

Synthese, Struktur und Charakterisierung

**neuer
Goldcluster**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von

Gintaras Pivoriūnas

Tag der mündlichen Prüfung:

16. September 2005

Dekan:

Prof. Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2002 bis August 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle

danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die großzügige Freiheit bei der Bearbeitung des Themas

und

Herrn Prof. Aivaras Kareiva

für die Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen.

DANKE...

an alle Kolleginnen-Kollegen für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre;
ebenso an meine Landsleute für die Freizeitaktivitäten;

Frau Rita Raus für die freundliche Hilfe bei der Überwindung bürokratischer Schwierigkeiten und viele nette Unterhaltungen;

Herrn Dr. Markus Richter, Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer, Herrn Dr. Simon Schwarz und Frau Elke Niquet für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse, die Einweisung in die Bedienung der CAD4-Diffraktometer und die Hilfe bei kristallographischen Problemen;

Herrn Dr. Markus Ströbele und Herrn Heinz-Jürgen Kolb für die Einkristall-Messungen auf dem IPDS;

Herrn Willi Kappler für die Hilfe bei Hard- und Softwareproblemen;

Herrn Dr. R. Müller und Herrn H. Bartholomä für die Aufnahme der Massenspektren;

Herrn W. Bock für die Durchführung der Elementaranalysen;

Herrn Ingenieur Karl-Heinz Ableitner für seine Hilfsbereitschaft;

Frau Dr. Irina Jakovleva für die Einweisung in deutsche Gebräuche und die Organisation des Nachmittags-Tees im 9. Stock;

Frau Anja Binder, Herrn Jens Keiser und Herrn Dr. Carlos F. Barboza da Silva für die Hilfe im Praktikum und die Vergnügungen im „Alt Tübingen“ danach;

Herrn Dr. Simon Schwarz, Herrn Dr. Markus Richter, Herrn Dr. Carlos F. Barboza da Silva, Herrn Daniel Morrogh für die Ausrichtung des Freitags-Biers;

nochmals Herrn Dr. Markus Richter, Frau Anja Binder, Herrn Dr. Alois Kuhn, Herrn Dr. Simon Schwarz, Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer für das Korrekturlesen der Arbeit;

allen anderen, die hier vergessen wurden.

mano tēvams, broliui ir

Solitai

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1	Homonukleare Goldcluster	3
2.1.1	Darstellung von Homogoldclustern	3
2.1.2	Struktur und Bindungsverhältnisse von Homogoldclustern	7
2.2	Heteronukleare Goldcluster	12
2.2.1	Darstellung von Heterogoldclustern	12
2.2.2	Struktur und Bindungsverhältnisse von Heterogoldclustern	15
3	Ergebnisse und Diskussion	22
3A	Das System Re-Au	22
3A.1	Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Ph_3PAuN_3	23
3A.2	Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	24
3A.2.1	Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	24
3A.2.2	Spektroskopische Untersuchungen	24
3A.2.3	Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	25
3A.2.4	Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	27
3A.2.5	Bindungsverhältnisse in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	30
3A.3	Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	32
3A.3.1	Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	32
3A.3.2	Spektroskopische Untersuchungen	33
3A.3.3	Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	34
3A.3.4	Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	36
3A.3.5	Bindungsverhältnisse in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	39
3A.4	Der Cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]$	41
3A.4.1	Photochemische Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ mit Ph_3PAuN_3	41
3A.4.2	Spektroskopische Untersuchungen	42

3A.4.3 Kristallstruktur von	
$[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	43
3A.4.4 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$	45
3A.4.5 Bindungsverhältnisse in Au_{11} -Clustern	49
3A.4.6 Diskussion der Struktur von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$	51
3B Reduktion von Gold(I)-Komplexen	54
3B.1 Allgemeines	54
3B.2 Reduktion von Ph_3AsAuCl mit NaBH_4	55
3B.2.1 Darstellung von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$	56
3B.2.2 Spektroskopische Untersuchungen	56
3B.2.3 Kristallstruktur von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	56
3B.2.4 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	59
3B.2.5 Bindungsverhältnisse in Au_{13} -Clustern	62
3B.3 Reduktion von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ mit NaBH_4	63
3B.3.1 Darstellung von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$	63
3B.3.2 Spektroskopische Untersuchungen	64
3B.3.3 Kristallstruktur von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$	65
3B.3.4 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$	67
3B.3.5 Bindungsverhältnisse in $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$	69
3C Sonstige Goldverbindungen	71
3C.1 Reduktion von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$	71
3C.1.1 Darstellung von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$	71
3C.1.2 Spektroskopische Untersuchungen	72
3C.1.3 Kristallstruktur von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$	72
3C.1.4 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$	74
3C.1.5 Umsetzungen von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$ mit Reduktionsmitteln	75
3C.2 Photolytische Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Ph_3PAuN_3	76
3C.2.1 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2$	76
3C.2.2 Spektroskopische Untersuchungen	77
3C.2.3 Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	77
3C.2.4 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	79

4	Experimenteller Teil	81
4.1	Allgemeines	81
4.2	Ausgangsverbindungen	81
4.2.1	Darstellung von Ph_3PAuCl und Ph_3AsAuCl	81
4.2.2	Darstellung von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$	82
4.2.3	Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$	83
4.2.4	Darstellung von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$	83
4.2.5	Darstellung von Ph_3PAuN_3	84
4.3	Thermische Umsetzungen	85
4.3.1	Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	85
4.3.2	Darstellung von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$	85
4.3.3	Darstellung von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$	86
4.4	Photochemische Umsetzungen	87
4.4.1	Allgemeines	87
4.4.2	Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	89
4.4.3	Darstellung von $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]$	89
4.4.4	Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPh}_3](\text{PF}_6)_2$	90
4.5	Analysemethoden	91
4.5.1	Elementaranalyse	91
4.5.2	Physikalisch-chemische Untersuchungen	91
4.5.3	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	92
4.6	Verwendete Rechenprogramme und Rechenanlage	92
4.7	Hinterlegung der F_O - F_C - Listen und weitere Tabellen	93
4.8	Publikationsliste	94
5	Zusammenfassung	95
6	Abhang	98
6.1	Definitionen	98
6.2	Abkürzungsverzeichnis	100
6.3	Tabellen der Lage- und Auslenkungsparameter	102
6.3.1	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	102
6.3.2	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	105

6.3.3	$[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]$	CH_2Cl_2	109
6.3.4	$\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$		114
6.3.5	$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$		118
6.3.6	$\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$		122
6.3.7	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$		123
7	Literaturverzeichnis		127

1 Einleitung

Das Wort Cluster, das möglicherweise schon teutonischen (Klustro) Ursprungs ist, kann schon im Altenglischen (Clyster, seltener Cluster) nachgewiesen werden und bedeutet eine nahe beieinander liegende Häufung von materiellen (z.B. Trauben, Blumenstrauß) oder immateriellen (z.B. Ideen, Gefühlen) Dingen bzw. von Lebewesen [1]. Es wird daher mit Häufung, Anhäufung, Traube, Schwarm, Büschel, Menge oder Gruppe übersetzt. Umgangssprachlich heute kaum noch verwendet, hat der Clusterbegriff mit der gemeinsamen Bedeutung der Häufung von Objekten bzw. von Eigenschaften von Objekten Eingang in die Terminologie verschiedener Wissenschaftsgebiete gefunden.

So findet man in der Chemie den Begriff Cluster für eine Gruppe von drei oder mehr Metallatomen, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen der gleichen Einheit über eine Bindung verknüpft ist. Systematische Untersuchungen von Clustern fingen im Jahr 1963 an. Cotton [2] und Fergursson [3] haben unabhängig voneinander entdeckt, dass es sich bei der Verbindung „CsReCl₄“ um keine Komplexverbindung im klassischen Sinn handelt. Cotton fand bei seinen Untersuchungen die Verbindung Cs₃Re₃Cl₁₂ und fand heraus, dass es sich hierbei um einen Dreikerncluster mit drei Metall-Metall-Doppelbindungen handelt. Fergursson seinerseits entdeckte, dass in Cs₂Re₂Cl₈ eine Re-Re-Vierbindung vorliegt.

Neben ihrer vielfältigen und faszinierenden Strukturchemie besitzen Metallcluster auch Eigenschaften, die für praktische Anwendungen interessant sind. Cluster spielen außerdem eine wichtige Rolle in der Katalyse. Zum Beispiel [Rh₁₂(CO)₃₄]²⁻ zeigt homogenkatalytische Eigenschaften in der Fischer-Tropsch-Synthese [4]. Andere Cluster wie Pb[Mo₆S₈] bleiben auch in starken Magnetfeldern supraleitend [5], was für die Herstellung von Elektromagneten extrem hoher Feldstärke wichtig ist. Zur Untersuchung von biologisch-chemischen Systemen mittels Elektronenmikroskopie werden Goldcluster bereits eingesetzt [6, 7, 8]. Um Proteine, Enzyme oder andere Makromoleküle sichtbar zu machen, werden funktionalisierte, wasserlösliche Au₁₁-Cluster an die Moleküle gebunden. Im Verhältnis zu ihrer relativ geringen Größe findet man eine hohe Elektronendichte,

weswegen sie sich gut zum Markieren von biologischem Material eignen, um deren Struktur und die Lage reaktiver Zentren aufzuklären. Aufgrund dieser Eigenschaften finden Goldcluster auch Anwendung bei der Untersuchung großer Proteine mit röntgenkristallographischen Methoden [9, 10].

Zur Darstellung von Hetero- und Homogoldclustern werden unterschiedliche Methoden angewandt. Durch photochemische Reaktionen mit Azido- bzw. Isocyanato-Triphenylphosphan-Gold(I) in Gegenwart von Übergangsmetallcarbonylen konnten in den letzten Jahren im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle Heterogoldcluster der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^{z+}$ dargestellt werden.

Durch Reduktion oder Bestrahlung mit UV-Licht von Gold(I)-Verbindungen des Typs R_3PAuX werden größere homonukleare Cluster mit 8 - 11, 13 und 55 Atomen erhalten [11, 12]. Die Darstellung von Goldclustern mit Liganden wie AsPh_3 ist ein relativ neues Gebiet.

So wurden von Markus Richter die Verbindungen $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ [13], $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$ [14] synthetisiert. An Stelle von Triphenylphosphan wurde hier der analoge Ligand des schwereren Elementes der 5. Hauptgruppe verwendet. Es sollte nun ergründet werden, ob sich durch Variation der Reaktionsbedingungen, sowie der Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten Edukte, weitere Verbindungen auf diesem Weg synthetisieren lassen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Hetero- und Homogoldclustern, die bisher nicht oder nur in geringen Ausbeuten über photolytische oder thermische Reaktionen zugänglich waren. Das System Re-Au steht im Mittelpunkt, da es aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit möglich ist, einen Überblick über die Chemie und Strukturen dieser Verbindungen zu vermitteln. Andererseits wurde untersucht, ob anstelle des üblicherweise benutzten Triphenylphosphans, auch die homologen Arsenverbindungen als Liganden bei Clusteraufbaureaktionen einsetzbar sind.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Homonukleare Goldcluster

2.1.1 Darstellung von Homogoldclustern

Durch seine ausgeprägte Tendenz Cluster zu bilden, nimmt das Gold im Periodensystem eine besondere Stellung ein. Seit Malatesta und seine Mitarbeiter 1969 mit $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3]$ [15] den ersten Goldcluster beschrieben haben, wurde eine große Anzahl weiterer Goldcluster (Au_n , $n = 3-11, 13, 16, 55$) [11, 12, 13] gefunden. Abbildung 1 zeigt mögliche Synthesewege für den größten Teil der Homogoldcluster:

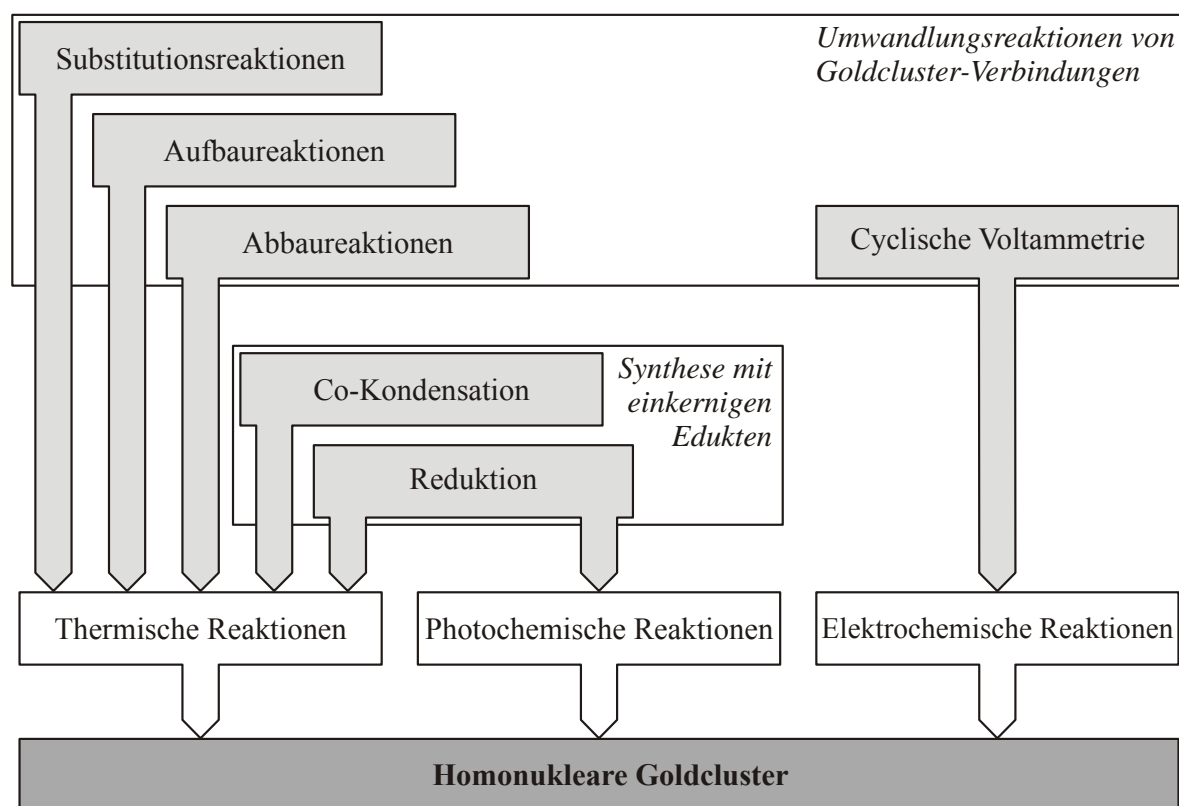
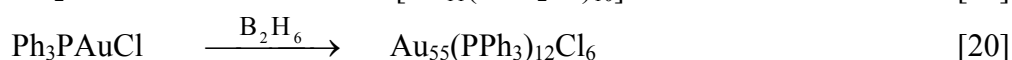
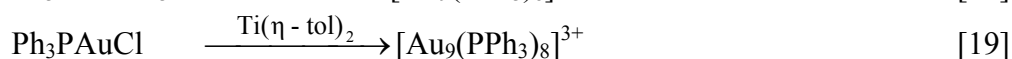
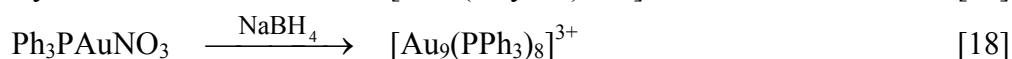
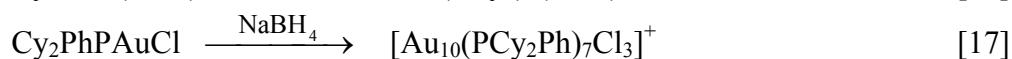
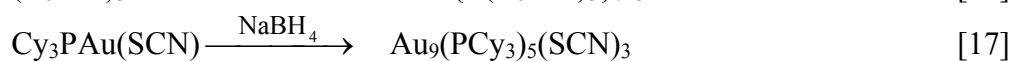
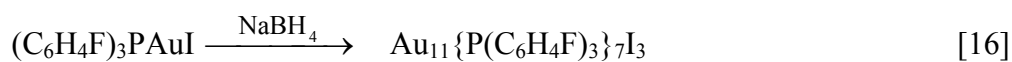


Abbildung 1: Reaktionswege zur Darstellung homonuklearer Goldcluster.

