

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Gold	1
1.1.1 Allgemeines.....	1
1.1.2 Chemische und physikalische Eigenschaften des Goldes	3
1.1.3 Relativistische Effekte	9
1.1.4 Aurophilie.....	13
1.1.5 Anwendungsgebiete von Goldverbindungen	16
1.2 Early-late heterobimetallics von Gold und Zirconium.....	18
1.3 Metallbeschichtete Oberflächen	21
1.3.1 Allgemeines.....	21
1.3.2 Photolithographische Methoden.....	22
1.3.3 Bimetallische Oberflächen	24
1.4 Silbersulfidcluster	26
1.4.1 Allgemeines.....	26
2. Aufgabenstellung.....	30
3. Ergebnisse und Diskussion.....	31
3.1 Dreikernige Goldkomplexe phosphanfunktionalisierter NHCs.....	31
3.1.1 Synthese und Struktur dreikerniger PC ^{NHC} P-Goldkomplexe	31
3.1.2 Photolumineszenzeigenschaften	39
3.2 Early-late heterobi- and trimetallics von Gold, Kupfer und Zirconium	42
3.2.1 Heterotrimetallische Goldkomplexe Diphosphansubstituierter Zirconocene	42
3.2.2 Methylzirconocenphosphane: Struktur und Reaktivität	59
3.2.3 Phosphanthiolate des Zirconocens	65
3.2.4 ELHB-Komplexe von Zirconium und Kupfer(I)	69
3.3 Mehrkernige Goldkomplexe multidentater P-N-Liganden sowie deren photophysikalische Eigenschaften	78

3.3.1 PNNP-Ligandensystem	78
3.3.2 Goldkomplexe des PNNP-Liganden	82
3.3.3 Funktionalisierungen des Ligandensystems und seiner Komplexe	91
3.4 Goldkomplexe phosphanfunktionalisierter [2,2]Paracyclophane	96
3.4.1 Paracyclophan-Goldkomplexe	96
3.4.2 Synthese von unterschiedlichen [2,2]Paracyclophan-Goldkomplexe	97
3.4.3 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität bei Hydroaminierungsreaktionen ...	103
3.4.4 Cytotoxizitätsstudien der Paracyclophan-Goldkomplexe.....	105
3.5 Photolithographische Beschichtung fester Oberflächen mit definierten Metallkomplexen	108
3.5.1 Überblick	108
3.5.2 Anforderungen an die metallorganische Chemie	109
3.5.3 Dien-funktionalisierte N-Heterocyclische Carbene	110
3.5.4 Dien-funktionalisierte Phosphane und deren Komplexe edler Metalle	114
3.5.5 Dienfunktionalisierte N-Donorsysteme	132
3.5.6 Bimetallische Oberflächen	141
3.5.7 Weitere Dien-funktionalisierte Komplexe	143
3.5.8 En-funktionalisierte Ligandensysteme und Metallkomplexe zur Oberflächenfunktionalisierung und Darstellung von Metallopolymeren	147
3.5.9 Metallopolymere	151
3.6 Silbersulfidcluster	153
3.6.1 $[\text{Ag}_{58}\text{S}_{13}(\text{SAd})_{32}]$ (54)	153
3.6.2 $[\text{Ag}_{114}\text{S}_{33}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{48}(\text{dpph})_6]$ (55)	158
3.6.3 $[\text{Ag}_{118}\text{S}_{25}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{66}(\text{PPh}_3)_2]$ (56)	166
3.6.4 $[\text{Ag}_{279}\text{S}_{92}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{96}(\text{PPh}_3)_6]$ (57)	170
4. Experimenteller Teil	175
4.1 Allgemeines zur Durchführung und Analytische Methoden.....	175

