Verbindungen sind ebenfalls bekannt.<sup>[9]</sup> In seiner elementaren Form lässt sich Gold als das duktilste aller Metalle bis auf wenige Atomlagen dünn ausrollen, so lässt sich eine 30 m<sup>2</sup> Fläche aus nur einer Unze (~ 31.1 Gramm) formen. Diese Eigenschaft nutzte Ernest Rutherford Anfang des 20. Jahrhun-



derts aus, als er eine dünne Goldfolie mit Alpha-Teilchen bestrahlte, die teilweise zurückgestreut wurden, was zur Entwicklung des Rutherford'schen Atommodells führte.<sup>[10]</sup> Mit Hilfe der chemischen Gasabscheidung (englisch: *Chemical Vapor Deposition*, CVD) lassen sich präzise Goldschichten auf Oberflächen aufbringen. Diese Technik kommt z.B. beim Bau des 25 m<sup>2</sup> großen Spiegels des James Webb Space Telescope zum Einsatz, welches im Mai 2020 in das All befördert werden soll und als Nachfolger des Hubble-Teleskop gilt.<sup>[11]</sup>

Die Münzmetalle, insbesondere Silber und Gold, sind im Allgemeinen korrosionsbeständig und werden deshalb zu den Edelmetallen gezählt. Diese Eigenschaft ist ihrem positiven Standardelektrodenpotential zuzuschreiben. Während Kupfer in der Gruppe 11 das unedelste Metall ist und auch als Halbedelmetall bezeichnet wird, ist Gold mit Standardelektrodenpotentialen von  $E^0(\text{Au}/\text{Au}^+) = +1.69 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) = +1.50 \text{ V}$  und  $E^0(\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}) = +1.40 \text{ V}$  das edelste.<sup>[12]</sup> Weitere wichtige physikalische und chemische Eigenschaften der Metalle der Gruppe 11 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1.1:** Ausgewählte Eigenschaften der Elemente der Gruppe 11.<sup>[6]</sup>

<b>Eigenschaft</b>	<b>Kupfer</b>	<b>Silber</b>	<b>Gold</b>
Ordnungszahl	29	47	79
Stabile Isotope	<sup>63</sup> Cu, <sup>65</sup> Cu	<sup>107</sup> Ag, <sup>109</sup> Ag	<sup>197</sup> Au
Dichte	8.92 g cm <sup>-3</sup>	10.4 g cm <sup>-3</sup>	19.3 g cm <sup>-3</sup>
Schmelzpunkt	1084 °C	962 °C	1064 °C
Elektrischer Widerstand	$1.72 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$	$1.63 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$	$2.20 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$
Thermische Leitfähigkeit	400 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	430 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	320 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Kovalenzradius	1.32 Å	1.45 Å	1.36 Å
Van-der-Waals-Radius	1.40 Å	1.72 Å	1.66 Å
Elektronegativität (Pauling)	1.90	1.93	2.54
Elektronenaffinität	-1.23 eV	-1.30 eV	-2.31 eV
Erste Ionisierungsenergie	7.73 eV	7.58 eV	9.23 eV
Oxidationsstufen <sup>[13]</sup>	+1, +2, +3, +4	+1, +2, +3, +4	-1, +1, +2, +3, +5

Im Vergleich zu den anderen Elementen weisen die Münzmetalle einzigartige Charakteristika im Bereich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften auf. Beispielsweise besitzt Silber die größte thermische und zugleich elektrische Leitfähigkeit und Gold die höchste Elektronegativität unter allen Metallen (Tabelle 1).



