

Dicarbanionische Ligandensysteme zur Koordination von Gold



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal

von Nadine Meyer

aus Mettmann

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20121219-141903-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn:nbn:de:hbz:468-20121219-141903-1>]

Das, wobei unsere Berechnungen versagen, nennen wir Zufall.

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2008 bis August 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Fabian Mohr durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

AO	Atomorbital
au	atomic unit, Atomeinheiten
br	breit
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien
d	Dublett
DBFphos	1,1'-(4,6-Dibenzofurandiyl)bis(1,1-diphenylphosphan)
dcepe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzochinon
depe	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan
DF	Dirac-Fock
dipe	1,2-Bis[di(1-methyl-2-imidazolyl)phosphino]ethan
DPEphos	Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppen	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppm	1,1'-Bis(diphenylphosphino)methan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dvtms	Divinyltetramethyldisiloxan
EA	Elektronenaffinität
ESI	Elektrospray-Ionisation
Fc	Ferrocenyl
FIR	far-infra-red, Fern-Infrarot
HF	Hartree-Fock
HR	high resolution, hohe Auflösung
Hz	Hertz
IL	intra-Ligand
IP	Ionisierungspotential

IR	infra-red, Infrarot
J	Kopplungskonstante in Hz
LC	ligand-centered, liganden-zentriert
Lit.	Literaturwert
LMCT	ligand-to-metal-charge-transfer, Ladungstransfer vom Liganden zum Metall
m	Multipllett
MC	metal-centered, metall-zentriert
MLCT	metal-to-ligand-charge-transfer, Ladungstransfer vom Metall zum Liganden
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht beobachtet
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
PE	Polyethylen
ψ	Pseudo
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCF	selfconsistent field, selbstkonsistentes Feld
sh	shoulder, Schulter
t	Triplet
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TDDFT	time-dependent DFT, zeitaufgelöste DFT
tht	Tetrahydrothiophen
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Fabian Mohr für die Bereitstellung des Themas, die tolle Zusammenarbeit und die kulinarischen sowie touristischen Highlights der letzten Jahre.

Prof. Martin Bennett (Australian National University, Canberra, Australien) danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dem gesamten Arbeitskreis Mohr möchte ich für das fantastische Arbeitsklima danken! Besonders meiner Labor- und Tagungs-Kollegin Esther Schuh gilt mein Dank, für die anregende Diskussionen, den anderen Blickwinkel auf chemische Probleme und ihre Ehrlichkeit. Bernd Mell danke ich für seine Hilfe bei Rechner- und LaTeX-Problemen und -Problemchen.

Helene Seeger und Sivatharushan Sivanathan danke ich für ihre Beiträge zum Thema dieser Arbeit im Rahmen ihrer Master- bzw. Bachelorarbeiten, sowie Ann-Christin Swertz für ihre Ergebnisse im Rahmen eines Forschungspraktikums.

Dem Arbeitskreis Knapp danke ich für die gute Zusammenarbeit, vor allem Mathias Keßler danke ich für ihre Unterstützung bei der Visualisierung der Ergebnisse der DFT-Rechnungen.

Für die NMR-Messungen und musikalische Bereicherungen danke ich Andreas Siebert; Melanie Dausend und Ilka Polanz für die Aufnahme der Massenspektren.

Dr. Tino Zdobinsky möchte ich für die geistreichen Kaffee-Pausen und zahlreichen Ratschläge im Bereich Chemie und Sport danken.

Haiko Wilhem danke ich für die anregenden Diskussionen über die physikalischen Aspekte meiner Arbeit, die Rechenkapazität, die er mir zur Verfügung gestellt hat und die Unterstützung in den letzten Jahren.

Allen meinen Freunden gilt mein Dank für ihre Geduld und ihr Verständnis.

Danke auch an meinen Bruder Dennis und alle anderen Korrekturleser!

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, die mich all die Jahre unterstützt haben und bei all meinen Entscheidungen hinter mir standen.

Zusammenfassung

Ziel dieser Forschungsarbeit war die Synthese zweikerniger Gold-Verbindungen mit verbrückenden dicarbanionischen Liganden. Ausgehend von 1,8-Bis(trimethylstannyl)naphthalin wurde durch Umsetzung mit $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$ eine wasser- und luftstabile zweikernige Au(I)-Naphthalin-Verbindung gewonnen, die einen Au-Au-Abstand von 2.9 Å aufweist. Die intensive Lumineszenz dieser Verbindung ist zum Teil auf den geringen Au-Au-Abstand zurückzuführen.

Die oxidative Addition von Halogenen führt zu Komplexen mit Gold in der Oxidationsstufe +2, die jedoch nur bei tiefen Temperaturen (-78 °C) stabil sind. Bei Raumtemperatur tritt hingegen Disproportionierung zu einer salzartigen Verbindung aus einem Au(III)-haltigen Kation und $[\text{AuX}_2]^-$ ein. Die Struktur der Isomerisierungsprodukte wurde durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Messungen aufgeklärt. Die Isomerisierung wurde mittels NMR- sowie UV/Vis-Spektroskopie verfolgt und der mögliche Verlauf mittels DFT-Rechnungen bestimmt.

Analog zu dieser Verbindung wurde eine Reihe verschiedener Komplexe mit Naphthalin sowie Acenaphthen als Liganden synthetisiert, die ein oder zwei Au(I)-Kerne enthalten. Entscheidend bei der Methodenentwicklung war hierbei die Toleranz von anderen Substituenten wie Halogenen am Liganden. Diese bilden für spätere Studien eine mögliche Stelle für weitere Reaktionen.

Au(I)-Verbindungen mit 1,1'-Ferrocendiyl-Liganden konnten allerdings nicht über die Zinn-Verbindung hergestellt werden. Die Ausgangsverbindung war in diesem Fall ein Boronsäure-Ester, der in Gegenwart von Cs_2CO_3 mit $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$ umgesetzt wurde. Auch hier wurden diverse ein- und zweikernige Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Von der zweikernigen dppe-Verbindung wurde über die Kristallstruktur ein Au-Au-Abstand von 3.0 Å ermittelt.

Von einigen der Ferrocen-Verbindungen wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, die einen komplexen Verlauf aufweisen. Bei der Oxidation der Verbindungen kommt es zu einer irreversiblen Strukturänderung. Oxidationsversuche mit Halogenen führen zur Spaltung der Au-C-Bindung und somit zur Zersetzung der Komplexe. Eine Oxidation der Ferrocen-Einheit konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Abstract

The objective of this work was the synthesis of dinuclear gold complexes with bridging dicarbanionic ligands. Starting from 1,8-bis(trimethyl)naphthalene a water- and airstable digold(I)-naphthalene compound was gained by reaction with $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$. An intense luminescence was observed, which is partly due to short intramolecular Au-Au contacts of 2.9 Å.

The oxidative addition of halides leads to Au(II) complexes, which are only stable at low temperatures (-78 °C). The isomerisation to salt-like compounds, consisting of a gold(III)-containing cation and $[\text{AuX}_2]^-$, was observed at room temperature. The structure of these compounds was solved by NMR-spectroscopy and mass-spectrometry. The possible course of the isomerisation process was determined by NMR- and UV/vis-spectroscopy, as well as DFT-calculations.

A series of new mono- and dinuclear Au(I)-complexes with naphthalene and acenaphthene ligands was synthesised. Most important for further reactions on the ligand backbone is the tolerance of other substituents like halides during the synthesis of the Au(I)-compounds.

For the complexation of Au(I) with a 1,1'-ferrocendiyl ligand, boronic esters were used as transfer agents in the presence of Cs_2CO_3 , because tin organyles did not show the desired reactivity. Several mono- and dinuclear complexes were synthesised and characterised. Crystal structures of the dinuclear dppe-compound revealed a Au-Au-distance of 3.0 Å.

Cyclic voltammograms of some of the ferrocene compounds show a complex oxidation process with irreversible structural changes. The oxidation with halides leads to the decomposition of the complexes by cleaving the Au-C bond, while the ferrocene unit seems to remain intact.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geschichte des Goldes	1
1.2	Anwendungsgebiete	2
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	3
2	Theorie	5
2.1	Relativistische Effekte	5
2.1.1	Eigenschaften	6
2.1.2	Aurophilie	7
2.1.3	Rechenmethoden	8
2.2	Dinukleare Gold-Komplexe	10
2.2.1	Liganden mit zwei neutralen Donor-Atomen	10
2.2.2	Liganden mit einem Carbanion und einem neutralen Donor-Atom	11
2.2.3	Anionische bidentate Liganden	13
2.3	Carbanionische Liganden	16
2.3.1	Monocarbanionische Liganden	16
2.3.2	Dicarbanionische Liganden	16
2.4	Transferreaktionen	22
2.4.1	Lithium	22
2.4.2	Magnesium	22
2.4.3	Bor	22
2.4.4	Quecksilber	23
2.4.5	Silber	23
2.4.6	Zinn	23
3	Ergebnisse und Diskussion	24
3.1	Synthesen der Au(I)-Verbindungen	24
3.1.1	Phenylkomplexe	24
3.1.2	Naphthalinkomplexe	27
3.1.3	Acenaphthenkomplexe	35
3.1.4	Ferrocenderivate	38
3.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen	44
3.1.6	DFT-Rechnungen und Lumineszenz der Gold(I)-Komplexe	47
3.2	Oxidationsreaktionen	54
3.2.1	Naphthalinkomplexe	54
3.2.2	Acenaphthenkomplexe	57

3.2.3	Ferrocenkomplexe	58
3.3	Isomerisierungsreaktionen der Au(II)-Verbindungen	62
3.3.1	Naphthalinkomplexe	62
3.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	70
3.4	Synthese heterobimetallischer Komplexe	73
4	Fazit und Ausblick	79
5	Experimenteller Teil	81
5.1	Allgemeine Angaben	81
5.1.1	NMR-Spektroskopie	81
5.1.2	Massenspektrometrie	81
5.1.3	Röntgenkristallographie	82
5.1.4	DFT-Rechnungen	82
5.1.5	Lumineszenzmessungen	83
5.1.6	IR-, Raman- und UV/Vis-Messungen	83
5.1.7	Cyclovoltammetrie	83
5.2	Gold(I)-chloride	84
5.2.1	Sulfid-gold(I)-chloride	84
5.2.2	Phosphan-gold(I)-chloride	84
5.3	Ligandensynthese	88
5.3.1	Trimethylphenylstannan	88
5.3.2	1-Trimethylstannyl-naphthalin	88
5.3.3	1-Iod-8-trimethylstannyl-naphthalin	89
5.3.4	1,8-Bis(trimethylstannyl)naphthalin	89
5.3.5	5-Bromacenaphthen	90
5.3.6	5-Trimethylstannyl-acenaphthen	91
5.3.7	5,6-Dibromacenaphthen	91
5.3.8	6-Brom-5-trimethylstannyl-acenaphthen	92
5.3.9	5,6-Bis(trimethylstannyl)acenaphthen	93
5.3.10	1,1'-Dibromferrocen	93
5.3.11	1-Trimethylstannyl-1'-bromferrocen	94
5.3.12	1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen	95
5.3.13	9-Bromanthracen	95
5.3.14	1,8,9-Tris(trimethylstannyl)anthracen	96
5.4	Komplexe	97
5.4.1	Phenyl-Komplexe	97
5.4.2	Naphthalin-Komplexe	98
5.4.3	Acenaphthen-Komplexe	103
5.4.4	Ferrocen-Komplexe	106
5.4.5	Oxidative Addition von Halogenen und Isomerisierung	110
	Tabellenverzeichnis	117

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	119
Schemaverzeichnis	120
Literaturverzeichnis	128
Kristallstrukturen	131

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Geschichte des Goldes

Gold ist seit jeher ein begehrtes Metall. Der Abbau und die Gewinnung von Gold beginnen vermutlich in der Kupferzeit, früheste Goldfunde in einem Gräberfeld in Warna (Bulgarien) werden auf das fünfte Jahrtausend v. Chr. datiert, einige Fossilien mit gediegenen Goldstücken in Spanien gar auf ein Alter von 40 000 Jahren.^[1-3]

Das wertvolle Metall wurde bereits von antiken Hochkulturen wegen seiner Farbe und seines Glanzes als Statussymbol verwendet, zahlreiche Grabbeigaben, vor allem in Ägypten und Südamerika, zeugen noch heute davon. Als Zahlungsmittel fand Gold im dritten Jahrtausend v. Chr. in Ägypten und Mesopotamien Verwendung, Münzen wurden hingegen erstmals in Lydien (heutige Westtürkei) im siebten Jahrhundert v. Chr. geprägt. Später wurden Münzen aus unterschiedlichen Legierungen aus Gold, Silber und Kupfer im gesamten Mittelmeerraum genutzt.^[2]

Von den Ägyptern wurde Gold in Nubien (heutiger Nordsudan) aus Minen gefördert, in der Zeit von 1900 - 1300 v. Chr. bis zu 10 t pro Jahr. Gold kommt in der Regel in gediegener Form in der Natur vor, mit unterschiedlichen Silberanteilen. Oftmals wurden goldene Artefakte wieder eingeschmolzen. Die Aufreinigung und Trennung der Edelmetalle sind mindestens seit dem fünften Jahrhundert v. Chr. bekannt, wie archäologische Funde in Lydien zeigen. Die Anfänge liegen aber vermutlich im zweiten Jahrtausend v. Chr.^[2]

Aufgrund seiner Seltenheit (in der Erdkruste ca. 0,004 g pro Tonne Gestein) und seiner Schönheit ist Gold sehr wertvoll. Zahllose Kriege und Beutezüge wurden des Goldes wegen geführt, verbunden mit gesellschaftlichen und politischen Umbrüchen. Auf der Suche nach dem „El Dorado“ zerstörten die spanischen Conquistadoren im 15. Jahrhundert ganze Kulturen in Mittel- und Südamerika. Etliche Menschen verließen während der Goldräusche im 19. Jahrhundert ihre Heimat in Europa, um in Kalifornien (1849),

Australien (1851) und Alaska (1897) ihr Glück und Gold zu suchen, oftmals mit geringem Erfolg. Dies führte zu einer rapiden Bevölkerungszunahme in den betroffenen Gebieten.^[3]

Der Goldpreis hängt stark von Angebot und Nachfrage ab. Zwar kann mit modernen Methoden immer mehr Gold auch aus weniger ertragreichen Minen und Sedimenten gefördert werden, doch sein Ruf als sichere Wertanlage lässt den Goldpreis in politisch und finanziell unsicheren Zeiten immer wieder nach oben schnellen.^[3] Seit 1919 wird als Grundlage für den Goldpreis der sogenannte „London Fix“ genommen. Hierbei legen die Mitglieder der „London Bullion Market Association“ den Preis fest, indem einige von ihnen als Käufer, andere als Verkäufer agieren. Der so ausgehandelte Preis wird zweimal täglich angepasst und bekannt gegeben.^[4]

1.2 Anwendungsgebiete

Noch immer werden über zwei Drittel des geförderten und recycelten Goldes zur Schmuckherstellung verwendet. Weitere 15 % finden elementar als Dekoration, in elektronischen Komponenten, Medallien oder in der Zahnmedizin Anwendung. Der Rest wird fast vollständig in Banken als Goldreserve in Form von Barren gelagert.^[4] Nur ein sehr geringer Anteil des Goldes wird in der Forschung verwendet. Im Gegensatz zu Gold finden Verbindungen von Kupfer und Silber schon lange Anwendung in großtechnischen Prozessen, sowie von Palladium und Platin in der Katalyse.^[5]

Zwar waren den Alchemisten im mittelalterlichen Europa Goldcyanide und -chloride bekannt,^[6] jedoch galt das Metall lange als chemisch nahezu inert. In den 1980er Jahren wurden Gold-Nanopartikel als Katalysatoren entdeckt, die eine Fülle an Möglichkeiten aufzeigen.^[5] Bis in die 1990er Jahre gab es jedoch kaum Beispiele für homogene goldhaltige Katalysatoren. Heute gibt es eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten, in der Regel wird ein Au(I)- oder Au(III)-Chlorid eingesetzt, häufig in Kombination mit einem Silbersalz zur Aktivierung.^[7]

Eine Besonderheit von Gold-Komplexen besteht in der Neigung zur Ausbildung von Gold-Gold-Wechselwirkungen, genannt „Auophilie“. Dieser Begriff wurde 1988 von Hubert Schmidbaur geprägt.^[8] Diese Wechselwirkungen kann man sich für Flüssigkristalle zunutze machen. Flüssigkristalle weisen zum einen Eigenschaften von Feststoffen auf (Ordnung, Anisotropie), zum anderen von Flüssigkeiten (Mobilität). Häufig werden Flüssigkristalle nur in einem bestimmten Temperaturbereich beobachtet. Gold(I)-Komplexe können aufgrund ihrer Auophilie leicht flüssigkristalline Phasen bilden. Oftmals wird eine Ordnung der Moleküle durch aromatische Ligandensysteme unterstützt, die zusätz-

lich π - π -Wechselwirkungen ausbilden können.^[9] Hierbei sind vor allem solche Substanzen von Interesse, die Lumineszenz aufweisen.^[10]

Auch in der Medizin finden Gold-Komplexe Anwendung: In der ayurvedischen Lehre wurde bereits um 2500 v. Chr. „Swarma bhasma“ (Gold-Asche) zur Behandlung von diversen Krankheiten verwendet, und auch in der chinesischen Medizin griff man gerne auf das Edelmetall als Zusatz zurück, um die verabreichten Medikamente wirksamer zu machen.^[11] Elementares Gold hat bewiesenermaßen keinen Einfluss auf den menschlichen Körper, doch 1905 entdeckte Robert Koch, dass Goldcyanid antibakterielle Effekte gegen den Tuberkulose-Erreger aufweist. 1929 konnte Jacques Forestier nachweisen, dass Goldverbindungen in vivo gegen rheumatoide Arthritis wirksam sind. In den 1970ern entwickelte sich das Feld der Bioanorganik, und damit auch die systematische Erforschung der biologischen Wirkung von Gold-Komplexen.^[12] Relevant sind hier vor allem Goldthiolate. Momentan sind mehrere goldhaltige Medikamente gegen rheumatoide Arthritis und Krebs auf dem Markt, weitere potentielle Anwendungsgebiete sind die Behandlung von Asthma, sowie Malaria und HIV.^[11]

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollen mögliche Übertragungswege für dicarbanionische Ligandensysteme auf verschiedene Goldphosphane untersucht werden. Hierbei stehen solche Systeme im Fokus, die einen kurzen Au-Au-Abstand erzwingen. Untersucht werden 1,8-Naphthalindiyl, 5,6-Acenaphthendiyl sowie 1,1'-Ferrocendiyl (Abb. 1.1). Alle drei Liganden ermöglichen Au-Au-Abstände von etwa 3 Å, beim Ferrocenyl-Liganden sind aufgrund seiner Flexibilität auch deutlich weitere Abstände möglich. Ein Vergleich der Kristallstrukturen soll einen Einblick in die Stärke der sogenannten aurophilen Wechselwirkungen geben und Rückschlüsse auf die elektronischen Einflüsse des Liganden liefern. Zusätzliche Informationen können aus Lumineszenz-Messungen und DFT-Rechnungen erhalten werden.

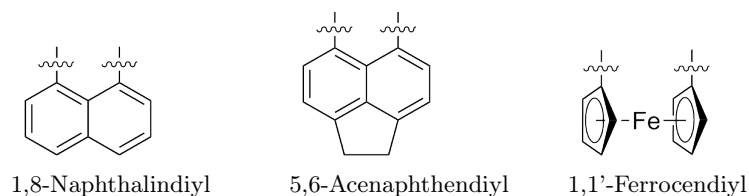


Abb. 1.1: Verwendete dicarbanionische Ligandensysteme

Die resultierenden Digold(I)-Verbindungen sollen des Weiteren auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber der oxidativen Addition von Halogenen überprüft werden. Die Oxidation sollte zunächst zu Digold(II)-Verbindungen führen. Diese sind selten und in der Regel nicht stabil, ermöglichen jedoch eine Vielzahl an weiteren Reaktionen. Daher sind derartige Verbindungen auch für die Katalyse interessant, speziell für Oxidationen und Reduktionen. Die Digold(II)-Verbindungen können auf verschiedene Weise zu Au(I)-Au(III)-Verbindungen isomerisieren. Auch weitere Reaktionen mit Ligandenbeteiligung wie C-C-Bindungsknüpfungen sind möglich. Die Produkte aus diesem Prozess sollen eingehend untersucht und mittels NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden, unter anderem um den Verlauf der Isomerisierung zu klären. DFT-Rechnungen können Aufschluss über mögliche Übergangszustände liefern.

Neben Digold-Komplexen sollen Monogold-Komplexe mit den gleichen Ligandensystemen dargestellt werden, die jedoch statt eines weiteren Gold-Atoms ein Halogen tragen. (Abb. 1.2) An dieser Position wäre dann die Einführung eines weiteren Metalls wie Platin, Palladium oder Ruthenium möglich. Von solchen Heterobimetall-Komplexen werden interessante Eigenschaften im Bereich der Lumineszenz und Katalyse erwartet.

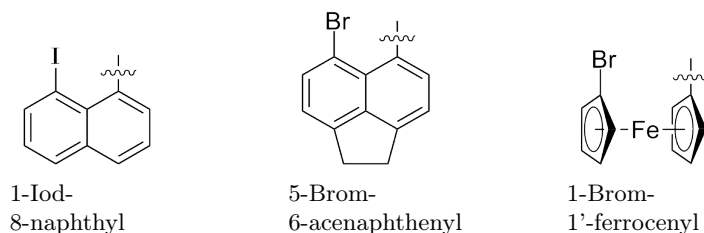


Abb. 1.2: Verwendete monocarbanionische Ligandensysteme

Als neutrale Donor-Liganden für die Gold(I)-Komplexe sollen sowohl Mono- als auch Diphosphane verwendet werden. Als Monophosphan soll hier vor allem PPh_3 zum Einsatz kommen, da es in großen Mengen erhältlich und im Gegensatz zu Alkylphosphanen außerordentlich stabil ist. Die Diphosphane dppm , dppe und dppp sollen für die Digold-Komplexe verwendet werden. Sie weisen eine Kettenlänge auf, die einen zum erwarteten Au-Au-Abstand passenden P-P-Abstand ermöglichen.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Relativistische Effekte

Um die Chemie und Physik des Goldes zu verstehen, sind relativistische Betrachtungen notwendig. Bei nicht relativistischen (NR) Rechenmethoden wird davon ausgegangen, dass die Geschwindigkeit der Elektronen viel kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit c . Nach der speziellen Relativitätstheorie nimmt die Masse eines Teilchens mit zunehmender Geschwindigkeit zu:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$$

Für $v = c$ gilt also $m = \infty$. Tatsächlich ist für kernnahe Elektronen schwerer Atome eine deutliche Auswirkung der Relativität zu erwarten. In Atomeinheiten (au) entspricht die Geschwindigkeit der Elektronen der innersten Schale etwa der Kernladungszahl Z , während die Lichtgeschwindigkeit 137 au beträgt.^[13] Für Gold ergibt sich somit:

$$v_r = 79$$

$$v_r/c = 79/137 = 0.58$$

Die Geschwindigkeit der kernnahen Elektronen entspricht hier also knapp 60 % der Lichtgeschwindigkeit, die Relativität ist also keineswegs vernachlässigbar. Relativistische (R) Rechenmethoden zeigen, dass die Auswirkungen auf kernnahe Elektronen größer sind als bei weiter entfernten Valenzelektronen.^[14] Dabei wird zwischen drei Haupteffekten unterschieden, der relativistischen Kontraktion, der relativistischen Expansion und der Spin-Bahn-Kopplung.

Die Kontraktion ist ein direkter relativistischer Effekt. Der Bohrsche Radius berechnet sich nach:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2}$$

Im Falle des Goldes beträgt $m \approx 1.2m_0$, was zu einer Verkleinerung des Bohrschen Radius um knapp 20 % führt. Eine ähnlich starke Kontraktion ist auch für die höheren Schalen zu erwarten, da sich die Wellenfunktion für den kernnahen Bereich ähnlich verhält.^[13]

Die Expansion hingegen ist ein indirekter relativistischer Effekt. Dadurch, dass die inneren Schalen näher an den Kern rücken, schirmen sie dessen Ladung nach außen ab. Dies führt dazu, dass sich die äußeren Orbitale aufweiten, wobei dieser Effekt bei Gold eher gering ausfällt.^[14]

In einem magnetischen Feld bewirkt die Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung der Energieniveaus der Orbitale. Die Größe der Aufspaltung hängt von der Art und Stärke der Kopplung ab. Sie setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls l und dem Spin s eines Elektrons, woraus sich der Gesamtdrehimpuls j ergibt:

$$j = l + s$$

Bei den Valenzelektronen von schwereren Elementen kann die Aufspaltung mehrere Elektronenvolt (eV) betragen.^[13]

Diese Effekte machen sich bei Gold besonders bemerkbar. Die relativistische Kontraktion der äußeren s-Elektronen erreicht bei Gold ein Maximum, wobei es sich hierbei nicht ausschließlich um einen direkten Effekt handelt. Die Expansion der 4f- und 5d-Orbitale führt zu einer Entschirmung der Kernladung, was wiederum die Kontraktion der 6s-Schale verstärkt.^[15]

Sichtbare Auswirkung der relativistischen Effekte ist die Farbe von Gold. Die Farbe von Metallen resultiert aus der Absorption von Licht einer bestimmten Energie, welche abhängig von dem Abstand der HOMOs (d-Orbitale) zum Leitungsband (s-Orbitale) ist. Aufgrund der Stabilisierung des 6s-Orbitals und der Destabilisierung der 5d-Orbitale beträgt die Differenz bei Gold etwa 2.3 eV, was einer Absorption von blauem und violetterem Licht entspricht. Gold reflektiert also den rot-gelben Anteil des weißen Lichts. Im Gegensatz dazu absorbiert Silber erst im UV-Bereich, etwa ab 3.5 eV, weshalb es das gesamte sichtbare Spektrum des Lichts reflektiert und weiß erscheint.^[16]

2.1.1 Eigenschaften

Für die Chemie des Goldes sind diese Effekte von großer Bedeutung. So kommt es zu einer Bindungs-Verkürzung, die zwar nicht direkt aus der relativistischen Kontraktion resultiert, jedoch auf ähnlichen Annahmen basiert.^[15] Im Gegensatz zu den Homologen Kupfer und Silber koordiniert Au(I) bevorzugt linear. Oftmals bilden sich supramoleku-

lare Strukturen durch aurophile Wechselwirkungen aus, auf die an späterer Stelle noch eingegangen wird.

Gold(II)-Verbindungen neigen zur Disproportionierung zu Au(I) und Au(III). Dies ist auf das einsame Elektron zurückzuführen, welches sich im, durch die relativistische Expansion der d-Orbitale, energetisch ungünstigen $d_{x^2-y^2}$ -Orbital befindet.^[17] Eine Stabilisierung kann durch die Bildung von Au(II)-Au(II)-Bindungen in dinuklearen Komplexen erfolgen oder bei mononuklearen Verbindungen durch σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden.^[18]

Die Stabilität höherer Oxidationsstufen wie +III lässt sich auf die geringere Energiedifferenz zwischen den 5d- und 6s-Orbitalen zurückführen.^[19] Silber hingegen bevorzugt die Oxidationsstufe +I, Kupfer auch +II. Ein Vergleich der relativistisch berechneten Ionisierungspotentiale (IP) zeigt, dass das erste IP bei Silber, das zweite IP bei Kupfer und das dritte IP bei Gold jeweils am kleinsten ist, was diese Beobachtung widerspiegelt. Die bevorzugte Koordination von Au(III) ist quadratisch planar, für Au(V) oktaedrisch.^[20]

Gold weist zudem eine sehr hohe Elektronenaffinität (EA) auf. Die im Grundzustand $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ einfach besetzte 6s-Schale bietet aufgrund der relativistischen Kontraktion ein näher am Kern liegendes Elektronenloch als bei anderen Übergangsmetallen, welches leicht besetzt werden kann.^[13] Mit elektropositiven Elementen wie Alkalimetallen lassen sich so Verbindungen mit Aurid-Anionen Au^- herstellen.^[21]

2.1.2 Aurophilie

Metall-Kationen mit abgeschlossener d-Schale wie Au(I) ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$) sollten sich theoretisch gegenseitig abstoßen. Tatsächlich lässt sich in diesem Fall jedoch eine attraktive Wechselwirkung beobachten, die als „Aurophilie“, oder allgemeiner als „Metallophilie“ bezeichnet wird.^[22] In Kristallstrukturen zeigen sich diese Wechselwirkungen in Au-Au-Abständen, die im Bereich von $3.00 \pm 0.25 \text{ \AA}$ liegen, also deutlich unter dem van-der-Waals-Radius von 3.4 \AA .^[23] Es handelt sich um schwache Wechselwirkungen mit Bindungsstärken von 5 - 15 kcal/mol, was etwa einer Wasserstoffbrückenbindung entspricht.^[24]

Erste semiempirische Berechnungen in den 1970ern wiesen auf eine Hybridisierung zwischen der gefüllten $5d^{10}$ -Schale sowie den leeren 6s- und 6d-Orbitalen als Ursprung der Aurophilie hin. In den frühen 1990er Jahren konnte mittels Hartree-Fock-Rechnungen jedoch gezeigt werden, dass sich diese Annahme nicht halten lässt. Höhere Rechenmethoden lassen auf Korrelations-Effekte der Elektronen, vor allem die Dispersion schließen. Als Dispersion, auch van-der-Waals-Bindung genannt, wird eine virtuelle Anregung der Elektronen zweier Subsysteme in die dazugehörigen angeregten Zustände bezeichnet,

also $A \rightarrow A'$ und $B \rightarrow B'$. Eine Anregung kann dabei parallel in das höhere Orbital des anderen Subsystems erfolgen ($A \rightarrow A'$ und $B \rightarrow A'$ sowie $A \rightarrow B'$ und $B \rightarrow B'$), was als ionische Dispersion oder virtueller Ladungstransfer bezeichnet wird und nahe des Gleichgewichts-Abstands eine entscheidende Rolle spielt. Dabei können einzelne Orbitale ganz oder teilweise von den Liganden stammen.^[25]

Aurophile Wechselwirkungen haben einen großen Einfluß auf die Struktur der Verbindungen. Diese können intermolekular auftreten, was zur Bildung von Dimeren, Tetrameren oder längeren Ketten führt. Die Koordination der Gold(I)-Zentren ändert sich auf diese Weise von linear zu größtenteils T-förmigen oder quadratisch planaren Geometrien. Bei mehrkernigen Gold(I)-Verbindungen können teilweise ungewöhnliche Geometrien beobachtet werden, die durch intramolekulare aurophilen Wechselwirkungen stabilisiert werden. Monodentate Liganden können so mehrere Au(I)-Zentren verbrücken, während Verbindungen mit polydentaten Liganden häufig clusterartige Strukturen ausbilden.^[26]

2.1.3 Rechenmethoden^[27]

Für die Berechnung der Energien und Strukturen von Molekülen können verschiedene Methoden benutzt werden. Unterschieden wird hierbei zwischen semi-empirischen Methoden, bei denen auf gemessene Parameter zurückgegriffen wird, und ab-initio-Methoden, die alle Berechnungen auf Naturkonstanten zurückführen und in der Regel genauere Ergebnisse liefern.

Für diese Methoden werden sogenannte Basissätze benötigt, welche aus mehreren Funktionen bestehen, die den Wellenfunktionen von Atomorbitalen (AO), Bindungen und freien Elektronenpaaren, sowie möglichen Linearkombinationen zwischen diesen entsprechen. Mit kleineren Basissätzen wird nicht so viel Rechenkapazität benötigt, allerdings geht dies zu Lasten der Genauigkeit. Neben einem geeigneten Basissatz wird außerdem eine Rechenmethode benötigt. An dieser Stelle werden von den vielen möglichen nur die Methode der selbstkonsistenten Felder (SCF) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) genauer betrachtet. In beiden Fällen handelt es sich um Rechenmethoden für Vielelektronensysteme unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung. In der Regel werden auch der relativistische Massen-Effekt sowie magnetische Wechselwirkungen vernachlässigt.

Bei der in den späten 1920ern entwickelten SCF-Methode, oftmals auch als Hartree-Fock-Methode (HF) bezeichnet, wird über ein iteratives Verfahren die Energie der Ein-elektronen-Wellenfunktion für jedes Orbital minimiert. Das betrachtete Elektron wird quasi durch das gemittelte Potential aller anderen Elektronen beeinflusst, was zu ei-

ner genaueren Wellenfunktion führt. Dies wird für jedes Elektron so oft wiederholt, bis keine Änderungen der Wellenfunktionen mehr auftreten, sie also selbstkonsistent sind. Diese Vorgehensweise ist möglich, da die berechneten Energien nach dem Rayleigh-Ritz-Prinzip immer über dem Grundzustand des Systems liegen und sich diesem annähern, es aber nicht unterschreiten. In Abhängigkeit von der Komplexität des Basissatzes kann sich die berechnete Energie dem Grundzustand bis zur sogenannten HF-Grenze weiter annähern, die aufgrund der verwendeten Näherungen auftritt, vor allem durch die Vernachlässigung der Elektronen-Korrelation. Des Weiteren berücksichtigt die HF-Methode relativistische Effekte *nicht*, weshalb sie zur Berechnung für goldhaltige Komplexe nur bedingt geeignet ist. Wird anstatt der Schrödinger-Gleichung zur Berechnung die relativistische Dirac-Gleichung verwendet (Dirac-Fock-Methode, DF), lassen sich recht genaue Ergebnisse erzielen.^[14,15,28]

DFT-Rechnungen hingegen basieren auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem von 1964, welches besagt, dass sich der Energie des Grundzustands eines Vielelektronensystems nur eine einzige Elektronendichteverteilung zuordnen lässt. Ähnlich der Wellenfunktionen bei der SCF-Methode werden hier Funktionale, die die Elektronendichte mit der Energie verknüpfen, durch ein iteratives Verfahren der Energie des Grundzustandes angenähert. Der Vorteil dieser Methode liegt in der verbesserten Genauigkeit gegenüber SCF-Rechnungen (bei gleichen Basissätzen und vergleichbarer Rechenzeit), da die Elektronen-Korrelation in einem Austausch-Korrelations-Term berücksichtigt wird. Die relativistischen Effekte der Kerne lassen sich über die Wahl eines geeigneten relativistischen Basissatzes mit einbeziehen.

Weitere Einsparungen in der Rechenzeit sind mit sogenannten Pseudopotentialen möglich. Dabei werden die Valenzelektronen ab initio berechnet, während die inneren Elektronen vernachlässigt werden, indem der innere Teil der Wellenfunktion geglättet wird.^[25]

2.2 Dinukleare Gold-Komplexe

Gold(I) kann sowohl von neutralen Liganden mit einem Donor-Atom, als auch von anionischen Liganden koordiniert werden. Bisher verwendete verbrückende Ligandensysteme enthalten entweder zwei Donor-Atome, ein Donor-Atom sowie ein Carbanion oder anionische bidentate Liganden wie Amidinate, Thiolate und Phosphor-bis(ylide) (Abb. 2.1). Bisher wurden Liganden mit zwei Carbanionen als Koordinationsstellen als verbrückende Liganden für Gold nicht genutzt.

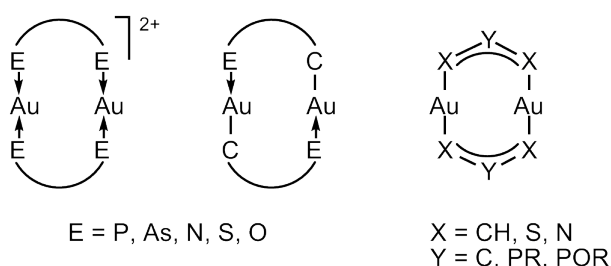


Abb. 2.1: Mögliche Koordination dinuklearer Au(I)-Komplexe

2.2.1 Liganden mit zwei neutralen Donor-Atomen

Als Donor-Atom kommt bei Gold vor allem Phosphor in Frage. Die Bindungsenergien von Au-P-Bindungen liegen deutlich höher als die von Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffliganden mit Au(I). Die Bindungsenergie steigt bei sinkendem IP, elektronenschiebende Substituenten am Liganden erhöhen daher die Bindungsstärke.

Je nach Stöchiometrie können Diphosphane Au(I) verbrückend oder chelatisierend koordinieren. Berners-Price hat dies mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie an Systemen mit einfachen Diphosphanen wie dppe untersucht.^[29,30] Kristallstrukturen zeigen, dass im zweifach chelatisierten $[\text{Au}(\text{dppe})_2]^+$ Kation das Gold(I)-Zentrum annähernd tetraedrisch umgeben ist.^[29] Diphosphan-digold(I)-dichloride können im Kristall Monomere mit oder ohne aurophile Kontakte bilden, aber auch Dimere oder Polymere über intermolekulare Au-Au-Wechselwirkungen.^[31]

Der Arbeitskreis von Shaw hat Komplexe mit dpmm als verbrückenden Liganden von zwei verschiedenen Metallen synthetisiert, darunter auch Gold,^[32–34] Palladium und Platin.^[32,34,35]

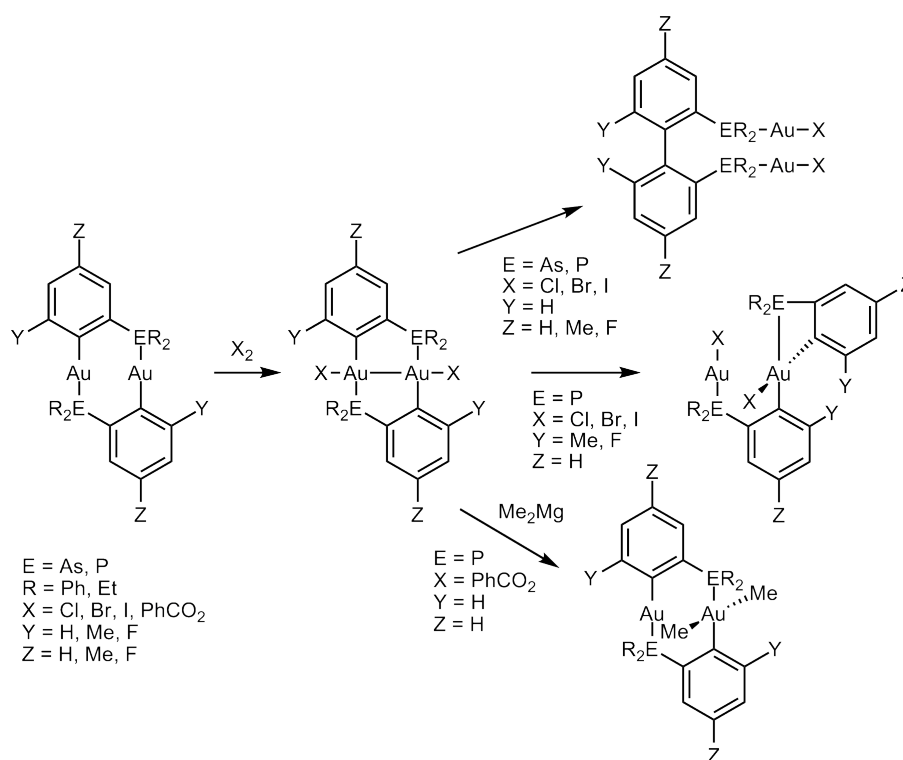
Arsen als Donor-Atom ist hingegen seltener anzutreffen. Möglich sind hier auch Liganden die sowohl Phosphor als auch Arsen zur Koordination von Gold enthalten.^[31]

An stickstoffhaltigen Ligandensystemen kommen Bipyridin- oder auch Terpyridin-

Derivate in Frage, welche für Gold(I) allerdings kaum genutzt werden. Aufgrund des recht kleinen Bisswinkels kann eine Verbrückung nur selten beobachtet werden,^[36,37] sehr viel häufiger tritt eine Chelatisierung auf.