• Thermische Reaktionen

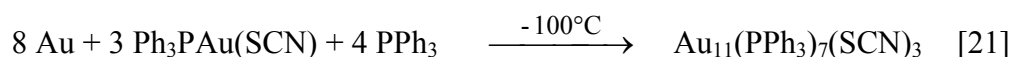
1) Reduktion einkerniger Gold(I)-Verbindungen

Die am häufigsten verwendete Methode zur Darstellung homonuklearer Goldcluster ist die Reduktion von monomeren Gold(I)-Phosphanverbindungen R_3PAuX ($X = \text{Halogen}, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$; $R = \text{Aryl- oder Alkyl-Rest}$). Als Reduktionsmittel verwendet man unter anderem NaBH_4 , $\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$, und B_2H_6 :



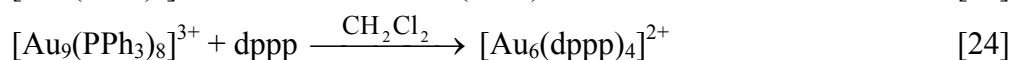
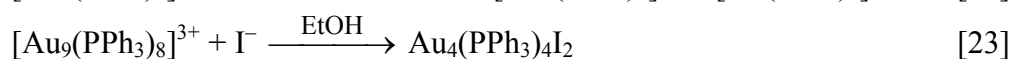
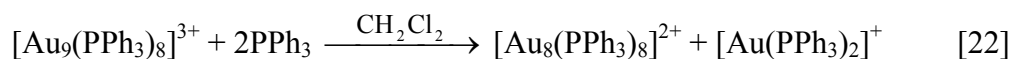
2) Co-Kondensation

Es handelt sich hier um eine selten angewandte Methode, bei der Golddampf auf einem gekühltem Ethanolfilm (-100°C) kondensiert wird. Diese Matrix enthält Ph_3PAuX ($X = \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$) und PPh_3 im vorgegebenen, stöchiometrischen Verhältnis:



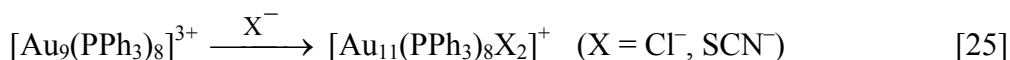
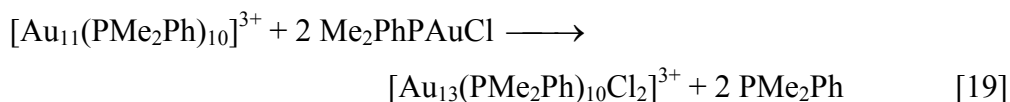
3) Abbaureaktionen

Bei diesem Reaktionstyp erreicht man durch Zugabe von freien Phosphanen oder Halogeniden, dass größere Cluster zu kleineren Einheiten abgebaut werden. Auch der Einsatz von chelatisierenden Phosphanen führt im allgemeinen zur Verringerung der Clustergröße:

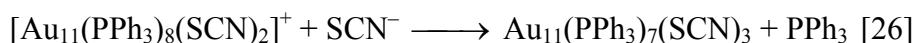


4) Aufbaureaktionen

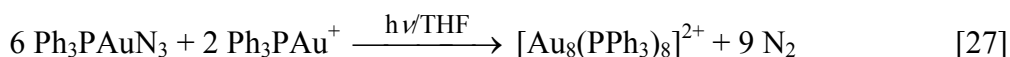
Bei der Umsetzung von Goldclustern mit reaktiven Gold(I)-Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden mit sterisch geringerem Anspruch, werden größere Cluster aufgebaut:

5) Substitutionsreaktionen

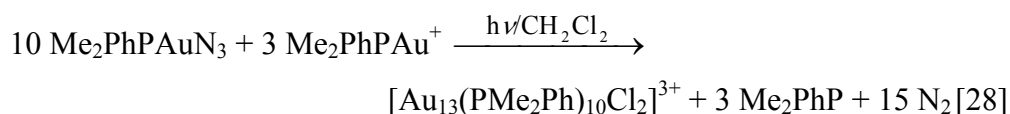
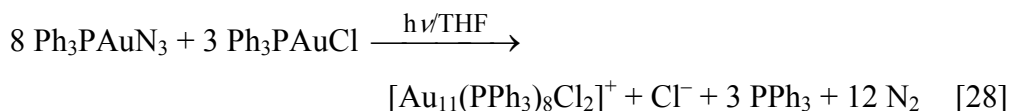
Bei der Umsetzung mit Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden kann es zu Austauschreaktionen in der Ligandensphäre kommen. Das Clustergerüst bleibt hierbei erhalten, allerdings kann sich dabei die Ladung des Clusters verringern:

• **Photochemische Reaktionen**

Durch Bestrahlung von Lösungen aus Phosphangold(I)-Aziden mit UV-Licht können große Clustergerüste erhalten werden:



Die Reaktion wird begünstigt, wenn noch Halogenide enthalten sind (z.B. Ph_3PAuCl) oder man die Photolyse in chlorierten Lösemitteln durchführt:



- **Elektrochemische Reaktionen**

Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie konnte die Elektronenübertragung auf das toroidale Clusterkation $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ verfolgt werden. Bei dem entstandenen Monokation $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ erfolgte eine Änderung der Gerüstgeometrie zu sphäroidal (Abb. 2). Dieser Vorgang ist reversibel [29, 30]:

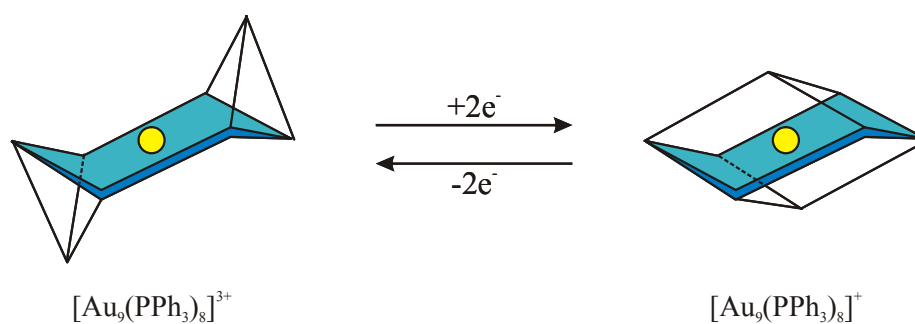


Abbildung 2: Änderung des Clustergerüsts bei der Reduktion von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ zu $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$.

2.1.2 Struktur und Bindungsverhältnisse von Homogoldclustern

Die einfachste Möglichkeit die Bindungsverhältnisse von Homogoldclustern zu erklären, ist die Beschreibung mit lokalisierten Bindungen. Hierbei besteht die Tendenz zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel (Sidwick 1927). Dieser Ansatz basiert auf der Valence-Bond-Betrachtung (VB), die auf Pauling zurückgeht [31]. Bei sogenannten elektronenpräzisen Clustern sind alle direkten Verbindungslinien zwischen zwei Metallatomen als Bindungselektronenpaar anzusehen. Jede Kante des Clusterpolyeders entspricht somit einer 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung. Sind nicht genügend Valenzelektronen vorhanden, um allen Polyederkanten ein Elektronenpaar zuzuweisen, müssen Mehrzentrenbindungen angenommen werden. Im Fall von 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen teilen sich die drei Atome einer Dreiecksfläche jeweils ein Valenzelektronenpaar. Diese Anschauung gilt nur für Deltaeder an deren Ecken nicht mehr als vier Kanten zusammentreffen. Jede Polyederfläche ist damit als lokalisiertes Elektronenpaar anzusehen [32].

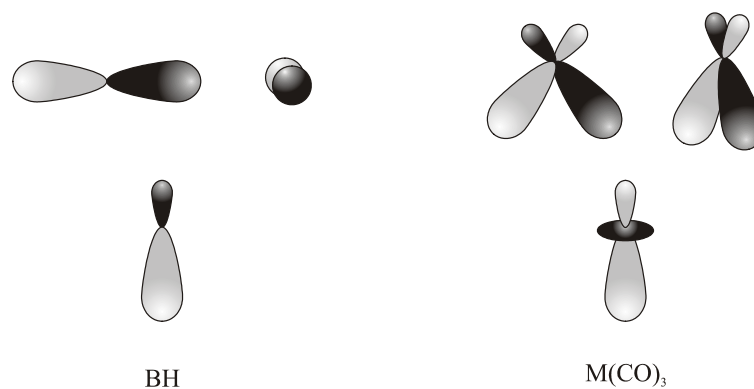


Abbildung 3: Vergleich zwischen BH-Fragment und M(CO)₃-Fragment.

Zunächst wurden für die Beschreibung polyedrischer Borane und Carborane von Wade ausführliche MO-Rechnungen durchgeführt [33]. Da sich die Molekülorbitale isostruktureller Borane und Metallcarbonylcluster jedoch sehr ähnlich sind (Abb. 3), konnte diese Theorie übertragen werden [34, 35]. Auch hier stehen unter Einbeziehung der d-Orbitale von den insgesamt neun Atomorbitalen eines jeden Metallatoms (1 s-, 3 p-, 5 d-Orbitale) nur drei Hybrid-Orbitale für die Clusterbindung zur Verfügung, wobei diese Annahme etwas willkürlich erscheint [36].

Die Boratome in den Boranen sind sp-hybridisiert, wobei ein sp-Hybridorbital für die B-H Bindung benötigt wird. Damit verbleiben jedem Boratom noch drei Atomorbitale für die Clusterbindungen. Eines dieser Orbitale ist ein nach innen gerichtetes radiales sp-Hybridorbital, während es sich bei den anderen beiden Atomorbitalen um p-Orbitale handelt, die tangential zur Clusteroberfläche orientiert sind.

Eine $M(\text{CO})_3$ -Gruppe besitzt nun sechs Atomorbitale zur Bindung der Liganden bzw. zur Unterbringung nichtbindender Elektronen. Davon werden drei Atomorbitale für die Rückbindungen zu den Carbonylgruppen benötigt, so dass noch drei Orbitale für die Clusterbindungen verbleiben. Dabei handelt es sich nun wiederum um ein radial und zwei tangential orientierte Atomorbitale. Die $M(\text{CO})_3$ Einheit ist also isolobal zu einer B-H Einheit.

Die oben beschriebene Theorie zur Erklärung der Bindungen und der Strukturen sind nicht direkt auf das Element Gold anwendbar. Der Grund dafür sind die stark unterschiedlichen Energien der Valenzorbitale von $M(\text{CO})_x$ - und AuPR_3 - Fragmenten (Abb. 4).

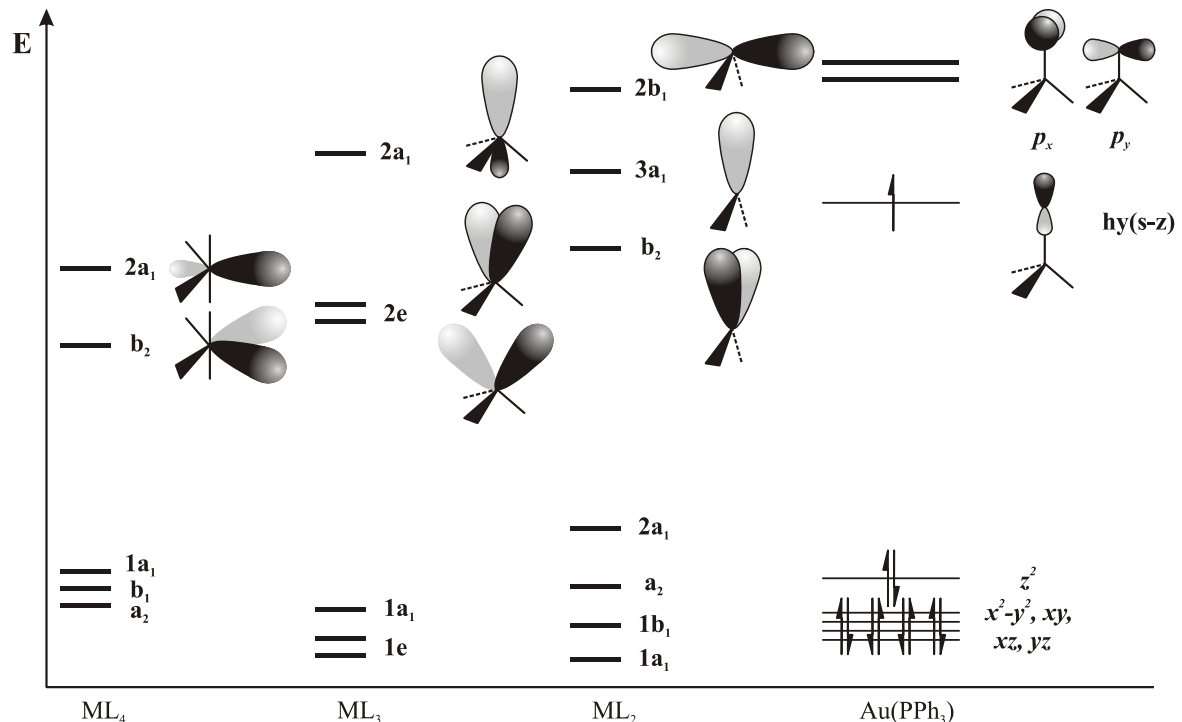


Abbildung 4: Valenzorbitale in ML_4 -, ML_3 -, ML_2 - und AuPPh_3 -Fragmenten [37].

