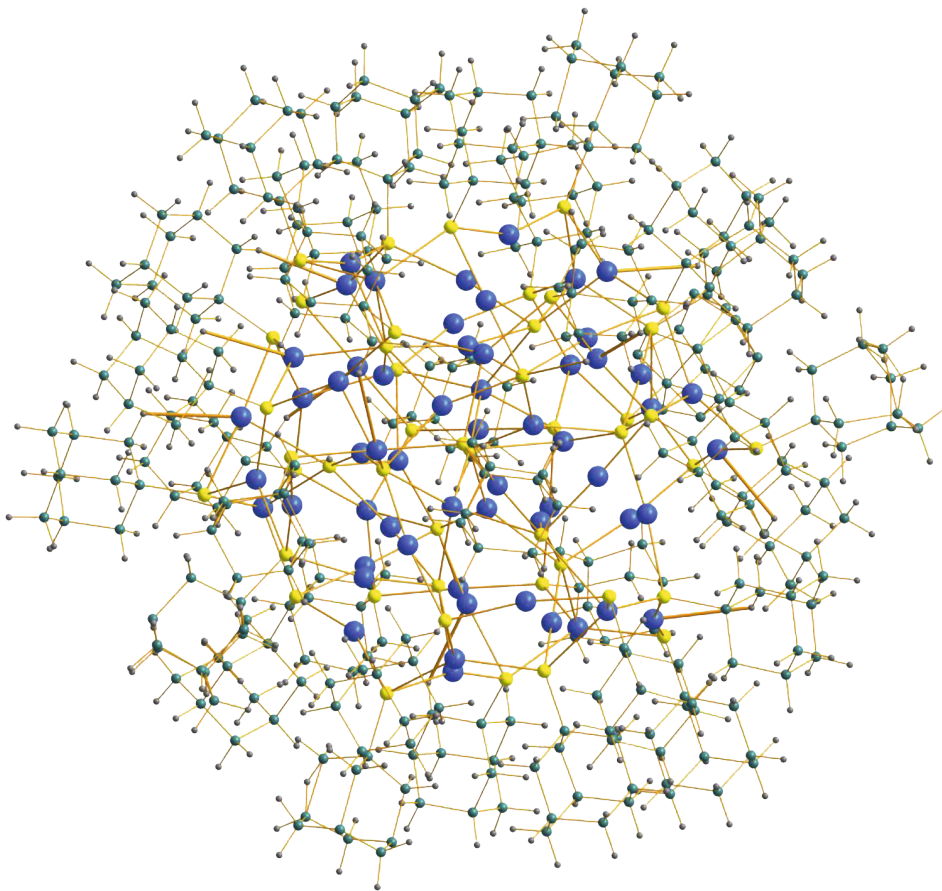


Sebastian Bestgen

Synthese poly- und heterometallischer Funktionsmaterialien des Goldes, großer Silbersulfidcluster sowie funktionalisierter Komplexe edler Metalle für photolithographische Oberflächenbeschichtungen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Synthese poly- und heterometallischer Funktionsmaterialien des Goldes, großer Silbersulfidcluster sowie funktionalisierter Komplexe edler Metalle für photolithographische Oberflächenbeschichtungen





**Synthese poly- und heterometallischer Funktionsmaterialien des Goldes,
großer Silbersulfidcluster sowie funktionalisierter Komplexe edler Metalle für
photolithographische Oberflächenbeschichtungen.**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Sebastian Bestgen

aus

Frankfurt am Main

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem M. Klopper

Referent: Prof. Dr. Peter W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. Dieter Fenske

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2016



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. März 2013 bis zum 28. Dezember 2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Herr Prof. Dr. Peter W. Roesky durchgeführt.

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) gefördert.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

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, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9210-8

eISBN 978-3-7369-8210-9



Aurea sunt vere nunc saecula, plurimus auro venit honor, auro concilatur amor. Et auro loquente omnis oratio inanis est.

(Ovid, römisches Sprichwort)





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 $[\text{Ag}_{114}\text{S}_{33}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{48}(\text{dppe})_6]$ (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 ₆ F ₅) ₃] (1).....	177
4.2.2.2 [(PC ^{NHC} P) ₂ Au ₃][Ag ₂ Br ₅] (2).....	178
4.2.2.3 [(PC ^{NHC} P) ₂ Au ₃][ClO ₄] ₃ (3).....	179
4.2.2.4 Cp ₂ Zr(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂ (4)	179
4.2.2.5 [(Cp ₂ Zr(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCl) ₂] (5).....	180
4.2.2.6 Cp ₂ Zr(<i>m</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂ (6)	180
4.2.2.7 [(Cp ₂ Zr(<i>m</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCl) ₂] (7).....	181
4.2.2.8 Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂ (8)	181
4.2.2.9 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCl) ₂] (9).....	182
4.2.2.10 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuC ₆ F ₅) ₂] (10)	182
4.2.2.11 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)Au][ClO ₄] (11)	183
4.2.2.12 Cp ₂ Zr(Me)(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) (12)	184
4.2.2.13 Cp ₂ Zr(Me)(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) (13)	184
4.2.2.14 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCH ₃) ₂] (14)	185
4.2.2.15 Cp ₂ Zr(Me)(<i>o</i> -SC ₆ H ₄ PPh ₂) (15)	185
4.2.2.16 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -SC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂] (16)	186
4.2.2.17 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh 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)(AuCCFc) 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((<i>2E,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 (<i>2E,4E</i>)-Hexa-2,4-dien-1-yl-2-bromobenzoat (33)	197
4.2.2.34 (<i>2E,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)AuCCFc] (41).....	203
4.2.2.42 (<i>2E,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 [(Metacroyl-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 [Cp ₂ Zr(Me)(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂)] (12)	224
4.3.2.10 [Cp ₂ Zr(Me)(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂)] (13)	225
4.3.2.11 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)(AuCH ₃) ₂] (14)	226
4.3.2.12 [Cp ₂ Zr(Me)(<i>o</i> -SC ₆ H ₄ PPh ₂)] (15)	227
4.3.2.13 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -SC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)] (16)	228
4.3.2.14 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)CuBr] (17)	229
4.3.2.15 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -OC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)Cu(NCMe)][OTf] (18)	230
4.3.2.16 [(Cp ₂ Zr(<i>o</i> -SC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂)Cu][OTf] (19)	231
4.3.2.17 [NH,NH-(C ₆ H ₄ F) ₂ C ₂ H ₄]	232
4.3.2.18 PNNP	233
4.3.2.19 [(PNNP)(AuCl) ₂] (20)	234
4.3.2.20 [(PNNP)(AuC ₆ F ₅) ₂] (21)	235
4.3.2.21 [(PNNP)(AuCCPh) ₂] (22)	236
4.3.2.22 [(PNNP)(AuCCFc) ₂] (23)	237
4.3.2.23 [(PNNP)Zr(NMe ₂) ₂] (24)	238
4.3.2.24 [(PPCIP)(AuCl) ₃] (25)	239
4.3.2.25 [(P1)AuCl] (26)	240
4.3.2.26 [(P1)AuGeCl ₃] (27)	241
4.3.2.27 [(P2)AuCl] (28)	242
4.3.2.28 [(P2)AuC ₆ F ₅] (29)	243
4.3.2.29 [(DPA)PdCl ₂] (43)	244
4.3.2.30 [(DPA)PtCl ₂] (44)	245
4.3.2.31 [(BipyDien)Ru(Bipy) ₂][PF ₆] ₂ (48)	246
4.3.2.32 [(Maleimid-Ar ₃ P)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





