



Thomas Feuerstein

**Synthese photolumineszenter
Metallkomplexe, UV-LED-NMR-
Charakterisierung eines
photolabilen Komplexes
sowie photolithographische
Immobilisierung von
Metallopolymeren**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Synthese photolumineszenter Metallkomplexe,
UV-LED-NMR-Charakterisierung eines photolabilen Komplexes
sowie photolithographische Immobilisierung von Metallopolymeren





**Synthese photolumineszenter Metallkomplexe,
UV-LED-NMR-Charakterisierung eines photolabilen Komplexes
sowie photolithographische Immobilisierung von Metallopolymeren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Thomas Jeremias Feuerstein

aus

Heilbronn

KIT-Dekan: Prof. Dr. Reinhard Fischer

Referent: Prof. Dr. Peter W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. Frank Breher

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2019



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7020-5

eISBN 978-3-7369-6020-6

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



Der Stein

Ein kleines Steinchen rollte munter
Von einem hohen Berg herunter.

Und als es durch den Schnee so rollte,
Ward es viel grösser als es wollte.

Da sprach der Stein mit stolzer Miene:
"Jetzt bin ich eine Schneelawine".

Er riss im Rollen noch ein Haus
Und sieben grosse Bäume aus.

Dann rollte er ins Meer hinein,
Und dort versank der kleine Stein.

Joachim Ringelnatz (1883 - 1934)





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 $\{ \{ \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 (\text{thf})_3 \}$ (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 $[\text{Au}_8 \{ \{ \mu_6 - \eta^7 : \eta^7 - \text{C}\equiv\text{C} \} \}_2 (\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2)_4 (\text{tht})_2]$ (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 $\{ \{ (\text{PPh}_3)_3 \text{AuC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Au}_2 \}$ (6)	130
4.2.8 $\{ \{ (\text{PPh}_3)_3 \text{AuC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Ag}_2 \}$ (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 $\{ \{ (\text{PPh}_3)_3 \text{AuC}\equiv\text{CC}(\text{NDipp})_2 \}_2 \text{Cu}_2 \}$ (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







1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung dimerer photolumineszenter Alkynyl-Amidinat- und Iminophosphonamid-Komplexe. In Bezug auf die Alkynyl-Amidinate stehen Verbindungen des einwertigen Goldes und die Untersuchung bezüglich kooperativer Effekte und metallophiler Wechselwirkungen im Vordergrund. Des Weiteren wurden die lumineszenten Verbindungen auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht.

Anschließend wird ein chiraler Iminophosphonamid-Ligand sowie diverse Metallkomplexe dieser Verbindung vorgestellt. Bei der photophysikalischen Untersuchung der entsprechenden Alkalimetallkomplexe konnten TADF-Prozesse (*engl.* thermally activated delayed fluorescence) beobachtet werden, die detailliert beschrieben sowie mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen erklärt werden.

Weiterhin wird auf die photochemische Transformation und Metallkomplexierung eines Spiropyran-Systems eingegangen. Die Untersuchungen in Kooperation mit Dipl.-Chem. Rouven Müller (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Barner-Kowollik) zeigen chemische Transformationen unter UV-Anregung, die über *in situ* UV-LED-NMR Methoden verifiziert wurden.

Im letzten Teil der Arbeit werden Liganden und Metallkomplexe beschrieben, die sich für Copolymerisationen eignen und erfolgreich in Liganden- bzw. Metallopolymere überführt wurden. Die erhaltenen Polymere eigneten sich für die orts aufgelöste photolithographische Immobilisierung an funktionalisierten Oberflächen.