Die AuPR₃-Fragmente von Goldclustern besitzen im Valenzbereich neben einem niedrig liegenden sp_z-Hybridorbital nur noch zwei hoch liegende tangential orientierte leere p_{x,y}-Orbitale. Diese tangential angeordneten Orbitale spielen für die Bindung in Goldclustern nur eine untergeordnete Rolle. In homonuklearen Goldclustern sind die radialen Orbitalwechselwirkungen ausschlaggebend. Dies liegt einerseits an der hohen 6s-6p-Promotionsenergie, andererseits sind die Überlappungsintegrale der tangential wechselwirkenden Orbitale gering. So zeigen die Strukturen zentrierter Goldcluster radiale Au-Au-Abstände, die ca. 10-20 pm kürzer sind als die peripheren Abstände [11].

Die höherkernigen, zentrierten Goldcluster der allgemeinen Zusammensetzung [Au(Au-Ligand)_n]^{x+} mit n = 7-12 peripheren Au-Atomen lassen sich aufgrund ihrer Geometrie und ihrer Gesamt- oder Valenzelektronenzahl nochmals in zwei Kategorien unterteilen [37]:

1) Sphäroidale Cluster

Bei sphäroidalen Goldclustern liegen die Goldatome annähernd auf einer Kugeloberfläche. Die vier bindenden Clusterorbitale S^σ, P_x^σ, P_y^σ und P_z^σ (Abb. 5) der außenliegenden Goldatome können mit den 6s- und 6p-Atomorbitalen des Zentralatoms wirkungsvoll überlappen. Es resultieren dadurch vier bindende Skelett-Molekülorbitale, die acht Elektronen aufnehmen können. Die voll aufgefüllten 5d-Schalen der Goldatome sind mit 10(n + 1) Elektronen besetzt. Zusätzlich werden durch die σ-Orbitale der Au-P-Bindungen noch 2n Elektronen beigesteuert. Daraus ergibt sich die Gesamtzahl von 12n + 18 Valenzelektronen.

2) Toroidale Cluster

Im Fall der toroidalen Cluster liegen die peripheren Goldatome näherungsweise auf einem Kreis bzw. bilden einen „Ring“ um das zentrale Atom. Durch die Verringerung der Symmetrie von sphäroidal nach toroidal wird die Entartung der P^σ-Molekülorbitale aufgehoben. Die P_x^σ- und P_y^σ-Funktionen behalten hierbei ihren bindenden Charakter, wohingegen P_z^σ destabilisiert wird und nichtbindend oder sogar antibindend verbleibt. Es können somit auch nur zwei der drei p-AO des zentralen Goldatoms mit den P^σ-Molekülorbitalen wechselwirken. Da für die Clusterbindung nur noch 3 statt 4 Skelettorbitale zur Verfügung stehen, verringert sich die Gesamtelektronenzahl um zwei Valenzelektronen auf 12n + 16.

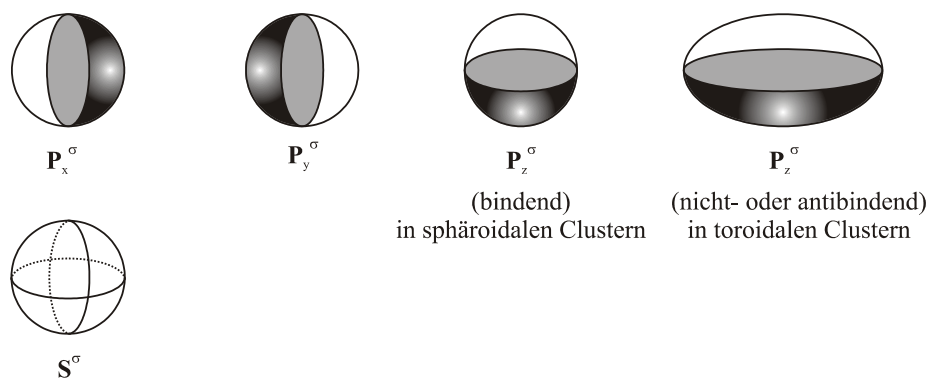


Abbildung 5: Molekülorbitale in sphäroidalen und toroidalen Goldclustern [37].

Besonders gut sieht man den Unterschied zwischen sphäroidaler und toroidaler Struktur bei den Clusterkationen $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (Abb. 2). Beide Verbindungen zeigen trotz gleicher Zusammensetzung aufgrund der unterschiedlichen Valenzelektronenzahl auch verschiedene Strukturen. Bei $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ handelt es sich bei einer VEZ von $12n + 18$ um einen sphäroidalen Cluster, während $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ mit einer VEZ von $12n + 16$ eine toroidale Struktur aufweist.

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht der Strukturvielfalt bei höherkernigen, homonuklearen Goldclustern. Ausgehend vom zentrierten Sessel $[\text{Au}(\text{AuPR}_3)_6]^+$ (I), bzw. von der zentrierten Krone $[\text{Au}(\text{AuPR}_3)_8]^{3+}$ (II) gelangt man durch Einführung weiterer AuPR_3 -Fragmente zu höheren Goldclustern des toroidalen und auch des sphäroidalen Typs.

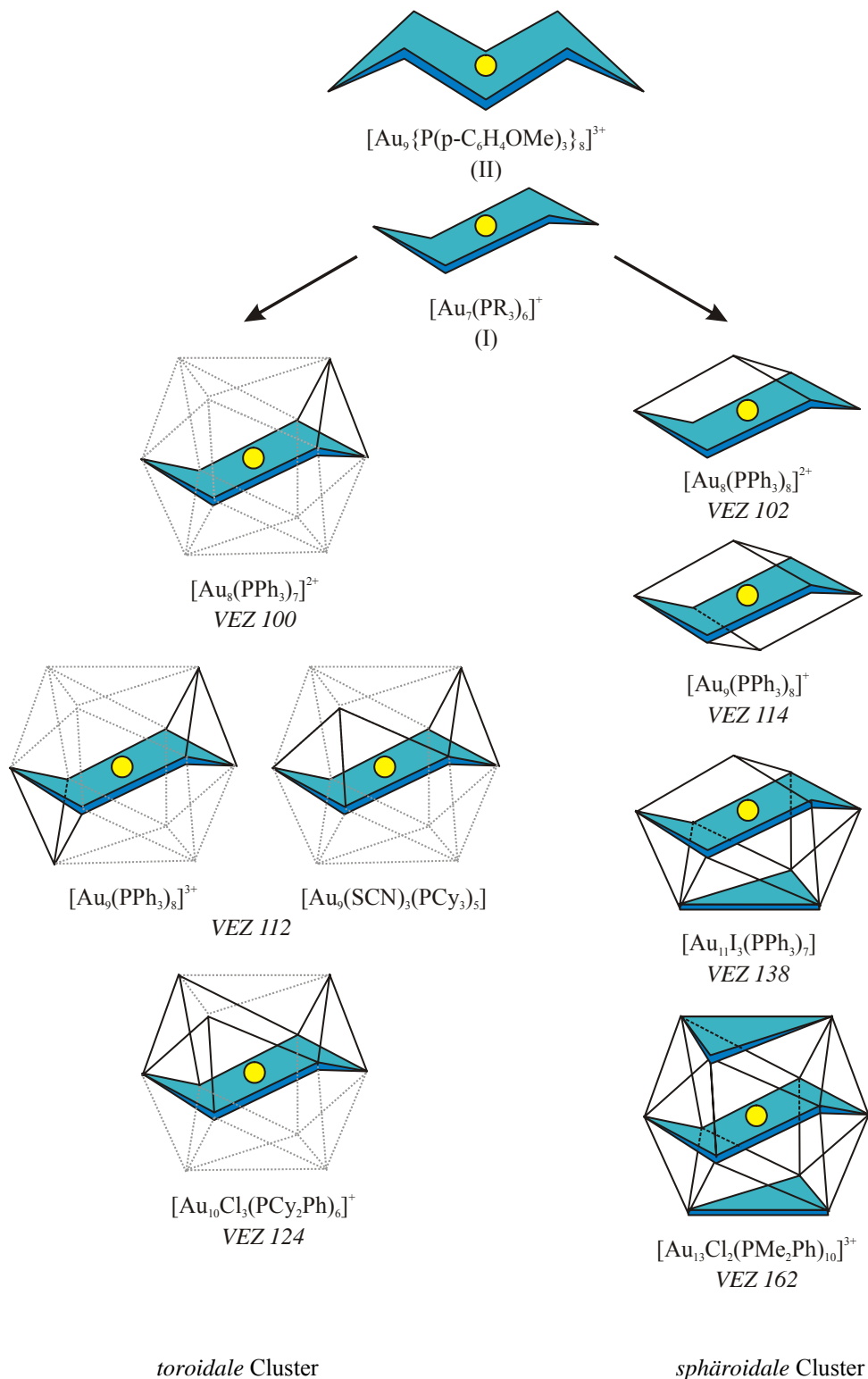


Abbildung 6: Clusteraufbau durch Überbrückung von Kanten und Flächen des zentrierten Sessels $[\text{Au}(\text{AuPR}_3)_6]^{3+}$ mit AuPR_3 [37] (VEZ - Valenzelektronenzahl).

2.2 Heteronukleare Goldcluster

2.2.1 Darstellung von Heterogoldclustern

Ihre Verhältnismäßig einfache Darstellung hat in den letzten Jahren dazu geführt, dass eine große Zahl heteronuklearer Goldcluster gefunden wurde. Die folgende Zusammenstellung soll eine Übersicht über die wichtigsten, zum Teil in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reaktionen geben.

Man unterscheidet dabei goldreiche und goldarme Clusterverbindungen mit bis zu vier Heterometallatomen. Beispiele für goldarme Verbindungen, bei denen im Grenzfall nur ein Goldatom am Clustergerüst beteiligt ist, sind $\text{FeCoRu}(\mu_3\text{-PMe})(\text{CO})_9(\mu_2\text{-AuPPh}_3)$, $\text{Os}_8(\text{CO})_{22}(\text{AuPPh}_3)_2$ oder $\text{CoRu}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-AuPPh}_3)_3$ [38, 39]. Abbildung 7 zeigt mögliche Synthesewege für den größten Teil der Heterogoldcluster.

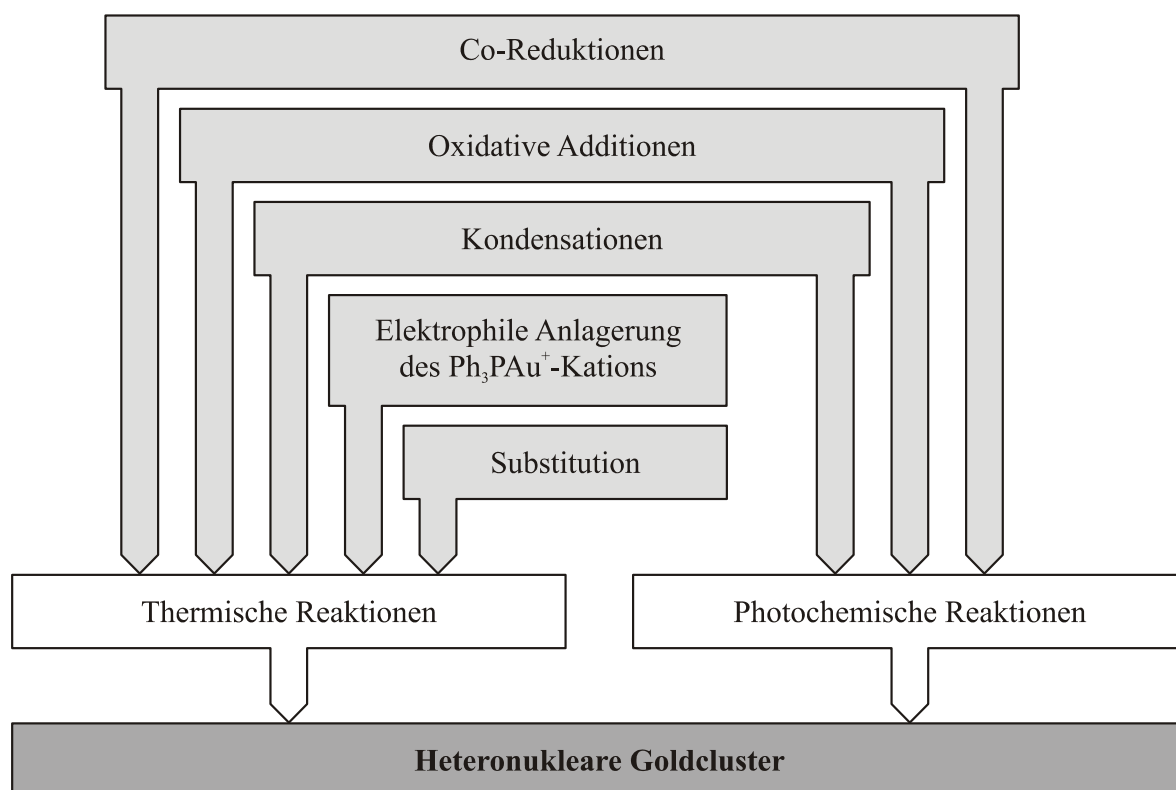
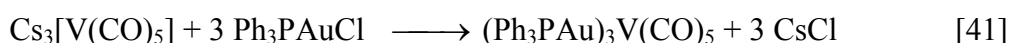
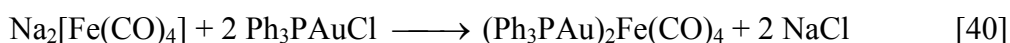


Abbildung 7: Reaktionswege zur Darstellung heteronuklearer Goldcluster.

