

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung	7
1.1 Gold(I)-Komplexe mit Phosphanliganden	9
1.2 Gold(I)-Chalkogen-Komplexe	10
1.3 Sonstige Gold(I)-Komplexe	12
1.4 Zweizähnige Phosphanliganden	14
1.5 Vierzähnige Phosphanliganden	18
2 Aufgabenstellung	20
3 Ergebnisse und Diskussion	21
3.1 Allgemeines	21
3.2 Synthesekonzept	22
3.3 Bis(diphenylphosphino)maleinimidyl und dessen Derivate als vierzähnige Liganden	23
3.3.1 Die Molekülstruktur von Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl] (bdpi)	25
3.3.2 Die Molekülstruktur von 1,2-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)-maleinimidyl]ethan (bdpie)	27
3.3.3 Die Molekülstruktur von 1,3-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)-maleinimidyl]propan (bdpip)	28
3.3.4 Die Molekülstruktur von 4,4'-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)-maleinimidyl]diphenylmethan (bdpiPh ₂ Me)	29
3.3.5 Vergleich der IR-Spektren der vierzähnigen Liganden	30
3.4 Gold(I)chlorid-Komplexe	31
3.4.1 Die Molekülstruktur von [(AuCl) ₂ (dppmi)] (1)	33
3.4.2 Die Molekülstruktur von [(AuCl) ₄ (bdpi)] (2)	35
3.4.3 Die Molekülstruktur von [(AuCl) ₄ (bdpie)] (3)	36
3.4.4 Die Molekülstruktur von [(AuCl) ₄ (bdpip)] (4)	38
3.4.5 Die Molekülstruktur von [(AuCl) ₄ (bdpih)] (5)	39

3.5 Das Reaktionsverhalten von $[(\text{AuCl})_2(\text{dppma})]$ gegenüber silylierten Chalkogenverbindungen	40
3.5.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_{24}(\text{PPh}_2)_4\text{S}_6(\text{dppma2})_8]$ (6)	43
3.5.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_2)_2\text{S}_4(\text{dppma4})_4](\text{BPh}_4)_2$ (7)	47
3.5.3 Massenspektrometrische Untersuchungen von 7	49
3.5.4 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_{10}\text{S}_2(\text{PPh}_2)_2(\text{dppma2})_4(\text{dppma3})]\cdot[\text{Au}_6\text{S}_2(\text{dppma2})_2(\text{dppma3})]$ (8)	53
3.5.5 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_5(\text{PPh}_2)_2(\text{S}i\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{dppma})]$ (9)	59
3.5.6 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}(\text{dppma})(\text{dppma2})]$ (10)	61
3.5.7 Synthese und Molekülstruktur von $[(\text{AuCl})(\text{Et-dppma2})]$ (11)	62
3.5.8 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{dppma5})_2]$ (12)	63
3.5.9 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_2)_2\text{Cl}_2(\text{PhS})_2(\text{dppma6})_2]$ (13)	66
3.5.10 Zusammenfassung der erhaltenen Gold-Clusterverbindungen mit (dppma) als Liganden	68
3.6 Das Reaktionsverhalten von $[(\text{AuCl})_2(\text{dppmi})]$ (1) gegenüber silylierten Chalkogenverbindungen	71
3.6.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{dppmi2})_2]$ (14)	72
3.6.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}(\text{dppmi})(\text{dppmi2})]$ (15)	74
3.6.3 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}(\text{dppmi})(\text{dppmi3})]$ (16)	75
3.6.4 Synthese und Molekülstruktur von $[(\text{AuCl})_2(\text{dppmi4})_2]$ (17)	77
3.7 Das Reaktionsverhalten von $[(\text{AuCl})_4(\text{bdpiX})]$ ($\text{bdpiX} = \text{bdpi}, \text{bdpie}, \text{bdpip}, \text{bdpih}$) gegenüber silylierten Chalkogenverbindungen	78
3.7.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2)_6(\text{bdpie2})(\text{bdpie3})_3]$ (18)	80
3.7.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_6(\text{bdpie2})_6]$ (19)	85
3.7.3 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_4(\text{bdpie3})_2]$ (20)	90
3.7.4 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Au}_4(\text{bdpip2})_4]$ (21)	93
3.8 Das Reaktionsverhalten von Kupfer(I)-Verbindungen	96
3.8.1 Synthese und Molekülstruktur von $[(\text{CuCl})_2(\text{dppma})_2]$ (22)	97
3.8.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_8(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_6\text{S}]$ (23)	98