## 1.1.2 Gold

Das Element Gold ist ein Reinelement, bestehend aus dem Nuklid  $^{197}\text{Au}$  und liegt in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustand vor, zum Beispiel in goldhaltigem Quarz  $\text{SiO}_2$  und Pyrit  $\text{FeS}_2$ . Die häufigsten Vorkommen befinden sich in Südafrika, Australien und in den Vereinigten Staaten von Amerika. Die älteste Methode zur Gewinnung von Rohgold, vor allem populär durch den Goldrausch während des 18. und 19. Jahrhunderts, ist die Goldwäsche, die aufgrund ihrer Einfachheit immer noch Verwendung findet. Hierbei werden die zerkleinerten goldhaltigen Gesteine in Wasser aufgeschlämmt. Die enthaltenen Goldflitter und -körnchen setzen sich hierbei wegen ihrer großen Dichte ( $19.32 \text{ g/cm}^3$ ) schneller ab als die leichteren Begleitmaterialien. Da bei der Goldwäsche die effektive Ausbeute allerdings vergleichsweise niedrig ist, kommen bei der technischen Gewinnung moderne Verfahren wie die Amalgambildung oder die Cyanidlaugerei zum Einsatz. Beim Amalgamverfahren wird ausgenutzt, dass sich Gold mit Quecksilber amalgamiert. Goldhaltige Sande und Schlämme werden hierbei mit Quecksilber vermengt, wobei sich neben Gold auch eventuell vorhandene andere gediegene Metalle im Quecksilber lösen. Nach Abtrennung von Verunreinigungen wird das Quecksilber aus dem Goldamalgam abdestilliert und durch Kondensation in einem Kühlsystem wieder zurückgewonnen. Bei der Cyanidlaugerei wird das zerkleinerte Golderz unter erhöhtem Druck mit 0.1-0.25 %iger Natrium- oder Kaliumcyanidlösung durchmischt. Das enthaltene Gold kann dann durch Luftsauerstoff oxidiert werden und geht als  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  Komplex in Lösung.



Dies dient gleichzeitig der Extraktion, sowie der Aufreinigung. Die Goldlösung wird anschließend abfiltriert und mit Zinkstaub behandelt. Das Zink reduziert das Aurat wieder zum elementaren Gold unter Bildung des Komplexes  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ . Das erhaltene Gold wird typischerweise eingeschmolzen und elektrolytisch zu Feingold aufgearbeitet.<sup>[12]</sup>

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gold unterscheiden sich teilweise sehr stark von denen der leichteren Homologen Silber und Kupfer. Einige dieser Unterschiede lassen sich durch den Einfluss relativistischer Effekte erklären, die im Periodensystem mit steigender Ordnungszahl an Bedeutung gewinnen. Näherungsweise steigen die relativistischen Effekte proportional zum Quadrat der Ordnungszahl an, machen sich allerdings erst bei Elementen, die schwerer als die Lanthanoide sind, bemerkbar.<sup>[14]</sup> Der Ausgangspunkt dieser Theorie ist, dass es für ein Teilchen unmöglich ist, die Lichtgeschwindigkeit zu überschreiten.



Die Annäherung der Geschwindigkeit eines Teilchens an die Lichtgeschwindigkeit resultiert gemäß Albert Einsteins spezieller Relativitätstheorie mit einer relativistischen Massenzunahme.

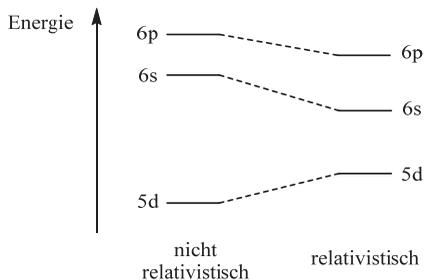
$$m_{rel}(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

mit  $m_{rel}$ : relativistische Masse,  $m_0$ : Ruhemasse,  $v$ : Geschwindigkeit des Teilchens und  $c$ : Lichtgeschwindigkeit.

Dieser Effekt hat bedeutenden Einfluss auf die Elektronenhülle schwerer Elemente, bei denen sich die inneren Elektronen wesentlich schneller bewegen als bei leichten. Im Falle von Gold erreichen die 1s-Elektronen etwa 58 % der Lichtgeschwindigkeit, was zu einer relativistischen Massenzunahme von 22 % führt.<sup>[15]</sup> Dies verkleinert den Bohrschen Radius, also den Radius des 1s-Orbitals, um den gleichen Faktor gemäß

