



## 1 Einleitung

Gold zählt zu den Edelmetallen und wird wegen seines gelben Glanzes seit Jahrtausenden als Zahlungsmittel oder Schmuck genutzt. Die Forschung und Entwicklung der Koordinationschemie und Organometallchemie des Goldes sind in den letzten Jahrzehnten vermehrt in das Blickfeld des Interesses gerückt.<sup>[1-9]</sup> Besonderheiten der Goldchemie, wie man sie auch bei anderen schweren Elementen beobachtet, waren die ersten Beispiele für die Beschreibung relativistischer Effekte in der Chemie.<sup>[10]</sup> Bei schwereren Elementen unterliegen Elektronen in s-Schalen einer höheren Geschwindigkeit, die zu einem Massenzuwachs gemäß der Speziellen Relativitätstheorie von A. Einstein führt:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$$

$$m = \text{bewegte Masse} \quad v = \text{Elektronengeschwindigkeit}$$

$$m_0 = \text{Ruhemasse} \quad c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$$

Im gleichen Maß schrumpft auch ihr mittlerer Abstand vom Kern. Dadurch wiederum erhöht sich die elektrostatische Anziehung zwischen den Elektronen und dem Kern, und die Energie dieser Elektronen sinkt. Experten bezeichnen den direkten relativistischen Effekt als Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion. Eine Begleiterscheinung dieser „direkten“ s-Orbitalkontraktion ist die „indirekte“ relativistische Expansion der d- und f-Orbitale. Wegen der Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion werden die Elektronen in den s-Orbitalen dichter an den Kern herangeschoben und schirmen dessen positive Ladung besser ab. Folglich „spüren“ die Elektronen in den d- und f-Orbitalen eine geringere elektrostatische Anziehung und rücken weiter nach außen. Dadurch erhöht sich ihr Energieniveau.<sup>[11-12]</sup> Für die Elektronen des Goldes resultiert eine Annäherung der 5d- und 6s-Orbitalenergien und damit eine Begünstigung der Hybridisierung von 5d<sup>10</sup> zu 5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>. Die geschlossene d<sup>10</sup>-Schale wird sozusagen „geöffnet“, um die Möglichkeit der Ausbildung kovalenter Bindungen zu schaffen.<sup>[13]</sup> In mehrkernigen Goldkomplexen liegen intra- und intermolekulare Au...Au-Abstände häufig zwischen dem Abstand im Metall (288 pm) und der van-der-Waals-Wechselwirkung des Goldes (332 pm). Diese schwache Wechselwirkung



entspricht z. B. bei einem Gold-Gold-Kontakt von ca. 305 pm einer Bindungsenergie von etwa 5-10 kcal mol<sup>-1</sup> (1 cal = 4.184 J)<sup>[14]</sup>. Diese Energie ist vergleichbar mit einer starken Wasserstoffbrückenbindung und prägt die Strukturchemie mehrkerniger Gold(I)-Komplexe. Die sogenannte „aurophile Anziehung“, die von Schmidbaur vorgeschlagen wurde, beschreibt das Phänomen.<sup>[14-17]</sup>

Diese Anziehung, die zwischen Au(I)(4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>)-Ionen wirkt, hat daher während des letzten Jahrzehnts das Interesse der Theoretiker geweckt. Pyykkö *et al.* haben am Beispiel von [Au(PH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub> vorgeschlagen, dass quantenchemische Rechnungen neben relativistischen Korrekturen auch Elektronenkorrelationseffekte berücksichtigen müssen.<sup>[18]</sup>

Darüber hinaus beobachtet man in vielen Gold-Komplexen bemerkenswerte physikalische Eigenschaften wie z.B. Lumineszenz. In den Goldzentren solcher Komplexe wird die Spin-Bahn-Kopplung verstärkt. Zunächst absorbiert der Komplex Strahlung und gelangt dadurch in einen angeregten Singulett-Zustand. Durch strahlungsloses Intersystem Crossing, vermittelt durch die Spin-Bahn-Kopplung, gelangt der Komplex vom Singulett in den angeregten Triplett-Zustand. Beim Übergang von dem angeregten Triplett-Zustand in den Grundzustand wird dann eine Phosphoreszenz mit großen Stokes-Verschiebungen beobachtet. Außerdem wurden die photophysikalischen und die photochemischen Eigenschaften vieler Gold-Komplexe untersucht. Die Photoreaktivität von Gold(I) und Gold(III)-Komplexen wurde von Vogler *et al.* in einem Übersichtsartikel beschrieben.<sup>[19]</sup>