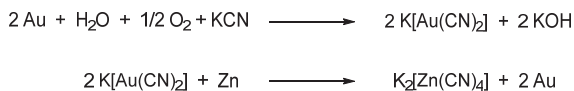


1.1 Gold

1.1.1 Allgemeines

Das Element Gold steht, gemeinsam mit seinen leichteren Homologen Silber und Kupfer, in der 11. Gruppe des Periodensystems, welche auch als Münzmetallgruppe bekannt ist. Diese Elemente stellen aufgrund ihrer moderaten Schmelztemperaturen (ca. 1000 °C) leicht zu verarbeitende Werkstoffe dar. Aufgrund dessen wurden sie bereits ca. 5000 v. Chr. zu Schmuck- und Kultgegenständen verarbeitet sowie später von den alten Kulturvölkern als Zahlungsmittel verwendet.^[1] Gold gehört zu den 22 bekannten Reinelementen, es existiert demnach mit ¹⁹⁷Au ausschließlich ein stabiles Isotop. Aufgrund seines hohen Standardpotentials ($E^0(\text{Au}/\text{Au}^+) = +1.69 \text{ V}$) ist Gold ein Edelmetall und liegt in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustand vor. Mit einer Häufigkeit von 0.004 ppm in der Erdkruste zählt das Element zu den seltensten Metallen der Erde. Die bedeutendsten Vorkommen befinden sich in Australien, Südafrika und Russland, wobei Australien die mit Abstand größten Reserven aufweist (9.800 t). Die weltweiten Reserven werden auf etwa 54.000 t geschätzt. Im Jahr 2018 wurden ca. 3.260 t Gold gefördert, davon 400 t ausschließlich in China.^[2] Sofern die Produktion nicht zurückgeht, werden die Lagerstätten in ca. 20 Jahren erschöpft sein. Früher wurde Gold hauptsächlich durch Goldwäsche gewonnen: Das Element wurde aus goldhaltigen Sanden und Gesteinen durch wässriges Aufschlännen und Siebfiltration abgetrennt. In jüngerer Zeit werden große Mengen an goldhaltigen Erzen in Steinbrechern zerkleinert und feingemahlen. Das Gold wird dann über Amalgambildung oder Cyanidlaugerei abgetrennt.^[3]

Beim Amalgamverfahren wird die Legierungsbildung zwischen Quecksilber und Gold genutzt. Die goldhaltigen Sande werden dabei mit Quecksilber vermischt, um das Gold (neben anderen gediegenen Metallen, z.B. Silber) herauszulösen. Die gebildete Hg-Au-Legierung kann dann, aufgrund ihrer sehr hohen Dichte, einfach vom Gestein abgetrennt werden. Anschließend wird das Quecksilber durch Erhitzen verdampft, woraufhin Rohgold zurückbleibt. Zur Gewinnung des elementaren Goldes mittels der Cyanidlaugerei werden die feingemahlene Goldsande, unter Durchlüftung mit Pressluft, mit Natrium- oder Kaliumcyanid-Lösung ausgelaut. Das Gold wird bei diesem Prozess in der Lauge als farbloser Cyanid-Komplex der Form $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ gelöst. Durch Zugabe von Zink wird das Gold ausgefällt und kann zu Rohgold verarbeitet werden (Schema 1.1.1).



Schema 1.1.1 Gewinnung von Rohgold nach dem Verfahren der Cyanidlaugerei. Das eingesetzte Golderz wird als Cyanidaurat(I) in Lösung gebracht und anschließend durch Reduktion mit Zink ausgefällt.

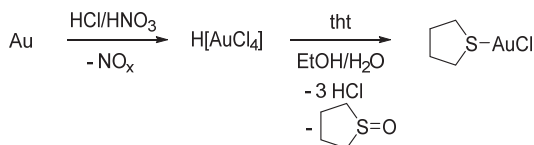
Das durch diese Verfahren erhaltene Rohgold kann anschließend elektrolytisch aufgereinigt werden und weist, nach Abscheidung an einer Kathode, einen Reinheitsgehalt von 99.98 % (Elektrolytgold) auf.^[3] Der größte Teil des gefördert Goldes wird zur Herstellung von Schmuck- und Luxusgegenständen verwendet. Reines Gold ist allerdings sehr weich und wird deshalb üblicherweise mit anderen Edelmetallen legiert. So ist beispielsweise Weißgold eine Legierung von Gold mit Palladium, Platin oder bei niedrigem Goldgehalt mit Silber. Außerdem wird das Element als elektrischer Leiter in der Elektrotechnik eingesetzt, was sich in der hohen elektrischen Leitfähigkeit sowie der hohen Korrosionsbeständigkeit des Metalls begründet. Gold-Nanopartikel sind nach wie vor ein Schwerpunkt universitärer und industrieller Forschung, da diese neben anderen günstigen Eigenschaften z.B. auch in der heterogenen Katalyse hohe Aktivitäten zeigen.^[4]