• Thermische Reaktionen

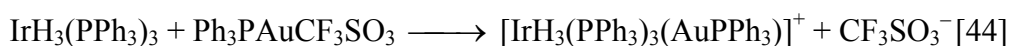
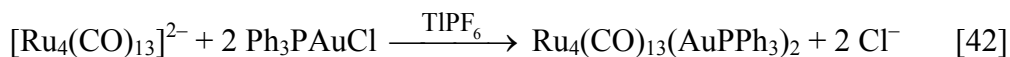
1) Substitutionsreaktionen

Der bedeutendste und größte Teil von Heterogoldcluster wurde durch Umsetzung von Triphenylphosphangoldchlorid mit anionischen ein- oder mehrkernigen Carbonylmetallaten erhalten:



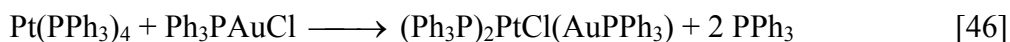
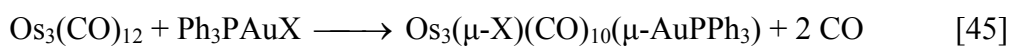
2) Elektrophile Anlagerung des Ph_3PAu^+ -Kations

Falls die eingesetzten Übergangsmetallkomplexe nicht reaktiv genug sind, um das Chlorid aus Ph_3PAuCl zu abstrahieren, kann das Ph_3PAu^+ -Kation auch durch die Zugabe von $\text{Tl}(\text{I})$ - oder $\text{Ag}(\text{I})$ -Salzen erzeugt werden. Ebenfalls geeignet ist die Verwendung von Goldphosphanverbindungen mit schwach koordiniertem Gegenion (z.B. NO_3^- , CF_3SO_3^-):



3) Oxidative Additionen

Durch oxidative Addition von Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^-) an neutrale Cluster können Heterogoldcluster mit Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen erhalten werden:



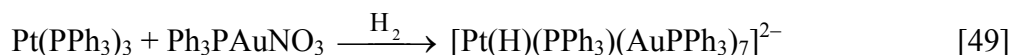
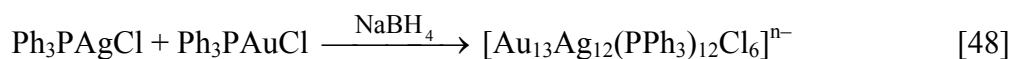
4) Kondensation

Kondensationsreaktionen von Trialkyl- bzw. Triarylphosphangoldmethylid mit Hydrido-Clustern, die unter Methanfreisetzung verlaufen:



5) Co-Reduktionen

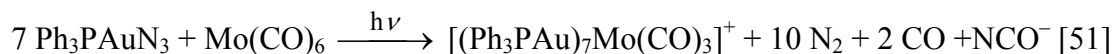
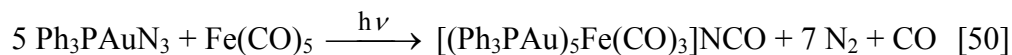
Heterogoldcluster können analog zur Darstellung homogener Goldcluster mit Reduktionsmitteln aus Gemischen von Gold(I)-Phosphanverbindungen Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{Cl}^-$ oder NO_3^-) und Übergangsmetallkomplexen erhalten werden:



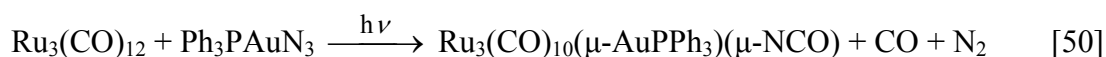
• **Photochemische Reaktionen**

1) Co-Reduktion

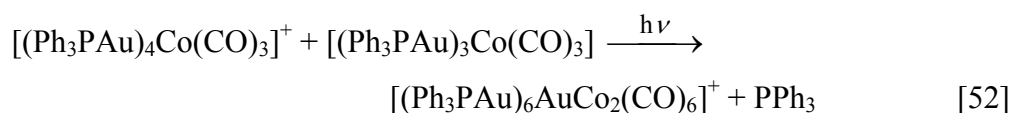
Durch Bestrahlung von Lösungen mit Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{N}_3^-$ oder NCO^-) und Übergangsmetallcarbonylen mit UV-Licht können große Clustergerüste aufgebaut werden. Das reagierende Teilchen ist hierbei ein durch reduktive Eliminierung der Azido- bzw. Isocyanatogruppe entstehendes Ph_3PAu -Radikal:

2) Oxidative Additionen

Durch oxidative Addition von Ph_3PAuN_3 an neutrale Cluster können Heterogoldcluster mit Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen erhalten werden:

3) Kondensation

Durch den Einsatz heteronuklearer Komplexe wie $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3]$ als Startmaterial lassen sich die Ausbeuten vergrößern:



2.2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse von Heterogoldclustern

Zur Analyse der Bindungsverhältnisse von den Heterogoldclustern ist es hilfreich, die Isolobal-Analogie des R_3PAu -Fragmentes zu beachten [53].

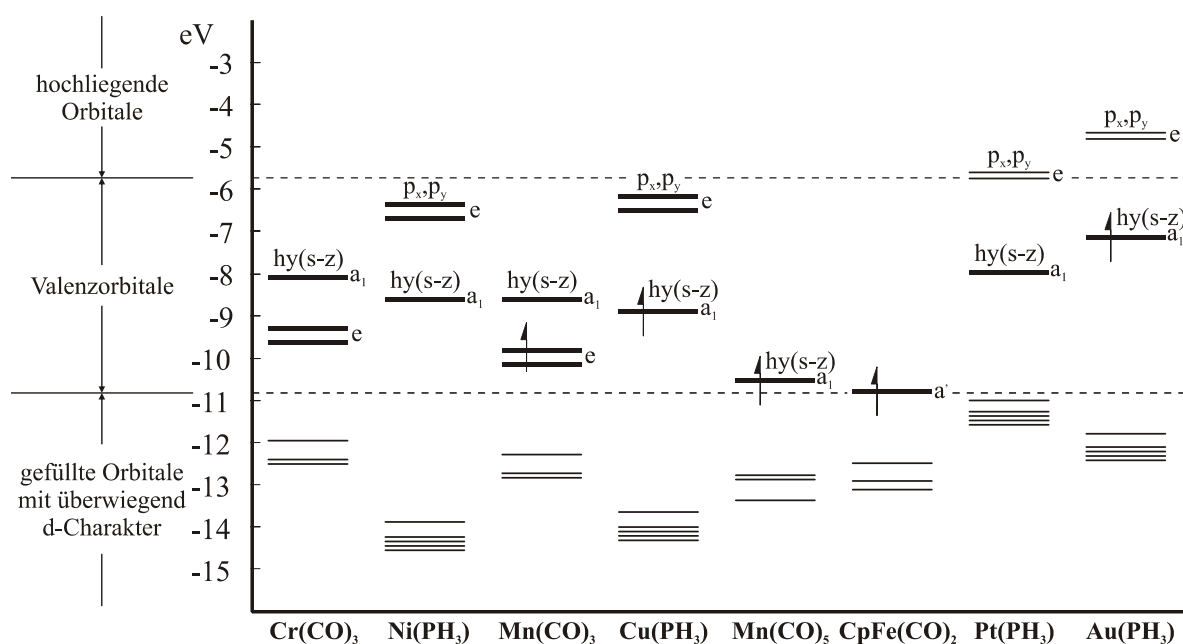
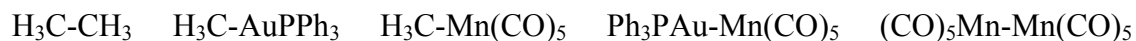


Abbildung 8: Relative Energien der Grenzorbitale verschiedener Übergangsmetallcarbonyl- und Übergangsmetallphosphan-Fragmente [54].

Nach dieser Beschreibung sind Molekülfragmente isolobal, wenn sowohl die Anzahl, die Symmetrie und die Energie der Grenzorbitale als auch die Anzahl der enthaltenen Elektronen ähnlich sind. Aus Abbildung 8 kann man entnehmen, dass ein Goldphosphanfragment, mit dem bindenden $hy(s-z)$ -Orbital der Rasse a_1 isolobal zu $Mn(CO)_5$ und $CpFe(CO)_2$ ist, da alle nur ein bindendes Grenzorbital aufweisen. Bei den Goldatomen liegt eine sp -Hybridisierung der $6s$ - bzw. $6p_z$ -Orbitale vor. Während eines der Hybridorbitale für die Bindung des Phosphanliganden benutzt wird, steht das andere, einfach besetzte $hy(s-z)$ -Orbital, für weitere Bindungen bereit [54, 37].

Die beiden verbleibenden p -Orbitale liegen energetisch zu hoch, um sich an einer Bindungsbildung wirkungsvoll zu beteiligen. Tangentiale Bindungsanteile spielen deshalb in erster Linie keine Rolle.

Die Isolobalbeziehung kann auch auf die Molekülfragmente H-, CH₃- ausgedehnt werden. Die folgende Reihe einfacher Verbindungen zeigt die isolobale Beziehung zwischen den erwähnten Fragmenten:



Um die Gold-Übergangsmetall-Bindungen zu beschreiben, kann man diese in folgende drei Gruppen teilen:

1) 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung

Die einfachsten Beispiele von Verbindungen mit Gold-Übergangsmetall-Bindungen sind zwei- oder dreikernige Komplexe wie Ph₃PAuCo(CO)₄ [55] und (Ph₃PAu)₂Fe(CO)₄ [40]:

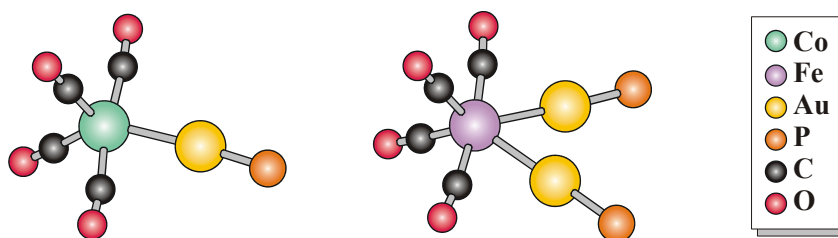
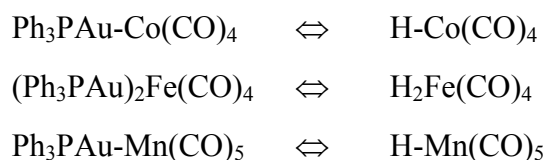


Abbildung 9: Strukturen von Ph₃PAuCo(CO)₄ und (Ph₃PAu)₂Fe(CO)₄. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ein AuPPh₃-Fragment bildet mit isolobalen Metallcarbonylfragmenten eine 2-Elektronen-σ-Bindung aus. Bei diesen Komplexen zeigt sich die isolobale Analogie zwischen den Fragmenten AuPPh₃ und H [40]:



Allerdings wird bei (Ph₃PAu)₂Fe(CO)₄ und H₂Fe(CO)₄ eine Einschränkung der Isolobalität zwischen Ph₃PAu- und H-Fragmenten deutlich, wenn man die Winkel Au-Fe-Au = 73° und H-Fe-H = 100° vergleicht. Eine schwache Wechselwirkung zwischen den Goldatomen

(Abstand Au-Au = 303 pm) führt zu dieser deutlichen Winkelverkleinerung. Auf solche Weise zeigt sich die Tendenz des Goldes zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen. Man kann in diesem Fall die Bindung als Übergang einer 2-Zentren- zu einer 3-Zentrenbindung ansehen.

2) 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung

Ein wichtiges Strukturmerkmal der heteronuklearen Goldcluster sind die μ_2 -verbrückenden AuPR₃-Fragmente. In Analogie zum μ_2 -verbrückenden Wasserstoff der entsprechenden Hydridcluster findet man isostrukturelle Verbindungen. Am Beispiel der Cluster Os₃(μ_2 -H)₂(CO)₁₀ [56] und Os₃(μ_2 -H)(μ_2 -AuPPh₃)(CO)₁₀ [41] kann gezeigt werden, dass das AuPR₃-Fragment sich hier wie ein H-Atom verhält und eine Kante des Clusters überbrückt:

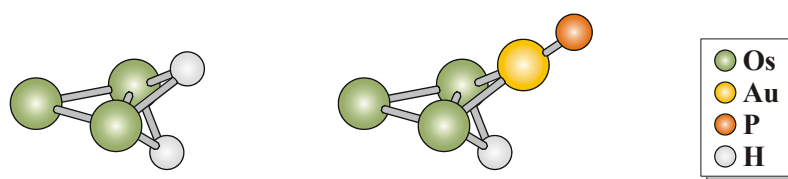


Abbildung 10: Strukturen von Os₃(μ_2 -H)₂(CO)₁₀ und Os₃(μ_2 -H)(μ_2 -AuPPh₃)(CO)₁₀. Die Phenyl- und Carbonylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3) 4-Zentren-2-Elektronen-Bindung

Im diesem Fall überbrückt das AuPPh₃-Fragment eine Dreiecksfläche aus Gold- und/oder Übergangsmetallatomen. Diese Bindungsvariante kann in drei verschiedenen Strukturtypen auftreten:

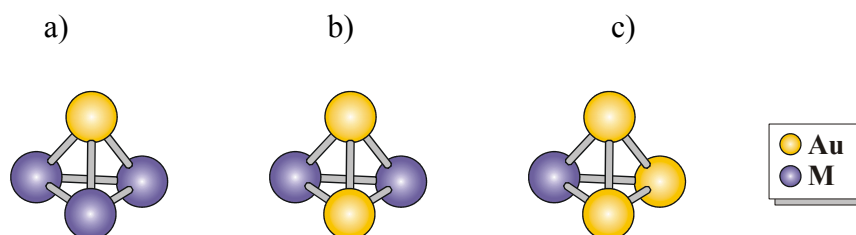


Abbildung 11: Beispiele für Strukturtypen nach der Isolobalanalogie [11].