4.1.1 Arbeitstechnik	175
4.1.2 Lösungsmittel.....	175
4.1.3 NMR-Spektroskopie	175
4.1.4 Massenspektrometrie	176
4.1.5 IR- und Ramanspektroskopie	176
4.1.6 Elementaranalyse.....	176
4.2 Synthesevorschriften und Analytik.....	176
4.2.1 Synthese literaturbekannter Ausgangsverbindungen	176
4.2.2 Synthese der $[PC^{NHC}P]$ -Goldkomplexe	177
4.2.2.1 $[(PC^{NHC}P)(AuC_6F_5)_3]$ (1).....	177
4.2.2.2 $[(PC^{NHC}P)_2Au_3][Ag_2Br_5]$ (2).....	178
4.2.2.3 $[(PC^{NHC}P)_2Au_3][ClO_4]_3$ (3).....	179
4.2.2.4 $Cp_2Zr(p-OC_6H_4PPh_2)_2$ (4)	179
4.2.2.5 $[(Cp_2Zr(p-OC_6H_4PPh_2)_2)(AuCl)_2]$ (5)	180
4.2.2.6 $Cp_2Zr(m-OC_6H_4PPh_2)_2$ (6)	180
4.2.2.7 $[(Cp_2Zr(m-OC_6H_4PPh_2)_2)(AuCl)_2]$ (7)	181
4.2.2.8 $Cp_2Zr(o-OC_6H_4PPh_2)_2$ (8)	181
4.2.2.9 $[(Cp_2Zr(o-OC_6H_4PPh_2)_2)(AuCl)_2]$ (9)	182
4.2.2.10 $[(Cp_2Zr(o-OC_6H_4PPh_2)_2)(AuC_6F_5)_2]$ (10)	182
4.2.2.11 $[(Cp_2Zr(o-OC_6H_4PPh_2)_2)Au][ClO_4]$ (11)	183
4.2.2.12 $Cp_2Zr(Me)(p-OC_6H_4PPh_2)$ (12)	184
4.2.2.13 $Cp_2Zr(Me)(o-OC_6H_4PPh_2)$ (13)	184
4.2.2.14 $[(Cp_2Zr(o-OC_6H_4PPh_2)_2)(AuCH_3)_2]$ (14)	185
4.2.2.15 $Cp_2Zr(Me)(o-SC_6H_4PPh_2)$ (15)	185
4.2.2.16 $[(Cp_2Zr(o-SC_6H_4PPh_2)_2)]$ (16)	186
4.2.2.17 $[(Cp_2Zr(o-OC_6H_4PPh_2)_2)CuBr]$ (17)	187



4.2.2.18 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)Cu(NCMe)][OTf] (18)	187
4.2.2.19 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -SC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)Cu][OTf] (19)	188
4.2.2.20 [(PNNP)(AuCl) ₂] (20)	188
4.2.2.21 [(PNNP)(AuC ₆ F ₅) ₂] (21)	189
4.2.2.22 [(PNNP)(AuCCPh) ₂] (22).....	189
4.2.2.23 [(PNNP)(AuCCF _c) ₂] (23)	190
4.2.2.24 [(PNNP)Zr(NMe ₂) ₂] (24)	191
4.2.2.25 [(PPClP)(AuCl) ₃] (25)	191
4.2.2.26 [(P1)AuCl] (26)	192
4.2.2.27 [(P1)AuGeCl ₃] (27)	193
4.2.2.28 [(P2)AuCl] (28)	194
4.2.2.29 [(P2)AuC ₆ F ₅] (29)	194
4.2.2.30 <i>N,N</i> -1((2 <i>E,4E</i>)-Hexa-2,4-dien-1-yl)-3-mesityl-1 <i>H</i> -imidazolium bromid (30) 195	
4.2.2.31 [(NHC-Dien)AgBr] (31)	196
4.2.2.32 [(NHC-Dien)AuBr] (32).....	196
4.2.2.33 (2 <i>E,4E</i>)-Hexa-2,4-dien-1-yl-2-bromobenzoat (33)	197
4.2.2.34 (2 <i>E,4E</i>)-Hexa-2,4-dien-1-yl-4-(diphenylphosphino)benzoat (34).....	198
4.2.2.35 [(P-Dien)AuCl] (35)	198
4.2.2.36 [(P-Dien)AuBr] (36).....	199
4.2.2.37 [(P-Dien)AuC ₆ F ₅] (37).....	200
4.2.2.38 [(P-Dien)RhCl(COD)] (38).....	201
4.2.2.39 [(P-Dien)IrCl(COD)] (39).....	201
4.2.2.40 [(P-Dien)RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymen)] (40)	202
4.2.2.41 [(P-Dien)AuCCF _c] (41).....	203
4.2.2.42 (2 <i>E,4E</i>)-Hexa-2,4-dien-1-yl-di(pyridin-2-yl)glycinat (DPA-Dien) (42)	204
4.2.2.43 [(DPA-Dien)PdCl ₂] (43)	204