Elementares Gold ist trotz seiner hohen Dichte (19.32 g/cm^3) ein weiches Metall, das bereits bei 1064 °C schmilzt und eine bemerkenswert hohe Duktilität aufweist. Diese ist gleichbedeutend mit einer guten Walz- bzw. Dehnbarkeit. In dieser Hinsicht übertrifft Gold alle anderen Metalle. Die hohe Duktilität ermöglicht die Herstellung dünnster Folien, Drähte und Bleche wie dem Blattgold. Des Weiteren weist das Element die höchste Elektronegativität nach Pauling ($\chi(\text{Au}) = 2.54$) sowie die höchste Elektronenaffinität ($\text{EA}(\text{Au}) = -2.31 \text{ eV}$) aller Metalle auf. Dies lässt sich anhand der Elektronenkonfiguration des Goldes erklären. Aus einer einfachen Reduktion resultiert die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}$, in der alle Orbitalsätze vollständig gefüllt sind. Die formale Oxidationsstufe beträgt hierbei -I. Es ist dennoch nur unter Verwendung sehr starker Reduktionsmittel möglich Gold(-I)-Verbindungen zu isolieren. Durch Reduktion von elementarem Gold mit Caesium kann Caesiumaurid erhalten werden, welches in der für ionische Substanzen typischen CsCl-Struktur kristallisiert, keinen metallischen Glanz aufweist^[5] und einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.6 eV darstellt.^[6] Ein Ionenaustausch des Cs^+ -Ions mit Tetramethylammonium in flüssigem Ammoniak liefert $[\text{NMe}_4]\text{Au}$, welches isoliert und kristallographisch charakterisiert werden konnte.^[7]



Neben der Oxidationsstufe -I sind auch Gold-Verbindungen der Oxidationsstufen 0 bis +III und +V bekannt. Die Verbindungen der Oxidationsstufe 0 sind allerdings selten und sehr schwer zu stabilisieren. Es konnten zwar Gold(0)-Atome aus der Gasphase in einer Argon-Matrix isoliert werden, allerdings neigen diese stark zur Aggregation und agglomerieren bereits während dem Verdampfen der Matrix zunächst zu Clustern und final zum Metall.^[8] Unter extrem oxidativen Bedingungen ist es möglich Gold(V)-Komplexe der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^6$ darzustellen. Die hierfür bekannten Strukturen sind $[\text{AuF}_6]^-$ und $[\text{AuF}_5]_n$.^[9] Diese Verbindungen bevorzugen eine oktaedrische Koordination und liegen als low-spin Komplexe vor. Gold-Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV sind nicht bekannt, da der Energieunterschied zwischen der 4. und 5. Ionisierungsenergie zu gering ist und die oktaedrische d^6 low-spin Konfiguration des Goldes stabiler ist als die d^7 Konfiguration.^[3]

Die unter Normalbedingungen üblichen Oxidationsstufen für Gold sind +III und +I. Gold(III)-Verbindungen bevorzugen, aufgrund der zum Platin analogen $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$ Konfiguration, die quadratisch-planare Koordination. Gold(I)-Verbindungen ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$) bevorzugen typischerweise die lineare Koordination. Nach dem HSAB-Konzept von Pearson ist das Gold(I)-Ion eine weiche Lewis-Säure, die mit weichen Donoren wie Phosphanen oder N-heterozyklischen Carbenen (NHCs) stabile Komplexe bildet. Gold(I)-Komplexe mit labilen Liganden, die schwach an das Gold gebunden sind, dienen in der Gold(I)-Chemie als Aurierungsreagenzien um z.B. Gold(I)-Phosphan-Komplexe zu bilden. Ein typischer Vertreter ist die Verbindung $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, die aus elementarem Gold durch Lösen in Königswasser und anschließender Umsetzung mit dem Sulfid-Liganden Tetrahydrothiophen (tht) erhalten werden kann (Schema 1.1.2).^[10]



Schema 1.1.2 Synthese von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, einer gängigen Gold(I)-Vorstufe.



