

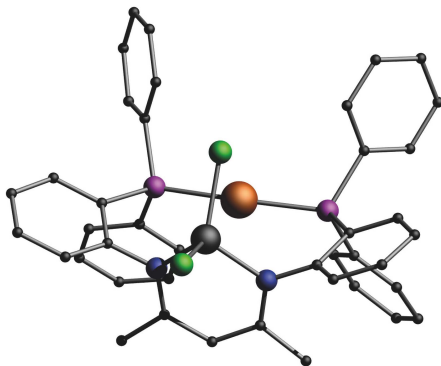


Frederic Krätschmer (Autor)

**Synthese von multinuklearen mono- und bimetallicen Verbindungen der Münzmetalle sowie die Untersuchung von Metall-Metall Wechselwirkungen auf photophysikalische Eigenschaften**

Synthese von multinuklearen mono- und bimetallicen Verbindungen der Münzmetalle sowie die Untersuchung von Metall-Metall Wechselwirkungen auf photophysikalische Eigenschaften

Frederic Krätschmer



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8868>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1. Einleitung

## 1.1 Die Münzmetalle

### 1.1.1 Allgemeines

Wie der Name der Elementgruppe der Münzmetalle bereits vermuten lässt, ist dieser den Elementen Kupfer, Silber und Gold aufgrund ihrer historischen Bedeutung als Zahlungsmittel zugeordnet.<sup>[1]</sup> Auch heutzutage finden diese drei Metalle weiterhin breite Anwendung. Beispielsweise wird Kupfer aufgrund dessen guter Leitfähigkeit ( $5.959 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), Duktilität und vergleichsweise geringen Preises ( $8.29 \text{ €/kg}$ )<sup>[2]</sup> in fast allen elektrischen Leitungen genutzt.<sup>[2,3]</sup> In der Medizin findet Kupfer Anwendung als antibiotische und antimikrobielle Substanz.<sup>[4,5]</sup> Kupfer spielt auch in Legierungen mit den beiden edleren Metallen Silber und Gold, aber vor allem auch mit Metallen wie Zink (Cu / Zn: Messing) und Zinn (Cu / Sn: Bronze) eine Rolle.<sup>[6]</sup>

Silber besitzt zwar die höchste Leitfähigkeit aller Metalle ( $6.305 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), ist aber aufgrund seines Preises ( $644.30 \text{ €/kg}$ )<sup>[2]</sup> nicht für die breite Anwendung in elektronischen Geräten rentabel.<sup>[2,3]</sup> Anwendung findet es jedoch in der Schmuckindustrie, ist allerdings zur Verarbeitung in z.B. Ringen oder Ketten zu weich. Deshalb wird es als Legierung mit Kupfer, das sogenannte Silberbronze verarbeitet. Der für Silber typische Glanz bleibt dabei erhalten. Echtes Silberbesteck aus *Sterling Silber* hat einen Silbergehalt von 92.5 %. Eine weitere Anwendung von Silber tauchte innerhalb der letzten beiden Jahrzehnten vermehrt im Alltag auf. So ermöglicht das Einweben von Silberfäden in die Fingerspitzen von Handschuhen das Bedienen von Touchscreens durch den Stoff.<sup>[7]</sup>

Gold ist durch seine einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie der hohen Duktilität, der Korrosionsbeständigkeit und dessen charakteristische Farbe nicht aus unserem Alltag wegzudenken. Es wird trotz seines hohen Preises ( $57069.34 \text{ €/kg}$ )<sup>[2]</sup> in vielen Platinen und Schaltkreisen verwendet, da es sich als weiches Metall hervorragend für Kontakte in der Halbleitertechnik eignet. Die höchste Dehn- und Walzbarkeit aller Metalle ermöglichen die Anfertigung von Goldschichten mit Dicken von nur 0.0001 mm. Dies hat sich Ernest Rutherford am Anfang des 20. Jahrhunderts bei seinem Streuexperiment, bei welchem er eine Goldfolie mit Alpha-Teilchen bestrahlt hat, zunutze gemacht und konnte aus der Rückstreuung der Teilchen neue Erkenntnisse gewinnen und schließlich das Rutherford'sche