1. Einleitung

1.1 Gold

1.1.1 Allgemeines

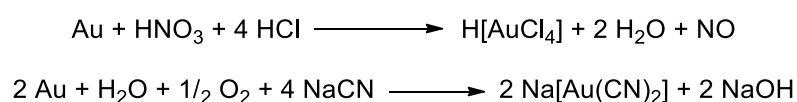
Das Element Gold (Au: lat. aurum) findet sich im Periodensystem der Elemente in der Gruppe 11 und bildet zusammen mit seinen leichteren Homologen Kupfer und Silber die Gruppe der sogenannten Münzmetalle. In der Natur existiert nur ein stabiles Isotop ^{197}Au , weswegen Gold eines der 19 anisotopen Elemente darstellt. Die Bezeichnung der Elemente als Münzmetalle geht auf die schon seit tausenden von Jahren übliche Verwendung jener Elemente als Zahlungsmittel, Schmuck und Wertgegenstand zurück, was wiederum in deren einzigartigen physikalischen Eigenschaften begründet liegt. So stellen Kupfer und Gold in ihrer elementaren Form als eine der wenigen Elemente des Periodensystems farbig-glänzende Metalle dar, was insbesondere dem Gold einen mythischen und begehrten Charakter verleiht. Die Gewinnung von Gold bzw. der Kampf um seinen Besitz kann in der Geschichte als Grund zahlreicher Eroberungskriege z.B. in Süd- und Mittelamerika gesehen werden. Noch heute übt sich der Goldabbau bisweilen nachteilig auf ökologische, soziale und wirtschaftliche Systeme aus, was auf die Kopplung des Goldmarktes mit zahlreichen anderen Märkten (z.B. Währungs-, Zins- und Rohstoffmärkte) zurückzuführen ist.^[1]

Das Element Gold zählt mit einer Häufigkeit von 0.004 ppm in der Erdkruste zu den seltensten Metallen der Erde. Sein Vorkommen ist im Gegensatz zu anderen Elementen dabei nicht gleichmäßig verteilt, sondern in einigen Gebieten in China, Südafrika, Russland oder Australien konzentriert. Ein wirtschaftlicher Abbau erfolgt häufig in Lagerstätten, in denen die Goldkonzentration bei mehreren Gramm pro Tonne Gestein liegt. Eine Gewinnung von Gold aus Meerwasser, in dem die Goldkonzentration bei etwa $0.001 - 0.01 \text{ mg/m}^3$ liegt, erfolgt aus ökonomischen Gründen bisher nicht. In der Natur kommt Gold meist gediegen in Form kleinster Partikel vor; wesentlich seltener sind mit dem bloßen Auge erkennbare Nuggets oder Goldstäube. Aufgrund des elementaren Vorkommens muss Gold nicht reduktiv aus Erzen gewonnen, sondern lediglich physikalisch vom umgebenden Gestein abgetrennt werden. Die hohen Standardpotentiale des Goldes von 1.691 V ($\text{Au}|\text{Au}^+$) und 1.498 V ($\text{Au}|\text{Au}^{3+}$) sind dabei ursächlich für seine Korrosionsbeständigkeit gegenüber äußeren



Einflüssen und bedingen, dass Gold nur sehr selten in mineralisch gebundener Form auftritt. Als anerkannte Mineralien sind hier neben Gold selbst die Telluride Sylvanit $[\text{AuAgTe}_4]$ oder Calaverit $[\text{AuTe}_2]$ zu nennen. Die Oxidationsbeständigkeit von Gold, welche auch bei weiteren Metallen wie Ag, Pd und Pt beobachtet wird, schlägt sich in der Bezeichnung jener Metalle als „Edelmetalle“ nieder.^[1]

Die Gewinnung von Gold erfolgt heutzutage über eine Kombination unterschiedlicher Verfahren, um eine maximale Extraktion aus goldhaltigem Gestein zu erzielen. Die einfachste Abtrennung von gediegenem Gold beruht auf Flotationsverfahren, die sich die hohe Dichte des Metalls von 19.32 g/cm^3 zu Nutze machen. Dabei setzen sich die schweren Goldpartikel in wässrigen Aufschlämmungen von goldhaltigem Erz am Boden von Waschtrommeln ab und können so von umgebendem Gestein getrennt werden („Goldwaschen“). Beim Amalgamverfahren wird die Legierungsbildung von Gold mit Quecksilber ausgenutzt. Goldhaltige Sände und Schlämme werden dabei mit Quecksilber vermischt, welches elementares Gold durch Bildung einer flüssigen Au-Hg-Legierung aus dem Gestein herauslöst. Die Flüssigkeit hoher Dichte wird hierauf abgetrennt und das Amalgam durch Erhitzen vom Quecksilber befreit, wodurch das bei deutlich höheren Temperaturen siedende Rohgold zurückbleibt. Besonders problematisch hierbei ist die Kontamination ganzer Flüsse und Landstriche mit Quecksilber, was eine dauerhafte und schwere ökologische Belastung darstellt. Gediegenes Gold selbst ist in aller Regel keinesfalls ein Reinstoff, da Gold – genauso wie Quecksilber – mit anderen Metallen wie Ag oder Cu Legierungen bildet. Folglich schließt sich an die Gewinnung von Rohgold eine chemische Aufarbeitung an, die die Abtrennung anderer Metalle zum Ziel hat. Die Cyanidlaugerei dient dabei gleichermaßen als Extraktions- wie als Aufreinigungsprozess und macht sich zu Nutze, dass das Normalpotential des Goldes in Gegenwart starker Komplexbildner abgesenkt wird. So kann das Gold aus goldhaltigen Erzen oder auch Rohgold unter Zusatz von NaCN durch Luftsauerstoff oxidiert und zum wasserlöslichen Dicyanoaurat(I)-Salz umgewandelt werden (Schema 1.1).



Schema 1.1: Auflösen von elementarem Gold durch Königswasser oder Cyanidlauge.