2.2.2 Liganden mit einem Carbanion und einem neutralen Donor-Atom

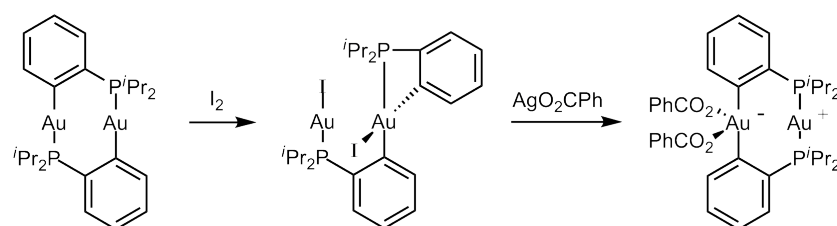
Bennett und Bhargava haben sich mit der Darstellung und den Reaktionen von Digold(I)-Komplexen mit orthometallierten Arylphosphanen befasst. Dieses Ligandensystem trägt zum einen Phosphor als Donor-Atom, zum anderen ein Carbanion (Schema 2.1).



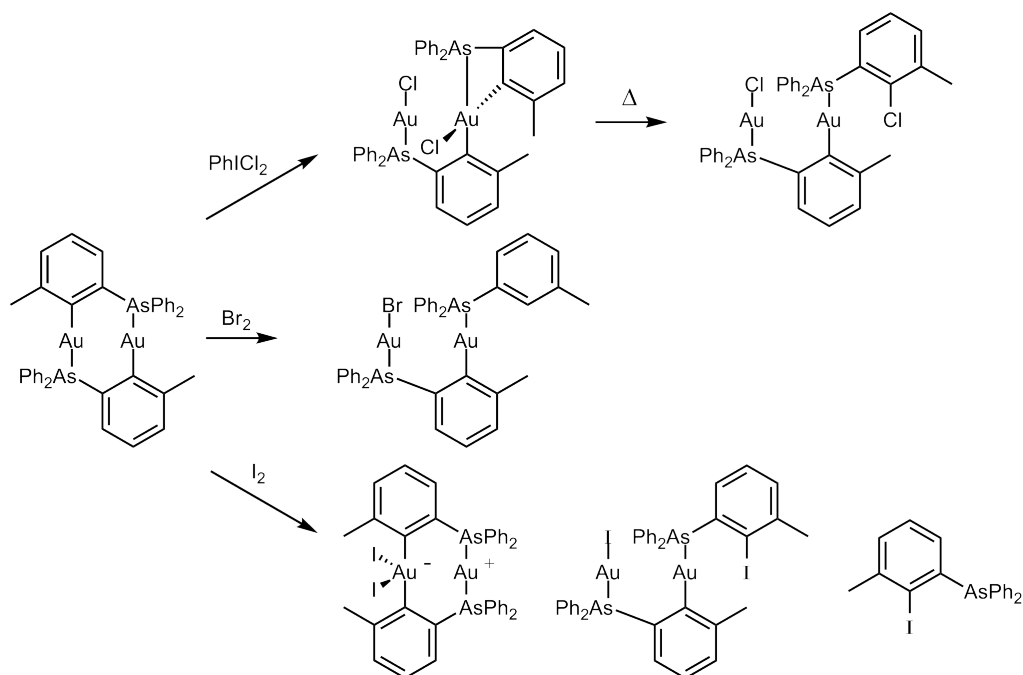
Schema 2.1: Reaktionen der orthometallierten Arylphosphan-Au(I)-Komplexe

Die oxidative Addition von Halogenen oder anderen anionischen Liganden führt zunächst zu Au(II)/Au(II)-Verbindungen, was durch Röntgenkristallstrukturanalysen belegt wurde. Diese isomerisieren im Falle der Halogene unter Bildung einer C-C-Bindung zu einem diphosphan-verbrückten Au(I)-Komplex, während die Benzoat-, Acetat- oder Nitrat-Verbindungen keine Isomerisierung aufweisen.^[38] Berechnungen zeigen, dass die Isomerisierung über eine heterovalente Au(I)/Au(III)-Zwischenstufe mit anschließender Arylmigration läuft.^[39] Befindet sich am verbrückenden Phenylring in *ortho*-Position zum Gold eine Methylgruppe,^[39,40] ein Fluoratom oder an allen Positionen des Rings

Fluoratome,^[41] liefert die Isomerisierung ausschließlich diese heterovalente Spezies. Substituenten in der *para*-Position hingegen beeinflussen die C-C-Kupplung nicht.^[39,41] Der Austausch der axialen Benzoato-Liganden der Au(II)-Spezies mit Methylgruppen führt durch Disproportionierung zu einer Verbindung, in der beide Methylgruppen das Au(III) koordinieren, während das Au(I) keine zusätzlichen Liganden trägt.^[42] Der Digold(I)-Komplex mit orthometallierten Diisopropylphenyl-Liganden zeigt nach Oxidation mit Iod und anschließender Reaktion mit Silberbenzoat die Bildung einer zwitterionischen Verbindung, in dem einer der Liganden um 180° gedreht ist (Schema 2.2).^[43]



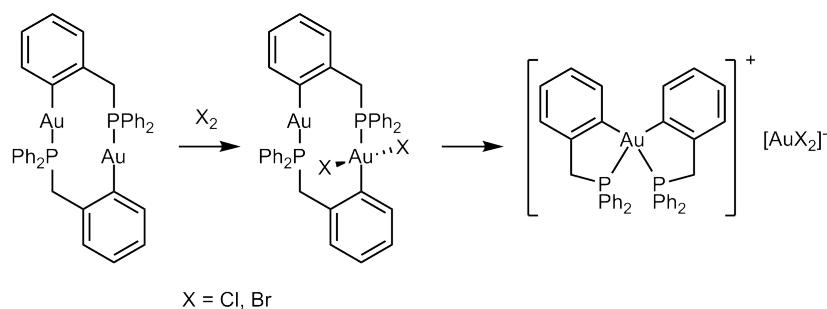
Schema 2.2: Darstellung der zwitterionischen Verbindung



Schema 2.3: Reaktion der orthometallierten Arylarsin-Au(I)-Komplexe

Orthometallierte Arylarsin-Komplexe weisen eine ähnliche Reaktivität wie ihre Phosphor-Analoga auf, wenn sich in *para*-Position zum Gold eine Methylgruppe befindet

(Schema 2.1). In *ortho*-Position bewirken Methylgruppen bei oxidative Addition von Halogenen jedoch keine C-C-Kupplung, sondern die Bildung von diversen zyklischen und offenkettigen Verbindungen (Schema 2.3), je nachdem welches Halogen eingesetzt wird.^[44]



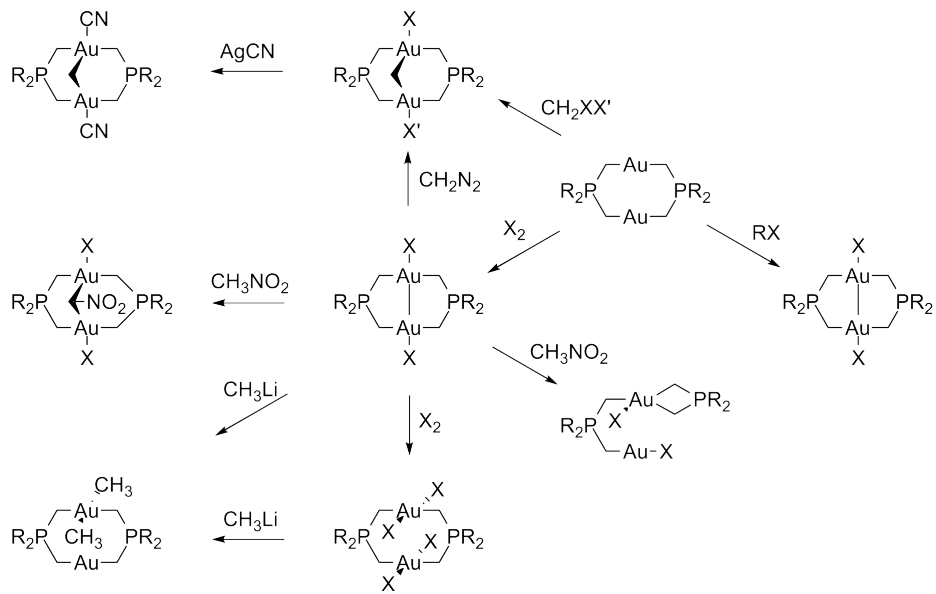
Schema 2.4: Isomerisierung der orthometallierten Benzylidiphénylphosphan-Au(I)-Komplexe

Werden stattdessen orthometallierte Benzylidiphénylphosphane als Liganden genutzt, wird durch oxidative Addition vermutlich eine analoge Au(I)/Au(III)-Spezies erhalten, die bei Raumtemperatur zu einer salzartigen Verbindung aus einem zweifach chelatisierten Au(III)-haltigen Kation sowie $[\text{AuX}_2]^-$ als Anion isomerisiert (Schema 2.4).^[45] Auch kleine Änderungen des Ligandensystems können also zu völlig unterschiedlichen Reaktionsverhalten führen.

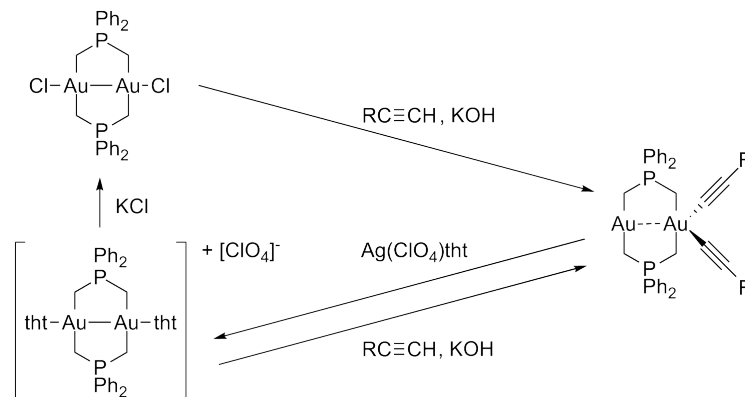
2.2.3 Anionische bidentate Liganden

Mit dinuklearen Gold-Komplexen bidentater Ylid-Liganden haben sich vor allem die Gruppen um Schmidbaur,^[46] Fackler^[47,48] und Laguna^[17] beschäftigt. Phosphor-bis(ylid)-gold-Verbindungen wurden intensiv untersucht und weisen ein vielseitiges Reaktionsverhalten auf. Eine Übersicht über einige der Reaktionen ist in Schema 2.5 gegeben.

Da eine Vielzahl an Goldverbindungen mit Phosphor-bis(ylid)en als Liganden bekannt ist, soll an dieser Stelle nur auf einige ausgewählte Reaktionen eingegangen werden. $[\text{Au}_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}_2]$ bildet nach oxidativer Addition stabile Au(II)/Au(II)-Verbindungen. Raman-Untersuchungen zeigen, dass deren Au-Au-Valenzschwingungen erwartungsgemäß bei höheren Wellenzahlen liegen als die der Au(I)-Verbindung. Dies ist auf die Verkürzung des Au-Au-Abstandes auf 2.6 Å mit Bildung der Au-Au-Bindung zurückzuführen.^[49] Die Phosphor-bis(ylid)-gold(II)-Verbindungen disproportionieren durch Austausch der axialen Liganden mit Acetylidien zu einer Au(I)/Au(III)-Verbindung. Diese wird durch Reaktion mit $[\text{Ag}(\text{ClO}_4)\text{tht}]$ und anschließender Umsetzung mit KCl wieder in das entsprechende Gold(II)chlorid überführt (Schema 2.6).^[50]

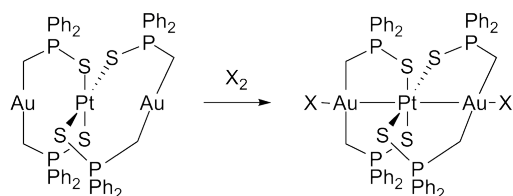


Schema 2.5: Reaktionen von Phosphor-bis(ylid)-gold-Verbindungen



Schema 2.6: Reversible Isomerisierung dinuklearer Gold(I)-Komplexe mit bidentaten Phosphor-bis(yliden) ^[50]

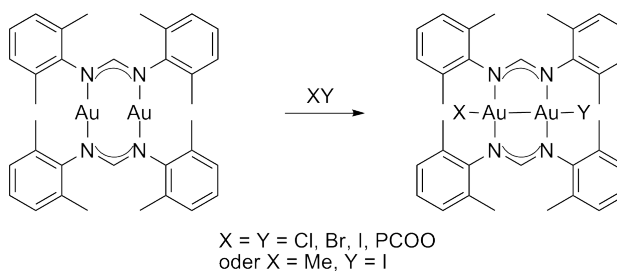
Die Arbeitsgruppe um Fackler konnte einen trinuklearen [Au(I)Pt(II)Au(I)]-Komplex mit Ylid-Liganden herstellen. Die drei Metalle sind dabei linear angeordnet. Die Au-Zentren sind jeweils von zwei Liganden verbrückt, während das Pt-Zentrum von vier Liganden quadratisch planar koordiniert ist. Bei der Addition von Halogenen wird ausschließlich die Oxidation von beiden Au(I)-Zentren zu Au(II) unter Ausbildung von Au-Pt-Bindungen beobachtet (Schema 2.7). Die Oxidation eines einzelnen Au(I)-Zentrums zu Au(III) konnte hingegen nicht beobachtet werden. Das Oxidationsprodukt lässt sich entweder als [Au(II)Pt(II)Au(II)]⁶⁺ beschreiben, oder als [Au(I)Pt(IV)Au(I)]⁶⁺. Die



Schema 2.7: Oxidation des [AuPtAu]-Komplexes

quadratisch planare Koordination des Goldes spricht für die erste Formulierung, die oktaedrische Koordination des Platins hingegen für die zweite. Es ist daher davon auszugehen, dass alle Metallzentren an der Oxidation beteiligt sind und das Produkt am besten als $[\text{AuPtAu}]^{6+}$ -Cluster beschrieben wird.^[47,51]

Gold(I)-Amidinat-Komplexe lassen sich gut zu den entsprechenden Gold(II)-Verbindungen oxidieren (Schema 2.8). Kristallstrukturen zeigen Au(II)-Au(II)-Abstände deutlich unter 2.6 Å. Im Gegensatz dazu zersetzen sich Gold(I)-Dithiolat-Komplexe häufig beim Versuch, sie zu oxidieren.^[48]



Schema 2.8: Synthese von Gold(II)-Amidinat-Komplexen

2.3 Carbanionische Liganden

2.3.1 Monocarbanionische Liganden

Es gibt eine Vielzahl an Gold-Komplexen mit monocarbanionischen Liganden, weshalb hier nur auf einige wenige exemplarisch eingegangen wird. Der einfachste organische Ligand ist eine Methylgruppe, welche über MeLi an Gold(I)phosphane koordiniert werden kann. Die Synthese von Phosphangold(I)phenylen erfolgt analog ausgehend von PhLi. Dieser Syntheseweg wurde zuerst 1959 beschrieben.^[52] Terminale Alkine können hingegen in Gegenwart einer Base auch direkt mit Phosphangold(I)chloriden umgesetzt werden.^[53]

2.3.2 Dicarbanionische Liganden

Von möglichen dicarbanionischen Systemen werden hier vor allem solche betrachtet, die eine aurophile Wechselwirkung ermöglichen. Daher sollten die Ligandensysteme hauptsächlich verbrückende Eigenschaften aufweisen und nicht chelatisierende. Ausgangspunkt der Studien ist hier die *peri*-Naphthalin-Gruppe, welche einen Abstand von weniger als 3 Å erzwingt. Strukturell verwandt sind Acenaphthen, sowie Acenaphthylen. Auch größere aromatische Systeme wie Anthracen und Pyren wurden untersucht. Ein weiteres vielversprechendes System stellt der Ferrocenyl-Ligand dar. Der kleinstmögliche Abstand entspricht hier dem Abstand der beiden Cyclopentadienyl-Ringe, welche etwa 3 Å voneinander entfernt sind. Durch die freie Drehbarkeit der Cp-Ringe sind aber auch größere Abstände möglich, weshalb sich mögliche aurophile Wechselwirkungen hier gut studieren lassen.

2.3.2.1 Naphthalin

1962 wurde erstmals die Synthese von 1,8-Dilithionaphthalin beschrieben, welches als Reagenz zur Synthese anderer Derivate verwendet werden kann.^[54] Erst Ende der 1970er Jahre wurden die Synthesen weiterer *peri*-metallierter Naphthalin-Verbindungen mit Silizium,^[55] Zinn^[55] und Germanium^[56] sowie deren Kristallstrukturen^[57] publiziert. Durch die Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin mit den entsprechenden Trimethylmetallchloriden werden naphthalinverbrückte Metallkomplexe gewonnen. Die Naphthalin-Einheit liegt hier annähernd planar vor, während die Trimethylmetall-Gruppen nach oben und unten aus der Naphthalin-Ebene herausgebogen sind.

Werden die entsprechenden Dimethylmetalldichloride eingesetzt, erhält man zweifach naphthalinverbrückte Sn-^[58], Ge- und Si-^[59]Komplexe. Hier ragen die Metallkerne eben-

falls aus der Naphthalin-Ebene heraus, die Metall-Metall-Abstände betragen deutlich über 3 Å. Auch andere Hauptgruppenmetalle bilden diese Art von Struktur aus, häufig stabilisiert durch zusätzliche Liganden. Ausgehend vom 1,8-Bis(trimethylstannyl)naphthalin lassen sich zweifach verbrückte Indium-^[60] und Gallium-Komplexe^[61] herstellen.

Von den Nebengruppenmetallen weisen nur die Quecksilber-Komplexe ähnliche Strukturen auf. Mit HgCl_2 kann aus der Dilithioverbindung oder dem Diboronsäureanhydrid 1,8-Diquecksilberchlorid-naphthalin synthetisiert werden, woraus auch ein zweifach verbrückter Naphthalin-Komplex gewonnen werden kann (Abb. 2.2.a).^[62] Hier zeigen sich kurze Hg-Hg-Abstände von etwa 2.8 Å, die nicht allein durch den Liganden erzwungen werden, sondern auf Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallkernen zurückzuführen sind. Mit zusätzlichen 2-Pyridyloxy-Substituenten in 2- und 7-Position kann auch ein *peri*-palladierter Komplex synthetisiert werden (Abb. 2.2.b).^[63]

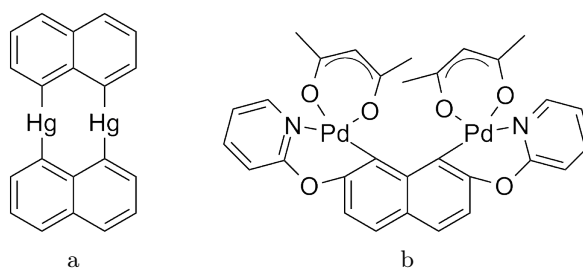


Abb. 2.2: Quecksilber- und Palladium-Komplex mit 1,8-Naphthalindiyl-Liganden

Ausgehend vom tetrameren Grignard-Reagenz^[64] wurden Ti-, Pt-, Rh-, Ir- und Zr-Komplexe mit einer chelatisierenden Naphthalin-Einheit synthetisiert. Die Naphthalin-Einheit ist nur leicht verzerrt, der Winkel um das Metallzentrum beträgt dabei deutlich unter 90°. ^[65]

Neben homometallischen Verbindungen sind auch einige Heterometall-Komplexe bekannt. So wurden Synthesen und Kristallstrukturen von gemischten Hg-In-,^[66] Hg-Sb-,^[67] Sn-Ga-^[61] und auch Au-Sb-^[68]Komplexen beschrieben (Abb. 2.3).

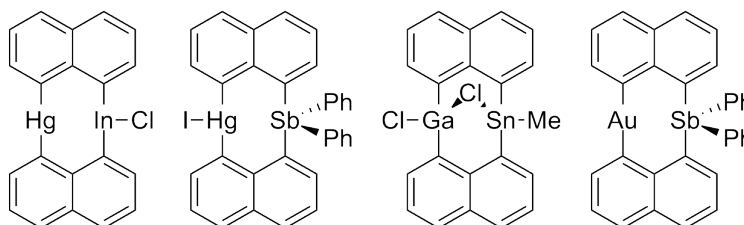
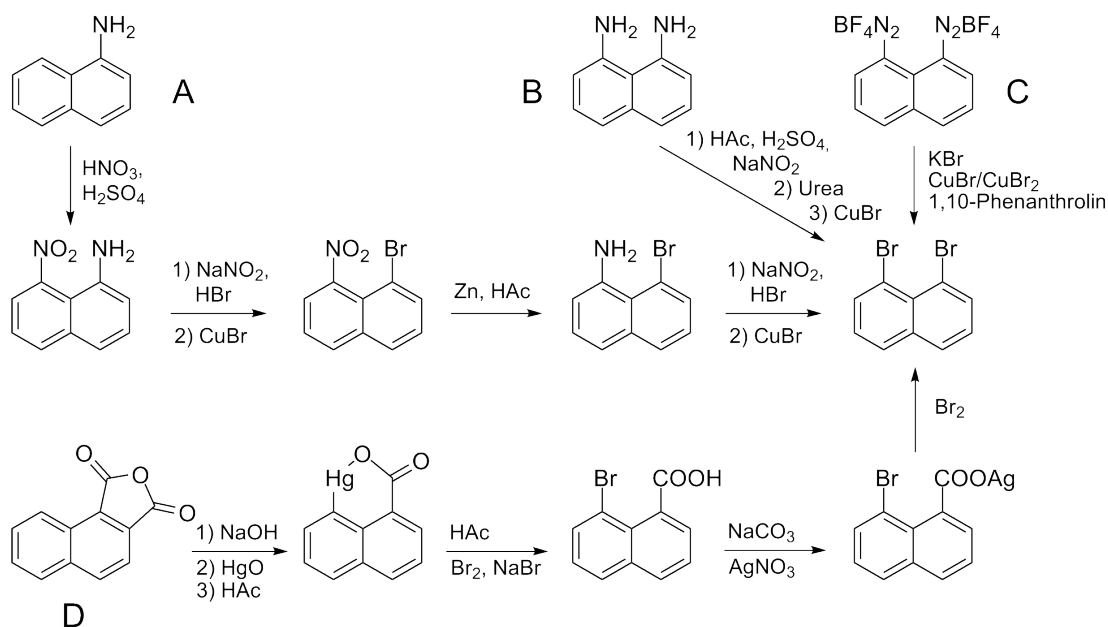


Abb. 2.3: Bimetallische Naphthalin-Komplexe

Als potentielle Transferreagenzien kommen 1,8-Dilithionaphthalin, 1,8-Bis(trimethylstannyl)naphthalin und 1,8-Naphthalin-diboronsäure bzw. deren Anhydrid in Frage, wobei die drei letztgenannten ebenfalls aus der Dilithioverbindung hergestellt werden müssen.



Schema 2.9: Synthese von 1,8-Dibromnaphthalin

Als Ausgangsmaterial dient 1-Bromnaphthalin, welches mit zwei Äquivalenten $^n\text{BuLi}$ und TMEDA selektiv zu 1,8-Dilithionaphthalin umgesetzt werden kann.^[69] Auch eine doppelte Lithiierung von 1,8-Dihalonaphthalinen ist möglich, die wiederum über eine Sandmeyer-Reaktion aus Aminonaphthalinen hergestellt werden können. Hierzu gibt es verschiedene Ansätze. Die erste Beschreibung einer solchen Synthese stammt aus dem Jahr 1893, jedoch wurden noch geringe Ausbeuten erzielt.^[70] Dabei wurde zunächst 1,8-Dinitronaphthalin zum *peri*-Nitronaphthylamin reduziert und in einer Sandmeyer-Reaktion zum *peri*-Bromnaphthylamin umgesetzt. Durch eine Reduktion der verbleibenden Nitrogruppe und einer erneuten Sandmeyer-Reaktion konnte so 1,8-Dibromnaphthalin gewonnen werden (Schema 2.9, Syntheseweg A). Deutlich bessere Ausbeuten werden durch die Sandmeyer-Reaktion von 1,8-Diaminonaphthalin erzielt (Schema 2.9, Syntheseweg B).^[71] Die besten Ergebnisse lassen sich erzielen, indem 1,8-Naphthyldiazonium-Salze mit KBr und 10 mol% CuBr , CuBr_2 und Phenanthroline als Katalysatorsystem umgesetzt werden (Schema 2.9, Syntheseweg C).^[72] Eine alternative Route ausgehend von 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid über Anhydro-8-

hydroxyquecksilber-1-naphthoesäure und 8-Bromo-1-naphthoesäure^[73] mit anschließender Hunsdiecker-Reaktion^[54] erweist sich mit geringen Ausbeuten und dem Umweg über Quecksilber- und Silber-Verbindungen als nicht praktikabel (Schema 2.9, Syntheseweg D).

Um neben Gold noch ein anderes Metall einzuführen, sind zwei verschiedene Substituenten am Naphthalin erforderlich. Für die Synthese der gewünschten Platin- oder Palladiumverbindungen bietet sich ein Halogen-Substituent an, da Pt(0)- und Pd(0)-Verbindungen unter milden Bedingungen in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen inseriert werden können. Durch eine einfache Lithiierung lassen sich aus Dihalonaphthalinen die entsprechenden 1-Halo-8-lithio-naphthaline herstellen, welche nachfolgend an beiden Positionen mit unterschiedlichen Metallen substituiert werden können.

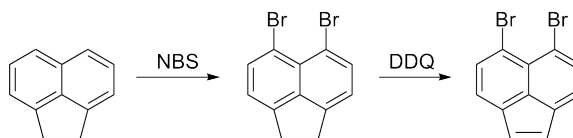
2.3.2.2 Acenaphthen und Acenaphthylen

Acenaphthen unterscheidet sich zum Naphthalin lediglich durch eine gesättigte C₂-Brücke der *peri*-Position. Dennoch sind bis auf die Dilithioverbindung^[74,75] und dem zweifach verbrückten Zinn-Komplex,^[76] die zur Synthese organischer Verbindungen genutzt werden, keine Dimetallkomplexe bekannt.

Die Bromierung von Acenaphthen in 5,6-Position ist einfacher als beim unsubstituierten Naphthalin. Dazu wird Acenaphthen mit einem Überschuss an *N*-Bromsuccinimid (NBS) umgesetzt (Schema 2.10, Schritt 1).^[74,77]

Bei Acenaphthylen handelt es sich um das ungesättigte Derivat von Acenaphthen. Hiervon sind bisher keine *peri*-metallierten Komplexe bekannt.

Um 5,6-Dibromoacenaphthylen zu erhalten, wird das entsprechend bromierte Acenaphthen mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) dehydriert (Schema 2.10, Schritt 2).^[76]



Schema 2.10: Synthese von bromiertem Acenaphthen und Acenaphthylen

2.3.2.3 Anthracen

Anthracen als Ligand bietet nicht nur zwei, sondern drei mögliche Koordinationsstellen die nahe genug beieinander liegen, um aurophile Wechselwirkungen zu unterstützen. 1,8,9-Metallierte Anthracene sind noch nicht bekannt, wohl aber die entsprechende Tribromoverbindung, welche über mehrere Schritte mit eher geringer Ausbeute aus 1,8-Dihydroxy-anthrachinon gewonnen werden kann.^[78]

1,8-Platin-substituierte Anthracene wurden hingegen als Bausteine für selbstorganisierte molekulare Gitterstrukturen untersucht, die Synthese entsprechender Verbindungen erfolgt über 1,8-Dichloroanthracen.^[79] Der Abstand der beiden Metallatome beträgt hier deutlich über 4 Å (Abb. 2.4).

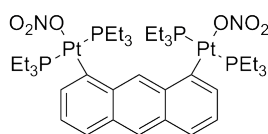
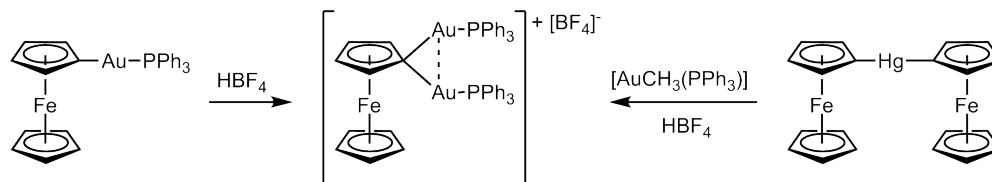


Abb. 2.4: Diplatin-Anthracendiyl-Komplex

2.3.2.4 Ferrocen

Im Ferrocen weisen die Ebenen der beiden Cp-Ringe einen Abstand von etwas über 3 Å auf, somit ist Ferrocen als Ligand für die gewünschten Digold-Komplexe geeignet. Die Lithierung erfolgt in Gegenwart von TMEDA, und liefert selektiv 1,1'-Dilithioferrocen in guten Ausbeuten.^[80] Das entsprechende Trimethylstannyl-Derivat sowie diverse andere stannylierte Ferrocene, ihre Struktur und spektroskopische Eigenschaften, wurden von Lenze intensiv untersucht.^[81] Die Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen mit $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ liefert den ferrocen-verbrückten Diplatin-Komplex.^[82] Der COD-Ligand lässt sich gegen PPh_3 austauschen, dabei entsteht in Gegenwart von Sauerstoff ein OH-verbrückter Komplex,^[83] in Gegenwart von Disulfiden, -seleniden oder -telluriden, die entsprechenden chalcogenato-verbrückte Spezies.^[84]



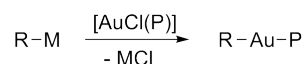
Schema 2.11: Digold-Ferrocen-Verbindung

Die Synthese von 1,1'-Bis(triphenylphosphinogold)ferrocen wurde berichtet, jedoch

ist die Verbindung nicht stabil.^[85] Analog dazu lässt sich aus 1-Lithioferrocen der entsprechende Monogold-Komplex herstellen.^[86] Durch Umsetzung mit HBF_4 lässt sich daraus $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4(\text{AuPPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ gewinnen, alternativ auch aus Diferrocenylquecksilber mit $[\text{AuCH}_3(\text{PPh}_3)]$ und HBF_4 (Schema 2.11).^[87]

2.4 Transferreaktionen

Als Transferreagenzien für Gold(I) kommen vor allem verschiedene Metallorganyle in Frage. Eine allgemeine Transmetallierung auf Gold(I) ist in Schema 2.12 abgebildet.



Schema 2.12: Transmetallierung

2.4.1 Lithium

Lithiumorganyle sind sehr reaktiv und müssen daher unter Luft- und Wasserausschluss gehandhabt werden, aufgrund dessen ist auch nicht Lagerung über einen längeren Zeitraum problematisch. In der Regel wird die benötigte Lithiumverbindung frisch aus einem geeigneten Organohalogenid und ⁿBuLi hergestellt.

Die erste Erwähnung findet dieser Übertragungsweg 1970 bei Vaughan.^[88] Trotz der breiten Anwendung dieser Methode besteht hier jedoch die Gefahr der Reduktion der Gold(I)-Verbindungen, was häufig zu niedrigen Ausbeuten führt.

2.4.2 Magnesium

In der Form von Grignard-Verbindungen lässt sich auch Magnesium als Überträger organischer Reste auf Gold nutzen. Erstmals erwähnt wird eine solche Reaktion von Pope und Gibson 1907.^[89] Ähnlich wie bei Lithiumorganylen muss hier unter Luft- und Wasserausschluss gearbeitet werden. Genutzt werden Grignard-Verbindungen hauptsächlich zur Übertragung auf Au(III).

2.4.3 Bor

Zur Übertragung von organischen Resten kommen vor allem Boronsäuren als auch deren Ester (hauptsächlich Pinacolester) in Frage. 1995 wurde zunächst eher zufällig bei Kristallisationsversuchen der Transfer einer Phenylgruppe von BPh₄⁻ auf Gold(I)komplexe beobachtet.^[90,91] 2006 wurde von Partyka eine Methode zur gezielten Übertragung von verschiedenen organischen Resten auf Gold(I)bromide in Gegenwart von Cs₂CO₃ vorgestellt.^[92] Die Transferreaktion gelingt auch mit Gold(I)chloriden.^[93] Allerdings wird generell ein 1.9-facher Überschuss an Boronsäure oder -ester und Cs₂CO₃ benötigt, was bei zweikernigen Komplexen zu deutlich geringeren Ausbeuten führen würde. Gray verwendete für zweifache Transferreaktionen daher einen Unterschuss der entsprechenden

Boronester sowie einen 4-fachen Überschuss an Base, und erzielte so Ausbeuten bis zu 98 %.^[94]

2.4.4 Quecksilber

Diorganoquecksilber(II)-Verbindungen eignen sich ebenfalls als Transferreagenzien für Au(III), wie erstmals 1983 von Vicente publiziert^[95]. Übertragungen auf Gold(I) wurden bisher kaum durchgeführt.^[96] Außerdem besteht hier die Möglichkeit, bimetallische Verbindungen wie das explosive $[\text{Ph}_2\text{AuHgCl}]$ zu erhalten.^[97] Ein Nachteil der Quecksilber-Organyle ist ihre Toxizität und die Bildung von elementarem Quecksilber als Nebenprodukt.

2.4.5 Silber

Die Übertragung von Silber auf Gold spielt vor allem bei der Synthese von NHC-Gold(I)-Komplexen eine entscheidende Rolle.^[98] Hierbei wird ein NHC-Ag-Halogenid mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ oder $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ umgesetzt, das Silberhalogenid fällt aus und es entsteht das gewünschte NHC-Au-Chlorid.

2.4.6 Zinn

Eine Stille-ähnliche Kupplung einer Organozinn-Spezies mit einem Gold(I)chlorid in Gegenwart eines Palladium-Katalysators wurde 1995 von Gimeno beschrieben.^[99] Zinn-Organyle sind luft- und wasserstabil, jedoch auch toxisch. Als Nebenprodukt bildet sich bei einer Transmetallierung ein Organozinnhalogenid. Je nach dem welches Edukt eingesetzt wird, besteht die Möglichkeit das Nebenprodukt durch Trocknen im Vakuum (Me_3SnCl) oder destillativ (${}^n\text{Bu}_3\text{SnCl}$) zu entfernen. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Transmetallierung durch Zinnorganyle auf Gold(I) genauer untersucht werden.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen der Au(I)-Verbindungen

3.1.1 Phenylkomplexe

Um die mögliche Übertragung von organischen Resten durch Zinnorganyle zu untersuchen, sollte zunächst Triphenylphosphan-gold(I)-phenyl (**1**) ausgehend von Tri-*n*-butylphenyl-stannan, welches käuflich erworben werden kann, synthetisiert werden. Dabei wurde grundsätzlich unter Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet, um mögliche Nebenreaktionen durch Luftoxidation von vorneherein auszuschließen. Zur Optimierung der Synthese wurde die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, welche in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Es wurde hierfür bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten gearbeitet, sowie verschiedene Zusätze untersucht. Zum einen wurden Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) hinzugefügt, um durch einen Halogen-Austausch die Reaktivität der Gold(I)-Verbindung zu erhöhen, zum anderen wurde in Analogie zur Stille-Kupplung Pd(OAc)₂ als Katalysator eingesetzt. ³¹P-NMR-Untersuchungen zeigen jedoch, dass keiner dieser Ansätze auch nur Spuren des gewünschten Produktes aufweist.

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen für die Synthese von **1** aus PhSnBu₃

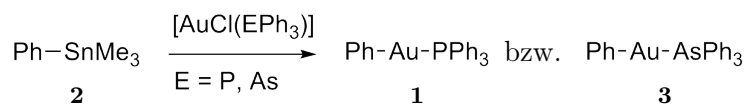
LM	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Zusätze	Produkt
DCM	2	RT	keine	keine Reaktion
DCM	2	40	keine	keine Reaktion
Toluol	2	110	keine	Zersetzung
Toluol	16	110	keine	Zersetzung
Toluol	2	110	TBAB	Zersetzung
Toluol	2	RT	Pd-Kat	keine Reaktion
Toluol	2	110	Pd-Kat	Zersetzung

Neben dem Phenylliganden wurde auch die Übertragung von *o*-Pyridyl, *o*-Thiophenyl,

Acetylenyl, Allyl und Allenyl durch die ⁿBu₃Sn-Gruppe untersucht. Jedoch konnte auf diese Weise keiner der Liganden auf Gold(I) übertragen werden.

Erst die Reaktion von Trimethylphenylstannan (**2**) mit [AuCl(PPh₃)] führte zu befriedigenden Ergebnissen. Auch hier wurden diverse Bedingungen untersucht, ebenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre. Eine kurze Reaktionszeit von etwa zwei Stunden in Toluol führte noch nicht zu dem gewünschten Produkt, weshalb Reaktionstemperatur und -dauer erhöht wurden. Da sich hierbei jedoch elementares Gold an der Kolbenwand abschied, wurde die Reaktionszeit wieder verkürzt und mit einem leichten Überschuss des Stannans gearbeitet. Nach zwei Stunden bei 110 °C konnte Triphenylphosphan-gold(I)-phenyl in Ausbeuten bis zu 80 % erhalten werden.

Die Übertragung des Phenylrests auf Triphenylarsin-gold(I) konnte sogar unter deutlich milderer Bedingungen durchgeführt werden, die Reaktion gelingt schon in DCM bei Raumtemperatur. Phenyl-gold(I)-triphenylarsin (**3**) konnte mit Ausbeuten von 74 % gewonnen werden. (Schema 3.1)

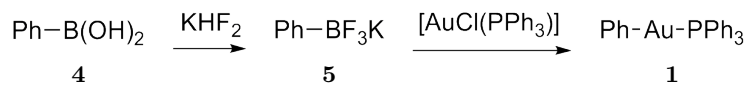


Schema 3.1: Synthese der Phenyl-Gold(I)-Verbindungen

Dies zeigt, dass Trimethylzinn-Organyle als Transmetallierungsreagenzien für Gold(I) eingesetzt werden können. Zwar sind diese deutlich toxischer als die ⁿButyl-Derivate und in der Regel auch nicht käuflich zu erwerben, jedoch zeigen sie befriedigende Ergebnisse unter teils sehr milden Bedingungen. Das Nebenprodukt Me₃SnCl ist zwar toxisch, lässt sich aber leicht abtrennen.

Als weiterer Übertragungsweg wurden Organotrifluorborate als Alternative zur Boronsäure untersucht, da dies häufig als Gemisch mit ihrem Anhydrid vorliegt. In Kreuz-Kupplungs-Reaktionen können sie ähnlich wie Boronsäuren eingesetzt werden, zeigen dabei jedoch eine deutlich höhere Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen. Des Weiteren ist eine Vielzahl an Reaktionen mit aktivierten Elektrophilen bekannt, bei denen unter C-C-Knüpfung teilweise hochfunktionalisierte organische Verbindungen gewonnen werden können.^[100] Transmetallierungen mit Organotrifluorboraten sind jedoch noch nicht bekannt. Die Überführung der Phenylboronsäure (**4**) in das entsprechende Trifluorborat **5** erfolgte mittels KHF₂ in guten Ausbeuten.^[101] (Schema 3.2)

Zunächst wurde **5** mit [AuCl(PPh₃)] in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Auch nach mehreren Stunden konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Bei 50 °C wurde



Schema 3.2: Synthese über das Trifluoroborat **5**

nach zwei Stunden eine Farbveränderung bemerkt, im ^{31}P -NMR-Spektrum sind Spuren des gewünschten Produkts zu erkennen. Bei höheren Temperaturen tritt allerdings Zersetzung ein. Für die Übertragung von organischen Resten von Boronsäuren auf Gold(I) ist die Zugabe eines zwei- bis vierfachen Überschusses an Cs_2CO_3 notwendig.^[92,94] Ähnliche Bedingungen erwiesen sich auch für das Trifluoroborat **5** als geeignet. Die untersuchten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Reaktionsbedingungen für die Synthese von **1** aus PhBF_3K

LM	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Zusätze	Produkt
Toluol	4	RT	keine	keine Reaktion
Toluol	2	50	keine	Spuren von 1
Toluol	1	110	keine	Zersetzung
i PrOH/Benzol	18	RT	4 Äq. Cs_2CO_3	73 % 1

Laut Literatur^[92] kann **1** aus $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)]$ und 1.9 Äquivalenten PhB(OH)_2 in Gegenwart von Cs_2CO_3 in Isopropanol über 24 h bei 50 °C in 59 % Ausbeute erhalten werden. Im Vergleich erweist sich die Synthese ausgehend vom Trifluoroborat **5** mit 73 % Ausbeute als effektiver. Auch die Bedingungen sind aufgrund der geringeren Reaktionstemperatur und -dauer deutlich milder.

3.1.2 Naphthalinkomplexe

Vom Naphthalinsystem wurden drei verschiedene Stannane erhalten. Als mononukleare Transmetallierungsreagenzien dienen 1-Trimethylstannyl-naphthalin (**6**) sowie 8-Iod-1-trimethylstannyl-naphthalin (**7**), als dinuklearer Überträger wurde 1,8-Bis(trimethylstannyl)naphthalin (**8**) untersucht (Abb. 3.1).