1.1.2 Relativistische Effekte

Viele der bereits erwähnten besonderen Eigenschaften des Goldes lassen sich nur unter Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie von Albert Einstein erklären.^[11] Im Folgenden sollen die resultierenden relativistischen Effekte vereinfacht dargestellt werden. Die Masse eines Elementarteilchens ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der es sich durch den Raum bewegt. Für ein Elektron kann dieser Massenzuwachs nach Gleichung (1) berechnet werden. Die tatsächliche Masse des Elektrons m_e mit der Ruhemasse m_0 wird für Geschwindigkeiten, die sich der Lichtgeschwindigkeit annähern somit theoretisch unendlich groß.

$$m_e = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1)$$

Gleichung 1 m_e : relativistischer Massenzuwachs des Elektrons; m_0 : Ruhemasse eines Elektrons; v : Geschwindigkeit; c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Für die Elemente ab der 6. Periode des Periodensystems bewegen sich die kernnahen s -Elektronen mit bis zu 58 % der Lichtgeschwindigkeit, es ergibt sich demnach ein relativistischer Massenzuwachs von bis zu 22 %. Nach Gleichung (2) lässt sich der Bohrsche Radius eines Elektrons berechnen, wobei angenommen wird, dass sich dieses annähernd auf einer Kreisbahn um den Atomkern befindet.

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

Gleichung 2 a_0 : Bohrscher Radius; ϵ_0 : Vakuum-Permittivität; \hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum; m_e : Masse eines Elektrons unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie; e : Elementarladung.

Berechnet man den Bohrschen Radius sowohl für die Ruhemasse m_0 , als auch für m_e ergibt sich für die kernnahen Elektronen ein um bis zu 20 % geringerer Orbitalradius. Die entsprechenden s -Orbitale sind demnach kontrahiert. Dies gilt auch für die p -Orbitale, wobei der Effekt hier, aufgrund der geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der p -Elektronen am Kern, deutlich geringer ist.

Die Kontraktion der s - und p -Orbitale wirkt sich erwartungsgemäß auch auf die d - und f -Orbitale aus. Dieser sogenannte indirekte relativistische Effekt bewirkt eine Expansion dieser Orbitale, da die Kontraktion der s - und p -Orbitale mit einer Zunahme der Abschirmung der Kernladung einhergeht.



Des Weiteren führt die Kontraktion zu einer nicht unerheblichen Absenkung der s -Orbital-Energien. Diese führt dazu, dass die s -Elektronen eine, im Vergleich zum nichtrelativistischen Fall, erhöhte Ionisierungsenergie haben und somit relativ inert sind. Für die Elemente Thallium, Blei und Bismut führt dieser Effekt dazu, dass die p -Elektronen eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen als die s -Elektronen.^[12] Demnach sind die stabilsten Oxidationsstufen dieser Elemente +I (Tl), +II (Pb) bzw. +III (Bi). Die Elektronen der geschlossenen $6s$ -Schale bilden ein inertes Paar und haben sehr viel höhere Ionisierungsenergien als im nichtrelativistischen Fall. Darum wird dieser Effekt im Englischen als „inert-pair-effect“ bezeichnet.^[13] Die hohe Korrosionsbeständigkeit und die stark erhöhte Elektronegativität des Goldes lässt sich ebenfalls durch den inerten Charakter des $6s$ -Elektrons erklären. Die im Jahr 2007 theoretisch berechnete $6s$ -Orbitalkontraktion ist für Gold ($Z = 79$) bzw. Fermium ($Z = 100$) maximal (Abb. 1.1.1). Im Vergleich zu den anderen Übergangsmetallen der 6. Periode sollten demnach relativistische Effekte den größten Einfluss auf die Eigenschaften des Goldes haben.^[14]