3.9 Das Komplexbildungsvermögen der vierzähnigen Liganden mit Übergangsmetallcarbonylen	100
3.9.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{bdpi})]$ (24).....	100
3.9.2 Synthese und Charakterisierung von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{bdpie})]$ (25)	102
4 Experimenteller Teil	103
4.1 Allgemeines	103
4.1.1 Arbeitstechnik	103
4.1.2 Lösungsmittel	103
4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	103
4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen	104
4.2.1 Synthese von Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) ^[95]	104
4.2.2 Synthese von $\text{Me}_3\text{SiPPH}_2$ ^[96]	105
4.2.3 Synthese von 2,3-Dichlormaleinimid-N-methylimid (dcmi) ^[97]	106
4.2.4 Synthese von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimidyl (dppmi)	106
4.2.5 Synthese von Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl] (bdpi) ^[66]	107
4.2.6 Synthese von 1,2-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]ethan (bdpie) ^[66]	108
4.2.7 Synthese von 1,3-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]propan (bdpip) ^[66]	109
4.2.8 Synthese von 1,6-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]hexan (bdpih)	110
4.2.9 Synthese von 4,4'-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]-diphenylmethan (bdpiPh ₂ Me).....	112
4.2.10 Synthese von PhSSiMe_3 ^[98]	113
4.3 Darstellung der Komplex- und Clusterverbindungen	113
4.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Gold(I)-chlorid-Komplexe ^[99]	114
4.3.2 Darstellung von $[\text{Au}_{24}(\text{PPh}_2)_4\text{S}_6(\text{dppma2})_8]$ ^[75] (6)	119
4.3.3 Darstellung von $[\text{Au}_{12}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{S}_4(\text{dppma4})_4](\text{BPh}_4)_2$ (7).....	120
4.3.4 Darstellung von $[\text{Au}_{10}\text{S}_6(\text{PPh}_2)_2(\text{dppma2})_4(\text{dppma3})]\cdot[\text{Au}_6\text{S}_4(\text{dppma2})_2(\text{dppma3})]$ (8)	121

4.3.5 Darstellung von $[\text{Au}_5(\text{PPh}_2)_2(\text{SfBu})(\text{dppma})\text{Cl}_2]$ (9)	121
4.3.6 Darstellung von $[\text{Au}(\text{dppma})(\text{dppma}2)]$ (10)	122
4.3.7 Darstellung von $[\text{Au}_5(\text{PPh}_2)_3(\text{dppma}2)_2]$	122
4.3.8 Darstellung von $[(\text{AuCl})(\text{Et-dppma}2)]$ (11)	123
4.3.9 Darstellung von $[\text{Au}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{dppma}5)_2]$ (12)	124
4.3.10 Darstellung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_2)_4(\text{dppma}3)\text{Cl}_2]$ und $[(\text{AuCl})_2(\text{dppma}3)_2]$	124
4.3.11 Darstellung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_2)_2(\text{PhS})_2(\text{dppma}6)_2\text{Cl}_2]$ (13)	124
4.3.12 Darstellung von $[\text{Au}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{dppmi}2)_2]$ (14)	124
4.3.13 Darstellung von $[\text{Au}(\text{dppmi})(\text{dppmi}2)]$ (15)	125
4.3.14 Darstellung von $[\text{Au}(\text{dppmi})(\text{dppmi}3)]$ (16)	126
4.3.15 Darstellung von $[(\text{AuCl})_2(\text{dppmi}4)_2]$ (17)	127
4.3.16 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2)_6(\text{bdpie}2)(\text{bdpie}3)_3]$ (18)	127
4.3.17 Darstellung von $[\text{Au}_6(\text{bdpie}2)_6]$ (19)	128
4.3.18 Darstellung von $[\text{Au}_4(\text{bdpie}3)_2]$ (20)	129
4.3.19 Darstellung von $[\text{Au}_4(\text{bdpip}2)_4]$ (21)	129
4.3.20 Darstellung von $[(\text{CuCl})_2(\text{dppma})_2]$ (22)	130
4.3.21 Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_6\text{S}]$ (23)	131
4.3.22 Darstellung von $\{\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{bdpi})\}$ (24)	131
4.3.23 Darstellung von $\{\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{bdpie})\}$ (25)	132
5 Kristallstrukturuntersuchungen	133
5.1 Allgemeines	133
5.2 Kristallographische Daten	135
5.2.1 Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl] (bdpi)	135
5.2.2 1,2-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]ethan (bdpie) $\cdot \frac{1}{2}$ Toluol	136
5.2.3 1,3-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]propan (bdpip)	137
5.2.4 4,4'-Bis[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinimidyl]diphenylmethan (bdpiPh ₂ Me) $\cdot 4$ THF	138
5.2.5 $[(\text{AuCl})_2(\text{dppmi})]$ (1)	139
5.2.6 $[(\text{AuCl})_4(\text{bdpi})]$ (2) $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	140
5.2.7 $[(\text{AuCl})_4(\text{bdpie})]$ (3) $\cdot 2$ Aceton	141