## 1.1 Gold(I)-Komplexe mit Phosphanliganden

Der erste Bericht über Photolumineszenz von Phosphangold(I)-Komplexen ist 1970 erschienen. Dori *et al.* haben z.B. die Photolumineszenz von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  untersucht.<sup>[20]</sup> 1989 wurden von Fackler<sup>[21]</sup> ungewöhnliche photophysikalische Eigenschaften im  $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$  (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) gefunden. Desweiteren wurden von Yam<sup>[22-23]</sup> die Redoxeigenschaften dieses Komplexes untersucht. Der ringförmige Komplex  $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{BF}_4)_2$  zeigt eine starke und langandauernde gelbe Phosphoreszenz, die die Folge einer Emission eines angeregten Zustands der Au-Au-Bindung ist. Im selben Jahr haben Mason *et al.* über elektronische Absorption und magnetischen Zirkulardichroismus eines ähnlichen Systems mit zweizähligen Phosphanliganden  $\text{Me}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PMe}_2$  ( $n = 1, 2$ ) berichtet.<sup>[24]</sup> Seitdem hat das Interesse an lumineszierenden Gold(I)-Verbindungen zugenommen. Che *et al.* haben sich mit einem Gold(I)-Komplex des zweizähligen Phosphanliganden (dcpm) (dcpm = Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan) beschäftigt<sup>[25]</sup> und die Ergebnisse in einem Übersichtsartikel<sup>[26]</sup> zusammengefasst. Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von  $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]^{2+}$  in Gegenwart unterschiedlicher Gegenionen ( $\text{ClO}_4^{1-}$ ,  $\text{PF}_6^{1-}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^{1-}$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{I}^{1-}$ ) ergaben, dass die Emissionsenergie leicht durch koordinierte Lösungsmittel und die Gegenionen beeinflusst werden kann.

Es gibt in der Literatur auch Beispiele für lumineszierende Phosphangold(I)-Komplexe mit Koordinationszahlen größer als zwei. Gray *et al.* haben über einen zweikernigen Gold(I)-Komplex  $[(\mu\text{-dcpe})\{\text{Au}(\text{dcpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$  (dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan) berichtet,<sup>[27]</sup> in dem alle Goldatome dreifach koordiniert (Abbildung 1) sind.

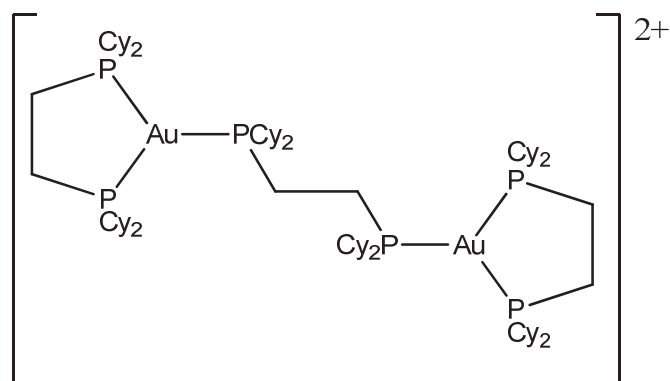


Abbildung 1: Struktur der  $[(\mu\text{-dcpe})\{\text{Au}(\text{dcpe})\}_2]^{2+}$ -Kation

Für diesen Komplex wurde im grünen Bereich des sichtbaren Lichts eine starke Emission gefunden, welche der sterisch geschützten monomeren  $[\text{AuP}_3]$ -Einheit zugeordnet werden kann.

Yam *et al.* haben im Jahr 2000 die ersten lumineszierenden vierfach koordinierten Phosphangold(I)-Komplexe  $[\text{Au}(4\text{-R-dppn})_2]\text{X}$  (dppn = 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalen, R = H, Me, X = Cl,  $\text{PF}_6$ ) veröffentlicht.<sup>[28]</sup> Diese Verbindungen zeigen eine orangefarbene Photolumineszenz sowohl im Festkörper als auch in Dichlormethan als Lösungsmittel.