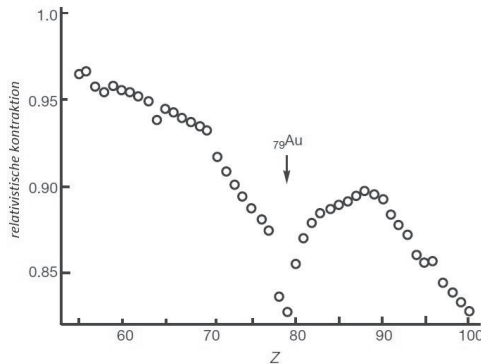


Abb. 1.1.1: Normierte relativistische Kontraktion in Abhängigkeit der Kernladung Z für die $6s$ -Orbitale der schweren Elemente. Bei $Z = 79$ (Gold) und 100 (Fermium) ist die Kontraktion am ausgeprägtesten. Reprinted with permission from Ref. [11]. Copyright (1979) American Chemical Society.



1.1.3 Auophile Wechselwirkungen

Der Begriff Auophilie wurde im Jahr 1988 von Hubert Schmidbaur eingeführt und beschreibt das Phänomen nach dem in zahlreichen Kristallstrukturen, die in den Jahren vor Schmidbaurs Definition veröffentlicht wurden, oftmals unerwartet kurze Abstände zwischen Au(I)-Ionen beobachtet wurden.^[15] Für einfach positiv geladene Metallionen wird aufgrund der gleichen Ladung eine repulsive Wechselwirkung erwartet. Die beobachteten Abstände (ca. 2.50-3.25 Å) lagen jedoch teilweise deutlich unter dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Gold (3.32 Å), in einigen Fällen sogar unter dem doppelten Kovalenzradius (2.72 Å).^[16]

Gold(I)-Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ und weisen somit vollständig gefüllte d -Orbitale auf. Diese Orbitale können, entgegen der Erwartung, dass sie sich aufgrund coulombscher Wechselwirkungen abstoßen, sogenannte geschlossen-schalige Wechselwirkungen eingehen. Zunächst wurde davon ausgegangen, dass die Wechselwirkung zwischen d^{10} -Ionen auf einer Hybridisierung der nd mit den $(n+1)p$ und $(n+1)s$ Orbitalen beruht.^[17] Diese Theorie wurde allerdings im Jahr 1991 von Pyykkö und Zhao widerlegt. Ihre diesbezüglichen Berechnungen konnten keine attraktiven Wechselwirkungen belegen. Erst als durch Rechnungen auf dem Møller-Plesset-Niveau zweiter Ordnung (MP2) Elektronenkorrelationseffekte miteinbezogen wurden, konnte eine Wechselwirkungsenergie bestimmt werden.^[18] Diese auophilen Wechselwirkungen werden somit als das Resultat starker Dipol-Dipol- bzw. Van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgefasst.

Schwertfeger *et al.* publizierten im Jahr 1998 eine Gleichung, nach der die Wechselwirkungsenergie D einer auophilen Wechselwirkung abhängig vom Gleichgewichtsabstand $r_e^{\text{Au-Au}}$ der Gold(I)-Ionen abgeschätzt werden kann.^[19]

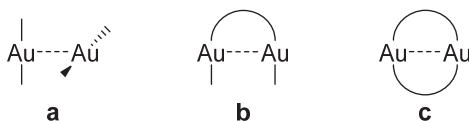
$$D(\text{Au} - \text{Au}) = 1.27 \cdot 10^6 \cdot e^{-3.5r_e^{\text{Au-Au}}} \quad (3)$$

Gleichung 3: Näherungsweise Bestimmung der abstandsabhängigen Wechselwirkungsenergie einer auophilen Wechselwirkung. $D(\text{Au-Au})$ in kJ/mol, $r_e^{\text{Au-Au}}$: Gleichgewichtsabstand der Au(I)-Ionen.