5.2.8 $[(\text{AuCl})_4(\text{bdpip})] \cdot (\text{4}) \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	142
5.2.9 $[(\text{AuCl})_4(\text{bdpih})] \cdot (\text{5}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	143
5.2.10 $[\text{Au}_{24}(\text{PPh}_2)_4\text{S}_6(\text{dppma}2)_8] \cdot (\text{6}) \cdot 2\text{THF}$	144
5.2.11 $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_2)_2\text{S}_4(\text{dppma}4)_4](\text{BPh}_4)_2 \cdot (\text{7}) \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$	145
5.2.12 $[\text{Au}_{10}\text{S}_2(\text{PPh}_2)_2(\text{dppma}2)_4(\text{dppma}3)] \cdot [\text{Au}_6\text{S}_2(\text{dppma}2)_2(\text{dppma}3)] \cdot (\text{8}) \cdot 7\text{CH}_2\text{Cl}_2$	146
5.2.13 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_2)_2(\text{SiBu})\text{Cl}_2(\text{dppma})] \cdot (\text{9}) \cdot 2\text{THF}$	147
5.2.14 $[\text{Au}(\text{dppma})(\text{dppma}2)] \cdot (\text{10}) \cdot 2\text{THF}$	148
5.2.15 $[\text{AuCl}(\text{Et-dppma}2)] \cdot (\text{11})$	149
5.2.16 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{dppma}5)_2] \cdot (\text{12}) \cdot 2\text{THF}$	150
5.2.17 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_2)_2\text{Cl}_2(\text{PhS})_2(\text{dppma}6)_2] \cdot (\text{13}) \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	151
5.2.18 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{dppmi}2)_2] \cdot (\text{14}) \cdot \text{THF}$	152
5.2.19 $[\text{Au}(\text{dppmi})(\text{dppmi}2)] \cdot (\text{15})$	153
5.2.20 $[\text{Au}(\text{dppmi})(\text{dppmi}3)] \cdot (\text{16})$	154
5.2.21 $[(\text{AuCl})_2(\text{dppmi}4)_2] \cdot (\text{17}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	155
5.2.22 $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2)_6(\text{bdpie}2)(\text{bdpie}3)_3] \cdot (\text{18}) \cdot 3\text{THF} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	156
5.2.23 $[\text{Au}_6(\text{bdpie}2)_6] \cdot (\text{19}) \cdot 12\text{THF}$	157
5.2.24 $[\text{Au}_4(\text{bdpie}3)_2] \cdot (\text{20}) \cdot 2\text{THF} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	158
5.2.25 $[\text{Au}_4(\text{bdpip}2)_4] \cdot (\text{21}) \cdot 8\text{CH}_2\text{Cl}_2$	159
5.2.26 $[(\text{CuCl})_2(\text{dppma})_2] \cdot (\text{22}) \cdot 2\text{THF}$	160
5.2.27 $[\text{Cu}_8(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_6\text{S}] \cdot (\text{23})$	161
5.2.28 $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{bdpi})] \cdot (\text{24})$	162
6 Zusammenfassung	163
7 Anhang	167
7.1 Zusammenstellung der verwendeten Abkürzungen	167
7.1.1 Organische und anorganische Molekülreste	167
7.1.2 Liganden	167
7.1.3 Lösungsmittel	168
7.1.4 Spektroskopie	168
7.2 Aufstellung der synthetisierten Verbindungen	169
8 Literaturverzeichnis	171
9 Danksagung	175