Der gelöste Goldkomplex wird dann von verbleibendem Gestein abfiltriert und kann durch Zusatz von Zinkstaub wieder zum Metall reduziert werden. Das daraus erhaltene Gold kann



in einem weiteren Schritt eingeschmolzen und elektrolytisch zu Feingold aufgearbeitet werden. Da der durchschnittliche Goldgehalt der Lagerstätten im Laufe der Zeit aufgrund des bisher betriebenen Abbaus stetig sinkt, gewinnen alternative Goldquellen zunehmend an Bedeutung. So fällt Gold bei der elektrochemischen Raffination anderer Metalle wie Cu oder Ni als sogenannter Anodenschlamm zusammen mit weiteren Edelmetallen an. Werden z.B. Rohkupferplatten elektrolytisch zu Reinstkupfer aufgearbeitet, so wird während der Elektrolyse das im Rohkupfer enthaltene Gold nicht oxidiert und setzt sich in fester Form zusammen mit weiteren Edelmetallen unterhalb der Anode ab. Der wertvolle Anodenschlamm kann entsprechend weiter aufgearbeitet werden und stellt eine nicht unerhebliche Einnahmequelle der Raffinerien dar. Weiterhin nimmt das Recycling des Wertstoffes Gold heutzutage eine immer größere Bedeutung ein. Neben seiner Verwendung als Wert- und Schmuckgegenstand, wird Gold in vielen elektronischen Bauteilen als Leiter oder Schaltkontakt verarbeitet, sodaß durch Aufarbeitung und Recycling von Elektroschrott große Mengen des Metalls wiedergewonnen werden können.^[1]

1.1.2 Chemische und physikalische Eigenschaften des Goldes

Elementares Gold ist ein äußerst weiches Metall von gelb-metallischem Glanz und kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten, dichtesten Packung (fcc). Seine Duktilität ermöglicht die Herstellung dünnster Folien, Drähte und Bleche („Blattgold“), welche in der Elektrotechnik oder bei der Beschichtung von Oberflächen vielseitige Anwendung finden. Die Weichheit des Metalles äußert sich in der geringen Mohshärte von 2.5 – 3, welche mit der von Gips oder Calcit vergleichbar ist. Die Dichte des Goldes liegt mit 19.32 g/cm^3 deutlich über der der anderen Münzmetalle Cu (8.92 g/cm^3) und Ag (10.49 g/cm^3), was eine Folge relativistischer Effekte und der Lanthanoidenkontraktion ist. Das diamagnetische Metall schmilzt bei einer moderaten Temperatur von 1064 °C und siedet bei 2970 °C , wobei in der Gasphase im Wesentlichen Au_2 -Dimere vorliegen. Der vergleichsweise niedrige Schmelzpunkt zusammen mit der hohe Duktilität erklären die Verarbeitung des Metalls zu Kunst- und Wertgegenständen schon zu vorchristlichen Zeiten. Gold ist mit einer Wärmeleitfähigkeit von 320 W/(m·K) ein guter metallischer Wärmeleiter und seine elektrische Leitfähigkeit von $45.5 \cdot 10^6 \text{ A/(V·m)}$ wird nur von wenigen Metallen (Ag z.B.) übertroffen. Unter allen Metallen besitzt Gold sowohl die negativste Elektronenaffinität ($E_A = -2.31 \text{ eV}$) als auch die größte Elektronegativität nach Pauling ($E_N = 2.49$). Dies zeigt sich



insbesondere in der Verbindungsklasse der Auride, bei denen die Goldionen formal in der Oxidationsstufe $-I$ vorliegen. Dieses, für Metalle eher untypische Verhalten lässt Parallelen zu der Gruppe der Halogene erkennen, welche ebenfalls zu Monoanionen reduziert werden können. Gleichzeitig kann nach dem Isolobalprinzip wasserstoffähnliches Verhalten bei diversen Gold(I)verbindungen beobachtet werden, wenn man man Au und LAu^+ ($L = \text{Ligand}$) mit einem Wasserstoffatom H bzw. mit einem Proton H^+ vergleicht.^[2] So sind Goldverbindungen darstellbar, die nach dem Isolobalprinzip als schwere Analoga zu H_3^+ oder H_3O^+ beschrieben werden können.^[3] Bei Betrachtung der Elektronenkonfiguration von Au ($[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$) wird dabei deutlich, dass Au sowohl durch Aufnahme als auch durch Abgabe eines Elektrons einen Zustand abgeschlossener Valenzschalen erreicht.

Im Vergleich zu seinen leichteren Homologen besitzt Gold eine ausgeprägtere Redoxchemie. Während Kupfer in seinen Verbindungen die Oxidationsstufen $+I$ und $+II$, und Silber fast ausschließlich die Oxidationsstufe $+I$ bevorzugt, existieren von Gold Verbindungen der Oxidationsstufen $-I$, 0 , 0 bis $+I$, $+II$, $+III$ und $+V$. Typischerweise liegt Gold in den meisten seiner Verbindungen allerdings in den Oxidationsstufen $+I$ und $+III$ vor.

Verbindungen der Oxidationsstufe $-I$ werden unter Einsatz starker Reduktionsmittel wie Rubidium oder Cäsium erreicht. Dabei wird Au formal durch das elektropositive Alkalimetall zu Au^{-I} reduziert, wodurch die Bildung binärer oder ternärer Festkörperstrukturen möglich ist.^[4] Die bekannteste Verbindung dieser Art stellt das Cäsiumaurid $CsAu$ dar, dessen Eigenschaften mehr einem Salz als einer metallischen Legierung entsprechen: Es ist von gelbbrauner Farbe, ein elektrischer Halbleiter und kristallisiert in der Cäsiumchlorid-Struktur. Die Beschreibung als anionische Goldverbindung Cs^+Au^- wird u.A. durch Mößbauerspektroskopie bestätigt. Bei binären Goldverbindungen der Alkalimetalle MAu nimmt der ionische Bindungsanteil von Cs nach Li ab, sodass $RbAu$ bereits metallisches Verhalten zeigt. Verbindungen der Zusammensetzung M_xAu_y ($M = Li, Na, K, Rb$) stellen eher metallische Legierungen dar, in denen die Valenzelektronen nicht an den Goldzentren lokalisiert, sondern im Leitungsband des Festkörpers zu finden sind. Durch Umsetzung der binären Verbindungen MAu mit seinen Alkalimetalloxiden (M_2O) ($M = K, Rb, Cs$) können die ternären Phasen M_3AuO erhalten werden, in denen den Goldatomen ein formal anionischer Ladungszustand zukommt. Die ternären Aurate kristallisieren dabei in einer anti-Perowskit-Struktur und stellen Halbleiter ($M = Cs$) bzw. metallische Leiter ($M = K, Rb$) dar.^[1, 4]



Goldverbindungen, in denen dem Edelmetall die formale Oxidationsstufe 0 zugeordnet werden kann, sind äußerst selten. Durch das Verdampfen von Gold unter gleichzeitigem Zufließen von Olefinen konnten Komplexe wie $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ oder $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2]$ spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht als Substanz in größeren Mengen isoliert werden.^[5] Am bekanntesten ist wohl ein reduktiver Ansatz nach *Geoffroy et al.*, bei dem ein makrozyklischer Au(I)-Komplex zum neutralen Au(0)-Komplex reduziert wurde, EPR-spektroskopische Untersuchungen aber nur auf eine geringe Spinlokalisation am Goldzentrum hindeuten.^[6] In jüngster Zeit konnten zudem *Bertrand et al.* zeigen, dass Au(I)komplexe von cyclischen Alkyl(amino)carbenen (CAACs) durch Kalium oder Lithium zu den formal nullwertigen Komplexen $[(\text{CAAC})_2\text{Au}]$ und $[(\text{CAAC})_2\text{Au}_2]$ reduziert werden können.^[7] Im ersten Beispiel beträgt die Spindichte am Goldatom nur 17 %, weswegen eher von einer Reduktion des Ligandensystems auszugehen ist. Der zweite Komplex hingegen kommt einer Beschreibung als ligandenstabilisiertes, neutrales Au₂-Dimer mit einem Au-Au-Abstand von nur 2.5520(6) Å näher (Abb. 1.1).