Bei einem Gold-Gold-Abstand von 2.73 Å ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von $D = 100$ kJ/mol. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Wechselwirkungsenergie einer starken Wasserstoffbrückenbindung bzw. einer schwachen kovalenten Bindung. Die Wechselwirkungsenergie nimmt mit größerem Gleichgewichtsabstand $r_e^{\text{Au-Au}}$ schnell ab. Bei einem Abstand von 3.50 Å sinkt sie auf nur noch ca. 10 kJ/mol.^[14] Somit ist ein Gold-Gold-Kontakt von



kleiner als 3.50 \AA der akzeptierte Grenzwert für das Vorliegen aurophiler Wechselwirkungen. Die Stärke aurophiler Wechselwirkungen wird auf die indirekten relativistischen Effekte und die Lanthanoidenkontraktion zurückgeführt.^[20] Die daraus resultierende Expansion der d -Orbitale erhöht die Polarisierbarkeit der Gold(I)-Ionen, die ausschlaggebend ist für die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Des Weiteren werden aurophile Wechselwirkungen in die Kategorien „nicht-unterstützt“ (**a**), „semi-unterstützt“ (**b**) und „voll-unterstützt“ (**c**) unterteilt (Schema 1.1.3).^[21]



Schema 1.1.3 Klassifizierung aurophiler Wechselwirkungen in: **a**: nicht-unterstützt; **b**: semi-unterstützt; **c**: voll-unterstützt.

Die Einteilung erfolgt über die Anzahl der Ligandenverbrückungen, welche die wechselwirkenden Metallzentren miteinander verbinden. Zur quantitativen Diskussion über die Stärke aurophiler Wechselwirkungen durch Vergleich der Metall-Metall-Abstände eignen sich nur Strukturen des Typs **a**, da die Starrheit der Liganden innerhalb von Strukturen der Typen **b** und **c** signifikant zum Abstand der Metallzentren beiträgt.

Verbindungen in denen aurophile Wechselwirkungen auftreten, lassen sich gezielt unter Verwendung bestimmter Liganden synthetisieren. Diese sollen die Metallatome über benachbarte Donorstellen in räumliche Nähe zueinander bringen. Ein Beispiel sind verbrückende Phosphanliganden wie z.B. Bis(diphenylphosphino)methan (dppm). Der korrespondierende Goldkomplex $[(\text{AuCl})_2\text{dppm}]$ weist eine „semi-unterstützte“ aurophile Wechselwirkung mit einem Au-Au-Abstand von 3 \AA auf.^[22] Unter Verwendung einer doppelten Ligandenverbrückung können sogar noch kürzere Au-Au-Abstände gezielt erhalten werden. Als Beispiel hierfür dienen die in dieser Arbeit in Abschnitt 3.1 synthetisierten Gold(I)-Bisamidinate mit „voll-unterstützten“ aurophilen Wechselwirkungen, für die Au-Au-Abstände von etwa 2.7 \AA beobachtet werden.^[23]

Die Aurophilie ist inzwischen gut verstanden und attraktive d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen wurden auch bei anderen Metallen beobachtet. Es existieren Nachweise für argentophile^[24] und cuprophile Wechselwirkungen.^[25] So werden diese heute unter dem Überbegriff metallophile Wechselwirkungen zusammengefasst.^[26-27]

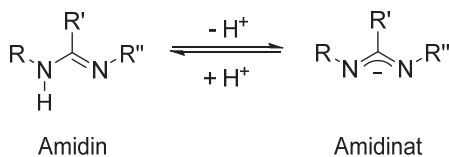


1.2 NXN-Donorliganden

In der Koordinationschemie werden einfach negativ geladene, chelatisierende Stickstoffdonorliganden als vielversprechende Alternative zu den Cyclopentadienyl-Anionen angesehen und häufig zum Aufbau von Metallkomplexen genutzt.^[28-29] Dazu zählen β -Diketiminat,^[30-31] Aminotroponimate,^[32] und Bis(phosphinimino)methane.^[33] Zu dieser Ligandenklasse gehören auch die NXN-Donorliganden. Diese „Zangenliganden“ sind besonders vielseitig, da sie viergliedrige Metallzyklen ausbilden und somit besonders stabile Metall-Liganden Bindungen resultieren. Darüber hinaus hängen die Donoreigenschaften der Liganden von der X-Gruppe der NXN-Einheit ab und können durch Wahl dieser Gruppe fein abgestimmt werden.^[34] Hierfür sind zahlreiche Variationen von X bekannt z.B. X = BR (Boraamidinate),^[35] N (Triazenide),^[36] SR (Sulfinamidinate),^[37-38] CNR (Guanidinate),^[39-40] CR (Amidinate)^[39, 41] und PR₂ (Iminophosphonamide).^[42]