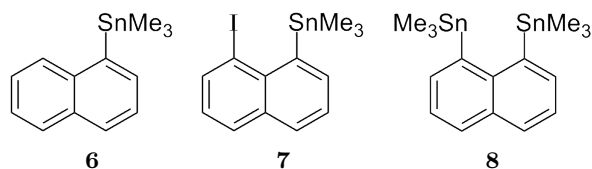


Abb. 3.1: Verwendete Stannane des Naphthalinsystems

Die Synthese der entsprechenden Stannane erfolgte über die Lithiierung von 1-Bromnaphthalin oder 1,8-Diiodnaphthalin. Ersteres konnte käuflich erworben, Letzteres über eine Sandmeyer-Reaktion aus 1,8-Diaminonaphthalin gewonnen werden. Diese Synthese ist jedoch recht aufwändig und langwierig, weshalb bei der Darstellung von **8** auf die zweifache Lithiierung von 1-Bromnaphthalin zurückgegriffen wurde. Durch Zugabe von TMEDA kann nach dem Austausch von Brom gegen Lithium die 8-Position am Naphthalin selektiv lithiiert werden. Die Ausbeuten sind im Vergleich zur zweifachen Lithiierung von 1,8-Diiodnaphthalin geringer, jedoch unter Berücksichtigung der vorangegangenen Sandmeyer-Reaktion deutlich besser. Wird 1,8-Diiodnaphthalin lediglich einfach lithiiert, lässt es sich in das gewünschte halosubstituierte Stannan **7** überführen.

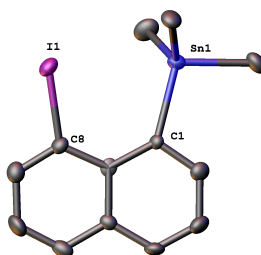


Abb. 3.2: Kristallstruktur von **7**, die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt

Über ¹H-NMR-Spektroskopie lassen sich alle Produkte eindeutig charakterisieren. Bei den Signalen der Methylgruppen sowie für einige aromatische Signale sind Satelliten sowohl für ¹¹⁷Sn als auch für ¹¹⁹Sn zu beobachten. Die Kristallstruktur von **7** weist einen I-Sn-Abstand von 3.4556(4) Å auf. Die beiden Substituenten befinden sich annähernd in

der vom Naphthalinsystem aufgespannten Ebene, zeigen jedoch leicht nach außen (Abb. 3.2).

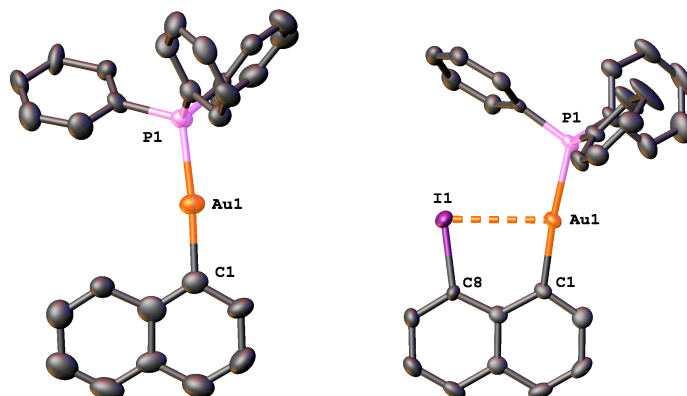


Abb. 3.3: Kristallstruktur von **9** (links) und **10** (rechts), die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt

Die Übertragung der verschiedenen 1-Naphthyl-Reste auf Triphenylphosphan-gold(I) liefert 1-Naphthyl-gold(I)-triphenylphosphan (**9**) und (8-Iod-1-naphthyl)-gold(I)-triphenylphosphan (**10**) in Ausbeuten über 70 %. Von beiden Produkten konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturuntersuchung gewonnen werden. Diese zeigen wie zu erwarten eine lineare Koordination des Gold(I). Zusätzlich kann in **10** eine Wechselwirkung zwischen Iod- und Metall-Zentrum beobachtet werden, der Abstand ist mit 3.1318(9) Å deutlich geringer als im Edukt **7** (Abb. 3.3).^[102] Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Hierbei sind vor allem die Winkel um C1 interessant. Der Vergleich zeigt, dass in Verbindung **9** der Winkel den idealen 120° entspricht. Durch die Einführung des Iod-Atoms in Verbindung **10** verringert sich der Winkel auf 116°. Im Zinn-Edukt ist der Wert mit 110° sogar noch kleiner, was auf den größeren Metall-Iod-Abstand zurückzuführen ist. Auch ist hier der Torsionswinkel M-C1-C8-I mit 14° doppelt so groß wie in der Goldverbindung. Dennoch ist diese Abweichung aus der Planarität für derart große Substituenten vergleichsweise gering. In 1,8-Digermanium-naphthalin-Verbindungen wurde ein Torsionswinkel von rund 50°, in analogen Silizium-Verbindungen von über 60° gefunden.^[59] Dabei haben Germanium und Silizium mit 1.17 und 1.22 Å einen kleineren Atomradius als Iod (1.33 Å), Zinn (1.40 Å) oder Gold (1.44 Å). Zum Teil ist dies in weiteren Liganden an den verwendeten Metallen begründet, bietet aber einen deutlichen Hinweis auf Wechselwirkungen sowohl zwischen Gold und Iod als auch in etwas geringerem Umfang zwischen Zinn und Iod. Im von Gab-

bei synthetisierten Au-Sb-Dinaphthalin-Komplex wurden noch kürzere Metall-Abstände von 2.7694(8) Å gefunden. Es wurden zwei Resonanzstrukturen postuliert, wovon eine als inneres Salz mit einer positiven Ladung am Antimon und einer negativen Ladung am Gold beschrieben wird, während die andere eine kovalente Au-Sb-Bindung aufweist (Abb. 3.4). Die gemessene Bindungslänge liegt hier etwa in Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien und ist nur minimal länger als in anderen Au-Sb-Komplexen, was auf eine starke Wechselwirkung der beiden Metalle hinweist.^[68]

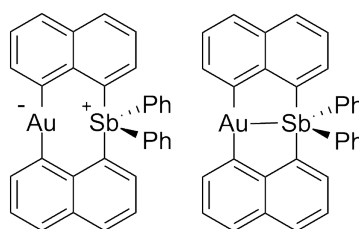


Abb. 3.4: Resonanzstrukturen der Au-Sb-Dinaphthalin-Verbindung von Gabbaï

Tabelle 3.3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **9**, **10** und **7**

Verbindung	M-I	P-Au-C	M-C1-C2	M-C1-C8-I
9	-	176.6(4)	121.7(3)	-
10	3.1318(9)	174.8(2)	116.3(6)	7.7(4)
7	3.4556(4)	-	110.1(3)	13.9(2)

M = Au, Sn

Die Stannane **6** und **7** lassen sich auch mit Diphosphan-digold(I)-dichloriden wie z.B. [Au₂Cl₂(dppe)] umsetzen. Hierbei bilden sich dppe-verbrückte zweikernige Gold(I)-Komplexe mit zwei 1-Naphthyl-Einheiten (**11**), bzw. das entsprechende 8-Iodo-1-naphthyl-Derivat **12**. Eine Übersicht der Verbindungen ist in Abbildung 3.5 gegeben.

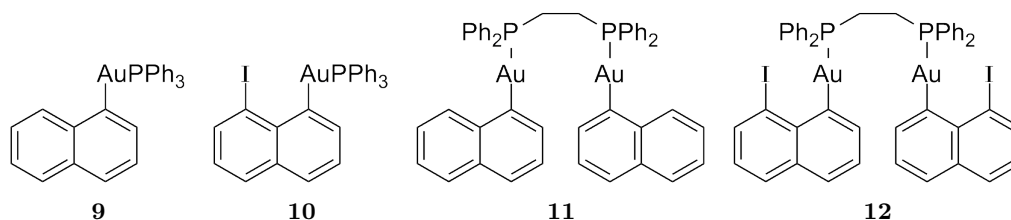
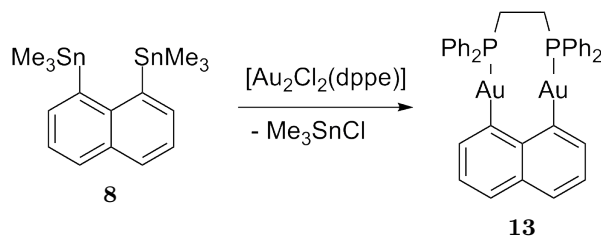


Abb. 3.5: Gold(I)-Komplexe mit 1-Naphthyl- bzw. 8-Iodo-1-naphthyl-Liganden

Nach dieser Syntheseroute ist es also ohne Weiteres möglich, halo-substituierte Liganden auf Gold zu übertragen, was mittels Lithium-Organyle oder Grignard-Reagenzien

nicht möglich wäre. Dies bietet den Vorteil weiterer gezielter Funktionalisierungen am metallierten Liganden.



Schema 3.3: Synthese von **13**

Auch die Übertragung von einem verbrückenden 1,8-Naphthyl-Liganden ($\mu\text{-C}_{10}\text{H}_6$) ist mittels des Zinnorganyls **8** möglich. Hierfür muss als Donor-Ligand ein verbrückendes Phosphan gewählt werden, um eine Koordinierung von zwei Au(I)-Zentren zu ermöglichen. Die besten Resultate konnten mit dppe erzielt werden, bei Raumtemperatur wurden Ausbeuten von 84 % erreicht (Schema 3.3). Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Au}_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\mu\text{-dppe})]$ (**13**) (Abb. 3.6) zeigen zwei Moleküle des Produktes sowie vier Moleküle CHCl_3 pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P-1$, die sich vor allem im Winkel der C_2 -Brücke zur Naphthalin-Ebene unterscheiden. Zum einen kann eine annähernd parallele Ausrichtung beobachtet werden, zum anderen eine annähernd senkrechte. Bei einer weiteren Kristallisation konnten Kristalle erhalten werden, welche drei unabhängige Moleküle **13** sowie zwei Moleküle CH_2Cl_2 pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/n$ enthalten. Diese weisen alle eine ähnliche Ausrichtung der C_2 -Gruppe zur Naphthalin-Ebene auf, variieren jedoch in der Planarität der Naphthalin-Einheit, da sich die beiden Gold-Atome aufgrund ihrer Größe ausweichen müssen. Dies kann am Torsionswinkel zwischen den Kohlenstoffen C1 und C8 und den Au-Zentren abgelesen werden. Die Winkel um die Gold-Atome weichen in allen Fällen leicht von der idealen linearen Koordination ab und reichen von etwa 170 bis 175°. Die Au-P-Bindungen variieren von 2.29 bis 2.30 Å, während die Au-C-Bindungen bei einer Länge von durchschnittlich 2.06 Å liegen. Diese Bindungslängen befinden sich also im typischen Bereich für Au-P- bzw. Au-C-Bindungen. Die Au-Au-Abstände betragen etwa 2.90 Å, weisen also auf aurophile Wechselwirkungen hin. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Auf diese Weise wurden auch Komplexe mit dppp (**14**) und dppb (**15**) dargestellt, jedoch konnten hier keine Einkristalle zur Strukturuntersuchung erhalten werden. Die NMR-Daten sowie die Ergebnisse der MALDI-MS belegen den Erfolg der Synthese. Ein

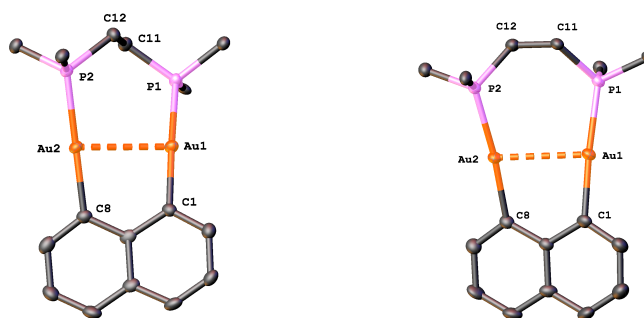


Abb. 3.6: Zwei unabhängige Moleküle der Kristallstruktur von **13**, die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt, von den Phenylgruppen ist nur das *ipso*-C-Atom abgebildet

Tabelle 3.4: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **13**

Molekül	Au-Au	P1-Au1-C1	P2-Au2-C8	Au1-C1-C8-Au2	C1-C8-C12-C11
<i>P</i> -1 (M1)	2.8954(3)	173.7(1)	174.5(1)	29.3(2)	82.7(3)
<i>P</i> -1 (M2)	2.9091(3)	173.9(1)	174.8(1)	19.8(2)	6.4(3)
<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (M1)	2.9239(3)	171.94(18)	174.52(18)	4.6(3)	43.6(4)
<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (M2)	2.8868(3)	169.60(16)	173.39(17)	16.5(3)	68.0(4)
<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (M3)	2.9059(4)	172.08(18)	175.22(19)	22.7(3)	73.0(4)

M1-3 stehen für die unterschiedlichen Moleküle in einer Elementarzelle

Vergleich der MALDI-MS-Spektren der dppe- (**13**), dppp- (**14**) und dppb-Komplexe (**15**) ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Verbindungen **14** bzw. **15** weisen jeweils einen $[M + H]^+$ -Peak bei $m/z = 933$ bzw. 947 auf, Verbindung **16** hingegen einen $[M]^+$ -Peak bei $m/z = 918$. Zusätzlich treten bei allen Komplexen diverse Fragmente und Addukte auf, die bei Gold-Komplexen häufig in Massenspektren beobachtet werden.^[103]

Bei den von Bennett substituierten orthometallierten Arylphosphan-Komplexen konnte beobachtet werden, dass Änderungen der Liganden einen großen Einfluss auf die Reaktivität der Verbindungen haben (Kapitel 2.2.1). Neben weiteren arylhaltigen Diphos-

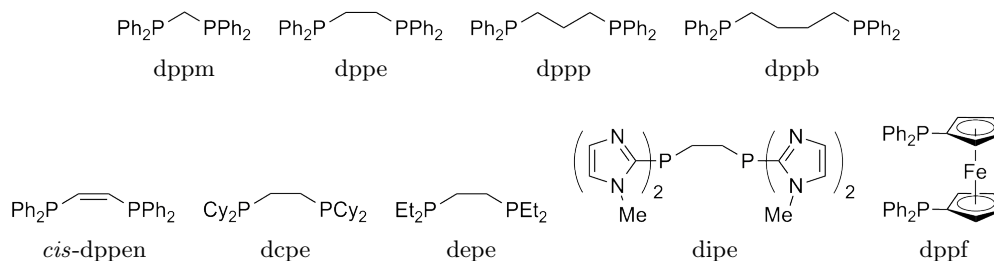


Abb. 3.7: Untersuchte Diphosphane

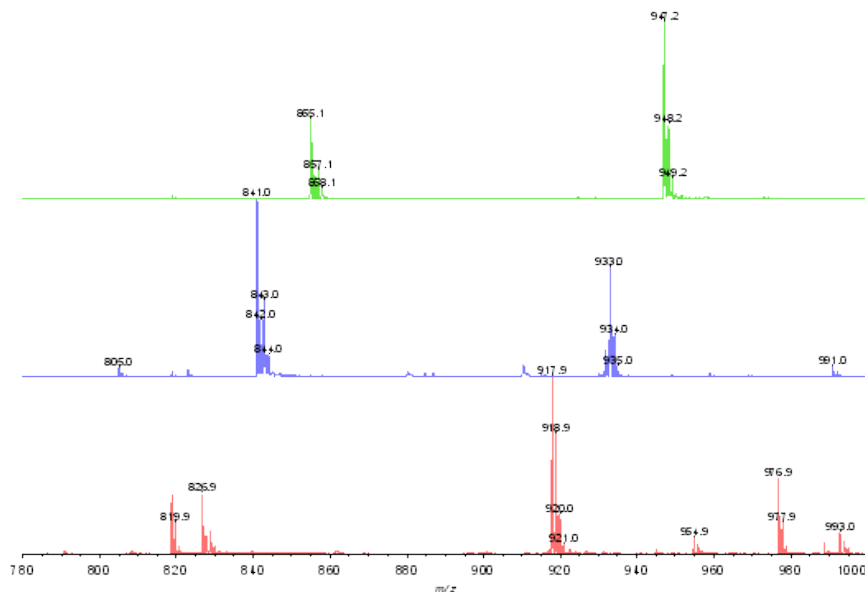


Abb. 3.8: MALDI-MS-Spektren der Verbindungen **13** (rot), **14** (blau), **15** (grün)

phanen wie *cis*-dppen, dppm und dppf wurden daher auch aliphatische Diphosphane (dcpe, depe) sowie das NHC-haltige Diphosphan dipe mit **8** umgesetzt (Abb. 3.7). Jedoch konnte mit keinem der hier genannten Phosphane das jeweils gewünschte Produkt gewonnen werden, zumeist entstanden in gängigen Lösungsmitteln unlösliche Polymere oder es trat Zersetzung ein. Gabbaï konnte mittlerweile das dppm-Derivat **17** erfolgreich über 1,8-Dilithio-naphthalin (**18**) darstellen.^[104] Die Ausbeuten sind mit 71 % geringer als beim hier synthetisierten dppe-Derivat **13** mit 84 %. Über das Zinn-Derivat **8** konnte bei der Synthese des dppm-Derivats nur ein nicht trennbares Gemisch erhalten werden. Vermutlich findet hier unter anderem eine Metallierung der C₁-Brücke im Phosphan statt, da die Protonen in dieser Position leicht azide sind. Diese Reaktion wird durch die hohe Reaktivität der Li-Verbindung **18** vermieden, da sich hier als Nebenprodukt ein im Reaktionsmedium schwerlösliches Lithiumsalz bildet, welches aus der Lösung ausfällt. Im Gegensatz dazu verläuft die Transmetallierung mit **8** langsamer, was Nebenreaktionen begünstigt. Auch das gebildete Nebenprodukt Me₃SnCl liegt weiterhin im Reaktionsmedium vor und kann an weiteren Reaktionen teilnehmen.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen der dppm- (**17**) und dppe-Au(I)-Komplexe (**13**) zeigt, dass mit der kürzeren Brücke im Phosphan auch der Au-Au-Abstand abnimmt. Für **17** wurden für drei unabhängige Moleküle im Kristall Abstände von 2.8137(8) bis 2.8693(8) Å ermittelt.^[104] Dies lässt vermuten, dass die dppp- und dppb-Derivate wie-

derum größere Au-Au-Abstände begünstigen.

Die Koordinierung von zwei Monophosphanen wie z.B. PPh₃ an die [Au₂(μ-C₁₀H₆)]-Einheit war nicht erfolgreich, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der Liganden zurückzuführen ist. Der Naphthalin-Ligand zwingt die Gold-Atome in eine räumliche Nähe, so dass nur sterisch anspruchlose, bzw. entsprechend kurze verbrückende Liganden auf der anderen Seite Platz finden. Auch eine Synthese mit kleineren Monophosphanen wie PEt₃, PⁿBu₃, PMe₂Ph oder PMePh₂ war nicht erfolgreich, was jedoch auch an der Luftempfindlichkeit der Produkte liegen kann, da bei der Aufarbeitung nicht mehr unter inerten Bedingungen gearbeitet wurde. Über das Dilithio-Derivat ist Gabbaï die Synthese der PEt₃-Verbindung mit 10 % Ausbeute gelungen. Beim Versuch die Ausbeute durch Umkristallisieren zu erhöhen, zersetzte sich das Produkt jedoch.^[104]

Zusätzlich zur Transmetallierung mit Zinnorganyleen wurde auch die Übertragung der (μ-C₁₀H₆)-Einheit auf Au₂(dppe) durch das Dilithio-Derivat **18** und der Diboronsäure bzw. dem Bistrifluorborat **19** untersucht (Abb. 3.9). Die 1,8-Naphthylyl-diboronsäure liegt dabei als Anhydrid **20** vor. Die Ausbeuten der Transferreaktion unter Literaturbedingungen^[94] sind mäßig (unter 70 %) und liefern ein Produktgemisch, welches nicht weiter aufgereinigt werden konnte. Die Verwendung des Lithium-Organyls **18** führte zur Reduzierung der Gold(I)-Spezies und wurde nicht weiter untersucht.

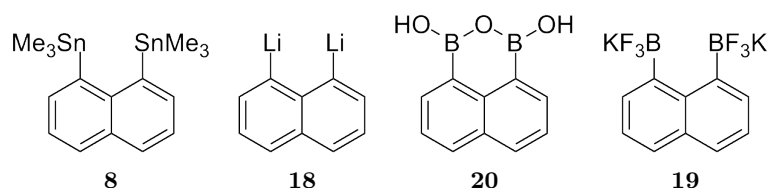


Abb. 3.9: Untersuchte Transferreagenzien für die 1,8-Naphthylyl-Einheit

Tabelle 3.5: Reaktionsbedingungen für die Synthese von **13**

LM	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Zusätze	Produkt
Toluol	4	RT	keine	keine Reaktion
ⁱ PrOH/Benzol	18	RT	4 Äq. Cs ₂ CO ₃	50 % 13

Analog zum Phenyl-Derivat **1** wurde das 1,8-Naphthalin-bistrifluorborat **19** als Transmetallierungsreagenz untersucht. **19** ist in allen gängigen Lösungsmitteln mäßig löslich, weshalb eine spektroskopische Charakterisierung nicht möglich war. Die Reaktion des Trifluorborats **19** mit [Au₂Cl₂(dppe)] unter ähnlichen Bedingungen wie **20** führte in guten Ausbeuten zum gewünschten Au(I)-Produkt **13**. Dabei werden 4 Äquivalente an

Cs₂CO₃ als Base eingesetzt. Versuche, **19** ohne Zusatz von Base mit [Au₂Cl₂(dppe)] zur Reaktion zu bringen, schlugen jedoch fehl. Die untersuchten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Von den hier untersuchten Transmetallierungsreagenzien ist das Zinn-Derivat **8** mit über 80 % Ausbeute also am besten geeignet, um die (μ -C₁₀H₆)-Einheit auf Gold(I) zu übertragen.

3.1.3 Acenaphthenkomplexe

Da eine Synthese von Naphthalin-Au(I)-Komplexen mit aliphatischen Diphosphanen nicht erfolgreich war, wurde eine Alternative für den Naphthalin-Liganden gesucht. Die Reaktion von 5,6-Bis(trimethylstannyl)acenaphthen (**21**) mit $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$ liefert in guten Ausbeuten $[\text{Au}_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-dppe})]$ (**22**). Beim Acenaphthen werden durch die C_2 -Brücke die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe deutlich vereinfacht. In Abbildung 3.10 ist der aromatische Bereich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Naphthalin- (**13**) und Acenaphthen-digold(I)-dppe-Verbindung (**22**) im Vergleich dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass das Signal der Protonen in Position 4 und 5 am Naphthalin-System bei etwa 7.84 ppm durch das Signal der *o*-Phenyl-Protonen verdeckt wird. Diese Positionen sind im Acenaphthen durch die C_2 -Brücke blockiert. Es bleiben zwei Dubletts, wovon sich eines zwar auch am Rande des Signals der *o*-Phenyl-Protonen befindet, aber dennoch gut differenziert werden kann.

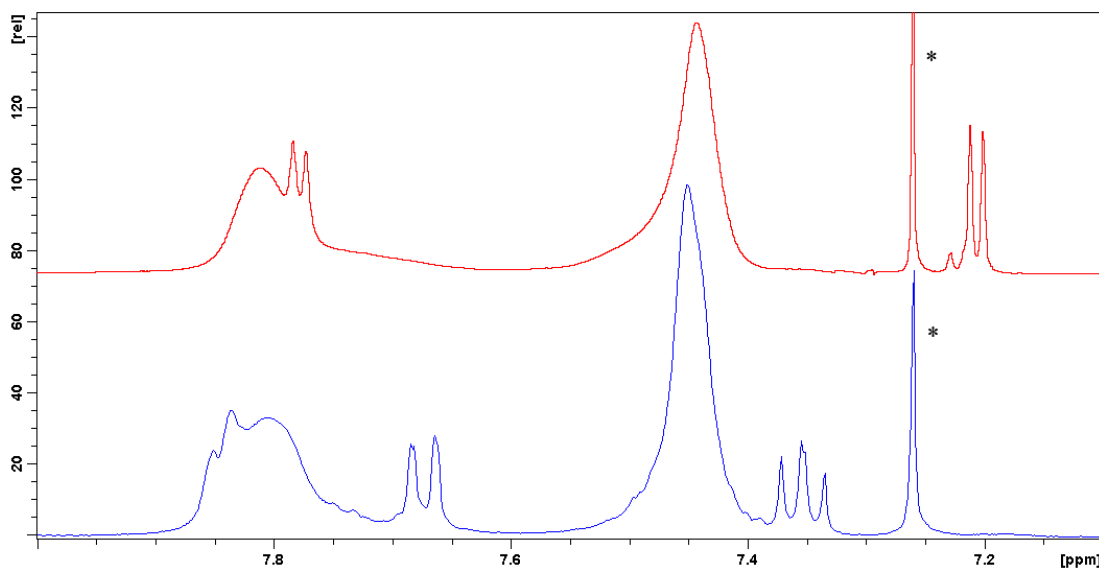


Abb. 3.10: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des 5,6-Acenaphthendiyl-Komplexes **22** (rot) und des 1,8-Naphthalindiyl-Komplexes **13** (blau), Lösemittelpeaks sind durch * gekennzeichnet

Noch deutlicher wird dies bei den dppe-verbrückten, monoaurierten Acenaphthenen **23** und **24** (Abb. 3.11). Hier sind die Signale sehr gut aufgelöst, während bei den analogen Naphthalin-Verbindungen **11** und **12** teilweise starke Überlagerungen der Signale auftreten. Als Beispiel sind in Abbildung 3.12 die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der halo-substituierten Verbindungen **24** und **12** dargestellt. Das einzig gut aufgelöste Signal bei der Naphthalin-Verbindung **12** ist das Dublett bei 8.22 ppm, welches dem Proton in Position 7, also

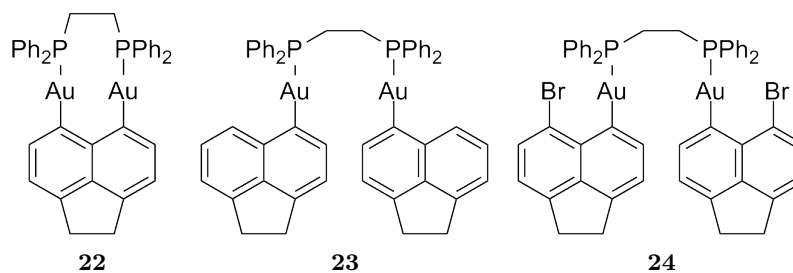


Abb. 3.11: Gold(I)-dippe-Komplexe mit Acenaphthyl-Liganden

direkt neben dem Iod-Substituenten zugeordnet wird. Alle weiteren Signale liegen im Bereich der *o*-Phenyl-Protonen (7.76 - 7.65 ppm) bzw. der *m*- und *p*-Phenyl-Protonen (7.60 - 7.41 ppm) vom Phosphan. Für den Acenaphthen-Komplex **24** ergeben sich hingegen vier gut aufgelöste Dubletts, die anhand ihrer Kopplungskonstanten zugeordnet werden können.

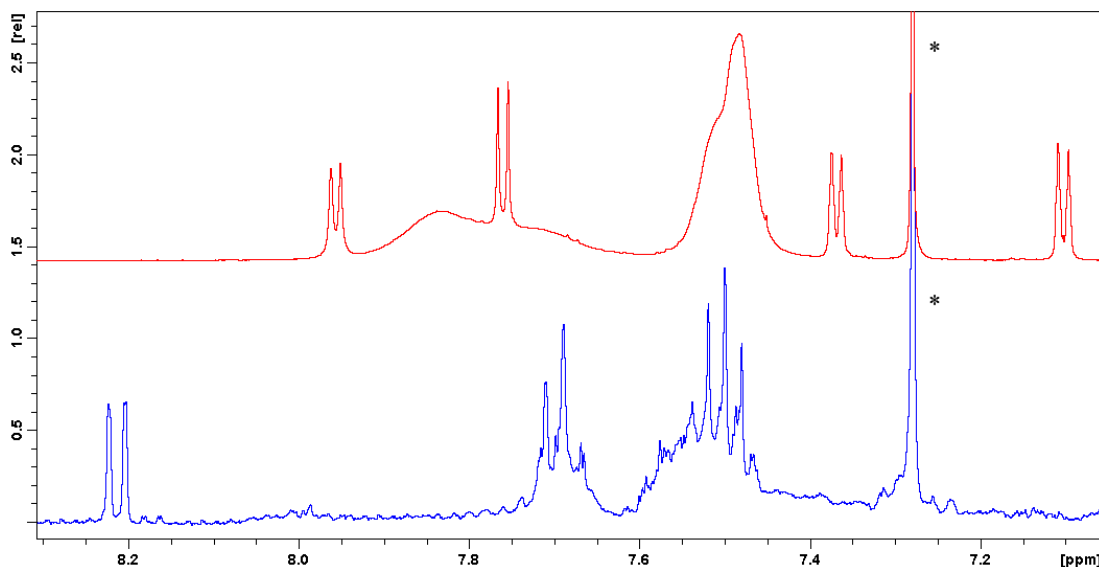


Abb. 3.12: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren des 6-Brom-5-acenaphthyl-Komplexes **24** (rot) und des 8-Iod-1-naphthyl-Komplexes **12** (blau), Lösemittelpeaks sind durch * gekennzeichnet

Sogar bei kürzerer Reaktionsdauer sind die Ausbeuten der dippe-Komplexe höher als die der analogen Naphthalin-Komplexe. Die Synthese der entsprechenden PPh₃-Komplexe **25** und **26** verlief hingegen nicht zufriedenstellend. Die Produkte lassen sich nur schwer von Verunreinigungen und nicht abreagierten Edukten abtrennen und entgegen der Erwartung treten in den ¹H-NMR-Spektren starke Überlagerungen mit den Signalen der Phenyl-Protonen auf. Auch bei erhöhter Reaktionstemperatur konnte die

Ausbeute nicht gesteigert werden, da hier sehr schnell Zersetzung unter Bildung eines Goldspiegels eintritt. Um einen besseren Umsatz zu erreichen wurde zur Reaktionslösung (Tetrabutylammoniumfluorid) TBAF hinzugefügt, um das Nebenprodukt Me_3SnCl in das schwerer lösliche Fluorid zu überführen, was zu einer deutlich erhöhten Ausbeute und besser aufgelösten Signalen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren führt. Allerdings ist neben **25** noch eine erhebliche Menge an unsubstituiertem Acenaphthen entstanden. Die Reaktionsbedingungen müssten daher noch optimiert werden. Die untersuchten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

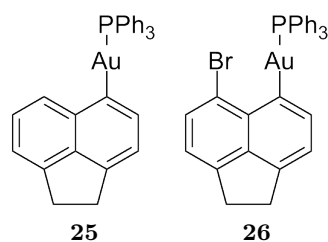


Abb. 3.13: Gold(I)- PPh_3 -Komplexe mit Acenaphthyl-Liganden

Tabelle 3.6: Reaktionsbedingungen für die Synthese von **25** und **26**

LM	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Zusätze	Produkt
DCM	18	RT	keine	keine Reaktion
Toluol	18	50	keine	keine Reaktion
Toluol	18	110	keine	Spuren von 25 bzw. 26
Toluol	2	110	TBAF	12 % 25 bzw. 68 % 26

Andere Phosphane als Liganden wurden aufgrund des geringen Erfolges bei der Synthese der Naphthalin-Komplexe nicht untersucht. Die Oxidationsreaktionen wurden daher ausschließlich mit der makrozyklischen Digold(I)-dppe-Verbindung **22** durchgeführt.

3.1.4 Ferrocenderivate

Die Synthese der Ferrocendiyl-Gold(I)-Komplexe **27** und **28** (Abb. 3.14) über die Zinn-Derivate war nicht erfolgreich.

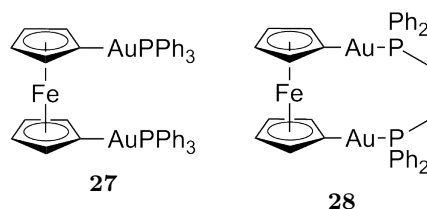


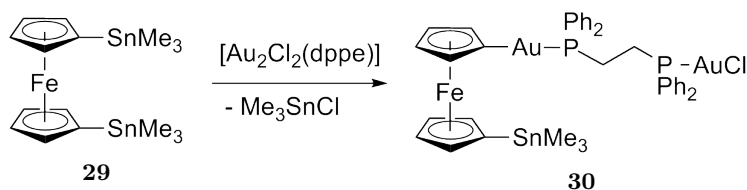
Abb. 3.14: Gewünschte Ferrocen-Gold(I)-Komplexe

Die Reaktion von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (**29**) mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ führt zur Abscheidung von elementarem Gold, mit $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$ kann unter Zugabe von TBAF nur zu einem kleinen Prozentsatz eine Umsetzung erreicht werden. Hierbei entsteht jedoch nicht das gewünschte dppe-verbrückte Derivat **28**, sondern lediglich das einfach aurierte 1-(Au-dppe-AuCl)-1'-Trimethylstannyl-ferrocen (**30**) (Schema 3.4). Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zwei Dubletts zu erkennen, die jeweilige chemische Verschiebung lässt auf eine P-Au-Cl-Einheit sowie eine P-Au-C-Einheit schließen, während im ^1H -NMR-Spektrum Signale für zwei verschiedene monosubstituierte Cp-Ringe und eine Trimethylstannyl-Gruppe zu erkennen sind. Die untersuchten Reaktionsbedingungen für die Synthese von **28** sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Reaktionsbedingungen für die Synthese von **28**

LM	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Zusätze	Produkt
DCM	18	RT	keine	keine Reaktion
DCM	18	40	keine	Zersetzung
DCM	18	RT	TBAF	Spuren von 30
DCM	1	-78	TBAF	keine Reaktion
DCM	2	40	TBAF	keine Reaktion
Toluol	2	90	TBAF	Zersetzung

Bei der Umsetzung von 1-Trimethylstannyl-1'-bromferrocen (**31**) mit Mono- oder Diposphanen konnte bei Raumtemperatur gar keine Reaktion beobachtet werden, unter Rückfluss in Toluol tritt hingegen Zersetzung ein. Hier zeigte die Zugabe von TBAF einen geringen Erfolg, bei 70 °C in Toluol konnte das Triphenylphosphan-Derivat **32** in Ausbeuten unter 15 % erhalten werden. Analog dazu wurde die Umsetzung mit $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppf})]$ im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis in



Schema 3.4: Synthese von **30**

Gegenwart von TBAF zu den verbrückten Derivaten **33** und **34** durchgeführt. Allerdings entstehen hier Produktgemische, die nicht weiter aufgereinigt werden konnten (Abb. 3.15).

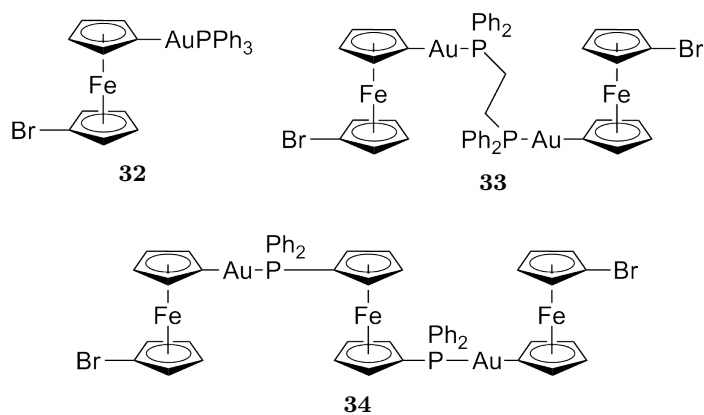


Abb. 3.15: Brom-substituierte Gold(I)-Ferrocen-Derivate

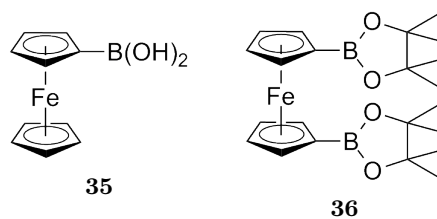


Abb. 3.16: 1-Ferrocenboronsäure und 1,1'-Ferrocendiboronsäurepinacolester

Als Alternative wurde die Übertragung durch entsprechende Boronsäure-Derivate untersucht. Für die Synthese der mono- und dinuklearen Gold(I)-Komplexe wurden die 1-Ferrocenboronsäure (**35**) bzw. der 1,1'-Ferrocendiboronsäurepinacolester (**36**) als Ausgangssubstanzen gewählt, welche käuflich zu erwerben sind (Abb. 3.16). Diese wurde jeweils mit den Au(I)-Chloriden von PPh₃, dppe und dppf unter Literaturbedingungen^[94]

zur Reaktion gebracht.

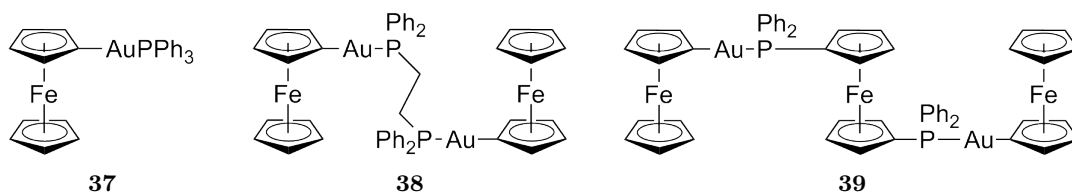


Abb. 3.17: Monosubstituierte Ferrocen-Gold(I)-Komplexe

Die monosubstituierten Ferrocene lassen sich mit Ausbeuten zwischen 71 und 84 % synthetisieren (Abb. 3.17). Von allen Verbindungen konnten Einkristalle zur Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristallstruktur von 1-Ferrocenyl-gold(I)-triphenylphosphan (**37**) in der Raumgruppe $P2_1/n$ weist einen P-Au-C-Winkel von 178° auf (Abb. 3.18). Das dppe-Derivat **38** kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ aus, das dppf-Derivat **39** ebenfalls in $P2_1/n$. Die Winkel um die Gold-Atome liegen hier zwischen 173 und 176° , auerophile Wechselwirkungen können weder inter- noch intramolekular beobachtet werden (Tabelle 3.8).

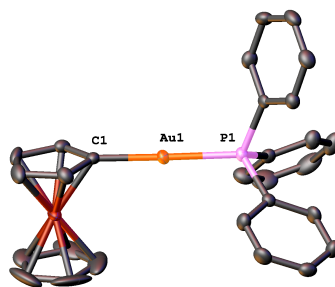


Abb. 3.18: Kristallstruktur von **37**, die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt

Die Kristallstrukturen von **38** und **39** weisen viele Ähnlichkeiten auf (Abb. 3.19). So nehmen die beiden Gold-Atome jeweils eine Position mit dem größtmöglichen Abstand voneinander ein. Tatsächlich sind die Au-Au-Abstände intermolekular sogar ein wenig kürzer als intramolekular. Aufgrund der relativ sperrigen Phenyl-Gruppen führt dies zu einer S-förmigen Anordnung der Au₂-Diphosphan-Einheit. Die Ausrichtung der an das Gold gebundenen Ferrocenyl-Gruppen unterscheidet sich jedoch. Im dppe-Derivat **38** weisen die unsubstituierten Cp-Ringe parallel zur Brücke des Diphosphans, im dppf-

Komplex **39** aus vermutlich sterischen Gründen in die entgegengesetzte Richtung. Die unsubstituierten Cp-Ringe weisen eine gewisse Rotation auf, was in relativ großen Ellipsoiden für die Kohlenstoffe resultiert.