Atommodell entwickeln.<sup>[8]</sup> Gold findet auch Anwendung in modernen optischen Geräten, wo es beispielsweise als hochwertige Spiegel und Zonenplatten in UV-Spektrometern eingesetzt wird. Ein Beispiel hierfür ist das *James Webb Teleskop*, dessen 25 m<sup>2</sup> großer Spiegel durch die chemische Gasabscheidung von Gold hergestellt wurde.<sup>[9]</sup> Ein durch die Covid 19-Pandemie aufgekommener Anwendungsbereich von Gold und Silber ist deren Verwendung in Antigen Schnelltests für die Detektion von SARS-Cov-2.<sup>[10,11]</sup> Auch in der Zahnmedizin findet Gold als Material für Kronen häufig eine Anwendung. Der größte Teil des jährlich abgebauten Goldes (3100 t/a)<sup>[12]</sup> wird allerdings für die Schmuckherstellung verwendet.

Kupfer gilt als edles Metall ( $\epsilon_0$  für Cu / Cu<sup>+</sup> +0.52 V), nimmt aber in der Reihe der Münzmetalle den letzten Platz ein. Es kommt in kleineren Mengen in gediegener Form vor. Dennoch ist es hauptsächlich in seiner gebundenen Form, entsprechend seinem metallischen Charakter, kationisch in Oxiden, Sulfiden und Carbonaten in der Lithosphäre anzutreffen. Die technische Gewinnung erfolgt hauptsächlich über schmelzmetallurgische Verfahren, wobei zunächst das in den Erzen erhaltene Eisen abgetrennt und anschließend das gebundene kationische Kupfer zu metallischem „Rohkupfer“ reduziert wird. Dieses wird durch schmelzmetallurgische Raffination mittels oxidierenden und reduzierenden Schmelzen weiter aufgereinigt. Das hierbei gewonnene Anodenkupfer besitzt eine Reinheit von >90 % und weist neben Kupfer noch andere Edelmetalle auf. Um hochreines Kupfer (99.95 %) zu erhalten werden elektrolytische Verfahren verwendet. Hierbei scheidet sich das Kupfer an der Kathode als hochreiner, dichter Niederschlag ab. Die edleren Metalle (Silber, Gold, Platin) fallen als amorphes Material von der sich auflösenden Anode und bilden den Anodenschlamm.<sup>[3]</sup>

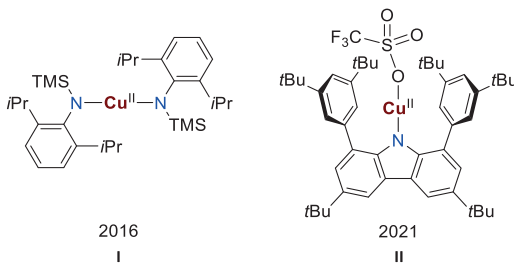
Silber kommt wie Kupfer ebenfalls in gediegener Form vor ( $\epsilon_0$  für Ag / Ag<sup>+</sup> +0.80 V), ist aber auch in gebundenem Zustand in Form von Sulfiden zu finden. Rohsilber wird meist mittels der „Cyanidlaugerei“ gewonnen. Hier wird das zu Schlamm zerkleinerte silberhaltige Material unter guter Durchlüftung mit Natriumcyanid-Lösung ausgelaugt. Dabei wird das Silber durch den Luftsauerstoff oxidiert und als Dicyanoargentat (Na[Ag'(CN)<sub>2</sub>]) gelöst. Durch Zugabe von Zink oder Aluminium wird das Silber reduziert und fällt in seiner elementaren Form aus. Um das Rohsilber weiter aufzureinigen, wird das „Möbius-Verfahren“ angewendet, welches analog zur elektrolytischen Kupferraffination funktioniert.<sup>[3]</sup>