4.2.2.44 [(DPA-Dien)PtCl ₂] (44)	205
4.2.2.45 [(BiPy-Dien)PdCl ₂] (45)	206
4.2.2.46 [(BiPy-Dien)PtCl ₂] (46)	206
4.2.2.47 (2E,4E)-Hexa-2,4-dien-1-yl-[2,2'-bipyridin]-5-carboxylat (47)	207
4.2.2.48 [(BipyDien)Ru(Bipy) ₂][PF ₆] ₂ (48)	208
4.2.2.49 (Furan-En-Phosphan) (49)	208
4.2.2.50 [(Furan-En-Phosphan)AuCl] (50)	209
4.2.2.51 [(En-Phosphan)AuCl] (51).....	209
4.2.2.52 2-(Methacryloyloxy)ethyl-4-(diphenylphosphanyl)benzoat (52).....	210
4.2.2.53 [(Metacrolyl-Phosphan)AuCl] (53)	210
4.2.2.54 [Ag ₅₈ S ₁₃ (SAd) ₃₂] (54)	211
4.2.2.55 [Ag ₁₁₄ S ₃₃ (SCH ₂ C ₆ H ₄ ^t Bu) ₄₈ (dpph) ₆] (55).....	211
4.2.2.56 [Ag ₁₁₈ S ₂₅ (SCH ₂ C ₆ H ₄ ^t Bu) ₆₆ (PPh ₃) ₂] (56)	212
4.2.2.57 [Ag ₂₇₉ S ₉₂ (SCH ₂ C ₆ H ₄ ^t Bu) ₉₆ (PPh ₃) ₆] (57)	212
4.3 Kristallstrukturuntersuchungen.....	214
4.3.1 Datensammlung und Verfeinerung	214
4.3.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	215
4.3.2.1 [(PC ^{NHC} P)(AuC ₆ F ₅) ₃] (1).....	215
4.3.2.2 [(PC ^{NHC} P) ₂ Au ₃][Ag ₂ Br ₅] (2).....	216
4.3.2.3 [(PC ^{NHC} P) ₂ Au ₃][ClO ₄] ₃ (3).....	217
4.3.2.4 Cp ₂ Zr(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂ (4)	218
4.3.2.5 [(Cp ₂ Zr(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCl) ₂] (5)	219
4.3.2.6 [(Cp ₂ Zr(<i>m</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCl) ₂] (7)	220
4.3.2.7 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCl) ₂] (9)	221
4.3.2.7 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuC ₆ F ₅) ₂] (10)	222
4.3.2.8 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)Au][ClO ₄] (11)	223

4.3.2.9 [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$] (12)	224
4.3.2.10 [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$] (13)	225
4.3.2.11 [$(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)(\text{AuCH}_3)_2$] (14)	226
4.3.2.12 [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$] (15)	227
4.3.2.13 [$(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)$ (16)	228
4.3.2.14 [$(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)\text{CuBr}$] (17)	229
4.3.2.15 [$(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)\text{Cu}(\text{NCMe})$][OTf] (18)	230
4.3.2.16 [$(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)\text{Cu}$][OTf] (19)	231
4.3.2.17 [$NH,NH\text{-(C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_2\text{H}_4$]	232
4.3.2.18 PNNP.....	233
4.3.2.19 [$(\text{PNNP})(\text{AuCl})_2$] (20)	234
4.3.2.20 [$(\text{PNNP})(\text{AuC}_6\text{F}_5)_2$] (21)	235
4.3.2.21 [$(\text{PNNP})(\text{AuCCPh})_2$] (22).....	236
4.3.2.22 [$(\text{PNNP})(\text{AuCCFc})_2$] (23)	237
4.3.2.23 [$(\text{PNNP})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$] (24)	238
4.3.2.24 [$(\text{PPClP})(\text{AuCl})_3$] (25)	239
4.3.2.25 [$(\text{P1})\text{AuCl}$] (26)	240
4.3.2.26 [$(\text{P1})\text{AuGeCl}_3$] (27)	241
4.3.2.27 [$(\text{P2})\text{AuCl}$] (28)	242
4.3.2.28 [$(\text{P2})\text{AuC}_6\text{F}_5$] (29)	243
4.3.2.29 [$(\text{DPA})\text{PdCl}_2$] (43)	244
4.3.2.30 [$(\text{DPA})\text{PtCl}_2$] (44)	245
4.3.2.31 [$(\text{BipyDien})\text{Ru}(\text{Bipy})_2$][PF ₆] ₂ (48)	246
4.3.2.32 [$(\text{Maleimid-Ar}_3\text{P})\text{AuCl}$] (51)	247
4.3.2.33 [Ag ₅₈ S ₁₃ (SAd) ₃₂] (54)	248
4.3.2.34 [Ag ₁₁₄ S ₃₃ (SCH ₂ C ₆ H ₄ ^t Bu) ₄₈ (dpph) ₆] (55).....	249

4.3.2.35 [Ag ₁₁₈ S ₂₅ (SCH ₂ C ₆ H ₄ ^t Bu) ₆₆ (PPh ₃) ₂] (56)	250
4.3.2.36 [Ag ₂₇₉ S ₉₂ (SCH ₂ C ₆ H ₄ ^t Bu) ₉₆ (PPh ₃) ₆] (57)	251
5. Zusammenfassung (Summary)	252
5.1 Zusammenfassung	252
5.2 Summary	258
6. Literaturverzeichnis.....	265
7. Anhang.....	273
7.1 Verwendete Abkürzungen	273
7.2 Persönliche Angaben	275
7.2.1 Lebenslauf	275
7.2.2 Poster und Publikationen.....	276
Danksagung	278