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e Z e^2}$$

mit dem Bohrschen Radius  $a_0$ , der elektrischen Feldkonstante im Vakuum  $\epsilon_0$ , dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$  ( $h/2\pi$ ), der Elektronenmasse  $m_e$ , der Kernladungszahl  $Z$  und der Elementarladung  $e$ . Alle höheren s-Orbitale bis hin zur Valenzschale kontrahieren in ähnlicher Weise, da die Geschwindigkeit ihrer Elektronen nahe dem Kern annähernd so groß ist wie in der ersten Schale. Die Elektronen in den p-Orbitalen sind ebenfalls von diesem Effekt betroffen, allerdings zu einem geringeren Anteil. Diese Kontraktion der kernnahen Orbitale wird auch als der direkte relativistische Effekt bezeichnet. Die Elektronen der kontrahierten s- und p-Orbitale schirmen nun die Kernladung besser ab, was zum indirekten relativistischen Effekt führt, einer Expansion oder Destabilisierung der d- und f-Orbitale (Abb. 1.1).<sup>[16]</sup>



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des Einflusses der relativistischen Effekte auf die energetische Lage der Gold-Atomorbitale (nicht maßstabsgetreu).<sup>[17]</sup>

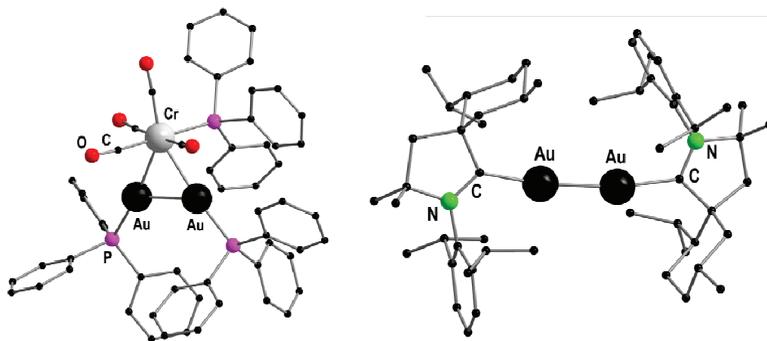
Diese relativistischen Effekte haben direkten Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Goldes.<sup>[18]</sup> Eine der offensichtlichsten Auswirkungen ist die charakteristische Farbe des Goldes. Im nicht-relativistischen Fall läge die Anregungsenergie ausgehend vom 5d-Band in das halbgefüllte 6s-Band (Fermi-Niveau) bei etwa 3.6 eV, also im ultravioletten Bereich des Lichtspektrums. Dies würde dazu führen, dass sichtbares Licht zum größten Teil reflektiert wird und das Metall die typische weiß-graue Farbe wie zum Beispiel Silber hätte. Die Anregungsenergie verringert sich jedoch auf etwa 2.4 eV, da durch die relativistischen Effekte das 5d-Orbital destabilisiert und das 6s-Orbital stabilisiert werden.<sup>[14,19]</sup> Diese Energie entspricht der Wellenlänge von blau-grünem Licht, die Farben Rot und Gelb werden somit stark reflektiert und verleihen dem Metall seine goldene Farbe. Ebenfalls hat auch die Expansion der d- und f-Orbitale (indirekter relativistischer Effekt) direkte Auswirkungen auf das chemische Verhalten des Goldes. Die Destabilisierung dieser Orbitale ermöglicht eine leichtere Beteiligung der d-Elektronen an der Chemie und gestattet den Zugang zu den höheren Oxidationsstufen +3 und +5.<sup>[13,20]</sup> Neben der Destabilisierung der d- und f-Orbitale sind die Anomalien der hohen Elektronenaffinität (-2.31 eV) und der hohen ersten Ionisierungsenergie (9.23 eV) auf die Kontraktion des Valenzorbitals zurückzuführen. Die Elektronegativität nach Mulliken ist als Mittelwert aus erster Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität definiert und steigt somit als Folge der relativistischen Effekte ebenfalls an. Auf der Pauling Elektronegativitätsskala erreicht Gold mit 2.54 einen mit Iod vergleichbaren Wert.<sup>[20]</sup>