Die edle Natur des Goldes ( $\epsilon_0$  für Au / Au<sup>+</sup> +1.69 V) spiegelt sich in dessen Vorkommen in der Natur wider. Es liegt hauptsächlich in gediegener Form vor, kann aber auch in Form von Telluriden gebunden sein. Die älteste Gewinnung von Rohgold ist die Goldwäsche, bei welcher

sich das elementare Gold durch seine hohe Dichte ( $19.21 \text{ g/cm}^3$ ) absetzt und die leichteren Begleitmaterialien weggeschwemmt werden. Bei modernen Methoden kann Gold analog zu Silber mittels der Cyanidlaugerei gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit bietet das Amalgamverfahren. Hierbei wird das zerkleinerte Golderz mit Wasser und Quecksilber durchmischt, wobei sich Goldamalgam bildet und an Kupferplatten abscheidet. Das Goldamalgam wird mechanisch abgelöst und das Rohgold kann anschließend durch Abddestillieren des Quecksilbers erhalten werden. Die Aufreinigung kann, wie bei den beiden leichteren Homologen, elektrolytisch erfolgen, wobei der anfallende Anodenschlamm als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Platin dient. Des Weiteren kann Gold auch chemisch aufgereinigt werden. Die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure löst etwaige Silberreste und andere Verunreinigungen.<sup>[3]</sup>

### 1.1.2 Chemie der Münzmetalle

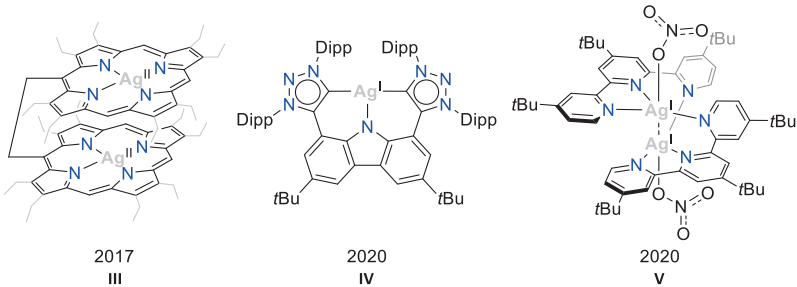
Kupfer tritt in seinen chemischen Verbindungen in den Oxidationsstufen 0, +I (z.B.: CuI), +II (z.B.: CuS), +III (z.B.:  $\text{CuF}_6^{3-}$ ) und +IV (z.B.:  $\text{CuF}_6^{2-}$ ) auf, wobei die Oxidationsstufe +II am häufigsten vertreten ist. Hier liegt Kupfer insbesondere mit der Koordinationszahl vier (tetraedrisch oder quadratisch planar) vor, aber auch höhere Koordinationszahlen sind nicht unüblich.<sup>[3]</sup> Ist die lineare Koordination des Kupfer-Ions in der Oxidationsstufe +I häufig zu beobachten, so ist dies für das zweiwertige Kupfer-Ion doch seltener und kann nur durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden realisiert werden. Die Synthese von thermisch stabilen linearen Kupfer(II)-Verbindungen gelang erstmals 2016 durch Power *et al.* unter Verwendung des Wigley-Liganden N(SiMe<sub>3</sub>)Dipp (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) (Abbildung 1.1, I), sowie Hinz *et al.* 2021 mit einem sterisch anspruchsvollen Carbazolylliganden (Abbildung 1.1, II).<sup>[13,14]</sup>