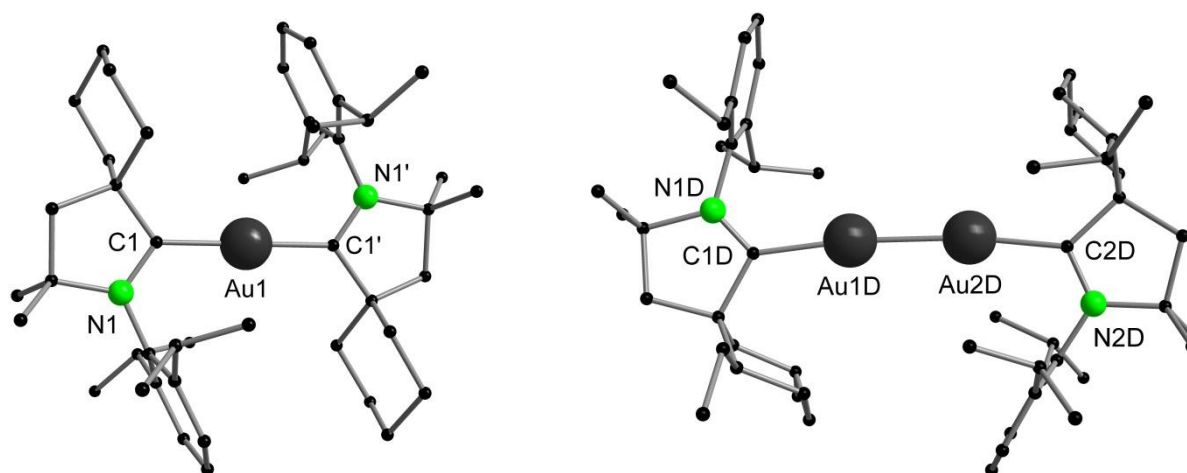


Abb. 1.1: Molekülstrukturen von formal nullwertigen Goldkomplexen cyclischer Alkyl(amino)carbene (CAACs). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Links: Au1-C1 1.991(2), C1-N1 1.344(3); C1-Au1-C1' 180. Rechts: Au1D-Au2D 2.5520(6), Au1D-C1D 2.082(19), Au2D-C2D 2.088(9), C1D-N1D 1.261(12), C2D-N2D 1.337(10); C1D-Au1D-Au2D 173.8(2), C2D-Au2D-Au1D 171.3(3), N1D-C1D-C2D-N2D 177.65(6).^[7]

Clusterverbindungen, in denen den Goldatomen eine gemittelte Oxidationsstufe zwischen 0 und 1 zugeschrieben werden kann, sind hinlänglich bekannt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der 1981 publizierte Au₅₅-Cluster $[\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}]$, dem u. A. aufgrund seiner Größe von 1.4 nm außergewöhnlich stark cytotoxische Eigenschaften zugeschrieben werden.^[8-9] Gemischtvalente Goldcluster werden häufig durch Reduktion von Au(I)-Verbindungen mit



BH₃ oder NaBH₄ synthetisiert. In jüngster Zeit konnten *Sadighi et al.* und anschließend *Bertrand et al.* außerdem Carben-stabilisierte [Au₃L₃]⁺-Cluster darstellen, in denen den Goldatomen formal eine Oxidationsstufe von + 1/3 zukommt (Abb. 1.2).^[3, 10] Dabei wurden jeweils [(LAu)₃CO₃]⁺ bzw. μ³-oxo-Komplexe [(LAu)₃O]⁺ mit CO zu den entsprechenden, dreikernigen Clustern reduziert. Im Sinne des Isolobalkonzeptes kann eine Analogie zu H₃⁺ diskutiert werden, sowie eine Überlagerung von typischen Clusterbindungen durch relativistische Effekte, die sich in kurzen Au-Au-Kontakten von etwa 2.6 Å äußern.

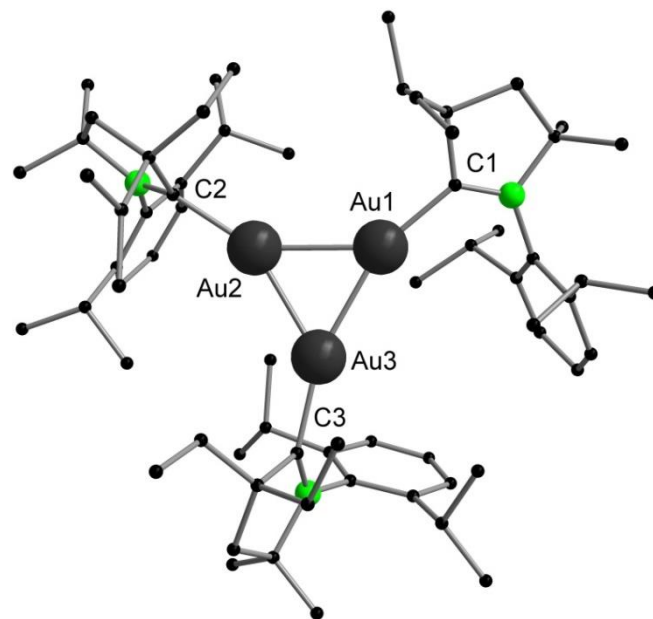
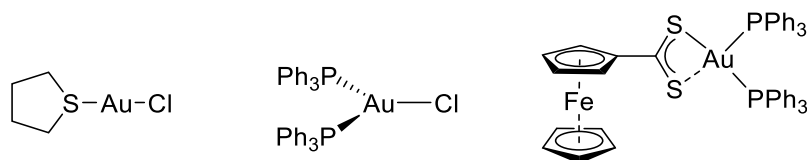


Abb. 1.2: Molekülstruktur im Festkörper des [(CAAC)Au₃][BF₄]-Clusters mit einer gemittelten Oxidationsstufe von + 1/3. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle (THF) sowie Anionen (BF₄⁻) sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Au1-Au2 2.6474(7), Au1-Au3 2.6356(8), Au2-Au3 2.6579(8).^[10]

Goldverbindungen, in denen das Metall in der Oxidationsstufe +I vorliegt, stellen die wohl häufigste Klasse an Goldsubstanzen in der Organometallchemie dar. Aufgrund der Elektronenkonfiguration von [Xe]4f¹⁴5d¹⁰ besitzt Au(I) eine abgeschlossene Valenzschale, sodass unter Zusatz geeigneter Liganden gegen Disproportionierung stabile Komplexe erhalten werden können. Die 18-Valenzelektronenregel ist für Au(I)-Komplexe häufig nicht erfüllt, was sich in der Bildung kleiner Koordinationspolyeder äußert. Au(I)-Komplexe sind meistens linear von zwei Liganden umgeben (14 VE) und eher selten trigonal-planar (16 VE) oder gar tetraedrisch (18 VE) koordiniert (Schema 1.2).^[1] Nach Pearson's HSAB-Konzept^[11] bevorzugt Au(I) als weiche Lewis-Säure typischerweise weiche Lewis-Basen als Liganden und geht daher bevorzugt Bindungen mit Phosphanen, Thiol(at)en oder Carbenen ein.^[11] Die