## 1.2 Gold(I)-Chalkogen-Komplexe

Die Chemie von chalkogenverbrückten Münzmetallkomplexen bildet ein weites und interessantes Feld,<sup>[29-30]</sup> das bis heute Gegenstand der Forschung ist.<sup>[31-34]</sup> Gerade von chalkogenverbrückten Goldmehrkernkomplexen erhofft man sich aber besondere physikalische Eigenschaften.<sup>[35-36]</sup> Seit 2000 haben Fenske *et al.* über eine Serie von lumineszierenden Gold(I)selenid-Komplekkationen  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]^{2+}$  und  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dpppe})_4]^{2+}$  berichtet.<sup>[37-38]</sup> Diese Komplexe werden durch die abschirmenden Phosphanliganden stabilisiert, die eine Weiterreaktion zu den binären Metallchalkogeniden verhindern. Die Strukturen dieser Kationen werden in Abbildung 2 dargestellt.

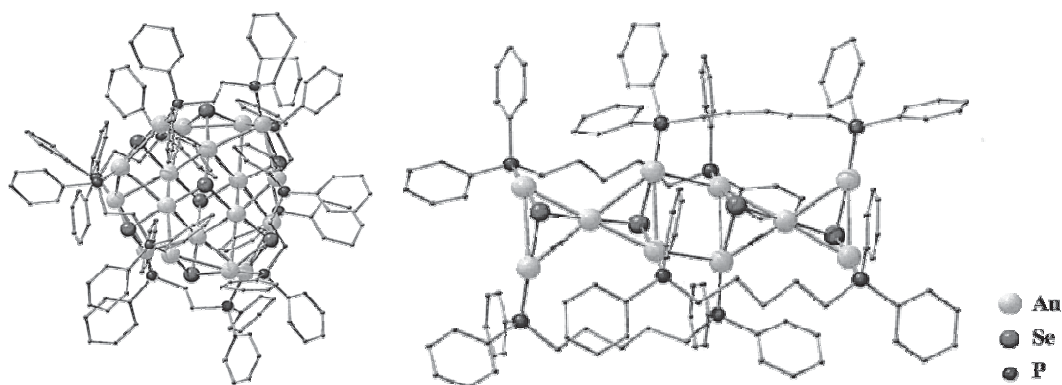


Abbildung 2: Links:  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]\text{Br}_2$ , dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan;  
rechts:  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dpppe})_4]\text{Br}_2$ , dpppe = 1,5-Bis(diphenylphosphino)pentan

$[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]\text{Br}_2$  zeichnet sich im Festkörper durch eine leuchtend rote, lang andauernde Photolumineszenz aus, und das Photosensibilisationsprodukt in der Lösung ist Singulett-Sauerstoff  $^1\text{O}_2$  mit erhöhter Photostabilität. Die Quantenausbeute der Photolumineszenz  $\varphi_{\text{PL}}$  beträgt  $(7.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$  bei 293 K (gemessen in einer Ulbricht-Kugel) und steigt auf 0.8 bei 77 K an. Die Quantenausbeute von  $^1\text{O}_2$  in  $\text{O}_2$ -gesättigtem Dichlormethan beträgt  $0.17 \pm 0.02$ .  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dpppe})_4]\text{Br}_2$  zeigt in Dichlormethan eine breite Photolumineszenz bei 880 nm ( $\varphi_{\text{PL}} = (4 \pm 1) \times 10^{-3}$ ), die sich zu 1020 nm im Festkörper bei 77 K ( $\varphi_{\text{PL}} = 3 \times 10^{-3}$ ) ändert. In allen Komplexen findet man kurze Au-Au-Abstände, die zwischen 294 pm - 335 pm liegen.