**Abbildung 1.1:** Lineare Kupfer(II)-Komplexe von Power *et al.* (I) und Hinz *et al.* (II).<sup>[13,14]</sup>

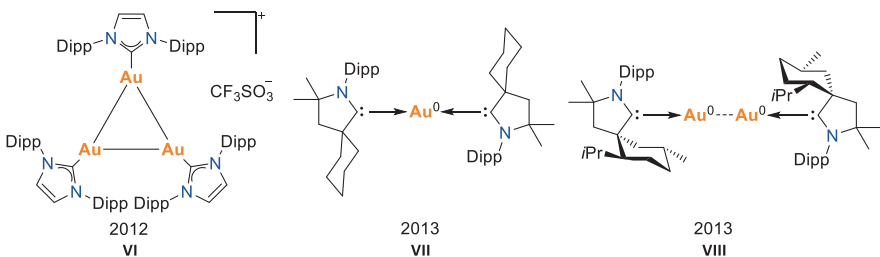
Die seltene Oxidationsstufe 0 ist beispielsweise in  $[\text{Cu}_2^0(\text{CO})_6]$  zu finden, welches allerdings nur bei tiefen Temperaturen zugänglich ist. Des Weiteren gibt es die niederwertige Verbindung  $[\text{Cu}_2^0(\text{PPh}_3)_4]$ , die sich durch Erhitzen in das tetramere  $[(\text{Cu}^0\text{PPh}_3)_4]$  umwandelt.<sup>[3]</sup> 2014 gelang die Isolation eines linearen Kupfer(0)-Komplexes, welcher von zwei zyklischen Alkylaminocarbenen (CAAC = engl.: *cyclic (alkyl)(amino) carbenes*) stabilisiert wurde.<sup>[15]</sup> Mit dem Nobelpreis in Chemie für Barry Sharpless, Morten Meldal und Carolyn Bertozzi für *“the development of click chemistry and bioorthogonal chemistry”*, wurde die Bedeutung der Chemie des Kupfers im Jahr 2022 verdeutlicht.<sup>[16]</sup> Die klassische Klick Reaktion ist die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC), bei der sich aus einem Azid und einem Alkin ein heteroatomarer Fünfring bildet. Der erste vorgeschlagene Mechanismus ging von nur einem beteiligten Kupfer-Ion aus. Inzwischen haben Isotopen und kinetische Studien gezeigt, dass ein Mechanismus, bei dem sich zwei Kupfer-Ionen beteiligen von größerer Relevanz ist.<sup>[17-19]</sup> Silber liegt meist in der Oxidationsstufe +I ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) vor, kann aber ebenfalls als +II ( $\text{AgF}_2$ ), +III ( $\text{AgF}_4^-$ ) und +IV ( $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ ) vorkommen. Des Weiteren sind auch niederwertige Verbindungen mit Oxidationsstufen <1 bekannt (z.B.  $\text{Ag}_2\text{F}$ ).<sup>[20]</sup> Im einwertigen Zustand wird das Silber-Kation meist linear von zwei Liganden koordiniert, wobei auch hier die Koordinationszahlen drei (trigonal planar),<sup>[21-23]</sup> vier (tetraedrisch)<sup>[22,24]</sup> und sechs (oktaedrisch)<sup>[25]</sup> in Verbindungen zu finden sind. Zweiwertige Silber-Verbindungen liegen, wie im Falle des leichteren Homologen Kupfer(II), quadratisch planar von vier Liganden koordiniert vor.<sup>[26]</sup> Rath *et al.* gelang die Synthese eines dinuklearen Silber(II)-Komplexes unter der Verwendung von verbrückenden Porphyrinen (Abbildung 1.2, III). Durch Oxidation konnten sie zunächst den gemischtvalenten Ag(II) / Ag(III)-Komplex und anschließend die Ag(III) / Ag(III)-Verbindung isolieren.<sup>[27]</sup> Eine T-förmige Koordinationsgeometrie um ein Silber(I)-Kation konnten Fernandéz und Bezuidenhout *et al.* durch die Verwendung eines CNC-Liganden auf Carbazol-Basis darstellen (Abbildung 1.2, IV).<sup>[28]</sup> Dieser wurde bereits früher erfolgreich für die Koordination von einwertigen Kupfer- und Gold-Kationen verwendet.<sup>[29,30]</sup> Obwohl Silber der fünften Periode zugeordnet wird, neigt es oft zu Einelektronen-Redoxchemie und wird aufgrund dessen häufig wie ein Element der vierten Periode behandelt. Campbell *et al.* zeigten die komplexe Redoxchemie von Silber anhand eines dinuklearen Silber(I)-Nitren-Transferkatalysator's (Abbildung 1.2, V). Durch die Oxidation mittels üblicher Oxidationsmittel kann der Katalysator ausgehend von einem Silber(I)-

Komplex schrittweise zu Silber(II)- und Silber(III)-Intermediaten oxidiert werden, was bis dato noch nicht gezeigt werden konnte.<sup>[31]</sup>