Diese Besonderheit äußert sich in der intrinsischen Stabilität von Gold als Monoanion  $\text{Au}^-$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}$  und der Oxidationsstufe -1. Allerdings haben nur die elektropositivsten Elemente die Fähigkeit, ein Elektron vollständig auf das Gold zu übertragen. Im Jahr 1938 veröffentlichten *W. Blitz* und *F. Weibke* ihre Studien über die „Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindungen mit Gold“ und bemerkten



bei der Umsetzung von elementarem Caesium mit Gold eine signifikante Volumenabnahme und gingen von einer Legierung aus.<sup>[21]</sup> Erst im Laufe der folgenden 20 Jahre wurde die Verbindung „CsAu“ genauer mit Hilfe optischer Absorptionsspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Mößbauerspektroskopie untersucht, wobei eine ausgeprägte Bandlücke und ein deutlich ionischer Bindungscharakter festgestellt wurden.<sup>[22]</sup> Einen unabhängigen Beweis für das Aurid-Anion lieferte *J. Lagowski* durch Lösungen von Au<sup>-</sup> in flüssigem Ammoniak<sup>[23]</sup> und Ethylendiamin.<sup>[24]</sup> Im Jahr 1993 synthetisierten *C. Feldmann* und *M. Jansen* Cs<sub>3</sub>AuO, das erste ternäre Oxid mit anionischem Gold, über eine Festkörperreaktion von Cs<sub>2</sub>O mit CsAu.<sup>[25]</sup> Obwohl heutzutage weitaus mehr Auridverbindungen bekannt sind, bleibt die Anzahl an eindeutig charakterisierten Spezies vergleichsweise klein, da sie meist hochreaktiv und aufwändig herzustellen sind.<sup>[26]</sup> Neben der Synthese wird ebenfalls großer Aufwand in der theoretischen Chemie von Au<sup>-</sup> betrieben, so zeigt beispielsweise eine Arbeit von *Z. Felfli* den potentiellen Einsatz von Auridionen in der katalytischen Oxidation von Methan zu Methanol.<sup>[27]</sup>

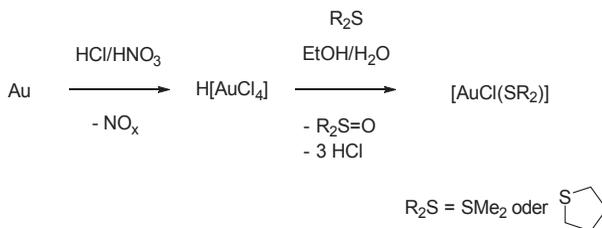
Trotz der Faszination, die dem Gold seit Jahrtausenden zu Teil wird, war seine Chemie bis vor wenigen Jahren von sehr untergeordneter Bedeutung. Die chemische Inertheit des Elements versprach keine neuen oder interessanten Entdeckungen und hielt viele Wissenschaftler davon ab, an Gold zu forschen. Dies änderte sich abrupt mit dem Aufkommen der Nanotechnologie in den 1960er Jahren. Die Beobachtung, dass Gold in Form nanoskaliger Partikel, ein sehr aktiver Katalysator sein kann, zog eine Vielzahl neuer Entdeckungen nach sich. Heute ist Gold nach Silizium das am zweithäufigsten benutzte Metall bei der Synthese von Nanopartikeln, was unter anderem daran liegt, dass es im Gegensatz zu vielen anderen Metallen keine passivierende Oxidschicht ausbildet.<sup>[28]</sup> Sie werden häufig über die Reduktion eines Goldsalzes wie K[AuCl<sub>4</sub>] hergestellt.<sup>[29]</sup> Ihre Anwendungen reichen von Katalyse<sup>[30,31]</sup> über Elektronik<sup>[32]</sup> bis hin zu Krebsdiagnostik und -bekämpfung.<sup>[33]</sup> Neben Gold Nanopartikeln wurden in jüngster Zeit auch molekulare Verbindungen mit Gold in der Oxidationsstufe Null vorgestellt. Im Jahr 2003 setzten *H. G. Raubenheimer et al.* einen Fischer-artigen Chromarylalkylaminocarbon-Komplex mit Butyllithium und [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] um und gelangten so zu [Au<sub>2</sub>Cr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>], in dem sowohl das Chrom- als auch die Goldatome die formale Oxidationsstufe Null besitzen (Abb. 1.2).<sup>[34]</sup> Die drei Metallatome spannen hierbei ein nahezu ideales gleichseitiges Dreieck mit Bindungslängen von etwa 2,7 Å auf. Zehn Jahre später veröffentlichten *G. Bertrand et al.* die Synthese eines isolierten Au<sub>2</sub>-Fragmentes, das mit cyclischen Aminoalkylcarbenen (cAAC) stabilisiert ist, indem sie den entsprechenden Goldchlorokomplex mit Lithium reduzierten (Abb. 1.2).<sup>[35]</sup>