Bevorzugung niedriger Koordinationszahlen liegt in den goldspezifischen, relativistischen Effekten begründet, welche bei Au(I) eine deutliche energetische Separation der 6s- und 6p-Orbitale bewirken. Dies führt zur bevorzugten Bildung von Hybridorbitalen mit hohem s-Anteil, sodass eine sp-Hybridisierung und folglich lineare Koordination einer sp²- oder sp³-Hybridisierung mit trigonaler oder tetraedrischer Koordination vorgezogen wird.^[1]



Schema 1.2: Typische Koordinationspolyeder für Au(I): Linear ([AuCl(tht)]),^[12] trigonal-planar ([AuCl(PPh₃)₂])^[13] und tetraedrisch ([FcCSS)Au(PPh₃)₂]).^[14]

Ein bei Gold(I)-Komplexen im Festkörper häufig zu beobachtendes Phänomen ist die Annäherung zweier oder mehrerer Au(I)-Zentren innerhalb eines, oder zwischen benachbarten Molekülen.^[15] Da Au(I) formal ein Kation darstellt, müssten sich zwei Goldionen aufgrund der Coulombwechselwirkung eigentlich voneinander abstoßen. Tatsächlich kann oftmals eine Annäherung zwischen Goldatomen auf Abstände bis hin zu 2.5 Å beobachtet werden, welche unter dem Begriff „Aurophile Wechselwirkungen“ zusammengefasst werden. Diese Wechselwirkungen stellen im Prinzip Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei d¹⁰-konfigurierten Metallzentren dar und können bezüglich ihrer Stärke mit Wasserstoffbrückenbindungen verglichen werden. Aurophile Wechselwirkungen sind oftmals die Ursache für die Ausbildung metallverbrückter oligo- und polymerer Festkörperstrukturen von Gold(I)-Komplexen. Da solche attraktiven d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen nicht nur bei Gold, sondern auch bei Hg-,^[16] Ag-^[17] und Tl-Verbindungen^[18] beobachtet werden, spricht man verallgemeinert auch von metallophilen Wechselwirkungen, bei denen die aurophile Wechselwirkung einen Spezialfall darstellt.

Gold liegt nur äußerst selten in der Oxidationsstufe +II vor. Einige Verbindungen, die eine solche Oxidationsstufe suggerieren, wie z.B. AuCl₂ sind tatsächlich gemischtvalente Verbindungen und sollten daher eher als [Au^IAu^{III}Cl₄] beschrieben werden.^[19] Eine einfache Überprüfung des Oxidationszustandes ist in solchen Fällen über die Messung des magnetischen Momentes möglich, da echte Au(II)-Verbindungen paramagnetische Eigenschaften (d⁹) aufweisen sollten, sofern sie keine direkte Au-Au-Bindung ausbilden. Ein beeindruckendes Beispiel eines echten Au(II)-Komplexes stellt der im Jahre 2000 von *Seppelt*



et al. publizierte Komplex $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ dar.^[20] Neben der ungewöhnlichen Oxidationsstufe stellt diese Verbindung den ersten Metallkomplex mit einer direkten Au-Xe-Bindung dar. In dem quadratisch-planaren $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ -Kation ist das Goldkation von vier Xenonatomen in einem Abstand von etwa 2.74 Å umgeben (Abb. 1.3).

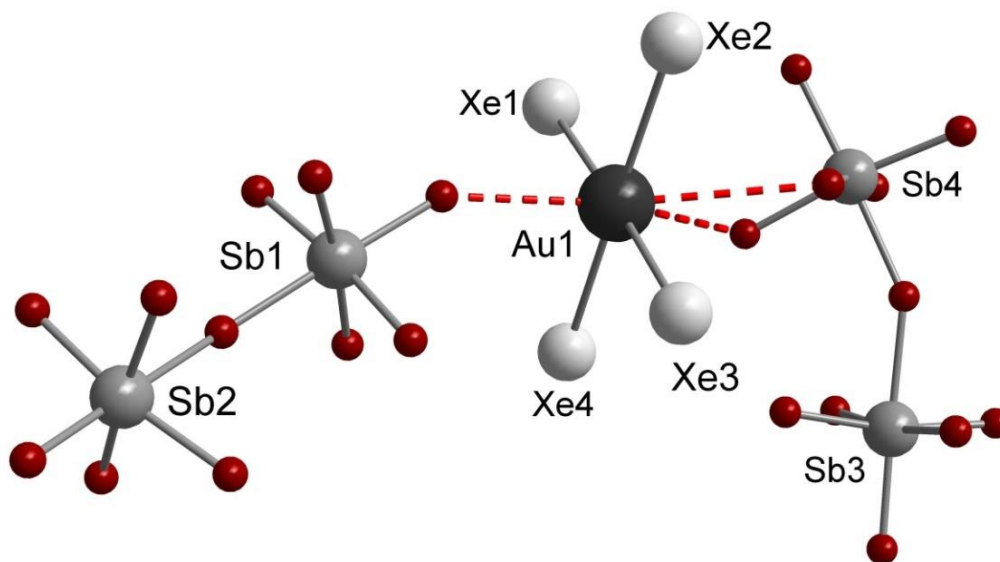


Abb. 1.3: Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Au1-Xe1 2.7330(6), Au1-Xe2 2.7498(5), Au1-Xe3 2.7279(6), Au1-Xe4 2.7456(5).^[20]

Eine weitere Au(II)-Verbindung konnte von *Bochmann et al.* durch Reduktion dreiwertiger Goldhydride dargestellt werden.^[21] Dabei dimerisieren zwei Komplexe zu $[(\text{CNC})\text{Au}]_2$ unter Ausbildung einer sehr kurzen Au-Au-Bindung von 2.4941(4) Å.

Goldverbindungen der Oxidationsstufe +III stellen die zweithäufigste Verbindungsklasse dar. Durch Auflösen elementaren Goldes in Königswasser bildet sich die Tetrachlorogoldsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, aus der über Ligandenaustauschreaktionen verschiedene dreiwertige Verbindungen hergestellt werden können. Gleichzeitig wird Au(III) durch Phosphane oder Thiole zu Au(I) reduziert, sodass die Tetrachlorogoldsäure eine übliche Ausgangsverbindung für die Goldchemie darstellt. Neben der direkten Verwendung von Au(III)-Quellen, können auch Au(I)-Verbindungen durch Cl_2 oder Iodophenoldichlorid PhICl_2 zum dreiwertigen Komplex oxidiert werden. In Analogie zu Verbindungen des zweiwertigen Palladiums oder Platins bevorzugt Au(III) mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration eine quadratisch-planare Koordination, was über die sich aus der Ligandenfeldtheorie ergebende Orbitalaufspaltung und den damit einhergehenden Energiegewinn verstanden werden kann. Dennoch sind auch trigonal-bipyramidale, quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Au(III)-Komplexe



beschrieben worden.^[1] Zusätzlich sei erwähnt, dass erst im Jahr 2015 die oxidative Addition von C-C-Bindungen an Au(I)-Komplexe entdeckt wurde, sodass nicht nur ein weiterer synthetischer Zugang zu Au(III)-Komplexen besteht.^[22-23] Vielmehr ergeben sich hieraus durch oxidative Addition und reduktive Eliminierungen von organischen Substraten an Au(I) bisher unerforschte Anwendungsgebiete in der Goldkatalyse.