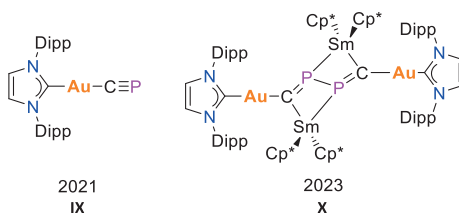
**Abbildung 1.2:** Links: Dinukleare Silber(II)-Komplex (III). Mitte: T-förmiger Silber(I)-Komplex (IV). Rechts: Dinukleares Silber(I)-Nitren-Transferkatalysator (V).<sup>[27,28,31]</sup>

Gold tritt in seinen Verbindungen, im Gegensatz zu Kupfer oder Silber, am häufigsten in den Oxidationsstufen +I ( $\text{Au}_2\text{S}$ ) und +III ( $\text{AuCl}_3$ ) auf. Es sind darüber hinaus Verbindungen mit den Oxidationsstufen -I ( $\text{CsAu}$ ,  $\text{Au}(\text{NH}_3)^-$  in fl.  $\text{NH}_3$ ), 0 (Cluster), 0 ( $\text{Au}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_2^{2-}$ ) und +V ( $\text{AuF}_5$ ) bekannt. Die Stabilisierung der Oxidationsstufen +III und +V kann dabei durch die relativistische Expansion der 5d-Orbitale (siehe Kapitel 1.1.3) erklärt werden.<sup>[32]</sup> Das einwertige Gold-Kation ist in seinen Verbindungen größtenteils linear koordiniert, kann aber auch trigonal-planar oder tetraedrisch vorliegen, während es in zwei- und dreiwertigem Zustand hauptsächlich quadratisch planar koordiniert zu finden ist.<sup>[3]</sup> Die Entdeckung von molekularen Gold(0)-Verbindungen erregt bereits seit mehreren Jahren das Interesse der Wissenschaft. Wie bereits früher in der Argon-Matrix festgestellt wurde, erweist sich die Isolation von Gold(0) als schwierig, da die Tendenz zur Bildung von Agglomeraten hoch ist.<sup>[33]</sup>



**Abbildung 1.3:** Links: Molekülstruktur des trinuklearen gemischt-valenten Gold(I/0) Clusters (VI). Mitte: mononukleares Gold(0)-CAAC-Komplex (VII). Rechts: dinukleares Gold(0)-CAAC-Komplex (VIII).<sup>[34,35]</sup>

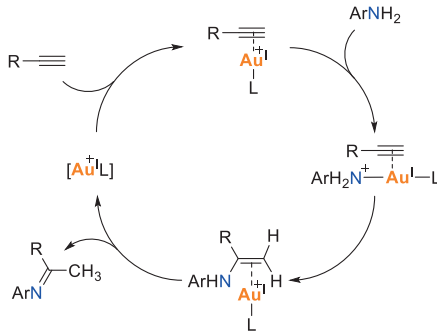
Im Jahr 2012 gelang Sadighi *et al.* die Darstellung eines gemischt-valenten Au(I) / Au(0) Clusters (Abbildung 1.3, **VI**), welcher von drei NHC-Liganden (N-Heterocyclisches Carben) stabilisiert wird und sich isolobal zu  $[H_3]^+$  verhält.<sup>[34]</sup> Ein Jahr später gelang es Bertrand *et al.* durch die Verwendung von CAAC-Liganden mono- und dinukleare neutrale Gold(0)-Verbindungen zu isolieren (Abbildung 1.3, **VII**, **VIII**), was mit NHC-Liganden nicht möglich war.<sup>[35,36]</sup> Gold in der Oxidationsstufe +I weist die Elektronenkonfiguration  $[Xe]4f^{14}5d^{10}$  auf und hat somit eine abgeschlossene *d*-Schale. Nach dem HSAB-Prinzip (*hard and soft acids and bases*) von Pearson wird Gold(I) als weiche Lewis-Säure eingestuft und bildet damit bevorzugt Komplexe mit weichen Donoren wie Carbenen oder Phosphanen.<sup>[37,38]</sup> Als spätes Übergangsmetall bildet Gold starke kovalente Bindungen aus. Dies zeigte Goicoechea *et al.* 2021 durch die Synthese des stabilen Au(IDipp)(CP) Komplexes (IDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) (Abbildung 1.4, **IX**).<sup>[39]</sup> Durch die Zugabe des Ein-Elektronen-Reduktionsmittels Samarocen konnte eine reduktive Kupplung mit einem weiteren Äquivalent des Komplexes erzwungen werden (Abbildung 1.4, **X**), während frühe Übergangsmetalle mit ihren eher ionischen Bindungen das Cyaphid nicht gut stabilisieren und prompt mit sich selbst oligomerisieren.<sup>[40]</sup>



