

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	3
1.2	Zielsetzung	4
2	Theorie	6
2.1	Nanopartikel und Cluster	6
2.1.1	Die "magischen Zahlen" des Clusteraufbaus	8
2.2	Metalloide Cluster des Goldes	11
2.2.1	Charakteristika von elementarem Gold	11
2.2.2	Synthesewege in der Goldclusterchemie	13
2.2.3	Entwicklungen in der Goldclusterchemie	15
2.2.4	Eigenschaften von Goldclustern	16
2.3	Grundlagen gängiger Charakterisierungsmethoden	24
2.3.1	Einkristallstrukturanalyse	24
2.3.2	Grundlagen optischer Untersuchungen und Phänomene	26
2.4	Kollektive Eigenschaften metalloider Cluster	29
3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	Synthese der Vorstufenverbindungen	31
3.1.1	Von Gold zu Clustern und wieder zurück	31
3.1.2	Synthese der Phosphane	32
3.1.3	Synthese von Gold(I)-vorstufen	33
3.2	Reduktionen mit Kalium-Benzophenon und -Naphthalenid	36
3.2.1	Reduktionen mit Kalium-Naphthalenid	37
3.2.2	Reduktionen mit Kalium-Benzophenon	40
3.3	Reduktionen mit Ga(I)-Verbindungen	42
3.3.1	Synthese von Au ₁ -Verbindungen	42
3.3.2	Die Clusterverbindungen Au ₆ (R ₃ P) ₆ (GaCl ₂) ₄	45
3.3.3	Der Cluster Au ₇ (ⁿ Pr ₃ P) ₆ (GaCl ₂) ₃	47
3.3.4	Der Cluster [Au ₈ (PPh ₃) ₈] ²⁺	49
3.3.5	Der Cluster [Au ₉ (PPh ₃) ₈ GaCl ₂] ²⁺	53
3.3.6	Zusammenfassung	60

3.4	Reduktionen von Tris-Alkyl-Phosphan-Goldvorstufen mit NaBH_4	61
3.4.1	Reduktionen von ${}^t\text{Bu}_3\text{PAuCl}$	61
3.4.2	Die Cluster $\text{Au}_{32}(\text{R}_3\text{P})_{12}\text{Cl}_8$	74
3.4.3	Der Cluster $\text{Au}_{129}\text{R}_{24}$	86
3.4.4	Zusammenfassung	93
3.5	Kollektive Eigenschaften hochgeordneter Systeme aus metalloiden Clustern	95
3.5.1	Herstellung von Dünnschichtfilmen	96
3.5.2	Untersuchung der Mikro-Kristalle aus Au_{32} -Clustern	98
3.5.3	Charakterisierung der Mikro-Kristalle	103
3.5.4	Messung der elektronischen Eigenschaften der Mikro-Kristalle	110
3.5.5	Zusammenfassung und Ausblick	118
3.5.6	Untersuchung zu möglichen Anwendungen	119
3.6	Zusammenfassung	121
4	Experimentalteil	125
4.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	125
4.2	Synthese der Phosphane	129
4.3	Synthese der Goldvorstufen	131
4.3.1	Herstellung von HAuCl_4	131
4.3.2	Herstellung von HAuBr_4	131
4.3.3	Synthese von THTAuCl	131
4.3.4	Synthese von THTAuBr	132
4.3.5	Synthese von R_3PAuX	132
4.3.6	Synthese von $\text{PPh}_3\text{AuGeCl}_3$	134
4.4	Reduktionen mit Kalium-Benzophenon und Kalium-Naphthalenid	135
4.4.1	Synthese der Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}$	135
4.4.2	Synthese der Verbindung $(\text{PPh}_3)_4\text{Au}_4(\text{GeCl}_3)_2$	135
4.4.3	Synthese von $[\text{Au}_6(\text{Et}_3\text{P})_6\text{C}]^{2+}$	135
4.4.4	Synthese von $[\text{Au}_6({}^n\text{Pr}_3\text{P})_6\text{C}]^{2+}$	136
4.5	Reduktionen mit Gallium(I)verbindungen	137
4.5.1	Synthese von GaCp	137
4.5.2	Synthese von GaCp^*	137
4.5.3	Synthese von $[\text{Au}({}^t\text{Bu}_3\text{P})_2]^+[\text{GaCl}_3\text{Cp}]^-$	137
4.5.4	Synthese von $[\text{Au}((\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P})_2]^+[\text{GaCl}_2\text{Cp}_2]^-$	138
4.5.5	Synthese von $[(\text{GaCp}^*)({}^n\text{Pr}_3\text{P})_3\text{Au}]^+[\text{GaCp}^*\text{Cl}_3]^-$	138
4.5.6	Synthese von $\text{Au}_6(\text{GaCl}_2)_4(\text{PEt}_3)_6$	139

4.5.7	Synthese von $\text{Au}_6(\text{GaCl}_2)_4(^n\text{Pr}_3\text{P})_6$	139
4.5.8	Synthese von $\text{Au}_7(\text{GaCl}_2)_3(^n\text{Pr}_3\text{P})_6$	139
4.5.9	Synthese von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$	140
4.5.10	Synthese von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8\text{GaCl}_2]^{2+}$	140
4.6	Reduktionen mit NaBH_4	141
4.6.1	Synthese von $[\text{Au}(^t\text{Bu}_3\text{P})_2]^+\text{Cl}^-$	141
4.6.2	Synthese von $\text{Au}_7(^t\text{Bu}_3\text{P})_8$	141
4.6.3	Synthese von $\text{Au}_{20}(^t\text{Bu}_3\text{P})_8$	142
4.6.4	Synthese von $\text{Au}_{23}(^t\text{Bu}_3\text{P})_8\text{Cl}_3$	142
4.6.5	Synthese von $\text{Au}_{32}(^n\text{Bu}_3\text{P})_{12}\text{Cl}_8$	143
4.6.6	Synthese von $\text{Au}_{32}(^i\text{Pr}_2\text{MeP})_{12}\text{Cl}_8$	143
4.6.7	Synthese von $\text{Au}_{129}\text{R}_{24}$	143
4.7	Leitfähigkeitsmessungen am Einkristall	144
4.7.1	Herstellung der $\text{Au}_{32}(^n\text{Bu}_3\text{P})_{12}\text{Cl}_8$ -Einkristalle	144
4.7.2	Untersuchung des Kristallisationsprozesses	144
5	Anhang	145
5.1	Absorptionsspektren	145
5.2	Thermogravimetrische Analyse	147
5.3	NMR-Spektren	148
5.4	Massenspektren	149
5.5	Rechnungen	151
5.6	Kristallographische Informationen	152
	Abkürzungsverzeichnis	160
	Tabellenverzeichnis	162
	Abbildungsverzeichnis	163
	Literaturverzeichnis	166
	Publikationsliste und Tagungsbeiträge	175
	Erklärung zu geteilten Erstautorenpublikationen	176
	Lebenslauf	179
	Danksagung	180