Yam *et al.* haben über eine Serie von lumineszierenden sechskernigen, zehnkernigen und zwölkernigen Gold(I)-Sulfan-Komplexen berichtet (Abbildung 3).<sup>[39-43]</sup>

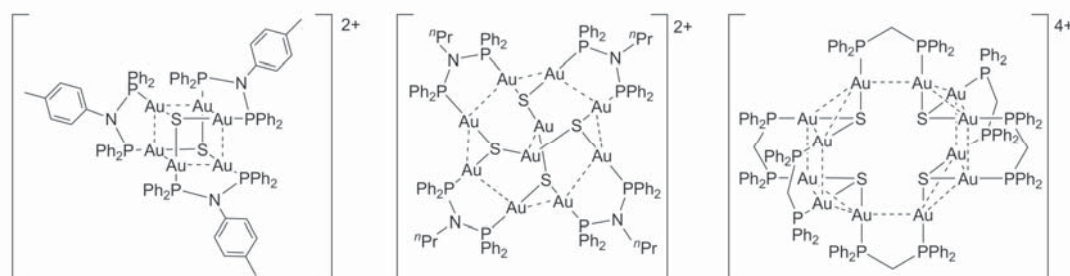


Abbildung 3: Lumineszierende mehrkernige Gold(I)sulfid-Komplexe

Die Komplexe sind in den organischen Lösungsmitteln gut löslich und können als Beispiele für die Untersuchungen von Gold(I)sulfid-Clustern und -Nanopartikeln

genutzt werden. Kurze intramolekulare aurophile Anziehungen mit Au-Au-Abständen zwischen 294 pm - 338 pm werden auch bei diesen Verbindungen beobachtet.

Laguna und Eisenberg haben eine Serie von Gold-Silber-Komplexen  $[E\{Au_3(dppy)\}_3Ag](BF_4)_2$  ( $E = O, S, Se$ ; dppy = 2-Diphenylphosphinopyridin) mit interessanten lumineszierenden Eigenschaften beschrieben.<sup>[44]</sup> Bei Raumtemperatur ändert sich die Emission im Festkörper anschließend für  $E = O$  von 466 nm (blau), nach 554 nm (gelb) für  $E = S$  und zu 670 nm (orange) für  $E = Se$ . Nach der Addition einer Methylgruppe an den (dppy)-Liganden ändert sich die Emission des Sulfankomplexes von blau nach grün (534 nm) (Abbildung 4).

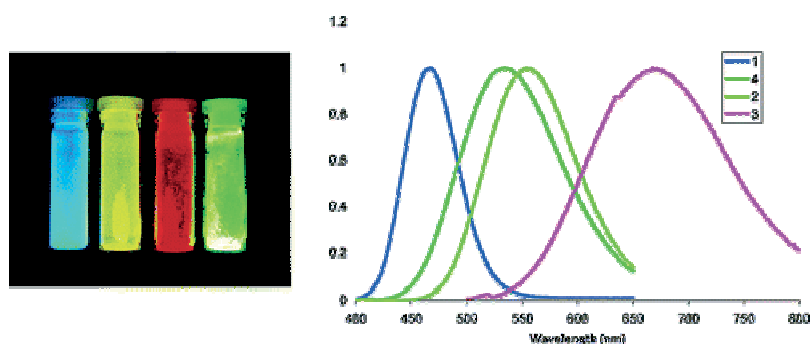


Abbildung 4: Links: Foto der Festkörperemission von  $[E\{Au_3(dppy)\}_3Ag](BF_4)_2$  ( $E = O, S, Se$ ) und  $[S\{Au_3(Me-dppy)\}_3Ag](BF_4)_2$  (von links nach rechts) rechts: normalisierte Emissionsspektren von  $[E\{Au_3(dppy)\}_3Ag](BF_4)_2$  ( $E = O$  (blau),  $S$  (grün),  $Se$  (rot)) und  $[S\{Au_3(Me-dppy)\}_3Ag](BF_4)_2$  (dunkelgrün) im Festkörper bei Raumtemperatur

Die Rotverschiebung von  $E = S$  zu  $Se$  und die auf Mikrosekunden begrenzte Lebensdauer sind in Übereinstimmung mit einem angeregten Zustand, der als  $^3LMMCT$ -Übergang (ligand-to-metal-metal-charge-transfer) interpretiert werden kann. Der angeregte Zustand für den Oxo-Komplex kann entweder auf einen  $^3LMMCT$ -Übergang oder auf eine Metall-zentrierte Cluster-basierte Emission hindeuten.