**Abbildung 1.2:** Molekulare Komplexe mit Gold in der formalen Oxidationsstufe null.

Die Stabilisierung des elektronenreichen  $\text{Au}_2$ -Fragmentes benötigt einen Liganden, der sowohl  $\pi$ -Elektronenakzeptorfähigkeiten aufweist als auch eine starke Bindung zum Gold ausbilden kann. Dies scheint nur mit den cyclischen Aminoalkylcarbenen<sup>[36]</sup> gegeben zu sein, denn alle vorherigen Versuche zur Stabilisierung mit Phosphan- oder NHC-Liganden führten zur Bildung von kolloidalem Gold.<sup>[37]</sup>

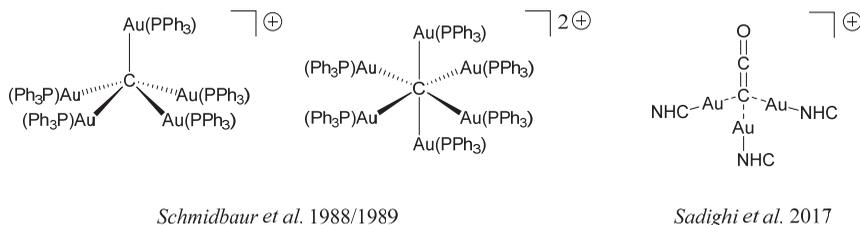
In der molekularen Chemie des Goldes sind neben den dreiwertigen Vertretern vor allem Verbindungen mit Gold in der Oxidationsstufe +1 von Bedeutung. Die gängigsten Ausgangsverbindungen  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  und  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  lassen sich einfach aus elementarem Gold herstellen, das in Königswasser gelöst und anschließend mit dem entsprechenden Sulfidliganden umgesetzt wird (Abb. 1.3).<sup>[38]</sup>



**Abbildung 1.3:** Darstellung zweier gängiger Au(I)-Vorläuferverbindungen.

Während der Sulfidligand nur schwach an das Gold gebunden ist und sich leicht durch andere Neutralliganden wie Phosphane oder Carbene substituieren lässt,<sup>[39]</sup> steht das Chlorid für Salzmetathesereaktionen zur Verfügung.<sup>[40]</sup> Verbindungen des einwertigen Goldes bevorzugen hauptsächlich die Koordinationszahl zwei in einer linearen Koordination. Die lineare Ko-

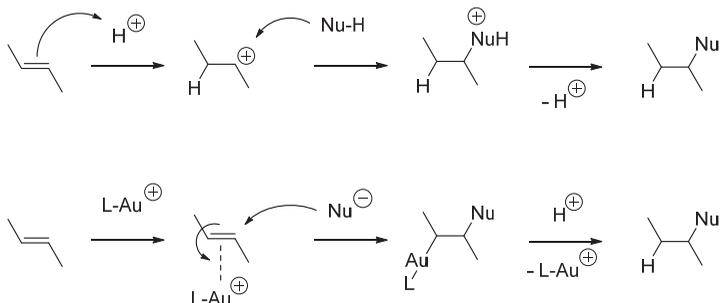
ordination lässt sich mit der vergleichsweise großen Energieseparation der 6s- und 6p-Orbitale erklären, die zur Bildung von sp-Hybridorbitalen mit hohem s-Anteil führen. Weitaus seltener sind hingegen die Koordinationszahlen drei (trigonal planar, beispielsweise in  $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)_2]$ ) und vier (tetraedrisch, beispielsweise in  $[\text{Au}(\text{PR}_3)_4]^+$ ).<sup>[12]</sup> Die Chemie des einwertigen Goldes weist einige nennenswerte Besonderheiten auf. Neben dem Phänomen der bei Gold besonders ausgeprägten metallophilen Wechselwirkungen („Aurophilie“, siehe Kapitel 1.2.1) ist hierbei vor allem die Isolobalität<sup>[41]</sup> von  $\text{L-Au}^+$  zu  $\text{H}^+$  zu erwähnen. Die amerikanischen Chemiker *J. Lauher* und *K. Wald* synthetisierten im Jahr 1981 die Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{Au}(\text{PPh}_3)]$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Au}(\text{PPh}_3))_2]$  und stellten eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu den entsprechenden Hydridkomplexen  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$  fest.<sup>[42]</sup> Weitere Beispiele folgten mit  $[(\text{Au}(\text{PPh}_3))_3\text{O}]^+$  und  $[(\text{Au}(\text{PPh}_3))_4\text{N}]^+$  als Analoga von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ .<sup>[43]</sup> Die beeindruckendsten Verbindungen stellen allerdings die hyperkoordinierten Kohlenstoffverbindungen  $[(\text{Au}(\text{PPh}_3))_5\text{C}]^+$ ,  $[(\text{Au}(\text{PPh}_3))_6\text{C}]^{2+}$  und  $[(\text{Au}(\text{NHC}))_3(\mu^3\text{-CCO})]^+$  (NHC = SIMes) dar (Abb. 1.4).<sup>[44,45]</sup>