Die höhere Oxidationsstufe +V ist bei Gold nur noch durch Einsatz äußerst starker Oxidationsmittel zugänglich. Rein vierwertige Verbindungen des Goldes sind gänzlich unbekannt und eine Verbindung mit einer gesicherten Oxidationsstufe von +IV ist bislang nicht beschrieben worden.^[1] Fünfwertige Goldverbindungen sind hingegen in Form der Fluoridsalze zugänglich. Wird elementares Gold in einer O₂/F₂-Atmosphäre bei 350 °C umgesetzt, so kann das Dioxygenylhexafluoroaurat(V) [O₂]⁺[AuF₆]⁻ erhalten werden, welches thermolytisch bei 180 °C zu Goldpentafluorid [AuF₅]₂, O₂ und F₂ zerfällt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Oxidation von Au durch Kryptondifluorid KrF₂, wodurch [KrF]⁺[AuF₆]⁻ erhalten wird.^[24] Dieses Salz zerfällt schon bei geringeren Temperaturen zu [AuF₅]₂, Kr und F₂. Gold(V)fluorid ist ein starker Fluoridionen-Akzeptor und erlaubt die Darstellung des Fluoradduktes [AuF₇], das besser als [AuF₅·F₂] beschrieben wird.^[25] Der rot-kristalline Feststoff ist selbst von geringer Stabilität. Er zerfällt bei Lagerung oder geringfügig höheren Temperaturen zu AuF₃ und F₂.

1.1.3 Relativistische Effekte

Das Element Gold befindet sich im Periodensystem der Elemente in der Gruppe 11 am Ende der 6. Periode. In dem Verlauf dieser Periode werden mit stetig wachsender Kernladung die inneren d- und f-Schalen mit Elektronen besetzt, wobei die zunehmende Kernladung durch Elektronen dieser Orbitale nicht mehr adäquat abgeschirmt werden kann. Insbesondere für Gold ergeben sich dadurch ungewöhnliche und bemerkenswerte Eigenschaften, die nur unter Berücksichtigung relativistischer Effekte verstanden werden können.^[26] Eine vereinfachte Erklärung soll kurz dargestellt werden.^[27] Aus der Relativitätstheorie von Albert Einstein geht hervor, dass die Masse sich bewegender Teilchen abhängig von deren Geschwindigkeit ist. Nähert sich die Geschwindigkeit eines Teilchens der Lichtgeschwindigkeit c an, so strebt die Masse desselben gegen unendlich.



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

Formel 1.1: $m_{rel}(v)$: Relativistische Masse; m_0 : Ruhemasse; v : Geschwindigkeit des Körpers; c : Lichtgeschwindigkeit.

Als Teilchen soll nun ein Elektron betrachtet werden, welches um den Atomkern kreist. Die relativistische Massenzunahme des Elektrons kann vereinfacht über das Bohr'sche Atommodell abgeschätzt werden, wobei davon ausgegangen wird, dass das Elektron auf einer festen Bahn um den Kern kreist. In diesem Modell hängt die Geschwindigkeit des Elektrons von der Kernladung des Atoms Z sowie von der Hauptquantenzahl n ab, welche die Schale bzw. das Hauptenergieniveau angibt.

$$v = \frac{Z \cdot e^2}{2 \varepsilon_0 \cdot n \cdot h} \quad (2)$$

Formel 1.2: v : Geschwindigkeit des Elektrons; Z : Kernladung des Atoms; e : Elementarladung; ε_0 : Elektrische Feldkonstante; n : Hauptquantenzahl; h : Planck'sches Wirkungsquantum.

Für Gold beträgt die Kernladung $Z = 79$. Werden Gleichungen 1 und 2 miteinander kombiniert und betrachtet man das 1s-Orbital ($n = 1$), so ergibt sich ein Wert von $m_{rel} \approx 1.2 m_0$. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte nimmt die Masse des 1s-Elektrons also um etwa 20 % zu. Da der Bohr'sche Radius a_0 reziprok von der Masse des Elektrons abhängt, wirkt sich die Massezunahme unmittelbar auf die Orbitalradien aus.

$$a_0 = \frac{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_{rel} \cdot Z \cdot e^2} \quad (3)$$

Formel 1.3: a_0 : Bohr'scher Radius; ε_0 : Elektrische Feldkonstante; \hbar : Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum ($h/2\pi$); e : Elementarladung; Z : Kernladungszahl; m_{rel} : Relativistische Masse.

Durch den Massezuwachs des Elektrons um etwa 20 % nimmt der Orbitalradius des 1s-Orbitals um etwa denselben Faktor ab, d.h. das Orbital kontrahiert. Diese Orbitalkontraktion wird in vergleichbarer Stärke bei allen kernnahen s-Orbitalen und in geringerem Ausmaß auch bei allen p-Orbitalen, deren Elektronen aufgrund einer Knotenebene eine geringere

Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe besitzen, beobachtet, was „direkter relativistischer Effekt“ genannt wird (Abb. 1.4).

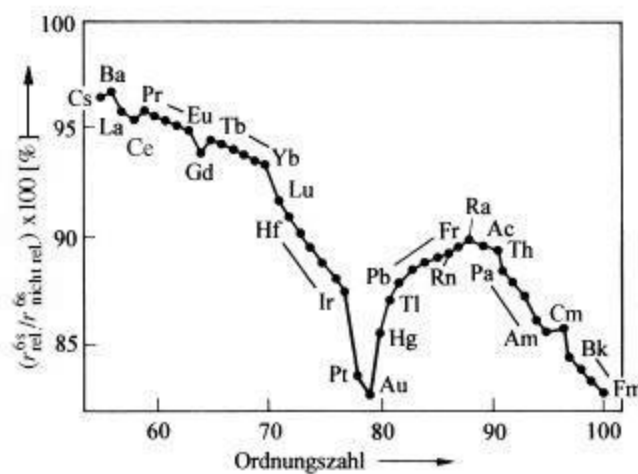


Abb. 1.4: Relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals unterschiedlicher Elemente.^[1, 26] Reprinted with permission from P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276-281. Copyright 1979 American Chemical Society.