### 1.3 Sonstige Gold(I)-Komplexe

Das zunehmende Interesse an Gold(I)-Komplexen konzentrierte sich einerseits auf die besonderen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften, andererseits auf die aus der schwachen Au-Au-Wechselwirkung folgende Strukturvielfalt. In vielen Verbindungen sind die Goldatome annähernd linear

koordiniert.<sup>[45]</sup> Die Wechselwirkungen sind schwächer als die meisten kovalenten oder ionischen Bindungen, aber stärker als andere van-der-Waals-Kräfte und vergleichbar mit der Stärke von Wasserstoffbrücken, ca. 33 kJ/mol. Beispiele findet man in vielen mehrkernigen Gold-Komplexen, z.B. bei zweikernigen Gold-Komplexen mit Halogenidionen, die in V-Form mit einem kleinen Winkel von etwa 94.8° (Abbildung 5) vorliegen.<sup>[46]</sup>

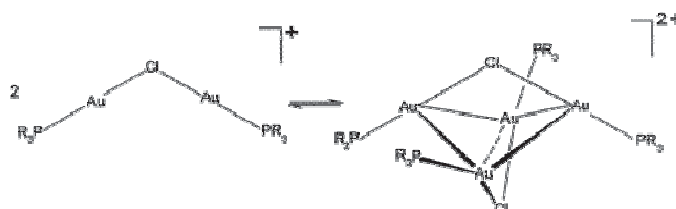


Abbildung 5: Dimerisierung von  $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]^{1+}$  zu  $[\text{Au}_4\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_4]^{2+}$

Schmidbaur *et al.* zeigten, dass Gold(I)-Kationen an Hauptgruppenelemente koordiniert werden können. Dabei bilden sich oft Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen, der Hauptgruppenelemente, in denen diese nicht die klassische Bindigkeit aufweisen. In Gegenwart von Phosphanliganden kann Stickstoff mit Goldatomen fünffach koordiniert<sup>[47]</sup>, Phosphor sechsfach koordiniert<sup>[48]</sup>, und Arsen vierfach koordiniert<sup>[49]</sup> sein. Beispiele dafür werden in Abbildung 6 wiedergegeben.

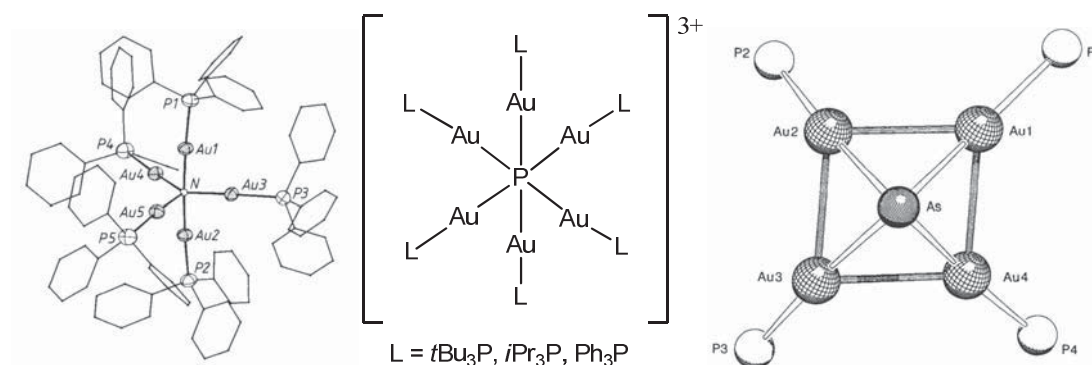


Abbildung 6: Beispiel der mehrkernigen Gold(I)-Komplexe

links:  $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_5]^{2+}$ ; mitten:  $[\text{P}(\text{AuL})_6]^{3+}$ ; rechts:  $[\text{As}(\text{AuPPh}_3)_4]^{1+}$

Mit Kohlenstoff wurde einer der ersten mehrkernigen Gold-Komplexe sowie Verbindungen mit fünffach oder sechsfach koordinierten Goldatomen beschrieben.<sup>[50]</sup> Andere mehrkernige Gold-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden, wie z.B. Alkoxid, Thiolat<sup>[51]</sup>, Selenolat<sup>[52-53]</sup>, Amin<sup>[54]</sup>, Methanid<sup>[55]</sup>, Borid<sup>[56]</sup> usw. wurden ebenfalls verwendet.