**Abbildung 1.4:** Kationische hyperkoordinierte Kohlenstoffverbindungen.

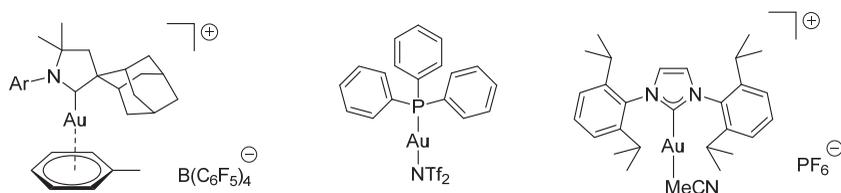
Die Isolobalbeziehung zwischen  $\text{L-Au}^+$  und  $\text{H}^+$  basiert auf den ähnlichen Symmetrien und energetischen Lagen der Grenzorbitale. Genauer wird beim Gold das „herausstehende“  $s/p_z$ - beziehungsweise  $s/d_z$ -Hybridorbital mit  $\sigma$ -Symmetrie in dieser Betrachtung herangezogen, wobei  $z$  die Bindungsachse darstellt.<sup>[46,47,48]</sup> Mit Hilfe dieser Isolobalbeziehung lässt sich unter anderem der Mechanismus der goldkatalysierten nukleophilen Addition an Alkene, Alkine und Allene erklären. Diese Reaktionen werden ebenfalls durch Brønsted-Säuren katalysiert, wobei sehr harsche Bedingungen benötigt werden und Nebenprodukte entstehen können.<sup>[49]</sup> Bei der goldkatalysierten Variante kommt es zunächst zu einer  $\pi$ -Koordination des ungesättigten Kohlenwasserstoff an das Gold, bei der die Mehrfachbindung elektronenärmer, also geschwächt wird. Diese Schwächung kann durch eine Verlängerung der Bindungslänge mittels

Röntgenkristallographie oder durch eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenz in der Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. Durch die damit gesteigerte Elektrophilie kann ein Nucleophil an der Mehrfachbindung angreifen (Abb. 1.5).<sup>[47,50-52]</sup>



**Abbildung 1.5:** Vergleich zwischen Brønsted-Säuren- (oben) und goldkatalysierter nukleophiler Addition (unten) an Alkene.

Als Katalysator „L-Au<sup>+</sup>“ bieten sich Goldkomplexe mit schwach koordinierenden Anionen an. Diese lassen sich leicht durch Umsalzen der entsprechenden Goldchlorokomplexe darstellen. Gängige und zum Teil sogar kommerziell erhältliche Katalysatoren sind in Abbildung 1.6 dargestellt.