Die Kontraktion der s-Orbitale ist erst bei den schweren Elementen stark ausgeprägt und kann bei leichten Elementen vernachlässigt werden. Wie in Abb. 1.4 gezeigt, ist die Abnahme des Radius des 6s-Orbitals bei Gold und Fermium maximal. Die Orbitalkontraktion geht mit einer energetischen Absenkung einher, was dazu führt, dass z.B. die 6s-Elektronen der Metalle Thallium und Blei vergleichsweise hohe Ionisierungsenergien besitzen.^[28] Beide Metalle bilden bevorzugt Verbindungen der Oxidationsstufe +I (Tl⁺) oder +II (Pb²⁺), obwohl ihre leichteren Homologen typischerweise in der Oxidationsstufe +III und +IV vorliegen. Dieses Phänomen ist auch als Effekt des inerten Paares (inert pair effect) bekannt.^[29] Neben dem direkten relativistischen Effekt muss bei Gold auch die Lanthanoidenkontraktion berücksichtigt werden.^[30] Bei den in der sechsten Periode vor Gold liegenden 14 f-Block- und 8 d-Block-Elementen werden mit zunehmender Kernladung Z zuerst die f- und dann die d-Orbitale mit Elektronen besetzt. Elektronen dieser Orbitale besitzen eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe und sind weitläufig und diffus um den Atomkern verteilt. Sie vermögen die zunehmende Kernladung Z wesentlich schlechter abzuschirmen, sodass auf die kernnahen s- und p-Elektronen eine stärkere effektive Kernladung Z_{eff} (vereinfacht $Z_{eff} = Z - S$; S = Abschirmungskonstante nach Slater)^[31] wirkt. Dieser nicht-relativistische Effekt führt ebenfalls zur einer Orbitalkontraktion, und addiert sich zur der relativistischen Orbitalkontraktion. Durch die Kontraktion der s- und p-Orbitale wird in



umgekehrter Weise die Kernladung besser abgeschirmt, was eine Abnahme der auf die d- und f-Elektronen wirkenden, effektiven Kernladung entspricht. Dies bedeutet eine geringere Anziehung zwischen Kern und d/f-Elektronen und führt schließlich zu einer relativistischen Orbitalexansion.^[32] Bei schweren Atomen muss zusätzlich eine relativistische Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden. Der Elektronenspin s und der Bahndrehimpuls l können aufgrund starker Kopplungen untereinander nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden (vgl. LS-Kopplung). Aus der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = l + s$ folgt eine energetische Aufspaltung der p-, d- und f-Orbitale, sodaß z. B. p-Orbitale ($l = 1$) in stärker kontrahierte $p_{1/2}$ - und weniger stark kontrahierte $p_{2/3}$ -Orbitale oder d-Orbitale ($l = 2$) in $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Orbitale aufgespalten werden.^[33] Die relativistischen Effekte wirken sich bei Gold unmittelbar auf dessen Chemie aus. So konnte durch quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, dass z. B. die Orbitalenergien der hypothetischen Verbindungen AgH und AuH sehr ähnlich sein sollten. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte offenbart sich jedoch ein deutlicher energetischer Unterschied, der beim Gold auf eine energetische Absenkung des $6s\sigma$ - und eine energetische Anhebung der $5d_{3/2}$ sowie $5d_{5/2}$ -Orbitale zurückzuführen ist (Abb. 1.5).^[26, 34]

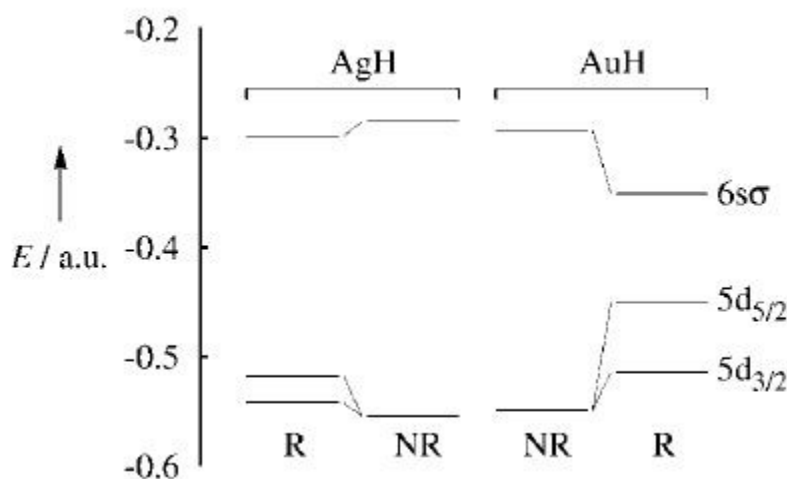


Abb. 1.5: Vergleich relativistische (R) und nicht-relativistischer (NR) Orbitalenergien der Hydride AgH/AuH.^[26] Reprinted with permission from P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281. Copyright 1979 American Chemical Society.

Eine sinnvolle Verwendung der nicht-relativistischen Schrödingergleichung kann deshalb bei schweren Elementen wie Gold oder Quecksilber nicht mehr ohne weiteres erfolgen. Relativistische Effekte müssen durch Verwendung der Dirac-Gleichung berücksichtigt werden, welche das Verhalten von Fermionen mit Spin = $\frac{1}{2}$ beschreibt und die



Anforderungen der speziellen Relativitätstheorie erfüllt.^[30] Für den Grenzfall $v/c \rightarrow 0$ geht sie in die Pauli-Gleichung über.

Aus den geschilderten Effekten resultieren zahlreiche Besonderheiten des Elementes Gold. Durch die Kontraktion des 6s-Orbitals und die damit verbundene, energetische Absenkung, erklärt sich die hohe Elektronenaffinität und Elektronegativität, welche schlussendlich die Synthese von Auriden ermöglicht. Im Vergleich zu Silber ist der Atomradius des Goldes eher klein und die hohe 1. Ionisierungsenergie (des 6s-Elektrons) schlägt sich in der Korrosionsbeständigkeit des Metalls nieder, sodass es hauptsächlich gediegen in der Natur vorkommt. Die relativistische Destabilisierung der 5d-Orbitale ermöglicht gleichzeitig das Auftreten höherer Oxidationsstufen, die bei Cu und Ag nicht zugänglich sind. Die energetische Absenkung der 6s- und 6p-Orbitale in Kombination mit der energetischen Anhebung der 5d-Orbitale führt im Festkörper zu einer Verkleinerung der Bandlücke auf 2.4 eV, wodurch elektronische Übergänge durch elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes angeregt werden können. Die Anregung von Elektronen aus dem d-Band in das s-Band erfolgt durch Absorption blauer und violetter Strahlung und lassen das Metall in der Komplementärfarbe hierzu erscheinen: Es erhält seinen charakteristischen, goldenen Glanz.^[35] Die bereits erwähnte und für das Auftreten niedriger Koordinationszahlen verantwortliche 6s-/6p-Energieseparation wird ebenfalls durch relativistische Effekte mit verursacht. Außerdem liegt das 6s-Elektron in einem Energiebereich, der die Ausbildung stark kovalenter Au-Au-Kontakte ermöglicht. Diese sind außer bei Goldclustern und Au₂-Dimeren in der Gasphase auch in elementarem Gold zu finden und dort u. A. verantwortlich für die hohe Dichte des Metalls.^[1]