- a) Ein Beispiel eines Vertreters dieser Art ist $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)$ [43], in dem das Goldatom μ_3 -verbrückend über einem Dreieck aus drei Cobaltatomen angeordnet ist:

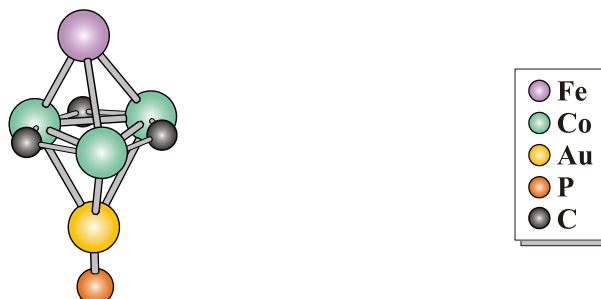


Abbildung 12: Struktur von $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)$. Die Phenyl- und Carbonylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

- b) In der Verbindung von $\text{Os}_4(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}$ [57] sind zwei AuPPh_3 -Fragmente an der heteronuklearen 4-Zentrenbindung beteiligt. Es resultiert ein Paar kantenverknüpfter Tetraeder, wobei die Goldatome eine externe Tetraederkante des Clusters bilden:

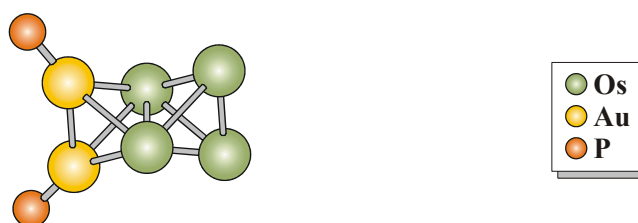


Abbildung 13: Struktur von $\text{Os}_4(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}$. Die Phenyl- und Carbonylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

- c) Im Beispiel von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5$ [58] bilden drei Ph_3PAu -Fragmente selbst eine Dreiecksfläche, die vom Übergangsmetallfragment zu einer tetraedrischen VAu_3 -Einheit vervollständigt wird:

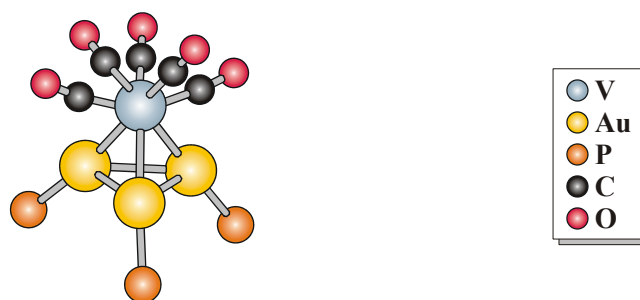


Abbildung 14: Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5$. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

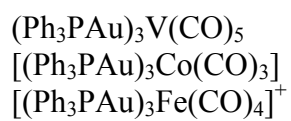
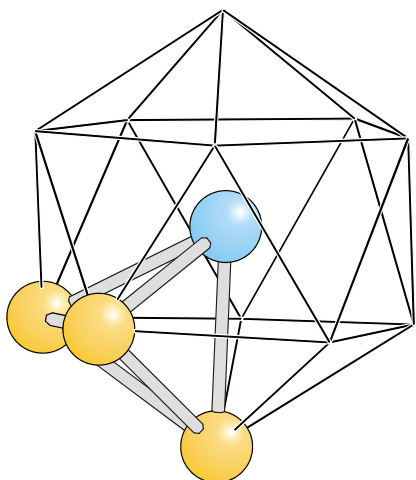
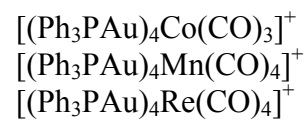
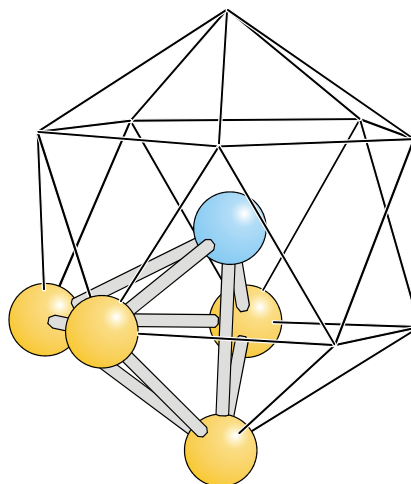
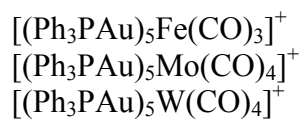
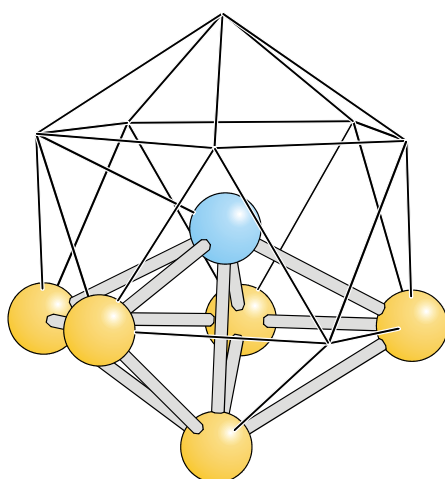
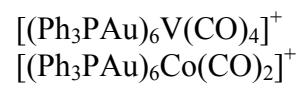
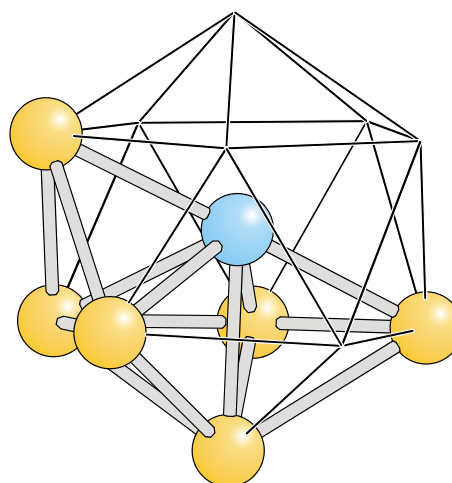
In vielen Fällen lässt sich das Metallatomgerüst zentrierter Übergangsmetallcluster als Fragment eines zentrierten Ikosaeders beschreiben. Dadurch erhält man bindende Cluster-Molekülorbitale, deren Anzahl und Gestalt zum einen von der Geometrie und Besetzung der $\text{M}(\text{CO})_y$ -Valenzorbitale und zum anderen von der Anzahl der Ph_3PAu -Fragmente abhängt.

Das Heterometall sitzt im Zentrum des Ikosaeders und somit auf der Position mit der höchsten Konnektivität. Abbildung 15 zeigt Heterogoldcluster von drei bis neun Goldatomen und deren Anordnung im Ikosaeder. Für Goldverbindungen des Typs $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^{z+}$ (mit $n + 2y + x - z = 18$; n ist die Valenzelektronenzahl des Übergangsmetalls) gilt die 18-Elektronen-Regel [53], wobei das Clusterfragment $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x]^{z+}$ $x - z$ Elektronen zur Metall-Metall-Bindung im Cluster beisteuert.

Das Clustergerüst nimmt eine Form an, bei der das Übergangsmetall M möglichst gleich lange Abstände zu allen Goldatomen ausbilden kann. Es besetzt somit stets die Position, welche die höchste Konnektivität gestattet.

Das Au_x -Teilgerüst wird durch Dreiecksflächen begrenzt, da hiermit eine maximale Oberflächendichte und optimal enge Kontakte erreicht werden.

Zusätzlich sind Heterogoldcluster bekannt, in welchen die Metallatome sich nicht durch eine Ikosaeder-Anordnung beschreiben lassen. Die Beispiele für solche Verbindungen sind die Cluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)]^+$ [59] und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{H}_2\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [60]. Diese Au_3M -Cluster haben keine tetraedrische, sondern eine planare, rautenförmige Gerüststruktur.

Au₃M**Au₄M****Au₅M****Au₆M**

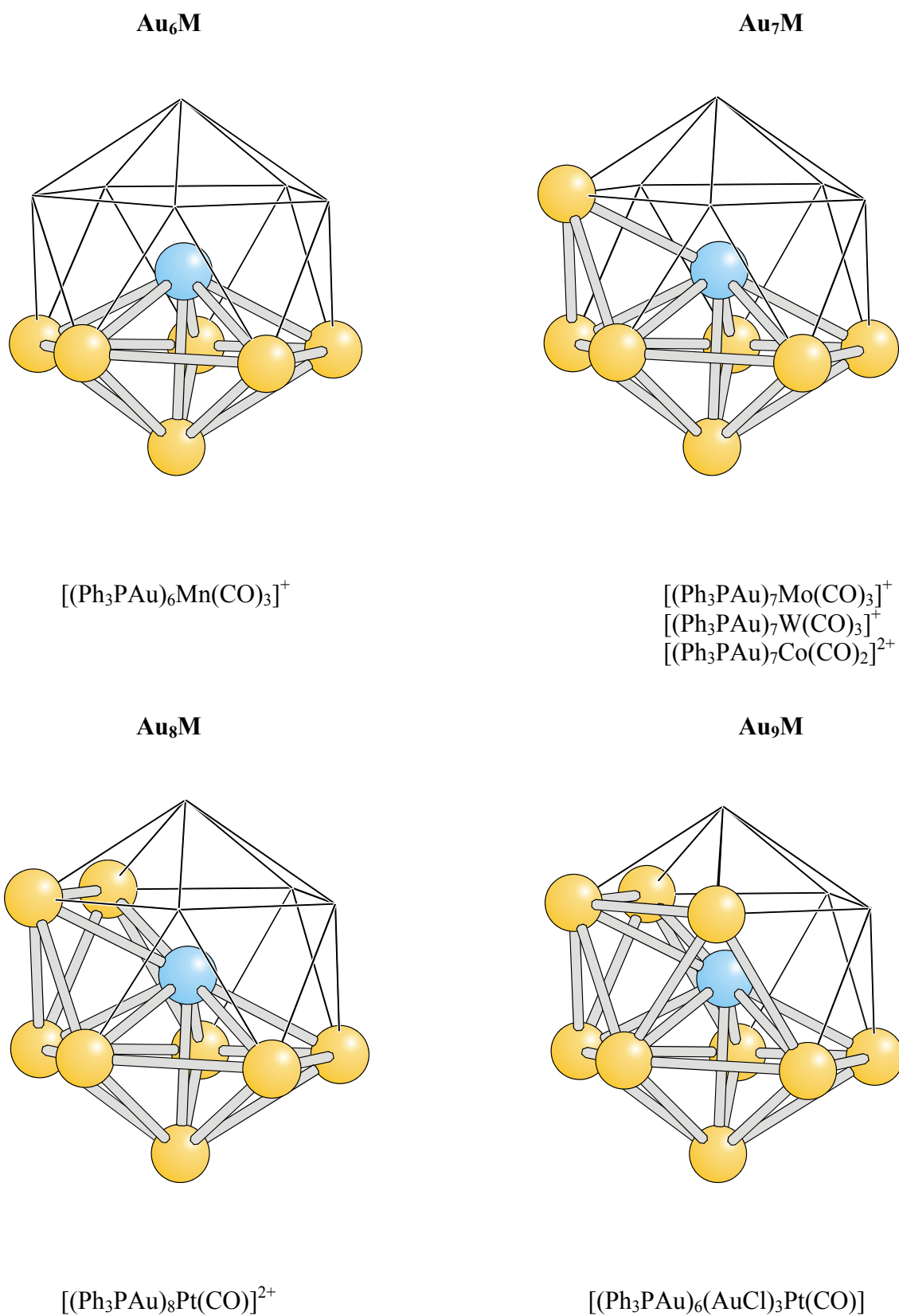


Abbildung 15: Darstellung der Metallgerüste von Übergangsmetallgoldclustern als Fragment des zentrierten Ikosaeders [61].

3 Ergebnisse und Diskussion

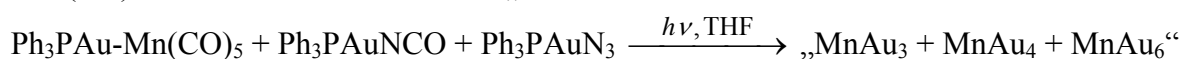
Dieses Kapitel der Arbeit ist in drei Abschnitte eingeteilt. In Teil 3A werden die Ergebnisse der Umsetzungen von Rheniumcarbonyl mit Gold(I)-Komplexen abgehandelt. Auch wird hier auf Folgereaktionen eingegangen. Ziel ist die Darstellung neuer Gold-Rhenium-Verbindungen und deren strukturelle Charakterisierung. Teil 3B handelt von der Darstellung homonuklearer Goldcluster durch Reaktionen von Gold(I)-Arsankomplexen mit Reduktionsmitteln. In Teil 3C wird die Synthese sonstiger Goldverbindungen beschrieben.

3A Das System Re-Au

Vorbemerkung

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle werden seit einiger Zeit Synthesen von Heterogoldclustern über photolytische Reaktionen durchgeführt. Dabei werden zersätzliche Goldphosphankomplexe, wie Ph_3PAu -Azid oder Ph_3PAu -Isocyanat, in Anwesenheit einer Übergangsmetall-Carbonylverbindung mit UV-Licht bestrahlt.

Bei der Cophotolyse von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Ph_3PAuN_3 [62] oder $\text{Ph}_3\text{PAu-Mn}(\text{CO})_5$ mit einer Mischung aus Ph_3PAuN_3 und Ph_3PAuNCO entstehen Au-Mn-Cluster, wobei das Produktgemisch unter anderem die Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ enthält [63, 64]:



Bei der Bestrahlung einer Mischung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{N}_3^-$, NCO^-) mit UV-Licht in THF entstehen die zu den Manganclustern analogen Rheniumverbindungen $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ [65, 66].

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ wurden von M. Richter strukturell charakterisiert [14, 67]. Bei dem schwereren Homologen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ ist dies bisher nicht

gelingen. Daher war es das Ziel diese Rhenium-Gold-Verbindung darzustellen und ebenfalls strukturell zu untersuchen.

3A.1 Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Ph_3PAuN_3

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Ph_3PAuN_3 werden in der Bestrahlungsapparatur in absolutem THF gelöst. Man bestrahlt die Lösung für die Dauer von einer Stunde. Die Anfangs farblose Lösung färbt sich bereits nach einigen Minuten dunkelrot. Nach beendeter Reaktion filtriert man die Reaktionslösung und zieht anschließend das Lösungsmittel am Vakuum ab.

Im FAB(+)-Massenspektrum des Rohprodukts (Abb. 16) lassen sich zahlreiche Rhenium-Gold-Fragmente den Signalen zuordnen.