**Abbildung 1.4:** Links: NHC-Gold(I)-Cyaphid-Komplex (**IX**). Rechts: Reduktion mit Samarocen (**X**).<sup>[40]</sup>

Gold wurde lange Zeit als katalytisch inaktiv betrachtet, doch seit der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde immer häufiger über Gold katalysierte Reaktionen berichtet.<sup>[41]</sup> Eine praktische Anwendung findet die Gold(I)-Katalyse zum Beispiel im entscheidenden Schritt der Synthese des Alkaloids (-)-Epimyrтин, welches für die Pharmazie eine Rolle spielt. Dort findet eine Gold(I) vermittelte intramolekulare Hydroaminierung statt.<sup>[42]</sup> Allgemein kann der Mechanismus der intermolekularen Hydroaminierung wie folgt beschrieben werden. Der kationische Gold-Komplex bildet *side-on* Alkin-Gold-Intermediat. Die Koordination des Amins an das Goldatom bringen Amin und Alkin in räumliche Nähe, wodurch in einem Folgeschritt die C-N Bindung gebildet werden kann und der Katalysator durch Protonen-Transfer wieder

freigesetzt wird. (Schema 1.1).<sup>[43]</sup> Ein Grund für die Überlegenheit von Gold im Gegensatz zu dessen leichteren Homologen, ist die stärkere Metall-Ligand-Bindung, die durch die relativistische Expansion der  $5d$ -Orbitale hervorgerufen wird. Zudem weisen Gold(I)-Komplexe eine ausgeprägte Lewis-Acidität auf, welche von der relativistischen Kontraktion der  $s$ - und  $p$ -Orbitale herrührt (siehe Kapitel 1.1.3).<sup>[44]</sup>



**Schema 1.1:** Katalysezyklus der Gold(I) katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen.<sup>[43]</sup>

### 1.1.3 Relativistische Effekte

Die bereits angesprochenen Eigenschaften des Goldes lassen sich nur durch die Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie von Albert Einstein erklären.<sup>[45]</sup> Relativistische Effekte sind der Grund für die gravierenden Unterschiede von Gold zu seinen leichteren Homologen, da diese für Silber und Kupfer wenig ausgeprägt sind. Durch die Zunahme der Masse mit höherer Ordnungszahl nehmen die relativistischen Effekte im Periodensystem zu. In erster Näherung kann diese Zunahme proportional zum Quadrat der Ordnungszahl angenommen werden. Allerdings sind diese erst bei den Elementen mit Ordnungszahlen größer 71 deutlich bemerkbar.<sup>[46,47]</sup> Bei schweren Elementen bewegen sich die kernnahen Elektronen wesentlich schneller als bei leichteren. Die  $1s$ -Elektronen von Gold erreichen circa 58% der Lichtgeschwindigkeit, wodurch sich mittels der Relativitätstheorie (Gleichung 1.1) eine relativistische Massenzunahme von 22 % errechnen lässt.<sup>[45,48]</sup>



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

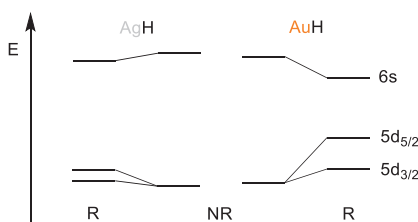
**Gleichung 1.1:**  $m_{rel}$ : relativistische Masse,  $m_0$ : Ruhemasse,  $v$ : Geschwindigkeit des Teilchens und  $c$ : Lichtgeschwindigkeit.

