



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Gold	2
1.1.1	Allgemeines	2
1.1.2	Relativistische Effekte	5
1.1.3	Aurophile Wechselwirkungen	7
1.2	NXN-Donorliganden	9
1.2.1	Amidinate	9
1.2.2	Iminophosphonamide	10
1.3	Übergangsmetall-Alkin-Komplexe	12
1.4	Photolumineszenz	14
1.4.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	14
1.4.2	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)	16
1.5	Spiropyrane	17
1.6	Immobilisierung von Metallkomplexen	19
1.6.1	Oberflächenbeschichtung mit Metallkomplexen	20
1.6.2	Oberflächenbeschichtung mit Metallopolymeren	21
2	Aufgabenstellung	23
3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	Photolumineszente Alkynyl-Amidinat-Komplexe	25
3.1.1	Synthese eines oktanuklearen Gold(I)-Carbid-Clusters	25
3.1.2	Tetraheteronukleare Acetylid-Amidinat-Komplexe	34
3.1.3	Photophysikalische Eigenschaften der Acetylid-Amidinat-Komplexe	51
3.1.4	Organische Funktionalisierung mit Diisopropylcarbodiimid	58
3.2	Chirale photolumineszente Iminophosphonamid-Komplexe	61
3.2.1	Ligandensynthese und Deprotonierung mit Alkalimetallvorläufern	61
3.2.2	Photophysikalische Eigenschaften der Alkalimetall-Iminophosphonamide	70
3.2.3	Iminophosphonamid-Übergangsmetallkomplexe	78
3.2.4	Photophysikalische Eigenschaften der Zink- und Kupfer-Iminophosphonamide	83
3.3	UV-LED-NMR Untersuchungen von Spiropyran-Metallkomplexen	87
3.3.1	Synthese und Charakterisierung	87
3.3.2	<i>In situ</i> UV-LED-NMR	95



3.4	Ortsaufgelöste Photolithographie mit Metallopolymeren	101
3.4.1	Überblick	101
3.4.2	Homopolymere und deren Immobilisierung an Oberflächen	102
3.4.3	MMA-funktionalisierte Liganden und Metallkomplexe	104
3.4.4	Ligandenpolymere und deren Komplexierung zu Metallopolymeren	110
3.4.5	Photoligation der Ligandenpolymere und Metallopolymere	113
3.4.6	Bi- und trifunktionale Oberflächen	115
4	Experimenteller Teil	122
4.1	Allgemeines zu Arbeitstechniken und Analytischen Methoden	122
4.1.1	Inertgastechnik	122
4.1.2	Trocknung der Lösungsmittel	122
4.1.3	NMR-Spektroskopie	122
4.1.4	UV-LED-NMR-Aufbau	123
4.1.5	Massenspektrometrie	123
4.1.6	Infrarotspektroskopie	123
4.1.7	Raman-Spektroskopie	124
4.1.8	Elementaranalyse	124
4.1.9	Photolumineszenz-Messungen	124
4.1.10	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	125
4.1.11	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	125
4.2	Synthesevorschriften und Analytik	125
4.2.1	Synthese literaturbekannter Ausgangsverbindungen	125
4.2.2	$\{ \{ \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Li}(\text{thf})_3 \}$ (1)	125
4.2.3	$\{ \{ \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (2)	126
4.2.4	$[\text{Au}_8\{ \{ \mu_3-\eta^7: \eta^2-\text{C}\equiv\text{C} \} \}_2 (\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2)_4 (\text{tht})_2]$ (3)	127
4.2.5	$\{ \{ \text{HC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (4)	128
4.2.6	$\{ \{ (\text{THF})_3\text{LiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (5)	129
4.2.7	$\{ \{ (\text{PPh}_3)_2\text{AuC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (6)	130
4.2.8	$\{ \{ (\text{PPh}_3)_2\text{AuC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Ag}_2 \}$ (7)	131
4.2.9	$\{ \{ \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Cu}_2 \}$ (8)	132
4.2.10	$\{ \{ \text{HC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Cu}_2 \}$ (9)	132
4.2.11	$\{ \{ (\text{PPh}_3)_2\text{AuC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Cu}_2 \}$ (10)	133
4.2.12	$\{ \{ \text{ClCp}_2\text{TiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (11)	134
4.2.13	$\{ \{ \text{ClCp}_2\text{ZrC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (12)	135
4.2.14	$\{ \{ \text{Li}(\text{N-}i\text{Pr})_2\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}_n$ (13)	136
4.2.15	$\{ \{ \text{H}(\text{N-}i\text{Pr})_2\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (14)	137
4.2.16	<i>P,P</i> -diphenyl- <i>N,N'</i> -bis((<i>R</i>)-1-phenylethyl)iminophosphonamid, (<i>R</i>)-HPEPIA (15)	138