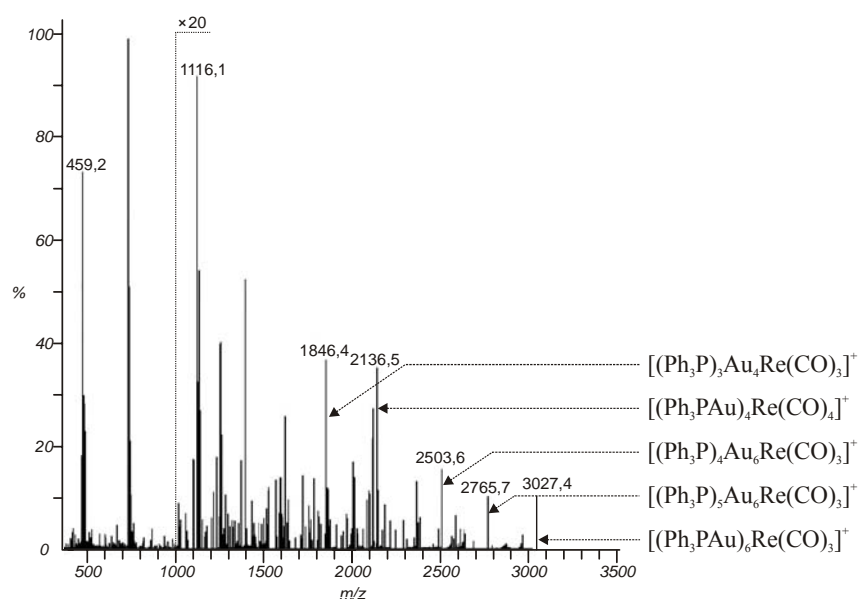


Abbildung 16: FAB(+)-Massenspektrum des Rohprodukts.

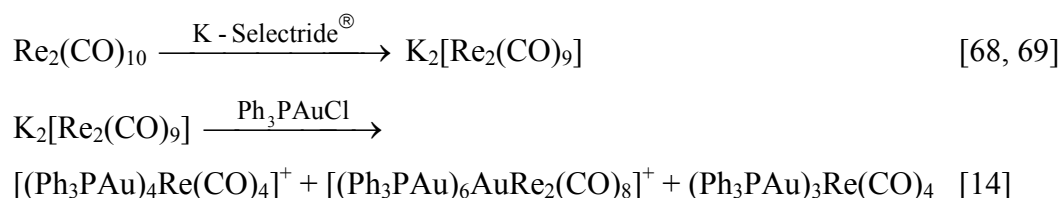
Da bei den durchgeführten Photolysereaktionen der kationische ReAu_4 -Cluster als Hauptprodukt entstand und durch säulenchromatographische Reinigung und anschließende Kristallisation isoliert werden konnte, sollte nun diese Substanz als Ausgangsverbindung dienen. Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ entsteht nur in geringen Mengen. Er lässt sich daher nur aufgrund des Massenspektrums nachweisen.

Das Ziel ReAu_6 -Cluster über diesen Syntheseweg darzustellen wurde nicht erreicht. Es gelang jedoch durch eine andere Reaktion diese Cluster zu erhalten, was in Kapitel 3A.3 beschrieben werden soll.

3A.2 Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$

3A.2.1 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$

Der Gold-Rheniumcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ wurde schon früher auf verschiedenen Wegen dargestellt. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle konnte er durch thermische Reaktionen mit Reduktionsmitteln aus Gemischen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Ph_3PAuCl erhalten werden:



Durch Reaktion von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit der Oxoniumverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ ließ sich $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$ erhalten [70].

Der alternative Reaktionsweg über die Photolyse führte zu einem Produktgemisch das an neutralem Al_2O_3 säulenchromatographisch gereinigt wird. Man nimmt die entsprechende Fraktion in wenig CH_2Cl_2 auf, versetzt mit KPF_6 und überschichtet mit Diisopropylether. Nach einigen Tage bilden sich gelbe Blöcke von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ in etwa 42% Ausbeute.

Es zeigt sich also, dass durch die Photolysereaktion keine neuen Re-Au-Cluster entstanden sind, sondern nur die bekannten ReAu_4 und ReAu_6 Einheiten.

3A.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der lokalen C_{2v} -Symmetrie der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppe erwartet man vier Schwingungen im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Banden. Sie werden als zwei scharfe Absorptionen bei 2021(st), 1953(m) und einer sehr intensiven, breiten Bande bei 1929(sst, br) cm^{-1} beobachtet. Letztere besteht wahrscheinlich aus zwei nah beieinander liegenden, sich überlagernden Carbonylschwingungen (Vergleichswerte aus [70] 2024(st), 1953(sch), 1938(sst) cm^{-1}). Dem

PF₆⁻-Gegenion sind die beiden Banden mit $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{F-P-F}) = 559(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen. Das Fragment $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ wird im FAB(5000)-Massenspektrum als das Signal mit der höchsten Intensität registriert. Der Molekülionenpeak $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ ist nur unwesentlich schwächer ausgeprägt.

Tabelle 1: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$.

m/z	Zuordnung	
2136,4	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	= M ⁺
1847,4	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	= M ⁺ - PPh ₃ - CO
1376,8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$	= M ⁺ - PPh ₃ - 4CO - Au - Re
1115,9	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$	= M ⁺ - 2PPh ₃ - 4CO - Au - Re
721,0	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$	= M ⁺ - 2PPh ₃ - 4CO - 3Au - Re
459,2	$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]^+$	= M ⁺ - 3PPh ₃ - 4CO - 3Au - Re

3A.2.3 Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ erhält man durch Photolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Ph_3PAuN_3 . Es kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/{}^i\text{Pr}_2\text{O}$ in Form gelber luftstabiler Blöcke. Ein Kristall der ungefähren Größe $0,35 \times 0,25 \times 0,15 \text{ mm}^3$ wurde mit Voltaleff auf einem Glasfaden befestigt. Die Messung erfolgte bei -65°C unter Stickstoff.

Die Gitterkonstanten konnten anhand von 25 im Beugungswinkelbereich $\theta = 7,86 - 13,15^\circ$ vermessenen Reflexen durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3,04 - 24,97^\circ$ wurden mit MoK_α -Strahlung 14556 Reflexe mit ω -Scans erfasst, von denen 9775 unabhängige Reflexe eine Intensität $I > 2\sigma(I)$ aufwiesen. Die zur Strukturlösung in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ eingesetzten Direkten Methoden erbrachten neben den Positionen der Metallatome auch die Lagen der Phosphoratome. Durch anschließende Differenzfouriersynthesen konnten die übrigen Atome zugeordnet werden. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über ψ -Scans. Die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen. Die Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle übrigen Atome führte danach zu einem R_1 -Wert von 0,0439. Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von
 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Verbindung	$[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Formel		$\text{C}_{77}\text{H}_{62}\text{Au}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_5\text{Re}$
Molmasse		$2365,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$\text{P}\bar{1}$
Gitterparameter	a	1197,1(2) pm
	b	1714,4(2) pm
	c	2030,9(4) pm
	α	$72,47(1)^\circ$
	β	$72,85(2)^\circ$
	γ	$80,83(1)^\circ$
Zellvolumen	V	$3786,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	ρ_x	$2,074 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Strahlung		MoK_α
Messtemperatur	T	208(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	$9,553 \text{ mm}^{-1}$
F(000)		2220
Kristallgröße		$0,35 \times 0,25 \times 0,15 \text{ mm}^3$
Meßmethode		ω -Scans
Messbereich	θ	$3,04 - 24,97^\circ$
	hkl	$-13 \rightarrow 14; -19 \rightarrow 20; -1 \rightarrow 24$
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		18 %
Anzahl gemessener Reflexe		14556
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		13333/0,0364
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$		9775
Absorptionskorrektur		ψ -Scans
Max./Min. Transmission		0,9820/0,5171
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		892
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{F}_0^2) + (0,0510\text{P})^2 + 0,6912\text{P}]$
	P	$(\text{F}_0^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R_1	0,0439
	w R_2	0,1002
Goof	S	1,017

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 21 (siehe S.102) aufgeführt.

3A.2.4 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Der einfach positiv geladene ReAu_4 -Cluster bildet beim Kristallisieren aus CH_2Cl_2 mit PF_6^- als Anion Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten der Clusterkationen und ihrer Gegenionen sowie zwei Lösungsmittelmoleküle. Die zentrale trigonal-bipyramidale Einheit des Heteroclusters bilden vier Au-Atome und ein Re-Atom. Die Struktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ ist in Abbildung 17 dargestellt. Der homologe Mangancluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ [62] kristallisiert isotyp.

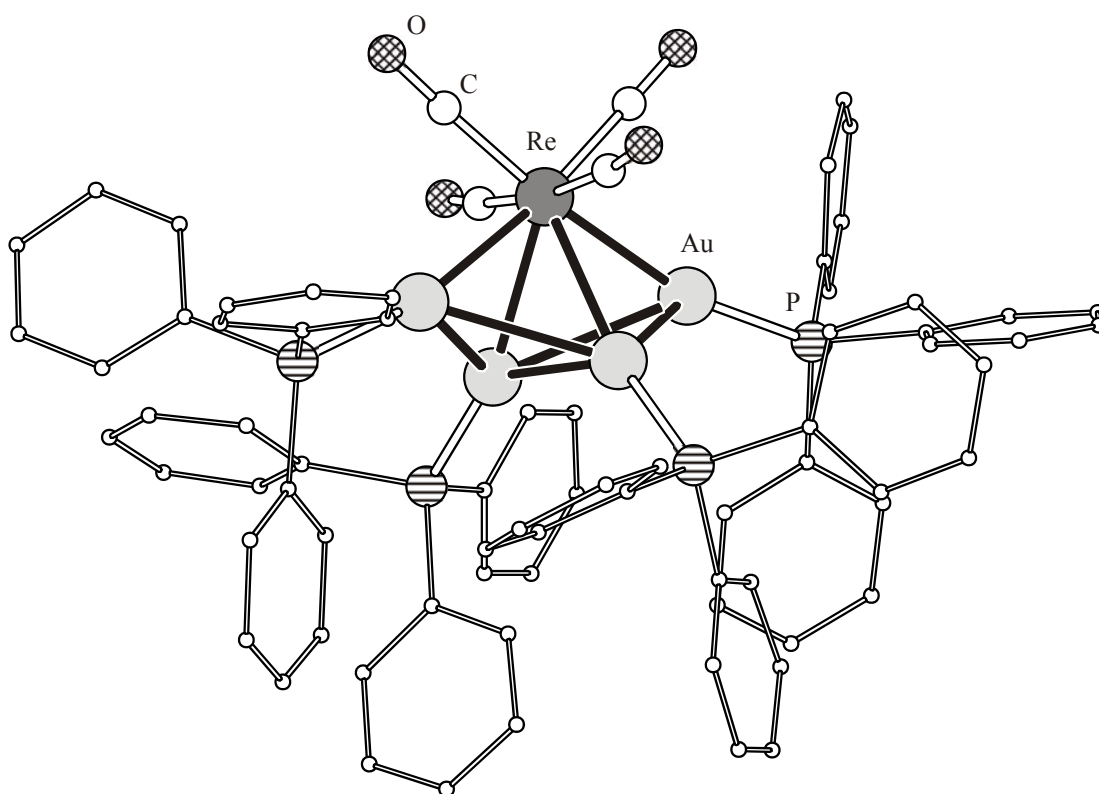


Abbildung 17: Molekülstruktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Das Metallpolyeder besteht aus einer trigonal bipyramidal aufgebauten Re-Au_4 -Einheit, in der das Rheniumatom eine Ecke der Basisfläche belegt (Abb. 18). Die Goldatome $\text{Au}(2)$ und $\text{Au}(3)$ besetzen die weiteren äquatorialen Positionen: $\text{Re}(1)\text{-Au}(2) = 280,5(8)$ pm bzw. $\text{Re}(1)\text{-Au}(3) = 280,4(9)$ pm, während $\text{Au}(1)$ und $\text{Au}(4)$ die axialen Stellungen mit Abständen $\text{Re}(1)\text{-Au}(1) = 274,3(7)$ pm bzw. $\text{Re}(1)\text{-Au}(4) = 274,7(7)$ pm einnehmen.

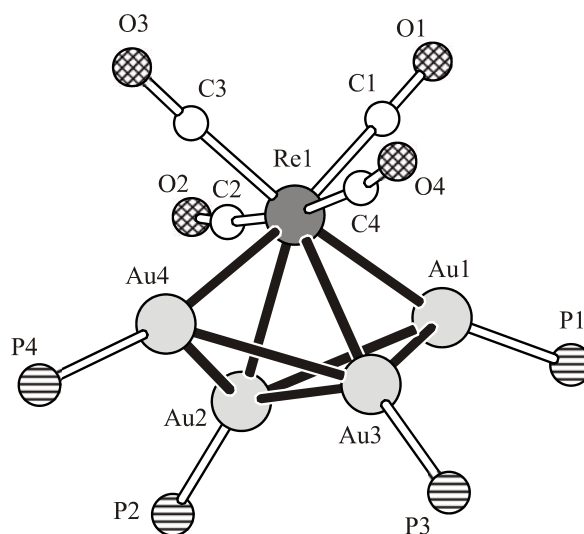


Abbildung 18: Struktur des zentralen Metallpolyeders in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Au-Au-Abstände liegen zwischen 279,4(7) und 297,9(7) pm, wobei der kleinste Wert für die von den äquatorialen Atomen Au(2) und Au(3) gebildete Kante der trigonalen Basisfläche steht. Eine vergleichbare, trigonal bipyramidale Anordnung der Metallatome findet man in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ bzw. in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$. Im CoAu_4 -Cluster findet man einen Au-Au-Abstand von 293,4(1) pm zwischen den äquatorialen Goldatomen (Tabelle 3). Zwischen äquatorialen und axialen Au-Atomen liegen die Abstände zwischen 278,4(1)-283,2(1) pm. Alle Au-Au-Abstände liegen im Bereich der Abstände, welche bei peripheren Au-Atomen in homonuklearen Goldclustern gefunden werden [11, 71].

Tabelle 3: Ausgewählte Au-Au-Abstände in den Clusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$.

Heterogoldcluster	Abstände in pm		
	$\text{Au}_{\text{äq}}$	Au_{ax}	
$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	279,4(7)	280,0(7)-297,9(7)	
$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$	277,3(1)	278,4(2)-292,2(1)	[62]
$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$	293,4(1)	278,4(1)-283,2(1)	[72]

Durch die 4 Carbonylgruppen wird die achtfache Koordination am Re-Atom vervollständigt. Die Carbonylliganden C(1)-O(1) und C(3)-O(3) liegen näherungsweise in einer Ebene mit den axialen Goldatomen Au(1), Au(4) und dem zentralen Re-Atom (Winkel C(1)-Re(1)-C(3) = 97,0(4)°). Dazu fast senkrecht stehen die beiden weiteren CO- Gruppen C(2)-O(2) und C(4)-O(4) (Winkel C(2)-Re(1)-C(4) = 172,1(4)°), die ihrerseits mit Au(2), Au(3) und Re in der äquatorialen Basisfläche der Bipyramide zu liegen kommen.