Unter Verwendung von Gleichung 1.2 lässt sich daraus die Kontraktion des Bohr'schen Radius eines kernnahen Elektrons berechnen, welcher sich umgekehrt proportional zur Masse verhält.

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

**Gleichung 1.2:**  $a_0$ : Bohr'scher Radius,  $\epsilon_0$ : Vakuum-Permittivität,  $\hbar$ : reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum,  $m_e$ : Masse eines Elektrons und  $e$ : Elementarladung.

Dies hat die Kontraktion der  $s$ -Orbitale zur Folge. Elektronen der  $p$ -Orbitale besitzen geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in Kernnähe, wodurch diese Orbitale ebenfalls kontrahieren, allerdings in geringerem Maße als die  $s$ -Orbitale. Durch die kontrahierten  $s$ - und  $p$ -Orbitale kommt es zu einer besseren Abschirmung der Kernladung, sodass es zu einer Expansion der  $d$ - und  $f$ -Orbitale kommt. Hierbei handelt es sich um die sogenannten indirekten relativistischen Effekte.<sup>[49]</sup> Eine weitere Auswirkung der Kontraktion ist die Absenkung der  $s$ -Orbital-Energien, weshalb sich im Vergleich zum nichtrelativistischen Fall eine Erhöhung der Ionisierungsenergie ergibt (Abbildung 1.5).<sup>[50]</sup>



**Abbildung 1.5:** Vergleich der relativistischen (R) und nicht-relativistischen (NR) energetischen Lage der Orbitale von AgH und AuH.

Dies erklärt die vergleichsweise Inertheit der  $s$ -Elektronen im Vergleich mit den  $p$ -Elektronen, die eine höhere Reaktivität aufweisen.<sup>[51]</sup> Eine direkte Folge daraus ist die Stabilität der Oxidationsstufen +I (Thallium), +II (Blei) und +III (Bismut), welche die stabilste Oxidationsstufe dieser Elemente darstellt und im Vergleich zu ihren leichteren Homologen um

zwei reduziert ist. Dies wird als der *“inert-pair-effect“* bezeichnet.<sup>[52]</sup> Ein alltägliches Beispiel hierfür ist der Bleiakkumulator, bei dem die Destabilisierung von  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2$  bei der Reaktion in einer Halbzelle ( $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{\text{II}}\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[53]</sup> Die theoretisch berechnete 6s-Orbitalkontraktion ist für Gold maximal, wodurch sich für Gold die größten Einflüsse durch relativistische Effekte für Elemente der 6. Periode ergeben (Gold-Maximum).<sup>[50]</sup> Einerseits wird durch die inerten 6s-Elektronen die hohe Korrosionsbeständigkeit sowie Elektronegativität hervorgerufen. Andererseits wird die „goldene“ Farbe durch die Destabilisierung des durch 5d-Orbitale dominierten Valenzbandes als auch durch Absenkung der Energie des von 6s-Orbitalen dominierten Leitungsbandes (Fermi-Niveau) hervorgerufen. Dies hat zur Folge, dass blau-grünes Licht absorbiert und rotes sowie gelbes Licht stark reflektiert werden.<sup>[54]</sup> Ein weiteres Beispiel für relativistische Effekte ist der flüssige Aggregatzustand von Quecksilber, bei dem die relativistisch verstärkten 6s-6p-Hybridisierungsdefekte die Hg-Hg Bindung im Festkörper schwächen und somit den Schmelz- und Siedepunkt herabsetzen.<sup>[55]</sup>