4.2.17	[Li ₂ {(R)-PEPIA} ₂] (16)	138
4.2.18	[Na ₂ {(R)-PEPIA} ₂] (17)	139
4.2.19	[Cu ₂ {(R)-PEPIA} ₂] (21)	140
4.2.20	[Zn{(R)-PEPIA} ₂] (22)	141
4.2.21	[Zr(NMe ₂) ₃ {(R)-PEPIA}] (23)	142
4.2.22	[Zn(SP) ₂ (MeCN) ₂](ClO ₄) ₂ (24)	143
4.2.23	[Ni(SP) ₂ (MeCN) ₂](ClO ₄) ₂ (25)	143
4.2.24	[Ca(SP) ₄](ClO ₄) ₂ (26)	144
4.2.25	[La(NO ₃) ₃ (SP) ₂] (27)	145
4.2.26	2-(Methacryloyloxy)ethyl 4-(diphenylphosphanyl)benzoat (28)	146
4.2.27	Gold(I)chlorid-2-(methacryloyloxy)ethyl 4-(diphenylphosphanyl)benzoat (29)	146
4.2.28	4-(4'-Methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)butan-1-ol (30)	147
4.2.29	4-(4'-Methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)butylmethacrylat (31)	148
4.2.30	Platin(II)dichlorid-4-(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)butylmethacrylat (32)	149
4.2.31	Palladium(II)dichlorid-4-(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)butylmethacrylat (33)	150
4.2.32	P(MMA-co-29)-Metallopolymere (P2-Au)	151
4.2.33	P(MMA-co-32)-Metallopolymere (P3-Pt)	151
4.2.34	P(MMA-co-33)-Metallopolymere (P3-Pd)	151
4.3	Kristallographischer Anhang	152
4.3.1	Allgemeines	152
4.3.2	Kristallographische Daten der Verbindungen	153
4.3.2.1	{[Me ₃ SiC≡CC(NDipp) ₂ Li(thf) ₃] (1)	153
4.3.2.2	{[Me ₃ SiC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (2)	154
4.3.2.3	[Au ₈ {[μ ₃ -η ¹ :η ² -C≡C]} ₂ (Me ₃ SiC≡CC(NDipp) ₂) ₄ (tht) ₂] (3)	155
4.3.2.4	{[HC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (4)	156
4.3.2.5	{[(THF) ₃ LiC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (5)	157
4.3.2.6	{[(PPh ₃)AuC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (6)	158
4.3.2.7	{[(PPh ₃)AuC≡CC(NDipp) ₂ Ag ₂] (7)	159
4.3.2.8	{[Me ₃ SiC≡CC(NDipp) ₂ Cu ₂] (8)	160
4.3.2.9	{[HC≡CC(NDipp) ₂ Cu ₂] (9)	161
4.3.2.10	{[(PPh ₃)AuC≡CC(NDipp) ₂ Cu ₂] (10)	162
4.3.2.11	{[ClCp ₂ TiC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (11)	163
4.3.2.12	{[ClCp ₂ ZrC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (12)	164
4.3.2.13	{[H(N-iPr) ₂ CC≡CC(NDipp) ₂ Au ₂] (14)	165
4.3.2.14	<i>P,P</i> -diphenyl- <i>N,N'</i> -bis((R)-1-phenylethyl)iminophosphonamid, (R)-HPEPIA (15)	166
4.3.2.15	[Li ₂ {(R)-PEPIA} ₂] (16)	167
4.3.2.16	[Na ₂ {(R)-PEPIA} ₂] (17)	168
4.3.2.17	[Cu ₂ {(R)-PEPIA} ₂] (21)	169



4.3.2.18	[Zn{(R)-PEPIA} ₂] (22)	170
4.3.2.19	[Zr(NMe ₂) ₃ {(R)-PEPIA}] (23).....	171
4.3.2.20	[Zn(SP) ₂ (MeCN) ₂](ClO ₄) ₂ (24)	172
4.3.2.21	[Ni(SP) ₂ (MeCN) ₂](ClO ₄) ₂ (25).....	173
4.3.2.22	[Ca(SP) ₄](ClO ₄) ₂ (26)	174
4.3.2.23	[La(NO ₃) ₃ (SP) ₂] (27)	175
4.3.2.24	Platin(II)dichlorid-4-(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)butylmethacrylat (32).....	176
4.3.2.25	Palladium(II)dichlorid-4-(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)butylmethacrylat (33)	177
5	Zusammenfassung (Summary)	178
5.1	Zusammenfassung	178
5.2	Summary	185
6	Literaturverzeichnis	191
7	Anhang	200
7.1	Verwendete Abkürzungen	200
7.2	Pulssequenz für die UV-LED-NMR Kinetik-Messungen	204
7.3	Persönliche Angaben	204
7.3.1	Lebenslauf	205
7.3.2	Konferenzbesuche und Publikationen	206