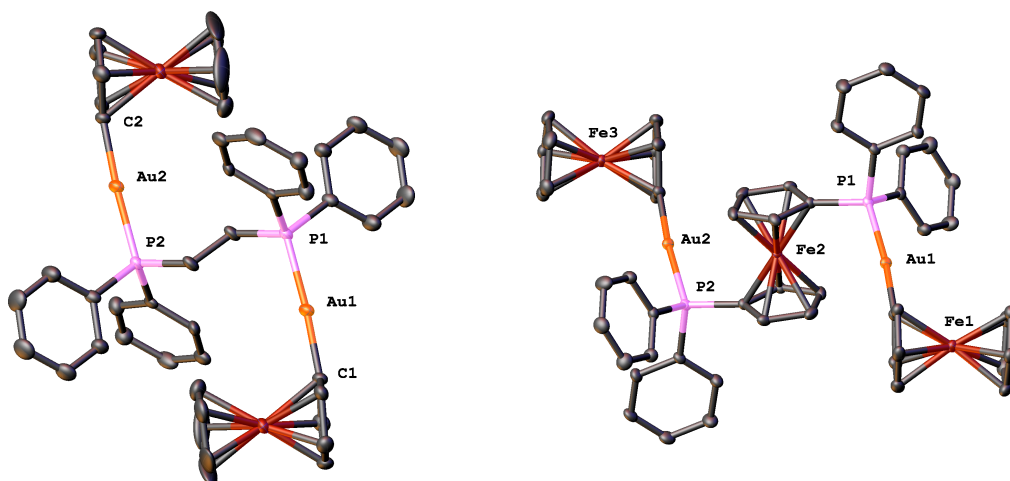


Abb. 3.19: Kristallstrukturen von **38** (links) und **39** (rechts), die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt

Tabelle 3.8: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in den 1-Ferrocenyl-Komplexen

Phosphan	Komplex	P-Au-C	Au-Au (intra)	Au-Au (inter)
PPh_3	37	178.4(1)	-	8.0745(2)
dppe	38	175.5(2)	6.9159(4)	5.9094(5)
dppf	39	173.11(8)	8.5146(9)	8.203(1)

Analog dazu wurden 1,1'-diaurierte Ferrocene synthetisiert. Von Nesmeyanov wurde die Synthese von 1,1'-Bis(triphenylphosphangold)ferrocen (**27**) über 1,1'-Dilithioferrocen beschrieben. Das Produkt ist angeblich weder in Lösung noch als Feststoff stabil.^[85] Dies ist vermutlich auf die reduzierende Wirkung der eingesetzten Lithiumorganyle zurückzuführen. Wird hingegen der Diboronsäureester **36** als Ausgangsmaterial eingesetzt, lässt sich das feste Produkt über Monate ohne Anzeichen von Zersetzung lagern. Bei dieser Syntheseroute bildet sich als Nebenprodukt der monoaurierte Ferrocen-Komplex **37**, welcher isoliert und charakterisiert wurde. Die Einkristalle von **27** waren allerdings sehr klein, weshalb keine ausreichend gute Kristallstruktur ermittelt werden konnte. Dennoch war ersichtlich, dass das gewünschte Produkt mit der erwarteten Struktur gebildet wurde, in der die beiden AuPPh_3 -Einheiten voneinander weggedreht sind.

Über den Diboronsäureester **36** lassen sich auch Komplexe mit verbrückenden dppe-

und dppf-Liganden herstellen. Hierbei bilden sich Makrozyklen, in denen zwei Gold-Atome vom dicarbanionischen Ferrocen-Liganden und einem Diphosphan verbrückt werden, was durch die Kristallstruktur von dppe-Komplex **28** belegt wird. Hierbei weisen die beiden Cp-Ringe eine gestaffelte Konformation auf, der Torsionswinkel von den Au(I)-Zentren zu den beiden *ipso*-Kohlenstoffen beträgt 38° . Hier lassen sich aurophile Wechselwirkungen beobachten, der Au-Au-Abstand beträgt $3.0101(4)$ Å (Abb. 3.20). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu den durchschnittlichen Werten vom Naphthalin-Derivat **13** sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Für die beiden P-Au-C-Winkel wurde jeweils gesondert der Mittelwert aus den kleineren sowie den größeren Werten gebildet. Ein Vergleich der Torsionswinkel ist nicht sinnvoll, da die Schwankungen bei Verbindung **13** zu groß sind, um einen vernünftigen Durchschnittswert zu erhalten. Dennoch zeigt der Vergleich eine starke strukturelle Ähnlichkeit. Die Werte im Ferrocen-Komplex **28** sind etwas größer, was auf den größeren Abstand der koordinierenden C-Atome des Liganden zurückzuführen ist. Selbst bei einer ekliptischen Konformation entspräche der Au-Au-Abstand der Entfernung der beiden Cp-Ringe voneinander, welche mit 3.319 Å ermittelt wurde. Die aurophilen Wechselwirkungen führen in beiden Verbindungen zu Au-Au-Abständen um 3 Å, obwohl deutlich weitere Abstände möglich wären.

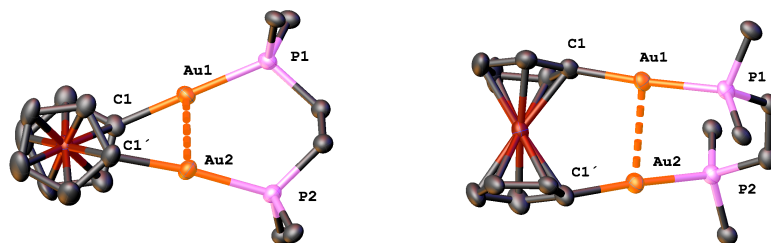


Abb. 3.20: Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der Kristallstruktur von **28**, die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt, von den Phenylgruppen ist nur das *ipso*-C-Atom abgebildet

Tabelle 3.9: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den dppe-Komplexen **28** und **13**; von Komplex **13** sind Mittelwerte angegeben

Komplex	Au-Au	C1-C1'/8	P1-Au1-C1	P2-Au2-C1'/8	Au1-C1-C1'/8-Au2
28	3.0101(4)	3.346(5)	174.0(1)	176.3(1)	38.2(1)
13	2.904	2.527	172.25	174.49	-

Die Synthese des analogen dppf-Komplexes **40** verläuft mit knapp 60 % in deutlich

geringeren Ausbeuten als die Synthese des dppe-Derivats **28**. Dies ist möglicherweise auf den sterischen Anspruch des dppf-Liganden zurückzuführen, wodurch eine zweifache Transmetallierung erschwert wird. Es konnten keine Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden, weshalb nicht einwandfrei geklärt ist, ob tatsächlich die gewünschte Verbindung vorliegt. Analog zum PPh₃-Komplex **27** konnte hier jedoch die Bildung von der monosubstituierten Ferrocen-Verbindung (**39**) als Nebenprodukt beobachtet werden.

3.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung der verschiedenen Gold(I)-Komplexe wurden vor allem ^{31}P -NMR-Messungen herangezogen. Die Werte sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.10: ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm] der Gold(I)-Komplexe in CDCl_3

Ligand	Phosphan	Komplex	δ
Chlorid	PPh_3		34.5
	dppe		33.6
	dppf		27.8
1-Naphthyl	PPh_3	9	44.2
	dppe	11	31.8
1-Iodo-8-naphthyl	PPh_3	10	44.0
	dppe	12	36.6
1,8-Naphthylyl	dppe	13	38.3
5-Acenaphthyl	PPh_3	25	44.4
	dppe	23	31.9
5-Bromo-6-acenaphthyl	PPh_3	26	43.4
	dppe	24	41.5
5,6-Acenaphthylyl	dppe	22	37.3
1-Ferrocenyl	PPh_3	37	45.1
	dppe	38	31.9
	dppf	39	39.3
1-Bromo-1'-ferrocenyl	PPh_3	32	45.1
1,1'-Ferrocenylyl	PPh_3	27	45.1
	dppe	28	36.2
	dppf	40	39.2

Die Verschiebungen der PPh_3 -Komplexe mit den organischen Liganden sind sich einander sehr ähnlich. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die chemische Umgebung somit ähnlich ist. Auch im doppelt aurierten Ferrocen-Komplex **27** ist keine große Änderung sichtbar, da die beiden Au(I)-PPh_3 -Einheiten in entgegengesetzte Richtungen weisen.

Deutliche Unterschiede treten jedoch bei den dppe-verbrückten Komplexen auf, so liegen die Verschiebungen der Verbindungen **11**, **23** und **38** im höheren Feld als die der Makrocyclen **13**, **22** und **28**. Dies ist auf die aurophilen Wechselwirkungen in den Komplexen zurückzuführen, durch deren Bildung Elektronendichte von den Au(I) -Zentren abgezogen wird. Dadurch wird wiederum mehr Elektronendichte vom Phosphor an das Gold abgegeben, was zu einer Tieffeldverschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum führt.

Der Vergleich von ^{31}P -NMR-Daten ist nur sinnvoll, wenn es sich um möglichst ähnliche Reste handelt, da kleine elektronische Veränderungen schon eine Verschiebung im

Spektrum verursachen können. Allerdings liegen keine Studien von Gold(I)-Diphosphan-Komplexen mit annähernd gleichen Liganden vor, von denen sowohl Strukturen mit als auch ohne aurophile Wechselwirkungen bekannt sind. Bruce hat die Synthese und Strukturen von einigen diphosphan-verbrückten Goldthiolaten publiziert, darunter offenkettige sowie makrozyklische Komplexe von dppe.^[24] Die offenkettige Verbindung mit *p*-Tolylthiolat weist keinerlei aurophile Wechselwirkungen auf, für die zyklische Verbindung mit Propan-1,3-dithiolat gibt es hingegen Hinweise auf aurophile Wechselwirkungen in Lösung und im Feststoff. Über EXAFS-Messungen konnte ein Au-Au-Abstand von 3.06 Å ermittelt werden.^[105] Die zyklische Verbindung weist eine Tieffeld-Verschiebung von 2 ppm gegenüber den offenkettigen Verbindung auf. Da es sich allerdings um ein aliphatisches Dithiolat handelt, kann ein Vergleich hier lediglich einen Hinweis geben. Des Weiteren wurde ein aromatisches System mit *p*-Tolyl-1,2-dithiolat als Ligand synthetisiert. Hier liegen keine Kristallstruktur-Daten vor, jedoch ist aufgrund der *ortho*-Substitution am Dithiolat davon auszugehen, dass die beiden Gold-Zentren recht nah beieinander liegen. Diese ³¹P-NMR-Verschiebung liegt um knapp 5 ppm tiefer als die der offenkettigen Verbindung. Die Bereiche der ³¹P-NMR-Verschiebungen dieser Verbindungen liegen im selben Bereich wie die in dieser Arbeit untersuchten dppe-Verbindungen.

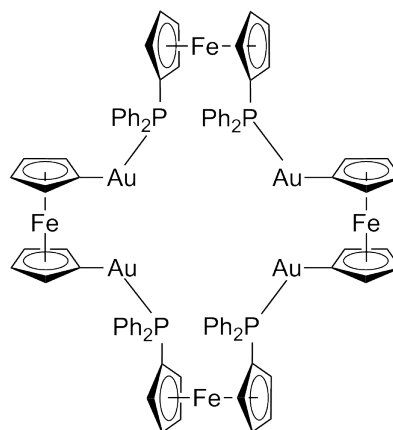


Abb. 3.21: Möglicher tetranuklearer Komplex

Im Fall der dppf-Verbindungen **39** und **40** fällt hingegen auf, dass sich die Verschiebungen kaum unterscheiden. Dies weist darauf hin, dass auch im Komplex **40** keine aurophilen Wechselwirkungen vorliegen. Wenn es sich um die gewünschte Verbindung handelt, liegen die beiden Au(I)-Zentren anscheinend zu weit voneinander entfernt, möglicherweise durch den recht sperrigen dppf-Liganden bedingt. Es ist auch denkbar, dass ein tetranuklearer Komplex vorliegt, in dem zwei dppf-Liganden zwei Fe(CpAu)₂-Einheiten

verbrücken (Abb. 3.21). Durch die Flexibilität der jeweiligen Liganden können sich die Gold(I)-Zentren voneinander weg drehen, ähnlich wie im CpFe(CpAu)-Komplex **39**.

Tabelle 3.11: ^1H -NMR-Verschiebungen [ppm] der *peri*-Positionen in den Gold(I)-Komplexen in CDCl_3

Ligand	Phosphan	Komplex	δ
1-Naphthyl	PPh_3	9	8.58
	dppe	11	8.53
5-Acenaphthyl	PPh_3	25	8.07
	dppe	23	8.07

In den ^1H -NMR-Spektren der monoaurierten Naphthalin- und Acenaphthen-Komplexe fällt auf, dass das Signal des Protons in *peri*-Position zum Gold(I) verhältnismäßig stark tieffeldverschoben ist (Tabelle 3.11). Alle Werte liegen über 8 ppm, was typisch für Protonen in dieser Position ist und den Erfolg der Synthesen belegt. Dabei unterscheiden sich die PPh_3 - und dppe-Komplexe jeweils nur geringfügig. Dies bestätigt die Annahme, dass in den dppe-verbrückten Komplexen **11** und **23** keine aurophilen Wechselwirkungen vorliegen. Wäre dies der Fall, würden sich die ^1H -NMR-Verschiebungen durch den Einfluss des Anisotropie-Kegels der jeweils anderen Naphthyl- oder Acenaphthyl-Einheit aufgrund der räumlichen Nähe deutlich verändern.

3.1.6 DFT-Rechnungen und Lumineszenz der Gold(I)-Komplexe

Zum besseren Verständnis der Reaktionen zur Darstellung von den Au(I)-Verbindungen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. DFT wurde aufgrund der geringeren benötigten Rechenkapazität der Vorzug gegenüber HF bzw. DF gegeben. Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten, wurde ein relativistischer Basissatz verwendet. Sämtliche Phenylgruppen wurden dabei zur Verkürzung der Rechenzeit durch Methylgruppen ersetzt. Berechnete Verbindungen sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

Tabelle 3.12: Vergleich der durchschnittlichen, kristallographisch ermittelten und der berechneten Daten der Verbindungen **13** und **28**

Komplex	Au-Au [Å]		C-C [Å]		P-Au-C [°]	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
13	2.904	2.941	2.527	2.534	173.37	173.4
28	3.010	3.122	3.346	3.382	175.2	171.2

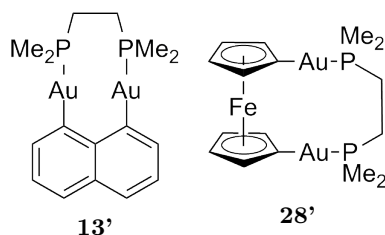


Abb. 3.22: Berechnete Verbindungen

Der Vergleich der berechneten Strukturen der Komplexe **13'** und **28'** mit den durch Röntgendiffraktometrie ermittelten weist auf eine hohe Genauigkeit hin (Abb. 3.22). Die entscheidenden Bindungslängen und -winkel stimmen besonders bei der Naphthalin-Verbindung sehr gut überein, wie in Tabelle 3.12 dargestellt. Daher wurden die Geometrieoptimierungen für das Acenaphthen-Derivat **22'** (wovon keine Kristallstruktur vorliegt) sowie das Acenaphthylen-Derivat **41'** (welches im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert wurde) als Grundlage für einen Strukturvergleich herangezogen. Der Au-Au-Abstand und die C-Au-P-Winkel sind bei allen drei naphthalin-basierten Systemen quasi identisch. Mit zunehmender Konjugation im aromatischen System steigt dessen Planarität, wie an den Au-C-C-Au-Winkeln gut zu beobachten ist. Weichen sich die Gold-Atome am Naphthalin noch mit 9° aus, liegt der Torsionswinkel am Acenaphthen bei 4° , während am Acenaphthylen mit 1° quasi keine Abweichung aus der Ebene beobachtet werden kann. Auch der Winkel zwischen der C₂-Brücke des Phosphans und dem aromatischen

System nimmt vom Naphthalin- zum Acenaphthylen-Derivat deutlich ab (Tabelle 3.13, Abb. 3.23). Wie an den unterschiedlichen Kristallstrukturen von **13** erkennbar, können diese Werte im Festkörper oder auch in Lösung stark abweichen. Dennoch ist dies ein starkes Indiz, dass über weitere Substituenten am Naphthalin-System die Planarität und Konjugation im Komplex und somit möglicherweise die Lumineszenz gesteuert werden kann.

Tabelle 3.13: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den berechneten Strukturen von **13'**, **22'** und **41'**

Ligand	Komplex	Au-Au	C _a -C _b	P-Au-C	Au _a -C _a -C _b -Au _b	C _a -C _b -C _d -C _c
Naphthalin	13'	2.941	2.534	173.4	8.8	50.2
Acenaphthen	22'	2.994	2.572	174.2	4.0	42.9
Acenaphthylen	41'	2.992	2.582	174.2	0.7	37.5

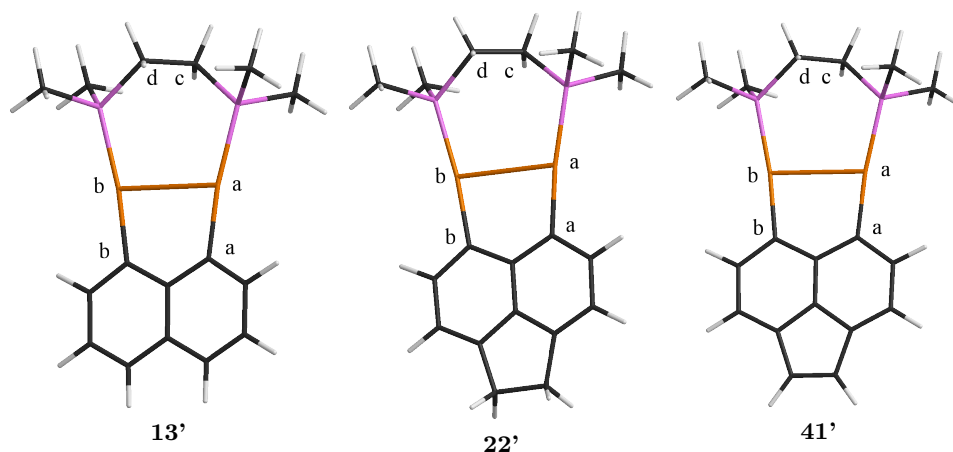


Abb. 3.23: Berechnete Strukturen der naphthalin-basierten Systeme im Vergleich

Von Verbindung **13** wurden Lumineszenz-Spektren (Abb. 3.24) bei Raumtemperatur in entgastem DCM aufgenommen. Die Emission weist vibronische Strukturen auf, was auf einen naphthalin-zentrierten Übergang (allgemein: IL, intra-ligand) hinweist. Die Differenz der Wellenlänge der Kante des Absorptionsmaximums zur Kante des Emissionsmaximums, welche als Stokes-Shift bezeichnet wird, ist mit knapp 200 nm jedoch verhältnismäßig groß. Dies weist auf eine Beteiligung der Gold-Atome im angeregten Zustand hin. Die Lebensdauer der Emission beträgt 21.8 μ s in Lösung, und steigt auf 50.9 μ s im Feststoff bei 77 K. In nicht entgasten Lösungsmitteln weist der Komplex hingegen kaum Lumineszenz auf, was ein Hinweis auf einen ³IL-Übergang ist. Dieser Übergang ist spin-verboden und wird durch Triplett-Sauerstoff gequench.^[106]

Zur Verdeutlichung der Übergänge ist in Abb. 3.25 ein vereinfachtes MO-Schema

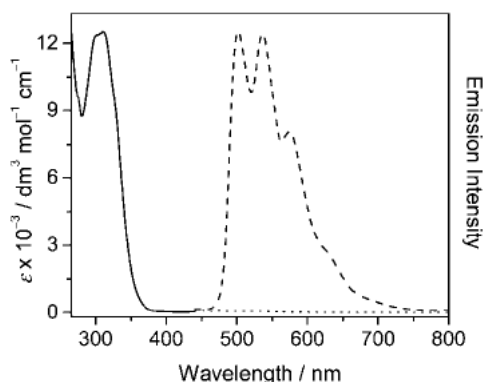


Abb. 3.24: Absorptions- (—) und Emissionsspektren unter Luft (···) und deoxygenierten Bedingungen (- - -) von **13** in DCM bei Raumtemperatur

eines Metallkomplexes dargestellt. Ausgehend vom bindenden, liganden-basierten π L-Orbital kann sowohl in das antibindende, metall-basierte σ M*-Orbital, als auch in das antibindende π L*-Orbital angeregt werden. Ersteres wird als LMCT- (ligand-to-metal-charge-transfer), Letzteres als LC-Übergang (ligand-centered) bezeichnet. Analog dazu lassen sich auch Elektronen von einem bindenden π M-Orbital durch einen MC- (metal-centered) oder einen MLCT-Übergang (metal-to-ligand-charge-transfer) anregen. Hierbei handelt es sich jeweils um Singulett-Zustände. Der Triplett-Zustand des π L*-Orbitals liegt energetisch etwas niedriger als der Singulett-Zustand und kann über ein Intersystem-Crossing erreicht werden, bei dem der Spin des Elektrons umgekehrt wird. Die bei Komplex **13** beobachtete 3 IL-Emission ist auf die Relaxation von diesem 3 π L*-Orbital in das π L-Orbital (HOMO) zurückzuführen.

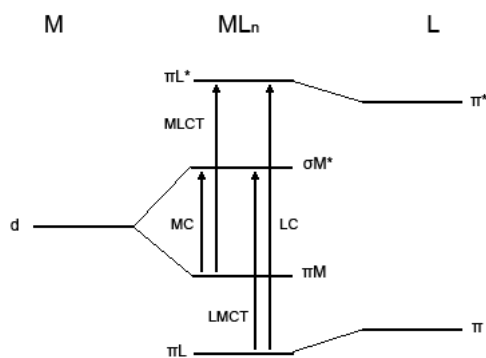


Abb. 3.25: Vereinfachtes MO-Schema eines Metallkomplexes mit möglichen Absorptions-Übergängen (nach Balzani^[107])

Die von Gabbaï^[104] publizierte Lumineszenz-Spektren der dppm-Verbindung **17** weisen in Lösung einen identischen Verlauf zu dem hier gemessenen dppe-Komplex **13** auf. Im Feststoff jedoch ist das Emissionsmaximum deutlich rotverschoben, was auf das Vorhandensein von intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen zurückgeführt wird. Solche konnten in Kristallstrukturen beobachtet werden.

DFT-Rechnungen zeigen, dass das HOMO größtenteils am Naphthalin lokalisiert ist, während die Gold-Atome nur zu einem geringen Teil beteiligt sind. Das HOMO vom Acenaphthen-Komplex **22'** weist eine analoge Verteilung auf. Bei beiden Verbindungen ist zu beobachten, dass die Knotenebenen der Orbitale durch die Kohlenstoffatome, die die Ringe verbinden, verläuft. Im Vergleich dazu weist das HOMO des Acenaphthylen-Komplexes **41'** eine Verteilung über beinahe das gesamte aromatische System auf, lediglich ein Kohlenstoffatom ist nicht beteiligt (Abb. 3.26).

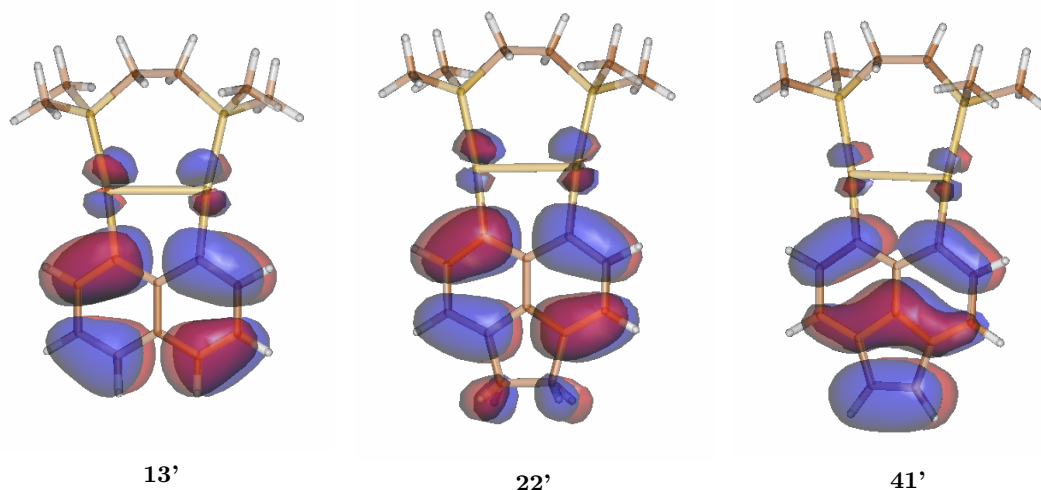


Abb. 3.26: HOMOs der naphthalin-basierten Systeme im Vergleich

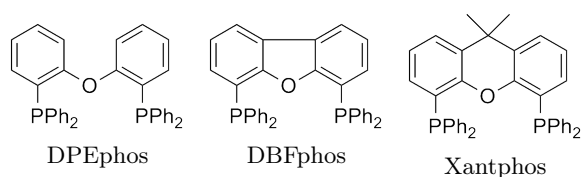


Abb. 3.27: Von Gray verwendete Diphosphane

Die Arbeitsgruppe von Gray konnte diverse diphosphan-verbrückte dinukleare 1-Naphthyl-Komplexe darstellen, von denen Lumineszenzspektren aufgenommen wurden.^[108]

Dabei wurden DPEphos (welches eine flexible Ether-Brücke besitzt), sowie DBFphos und Xantphos (welche starre zyklische Ether enthalten) als Diphosphane eingesetzt (Abb. 3.27). Der DPEphos-Komplex weist im Feststoff eine Struktur auf, bei dem sich die beiden Au(I)-Einheiten voneinander wegdrehen, während für das Xantphos-Derivat intramolekulare aurophile Wechselwirkungen beobachtet werden. Vom analogen DBFphos-Komplex konnte keine Kristallstruktur gemessen werden, ähnliche 2-Naphthyl-Komplexe weisen jedoch mit einem Au-Au-Abstand von über 3.6 Å keine aurophilen Wechselwirkungen auf. Dies spiegeln auch die Absorptionsspektren wider, die Spektren der DPEphos- und der DBFphos-Komplexe weisen einen annähernd identischen Verlauf auf. Die Emissionsspektren ähneln sich sehr stark und weisen wie bei der hier vermessenen Verbindung **13** vibronische Strukturen auf, die auf das Naphthalin-System zurückzuführen sind. Zusätzlich wurde für die DPEphos- und Xantphos-Komplexe die Verteilung der HOMOs und LUMOs berechnet. Ähnlich wie bei **13'** ist das HOMO größtenteils naphthalin-basiert, während das LUMO eher am Diphosphan lokalisiert ist. Die Beteiligung der Metallzentren ist dabei sehr gering. Zeitaufgelöste DFT-Rechnungen (TDDFT) zeigen, dass der angeregte Triplett-Zustand bis auf vernachlässigbar kleine Abweichungen die gleiche Struktur einnimmt wie der Singulett-Grundzustand. Im Weiteren wird hier davon ausgegangen, dass dies auch für Verbindung **13'** zutrifft und auf eine zeitaufwendige TDDFT-Rechnung verzichtet.

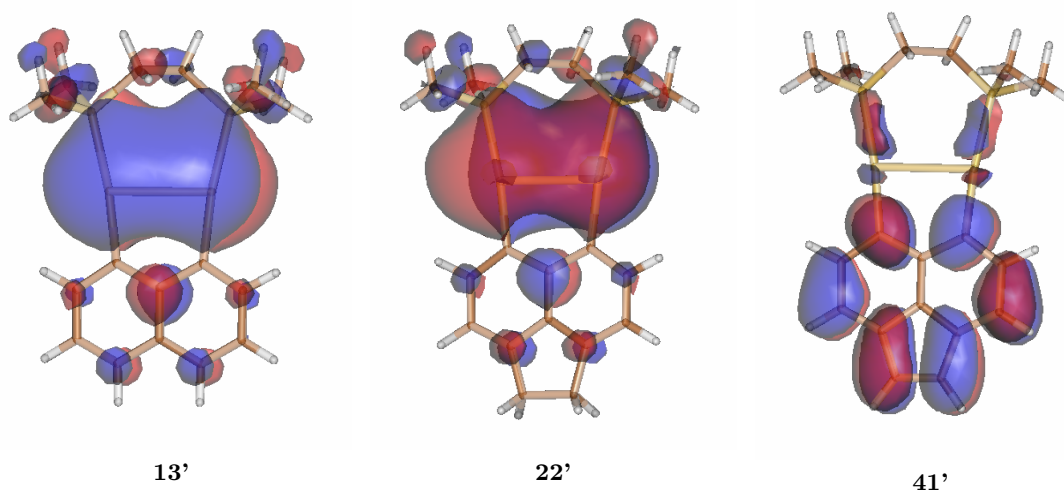


Abb. 3.28: LUMOs der naphthalin-basierten Systeme im Vergleich

Für die angeregten Triplett-Zustände der Komplexe von Gray wurden die Ursprünge berechnet. Für den Komplex mit aurophilen Wechselwirkungen stammen diese größtenteils von einer Anregung des HOMO in das LUMO+2 oder LUMO+4. Für den DPEphos-Komplex ohne aurophile Wechselwirkungen spielt auch die Anregung aus dem HOMO-1 in mehrere über dem LUMO gelegene Orbitale eine Rolle. DFT-Rechnungen der LUMOs der Komplexe **13'** und **22'** weisen eine starke Beteiligung der Goldatome auf. Auch die energetisch darüber liegenden Orbitale weisen eine sehr ähnliche Verteilung auf. Das LUMO der Verbindung **41'** zeigt hingegen eine sehr geringe Beteiligung der Goldatome. Der Großteil des LUMOs liegt hier am aromatischen System, weist jedoch mehrere Knotenebenen auf. Dadurch können die beiden Kohlenstoffatome zwischen den Sechsringen, ähnlich wie bei den HOMOs der Verbindungen **13'** und **22'**, nichts zu dem Orbital beitragen (Abb. 3.28).

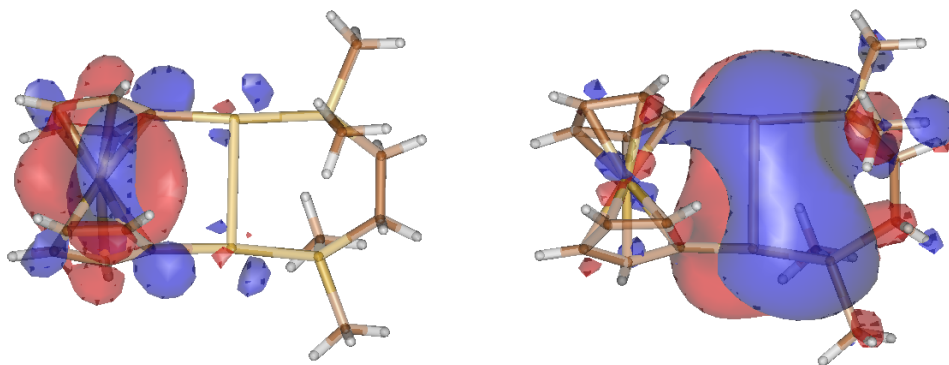


Abb. 3.29: HOMO (links) und LUMO (rechts) der Verbindung **28'**

Für den Ferrocenkomplex **28'** wurden ebenfalls die Orbitale berechnet. Hier ist allerdings keine Lumineszenz zu erwarten oder beobachten, da der angeregte Zustand durch das enthaltene Eisen(II) gequencht wird. Dies liegt daran, dass hier unter dem $^3\pi L^*$ -Orbital noch ein Quintett-Zustand des Eisens zu finden ist, der dann strahlungslos relaxiert.^[109] An der Verteilung der Molekülorbitale ist gut zu erkennen, dass die Ferroceneinheit eine große Rolle spielt. Das HOMO ist beinahe ausschließlich am Ferrocen lokalisiert. Am LUMO sind vor alle die Gold- und Phosphoratome, aber auch das Eisenatom beteiligt (Abb. 3.29).

Zusätzlich wurde die Strukturoptimierung des dppf-Komplexes **40'** durchgeführt (Abb. 3.30). Hierbei zeigt sich ein Au-Au-Abstand von 3.603 Å. Aurophile Wechselwirkungen liegen hier also nicht vor, weshalb sich die beobachtete Verschiebung im ^{31}P -NMR-

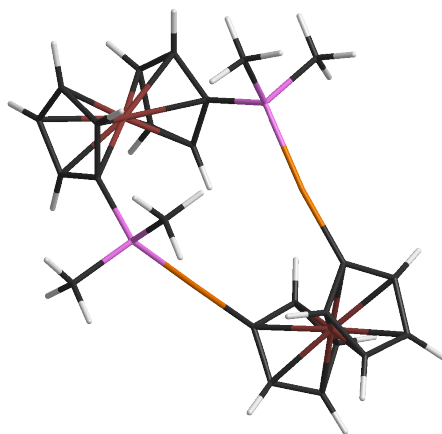


Abb. 3.30: Berechnete Struktur von **40'**

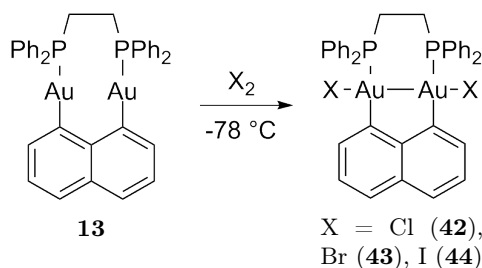
Spektrum kaum von der chemischen Verschiebung der 1-Ferrocenyl-Verbindung **39** unterscheidet.

3.2 Oxidationsreaktionen

3.2.1 Naphthalinkomplexe

Die oxidative Addition von Halogenen an die Gold-Zentren wurde zunächst am dinuklearen Naphthalinsystem **13** eingehend untersucht. Wegen der räumlichen Nähe der beiden Gold-Zentren ist hier eine Oxidation zu Au(II) unter Ausbildung einer Au-Au-Bindung möglich. Durch die Umsetzung mit PhICl_2 als Chlorierungsreagenz in DCM bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein tief rot gefärbtes Produkt erhalten. Die Analyse beschränkt sich auf Tieftemperatur-NMR-Messungen, da die Au(II)-Verbindung **42** bei Temperaturen über $-30\text{ }^\circ\text{C}$ rasch die Farbe ändert, was auf eine Isomerisierung wie bei den orthometallierten Arylphosphan-Komplexen hinweist (Kapitel 2.2.1). Einkristalle konnten auch bei entsprechend tiefen Temperaturen nicht gewonnen werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt jedoch deutlich, dass es sich um eine symmetrische Verbindung mit nur einem magnetisch äquivalenten P-Atom handelt. Die Verschiebung von **42** ist mit 29.4 ppm im Vergleich zur Au(I)-Verbindung **13** (38.3 ppm) deutlich hochfeldverschoben.



Schema 3.5: Oxidative Addition

Eine Umsetzung mit Br_2 bzw. I_2 lieferte die entsprechenden Komplexe **43** und **44** (Schema 3.5). Auch diese sind stark gefärbt, isomerisieren allerdings schneller als der Chlor-Komplex **42**. Selbst in den bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gemessenen NMR-Spektren sind bereits die Signale der Isomerisierungsprodukte und Zwischenstufen zu erkennen. Die Signale der Produkte sind auch hier mit 28.4 (**43**) und 37.6 ppm (**44**) hochfeldverschoben.

Einen weiteren Hinweis auf die Existenz der postulierten Strukturen liefern die Raman-Spektren der Verbindungen. Bei **42** und **43** konnten entsprechende Banden bei 174 bzw. 135 cm^{-1} für die Au-Au-Schwingung beobachtet werden. Ähnliche Werte wurden für $[\text{X}_2\text{Au}_2\{(\text{CH}_2)\text{PPh}_2\}_2]$ berichtet, wo ebenfalls eine X-Au-Au-X-Einheit vorliegt.^[110] Die Werte sind in Tabelle 3.14 gegenübergestellt. Das Spektrum der iodierten Verbindung

44 ist nicht aussagekräftig, da die erwartete Schwingung außerhalb des Messbereichs liegt.

Tabelle 3.14: Vergleich der Wellenzahlen der Au-Au-Schwingungen

Komplex	X	Raman [cm^{-1}]	
		gemessen	Literatur ^[110]
42	Cl	174	162
43	Br	135	132
44	I	n.b.	103

Zudem sind die symmetrischen Au-X-Schwingungen der X-Au-Au-X-Einheit im Raman-Spektrum gut zu erkennen und liegen im erwarteten Bereich. Die asymmetrischen Au-X-Schwingungen sind hingegen nur im FIR-Spektrum zu beobachten. Für den Chlorido-Liganden werden Wellenzahlen um 270 cm^{-1} erwartet,^[111] die Brom- und Iod-Verbindungen sollten aufgrund ihrer größeren Masse deutlich geringere Wellenzahlen aufweisen. Zur besseren Auswertung der FIR-Spektren wurden die Frequenzen mittels DFT-Rechnungen ermittelt und mit den tatsächlich gemessenen Werten verglichen. Hierfür wurden zunächst die Geometrien entsprechender Modellverbindungen, die Methyl- statt Phenylgruppen tragen, errechnet. Die gemessenen Werte des Chloro-Komplexes **42** stimmen sehr gut mit den berechneten überein, ebenso wie die des Bromo-Komplexes **43**. Wie bei den Au-Au-Schwingungen liegen die erwarteten Frequenzen für den Iodo-Komplex **44** außerhalb des Messbereichs. Ein Vergleich der Werte ist in Tabelle 3.15 dargestellt.

Tabelle 3.15: Vergleich der Wellenzahlen der asymmetrischen Au-X-Schwingungen

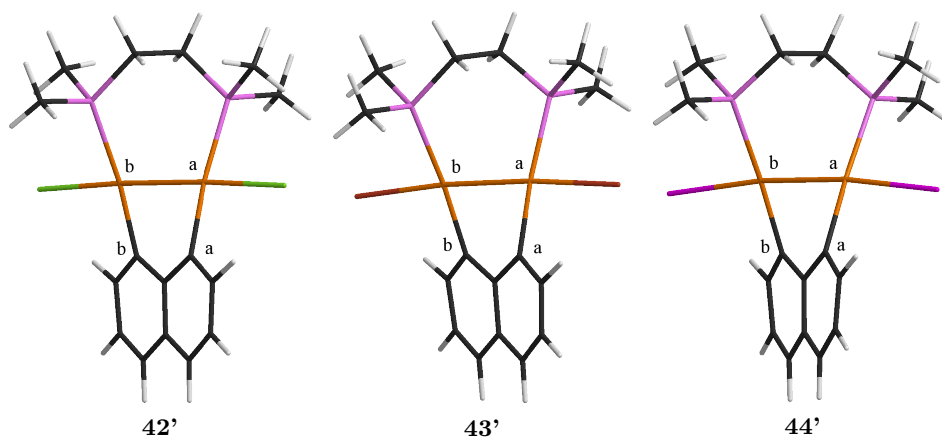
Komplex	X	Raman [cm^{-1}]		FIR [cm^{-1}]	
		gemessen	Literatur ^[111]	gemessen	berechnet
42	Cl	306	310	283	274
43	Br	203	202	167	156
44	I	142	164	n.b.	129

Die berechneten Strukturen bestätigen die erwartete quadratisch-planare Koordination der Au(II)-Zentren (Abb. 3.31). Der Naphthalin-Ligand ist im Gegensatz zu der Au(I)-Verbindung **13** deutlich stärker verzerrt, die Au-C-C-Au-Torsionswinkel liegen hier zwischen 30° (Cl) und 39° (I). Die Au-Au-Abstände steigen hingegen nur minimal mit der Größe des Halogenids, von 2.629 \AA für das Chloro-Derivat bis 2.662 \AA für das Iod-Derivat. Diese Werte sowie die Winkel um die Gold-Zentren sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den berechneten Strukturen von **42'**, **43'** und **44'**

Komplex	X	Au-Au	P-Au-C	P-Au-X	P-Au-Au	Au _a -C _a -C _b -Au _b
42'	Cl	2.629	173.9	82.4	99.7	30.1
43'	Br	2.644	175.0	84.0	99.1	34.0
44'	I	2.662	174.8	86.7	97.6	38.8

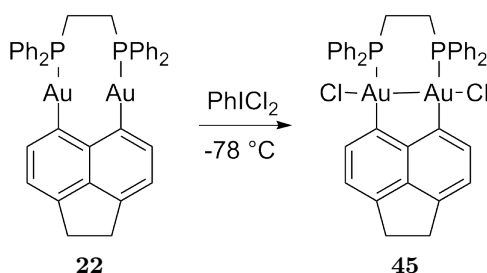
Wie die berechneten Au-Au-Abstände zeigen, handelt es sich hier um kovalente Bindungen, die deutlich kürzer sind als die in den Digold(I)-Komplexen beobachteten aurophilen Wechselwirkungen. Kristallstrukturen von diversen Digold(II)-Verbindungen zeigen Au-Au-Abstände zwischen 2.550 und 2.695 Å.^[17] Die hier berechneten Abstände liegen somit in der oberen Hälfte dieses Bereichs. Kürzere Abstände wurden in der Regel bei Komplexen mit schwefel-haltigen Yliden als verbrückenden Liganden erhalten.