## 1.4 Zweizählige Phosphanliganden

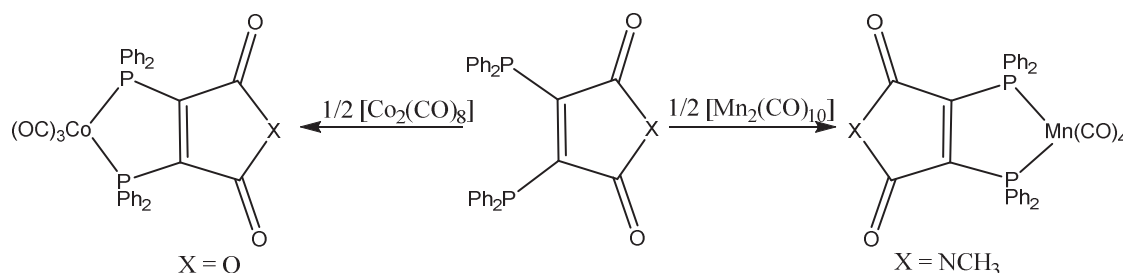
Die Entwicklung zweizähliger, chelatisierender Phosphanliganden führt zu einer Vielzahl neuer Verbindungen. Phosphor bringt als n-Donor sein freies Elektronenpaar in die  $\sigma$ -Bindung zum Metall ein, während er mittels unbesetzter d-Orbitale als  $\pi$ -Akzeptor Elektronendichte aus besetzten d-Orbitalen des Metalls aufnimmt und so durch  $\pi$ -Anteile zur Stärkung der Bindung beiträgt. Die Konstitution und Eigenschaften von Phosphankomplexen werden einerseits von der Art und Oxidationsstufe des Metalls und andererseits von den Substituenten bzw. dem strukturellen Aufbau des Phosphanliganden bestimmt. Wie schon beschrieben werden seit vielen Jahren präparative und strukturchemische Arbeiten auf dem Gebiet der Komplexchemie zweizähliger Phosphanliganden durchgeführt. Die Verbindungsklasse der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-maleinsäureanhydrid-Derivate wurde im Rahmen dieser Untersuchungen von Fenske *et al.* entdeckt und in die Übergangsmetall-Komplexe eingeführt.<sup>[57]</sup> 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid und seine im Fünfring durch -S-, -NCH<sub>3</sub>-, -NPh- und -CH<sub>2</sub>-substituierten Derivate bilden eine Gruppe ditertiärer Phosphane, die sich gegenüber vergleichbaren anderen Bisphosphino-Derivaten des Ethans, Ethylens oder Benzols durch einige ungewöhnliche Eigenschaften auszeichnen.<sup>[58-59]</sup> Die genannten Verbindungen sind unerwartet farbig. Zudem haben sie ein relativ niedriges Redoxpotential, das die Bildung stabiler Radikalanionen ermöglicht. Als Folge davon ergibt sich die ungewöhnliche Reaktivität dieser Liganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallionen.

Die vom Heteroatom abhängige Farbigkeit wird auf die starke Absenkung eines unbesetzten  $\pi^*$ -Molekülobitals des Maleinsäureanhydrid-Systems durch die Phosphor-Substituenten an der Doppelbindung zurückgeführt. Durch die Anregung eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar des Phosphors vom Grundzustand in das niedrigste  $\pi^*$ -Molekülorbital des Fünfringes wird die langwelligste Bande im Elektronenspektrum verursacht.

Die starke Absenkung des  $\pi^*$ -Molekülorbitals im Fünfring trägt auch zur Bildung stabiler Radikalanionen bei. Zwei typische Beispiele sind [Co(CO)<sub>3</sub>(dppma)] und

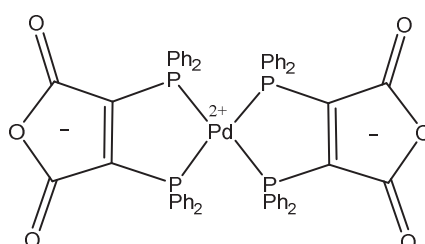


$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{dppmi})]$  (dppma = 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid;  
dppmi = 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid).<sup>[60-61]</sup>



**Abbildung 7: Umsetzungen von 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid-Derivaten mit Übergangsmetallcarbonylen**