1.2.1 Amidinate

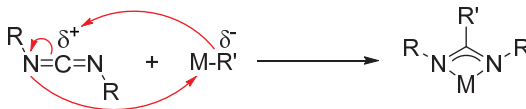
Unter den NXN-Donorliganden werden die Amidinate auch als Stickstoffanaloge zu den Carboxylaten angesehen (Schema 1.2.1) und finden neben der Synthese von Übergangsmetall- und Hauptgruppenelement-Verbindungen vielfach Anwendung in der Lanthanoid-Chemie.^[43]



Schema 1.2.1 Amidine können durch Deprotonierung in die jeweiligen Amidinate überführt werden.

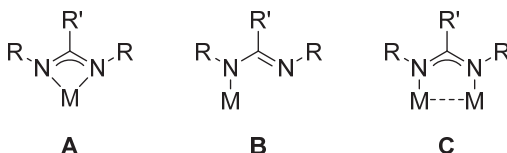
Dies begründet sich unter anderem darin, dass alle drei Substituenten der heteroallysichen NCN-Einheit fast beliebig variiert werden können. Die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden sind dadurch einfach zu beeinflussen.^[39]

Symmetrische (R = R'' in Schema 1.2.1) Alkalimetall-Amidinate sind synthetisch besonders einfach durch nukleophile Insertion käuflicher Carbodiimide in die M-C-Bindung von Alkalimetallorganylen zugänglich (Schema 1.2.2).^[44] Die erhaltenen Produkte können anschließend direkt für Metathesereaktionen zu Übergangsmetall-Verbindungen eingesetzt werden.



Schema 1.2.2 Amidinat-Synthese durch nukleophile Insertion eines Carbodiimids in eine M-C-Alkalimetallorganyl-Bindung.

Die drei am häufigsten beobachteten Bindungsmodi der Amidinatliganden sind in Schema 1.2.3 abgebildet.^[45]



Schema 1.2.3 Mögliche Koordinationsmodi von Amidinat-Komplexen: A: chelatisierend; B: monodentat; C verbrückend.

Für die Lanthanoide und zweiwertige Metalle wie z.B. Zink(II) oder Magnesium(II) wird fast ausschließlich der chelatisierende Bindungsmodus **A** erhalten, der einen viergliedrigen Metallazyklus darstellt. Der monodentate Bindungsmodus **B** tritt in der Regel nur für Amidinate mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten auf, da der Ligand aufgrund der sterischen Hinderung nur über ein Stickstoffatom an das Metall koordinieren kann. Der verbrückende Bindungsmodus **C** ist typisch für einwertige Metallionen und wird häufig in Kristallstrukturen der Münzmetall-Amidinate beobachtet.^[45]

1.2.2 Iminophosphonamide

Ähnlich zu den Amidinaten können die Iminophosphonamide $[R_2P(NR')_2]^-$ als die Phosphor-Analoga der Phosphinat-Anionen der Formel $[R_2P(O)_2]^-$ angesehen werden, wobei die Sauerstoffatome durch Amid-Gruppen substituiert sind. In der Literatur existieren zahlreiche Beiträge und Übersichtsartikel über Amidinat-Komplexe, während deutlich weniger Veröffentlichungen bezüglich der Chemie der Iminophosphonamide gefunden werden.

In erster Linie begründet sich dies durch die geringere Stabilität der Ligandenklasse im Vergleich zu den Amidinaten. Diese können beispielsweise durch wässrige Aufarbeitung in Amidine überführt werden, die an Luft gehandhabt werden können (Schema 1.2.1). Dies ist für NPN-Verbindungen nicht möglich, da die Phosphor-Stickstoffbindung hydrolyseempfindlich