

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 Zirkonium.....	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- und trimetallics von Gold, Kupfer und Zirkonium	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 Zirkonium 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 Oberflächen-funktionalisierung und Darstellung von Metallopolymere	147
3.5.9 Metallopolymere	151
3.6 Silbersulfidcluster	153
3.6.1 $[Ag_{58}S_{13}(SAd)_{32}]$ (54)	153
3.6.2 $[Ag_{114}S_{33}(SCH_2C_6H_4^tBu)_{48}(dppe)_6]$ (55)	158
3.6.3 $[Ag_{118}S_{25}(SCH_2C_6H_4^tBu)_{66}(PPh_3)_2]$ (56)	166
3.6.4 $[Ag_{279}S_{92}(SCH_2C_6H_4^tBu)_{96}(PPh_3)_6]$ (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 $[\text{PC}^{\text{NHC}}\text{P}]\text{-Goldkomplexe}$	177
4.2.2.1 $[(\text{PC}^{\text{NHC}}\text{P})(\text{AuC}_6\text{F}_5)_3]$ (1)	177
4.2.2.2 $[(\text{PC}^{\text{NHC}}\text{P})_2\text{Au}_3][\text{Ag}_2\text{Br}_5]$ (2)	178
4.2.2.3 $[(\text{PC}^{\text{NHC}}\text{P})_2\text{Au}_3][\text{ClO}_4]_3$ (3)	179
4.2.2.4 $\text{Cp}_2\text{Zr}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$ (4)	179
4.2.2.5 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)(\text{AuCl})_2]$ (5)	180
4.2.2.6 $\text{Cp}_2\text{Zr}(m\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$ (6)	180
4.2.2.7 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(m\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)(\text{AuCl})_2]$ (7)	181
4.2.2.8 $\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$ (8)	181
4.2.2.9 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)(\text{AuCl})_2]$ (9)	182
4.2.2.10 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)(\text{AuC}_6\text{F}_5)_2]$ (10)	182
4.2.2.11 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)\text{Au}][\text{ClO}_4]$ (11)	183
4.2.2.12 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (12)	184
4.2.2.13 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (13)	184
4.2.2.14 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)(\text{AuCH}_3)_2]$ (14)	185
4.2.2.15 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ (15)	185
4.2.2.16 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)]$ (16)	186
4.2.2.17 $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)\text{CuBr}]$ (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 [(PPCIP)(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</i> ,4 <i>E</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</i> ,4 <i>E</i>)-Hexa-2,4-dien-1-yl-2-bromobenzoat (33)	197
4.2.2.34 (2 <i>E</i> ,4 <i>E</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 (2 <i>E</i> ,4 <i>E</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 [(PPClP)(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 (dppe) ₆] (55)	249

4.3.2.35 $[\text{Ag}_{118}\text{S}_{25}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{66}(\text{PPh}_3)_2]$ (56)	250
4.3.2.36 $[\text{Ag}_{279}\text{S}_{92}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{96}(\text{PPh}_3)_6]$ (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