Abb. 3.31: Berechnete Strukturen der Au(II)-Verbindungen **42'**, **43'** und **44'** im Vergleich

Auch der dppp- (**14**) und der dppb-Komplex (**15**) wurden mit PhICl₂ oxidiert. Hierbei entstehen jedoch Mischungen von verschiedenen Produkten, die nicht weiter getrennt wurden. Möglicherweise tritt hier auch schon bei tiefen Temperaturen die Isomerisierung ein, jedoch liegen auch bei Raumtemperatur Mischungen vor. Auf eine Umsetzung mit Brom oder Iod wurde daher verzichtet.

3.2.2 Acenaphthenkomplexe

Das dppe-Derivat **22** wurde mit PhICl_2 in DCM bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu dem entsprechenden Au(II)-Komplex **45** umgesetzt (Schema 3.6). Zunächst bildet sich eine dunkel lilafarbene Lösung, die nach ca. 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bereits deutlich hellere Farbe annimmt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen wurde daher das Halogenierungsmittel nicht abgetrennt, sondern die Reaktion direkt im NMR-Röhrchen angesetzt und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.



Schema 3.6: Oxidative Addition

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein Singulett bei 31.4 ppm. Im Vergleich zur ^{31}P -NMR-Verschiebung der Gold(I)-Verbindung ist dies deutlich hochfeldverschoben. Zusätzlich sind vier Dubletts sehr geringer Intensität zu beobachten, was auf eine bereits einsetzende Isomerisierung hindeutet. Jeweils zwei der Dubletts weisen eine identische Kopplungskonstante von 58 bzw. 61 Hz auf. Neben dem Produkt liegen also noch zwei weitere Spezies vor, die jeweils zwei magnetisch inäquivalente P-Atome aufweisen. Die Verbindung **45** isomerisiert bereits bei deutlich tieferen Temperaturen als die analoge Naphthalin-Verbindung **42**, was durch die beobachtete Farbveränderung nach längerem Stehen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bestätigt wird. Die Halbwertszeit der Isomerisierung konnte zwar nicht genau vermessen werden, wird aber anhand der schnellen Farbveränderung bei Raumtemperatur auf nur wenige Minuten geschätzt.

3.2.3 Ferrocenkomplexe

Analog zu den starren Ringsystemen Naphthalin und Acenaphthen wurden die ferrocen-basierten Komplexe mit PhICl_2 bei tiefen Temperaturen versetzt. Eine oxidative Addition am Au(I) ist aufgrund der starken Affinität von Gold zu Halogenen sehr viel wahrscheinlicher als eine Reaktion mit dem Eisen. Untersucht wurden die dppe- und dppf-Verbindungen **46** und **47** bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 3.32). Beide Komplexe weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum bei dieser Temperatur ein Singulett bei 40,2 bzw. 27,5 ppm auf. Im Gegensatz zu den dppe-Verbindungen **42** und **45** wird bei **46** jedoch eine Tieffeldverschiebung beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund der geringen Löslichkeit bei dieser Temperatur zwar nicht allzu aussagekräftig, allerdings sind etliche Signale im Bereich der Cp-Protonen zu erkennen, die im Vergleich zur Gold(I)-Verbindung tieffeldverschoben sind. Dies weist auf eine Zersetzung der Ferrocen-Einheit hin, die gewünschte dppe-Verbindung liegt also vermutlich nicht vor.

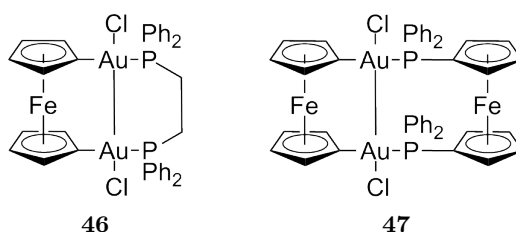


Abb. 3.32: Au(II)-Ferrocen-Komplexe

Der dppf-Komplex **47** weist im ^1H -NMR-Spektrum hingegen alle erwarteten Signale auf, wobei die Signale der Cp-Protonen zu **40** nur geringfügig tieffeldverschoben sind. Die Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals liegt mit 40,2 ppm ebenfalls etwas tiefer als in der Au(I)-Ferrocen-Verbindung **40** (39,2 ppm), was für die bisher untersuchten Au(II)-Verbindungen untypisch ist. Dies ist jedoch darauf zurückzuführen, dass in **40** keine aurophilen Wechselwirkungen vorliegen. Der Vergleich der Oxidationsprodukte der dppe-Verbindungen **13** und **22** mit den verbrückten Au(I)-Verbindungen **11** und **23**, die keinerlei aurophile Wechselwirkungen aufweisen, zeigt eine sehr ähnliche ^{31}P -NMR-Verschiebung auf. Die Verschiebung der Ferrocen-Verbindung **47** liegt also durchaus im zu erwartenden Bereich.

Da im Falle der Ferrocenyl-Liganden neben den Gold-Atomen auch ein oder mehrere Eisen-Zentren für Redox-Prozesse zur Verfügung stehen, wurden von einigen der Ferrocen-Gold(I)-Komplexe Cyclovoltammogramme aufgenommen.

Der dppe-Komplex **28** weist dabei eine reversible Einelektronenoxidation bei $-0,68\text{ V}$

auf (Abb 3.33), was auf die Oxidation des Eisen(II) zurückzuführen ist. Eine Oxidation der beiden Gold(I)-Zentren würde zwei Elektronen erfordern, zudem vermutlich bei deutlich höheren Potentialen auftreten, als hier vermessen wurden.

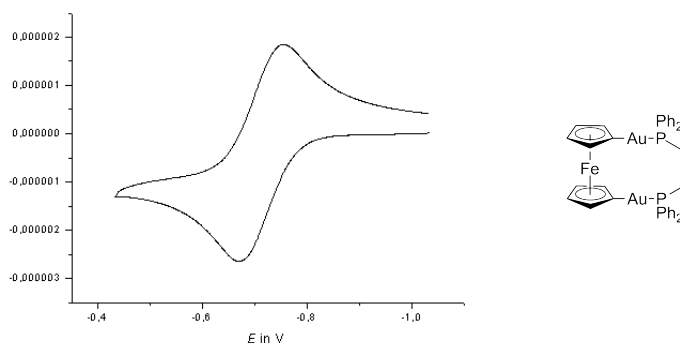


Abb. 3.33: Cyclovoltammogramm der Verbindung **28**

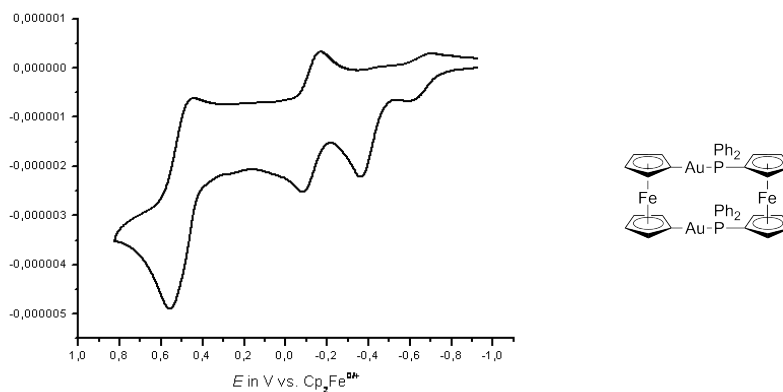


Abb. 3.34: Cyclovoltammogramm der Verbindung **40**

Im Vergleich dazu weist das Cyclovoltammogramm der analogen dppf-Verbindung **40** einige Unterschiede auf. Auch hier ist eine reversible Oxidation bei -0.65 V zu beobachten, welche dem FcAu_2 -Fragment zugeordnet wird. Diese ist allerdings deutlich kleiner als die anderen Peaks dieser Verbindung. Zusätzlich treten hier eine irreversible Oxidation bei -0.38 V und eine weitere reversible bei -0.13 V auf (Abb. 3.34).

Betrachtet man das Cyclovoltammogramm der Verbindung **39**, die ebenfalls eine dppf-Einheit, jedoch zwei FcAu -Einheiten beinhaltet, fallen ähnliche Peaks auf. Bei -0.39 V ist eine reversible Oxidation zu beobachten, sowie in diesem Fall zwei reversible Oxidationen

bei -0.14 und -0.02 V (Abb. 3.35). Im Bereich von -0.6 bis -0.7 V ist liegt hingegen kein Peak vor. Oxidationen in diesem Bereich wurden der FcAu_2 -Einheit zugeordnet, weshalb dieser hier nicht beobachtet werden kann. Eine Übersicht der Oxidationspotentiale der Verbindungen **28**, **40** und **39** ist in Tabelle 3.17 gegeben.

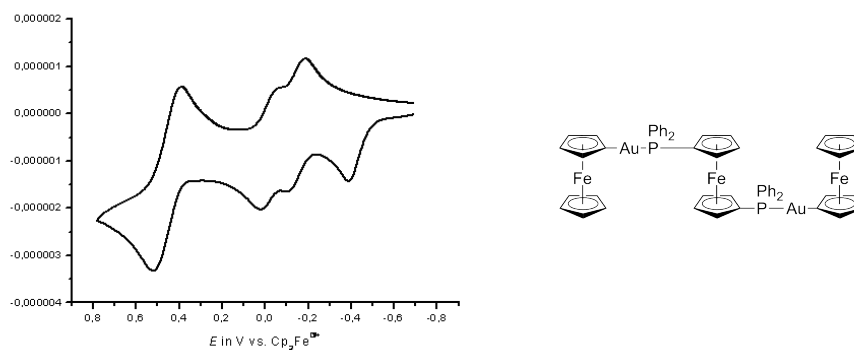


Abb. 3.35: Cyclovoltammogramm der Verbindung **39**

Tabelle 3.17: Oxidations- bzw. Halbstufenpotentiale der Verbindungen **28**, **40** und **39** in V

28	40	39
-0.68 (rev)	-0.65 (rev)	
	-0.38 (irr)	-0.39 (irr)
	-0.13 (rev)	-0.14 (rev)
		-0.02 (rev)
	0.52 (rev)	0.50 (rev)

rev = reversibel, irr = irreversibel

Beide Verbindungen weisen eine zusätzliche reversible Oxidation bei einem Potential von etwa 0.5 V, welche möglicherweise von den Gold(I)-Zentren herrührt. Um zu untersuchen, wo die irreversible Oxidation stattfindet und welche strukturellen Änderungen dies möglicherweise mit sich bringt, wurde der dppf-Komplex **39** mit einem Ferrocenium-Salz als Oxidationsmittel im Verhältnis von 1:1 umgesetzt und das Produkt untersucht. Die Oxidation führt zu einer Verbindung, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich Signale für einen einfach substituierten Cp-Ring sowie einen unsubstituierten Cp-Ring im Verhältnis 1:1 aufweist. Demnach wurde im Laufe der Oxidation eine Ferrocen-Einheit eliminiert. Eine positive ESI-MS-Messung bestätigte dies, hier wurde ein m/z -Verhältnis von 1133.0415 gefunden, was $[\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} + \text{H}]^+$ entspricht.

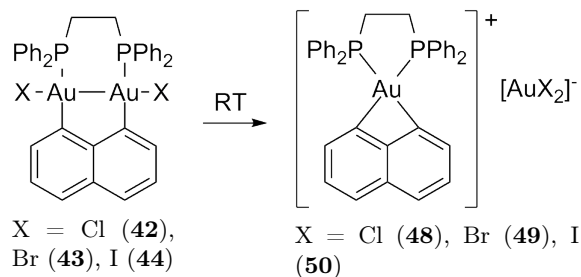
Die Oxidation von dppf verläuft deutlich komplexer als die von Ferrocen. Zunächst wird das Fe(II)-Zentrum zu Fe(III) oxidiert, doch dann bildet sich ein P-Radikal-Kation.

Diese Radikale können dimerisieren und weitere Zerfallsreaktionen eingehen, weshalb die Oxidation irreversibel verläuft.^[112] Wird der Phosphor über das freie Elektronenpaar an ein Metall koordiniert, ist in der Regel eine reversible Oxidation zu beobachten.^[113] Aufgrund der starken Affinität von Gold zu Phosphor ist eine Bindungsspaltung hier eher unwahrscheinlich. Um eine Ferrocen-Einheit zu eliminieren, ist die Spaltung entweder der Au-C- oder der P-C-Bindungen notwendig. Bei der Analyse der Cyclovoltammogramme fällt auf, dass die irreversible Oxidation etwa doppelt so groß ausfällt wie die nachfolgenden reversiblen Oxidationen. Eine Zwei-Elektronen-Oxidation lässt also auf die Eliminierung innerhalb der dppf-Einheit schließen, da hier durch die Bildung von Radikal-Kationen am Phosphor zwei P-C-Bindungen gespalten werden können. Die entstehenden Radikale können anschließend unter Bildung einer P-P-Bindung dimerisieren. Dadurch würde ein dikationischer Digold-Komplex mit einer Ph₂P-PPh₂-Brücke entstehen.

3.3 Isomerisierungsreaktionen der Au(II)-Verbindungen

3.3.1 Naphthalinkomplexe

Die Isomerisierung der Naphthalin-Au(II)-Spezies erfolgt, vermutlich über eine oder mehrere Zwischenstufen, zu Salzen, die aus einem Au(III)-haltigen Kation und einem $[\text{AuX}_2]^-$ -Anion bestehen (Schema 3.7).



Schema 3.7: Isomerisierung

Der Isomerisierungsprozess ist mit dem bloßen Auge zu beobachten, da die Au(II)-Verbindungen stark rötlich, die Isomerisierungsprodukte hingegen gelblich bis farblos sind. Die Isomerisierung des Chloro-Komplexes **42** zu dem entsprechenden Salz **48** wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt und eine Halbwertszeit von etwa 1.5 h ermittelt (Abb. 3.36).

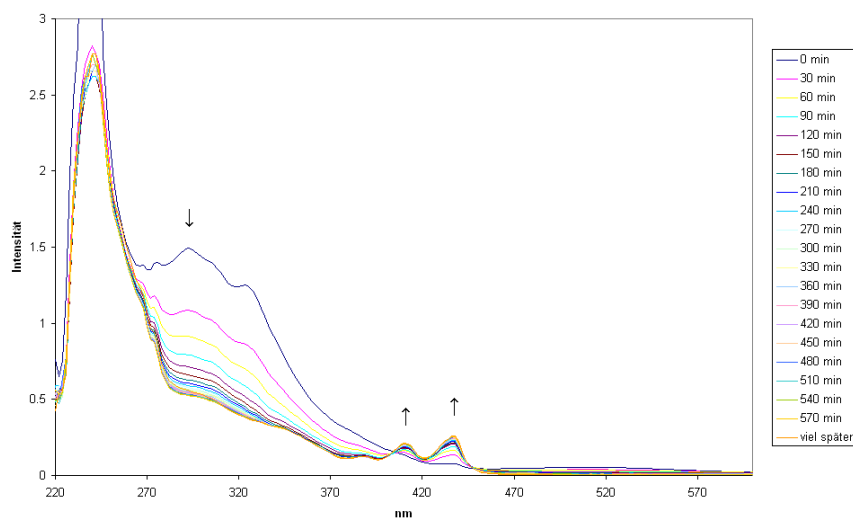


Abb. 3.36: UV-Vis-Spektren zur Verfolgung des Isomerisierungsprozesses von **42** zu **48**

Ähnliche Versuche waren mit der Brom- und Iodverbindung nicht möglich, da die Isomerisierung bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Die Verbindungen **48**, **49** und **50** werden auch erhalten, wenn die Gold(I)-Spezies bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Halogenierungsreagenz versetzt wird.

Die Halbwertszeit der C-C-Kupplungsreaktion der orthometallierten Arylphosphan-Komplexe weist eine ähnliche Abhängigkeit vom Halogen auf.^[38] DFT-Berechnungen zufolge liegt dies an den energetisch günstigeren Übergangszuständen der Iodo- und Bromo-Verbindungen im Vergleich zum Chloro-Derivat.^[39]

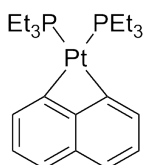
Es konnten noch keine Einkristalle der Isomerisierungsprodukte zur Kristallstrukturanalyse gewonnen werden, die Strukturaufklärung basiert daher auf NMR- und FIR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Daten. Die NMR-Spektren weisen auf eine symmetrische Verbindung mit äquivalenten P-Atomen sowie einer symmetrisch substituierten 1,8-Naphthalin-Einheit hin. In den negativen ESI-MS-Spektren sind Peaks für die jeweiligen $[\text{AuX}_2]^-$ -Anionen zu erkennen, entsprechende Au-X-Schwingungen sind auch im FIR-Spektrum zu beobachten (Tabelle 3.18).

Tabelle 3.18: Vergleich der gemessenen mit den theoretisch erwarteten Daten der $[\text{AuX}_2]^-$ -Anionen

Komplex	X	ESI-MS (-) [m/z]		FIR [cm^{-1}]	
		gemessen	berechnet	gemessen	Literatur ^[111]
48	Cl	266.9076	266.9043	318	329
49	Br	354.8052	354.8032	224	209
50	I	450.7811	450.7755	207	210

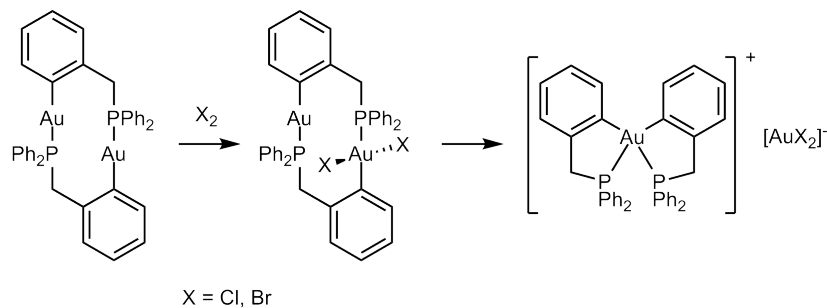
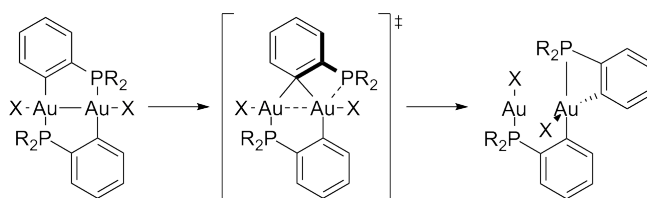
Für die Kationen ergibt sich im positiven ESI-MS für alle Verbindungen ein Signal von 721.1509 ± 0.0026 m/z , was dem berechneten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 721.1488 für $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{AuP}_2]^+$ entspricht. Aus diesen Daten lässt sich eine Struktur herleiten, in denen ein Au-Zentrum von jeweils einem chelatisierenden dppe- und 1,8-Naphthyl-Liganden komplexiert ist. Für das Gold ergibt sich daher die Oxidationsstufe +3. Diese Form der Koordination durch ein Naphthalin-System ist von einigen anderen Übergangsmetallen wie dem zu Au(III) isoelektronischen Pt(II) bereits bekannt (Abb. 3.37).^[65] Der C1-Pt-C8-Winkel weicht hier mit $66.57(15)^\circ$ erheblich von den idealen 90° ab.

Des Weiteren wurde die Isomerisierung des Chlorids **42** zu **48** ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Trotz des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses konnte die Halbwertszeit von ca. 1.5 h bestätigt werden. Hier können außerdem Signale beobachtet werden, die weder der Au(II)-Verbindung, noch dem Isomerisierungsprodukt zugeordnet werden können. Es handelt sich dabei um zwei Dubletts mit einer P-P-Kopplungskon-


Abb. 3.37: 1,8-Naphthalindiyl-chelatisierter Platin-Komplex

stante von 7.7 Hz. Ein Dublett weist eine Verschiebung von 39 ppm auf, was im Bereich der Au(I)-Verbindung **13** liegt. Das zweite Dublett liegt mit einer Verschiebung von 27 ppm deutlich weiter im hohen Feld, sogar etwas höher als das Signal der Au(II)-Verbindung **42**. Diese Werte lassen daher auf eine Au(I)-Au(III)-Verbindung schließen. Vermutlich handelt es sich dabei um mindestens eine Zwischenstufe des Isomerisierungsprozesses, die jedoch nicht isoliert werden konnte.

Bei der Isomerisierung des orthometallierten Arylphosphan-Systems $[\text{Au}_2\text{X}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PR}_2)_2]$ konnte für $\text{X} = \text{I}$ eine Kristallstruktur einer Au(I)-Au(III)-Zwischenstufe gewonnen werden, in der ein Ligand das Gold(III)-Zentrum chelatisiert, während der andere Ligand weiterhin beide Au-Atome verbrückt. Hierbei kann es anschließend je nach Substitutionsmuster am Liganden entweder zu einer Migration eines X und einer P-Einheit des Liganden zu einer Au(I)-Au(III) X_2 -Verbindung, oder durch reduktive Eliminierung zu einer C-C-Kupplung der beiden Liganden (Schema 3.8).^[42]


Schema 3.8: Isomerisierung der orthometallierten Benzyl-diphenylphosphan-Au(I)-Komplexe

Schema 3.9: Isomerisierung des orthometallierten Arylphosphan-Systems

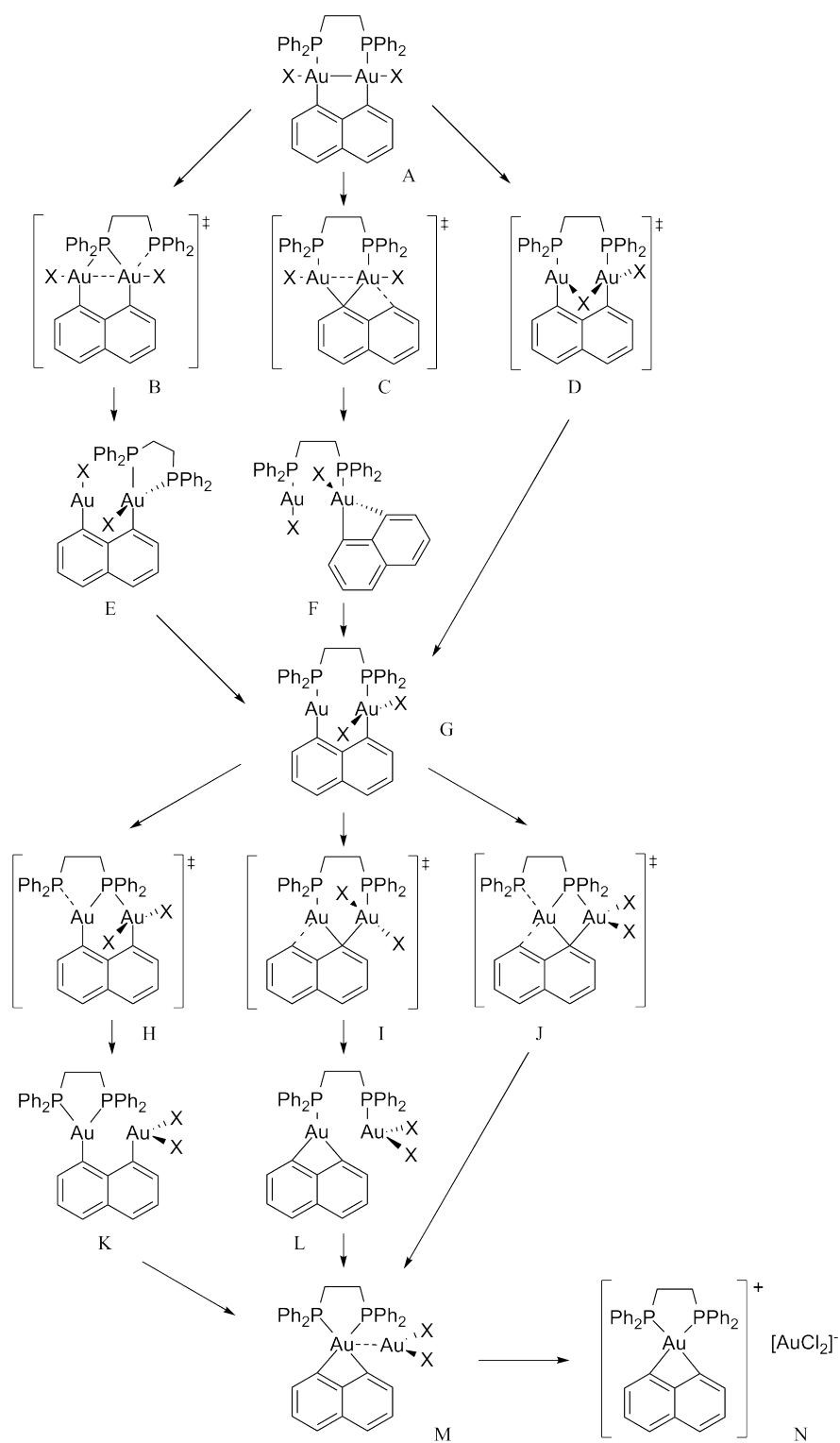
Ähnliche Zwischenstufen sind auch für das Naphthalin-System denkbar, wobei hier zwei verschiedene Strukturen möglich sind, da zwei unterschiedliche Liganden vorliegen (**E** und **F** in Schema 3.10). Die Au(I)-Au(III)X₂-Zwischenstufe **G** kann auch direkt gebildet werden, indem ein Halogen mittig vor die beiden Au-Atome wandert (**D**). Allerdings zeigen DFT-Rechnungen von Schwerdtfeger et al. für das oben genannte (μ -C₆H₄PR₂)-System, dass dieser Übergangszustand energetisch ungünstig ist. Stattdessen wird ein Zustand beschrieben, in dem der Kohlenstoff des Liganden beide Gold-Atome verbrückt und der Phosphor noch an einem Gold koordiniert bleibt (Schema 3.9).^[39]

Auch diese Struktur lässt sich auf das Naphthalin-System übertragen (**B** und **C**). Die Isomerisierung über **B** und **E** ist etwas wahrscheinlicher als über **C** und **F**, da sich im zweiten Fall die PAuCl-Einheit vom Naphthalin wegrehen könnte und somit keine weitere Reaktion möglich wäre.

Der Übergang von der Au(I)-Au(III)-Zwischenstufe **G** zum Salz kann theoretisch über drei verschiedene Zustände erfolgen. Im ersten Fall wandert der Phosphor des Au(III)-Zentrums zum Au(I) (**H** und **K**), im zweiten Fall wandert der Kohlenstoff (**I** und **L**). Ähnlich wie die Zwischenstufe **F** wäre letzteres weniger wahrscheinlich, da hier wegen der Flexibilität der C₂-Brücke im Phosphan wohl kein doppelt chelatisiertes Kation entstehen würde. Die dritte Möglichkeit besteht in der konzertierten Wanderung von Phosphor und Kohlenstoff (**J**), wobei die AuX₂-Einheit zunächst noch am Phosphor oder durch aurophile Wechselwirkungen am Gold gebunden bleiben könnte (**M**) (Schema 3.10).

Für eine Verbindung mit starken Au-Au-Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation sprechen auch die Messungen der Leitfähigkeit. Diese liegen mit Werte von unter 20 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ in Nitromethan, Aceton oder Acetonitril bei Raumtemperatur deutlich unter den Erwartungen für eine salzartige Verbindung, welche typischerweise Werte über 100 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aufweisen sollten. Möglicherweise bilden sich durch aurophile Wechselwirkungen quasi innere Salze, deren Leitfähigkeit unter der normaler Salze liegt. Da sich diese Verbindungen trotz des salzartigen Charakters nicht kristallisieren ließen, wurden DFT-Rechnungen zur Geometrieoptimierung der postulierten Struktur sowie diverser möglicher Zwischenstufen des Isomerisierungsprozesses durchgeführt. Als Halogen wurde hier Chlor eingesetzt und statt der Phenylgruppen wurde mit Methylgruppen gerechnet. Berechnete Strukturen sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

Die berechnete Struktur von **A'** entspricht **42'** und wurde bereits im Kapitel 3.2.1 diskutiert. Die Zwischenstufe **E'** weist die erwartete Struktur auf, aufgrund des Naphthalin-Liganden wird hier ein kurzer Au-Au-Abstand von etwa 2.97 Å erzwungen. Im Gegensatz dazu weist die Zwischenstufe **F'** keine aurophilen Wechselwirkungen auf und ist um etwa



Schema 3.10: Isomerisierung

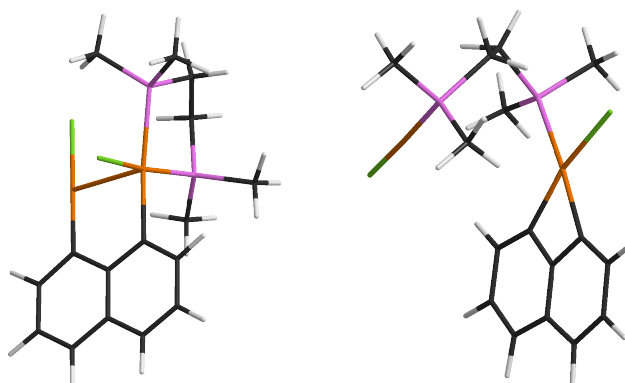


Abb. 3.38: Berechnete Strukturen von **E'** (links) und **F'** (rechts)

44 kJ/mol stabiler. Daher scheint die Bildung dieser Zwischenstufe wahrscheinlicher als die Bildung von **E'**. Beide berechneten Strukturen sind in Abbildung 3.38 dargestellt.

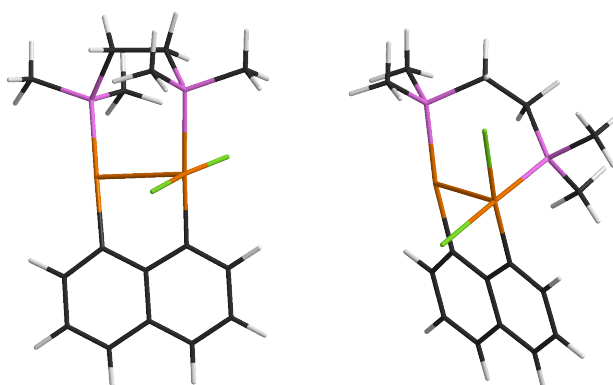


Abb. 3.39: Berechnete Strukturen von **G-trans'** (links) und **G-cis'** (rechts)

Zwischenstufe **G'** kann in zwei verschiedenen Konfigurationen vorliegen. Sie unterscheiden sich in der Anordnung um das Au(III)-Zentrum, bei Konfiguration **G-trans'** befinden sich die beiden Chlorid-Liganden in *trans*-Stellung, bei Konfiguration **G-cis'** in *cis* (Abb. 3.39). Die *trans*-Struktur ist dabei um 23 kJ/mol stabiler. Die Au-Au-Abstände betragen 2.95 Å (*trans*) und 3.00 Å (*cis*).

Bei den berechneten Strukturen der Zwischenstufen **K'** und **L'** zeigen sich aurophile Wechselwirkungen mit Abständen von 2.62 und 2.65 Å (Abb. 3.40). **L'** ist dabei um 47 kJ/mol stabiler als **K'**. In beiden Fällen sind die Au-Zentren annähernd quadratisch planar umgeben.

Die berechneten Energien in der Gasphase zeigen, dass **M'** um 18 kJ/mol stabiler sein sollte, als das Salz ohne aurophile Wechselwirkungen (**N'**) (Abb. 3.41). Die Au-Au-

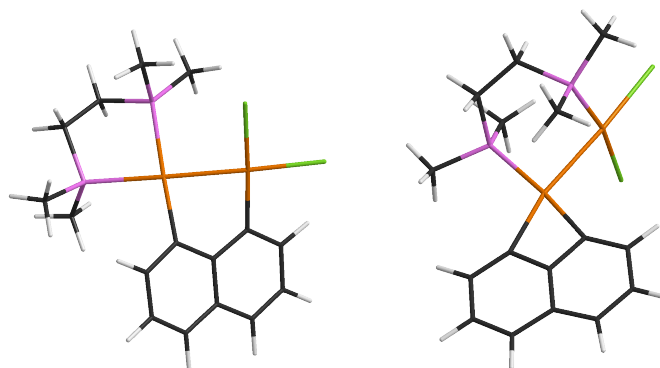


Abb. 3.40: Berechnete Strukturen von **K'** (links) und **L'** (rechts)

Abstand für **M'** beträgt 3.12 Å, während **N'** einen Abstand von 4.67 Å aufweist. Die geringen Leitfähigkeiten lassen sich also mit der Bildung von stabilen „inneren Salzen“ erklären.

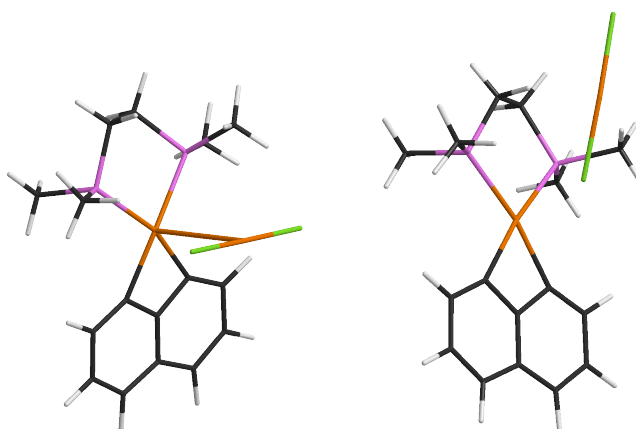


Abb. 3.41: Berechnete Strukturen von **M'** (links) und **N'** (rechts)

Die Isomerisierung verläuft den DFT-Berechnungen nach wahrscheinlich zunächst über die Zwischenstufe **F'**, was durch die während des Isomerisierungsprozesses beobachteten ^{31}P -NMR-Verschiebungen von 27 und 39 ppm bestätigt wird. Die Bildung von **G-trans'** ist hieraus energetisch wahrscheinlicher als **G-cis'**. Mögliche Übergangszustände wurden nicht berücksichtigt, da die entsprechenden rechenintensiven TDDFT-Rechnungen aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt wurden. Eine eindeutige Entscheidung ist aufgrund dessen also nicht möglich. Bis auf **G-trans'** weisen alle Zwischenstufen eine geringere Energie als die vorherigen Zwischenstufen auf, was die postulierten Strukturen bestätigt (Abb. 3.42). Die Energiebarrieren durch Übergangszustände

scheinen aufgrund des schnellen Verlaufs der Isomerisierung nicht sehr hoch zu sein.

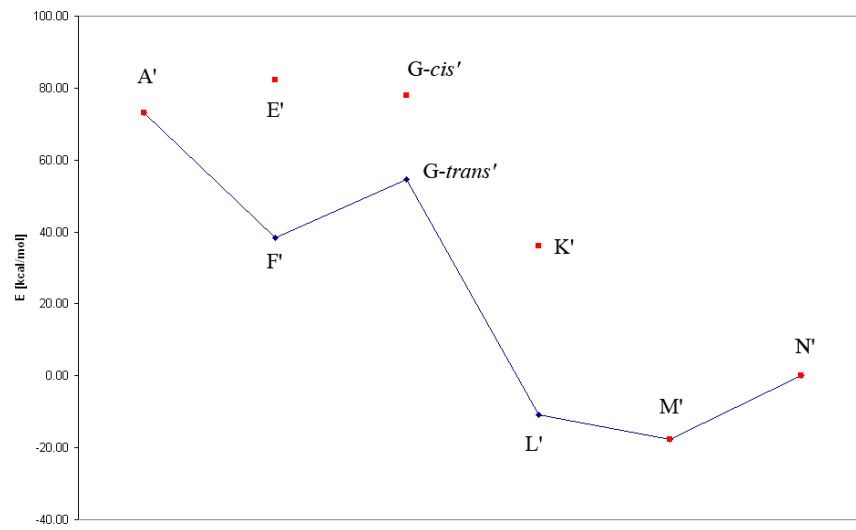
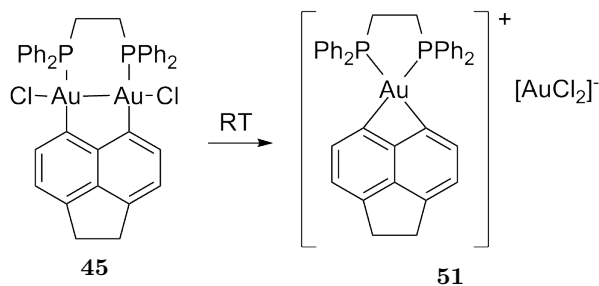


Abb. 3.42: Energien der berechneten Strukturen des Isomerisierungsprozesses

3.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Isomerisierung des Au(II)-Acenaphthen-Komplexes **45** führt ebenfalls zu einem gemischt-valenten Salz (**51**), was durch die ESI-MS-Spektren im positiven und negativen Modus belegt ist (Schema 3.11).



Schema 3.11: Isomerisierung der Verbindung **45**

Die Auswertung der ^1H -NMR-Daten zeigt neben den Phenyl-Protonen zwei Dubletts im aromatischen Bereich. In Abbildung 3.43 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **51** dargestellt. Obwohl sowohl für diesen als auch den Naphthalin-Komplex **48** aufgrund der mäßigen Löslichkeit in CDCl_3 bzw. CD_2Cl_2 das Signal-Rausch-Verhältnis eher schlecht ist, lassen sich die Signale für die Acenaphthen-Protonen bei 7.88 und 7.32 besser beobachten. Im Spektrum von Komplex **48** sind leider nur breite Multipletts zu beobachten.

Wie in Kapitel 3.2.2 auf Seite 57 beschrieben, sind bereits bei tiefen Temperaturen im ^{31}P -NMR-Spektrum von **45** Signale von Zwischenstufen der Isomerisierung zu beobachten. Die Hauptverunreinigung weist zwei Dubletts mit einer P-P-Kopplungskonstante von 58 Hz bei 34 und 25 ppm auf. Analog zur Isomerisierung der Naphthalin-Verbindung **42** wird hier eine Au(I)-Au(III)-Zwischenstufe vermutet. Zwei kleinere und wesentlich schlechter aufgelöste Dubletts mit einer P-P-Kopplungskonstante von 61 Hz bei 41 und 33 ppm könnten von einer weiteren Au(I)-Au(III)-Zwischenstufe stammen. Wird der für die Naphthalin-Verbindung postulierte Isomerisierungsprozess zugrunde gelegt, könnte es sich um analoge Zwischenstufen zu **F'**, **G'** oder **K'** handeln, in denen sowohl ein Au(I)-, als auch ein Au(III)-Zentrum vorliegt. Durch die Bildung von Chelat-Ringen kann bei Phosphanen in Abhängigkeit von der Ringgröße eine spezifische Änderung der ^{31}P -NMR-Verschiebung beobachtet werden. Für dppe ist im Falle einer Chelatisierung eine Tieffeldverschiebung typisch.^[114] Für das kleinere Dublett-Paar mit der Tieffeld-Verschiebung wird daher eine Chelatisierung vermutet, was für eine analoge Zwischenstufe zu **K'** spricht. Konkretere Aussagen lassen sich mit den vorliegenden Daten jedoch

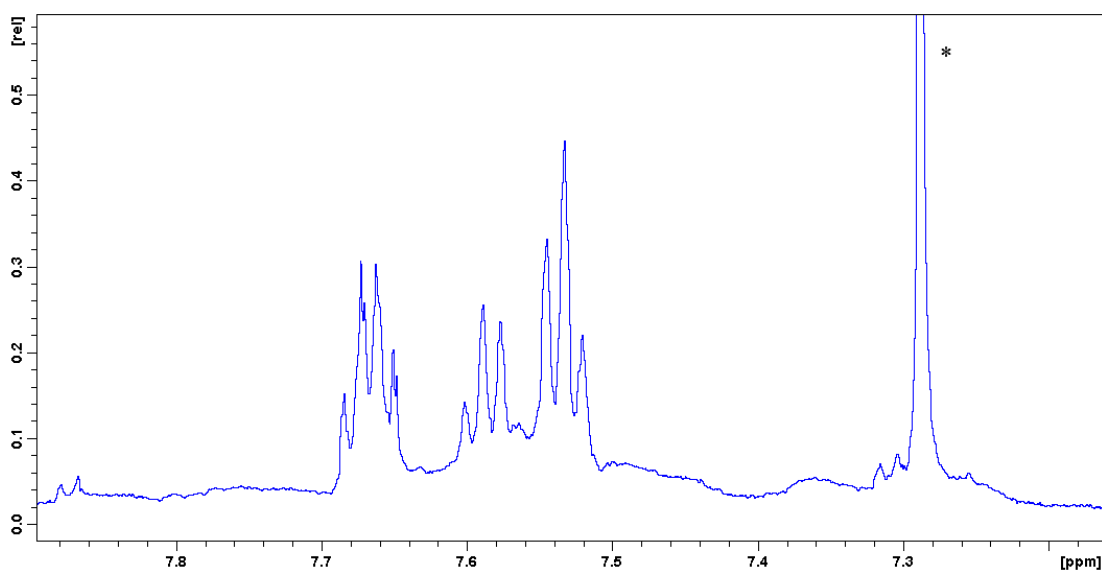


Abb. 3.43: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Acenaphthyl-Komplexes **51**, Lösemittelpeaks sind durch * gekennzeichnet

nicht treffen.

Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **48**, **49**, **50** und **51** zeigt in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung der Signale bezogen auf die entsprechenden Gold(II)-Komplexe. Dies ist auf die Bildung eines Chelat-Rings durch den dppe-Liganden zurückzuführen. Dabei weist die Acenaphthen-Verbindung **51** mit 8.9 ppm die größte Differenz auf, gefolgt von **49** mit 7.2 ppm. Die Daten sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst. Verbindung **44** fällt hier aus dem Rahmen, da die Verschiebung im Vergleich zum Chlor- (**42**) und Brom-Derivat (**43**) ungewöhnlich weit im tiefen Feld liegt. Aufgrund der geringeren Elektronegativität von Iod wurde eigentlich eine leichte Hochfeldverschiebung erwartet, da mehr Elektronendichte am Gold verbleiben kann. Möglicherweise ist aufgrund des größeren Au-X-Abstands beim Iod-Derivat die Auswirkung auf die Elektronendichte am Phosphor geringer. Die Verschiebung des entsprechenden Isomerisierungsproduktes **50** entspricht hingegen wieder den Erwartungen.

Die Umsetzung der Ferrocen-Au(I)-Komplexe mit PhICl_2 bei Raumtemperatur oder die Isomerisierung der Au(II)-Verbindungen **46** (dppe) und **47** (dppf) führt zur Zersetzung der Verbindungen. Es konnten die entsprechenden Phosphan-Au(I)-Chloride isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden.

Eine Chelatisierung durch den 1,1'-Ferrocendiyl-Liganden ist vermutlich nicht möglich. Der Ligand ist zwar im Vergleich zu den naphthalin-basierten Systemen deutlich flexibler, jedoch beschränkt sich diese Flexibilität größtenteils auf die Rotation der Cp-

Tabelle 3.19: Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm] der Naphthalin- und Acenaphthen-dppe-Komplexe

Ligand	Au	X	Komplex	δ
Naphthalin	Au(I)		13	38.3
	Au(II)	Cl	42	29.4
	Salz	Cl	48	32.6
	Au(II)	Br	43	28.4
	Salz	Br	49	35.6
	Au(II)	I	44	37.6
	Salz	I	50	38.8
	Acenaphthen	Au(I)		22
Au(II)		Cl	45	31.4
Salz		Cl	51	39.8

Ringe. Eine Neigung der Ringe zueinander ist in begrenztem Maße möglich, aber vermutlich nicht ausreichend um ein Metall zu chelatisieren. Aufgrund der Labilität der Au-C-Bindung werden bei der Chlorierung daher durch Au-C-Bindungsspaltung die Phosphan-Au(I)-Chloride gebildet. Als Nebenprodukt könnten hier oligo- oder polymere Ferrocen-Verbindungen entstehen. Die bei Verbindung **46** beobachteten Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen sind ein Hinweis auf die Bildung solcher Verbindungen. Hier wurden diverse Signale beobachtet, die von Cp-Protonen stammen, jedoch nicht weiter zugeordnet werden konnten.

3.4 Synthese heterobimetallischer Komplexe

Pt(0)- sowie Pd(0)-Komplexe lassen sich in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen insertieren, woraus Pt(II)- bzw. Pd(II)-Komplexe resultieren. Diese Reaktion ist ein Schlüsselschritt in palladium-katalysierten C-C-Kreuzkupplungen wie z.B. der Suzuki-Kupplung. (Abb. 3.44) Im Katalysezyklus folgt nach der oxidativen Addition des eingesetzten Halogenids an den Pd(0)-Komplex eine Transmetallierung, wobei ein weiterer organischer Rest von einem Metallorganyl auf das Pd(II) übertragen wird. Durch eine reduktive Eliminierung entsteht das gewünschte C-C-gekuppelte Produkt und der eingesetzte Pd(0)-Komplex wird regeneriert.^[115] In der Regel bilden sich zunächst die *trans*-Komplexe. Es wird daher vermutet, dass das Metall-Zentrum den halogenierten Kohlenstoff nukleophil angreift. Dabei wird das Halogenid frei und addiert sich *trans* zum Organyl an das Metall. Für die oxidative Addition an Platin(0)-Komplexe wurde auch ein alternativer radikalischer Prozess formuliert.^[116]

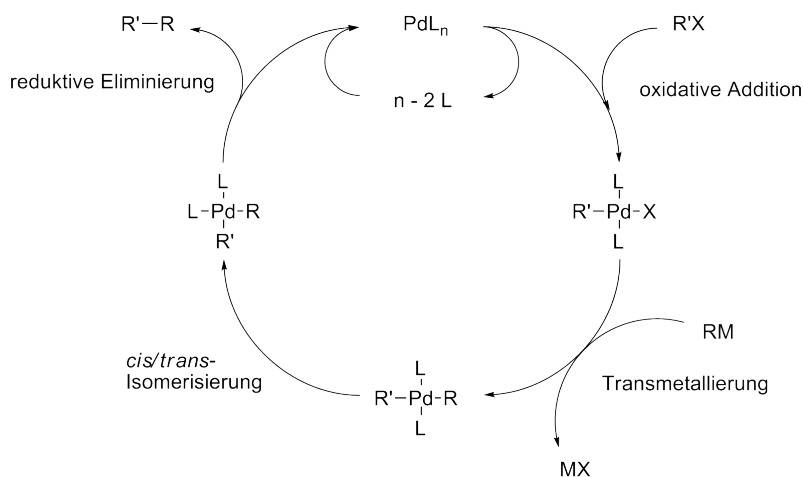
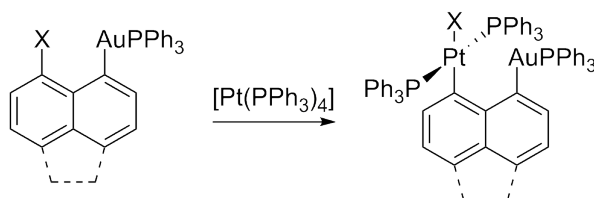


Abb. 3.44: Allgemeiner Katalysezyklus einer palladium-katalysierten Kreuzkupplung

Hier sollen gemischte Au(I)-Pt(II)- bzw. Au(I)-Pd(II)-Komplexe durch oxidative Addition synthetisiert werden. Von Interesse sind hier vor allem die 1,8-Naphthalindiyl- bzw. die 5,6-Acenaphthendiyl-Verbindungen, um die Auswirkungen des anderen Metalls auf die elektronische Struktur innerhalb des Komplexes zu untersuchen. Verbindungen dieser Art könnten völlig neuartige Reaktionswege in der Katalyse eröffnen. Der 1,1'-Ferrocendiyl-Ligand wurde nicht berücksichtigt, da über die Addition von Pt(0)- oder Pd(0)-Monophosphan-Komplexen die Bildung einer Verbindung mit einer Au-M-Wechselwirkung (M = Pt, Pd) ausgeschlossen ist. Wie bei der Synthese der diaurierten Ferrocene **27** und **28** beobachtet wurde, ist die Nutzung eines verbrückenden Diphosphans

essentiell um metallophile Wechselwirkungen an 1,1'-Ferrocendiyl-Liganden zu ermöglichen. Ausgehend von den halogenierten Au(I)-Naphthalin-Komplexen **10** und **12** sowie ihren Acenaphthen-Analoga **26** und **24** wurde zunächst nur die Synthese der Pt(II)-Komplexe untersucht (Schema 3.12).



Schema 3.12: Allgemeine Synthese der Au(I)-Pt(II)-Komplexe (X = Br, I)

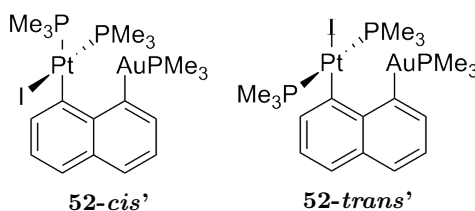


Abb. 3.45: Berechnete Au(I)-Pt(II)-Verbindungen

Dieser Reaktionsweg stellte sich jedoch als wenig erfolgreich heraus, eine Reaktion konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen tritt hingegen Zersetzung ein und es kommt zur Bildung eines Gold- oder Platinspiegels an der Kolbenwand. Vermutlich liegt dies an der Abschirmung der *peri*-Position durch die Phenylgruppen des am Gold koordinierten Phosphans. Um dies zu veranschaulichen, wurden DFT-Rechnungen der entsprechenden Naphthalin-Verbindungen mit X = I und PMe₃ in *cis*- (**52-cis'**) sowie in *trans*-Orientierung (**52-trans'**) durchgeführt (Abb. 3.45). Bei der geplanten Additionsreaktion würde vermutlich zunächst die Verbindung **52-trans'** gebildet werden. Der Au-Pt-Abstand beträgt hier 2.99 Å. Der kürzeste C-C-Abstand der Methylgruppen an den Phosphanen ist mit 3.78 Å sehr kurz. In der Verbindung **52-cis'** stehen die Methylgruppen nicht ganz so nah beieinander, der kürzeste C-C-Abstand liegt bei 4.13 Å. Phenylgruppen mit ihrem größeren Raumanspruch hätten in beiden Verbindung keine Möglichkeit, einander auszuweichen. Verbindung **52-trans'** wäre dabei um 67 kJ/mol stabiler als **52-cis'**.

Die Berechnungen der HOMOs zeigen für **52-cis'** eine sehr ähnliche Verteilung des Orbitals wie bei der Digold-Verbindung **13** auf. Der Großteil des HOMOs ist am Naph-

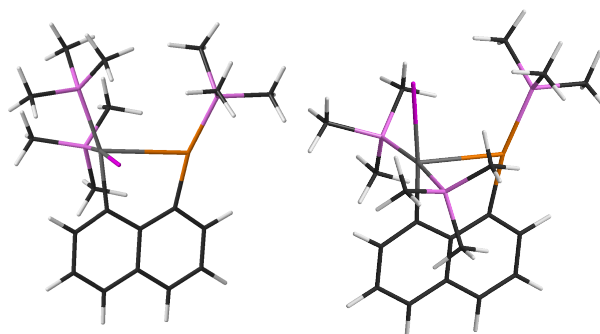


Abb. 3.46: Berechnete Strukturen von **52-cis'** (links) und **52-trans'** (rechts)

thalin lokalisiert, wobei wegen der Knotenebenen die beiden Kohlenstoffatome in der Mitte nicht beteiligt sind. Neben den beiden Metallen befindet sich ein Teil des Orbitals auch am Iodatome, welches in Abbildung 3.47 nach hinten aus der Zeichenebene gerichtet ist. Bei der *trans*-Verbindung hingegen liegen größtenteils an den beiden Metallatomen. Auch hier ist das Iodatome in geringem Maße beteiligt. Für die Lumineszenz solcher Au(I)Pt(II)-Verbindungen ist für das *cis*-Derivat also ebenfalls ein liganden-zentrierter Übergang zu erwarten, während bei dem *trans*-Derivat mit einer verstärkten Beteiligung der Metalle zu rechnen ist.

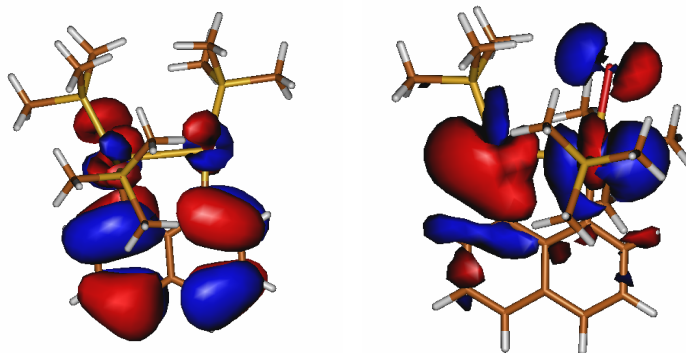
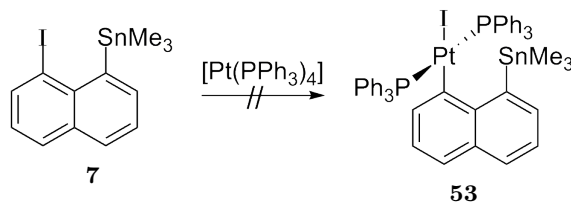


Abb. 3.47: HOMOs der Verbindungen **52-cis'** (links) und **52-trans'** (rechts)

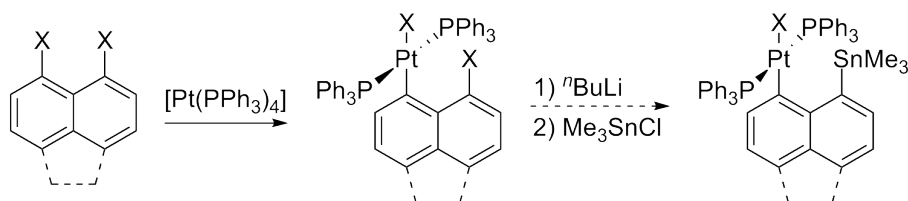
Um den sterischen Anspruch der bereits am Naphthalin gebundenen Gruppe möglichst gering zu halten, sollte in einem weiteren Versuch die Zinn-Vorstufe **7** mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ zu Verbindung **53** umgesetzt werden. Die Trimethylzinngruppe ist zwar wesentlich kleiner als die AuPPh₃-Einheit, doch auch hier konnte keine Reaktion beobachtet werden

(Schema 3.13). Um die gewünschten heterobimetallischen Komplexe herzustellen, muss also ein anderer Syntheseweg verfolgt werden.



Schema 3.13: Synthese von Verbindung **53**

So könnte der Pt-Substituent vor der Einführung eines anderen Metalls addiert werden. Allerdings wären die Bedingungen der dann nachfolgenden Lithiierung ziemlich harsch und eine Reaktion am Platin nicht ausgeschlossen (Schema 3.14).

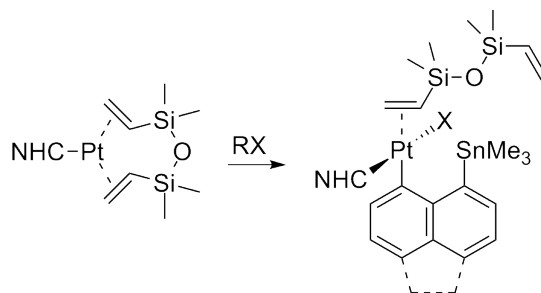


Schema 3.14: Mögliche Darstellung von Verbindung **53** und analogen Komplexen (X = Br, I)

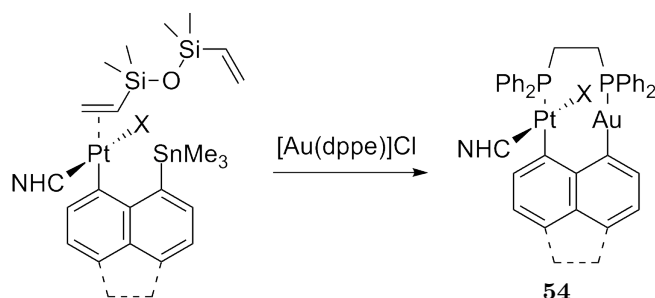
Eine weitere Möglichkeit bieten alternative Pt(0)-Edukte. So wurde an Pt(0)-Komplexe, die einen Divinyltetramethyldisiloxan-Liganden (dvtms) enthalten, erfolgreich Iod addiert. Die Addition erfolgt hierbei ausschließlich in *cis*-Anordnung. Der dvtms-Ligand ist hier noch über eine Doppelbindung gebunden und lässt sich durch Mono- oder Diphosphane austauschen.^[117] Im Rahmen einer Abschlussarbeit im Arbeitskreis konnte nachgewiesen werden, dass sich auch Organohalogenide addieren lassen. Die Pt(0)-Komplexe enthalten neben dvtms noch einen NHC-Liganden. Durch die geeignete Wahl des NHCs lässt sich der sterische Anspruch verringern,^[118] wodurch ein zweites Metall in direkte Nähe toleriert werden kann (s. Schema 3.15).

Denkbar ist hier der Einsatz von [Au(dppe)]Cl, wie in Schema 3.16 beschrieben. Der dvtms-Ligand kann durch das Diphosphan ausgetauscht werden, welches am anderen Phosphor an eine AuCl-Einheit gebunden ist. Durch die kurze Brücke des dppe wird das Au(I)-Zentrum im geeigneten Abstand gehalten, um die Transmetallierung durch die Trimethylzinn-Gruppe zu ermöglichen.

DFT-Rechnungen dieser Verbindung (**54'**) zeigen einen Au-Pt-Abstand von 2.96 Å.



Schema 3.15: Oxidative Addition von RX (R = 1-Trimethylzinn-8-naphthyl, 5-Trimethylzinn-6-acenaphthyl; X = Br, I) an [Pt(NHC)(dvtms)]



Schema 3.16: Mögliche Synthese von dppe-verbrückten Au(I)-Pt(II)-Komplexen

Als NHC wurde hier mit *N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden sowie Methyl- statt Phenylgruppen gerechnet. Als Halogenligand wurde Iod eingesetzt. Aufgrund der *cis*-Orientierung der Liganden um das Platin ist hier eine ähnliche Verteilung des HOMOs zu beobachten wie bei Verbindung **52-cis**' (Abb. 3.48). Für die zu erwartende Emission lässt dies eher auf einen IL-Übergang schließen.

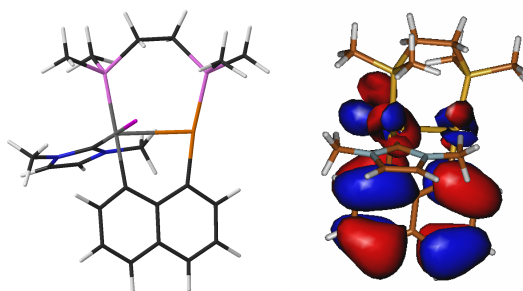
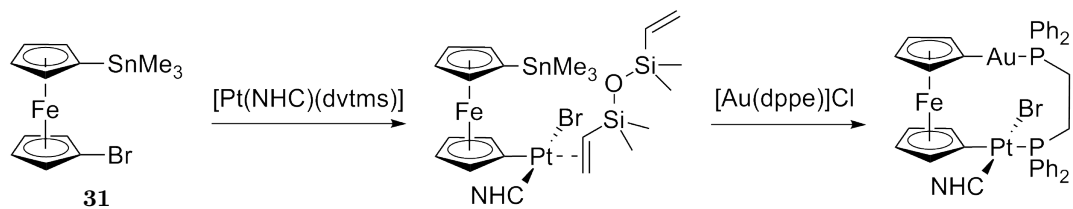


Abb. 3.48: Berechnete Struktur und HOMO von **54**'

Auf diesem Wege wäre sogar die Synthese von dppe-verbrückten Au(I)-Pt(II)-sub-

stituierten Ferrocenen (**54**) ausgehend von der Trimethylzinn-bromo-Verbindungen **31** möglich (s. Schema 3.17). Im Gegensatz zur Synthese über die Insertion von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ könnte durch den Einsatz des Diphosphans die gewünschte Au-Pt-Wechselwirkung erzwungen werden.



Schema 3.17: Mögliche Synthese von Au(I)-Pt(II)-Ferrocen-Derivaten

Kapitel 4

Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Trimethylzinn-organyle sehr gut als Transferreagenzien sowohl mono- als auch dicarbanionischer Liganden auf Gold(I) eignet. Dabei werden auch Halogen-Substituenten toleriert. Im Fall der monocarbanionischen Acenaphthyl-Liganden war die Zugabe von TBAF nötig, um die gewünschten Produkte zu erhalten. Die Reaktionsbedingungen sollten hier zur Steigerung der Ausbeute noch optimiert werden. Als alternative Übertragungsreagenzien wurden auch Borderivate untersucht. Die 1,8-Naphthalindiboronsäure stellte sich als ungeeignet zur Übertragung des dicarbanionischen Liganden heraus, das entsprechende Bis(trifluoroborat)-Salz zeigt hingegen vielversprechende Ergebnisse. Auch hier bieten sich noch Möglichkeiten zu Reaktionsoptimierung an. Es konnte so eine Reihe an mono- und dinuklearen Gold(I)-Verbindungen mit Naphthalin- und Acenaphthen-Liganden synthetisiert und charakterisiert werden. Die Reaktivität der makrozyklischen dppe-Komplexe **13** und **22** gegenüber Halogenen wurde eingehend untersucht. Hierbei wird die Isomerisierung zu Salzen aus Au(III)-haltigen chelatisierten Kationen und $[\text{AuX}_2]^-$ beobachtet. Die Produkte wurden anhand von spektroskopischen Daten sowie DFT-Berechnungen charakterisiert, da keine Kristallstrukturen erhalten wurden.

Die ferrocen-basierten Liganden ließen sich besser mittels der Boronsäuren übertragen, die Zinnderivate zeigten nur geringe Umsätze. Sowohl mit dem 1-Ferrocenyl-, als auch mit dem 1,1'-Ferrocendiyyl-Liganden konnten diverse Gold(I)-Komplexe gewonnen werden. Von den meisten Produkten konnten Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Struktur der makrozyklischen dppf-Verbindung **40** ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt. Die Oxidation mit Halogenen führt hier zur Zersetzung der Produkte. Cyclovoltammogramme der dppf-haltigen Gold(I)-Verbindungen weisen auf einen komplexen Verlauf mit einer irreversiblen Strukturveränderung hin.

Von Interesse im Bezug auf die Lumineszenzeigenschaften ist 1,8,9-triauriertes Anthracen. Die Synthese des tristannylierten Derivats konnte hier in sehr geringen Ausbeuten

durchgeführt werden. Die Transmetallierung auf Gold(I) erfolgte allerdings noch nicht, da hier ein Triphosphan zur Verbrückung benötigt wird. Alternativ sind auch triaurierte Komplexe mit kleinen Monophosphanen oder NHCs als neutralem Liganden denkbar. Erste Versuche mit 4,5-Dichlor-*N,N'*-dimethyl-imidazol-2-yliden schlugen jedoch fehl.

Mögliche Ansätze zur Synthese von heterobimetallischen Komplexen mit metallophilen Wechselwirkungen wurden bereits in Kapitel 3.4 ausführlich diskutiert.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden entweder gekauft oder lagen im Arbeitskreis vor. Bis auf die Lösungsmittel für die Lithierungen wurden alle Chemikalien ohne weitere Behandlung verwendet. Et₂O und Hexan für die Lithierungen wurden vor der Nutzung über Natrium getrocknet und destilliert. Die Synthese der Gold(I)-Komplexe wurden in der Regel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt um eine Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden, die Aufarbeitung und Lagerung der stabilen Produkte erfolgte dann an der Luft.

5.1.1 NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker Avance III 600 (600 MHz) sowie einem Bruker Avance 400 (400 MHz), einige Tieftemperaturmessungen auch an einem Bruker ARX 250 (250 MHz). Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, bezogen auf das jeweils verwendete Lösungsmittel als internen Standard, angegeben. Die Multiplizität der Signale wird durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett von Dubletts), dt (Dublett von Triplets), m (Multiplett), ψ s (Pseudo-Singuletts), ψ d (Pseudo-Dubletts) und ψ t (Pseudo-Triplets) angegeben. Um die Zuordnung zu verdeutlichen, wurden die Positionen der Atome durchnummeriert. Diese Nummerierung stimmt nicht unbedingt mit der IUPAC-Nomenklatur überein.

5.1.2 Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden an einem MICROTOF von Bruker gemessen. Die Messungen erfolgten in Chloroform über eine Direkteinspritzung mit Zugabe von Acetonitril. Die MALDI-Massenspektren wurden an einem Shimadzu AXIMA PerformanceTM MALDI-(TOF)-Massenspektrometer aufgenommen. Dazu wurden 20 μ L einer Lösung

der Probe in Dichlormethan (2 g/L) mit 20 μL einer Lösung der Matrix (Dithranol) in Dichlormethan (10 g/L) vermischt, und 0.5 μL dieser Mischung auf das Target (Edelstahl) gegeben. Das Target wurde mit einem Stickstofflaser bei 337 nm und einer Pulsbreite von 3 ns beschossen. Gemessen wurde im positiven Reflectron-Modus, mit automatischer Rasterfunktion und Akkumulation von 441 Profilen mit zwei Laserschüssen pro Profil.

5.1.3 Röntgenkristallographie

Die Röntgenbeugungsanalyse wurde bei tiefen Temperaturen mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)], ausgestattet mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer, durchgeführt. Datenintegration, Skalierung und empirische Absorptionkorrektur wurden mit dem Programm CrysAlis Pro^[119] vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson oder direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet und bei jedem Verfeinerungszyklus neu angepasst. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Olex2^[120] ausgeführt.

Die Einkristallstrukturanalysen der Ferrocen-Verbindungen wurden durch Prof. Dr. Christian W. Lehmann (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr) gemessen. Röntgenbeugungsdaten wurden bei 100 K auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)] ausgestattet mit einer rotierenden Anode (Nonius FR591) zur Erzeugung der Röntgenstrahlung und einem Graphitmonochromator gesammelt. Datensammlung und -integration wurde mit einem *Collect*-Programmpaket kontrolliert.^[121] Skalierung und Absorptionskorrektur wurden mit SA-DABS durchgeführt.^[122] Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an idealisierte Positionen platziert und verfeinert.

Alle Daten zu den Kristallstrukturen befinden sich im Anhang.

5.1.4 DFT-Rechnungen

Sämtliche DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm PRIRODA 6^[123,124] durchgeführt. Da die zu berechnenden Komplexe Gold enthalten, wurde ein PBE-Funktional^[125] mit dem relativistischen Basissatz L1^[126] verwendet. Zur Visualisierung wurden Molden 5.0^[127] (Orbitale) und ChemBio3D Ultra 11.0 (Geometrien) genutzt. Die Umwandlung

der Dateien in die entsprechenden Formate erfolgte mit OpenBabel 2.3.1.^[128] Berechnete Verbindungen sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

5.1.5 Lumineszenzmessungen

Die Absorptions-Spektren wurden durch Prof. Dr. Vivian Yam (University of Hong Kong, Hong Kong) an einem Hewlett-Packard 8452A Diodenarray Spektrophotometer, die Emissions-Spektren bei Raumtemperatur und 77 K an einem Spex Fluorolog-3 Model FL3-211 Fluorescence Spektrofluorometer mit einem Hamamatsu R2658P PMT Detektor aufgenommen. Die Lösungen wurden durch mindestens viermaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Die Messung der Lebensdauer der Lumineszenz erfolgte mittels eines konventionellen Laser-Systems. Als Anregungsquelle diente ein Spectra-Physics Quanta-Ray Q-switched GCR-150-10 gepulster NdYAG-Lasers bei 366 nm. Die Lebensdauer τ wurde durch exponentielle Anpassung des Abfalls der Lumineszenz nach $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ ermittelt, mit den Intensitäten I bzw. I_0 zum Zeitpunkt t bzw. 0.

5.1.6 IR-, Raman- und UV/Vis-Messungen

Die FIR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 66v FT Spektromete aufgenommen, die Raman-Spektren an einem Bruker RFS 100/S FT Raman-Spektrometer mit einem NdYAG-Laser bei 1064 nm. Die UV/Vis-Messungen erfolgten an einem LAMBDA EZ 210 UV/Vis-Spektrometer von Perkin Elmer.

5.1.7 Cyclovoltammetrie

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte durch Prof. Dr. Rainer Winter (Universität Konstanz). Alle Messungen wurden in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ als Leitelektrolyt durchgeführt. Im gängigeren $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ wurde bei höheren Oxidationen adsorptives Verhalten festgestellt, was mit dem Tetraarylboratsalz vermieden werden konnte. Als interner Kalibrant diente Cp_2Co , dessen Potential in diesem Medium zu -1.34 V gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ bestimmt wurde.

5.2 Gold(I)-chloride

5.2.1 Sulfid-gold(I)-chloride

Um die Tetrachlorogoldsäure^[129] herzustellen, wurden 6.00 g (30 mmol) Gold in 40 mL Königswasser gelöst und durch Erhitzen auf etwa 10 mL eingengt. Um überschüssige Salpetersäure und Nitrate zu entfernen, wurde mehrfach mit Salzsäure aufgefüllt und wieder eingengt.

Nach einer abgewandelten Literaturvorschrift^[130] wurden 10 mL Methanol zugegeben und im Dunkeln 2.5 Äquivalente (76 mmol) des Sulfids zugetropft, worauf ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde nach 15 min Rühren abfiltriert und nacheinander mit Methanol, Diethylether und Pentan gewaschen.

5.2.1.1 Tetrahydrothiophen-gold(I)-chlorid

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 3.43 (s (br), 4 H, H-2,5), 2.19 (s (br), 4 H, H-3,4).

5.2.1.2 Dimethylsulfid-gold(I)-chlorid

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 2.72 (s, 6 H, CH₃).

5.2.2 Phosphan-gold(I)-chloride

Zur Synthese der Phosphan-gold(I)-chloride wurde jeweils 1 Äquivalent [AuCl(tht)] oder [AuCl(Me₂S)] mit 0.95 Äquivalenten des entsprechenden Monophosphans oder 0.4 Äquivalenten des entsprechenden Diphosphans in Dichlormethan versetzt und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Hexan zur Fällung der Produkte zugegeben, der Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

5.2.2.1 [AuCl(AsPh₃)]

Durch die Umsetzung von 1 Äquivalent [AuCl(tht)] mit 1 Äquivalent AsPh₃ in Dichlormethan bei RT wurde nach 1 h ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.57 - 7.52 (m, 4 H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7.52 - 7.47 (m, 6 H, *m*-Ph).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 133.3 (2 C, *o*-Ph), 131.5 (1 C, *p*-Ph), 131.0 (1 C, *ipso*-Ph), 129.6 (2 C, *m*-Ph).

5.2.2.2 $[\text{AuCl}(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 40 % erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1.89 - 1.79 (m, 18 H, CH_2), 1.19 (t, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}}$ = 7.7 Hz, 9 H, CH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 35.7 (s).

5.2.2.3 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.53 - 7.45 (m, 4 H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7.45 - 7.39 (m, 6 H, *m*-Ph).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 34.5 (s).

5.2.2.4 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})]$

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 48 % erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.64 - 7.57 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.43 - 7.33 (m, 6 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 2.19 (d, $^2J_{1\text{H}-31\text{P}}$ = 8.5 Hz, 3 H, CH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 22.6 (s).

5.2.2.5 $[\text{AuCl}(\text{PPhMe}_2)]$

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.79 - 7.72 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.48 - 7.43 (m, 3 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 1.94 (d, $^2J_{1\text{H}-31\text{P}}$ = 9.6 Hz, 6 H, CH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 16.0 (s).

5.2.2.6 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 94 % erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.68 - 7.59 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.59 - 7.47 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 2.63 (s, 4 H, CH_2).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 33.6 (s) (Lit. 32.2^[30]).

5.2.2.7 [Au₂Cl₂(dppp)]

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 94 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.68 - 7.59 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.56 - 7.43 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 2.77 (dt, ³*J*_{H-1H} = 7.4 Hz, ²*J*_{H-31P} = 10.7 Hz, 4 H, H-1,3), 1.92 (s (br), 2 H, H-2).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 28.1 (s) (Lit. 26.4^[30]).

5.2.2.8 [Au₂Cl₂(dppb)]

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.67 - 7.59 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.56 - 7.45 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 2.40 (dt, ³*J*_{H-1H} = 4.0 Hz, ²*J*_{H-31P} = 10.7 Hz, 4 H, H-1,4), 1.78 (s (br), 4 H, H-2,3).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 30.9 (s) (Lit. 29.6^[30]).

5.2.2.9 [Au₂Cl₂(dppf)]

Es wurde ein orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.57 - 7.43 (m, 20 H, Ph), 4.75 (ψ s, 4 H, H-2,5), 4.31 (ψ s, 4 H, H-3,4).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 27.8 (s) (Lit. 30.0^[131]).

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Übersichten einer Lösung des Produktes in Chloroform mit Hexan gewonnen.^[132]

5.2.2.10 [Au₂Cl₂(*cis*-dppen)]

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.73 - 7.35 (m, 20 H, Ph), 2.40 (d, ³*J*_{H-31P} = 157.1 Hz, 2 H, H-1,2).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 14.1 (s) (Lit. 14.1^[133]).

5.2.2.11 [Au₂Cl₂(dcpe)]

Es wurde ein leicht lilafarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 2.58 (s (br), 4 H, H-1,2), 1.97 - 1.67 (m, 24 H, Cy), 1.39 - 1.16 (m, 20 H, Cy).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 48.8 (s).

5.2.2.12 [Au₂Cl₂(depe)]

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 98 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 2.10 (s, 4 H, H-1,2), 2.00 - 1.89 (m, 8 H, CH₂CH₃), 1.30 - 1.18 (m, 12 H, CH₂CH₃).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 33.5 (s) (Lit. 32.2^[30]).

5.3 Ligandensynthese

Alle Lithierungen wurden in trockenen Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter durchgeführt. Die Zugabe weiterer Chemikalien erfolgte mittels Spritzentechnik über ein Septum.

Standardmäßig wurden die Reaktionsgemische zur Hydrolyse mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

5.3.1 Trimethylphenylstannan (2)

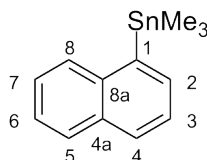
Zu 1.4 Äquivalenten einer 2.5 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan wurde bei ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 1 Äquivalent Phenylbromid in Diethylether langsam zugetropft und 20 min gerührt. Anschließend wurde eine äquivalente Menge Trimethylstannylchlorid in Diethylether zugetropft und für weitere 3 h gerührt.

Nach Standard-Aufarbeitung wurde ein farbloses Öl mit einer Ausbeute bis zu 97 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.64 - 7.38 (m, 5 H, Ph), 0.39 (s, $^2J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}}$ = 51 Hz, $^2J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}}$ = 54 Hz, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 142.4 (1 C, $^1J_{^{13}\text{C-}^{117}\text{Sn}}$ = 442 Hz, $^1J_{^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}}$ = 462 Hz, *ipso*-Ph), 135.9 (2 C, *m*-Ph), 128.3 (2 C, *p*-Ph), 128.2 (2 C, *o*-Ph), -9.5 (3 C, $^1J_{^{13}\text{C-}^{117}\text{Sn}}$ = 335 Hz, $^1J_{^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}}$ = 351 Hz, CH_3).

5.3.2 1-Trimethylstannyl-naphthalin (6)

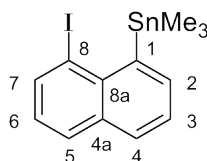


Die Synthese erfolgte analog zu **2**, ausgehend von 1-Bromnaphthalin.

Nach Standard-Aufarbeitung wurde ein oranges Öl mit einer Ausbeute von 64 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.10 - 8.01 (m, 3 H, naph), 7.89 (dd, J = 6.6, 1.0 Hz, 1 H, H-2), 7.74 - 7.62 (m, 3 H, naph), 0.69 (s, $^2J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}}$ = 52 Hz, $^2J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}}$ = 55 Hz, 9 H, CH_3).

5.3.3 1-Iod-8-trimethylstannyl-naphthalin (7)



Die Synthese erfolgte analog zu **2**, ausgehend von 1,8-Diiodonaphthalin.

Nach Standard-Aufarbeitung wurden hellgelbe Nadeln mit einer Ausbeute von 72 % erhalten.

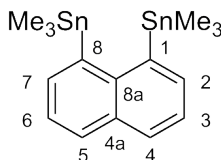
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.29 - 8.25 (m, 1 H, H-7), 7.91 - 7.88 (m, 1 H, H-2), 7.88 - 7.85 (m, 1 H, H-5), 7.79 - 7.75 (m, 1 H, H-4), 7.46 - 7.41 (m, 1 H, H-3), 7.18 - 7.13 (m, 1 H, H-6), 0.57 (s, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 139.7 (1 C, C-7), 138.9 (1 C, C-2), 130.7 (1 C, C-5), 130.3 (1 C, C-4), 126.3 (1 C, C-6), 125.4 (1 C, C-5), -0.9 (3 C, CH_3).

Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ISn}$ berechnet: C 37.45, H 3.63; gefunden: C 37.57, H 3.12 %.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden dem Rohprodukt entnommen.

5.3.4 1,8-Bis(trimethylstannyl)naphthalin (8)



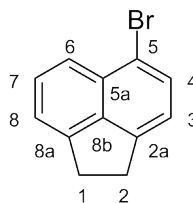
Nach einer abgewandelten Vorschrift^[69] wurden 30 mL Diethylether sowie 11.6 mL einer 2.5 M (30 mmol) Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan vorgelegt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Durch langsames Zutropfen von 7.45 mL (24 mmol) 1-Bromonaphthalin bildete sich eine hellgelbe Suspension. Diese wurde 15 min bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen, um das Lösungsmittel mit Hilfe einer Spritze zu entfernen und durch Hexan zu ersetzen. Dieser Prozess wurde drei mal wiederholt, um das entstandene Butylbromid zu entfernen, welches bei höheren Temperaturen das 1-Lithionaphthalin alkylieren würde. Anschließend wurden 12.6 mL 2.5 M (31 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung und 5.1 mL (31 mmol) zu dem Reaktionsgemisch getropft und für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der orangenen Lösung wurden 9.6 g (48 mmol) Trimethylzinnchlorid gegeben und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Standard-Aufarbeitung wurden 5.5 g eines blassgelben Feststoffs erhalten, was 50 % Ausbeute entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.40 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H-4,5), 7.73 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, H-2,7), 7.35 (dd $^3J = 6.6, 7.6$ Hz, H-3,6), 0.35 (s, $^2J_{1\text{H}-117\text{Sn}} = 51$ Hz, $^2J_{1\text{H}-119\text{Sn}} = 53$ Hz, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 145.2 (1 C, $^2J_{13\text{C}-117/119\text{Sn}} = 21$ Hz, C-8a), 144.7 (1 C, C-4a), 137.7 (2 C, $^2J_{13\text{C}-117/119\text{Sn}} = 27$ Hz, C-2,7), 130.0 (2 C, $^4J_{13\text{C}-117/119\text{Sn}} = 13$ Hz, C-4,5), 128.7 (2 C, $^1J_{13\text{C}-117/119\text{Sn}} = 369$ Hz, C-1,8), 124.2 (2 C, $^3J_{13\text{C}-117/119\text{Sn}} = 53$ Hz, C-3,6), -4.3 (3 C, $^1J_{13\text{C}-117\text{Sn}} = 331$ Hz, $^1J_{13\text{C}-119\text{Sn}} = 349$ Hz, CH_3).

5.3.5 5-Bromacenaphthen (55)

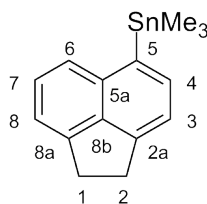


7.2 g (50 mmol) Acenaphthen wurden in 25 mL DMF suspendiert und mit einer Lösung von 9.4 g (50 mmol) NBS in 25 mL DMF versetzt. Dabei löste sich das Acenaphthen komplett auf. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei RT gerührt und anschließend auf Wasser gegeben. Der ausgefallene orange Feststoff wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Fällung mit Methanol lieferte 7.39 g (68 %) eines leicht gelblichen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.79 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, H-6), 7.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H-4), 7.57 (dd, $J = 6.6, 8.3$ Hz, 1 H, H-7), 7.35 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, H-8), 7.16 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H-3), 3.47 - 3.42 (m, 2 H, H-2), 3.39 - 3.34 (m, 2 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 146.2 (1 C, C-8a), 145.9 (1 C, C-2a), 140.3 (1 C, C-8b), 130.9 (1 C, C-5a), 130.8 (1 C, C-4), 129.0 (1 C, C-7), 121.8 (1 C, C-6), 120.2 (1 C, C-3), 120.0 (1 C, C-8), 116.8 (1 C, C-5), 30.6 (1 C, C-2), 29.9 (1 C, C-1).