#### 1.1.4 Metallophile Wechselwirkungen

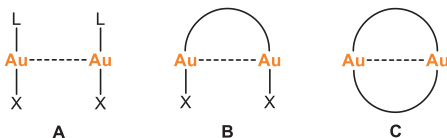
Ein Phänomen, welches mit den relativistischen Effekten in Zusammenhang steht, sind die „aurophilen Wechselwirkungen“, wie sie 1988 von Hubert Schmidbaur titulierte wurden.<sup>[56]</sup> Seit jeher sind diese Gegenstand intensiver theoretischer Untersuchungen.<sup>[50]</sup> Erkannt wurden aurophile Wechselwirkungen mit der Einführung der Einkristallröntgenstrukturanalyse, als Strukturen mit unerwartet kurzen Abständen zwischen Gold-Ionen beobachtet wurden.<sup>[57-59]</sup> Für ein geschlossenschaliges System einfach positiv geladener Metallionen wird aufgrund der Coulombkräfte eine repulsive Wechselwirkung erwartet. Dennoch wurden Gold-Kationen in räumlicher Nähe zueinander beobachtet, deren Abstände teilweise unterhalb der Summe ihrer Van-der-Waals-Radien (3.32 Å) lagen.<sup>[60-62]</sup> Die Stärke der konstruktiven Wechselwirkungen kann mit der von Schwerdtfeger *et al.* 1998 aufgestellten Gleichung 1.3 näherungsweise bestimmt werden.<sup>[63]</sup> Die sich daraus ergebenden Werte für durchschnittliche Wechselwirkungsenergien liegen bei ca. 50 kJ/mol und sind somit im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen. Neuere Studien, welche auf experimentellen und theoretischen Ergebnissen beruhen, weisen auf kleinere Energien von ~25 - 30 kJ/mol für aurophile Wechselwirkungen hin.<sup>[64]</sup>

$$D_e = 1.27 \cdot 10^6 \cdot e^{-3.5 \cdot r_{Au-Au}}$$

**Gleichung 1.3:** Näherungsweise Bestimmung der Bindungsstärke aurophiler Wechselwirkungen:  $D_e$ : Wechselwirkungsenergie [kJ/mol],  $r_{Au-Au}$ : Gleichgewichtsabstand [Å].<sup>[63]</sup>

Nach Gleichung 1.3 nehmen aurophile Wechselwirkungen bei einem Abstand von 3.50 Å bis auf 10 kJ/mol ab, weshalb dieser Abstand als Obergrenze aurophiler Wechselwirkungen festgelegt wurde.<sup>[65]</sup> Die Wechselwirkung zwischen Gold(I)-Kationen blieben nicht lange die einzigen bekannten Beispiele. Es konnten auch für Silber(I) und Kupfer(I) attraktive Wechselwirkungen beobachtet werden. Diese fallen jedoch im Vergleich zu Gold (nach Gleichung 1.3) geringer aus und sinken für Silber auf ca. 40 kJ/mol, während sie bei Kupfer auf nur 15 kJ/mol abfallen.<sup>[66-69]</sup> Die Stärke der aurophilen Wechselwirkungen werden auf die indirekten relativistischen Effekte und die Lanthanoidenkontraktion (Abnahme der Ionenradien dreiwertiger Lanthanoide mit steigender Ordnungszahl) zurückgeführt.<sup>[48,70]</sup>

Verbindungen mit solch kurzen Metallabständen können auf verschiedene Weise realisiert werden. So können durch entsprechende Liganden mit Donorstellen in räumlicher Nähe Metall-Metall Wechselwirkungen unterstützt bzw. erzwungen werden. Hierzu wird in drei Kategorien unterschieden, den intermolekularen (*unsupported*) **A**, den ligandenbegünstigten (*semi-supported*) **B** und den ligandengestützten (*fully-supported*) **C** Wechselwirkungen (Abbildung 1.6).<sup>[59,65]</sup> In Lösung können die Solvatisierungsenergien die schwachen Wechselwirkungen übertreffen, wodurch keine Aussage über die Beständigkeit der Wechselwirkung in Lösung getroffen werden kann. Bei rigiden Ligandensystemen, welche ligandengestützte Wechselwirkungen zeigen, wird der Erhalt der Konformation angenommen, jedoch kann hier kein Vergleich zur Stärke der Wechselwirkung durch die Metall-Metall Abstände gezogen werden, da die Starrheit des Systems signifikant zum Abstand der Metallzentren beiträgt.<sup>[71-75]</sup>



**Abbildung 1.6:** Klassifizierung der Arten aurophiler Wechselwirkungen in **A:** Intermolekular, **B:** ligandenbegünstigt und **C:** ligandengestützt; L: neutraler Ligand, X: anionischer Ligand.<sup>[65]</sup>