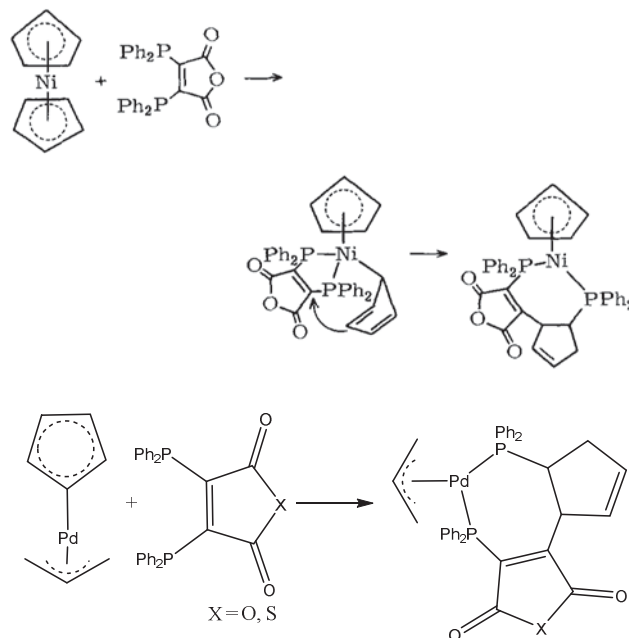
Die beiden Verbindungen verletzen die 18-Elektronen-Regel, da am Kobalt bzw. Mangan formal 19 Valenzelektronen vorhanden sind. IR-, ESR- und Kristallstrukturuntersuchungen deuten aber darauf hin, dass dieses ungepaarte Elektron in dem Phosphanliganden delokalisiert ist und somit ein Radikalanion entsteht, dessen Ladung durch eine Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Co bzw. Mn von Null auf +1 kompensiert wird. Desweiteren wurden von Mao *et al.* der Mechanismus dieser Reaktion und der Einfluss von Lösungsmitteln untersucht,<sup>[62-63]</sup> während sich Richmond *et al.* mit ähnlichen Reaktionen, in deren Verlauf ebenfalls das Auftreten radikalischer Zwischenstufen angenommen werden kann, beschäftigt haben.<sup>[64-65]</sup> Ein anderes erwähnenswertes Beispiel ist der biradikalische Palladium-Komplex  $[\text{Pd}(\text{dppma})_2]$ .<sup>[66]</sup>



**Abbildung 8: Der biradikalische Palladium-Komplex**

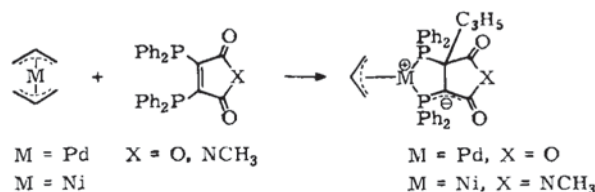
Die spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen zeigten, dass beim Übergang zweier Elektronen vom Metall in antibindende Molekülorbitale der beiden Liganden zwei Radikationen entstehen. Als Folge davon enthält  $\text{Pd}^{2+}$  die zu erwartende planare Koordination.

Die besondere Reaktivität dieser Liganden in Komplexen zeigt sich auch bei der Umsetzung von 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid mit Nickelocen<sup>[67]</sup> und mit  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}$ <sup>[68]</sup>. (Abbildung 9)



**Abbildung 9: Umsetzung von 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid mit Nickelocen (oben) und  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}$  (unten)**

Nach einem bisher unbekanntem Mechanismus findet offenbar unter H-Umlagerung ein Einschub des Cyclopentadien-Rings in die P-C-Bindung statt. Auch bei der Reaktion von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid mit  $\sigma$ -Allyl-manganpentacarbonyl wurde eine ungewöhnliche Umlagerung beobachtet, in der die am Metall  $\sigma$ -gebundene Allylgruppe auf den Liganden übertragen wurde.<sup>[69]</sup> Ähnliches gilt für die Umsetzung von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-maleinsäureanhydrid mit Bis( $\eta^3$ -allyl)palladium, in der eine Übertragung einer  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe auf den Maleinsäureanhydrid-Ring (Abbildung 10) stattfindet.<sup>[70]</sup>



**Abbildung 10: Umsetzung von 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid mit Bis( $\eta^3$ -allyl)palladium, -nickel**