5.3.6 5-Trimethylstannyl-acenaphthen (56)



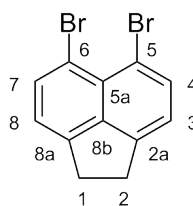
3.03 g (12.9 mmol) 5,6-Dibromo-acenaphthen wurden in 50 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 5.9 mL 2.2 M (13 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan zugetropft, 2 h gerührt und mit einer Lösung von 3,16 g (13 mmol) SnMe_3Cl in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 18 h rühren gelassen.

Standard-Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Ethanol lieferten 1.59 g (43 %) eines gelblichen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.72 (d, $J = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{H-117/119Sn}} = 53.2$ Hz, 1 H, H-4), 7.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H, H-6), 7.61 - 7.53 (m, 1 H, H-7), 7.43 - 7.38 (m, 2 H, H-3,8), 3.50 (s, 4 H, H-1,2), 0.57 (s, $^2J_{\text{H-117Sn}} = 52.4$ Hz, $^2J_{\text{H-119Sn}} = 54.7$ Hz, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 146.9 (1 C, C-2a/8a), 146.8 (1 C, C-2a/8a), 139.0 (1 C, C-8b), 137.1 (1 C, C-5), 136.0 (1 C, $^2J_{\text{C-117/119Sn}} = 36.5$ Hz, C-4), 135.7 (1 C, C-5a), 127.7 (1 C, C-7), 124.2 (1 C, $^3J_{\text{C-117/119Sn}} = 25.7$ Hz, C-6), 119.2 (1 C, $^3J_{\text{C-117/119Sn}} = 52.0$ Hz, C-3), 119.1 (1 C, C-8), 30.3 (1 C, C-1/2), 30.2 (1 C, C1/2), -8.7 (3 C, $^1J_{\text{C-117Sn}} = 333.8$ Hz, $^1J_{\text{C-119Sn}} = 349.3$ Hz, CH_3).

5.3.7 5,6-Dibromacenaphthen (57)



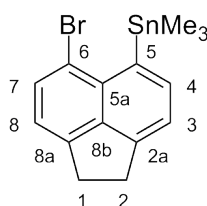
Nach einer Vorschrift von Kasai et al.^[74] wurden zunächst 38.55 g (250 mmol) Acenaphthen in 125 mL DMF vorgelegt. 44.5 g (250 mmol) NBS in 125 mL DMF wurden über 90 min bei $30\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren hinzugegeben und noch 1 h bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden weitere 66.75 g (375 mmol) NBS über 90 min bei $30\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben, 2 h bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und für 18 h kalt gestellt. 66.2 g eines gelben Feststoffs

wurden abfiltriert, mit DMF und Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies entspricht einer Ausbeute von 85 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.82 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.4$ Hz, 2 H, H-4,7), 7.12 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.4$ Hz, 2 H, H-3,8), 3.33 (s, 4 H, H-1,2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 147.2 (2 C, C-5,6), 142.0 (1 C, C-5a), 135.9 (2 C, C-4,7), 127.9 (1 C, C-8b), 121.0 (2 C, C-3,8), 114.4 (2 C, C-2a,8a), 30.1 (2 C, C-1,2).

5.3.8 6-Brom-5-trimethylstannyl-acenaphthen (58)



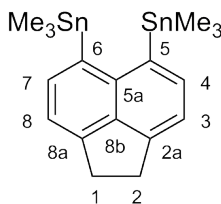
Die Synthese erfolgte analog zu **56**, ausgehend von 4.05 g (12.9 mmol) 5,6-Dibromacenaphthen (**57**) und 5.9 mL 2.2 M (13 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan.

Nach Standard-Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethanol wurden 2.16 g eines gelblich-braunen Feststoffs erhalten (42 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.82 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.8$ Hz, $^5J_{\text{H}-117\text{Sn}} = 54.8$ Hz, $^5J_{\text{H}-119\text{Sn}} = 57.1$ Hz, 1 H, H-4), 7.76 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 1 H, H-7), 7.32 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.8$ Hz, 1 H, H-3), 7.16 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 1 H, H-8), 3.45 - 3.40 (m, 2 H, H-1), 3.36 - 3.32 (m, 2 H, H-2), 0.49 (s, $^2J_{\text{H}-117\text{Sn}} = 51.6$ Hz, $^2J_{\text{H}-119\text{Sn}} = 53.9$ Hz, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 147.6 (1 C, C-8a), 147.1 (1 C, C-2a), 141.0 (1 C, C-8b), 139.1 (1 C, $^2J_{13\text{C}-117/119\text{Sn}} = 35.7$ Hz, C-4), 135.9 (1 C, C-5), 135.7 (1 C, C-5), 132.2 (1 C, C-7), 120.0 (1 C, C-3), 119.9 (1 C, C-8), 119.2 (1 C, C-6), 30.2 (1 C, C-1/2), 29.6 (1 C, C-1/2), -3.8 (3 C, $^1J_{13\text{C}-117\text{Sn}} = 325.6$ Hz, $^1J_{13\text{C}-119\text{Sn}} = 336.5$ Hz, CH_3).

5.3.9 5,6-Bis(trimethylstannyl)acenaphthen (21)



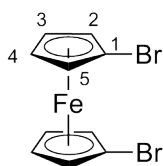
Die Lithiierung wurde nach Kasai et al.^[74] durchgeführt. Dazu wurden 1.56 g (5.0 mmol) 5,6-Dibromoacenaphthen in 200 mL Diethylether vorgelegt und auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 4.5 mL 2.5 M (12.0 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan und 2 mL (13.3 mmol) TMEDA wurden in einem Tropftrichter gemischt, 15 min stehen gelassen und langsam zugetropft. Die rotbraune Lösung wurde für weitere 15 min bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1.99 g (10.0 mmol) SnMe_3Cl in Diethylether zugegeben, für 30 min bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf RT erwärmt und für 18 h rühren gelassen.

Standard-Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 0.59 g eines blauschwarzen, glänzenden Feststoffs (25 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.69 (d, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, H-4,7), 7.26 (d, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, H-3,8), 3.36 (s, 4 H, H-1,2), 0.36 (s, $^2J_{\text{H}-117\text{Sn}} = 51\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}-119\text{Sn}} = 53\text{ Hz}$, 18 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 148.0 (2 C, C-5,6), 143.7 (1 C, C-5a), 139.7 (1 C, C-8b), 139.2 (2 C, C-4,7), 138.6 (2 C, C-2a,8a), 118.9 (2 C, C-3,8), 29.8 (2 C, C-1,2), -4.7 (6 C, $^1J_{13\text{C}-117\text{Sn}} = 331\text{ Hz}$, $^1J_{13\text{C}-119\text{Sn}} = 347\text{ Hz}$, CH_3).

5.3.10 1,1'-Dibromferrocen (59)



Nach einer abgewandelten Literaturvorschrift^[134] wurden 5.0 g (27 mmol) Ferrocen in 10 mL Hexan vorgelegt und zügig mit 4 mL (27 mmol) TMEDA versetzt. Zu der gelblichen Suspension werden vorsichtig 22.5 mL 2.5 M (56 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan getropft und für 18 h gerührt. Die Suspension färbte sich dabei rot. Nach Zugabe von 20 mL Diethylether und Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden langsam 7 mL (60 mmol)

Tetrabrommethan in 5 mL Diethylether zugetropft und 2 h rühren gelassen. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und erneut für 18 h gerührt.

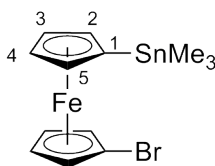
Zur Hydrolyse wurde H₂O hinzugegeben und die überstehende wässrige Lösung weitestgehend abdekantiert. Das verbleibende dunkle Öl wurde mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt, mit wenig Methanol versetzt und kalt gestellt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Es wurden 5.7 g 1,1'-Dibromferrocen erhalten, was 61 % Ausbeute entspricht.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **59** in Chloroform mit Hexan gewonnen.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 4.45 (ψs, 4 H, H-2,5), 4.19 (ψs, 4 H, H-3,4).

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung des Produktes in Chloroform mit Hexan gewonnen.

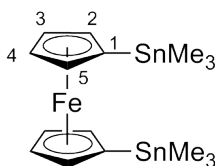
5.3.11 1-Trimethylstannyl-1'-bromferrocen (31)



Nach einer abgewandelten Literaturvorschrift^[135] wurde 1,1'-Dibromferrocen monolithiiert. Dazu wurden 1.72 g (5 mmol) des Edukts in 20 mL Hexan vorgelegt und auf -25 °C gekühlt. 2.0 mL 2.5 M (5 mmol) ⁿBuLi-Lösung wurden dazugegeben und 30 min gerührt. Die orangefarbene Suspension wurde langsam mit 1.00 g (5 mmol) SnMe₃Cl in Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren wurde auf RT erwärmt und weitere 2 h rühren gelassen.

Die nun gelbe Suspension wurde mit H₂O hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Nicht umgesetztes Edukt konnte mit Ethanol gefällt und abfiltriert werden, das verbleibende braune Öl entspricht 46 % Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 4.46 (t, ³J = 1.8 Hz, 2 H, BrCp-H-2,5), 4.32 (t, ³J = 1.4 Hz, ³J_{1H-117/119Sn} = 18.5 Hz, 2 H, SnCp-H-2,5), 4.20 (t, ³J = 1.8 Hz, 2 H, BrCp-H-3,4), 4.08 (t, ³J = 1.4 Hz, 2 H, SnCp-H-3,4), 0.33 (s, ²J_{1H-117Sn} = 53 Hz, ²J_{1H-119Sn} = 55 Hz, 9 H, CH₃).

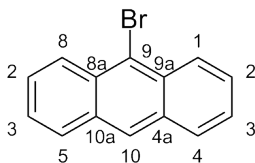
5.3.12 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (29)


Die Synthese erfolgte analog zu **59**, statt des Tetrabrommethans wurden allerdings 2 Äquivalente SnMe_3Cl in Diethylether zugegeben.

Nach Standard-Aufarbeitung wurde ein braunes Öl mit bis zu 78 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 4.31 (ψ s, 4 H, H-2,5), 4.07 (ψ s, 4 H, H-3,4), 0.32 (s, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 73.9 (4 C, $^3J_{^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}} = 47$ Hz, C-3,4), 70.6 (4 C, $^2J_{^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}} = 36$ Hz, C-2,5), 68.9 (2 C, C-1), -8.7 (6 C, $^1J_{^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}} = 352$ Hz, CH_3).

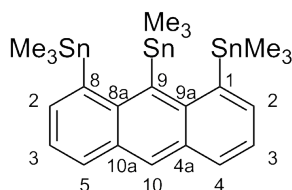
5.3.13 9-Bromantracen


Die Synthese erfolgte in einem größeren Ansatz nach einer Vorschrift für den Mikromaßstab.^[136] 1.0 g (5.6 mmol) Anthracen und 1.0 g (5.6 mmol) NBS sowie ein Iodkristall wurden in 8 mL CCl_4 zusammengegeben und für 1 h bei 85-95 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung verfärbt sich von rosa nach braun. Entstandenes Succinimid wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne am Rotationsverdampfer eingengt. Es verblieben 1,4 g eines gelben Feststoffs, was 97 % Ausbeute entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.55 (dd, $J = 8.8, 0.8$ Hz, 2 H, H-1,8), 8.47 (s, 1 H, H-10), 8.02 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-4,5), 7.63 (ddd, $J = 8.8, 6.5, 1.3$ Hz, 2 H, H-2,7), 7.53 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.0$ Hz, 2 H, H-3,6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 132.2 (2 C, C-8a,9a), 130.6 (2 C, C-4a,10a), 128.6 (2 C, C-1,8), 127.6 (2 C, C-2,7), 127.2 (2 C, C-3,6), 127.1 (1 C, C-10), 125.6 (2 C, C-4,5), 122.3 (1 C, C-9).

5.3.14 1,8,9-Tris(trimethylstannyl)anthracen



Analog der Synthese von 1,8-Bis-trimethylstannyl-naphthalin wurde 9-Bromoanthracen mit zunächst 1.2 Äquivalenten $n\text{BuLi}$ sowie 2.6 Äquivalenten $n\text{BuLi}$, 2.6 Äquivalenten TMEDA und 3 Äquivalenten SnMe_3Cl im zweiten Schritt umgesetzt.

Nach Standard-Aufarbeitung wurde ein rotes Öl erhalten, welches durch Zugabe von Ethanol mit 6 % Ausbeute einen gelben Feststoff lieferte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , MHz): δ [ppm] = 8.29 (ψt , $J = 4.4$ Hz, 1 H, H-10), 7.91 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, H-4,5), 7.77 (dd, $J = 6.3, 1.2$ Hz, $^3J_{1\text{H}-117\text{Sn}} = 60$ Hz, $^3J_{1\text{H}-119\text{Sn}} = 93$ Hz, 2 H, H-2,7), 7.36 (dd, $^3J = 8.1, 6.4$ Hz, 2 H, H-3,6), 0.47 (s, $^2J_{1\text{H}-117\text{Sn}} = 51$ Hz, $^2J_{1\text{H}-119\text{Sn}} = 54$ Hz, 18 H, 1,8- CH_3), 0.05 (s, $^2J_{1\text{H}-117\text{Sn}} = 50$ Hz, $^2J_{1\text{H}-119\text{Sn}} = 52$ Hz, 9 H, 9- CH_3).

5.4 Komplexe

5.4.1 Phenyl-Komplexe

5.4.1.1 Triphenylphosphan-gold(I)-phenyl (1)

1 Äquivalent Trimethylphenylstannan (**2**) wurde mit 0.9 Äquivalenten [AuCl(PPh₃)] in Toluol für 2 h bei 110 °C gerührt. Das Produkt wurde mit Hexan gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es konnte ein farbloser Feststoff mit 74 % Ausbeute erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.13 (d, $^3J_{1H-1H} = 7.8$ Hz, 2 H, *o*-Ph), 7.52 (t, $^3J_{1H-1H} = 7.7$ Hz, 2 H, *m*-Ph), 7.46 - 7.33 (m, 6 H, *o*-PPh₃), 7.26 (t, $^3J_{1H-1H} = 7.45$ Hz, 1 H, *p*-Ph), 6.98 - 6.79 (m, 9 H, *m*-PPh₃, *p*-PPh₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 139.6 (2 C, *o*-Ph), 134.4 (d, $^2J_{13C-31P} = 14.0$ Hz, 6 C, *o*-PPh₃), 132.0 (br, 2 C, *m*-Ph), 131.1 (d, $^1J_{13C-31P} = 48.4$ Hz, 3 C, *ipso*-PPh₃), 131.1 (3 C, *p*-PPh₃), 129.0 (d, $^3J_{13C-31P} = 10.37$ Hz, 6 C, *m*-PPh₃), 127.6 (br, 1 C, *ipso*-Ph), 125.9 (1 C, *p*-Ph).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 43.2 (s).

5.4.1.2 Triphenylarsin-gold(I)-phenyl (3)

1 Äquivalent Trimethylphenylstannan (**2**) wurde mit 1 Äquivalent [AuCl(AsPh₃)] in Dichlormethan bei RT für 18 h gerührt. Das Produkt wurde mit Hexan gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es konnte ein gräulicher Feststoff mit 74 % Ausbeute erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.64 - 7.61 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.50 - 7.44 (m, 3 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.42 - 7.37 (m, 14 H, AsPh₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 141.2 (1 C, *ipso*-Ph), 137.5 (3 C, *ipso*-AsPh₃), 133.6 (6 C, *o*-AsPh₃), 129.2 (3 C, *p*-AsPh₃), 128.9 (6 C, *m*-AsPh₃), 128.7 (2 C, *m*-Ph), 127.2 (2 C, *p*-Ph), 127.1 (2 C, *o*-Ph).

ESI-MS: $m/z = 603.03$ [M + Na]⁺.

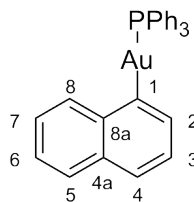
5.4.2 Naphthalin-Komplexe

Zur Synthese der naphthalin-haltigen Gold(I)-Komplexe wurden die Monostannyle **6** und **7**, sowie das Distannyl **8** im entsprechenden Verhältnis mit diversen Phosphangold(I)-chloriden umgesetzt. Die stöchiometrischen Verhältnisse sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Produkte wurden durch Zugabe von Hexan gefällt und abfiltriert.

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen der Synthesen der Naphthalin-Gold(I)-Komplexe

Naphthalin	Phosphan	Verhältnis	LM	T [°C]	Dauer [h]	Produkt
1-Trimethylstannyl	PPh ₃	1 : 1	Toluol	70	18	9
	dppe	2 : 1	DCM	RT	18	11
1-Iodo-8-trimethylstannyl	PPh ₃	1 : 1	DCM	RT	2	10
	dppe	2 : 1	DCM	RT	18	12
1,8-Bis(trimethylstannyl)	dppe	1 : 1	DCM	RT	18	13
	dppp	1 : 1	DCM	RT	18	14
	dppb	1 : 1	DCM	RT	18	15

5.4.2.1 1-Naphthyl-gold(I)-triphenylphosphan (**9**)



Es wurde ein gelber Feststoff mit 88 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 8.58 (dd, $^3J_{1H-1H} = 1.2, 7.9$ Hz, 1 H, H-8), 7.84 (d, $^3J_{1H-1H} = 7.9$ Hz, 1 H, H-5), 7.77 (t, $^3J_{1H-1H} = 6.2$ Hz, 1 H, H-3), 7.72 - 7.68 (m, 7 H, H-4, *o*-Ph), 7.57 - 7.50 (m, 9 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.50 - 7.47 (m, 1 H, H-2), 7.46 - 7.40 (m, 2 H, H-6,7).

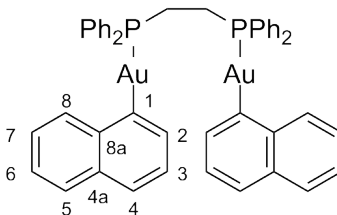
¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 175.2 (d, $^2J_{13C-31P} = 114.5$ Hz, 1 C, C-1), 142.8 (d, $^4J_{13C-31P} = 3.2$ Hz, 1 C, C-4a), 136.4 (1 C, C-3), 134.5 (1 C, C-8a), 134.4 (d, $^2J_{13C-31P} = 13.7$ Hz, 6 C, *o*-Ph), 133.9 (d, $^4J_{13C-31P} = 0.9$ Hz, 1 C, C-8), 131.2 (d, $^4J_{13C-31P} = 2.2$ Hz, 3 C, *p*-Ph), 131.1 (d, $^1J_{13C-31P} = 49.3$ Hz, 3 C, P-C), 129.1 (d, $^3J_{13C-31P} = 10.7$ Hz, 6 C, *m*-Ph), 128.3 (1 C, C-5), 125.5 (d, $^3J_{13C-31P} = 6.6$ Hz, 1 C, C-2), 125.3 (1 C, C-4), 124.6 (1 C, C-6/7), 124.0 (1 C, C-6/7).

³¹P-NMR (CDCl₃, 243 MHz): δ [ppm] = 44.2 (s).

Elementaranalyse für $C_{28}H_{22}AuP \cdot CH_2Cl_2$ berechnet: C 51.88, H 3.60; gefunden: C 52.69, H 3.42 %.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **9** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.2.2 Digold(I)-bis(1-naphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (**11**)

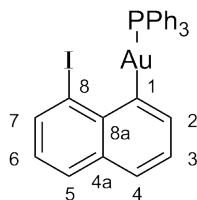


Es wurde ein leicht lilafarbener Feststoff mit 33 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ [ppm] = 8.53 (d, $J = 5.2$ Hz, 2 H, H-8), 7.88 - 7.86 (m, 2 H, H-6), 7.80 - 7.66 (m (br), 8 H, *o*-Ph), 7.77 (dd, $J = 0.7, 2.4$ Hz, 2 H, H-7), 7.71 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, H-4), 7.58 - 7.49 (m, 16 H, H-2,5 *m*-Ph, *p*-Ph), 7.45 - 7.41 (m, 4 H, H-3), 2.74 (s (br), 4 H, CH_2).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 243 MHz): δ [ppm] = 31.8 (s).

5.4.2.3 (8-Iod-1-naphthyl)-gold(I)-triphenylphosphan (**10**)



Es wurde ein gelber Feststoff mit 71 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ [ppm] = 8.32 - 8.28 (m, 1 H, H-7), 8.07 - 8.03 (m, 1 H, H-3), 7.87 - 7.83 (m, 1 H, H-5), 7.77 - 7.71 (m, 6 H, *o*-Ph), 7.55 - 7.47 (m, 11 H, H-2,4 *m*-Ph, *p*-Ph), 7.12 - 7.08 (m, 1 H, H-6).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ [ppm] = 177.7 (d, $^2J_{13C-31P} = 108.9$ Hz, 1 C, C-1), 141.5 (d, $^4J_{13C-31P} = 4.4$ Hz, 1 C, C-4a), 141.3 (d, $^4J_{13C-31P} = 2.3$ Hz, 1 C, C-3), 138.5 (1 C, C-7), 136.15 (d, $^3J_{13C-31P} = 5.0$ Hz, 1 C, C-8a), 134.4 (d, $^2J_{13C-31P} = 13.9$ Hz, 6 C, *o*-Ph), 132.0 (d, $^1J_{13C-31P} = 49.7$ Hz, 3 C, P-C), 131.0 (3 C, *p*-Ph), 130.7 (1 C, C-5), 129.0 (d, $^3J_{13C-31P} = 10.7$ Hz, 6 C, *m*-Ph), 126.0 (1 C, C-4), 125.41 (d,

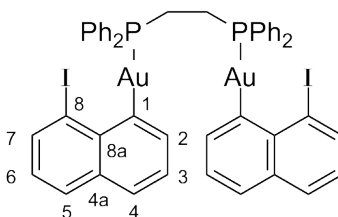
$^3J_{13C-31P} = 4.8$ Hz, 1 C, C-2), 125.3 (1 C, C-6), 109.2 (d, $^4J_{13C-31P} = 5.3$ Hz, 1 C, C-8).

^{31}P -NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 44.0 (s).

Elementaranalyse für C₂₈H₂₁AuIP berechnet: C 47.21, H 2.97; gefunden: C 46.51, H 2.36 %.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **10** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.2.4 Digold(I)-bis(8-iod-1-naphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (**12**)

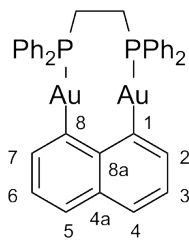


Es wurde ein gelber Feststoff mit 48 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.22 (dd, $J = 0.9, 7.3$ Hz, 2 H, H-7), 7.76 - 7.65 (m, 12 H, H-4,6, *o*-Ph), 7.60 - 7.41 (m, 18 H, H-2,3,5, *m*-Ph, *p*-Ph), 2.71 (s (br), 4 H, CH₂).

^{31}P -NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 36.6 (s).

5.4.2.5 Digold(I)-(1,8-naphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (**13**)



Es wurde ein blass-gelber Feststoff mit 84 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.84 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, H-4,5), 7.85 - 7.79 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.69 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 2 H, H-2,7), 7.48 - 7.42 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.38 (dd, $J = 6.6, 8.1$ Hz, 2 H, H-3,6), 2.63 (d, $^2J_{1H-31P} = 10.7$ Hz, 4 H, CH₂).

^{31}P -NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 38.3 (s).

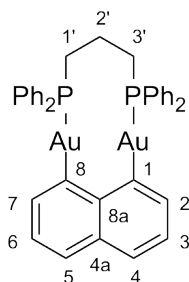
MALDI-MS: $m/z = 595 [\text{Au}(\text{dppe})]^+$, $918 [\text{M}]^+$, $1115 [\text{M} + \text{Au}]^+$, $1513 [\text{M} + \text{Au}(\text{dppe})]^+$, $2033 [\text{M} + \text{M} + \text{Au}]^+$.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **13** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

Tabelle 5.2: Signale der Absorptions- und Emissionsspektren von **13**

Absorption in DCM bei 298 K λ_{max} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	Emission	
	Medium (T [K])	λ_{em} [nm] (τ_0 [μs])
276 sh (9555), 300 sh (12325), 312 (12470), 328 sh (9150)	Feststoff (298)	510, 543 (max), 580, 640 sh (7.6)
	Feststoff (77)	509, 545 (max), 590, 640 sh (50.9)
	entgastes DCM (298)	501 (max), 537, 575, 631 sh (21.8)

5.4.2.6 Digold(I)-(1,8-naphthyl)-*P,P'*-{1,3-bis(diphenylphosphino)propan} (**14**)



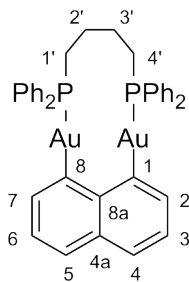
Es wurde ein grünlich-gelber Feststoff mit 76 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.80 (m, 2 H, H-4,5), 7.74 - 7.59 (m, 10 H, H-2,7 *o*-Ph), 7.59 - 7.43 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.42 - 7.34 (m, 2 H, H-3,6), 2.79 (s (br), 4 H, H-1',3'), 1.92 (m, 2 H, H-2').

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 29.9 (s).

MALDI-MS: $m/z = 609 [\text{Au}(\text{dppp})]^+$, $933 [\text{M} + \text{H}]^+$, $1129 [\text{M} + \text{Au}]^+$, $1541 [\text{M} + \text{Au}(\text{dppp})]^+$, $2061 [\text{M} + \text{M} + \text{Au}]^+$.

5.4.2.7 Digold(I)-(1,8-naphthyl)-*P,P'*-{1,4-bis(diphenylphosphino)butan} (15)



Es wurde ein blass-gelber Feststoff mit 78 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.78 (ψt , $J = \text{Hz}$, 2 H, H-4,5), 7.75 - 7.64 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.60 (ψt , $J = \text{Hz}$, 2 H, H-2,7), 7.54 - 7.39 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.37 (ψt , $J = \text{Hz}$, 2 H, H-3,6), 2.49 (s (br), 4 H, H-1',4'), 1.95 (s (br), 4 H, H-2',3').

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 40.4 (s).

MALDI-MS: $m/z = 623$ $[\text{Au}(\text{dppb})]^+$, 947 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1143 $[\text{M} + \text{Au}]^+$, 1569 $[\text{M} + \text{Au}(\text{dppb})]^+$, 1766 $[\text{M} + \text{Au}_2(\text{dppb})]^+$, 1893 $[2 \text{M} + \text{H}]^+$, 2089 $[\text{M} + \text{M} + \text{Au}]^+$.

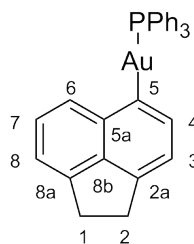
5.4.3 Acenaphthen-Komplexe

Analog zu den Naphthalin-Komplexen wurden die Monostannyle **56** und **58**, sowie das Distannyl **21** im entsprechenden Verhältnis mit diversen Phosphangold(I)-chloriden umgesetzt. Die stöchiometrischen Verhältnisse sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Produkte wurden durch Zugabe von Hexan gefällt und abfiltriert.

Tabelle 5.3: Reaktionsbedingungen der Synthesen der Naphthalin-Gold(I)-Komplexe

Acenaphthen	Phosphan	Verhältnis	LM	T [°C]	Dauer [h]	Produkt
5-Trimethylstannyl	PPh ₃	1 : 1	Toluol	120	18	25
	dppe	2 : 1	DCM	RT	2	23
6-Bromo-5-trimethylstannyl	PPh ₃	1 : 1	Toluol	120	18	26
	dppe	2 : 1	DCM	RT	18	24
5,6-Bis(trimethylstannyl)	dppe	1 : 1	DCM	40	3	22

5.4.3.1 5-Acenaphthyl-gold(I)-triphenylphosphan (**25**)

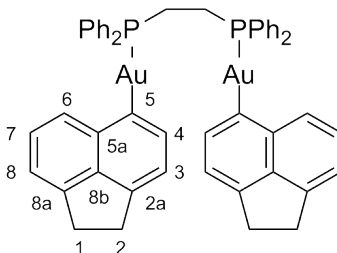


Die Reaktion wurde unter Zugabe von TBAF durchgeführt. Es wurde ein annähernd farbloser Feststoff mit 12 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.07 (d, ³J_{1H-1H} = 8.1 Hz, 1 H, H-6), 7.75 (d, ³J_{1H-1H} = 7.8 Hz, 1 H, H-3), 7.49 - 7.44 (m, 6 H, *o*-Ph), 7.39 - 7.29 (m, 11 H, H-7,8, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.18 (d, ³J_{1H-1H} = 7.2 Hz, 1 H, H-4), 3.32 - 3.25 (m, 4 H, H-1,2).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 44.4 (s).

5.4.3.2 Digold(I)-bis(5-acenaphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (23)

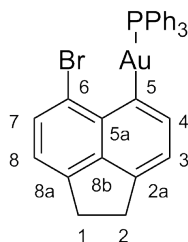


Es wurde ein annähernd farbloser Feststoff mit 72 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.07 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 8.1$ Hz, 2 H, H-6), 7.73 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.7$ Hz, 2 H, H-3), 7.73 - 7.68 (m (br), 8 H, *o*-Ph), 7.57 (t, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.2$ Hz, 4 H, *p*-Ph), 7.52 (t, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.2$ Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.0$, 8.0 Hz, 2 H, H-7), 7.34 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.7$ Hz, 2 H, H-8), 7.25 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.0$ Hz, 2 H, H-4), 3.44 - 3.41 (m, 4 H, H-1), 3.41 - 3.38 (m, 4 H, H-2), 2.73 (s (br), 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 243 MHz): δ [ppm] = 31.9 (s).

5.4.3.3 (6-Brom-5-acenaphthyl)-gold(I)-triphenylphosphan (26)

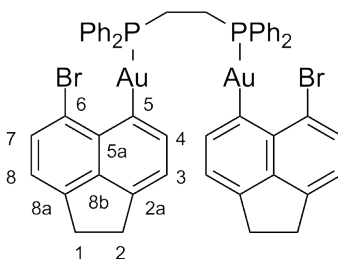


Die Reaktion wurde unter Zugabe von TBAF durchgeführt. Es wurde ein annähernd farbloser Feststoff mit 68 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.93 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.7$ Hz, 1 H, H-7), 7.80 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 1 H, H-3), 7.90 - 7.70 (m (br), 6 H, *o*-Ph), 7.54 - 7.46 (m (br), 9 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.31 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.8$ Hz, 1 H, H-8), 7.28 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 1 H, H-4), 3.42 - 3.37 (m, 4 H, H-1,2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 43.4 (s).

5.4.3.4 Digold(I)-bis(6-brom-5-acenaphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan} (24)

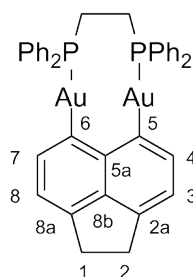


Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff mit 54 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.97 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.7$ Hz, 2 H, H-7), 7.74 - 7.62 (m (br), 8 H, *o*-Ph), 7.77 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 2 H, H-3), 7.52 - 7.42 (m (br), 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.38 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.7$ Hz, 2 H, H-8), 7.11 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 2 H, H-4), 3.47 - 3.43 (m, 4 H, H-1), 3.37 - 3.33 (m, 4 H, H-2), 2.88 (s (br), 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 243 MHz): δ [ppm] = 41.5 (s).

5.4.3.5 Digold(I)-(5,6-acenaphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan} (22)



Es wurde ein Feststoff mit 96 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.87 - 7.78 (m (br), 8 H, *o*-Ph), 7.81 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.5$ Hz, 2 H, H-3,8), 7.51 - 7.43 (m (br), 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.23 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.5$ Hz, 2H, H-4,7), 3.36 (s, 4 H, H-1,2), 2.60 (d (br), $^2J_{\text{H}-31\text{P}} = 13.7$ Hz, 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 243 MHz): δ [ppm] = 37.3 (s).

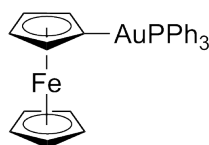
5.4.4 Ferrocen-Komplexe

Die Ferrocen-Gold(I)-Komplexe wurden ausgehend von der Monoboronsäure sowie dem Diboronsäure-dipinacolester synthetisiert. Diese wurden im entsprechenden Verhältnis mit diversen Phosphan-gold(I)-chloriden in Gegenwart von Cs_2CO_3 in einer 1:1-Mischung aus Isopropanol und Benzol umgesetzt. Die stöchiometrischen Verhältnisse sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Reaktionsmischungen wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, die Rückstände in Dichlormethan gelöst und über Celite filtriert. Die Filtrate wurden erneut eingengt und mit Hexan versetzt. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 5.4: Reaktionsbedingungen der Synthesen der Ferrocen-Gold(I)-Komplexe

Ferrocen	Phosphan	Verhältnis	Äq. Cs_2CO_3	T [°C]	Dauer [h]	Produkt
1-Boronsäure	PPh_3	1 : 0.9	2	50	18	37
	dppe	1 : 0.45	2	50	18	38
	dppf	1 : 0.45	2	50	18	39
1,1'-Diboronsäure	PPh_3	1 : 1.8	4	RT	18	27
	dppe	1 : 0.9	4	RT	48	28
	dppf	1 : 0.9	4	50	18	40

5.4.4.1 1-Ferrocenyl-gold(I)-triphenylphosphan (37)



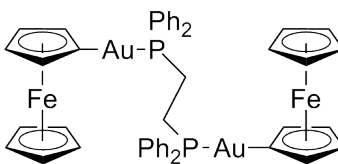
Es wurde ein orangener, kristalliner Feststoff mit 71 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.66 - 7.62 (m, 6 H, *o*-Ph), 7.54 - 7.48 (m, 9 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.35 (ψ s, 2 H, H-3,4), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.08 (ψ s, 2 H, H-2,5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 243 MHz): δ [ppm] = 45.1 (s).

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **37** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.4.2 Digold(I)-bis(1-ferrocenyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (38)



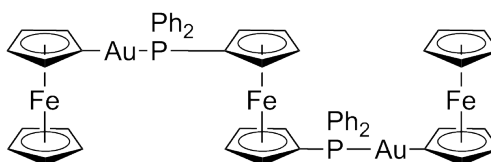
Es wurde ein orange-roter, kristalliner Feststoff mit 81 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.82 - 7.64 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.60 - 7.48 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.39 - 4.38 (m, 2 H, H-3,4), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.10 (ψ s, 2 H, H-2,5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 243 MHz): δ [ppm] = 31.9 (s).

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **38** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.4.3 Digold(I)-bis(1-ferrocenyl)-*P,P'*-{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen} (39)



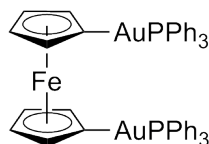
Es wurde ein orangener, kristalliner Feststoff mit 84 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.68 - 7.58 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.48 - 7.42 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.99 (ψ s, 4 H, (P-Cp)H-2,5), 4.37 (ψ s, 8 H, (P-Cp)H-3,4, (Au-Cp)H-3,4), 4.22 (s, 10 H, Cp), 4.10 (ψ s, 4 H, (Au-Cp)H-2,5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 39.3 (s).

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **39** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.4.4 1,1'-Bis(gold(I)-triphenylphosphan)ferrocen (27)



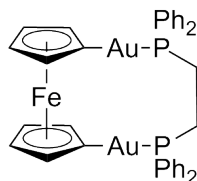
Es wurde ein orangener Feststoff mit 75 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.66 - 7.58 (m, 12 H, *o*-Ph), 7.46 - 7.38 (m, 18 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.41 (t, $J = 3.1$ Hz, 4 H, H-3,4), 4.17 (t, $J = 3.0$ Hz, 4 H, H-2,5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 45.1 (s).

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Übersichten einer Lösung von **27** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.4.5 Digold(I)-(1,1'-ferrocendiyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (**28**)



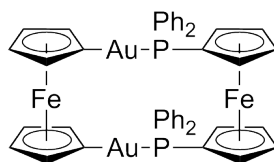
Es wurde ein orangener, kristalliner Feststoff mit 73 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.88 - 7.79 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.50 - 7.43 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.32 (ψ s, 4 H, H-3,4), 4.09 (ψ s, 4 H, H-2,5), 2.68 (d, $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 12.3$ Hz, 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 36.2 (s).

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Übersichten einer Lösung von **28** in Dichlormethan mit Hexan gewonnen.

5.4.4.6 Digold(I)-(1,1'-ferrocendiyl)-*P,P'*-{1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen} (**40**)

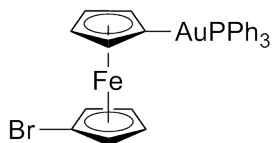


Es wurde ein orangener Feststoff mit 57 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.65 - 7.59 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.49 - 7.43 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.99 (ψ s, 4 H, (P-Cp)H-2,5), 4.37 (ψ s, 8 H, (P-Cp)H-3,4, (Au-Cp)H-3,4), 4.10 (ψ s, 4 H, (Au-Cp)H-2,5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 39.2 (s).

5.4.4.7 1-(Gold(I)-triphenylphosphan)-1'-bromferrocen (**32**)



Verbindung **32** wurde über das Zinn-Derivat **31** hergestellt. Dazu wurden je ein Äquivalent $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ mit einem Äquivalent des Transmetallierungsreagenzes in Toluol unter Zugabe von einer Spatelspitze TBAF für 18 h bei 70°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedunstet, in wenig DCM aufgenommen und über Celite filtriert, um möglicherweise entstandenes elementares Gold zu entfernen. Durch Zugabe von Hexan wurde das Produkt gefällt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff mit 12 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.66 - 7.62 (m, 6 H, *o*-Ph), 7.54 - 7.48 (m, 9 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 4.40 (ψ s, 2 H, (Br-Cp)H-2,5), 4.21 (ψ s, 5 H, (Br-Cp)H-3,4), 4.17 (ψ s, 2 H, (Au-Cp)H-3,4), 4.09 (ψ s, 2 H, (Au-Cp)H-2,5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 45.1 (s).

5.4.5 Oxidative Addition von Halogenen und Isomerisierung

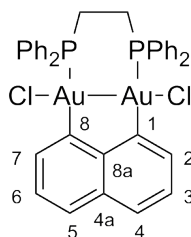
Zur oxidativen Addition von Halogenen wurden jeweils 1 Äquivalent der Digold(I)-Komplexe **13**, **22**, **40** und **28** mit 1 Äquivalent PhICl₂, Br₂ oder I₂ in Dichlormethan oder CDCl₃ bei maximal -50 °C oder Raumtemperatur umgesetzt. Die Produkte aus Dichlormethan wurden bei ca. -60 °C mit Hexan versetzt und die Lösung bei maximal -20 °C unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Der gefällte Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Produkte aus CDCl₃ wurden nicht isoliert sondern direkt bei -50 °C oder Raumtemperatur NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Reaktionsbedingungen der Oxidation der Digold(I)-Komplexe

Au(I)-Edukt	Oxidationsmittel	LM	T [°C]	Produkt
13	PhICl ₂	DCM	-78	42
	PhICl ₂	DCM	RT	48
	Br ₂	DCM	-78	43
	Br ₂	DCM	RT	49
	I ₂	DCM	-78	44
	I ₂	DCM	RT	50
22	PhICl ₂	CDCl ₃	-50	45
	PhICl ₂	CDCl ₃	RT	51
40	PhICl ₂	CDCl ₃	-50	47

Die Oxidation des Ferrocen-dppe-Komplexes **28** bei -50 °C und Raumtemperatur sowie des dppf-Komplexes **40** bei Raumtemperatur führt zur Zersetzung der Verbindungen, weshalb diese hier nicht aufgeführt sind.

5.4.5.1 Digold(II)dichlorid-(1,8-naphthyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} (**42**)



Es wurde ein roter Feststoff mit 90 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz, -40 °C): δ [ppm] = 7.96 - 7.66 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.66 - 7.54 (m, 4 H, H-2,4,5,7), 7.54 - 7.28 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.28 - 7.14 (m, 2 H, H-3,6), 3.21 - 3.03 (m, 4 H, CH₂).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 29.4 (s).