1.1.4 Aurophilie

Seit einigen Jahrzehnten und einhergehend mit wachsendem Interesse an metallorganischen Goldverbindungen, wurde von Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen berichtet, bei denen auffiel, dass sich zwei oder mehrere Goldatome in ungewöhnlich kurzen Abständen zueinander befanden. Nicht selten unterschritt der Au-Au-Abstand dabei sowohl die Summe der Van der Waals-Radien (166 pm) als auch die der Kovalenzradien (136 pm).^[36-37] Da es sich bei Au(I) formal um ein Kation handelt, würde man aufgrund der Coulomb-Abstoßung zwischen zwei gleichartig geladenen Körpern keine Annäherung, sondern eine repulsive Wechselwirkung erwarten. Da eine Erklärung für eine offensichtlich attraktive



Wechselwirkung zwischen den Metallzentren nicht gefunden werden konnte, schrieb man dieses Phänomen anfänglich Packungseffekten im Kristallgitter zu. Im Jahr 1987 prägte *Schmidbaur* schließlich den Begriff der Aurophilie, unter dem die inzwischen in zahlreichen Strukturen gefundenen Goldwechselwirkungen zusammengefasst wurden.^[38] Gleichzeitig wuchs die Überzeugung, dass für die Goldkontakte nicht nur Packungseffekte, sondern attraktive Wechselwirkungen in Form einer Art Bindung verantwortlich sein könnten. Im Jahr 1991 konnte *Pyykkö* anhand des Modellkomplexes $[\text{AuCl}(\text{PH}_3)]$ zeigen, dass die Au-Au-Wechselwirkung nicht über Hybridorbitale aus 5d- und 6s/6p-Orbitalen gebildet werden kann,^[39] da Ergebnisse aus Hartree-Fock-Rechnungen keine attraktive Wechselwirkung erkennen ließen.^[40] Durch Einbeziehung von Elektronenkorrelationseffekten über Møller-Plesset-Störungsrechnungen zweiter Ordnung (MP-2) konnte die Natur der Goldbindung Van der Waals- bzw. Dispersionswechselwirkungen zugeschrieben werden, welche durch relativistische Effekte verstärkt werden. Übereinstimmend damit ist die energetische Abnahme der Au-Au-Wechselwirkungen bei großen Abständen proportional zu r^{-6} , was auch der Distanzabhängigkeit des Van der Waals-Potentials entspricht.^[41] Klassische aurophile Wechselwirkungen werden nur bei d^{10} -konfigurierten Au(I)-Verbindungen beobachtet und sind nicht mit Goldbindungen in gemischvalenten Clustern oder in Au(II)-Verbindungen zu verwechseln, in denen mitunter klassisch kovalente oder Clusterbindungen auftreten. Die gefüllte d-Schale der Gold(I)ionen kann folglich eine dispersive d^{10} - d^{10} -„closed shell“-Wechselwirkung eingehen, dessen Stärke stark abstandsabhängig ist und im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen liegt. Nach *Schwerdtfeger et al.* ist eine vereinfachte Berechnung der Wechselwirkungsenergie D_e möglich und hängt exponentiell vom Gleichgewichtsabstand beider Goldatome R_e ab.^[42]

$$D_e = 1.27 \cdot 10^6 \cdot \exp(-0.035 R_e) \quad (4)$$

Formel 1.4: Berechnung der Wechselwirkungsenergie zweier Goldatome nach Schwerdtfeger. R_e : Gleichgewichtsabstand beider Goldatome.

Für einen verhältnismäßig kurzen Abstand von 2.73 Å beträgt die Wechselwirkungsenergie hiernach etwa 100 kJ/mol, was mit einer sehr starken Wasserstoffbrücken- oder einer sehr schwach kovalenten Bindung verglichen werden kann. Bei größeren Abständen von etwa 3.5 Å sinkt die Wechselwirkungsenergie auf nur noch etwa 10 kJ/mol.^[33] Folglich werden typischerweise nur solche Au-Au-Kontakte über das Aurophilie-Konzept beschrieben, deren



Abstände sich in Bereichen unterhalb von 3.5 Å bewegen unter expliziter Vernachlässigung von null-, gemischt- oder zweiwertigen Goldkomplexen, deren intermetallische Bindungen wesentlich stärker sein können und nicht über Dispersionswechselwirkungen beschrieben werden können.

Aurophile Wechselwirkungen beeinflussen die Strukturchemie des Goldes maßgeblich und können sowohl inter- als auch intramolekular auftreten. Dabei können mehrere Arten grob unterschieden werden: Werden Goldatome durch ihr Ligandengerüst in räumliche Nähe zueinander gezwungen, so spricht man von ligandgestützten (fully supported) aurophilen Wechselwirkungen. Ist das Ligandengerüst ausreichend flexibel oder verknüpft nur mehrere Goldatome, die sich innerhalb des Komplexes dann trotzdem deutlich annähern, obwohl sie es nicht müssten, so spricht man von ligandbegünstigten (semi supported) aurophilen Wechselwirkungen. Findet man diese zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen, so kann die Wechselwirkung als nicht-ligandenunterstützt (unsupported) klassifiziert werden, wobei diese Art naturgemäß schlecht kontrollier- und vorhersehbar ist.^[43]

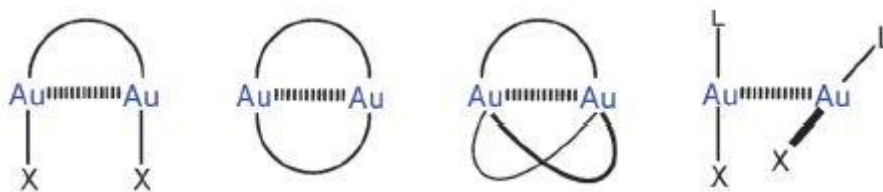


Abb. 1.6: Klassische Unterscheidung unterschiedlich gearteter aurophiler Wechselwirkungen: Links: Semi supported; Mitte: fully supported; Rechts: unsupported.^[43] Reproduced from Ref. 43 with permission from the Royal Society of Chemistry.

Die Stärke der Goldwechselwirkung kann von den ionischen und Neutralliganden abhängen, die an das Metallatom koordinieren. Dabei werden starke Au-Au-Kontakte durch weiche Anionen ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$), starke σ -Donoren ($\text{NH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NHC}$) und sterisch nicht zu anspruchsvolle Liganden bzw. möglichst niedrige Koordinationszahlen begünstigt.^[28, 44]

Verbindungen, in denen aurophile Wechselwirkungen beobachtet werden können, lassen sich prinzipiell gezielt synthetisieren, indem ein multidentates Ligandensystem mit räumlich zueinander benachbarten Donorstellen als Basis für mehrkernige Goldkomplexe dient, und die Metallatome zueinander in räumliche Nähe zwingt. Häufig werden hierfür zweizählige Phosphanliganden wie Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) oder PNP-Liganden gewählt. Bei $[(\text{AuCl})_2\text{dppm}]$ sind beide AuCl-Einheiten annähernd parallel zueinander ausgerichtet,