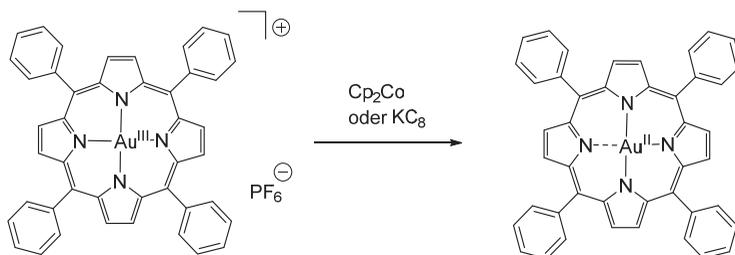


**Abbildung 1.6:** Gängige Au(I)-Katalysatoren.<sup>[53]</sup>

Die Goldkatalyse hat sich in der organischen Synthese etabliert und mittlerweile zu einem der aktivsten Gebiete der synthetischen Chemie entwickelt.<sup>[52,54]</sup>

Eine weitere Besonderheit der Goldchemie stellen die Komplexe mit Xenon dar. Das Edelgas Xenon ist wie seine leichteren Homologen äußerst reaktionsträge und nur die elektronegativeren Elemente sind dafür bekannt, Xenonverbindungen zu bilden.<sup>[55]</sup> Umso ungewöhnlicher ist es, Xenon in der ersten Koordinationssphäre von Gold zu finden. Ebenso überraschend ist, dass in solchen Verbindungen Gold häufig in der Oxidationsstufe zwei vorliegen, denn Au(II) gilt aufgrund seiner 5d<sup>9</sup> Elektronenkonfiguration als wenig stabil, neigt zur Disproportionie-

rung und kommt fast nur in Verbindungen mit Gold-Gold-Bindungen als „Au<sub>2</sub><sup>4+</sup>“ vor.<sup>[56]</sup> Der erste Gold-Xenon Komplex [AuXe<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> wurde im Jahr 2000 von *K. Seppelt* und *S. Seidel* dargestellt, indem sie AuF<sub>3</sub> mit Xenon als Reduktionsmittel im supersauren HF/SbF<sub>5</sub> Medium umsetzten.<sup>[57]</sup> Das eigentliche Ziel war die Synthese des einwertigen Goldfluorids, jedoch endete die Reduktion bei der Oxidationsstufe zwei, wobei vier Xenonatome quadratisch planar um das Gold angeordnet sind. In den darauffolgenden Jahren gelang es der Arbeitsgruppe, weitere Gold-Xenon-Komplexe herzustellen. Neben den divalenten Verbindungen [AuXe<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub>, [AuXe<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> und [Au<sub>2</sub>Xe<sub>2</sub>F]<sup>3+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, gelang es ihnen ebenfalls mit [AuXe<sub>2</sub>F]<sup>2+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> einen dreiwertigen sowie mit [AuXe(AsF<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup> einen einwertigen Vertreter dieser Verbindungsklasse herzustellen.<sup>[58]</sup> Obwohl es mittlerweile zahlreiche Verbindungen des zweiwertigen Goldes gibt,<sup>[56]</sup> mangelt es wegen ihrer ausgeprägten Tendenz zur Disproportionierung an stabilen Komplexen, weshalb lange Zeit die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Gold(II) unerforscht blieben. Jedoch synthetisierten *K. Heinze et al.* im Jahr 2017 einen ungewöhnlich stabilen Gold(II)-Porphyrin-Komplex und konnten somit die noch unbekanntenen Eigenschaften studieren. Hierzu reduzierten sie eine Au(III)-Porphyrinverbindung mit stöchiometrischen Mengen Cobaltocen oder Kaliumgraphit (Abb. 1.7).<sup>[59]</sup>



**Abbildung 1.7:** Synthese der stabilen Gold(II)-Porphyrinverbindung.

Durch elektrochemische Daten konnte bestätigt werden, dass die Stabilität des Komplexes auf der Wahl des Porphyrinliganden beruht, da die gängige Reaktivität von Gold(II), die Disproportionierung und Dimerisierung, vom Liganden unterdrückt wird. Während der dreiwertige Goldkomplex des Porphyrins sehr stabil und leicht verfügbar ist, erscheint die reduzierte Form nicht günstig, weder als Au(I)-Valenzisomer, noch als Au(II)-Radikalanion. Die Festkörperstruktur der zweiwertigen Gold-Verbindung zeigt einen 2+2-Koordinationmodus, welcher eine Mischung der Koordinationsmodi von Au(I) (linear) und Au(III) (quadratisch planar) darstellt.<sup>[59]</sup>