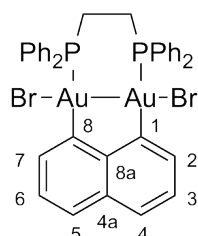
Raman: $306\ \nu(\text{Au-Cl})$, $174\ \nu(\text{Au-Au})\ \text{cm}^{-1}$.

FIR (PE-Pressling): $283\ \nu(\text{Au-Cl})\ \text{cm}^{-1}$.

MALDI-MS: $m/z = 721\ [\text{M} - \text{AuCl}_2]^+$, $827\ [\text{Au}_2\text{Cl}(\text{dppe})]^+$, $918\ [\text{M} - 2\ \text{Cl}]^+$, $953\ [\text{M} - \text{Cl}]^+$, $989\ [\text{M} + \text{H}]^+$, $1185\ [\text{M} + \text{Au}]^+$, $1513\ [\text{M} + \text{Au}(\text{dppe}) - 2\ \text{Cl}]^+$, $1745\ [\text{M} + \text{Au}_2(\text{dppe}) - \text{Cl}]^+$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{P}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ berechnet: C 39.37, H 2.96; gemessen: C 40.14, H 3.09 %.

5.4.5.2 Digold(II)dibromid-(1,8-naphthyl)- P,P' -{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan} (43)



Es wurde ein brauner Feststoff mit 73 % Ausbeute erhalten.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 8.08 - 7.86 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.86 - 7.65 (m, 4 H, H-2,4,5,7), 7.65 - 7.35 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.35 - 7.25 (m, 2 H, H-3,6), 2.58 - 2.50 (m, 4 H, CH_2).

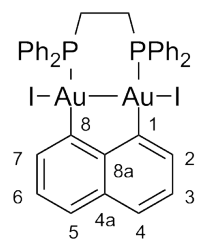
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 28.4 (s).

Raman: $203\ \nu(\text{Au-Br})$, $135\ \nu(\text{Au-Au})\ \text{cm}^{-1}$.

FIR (PE-Pressling): $167\ \nu(\text{Au-Br})\ \text{cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{P}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ berechnet: C 36.57, H 2.75; gemessen: C 36.17, H 2.41 %.

5.4.5.3 Digold(II)diiodid-(1,8-naphthyl)- P,P' -{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan} (44)



Es wurde ein rostroter Feststoff mit 60 % Ausbeute erhalten.

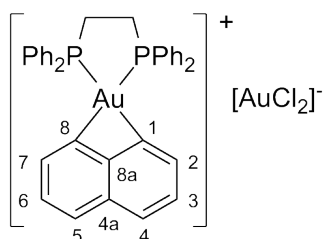
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 8.00 - 7.73 (m, 10 H, H-4,5, *o*-Ph), 7.73 - 7.58 (m, 2 H, H-2,7), 7.58 - 7.37 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.21 - 7.09 (m, 2 H, H-3,6), 2.67 (d, $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 1.4\text{ Hz}$, 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 37.6 (s).

Raman: $142\text{ } \nu(\text{Au-I})\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{P}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ berechnet: C 35.53, H 2.57; gemessen: C 34.87, H 2.03 %.

5.4.5.4 [Gold(III)-(κ^2 -1,8-naphthyl)- κ^2 -*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan}][gold(I)dichlorid] (**48**)



Es wurde ein gelber Feststoff mit 78 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.89 - 7.80 (m, 2 H, H-4,5), 7.97 - 7.68 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.68 - 7.59 (m, 6 H, H-2,7, *p*-Ph), 7.59 - 7.45 (m, 8 H, *m*-Ph), 7.27 - 7.13 (m, 2 H, H-3,6), 2.67 (s, 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 32.6 (s).

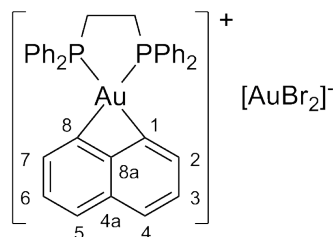
FIR (PE-Pressling): $318\text{ } \nu(\text{Au-Cl})\text{ cm}^{-1}$.

Positive HR-ESI-MS für $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{AuP}_2]^+$ berechnet: 721.1488; gemessen: 721.1508 m/z.

Negative HR-ESI-MS für $[\text{AuCl}_2]^-$ berechnet: 266.9043; gemessen: 266.9076 m/z.

Tabelle 5.6: Leitfähigkeitsmessungen von **48** bei Raumtemperatur

LM	Konzentration [$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$]	Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$]
Nitromethan	0.78	1.54
Aceton	0.53	2.06
Acetonitril	0.59	13.51

5.4.5.5 [Gold(III)-(κ^2 -1,8-naphthyl)- κ^2 -*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan}][gold(I)dibromid] (49)


Es wurde ein blassgelber Feststoff mit 65 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.84 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 6.5$ Hz, 2 H, H-4,5), 7.82 - 7.74 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.67 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 8.5$ Hz, 2 H, H-2,7), 7.52 - 7.41 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.35 (t, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.2$ Hz, 2 H, H-3,6), 2.63 (d, $^2J_{\text{H}-31\text{P}} = 12.4$ Hz, 4 H, CH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 35.8 (s).

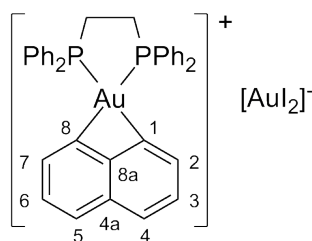
FIR (PE-Pressling): 224 $\nu(\text{Au-Br})$ cm^{-1} .

Positive HR-ESI-MS für $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{AuP}_2]^+$ berechnet: 721.1488; gemessen: 721.1535 m/z.

Negative HR-ESI-MS für $[\text{AuBr}_2]^-$ berechnet: 354.8032; gemessen: 354.8052 m/z.

Tabelle 5.7: Leitfähigkeitsmessungen von **49** bei Raumtemperatur

LM	Konzentration [$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$]	Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$]
Aceton	0.45	6.22

5.4.5.6 [Gold(III)-(κ^2 -1,8-naphthyl)- κ^2 -*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan}][gold(I)diiodid] (50)


Es wurde ein grauer Feststoff mit 63 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.84 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.9$ Hz, 2 H, H-4,5), 7.83 - 7.67 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.59 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 8.1$ Hz, 2 H, H-2,7), 7.56 - 7.45 (m, 12 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.28 (t, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3$ Hz, 2 H, H-3,6), 2.76 (s (br), 4 H, CH_2).

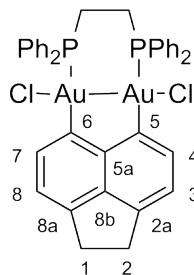
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 38.8 (s).

FIR (PE-Pressling): $207 \nu(\text{Au-I}) \text{ cm}^{-1}$.

Positive HR-ESI-MS für $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{AuP}_2]^+$ berechnet: 721.1488; gemessen: 721.1483 m/z.

Negative HR-ESI-MS für $[\text{AuI}_2]^-$ berechnet: 450.7755; gemessen: 450.7811 m/z.

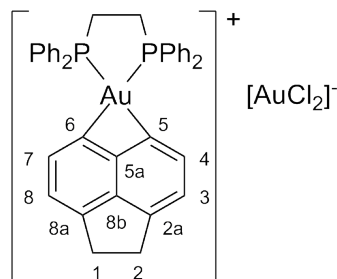
5.4.5.7 Digold(II)dichlorid-(5,6-acenaphthyl)- P,P' -{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan} (45)



Es wurde ein lilafarbener Feststoff erhalten.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz, -50°C): δ [ppm] = 31.4 (s).

5.4.5.8 [Gold(III)-(κ^2 -5,6-acenaphthyl)- κ^2 - P,P' -{1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan}][gold(I)dichlorid] (51)



Es wurde ein gelber Feststoff mit 78 % Ausbeute erhalten.

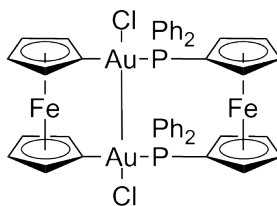
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.88 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.9 \text{ Hz}$, 2 H, H-3,8), 7.69 - 7.65 (m, 8 H, *o*-Ph), 7.60 - 7.57 (m, 4 H, *p*-Ph), 7.55 - 7.51 (m, 8 H, *m*-Ph), 7.32 (d, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, H-4,7), 3.52 - 3.67 (m, 4 H, H-1,2), 2.66 (d, $^2J_{\text{H}-3\text{P}} = 1.1 \text{ Hz}$, 4 H, CH_2).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 39.8 (s).

Positive HR-ESI-MS für $[\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{AuP}_2]^+$ berechnet: 747.1645; gemessen: 747.1342 m/z.

Negative HR-ESI-MS für $[\text{AuCl}_2]^-$ berechnet: 266.9043; gemessen: 266.9045 m/z.

5.4.5.9 Digold(II)dichlorid-(1,1'-ferrocenyl)-*P,P'*-{1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocen} (47)



Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 4.74 (ψs , 4 H, (P-Cp)H-2,5), 4.38 (ψs , 4 H, (P-Cp)H-3,4), 4.20 (ψs , 4 H, (Au-Cp)H-3,4), 3.98 (ψs , 4 H, (Au-Cp)H-2,5). Die Signale der Phenylgruppen konnten wegen der Überlagerung mit den Signalen des Halogenierungsmittels nicht zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 27.5 (s).

Tabellenverzeichnis

3.1	Reaktionsbedingungen für die Synthese von 1 aus PhSnBu ₃	24
3.2	Reaktionsbedingungen für die Synthese von 1 aus PhBF ₃ K	26
3.3	Bindungslängen und -winkel in 9 , 10 und 7	29
3.4	Bindungslängen und -winkel in 13	31
3.5	Reaktionsbedingungen für die Synthese von 13	33
3.6	Reaktionsbedingungen für die Synthese von 25 und 26	37
3.7	Reaktionsbedingungen für die Synthese von 28	38
3.8	Bindungslängen und -winkel in den 1-Ferrocenyl-Komplexen	41
3.9	Vergleich der Bindungslängen und -winkel in den dppe-Komplexen 28 und 13	42
3.10	³¹ P-NMR-Verschiebungen der Gold(I)-Komplexe	44
3.11	¹ H-NMR-Verschiebungen der <i>peri</i> -Positionen in den Gold(I)-Komplexen	46
3.12	Vergleich der durchschnittlichen, kristallographisch ermittelten und der berechneten Daten der Verbindungen 13 und 28	47
3.13	Bindungslängen und -winkel von 13' , 22' und 41'	48
3.14	Vergleich der Wellenzahlen der Au-Au-Schwingungen	55
3.15	Vergleich der Wellenzahlen der asymmetrischen Au-X-Schwingungen	55
3.16	Bindungslängen und -winkel von 42' , 43' und 44'	56
3.17	Oxidations- bzw. Halbstufenpotentiale der Verbindungen 28 , 40 und 39 in V	60
3.18	Vergleich der gemessenen mit den theoretisch erwarteten Daten der [AuX ₂] ⁻ -Anionen	63
3.19	Vergleich der ³¹ P-NMR-Verschiebungen der Naphthalin- und Acenaphthen-dppe-Komplexe	72
5.1	Reaktionsbedingungen der Synthesen der Naphthalin-Gold(I)-Komplexe	98
5.2	Signale der Absorptions- und Emissionsspektren von 13	101
5.3	Reaktionsbedingungen der Synthesen der Naphthalin-Gold(I)-Komplexe	103
5.4	Reaktionsbedingungen der Synthesen der Ferrocen-Gold(I)-Komplexe	106
5.5	Reaktionsbedingungen der Oxidation der Digold(I)-Komplexe	110
5.6	Leitfähigkeitsmessungen von 48 bei Raumtemperatur	112
5.7	Leitfähigkeitsmessungen von 49 bei Raumtemperatur	113
8	Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen der 1-Naphthyl-Komplexe 7 , 9 und 10	131

9	Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen des 1,8-Naphthalindiyl-Komplexes 13	132
10	Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen der 1-Ferrocenyl-Komplexe 37 , 38 und 39	133
11	Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen der 1,1'-Ferrocendiyl-Komplexe 59 und 28	134
12	Kristallographische Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppf})]$. . .	135

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verwendete dicarbanionische Ligandensysteme	3
1.2	Verwendete monocarbanionische Ligandensysteme	4
2.1	Mögliche Koordination dinuklearer Au(I)-Komplexe	10
2.2	Quecksilber- und Palladium-Komplex mit 1,8-Naphthalindiyl-Liganden .	17
2.3	Bimetallische Naphthalin-Komplexe	17
2.4	Diplatin-Anthracendiyl-Komplex	20
3.1	Verwendete Stannane des Naphthalinsystems	27
3.2	Kristallstruktur von 7	27
3.3	Kristallstruktur von 9 und 10	28
3.4	Resonanzstrukturen der Au-Sb-Dinaphthalin-Verbindung von Gabbaï . .	29
3.5	Gold(I)-Komplexe mit 1-Naphthyl- bzw. 8-Iodo-1-naphthyl-Liganden . .	29
3.6	Zwei unabhängige Moleküle der Kristallstruktur von 13	31
3.7	Untersuchte Diphosphane	31
3.8	MALDI-MS-Spektren der Verbindungen 13 , 14 , 15	32
3.9	Untersuchte Transferreagenzien für die 1,8-Naphthylyl-Einheit	33
3.10	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren des 5,6-Acenaphthendiyl-Komplexes 22 und des 1,8-Naphthalindiyl-Komplexes 13	35
3.11	Gold(I)-dppe-Komplexe mit Acenaphthyl-Liganden	36
3.12	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren des 6-Brom-5-acenaphthyl-Komplexes 24 und des 8-Iod-1-naphthyl-Komplexes 12	36
3.13	Gold(I)-PPh ₃ -Komplexe mit Acenaphthyl-Liganden	37
3.14	Gewünschte Ferrocen-Gold(I)-Komplexe	38
3.15	Brom-substituierte Gold(I)-Ferrocen-Derivate	39
3.16	1-Ferrocenboronsäure und 1,1'-Ferrocendiboronsäurepinacolester	39
3.17	Monosubstituierte Ferrocen-Gold(I)-Komplexe	40
3.18	Kristallstruktur von 37	40
3.19	Kristallstrukturen von 38 und 39	41
3.20	Draufsicht und Seitenansicht der Kristallstruktur von 28	42
3.21	Möglicher tetranuklearer Komplex	45
3.22	Berechnete Verbindungen	47
3.23	Berechnete Strukturen der naphthalin-basierten Systeme im Vergleich .	48
3.24	Absorptions- und Emissionsspektren von 13	49
3.25	Vereinfachtes MO-Schema eines Metallkomplexes mit möglichen Absorptions- Übergängen	49

3.26	HOMOs der naphthalin-basierten Systeme im Vergleich	50
3.27	Von Gray verwendete Diphosphane	50
3.28	LUMOs der naphthalin-basierten Systeme im Vergleich	51
3.29	HOMO und LUMO der Verbindung 28'	52
3.30	Berechnete Struktur von 40'	53
3.31	Berechnete Strukturen der Au(II)-Verbindungen 42' , 43' und 44' im Vergleich	56
3.32	Au(II)-Ferrocen-Komplexe	58
3.33	Cyclovoltammogramm der Verbindung 28	59
3.34	Cyclovoltammogramm der Verbindung 40	59
3.35	Cyclovoltammogramm der Verbindung 39	60
3.36	UV-Vis-Spektren zur Verfolgung des Isomerisierungsprozesses von 42 zu 48	62
3.37	1,8-Naphthalindiyl-chelatisierter Platin-Komplex	64
3.38	Berechnete Strukturen von E' und F'	67
3.39	Berechnete Strukturen von G-trans' und G-cis'	67
3.40	Berechnete Strukturen von K' und L'	68
3.41	Berechnete Strukturen von M' und N'	68
3.42	Energien der berechneten Strukturen des Isomerisierungsprozesses	69
3.43	Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum des Acenaphthyl-Komplexes 51	71
3.44	Allgemeiner Katalysezyklus einer palladium-katalysierten Kreuzkupplung	73
3.45	Berechnete Au(I)-Pt(II)-Verbindungen	74
3.46	Berechnete Strukturen von 52-cis' und 52-trans'	75
3.47	HOMOs der Verbindungen 52-cis' und 52-trans'	75
3.48	Berechnete Struktur und HOMO von 54'	77

Schemaverzeichnis

2.1	Reaktionen der orthometallierten Arylphosphan-Au(I)-Komplexe	11
2.2	Darstellung der zwitterionischen Verbindung	12
2.3	Reaktion der orthometallierten Arylarsin-Au(I)-Komplexe	12
2.4	Isomerisierung der orthometallierten Benzyl-diphenylphosphan-Au(I)-Komplexe	13
2.5	Reaktionen von Phosphor-bis(ylid)-gold-Verbindungen	14
2.6	Reversible Isomerisierung dinuklearer Gold(I)-Komplexe mit bidentaten Phosphor-bis(yliden)	14
2.7	Oxidation des [AuPtAu]-Komplexes	15
2.8	Synthese von Gold(II)-Amidinat-Komplexen	15
2.9	Synthese von 1,8-Dibromnaphthalin	18
2.10	Synthese von bromiertem Acenaphthen und Acenaphthylen	19
2.11	Digold-Ferrocen-Verbindung	20
2.12	Transmetallierung	22
3.1	Synthese der Phenyl-Gold(I)-Verbindungen	25
3.2	Synthese über das Trifluorborat 5	26
3.3	Synthese von 13	30
3.4	Synthese von 30	39
3.5	Oxidative Addition	54
3.6	Oxidative Addition	57
3.7	Isomerisierung	62
3.8	Isomerisierung der orthometallierten Benzyl-diphenylphosphan-Au(I)-Komplexe	64
3.9	Isomerisierung des orthometallierten Arylphosphan-Systems	64
3.10	Isomerisierung	66
3.11	Isomerisierung der Verbindung 45	70
3.12	Allgemeine Synthese der Au(I)-Pt(II)-Komplexe (X = Br, I)	74
3.13	Synthese von Verbindung 53	76
3.14	Mögliche Darstellung von Verbindung 53 und analogen Komplexen (X = Br, I)	76
3.15	Oxidative Addition von RX (R = 1-Trimethylzinn-8-naphthyl, 5-Trimethylzinn-6-acenaphthyl; X = Br, I) an [Pt(NHC)(dvtms)]	77
3.16	Mögliche Synthese von dppe-verbrückten Au(I)-Pt(II)-Komplexen	77
3.17	Mögliche Synthese von Au(I)-Pt(II)-Ferrocen-Derivaten	78

Literaturverzeichnis

- [1] M. C. Gimeno, in *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications* (Ed. A. Laguna), WILEY-VCH Verlag **2008**, 1.
- [2] H. G. Bachmann, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY-VCH Verlag **1999**, 3.
- [3] G. Morteani, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY-VCH Verlag **1999**, 39.
- [4] N. Meader, in *Gold: Science and Applications* (Eds. C. Corti, R. Holliday), CRC Press **2010**, 1.
- [5] G. J. Hutchings, *Catalysis Today* **2005**, *100*, 55.
- [6] C. F. Shaw III, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY-VCH Verlag **1999**, 259.
- [7] A. S. K. Hashmi, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3180.
- [8] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Kruger, H. Schmidbaur, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, *27*, 1544.
- [9] M. Bardají, in *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications* (Ed. A. Laguna), WILEY-VCH Verlag **2009**, 403.
- [10] S. Coco, P. Espinet, in *Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences* (Ed. F. Mohr), WILEY-VCH Verlag **2009**, 357.
- [11] E. A. Pacheco, E. R. T. Tiekink, M. W. Whitehouse, in *Gold: Science and Applications* (Eds. C. Corti, R. Holliday), CRC Press **2010**, 217.
- [12] E. A. Pacheco, E. R. T. Tiekink, M. W. Whitehouse, in *Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences* (Ed. F. Mohr), WILEY-VCH Verlag **2009**, 283.
- [13] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 276.
- [14] S. J. Rose, I. P. Grant, N. C. Pyper, *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **1978**, *11*, 1171.
- [15] N. Kaltsoyannis, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 1.

- [16] K. E. Saeger, J. Rodies, *Gold Bulletin* **1977**, *10*, 10.
- [17] A. Laguna, M. Laguna, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193-195*, 837.
- [18] N. R. Walker, R. R. Wright, P. E. Barran, J. N. Murrell, A. J. Stace, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4223.
- [19] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, *Chemical Physics* **2005**, *311*, 151.
- [20] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3411.
- [21] U. Zachwieja, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY VCH-Verlag **1999**, 496.
- [22] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 3.
- [23] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **1990**, *23*, 11.
- [24] R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 2506.
- [25] P. Pyykkö, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 4412.
- [26] O. Crespo, in *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications* (Ed. A. Laguna), WILEY-VCH Verlag **2008**, 65.
- [27] J. P. Lowe, K. A. Peterson, *Quantum Chemistry*, Elsevier **2006**.
- [28] P. Pyykkö, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 563.
- [29] S. J. Berners-Price, M. A. Mazid, P. J. Sadler, *Journal of the American Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, 969.
- [30] S. J. Berners-Price, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 3822.
- [31] A. Laguna, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY-VCH Verlag **1999**, 352.
- [32] F. S. M. Hassan, D. P. Markham, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1985**, 279.
- [33] A. Blagg, A. T. Hutton, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* **1985**, *100*, L33.
- [34] A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1985**, 1677.

- [35] P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1982**, 81.
- [36] B. Pitteri, M. Bortoluzzi, V. Bertolasi, *Transition Metal Chemistry* **2008**, *33*, 649.
- [37] J. E. Aguado, M. J. Calhorda, M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chemical Communications* **2005**, 3355.
- [38] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, D. C. R. Hockless, L. L. Welling, A. C. Willis, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 10469.
- [39] H. L. Hermann, P. Schwerdtfeger, F. Mohr, S. K. Bhargava, *Organometallics* **2003**, *22*, 2373.
- [40] S. K. Bhargava, F. Mohr, M. A. Bennett, L. L. Welling, A. C. Willis, *Organometallics* **2000**, *19*, 5628.
- [41] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, N. Mirzadeh, S. H. Priver, J. Wagler, A. C. Willis, *Dalton Transactions* **2009**, 7537.
- [42] M. A. Bennett, D. C. R. Hockless, A. D. Rae, L. L. Welling, A. C. Willis, *Organometallics* **2001**, *20*, 79.
- [43] F. Mohr, S. H. Priver, S. K. Bhargava, M. A. Bennett, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 1851.
- [44] K. Kitadai, M. Takahashi, M. Takeda, S. K. Bhargava, S. H. Priver, M. A. Bennett, *Dalton Transactions* **2006**, 2560.
- [45] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, D. C. R. Hockless, F. Mohr, K. Watts, L. L. Welling, A. C. Willis, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **2004**, *59*, 1563.
- [46] H. Schmidbaur, A. Grohmann, M. E. Olmos, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY-VCH Verlag **1999**, 647.
- [47] J. P. Fackler, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6959.
- [48] A. A. Mohamed, H. E. Abdou, J. P. Fackler, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1253.
- [49] R. J. H. Clark, J. H. Tocher, J. P. Fackler, R. Neira, H. H. Murray, H. Knackel, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *303*, 437.
- [50] L. A. Mendez, J. Jimenez, E. Cerrada, F. Mohr, M. Laguna, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 852.
- [51] H. H. Murray, D. A. Briggs, G. Garzon, R. G. Raptis, L. C. Porter, J. P. Fackler, *Organometallics* **1987**, *6*, 1992.

- [52] G. Calvin, G. E. Coates, P. S. Dixon, *Chemistry & Industry* **1959**, 1628.
- [53] R. J. Cross, M. F. Davidson, A. J. McLennan, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *265*, C37.
- [54] R. L. Letsinger, J. A. Gilpin, W. J. Vullo, *Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 672.
- [55] D. Seyferth, S. C. Vick, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *141*, 173.
- [56] F. Cozzi, U. Sjostrand, K. Mislow, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *174*, C1.
- [57] J. F. Blount, F. Cozzi, J. R. Damewood, L. D. Iroff, U. Sjostrand, K. Mislow, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 99.
- [58] J. Meinwald, S. Knapp, T. Tatsuoka, J. Finer, J. Clardy, *Tetrahedron Letters* **1977**, 2247.
- [59] M. A. G. M. Tinga, G. J. H. Buisman, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *484*, 137.
- [60] J. D. Hoefelmeyer, M. Schulte, F. P. Gabbaï, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3833.
- [61] M. Tschinkl, J. D. Hoefelmeyer, T. M. Cocker, R. E. Bachman, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2000**, *19*, 1826.
- [62] H. Schmidbaur, H. J. Oller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Muller, *Chemische Berichte* **1989**, *122*, 31.
- [63] B. J. O'Keefe, P. J. Steel, *Organometallics* **2003**, *22*, 1281.
- [64] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2808.
- [65] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Chemische Berichte* **1994**, *127*, 1851.
- [66] F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, A. Sladek, H. W. Gorlitzer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5694.
- [67] T. P. Lin, C. R. Wade, L. M. Pérez, F. P. Gabbaï, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **2010**, *49*, 6357.
- [68] C. R. Wade, T. P. Lin, R. C. Nelson, E. A. Mader, J. T. Miller, F. P. Gabbaï, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 8948.
- [69] L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer-Verlag **1987**.

- [70] R. Meldola, F. W. Streatfeild, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1893**, 63, 1054.
- [71] H. H. Hodgson, J. S. Whitehurst, *Journal of the Chemical Society* **1947**, 80.
- [72] I. P. Beletskaya, A. S. Sigeev, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, *Synthesis* **2007**, 2534.
- [73] H. G. Rule, W. Pursell, R. R. H. Brown, *Journal of the Chemical Society* **1934**, 168.
- [74] N. Tanaka, T. Kasai, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1981**, 54, 3026.
- [75] F. Bottomley, J. H. Chen, R. Y. Chen, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2361.
- [76] R. H. Mitchell, M. Chaudhary, R. V. Williams, R. Fyles, J. Gibson, M. J. Ashwoodsmith, A. J. Fry, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1992**, 70, 1015.
- [77] W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schluter, *Chemistry-a European Journal* **2003**, 9, 2745.
- [78] M. Yamashita, Y. Yamamoto, K. Y. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, S. Nagase, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 4354.
- [79] C. J. Kuehl, C. L. Mayne, A. M. Arif, P. J. Stang, *Organic Letters* **2000**, 2, 3727.
- [80] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, 10, 127.
- [81] N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammeler, H. G. Stammeler, P. Jutzi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 619, 74.
- [82] Z. Dawoodi, C. Eaborn, A. Pidcock, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 170, 95.
- [83] T. Yoshida, S. Tanaka, T. Adachi, T. Yoshida, K. Onitsuka, K. Sonogashira, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, 34, 319.
- [84] K. Onitsuka, T. Yoshida, A. Ichimura, T. Adachi, T. Yoshida, K. Sonogashira, *Chemistry Letters* **1995**, 427.
- [85] E. G. Perevalova, A. N. Nesmeyanov, O. B. Afanasova, V. P. Dyadchenko, D. A. Lemnovskii, K. I. Grandberg, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR - Seriya Khimicheskaya* **1972**, 11, 2594.
- [86] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, D. A. Lemenovskii, A. N. Kosina, K. I. Grandberg, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR - Seriya Khimicheskaya* **1969**, 9, 2030.

- [87] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, *65*, 131.
- [88] L. G. Vaughan, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 731.
- [89] W. J. Pope, C. S. Gibson, *Journal of the Chemical Society* **1907**, 2061.
- [90] A. Sladek, S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *501*, 47.
- [91] J. M. Forward, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Organometallics* **1995**, *14*, 4194.
- [92] D. V. Partyka, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 8188.
- [93] A. S. K. Hashmi, R. T. D., F. Rominger, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 592.
- [94] L. Gao, M. A. Peay, D. V. Partyka, J. B. Updegraff, T. S. Teets, A. J. Esswein, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 5669.
- [95] J. Vicente, M. T. Chicote, A. Arcas, M. Artigao, R. Jimenez, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *247*, 123.
- [96] J. Vicente, A. Arcas, P. G. Jones, J. Lautner, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 451.
- [97] P. W. J. de Graaf, A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *141*, 345.
- [98] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3561.
- [99] M. P. Gamasa, J. Gimeno, I. Godefroy, E. Lastra, B. M. Martin-Vaca, S. Garcia-Granda, A. Gutierrez-Rodriguez, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1995**, 1901.
- [100] G. A. Molander, L. Jean-Gérard, in *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials* (Ed. D. G. Hall), volume 2, WILEY-VCH Verlag **2011**, 507.
- [101] E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 3020.
- [102] N. Meyer, S. Sivanathan, F. Mohr, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 1244.
- [103] M. I. Bruce, M. J. Liddell, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *427*, 263.

- [104] C. R. Wade, A. A. Yakovenko, F. P. Gabbaï, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 1646.
- [105] W. B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M. A. Young, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 1996.
- [106] N. Meyer, C. W. Lehmann, T. K. M. Lee, J. Rust, V. W. W. Yam, F. Mohr, *Organometallics* **2009**, *28*, 2931.
- [107] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, in *Topics in Current Chemistry*, volume 280, Springer **2007**, 1.
- [108] D. V. Partyka, T. S. Teets, M. Zeller, J. B. Updegraff, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Chemistry-a European Journal* **2012**, *18*, 2100.
- [109] B. Valeur, M. N. Berberau-Santos, in *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, WILEY-VCH Verlag **2012**, 93.
- [110] G. A. Bowmaker, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed. H. Schmidbaur), WILEY-VCH Verlag **1999**, 841.
- [111] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II - Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag **1986**.
- [112] G. Pilloni, B. Longato, B. Corain, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *420*, 57.
- [113] B. D. Swartz, C. Nataro, *Organometallics* **2005**, *24*, 2447.
- [114] P. E. Garrou, *Chemical Reviews* **1981**, *81*, 229.
- [115] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag **2005**.
- [116] R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Topics in Inorganic Chemistry, Oxford University Press **1998**.
- [117] D. Brissy, M. Skander, P. Retailleau, G. Frison, A. Marinetti, *Organometallics* **2009**, *28*, 140.
- [118] G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J. F. Briere, G. Michaud, S. Sterin, G. Mignani, B. Tinant, J. P. Declercq, D. Chapon, I. E. Marko, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 6156.
- [119] *CrysAlis Pro 171.33.42*, Oxford Diffraction Ltd. **2009**.
- [120] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339.
- [121] *COLLECT*, data collection software, Nonius BV, Delft, Niederlande **1999**.

- [122] G. M. Sheldrick, *SADABS version 2.03*, Universität Göttingen **2002**.
- [123] D. N. Laikov, *Chemical Physics Letters* **1997**, *281*, 151.
- [124] D. N. Laikov, Y. A. Ustynyuk, *Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 820.
- [125] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865.
- [126] D. N. Laikov, *Chemical Physics Letters* **2005**, *416*, 116.
- [127] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **2000**, *14*, 123.
- [128] N. M. O'Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison, *Journal of Cheminformatics* **2011**, *3*.
- [129] A. Haas, J. Helmbrecht, U. Niemann, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed. G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag **1978**, 971.
- [130] S. Ahrland, K. Dreisch, B. Noren, A. Oskarsson, *Materials Chemistry and Physics* **1993**, *35*, 281.
- [131] T. V. Segapelo, I. A. Guzei, J. Darkwa, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 701.
- [132] N. Meyer, F. Mohr, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2010**, *66*, M168.
- [133] J. B. Foley, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9596.
- [134] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978.
- [135] T. Y. Dong, L. L. Lai, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *509*, 131.
- [136] D. W. Mayo, R. M. Pike, S. S. Butcher, *Microscale Organic Laboratory*, WILEY-VCH Verlag **1986**.

Eidesstattliche Erklärung

Ich gebe die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Dissertation hat in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Arbeit vorgelegen und wurde noch nicht veröffentlicht. Teile dieser Arbeit wurden in Artikeln und Tagungsbeiträgen publiziert.

Wuppertal, den

Nadine Meyer

Publikationsliste

Artikel

N. Meyer, C. W. Lehmann, T. K. M. Lee, J. Rust, V. W. W. Yam, F. Mohr, *Organometallics* **2009**, *28*, 2931-2934:

„Peri-Diaurated Naphthalene: Synthesis and Reactions of a New Class of Organogold(I) Complexes Containing Bridging, Dianionic Naphthalenediyl Ligands“

N. Meyer, F. Mohr, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallographica Section E - Structure Reports Online* **2010**, *66*, M168-M169:

„[μ -1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene- κ^2 P:P']-bis[chloridogold(I)]-chloroform-hexane (2/2/1)“

N. Meyer, S. Sivanathan, F. Mohr, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 1244-1247.:

„Transfer of organic groups to gold using organotin compounds“

Tagungsbeiträge

- Februar 2008 Poster über
„Zweikernige Gold-Phosphan-Komplexe mit Naphthalin-Liganden“
auf dem Koordinationschemie-Treffen in Gießen
- Juli 2008 Poster über
„Peri-aurated Naphthalene Complexes“
auf der ICOMC in Rennes, Frankreich
- Juli 2009 Poster über
„Peri-aurated Naphthalene Complexes“
auf der GOLD2009 in Heidelberg
- Februar 2010 Poster über
„Ferrocene as Bridging Ligand for Precious Metals“
auf dem Ferrocene Colloquium in Bochum
- Juli 2010 Poster über
„Tin-Organyls as Transfer Agents for Gold“
auf der ICOMC in Taipei, Taiwan
- Februar 2011 Poster über
„Tin-Organyls as Transfer Agents for Gold“
auf dem Koordinationschemie-Treffen in Stuttgart
- Juni 2011 Vortrag über
„Tin- and Boron-Organyls as Transfer Agents for Gold“
auf der ICCBIC, Smolenice, Slowakei
- Februar 2012 Vortrag über
„Ferrocene as Bridging Ligand for Gold“
auf dem Ferrocene Colloquium, Braunschweig
- September 2012 Vortrag und Poster über
„Ferrocene as Bridging Ligand for Gold“
auf der ICOMC in Lissabon, Portugal

Kristallstrukturen

Tabelle 8: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen der 1-Naphthyl-Komplexe **7**, **9** und **10**

	7	9	10
Summenformel	C ₁₃ H ₁₅ ISn	C ₂₈ H ₂₂ AuP	C ₂₈ H ₂₁ AuIP
Molekulargewicht [g/mol]	416.84	586.39	712.28
Kristallfarbe	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c
Kristallgröße [mm ³]	0.02x0.05x0.17	0.01x0.08x0.08	0.05x0.10x0.21
<i>a</i> [Å]	7.5712(4)	6.5547(2)	25.4881(17)
<i>b</i> [Å]	11.4793(5)	15.4548(6)	14.0072(4)
<i>c</i> [Å]	15.5552(7)	22.0636(9)	18.872(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	135.5677(4)
γ [°]	90	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1351.93(11)	2235.09(15)	4716.7(7)
Temperatur [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	4	8
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.142	6.666	7.628
ber. Dichte [g/cm ³]	2.048	1.743	2.006
Θ - Bereich [°]	2.99 - 29.14	3.21 - 58.79	2.88 - 29.54
gem. Reflexe	4422	6919	10747
unabh. Reflexe	2895	4659	5504
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0306	0.0801	0.0617
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0485	0.1404	0.1038
GoF	0.951	1.029	0.972
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	0.502/-0.587	5.942/-1.954	2.131/-2.291

Tabelle 9: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen des 1,8-Naphthalindiyl-Komplexes **13**

	13	13
Summenformel	C ₃₈ H ₃₂ Au ₂ Cl ₆ P ₂	C ₃₇ H ₃₀ Au ₂ Cl ₂ P ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1157.21	1001.38
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n
Kristallgröße [mm ³]	0.07x0.07x0.06	0.15x0.12x0.04
<i>a</i> [Å]	13.3014(3)	22.5380(3)
<i>b</i> [Å]	13.9473(3)	11.1475(2)
<i>c</i> [Å]	24.2503(5)	39.7366(6)
α [°]	97.4187(18)	90
β [°]	94.8127(18)	92.7689(10)
γ [°]	117.670(2)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3897.64(15)	9971.9(3)
Temperatur [K]	150	100
<i>Z</i>	4	12
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8.040	9.100
ber. Dichte [g/cm ³]	1.972	2.001
Θ - Bereich [°]	5.90 - 59.08	2.92 - 33.17
gem. Reflexe	33801	218901
unabh. Reflexe	18049	37781
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0299	0.053
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0579	0.143
GoF	0.929	1.054
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	2.62/-2.42	2.8/-3.7

Tabelle 10: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen der 1-Ferrocenyl-Komplexe **37**, **38** und **39**

	37	38	39
Summenformel	C ₂₈ H ₂₄ AuFeP	C ₄₆ H ₄₂ Au ₂ Fe ₂ P ₂	C ₅₄ H ₄₆ Au ₂ Fe ₃ P ₂
Molekulargewicht [g/mol]	644.26	1162.37	712.28
Kristallfarbe	orange	orange	orange
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P-1	P-1
Kristallgröße [mm ³]	0.09x0.06x0.01	0.14x0.08x0.01	0.16x0.10x0.04
<i>a</i> [Å]	8.77585(16)	9.7501(5)	10.1700(4)
<i>b</i> [Å]	28.9070(4)	10.2023(4)	11.0595(4)
<i>c</i> [Å]	9.59465(17)	10.8961(6)	11.8905(10)
α [°]	90	71.515(4)	75.628(5)
β [°]	106.5805(18)	69.231(5)	70.866(6)
γ [°]	90	85.292(4)	65.000(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2332.80(7)	960.59(8)	1135.69(11)
Temperatur [K]	150	150	100
<i>Z</i>	4	1	1
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.985	8.469	7.479
ber. Dichte [g/cm ³]	1.834	2.009	1.928
Θ -Bereich [°]	6.12 - 58.9	6.24 - 58.7	2.92 - 32.57
gem. Reflexe	11188	5508	26558
unabh. Reflexe	5391	4086	8256
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0284	0.0399	0.0292
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0451	0.0998	0.0643
GoF	1.246	1.048	1.067
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.45/-1.20	2.22/-2.29	1.577/-1.449

Tabelle 11: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen der 1,1'-Ferrocendiyl-Komplexe **59** und **28**

	59	28
Summenformel	C ₁₀ H ₈ Br ₂ Fe	C ₃₆ H ₃₂ Au ₂ FeP ₂
Molekulargewicht [g/mol]	343.83	976.34
Kristallfarbe	orange	orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ /c
Kristallgröße [mm ³]	0.16x0.13x0.09	0.32x0.03x0.03
<i>a</i> [Å]	6.2481(6)	11.2938(17)
<i>b</i> [Å]	10.0297(10)	17.116(3)
<i>c</i> [Å]	7.8570(9)	16.142(3)
α [°]	90	90
β [°]	97.897(9)	103.394(3)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	487.70(9)	3035.4(8)
Temperatur [K]	150	200
<i>Z</i>	2	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	9.682	10.245
ber. Dichte [g/cm ³]	2.341	2.136
Θ -Bereich [°]	6.62 - 57.78	1.76 - 30.72
gem. Reflexe	2062	62942
unabh. Reflexe	1628	9399
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.0335	0.0263
wR ₂ mit gesamten Daten	0.0665	0.0613
GoF	1.009	1.025
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	1.06/-0.78	1.574/-1.014

Tabelle 12: Kristallographische Daten zur Kristallstruktur von [Au₂Cl₂(dppf)]

	[Au ₂ Cl ₂ (dppf)]
Summenformel	C ₃₈ H ₃₆ Au ₂ Cl ₅ FeP ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1181.64
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Kristallgröße [mm ³]	0.22x0.19x0.04
<i>a</i> [Å]	11.631(5)
<i>b</i> [Å]	12.763(5)
<i>c</i> [Å]	1.530(7)
α [°]	103.586(7)
β [°]	110.803(9)
γ [°]	92.802(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1939.0(15)
Temperatur [K]	98
<i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8.37
ber. Dichte [g/cm ³]	2.024
Θ -Bereich [°]	2.0–30.1
gem. Reflexe	19988
unabh. Reflexe	8010
R ₁ mit $I > 2\sigma(I)$	0.039
wR ₂ mit gesamten Daten	0.099
GoF	1.08
Restelektronendichte [e/Å ³] min/max	2.53/-2.36