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Re(1)-Au(1)	274,3(7)	Au(3)-P(3)	229,6(3)
Re(1)-Au(2)	280,5(8)	Au(4)-P(4)	229,3(3)
Re(1)-Au(3)	280,4(9)	Re(1)-C(1)	196(1)
Re(1)-Au(4)	274,7(7)	Re(1)-C(2)	199(1)
Au(1)-Au(2)	292,9(7)	Re(1)-C(3)	195(1)
Au(1)-Au(3)	284,7(7)	Re(1)-C(4)	196(1)
Au(2)-Au(3)	279,4(7)	O(1)-C(1)	114(1)
Au(2)-Au(4)	280,0(7)	O(2)-C(2)	115(1)
Au(3)-Au(4)	297,9(7)	O(3)-C(3)	114(1)
Au(1)-P(1)	230,8(3)	O(4)-C(4)	116(1)
Au(2)-P(2)	228,7(2)		
Winkel in Grad			
Au(1)-Re(1)-Au(2)	64(2)	Re(1)-Au(2)-Au(4)	59(2)
Au(1)-Re(1)-Au(4)	116,2(2)	Re(1)-Au(2)-Au(3)	60(2)
Au(1)-Re(1)-Au(3)	61,7(2)	Re(1)-Au(4)-Au(2)	61(2)
Au(2)-Re(1)-Au(4)	61(2)	Re(1)-Au(4)-Au(3)	59(2)
Au(2)-Re(1)-Au(3)	59,7(2)	Re(1)-Au(3)-Au(1)	58(2)
Au(3)-Re(1)-Au(4)	65(2)	Re(1)-Au(3)-Au(2)	60,2(2)
Au(1)-Au(2)-Au(4)	109(2)	Re(1)-Au(3)-Au(4)	57(2)
Au(1)-Au(2)-Au(3)	60(2)	Re(1)-C(1)-O(1)	176(1)
Au(1)-Au(3)-Au(2)	63(2)	Re(1)-C(2)-O(2)	172(1)
Au(1)-Au(3)-Au(4)	106,2(2)	Re(1)-C(3)-O(3)	179,6(1)
Au(2)-Au(1)-Au(3)	58(2)	Re(1)-C(4)-O(4)	173(1)
Au(2)-Au(4)-Au(3)	58(2)	C(1)-Re(1)-C(2)	88,5(5)
Au(2)-Au(3)-Au(4)	58(2)	C(1)-Re(1)-C(3)	97,0(4)
Au(3)-Au(2)-Au(4)	65(2)	C(1)-Re(1)-C(4)	86,0(5)
Re(1)-Au(1)-Au(2)	59(2)	C(2)-Re(1)-C(3)	87,9(4)
Re(1)-Au(1)-Au(4)	60,2(2)	C(2)-Re(1)-C(4)	172,1(4)
Re(1)-Au(2)-Au(1)	57(2)	C(3)-Re(1)-C(4)	87,0(4)

3A.2.5 Bindungsverhältnisse in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$

Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse im ReAu_4 -Clusterkation kann man die Heteroclusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ (bzw. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ [62]) und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ vergleichen [72]. Beide Clusterkationen bilden einen trigonal-bipyramidal gebauten Clusterkern mit dem Heterometall in äquatorialer Position aus.

Das d^7 - $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Fragment besitzt ein einfach besetztes, radiales und ein leeres tangenciales Grenzorbital. Sie können wie in Abbildung 19 angegeben, mit den sp -Orbitalen der vier Au-Atome ein bindendes MO mit σ - und ein bindendes MO mit π -Symmetrie bilden. Diese werden von dem einen Elektron der Re-Gruppe (sechs d-Elektronen werden für die Rückbindung zu den CO-Liganden benötigt) und den 3 Elektronen des $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4^+$ -Fragments besetzt, wobei das Re-Atom die stabile 18-Elektronenkonfiguration erlangt. Die Re-Au-Bindungen in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ sind daher nicht genau äquidistant. Die Abstände von Au(1) und Au(4) zum Re-Atom sind damit etwas kürzer als die Abstände zu den äquatorialen Goldatomen mit Re(1)-Au(2) bzw. Re(1)-Au(3), wobei dieser Effekt beim analogen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ stärker zu Tage tritt.

Beim Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ unterscheiden sich die Verhältnisse, da drei Grenzorbitale der d^9 - $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe vorhanden sind. Sie sind mit einem Elektron besetzt. Diese können nun mit den sp -Hybridorbitalen der Ph_3PAu -Gruppen noch ein zusätzliches MO bilden. Es stehen damit ein radiales und zwei tangential Orbitale zur Verfügung, die mit den Orbitalen der Ph_3PAu -Gruppen drei bindende Cluster-MO's bilden, welche mit insgesamt sechs d-Elektronen besetzt sind.

Dieses zusätzliche Cluster-MO sorgt für die Äquidistanz des Heterometallatoms zum Goldgerüst in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$, während es in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ eine Vorzugsachse bei den bindenden Wechselwirkungen Re-Au gibt.

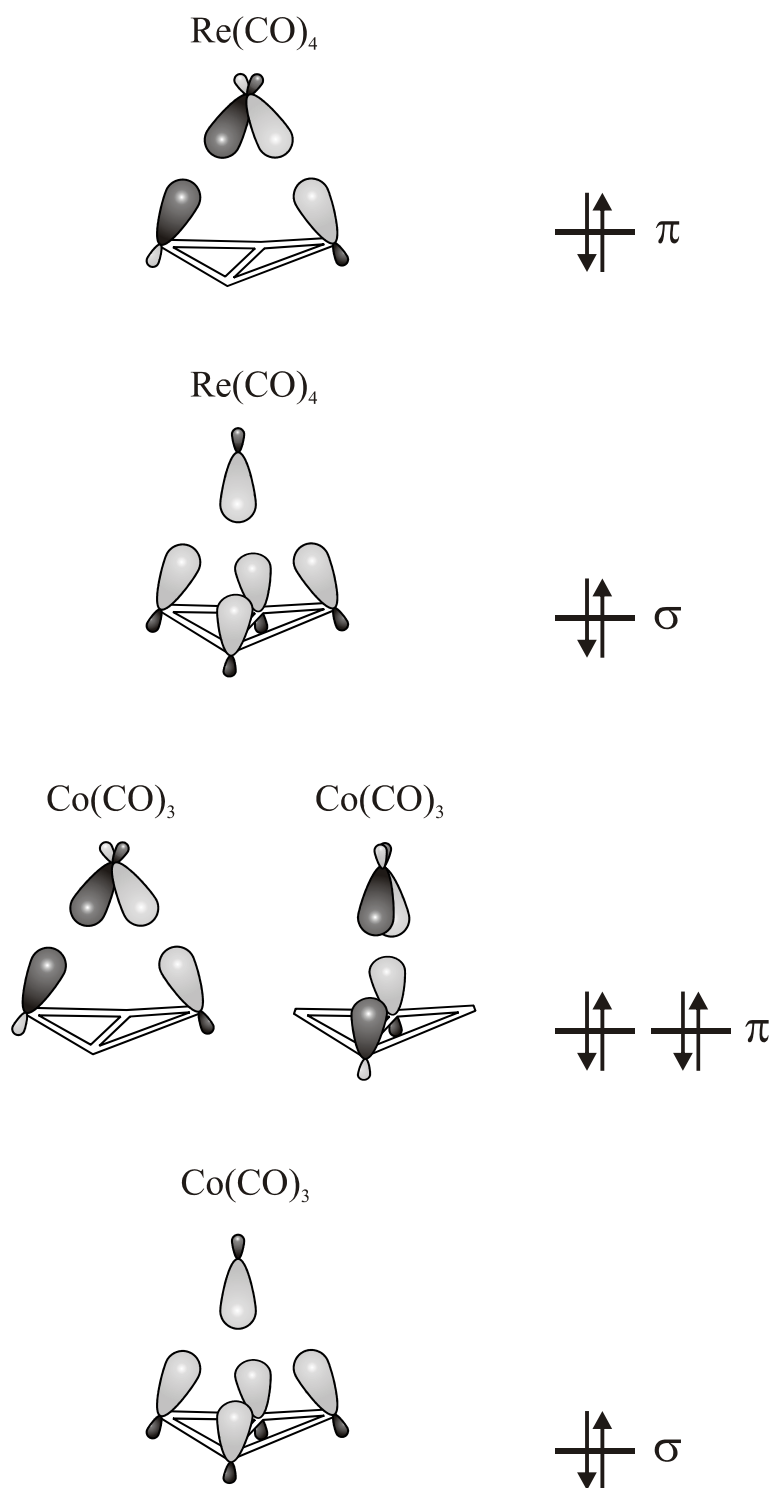


Abbildung 19: Schematische Darstellung der bindenden Cluster-MO's in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$.

3A.3 Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

Anmerkung

M. Holzer gelang die Darstellung eines Clusters mit sechs Goldatomen und einem Rheniumatom [66]. Er setzte eine Mischung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ und Ph_3PAuCl mit KOH um und erhielt die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$, deren Struktur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ konnte durch Basenreaktion reproduziert werden, wobei diesmal von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ und Ph_3PAuCl ausgegangen wurde. Die Basenreaktion, das heißt die Umsetzung einer Übergangsmetall-Carbonylverbindung mit starken Basen, bietet die Möglichkeit gezielt eine Carbonylgruppe abzuspalten, wobei dann das entsprechende Carbonylmetallat entsteht.

Das bekannteste Beispiel für eine solche Umsetzung ist die Synthese von Tetracarbonylferrat aus Eisenpentacarbonyl (Abb. 20); die sogenannte Hiebersche Basenreaktion [73]. Die Base greift hierbei nucleophil am C-Atom der Carbonylgruppe an und das primäre Additionsprodukt zerfällt zum Carbonylmetallat und Carbonat [74]:

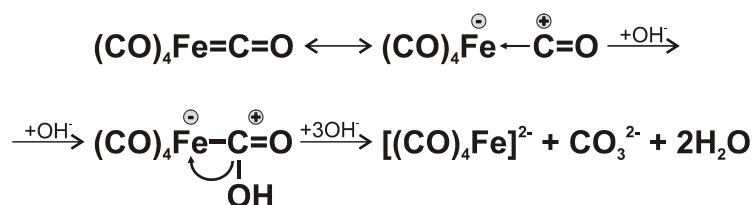


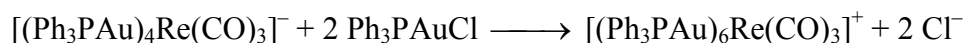
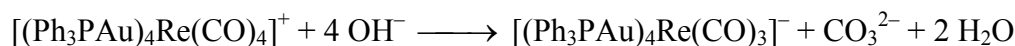
Abbildung 20: Mechanismus der Basenreaktion.

3A.3.1 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

Zu einer Mischung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und Ph_3PAuCl , gelöst in Methanol, tropft man KOH , gelöst in Methanol, und erhitzt ca. 1h unter Rückfluss. Nach kurzer Zeit bildet sich ein orangeroter Niederschlag, der versetzt mit KPF_6 , abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet wird. Danach nimmt man den Rückstand mit Dichlormethan auf, filtriert überschüssiges KPF_6 ab und benutzt diese Lösung schließlich zur Kristallisation mit *n*-Hexan.

Nach einigen Wochen bilden sich orange, an der Luft stabile Blöcke des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$.

Die Reaktion läuft vermutlich nach folgender Gleichung:



3A.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

Aus den Kristallisationsansätzen lassen sich orange, an der Luft stabile Kristallblöcke erhalten, die sich als das PF_6^- -Salz des Cluterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ erweisen.

Das FAB(+)-Massenspektrum erweist sich als hilfreiches Mittel um derartige Clusterkationen im Massenbereich von 500 bis 3500 zu charakterisieren. Abbildung 21 zeigt ein solches FAB(+)-Massenspektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$. Man beobachtet den intensiven Molekülpeak des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ bei $m/z = 3026,1$. Alle weiteren auftretenden Massenpeaks können sinnvoll zugeordnet werden.

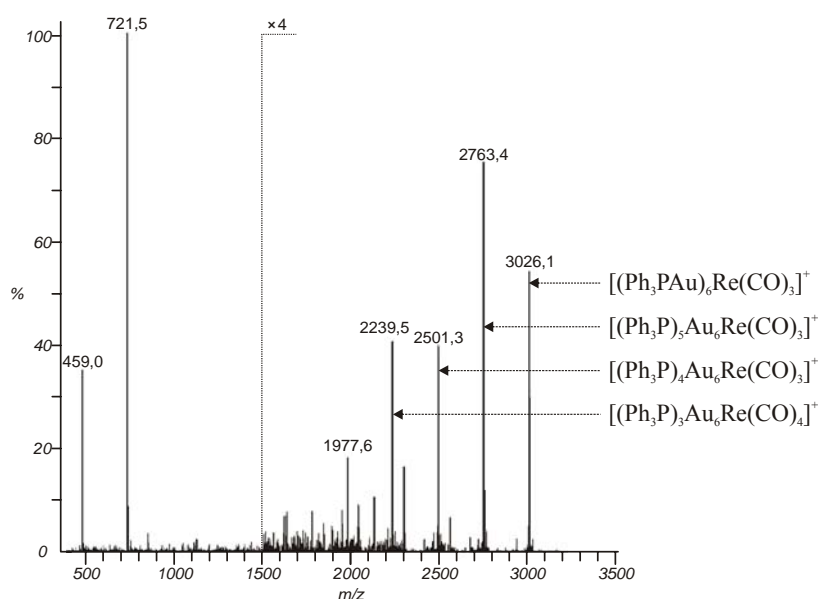


Abbildung 21: FAB(+)-Massenspektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$.

Im IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ erscheinen die zwei Banden der CO-Valenzschwingungen bei $1929(\text{sst})\text{ cm}^{-1}$ und $1871(\text{st})\text{ cm}^{-1}$. Die Bande des PF_6^- -Gegenions befindet sich bei $\nu(\text{P-F}) = 838(\text{sst})\text{ cm}^{-1}$.

3A.3.3 Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Kristallstrukturbestimmung der lösungsmittelhaltigen Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,60 \times 0,30 \times 0,10\text{ mm}^3$ bei -50°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die genauen Gitterkonstanten wurden anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel von $\theta = 7,86 - 10,54^\circ$ durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt. Aus den mit MoK_α -Strahlung gemessenen 23539 Reflexen im Winkelbereich $\theta = 3,02 - 26,06^\circ$ ergaben sich 11108 unabhängige Reflexe mit einer Intensität von $I > 2\sigma(I)$.

Auf Grund der systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Durch Anwendung Direkter Methoden ließen sich die Lagen der Au-Atome und des Rheniums bestimmen. Alle übrigen Atome konnten durch nachfolgende Differenzfouriersynthesen gefunden werden. Für die Absorptionskorrektur wurde anschließend DIFABS benutzt.

Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Metallatome, die Atome der Carbonylliganden und des PF_6^- -Gegenions, wurden die H-Atome auf idealisierten Lagen berechnet und ebenfalls in die Strukturbestimmung mit einbezogen. Die abschließende Verfeinerung dieses Strukturmodells ergab einen R_1 -Wert von 0,0669.

Die Kristalldaten und Parameter von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von
 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Verbindung	$[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Formel	$\text{C}_{112}\text{H}_{92}\text{Au}_6\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_7\text{Re}$	
Molmasse	$3255,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$	
Gitterparameter	a	2308,4(6) pm
	b	1332,0(2) pm
	c	3759,4(1) pm
	β	$98,49(2)^\circ$
Zellvolumen	V	$11432(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	ρ_x	$1,891 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Strahlung	MoK_α	
Messtemperatur	T	223(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	$8,925 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	6120	
Kristallgröße	$0,60 \times 0,30 \times 0,10 \text{ mm}^3$	
Meßmethode	ω -Scans	
Messbereich	θ	$3,02 - 26,06^\circ$
	hkl	$-28 \rightarrow 28; 0 \rightarrow 16; -1 \rightarrow 46$
Zeitintervall der Intensitätskontrolle	1h	
Zersetzung	37 %	
Anzahl gemessener Reflexe	23539	
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)	22478/0,0407	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$	11108	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max./Min. Transmission	0,607/0,136	
H-Atomlagen	berechnet	
Verfeinerte Parameter	655	
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{F}_0^2) + (0,0824\text{P})^2]$
	P	$(\text{F}_0^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R_1	0,0669
	w R_2	0,1472
Goof	S	0,941

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 22 (siehe S.105) aufgeführt.

3A.3.4 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ die für Metallcluster seltene Struktur einer pentagonalen Bipyramide aufweist. Das Rheniumatom besetzt dabei eine axiale Position (Abb. 22). Neben dieser Verbindung wird der Strukturtyp nur noch von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ [63] und dem homonuklearen Goldcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_7]^+$ [75] ausgebildet.

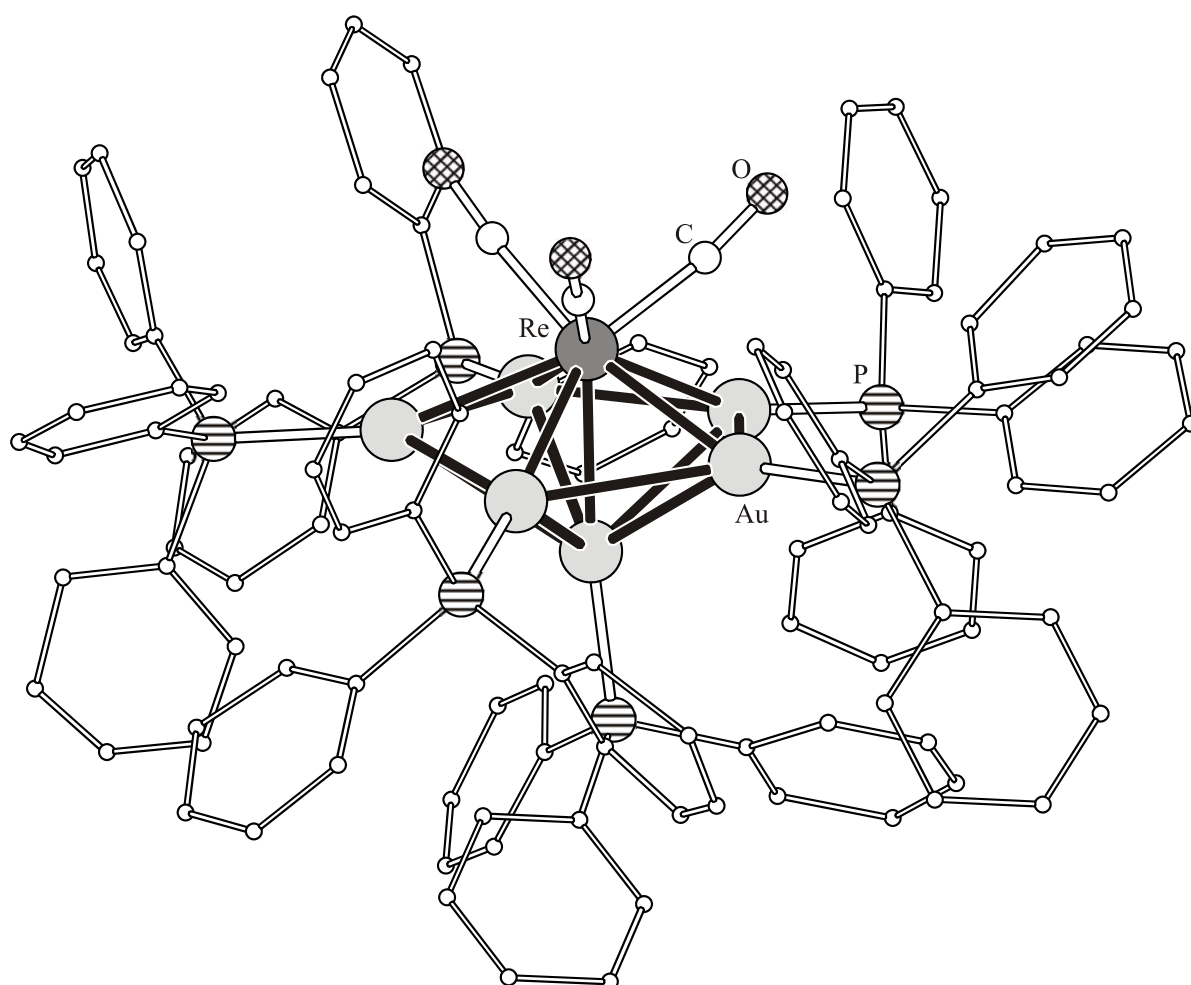


Abbildung 22: Molekülstruktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

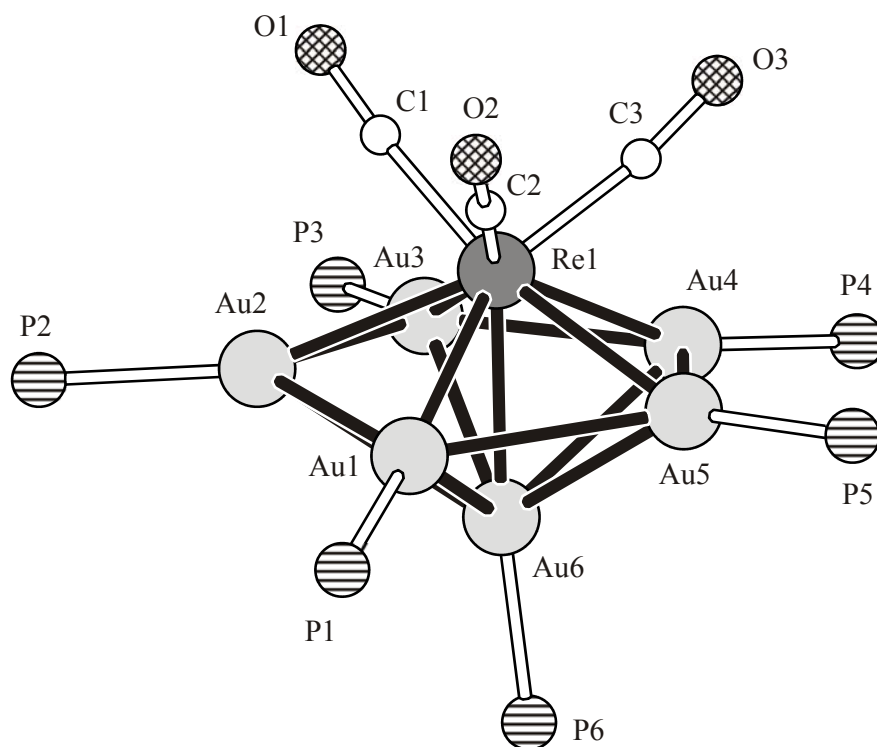


Abbildung 23: Struktur des zentralen Metallpolyeders in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Clusterkation besitzt starke Re-Au Bindungen. Diese weisen Bindungslänge von 272,2(1) bis 279,5(1) pm auf und sind mit den entsprechenden Werten der ReAu_4 - bzw. Re_2Au_7 -Clusterkationen (273,4(2)-280,0(3) pm und 274,8(1)-283,1(1) pm) [14] und des ReAu_3 -Neutralclusters (271,0(1)-274,1(1) pm) vergleichbar [67].

Die Re-C-Abstände deuten, verglichen mit den entsprechenden Kovalenzradien, auf starke Rückbindungsanteile hin. Die drei Carbonylgruppen am Re-Atom weichen vermutlich aus sterischen Gründen um bis zu 7° von der idealen, linearen Anordnung ab. Die C-O-Abstände liegen im Bereich der Erwartungen (114(2)-117(2) pm).

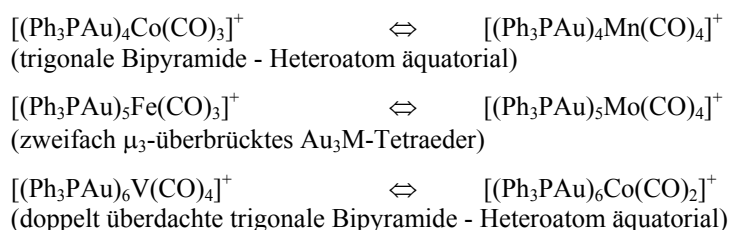
Die radial angeordneten Phosphoratome weisen die für derartige Clusterkationen typischen Au-P-Bindungslängen von 228,7(2) bis 230,8(3) pm auf. Aus sterischen Gründen ist diese gegenüber einkernigen Au(I)-Phosphanverbindungen [76, 77] um mindestens 5-10 pm verlängert.

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$
(Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Re(1)-Au(1)	276,0(1)	Re(1)-C(1)	194(2)
Re(1)-Au(2)	279,5(1)	Re(1)-C(2)	193(2)
Re(1)-Au(3)	272,2(1)	Re(1)-C(3)	190(2)
Re(1)-Au(4)	279,5(1)	Au(1)-P(1)	229,6(4)
Re(1)-Au(5)	273,5(1)	Au(2)-P(2)	228,7(4)
Re(1)-Au(6)	272,2(1)	Au(3)-P(3)	229,8(5)
Au(1)-Au(2)	284,3(1)	Au(4)-P(4)	230,2(5)
Au(1)-Au(5)	290,8(1)	Au(5)-P(5)	229,5(4)
Au(1)-Au(6)	290,3(1)	Au(6)-P(6)	229,7(4)
Au(2)-Au(3)	305,0(1)	C(1)-O(1)	114(2)
Au(2)-Au(6)	282,0(1)	C(2)-O(2)	114(2)
Au(3)-Au(4)	297,8(1)	C(3)-O(3)	117(2)
Au(3)-Au(6)	294,0(1)		
Au(4)-Au(5)	281,8(1)		
Au(4)-Au(6)	281,9(1)		
Au(5)-Au(6)	303,2(1)		
Winkel in Grad			
Au(2)-Re(1)-Au(6)	61,47(3)	Re(1)-Au(2)-P(2)	161,0(1)
Au(3)-Re(1)-Au(6)	65,38(3)	Re(1)-Au(3)-P(3)	152(2)
Au(4)-Re(1)-Au(6)	61,44(3)	Re(1)-Au(4)-P(4)	166,0(1)
Au(5)-Re(1)-Au(6)	67,50(3)	Re(1)-Au(5)-P(5)	160,0(1)
Au(1)-Au(2)-Au(3)	107,19(3)	Re(1)-C(1)-O(1)	174(2)
Au(1)-Au(5)-Au(4)	107,87(3)	Re(1)-C(2)-O(2)	176(2)
Au(2)-Au(1)-Au(5)	109,88(3)	Re(1)-C(3)-O(3)	173(2)
Au(2)-Au(3)-Au(4)	103,90(3)	C(1)-Re(1)-C(2)	89,1(9)
Au(3)-Au(4)-Au(5)	109,64(3)	C(1)-Re(1)-C(3)	88,0(8)
		C(2)-Re(1)-C(3)	87,8(8)

3A.3.5 Bindungsverhältnisse in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$

Bislang ergab sich aus der gleichen Valenzelektronenzahl des Fragments $\text{M}(\text{CO})_y$ in den Clusterkationen des Typs $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^+$ der gleiche Strukturtyp. Als Beispiele für diesen Sachverhalt kann man folgende Cluster in Betracht ziehen [61]:



Anstelle der Struktur einer pentagonalen Bipyramide, wie bei den Clusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$, wird bei anderen Heterogold-6-Clustern ein alternativer Strukturtyp gefunden. Die Heteroclusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V}(\text{CO})_4]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Co}(\text{CO})_2]^+$ bilden eine doppelt überdachte trigonale Bipyramide (6-Goldatomen) aus. Eine Erklärung dafür bieten die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse.

Zur Interpretation dieser kann man die ReAu_6 - und VAu_6 -Clusterkationen in zwei Fragmente $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ und $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ bzw. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6]^{2+}$ und $\text{V}(\text{CO})_4^-$ zerlegen (Abb. 24). Die jeweils 6 Elektronen dieser Fragmente werden für die Rückbindung des Heterometalls zu den Carbonylgruppen benötigt.

Beim Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ (bzw. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$) verbleibt ein $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Fragment mit sechs Valenzelektronen und eine d^6 - $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Gruppe mit drei leeren Valenzorbitalen. Letztere können nun mit radial ausgerichteten sp -Hybridorbitalen der Ph_3PAu -Gruppen überlappen, so dass ein bindendes Cluster-MO mit σ -Symmetrie und zwei bindende MO's mit π -Symmetrie resultieren, wobei die Knotenebenen senkrecht zueinander angeordnet sind.

Beim Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V}(\text{CO})_4]^+$ hingegen führt die alternative Clusterstruktur zu einer effektiveren Überlappung, da die beiden Orbitallappen des $\text{V}(\text{CO})_4^-$ Fragments bei dieser Anordnung genau ins Zentrum der beiden VAu_3 -Tetraeder ragen.

Interessant ist, dass die Bindungsverhältnisse im Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ mit denen Bindung im Cyclopentadienylkomplex $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ vergleichbar sind. Das $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Fragment entspricht damit einem Cp-Ring. Die verschiedenen Strukturen der beiden Cluster beruhen daher vor allem auf der unterschiedlichen Gestalt der π -Molekülorbitale [63].

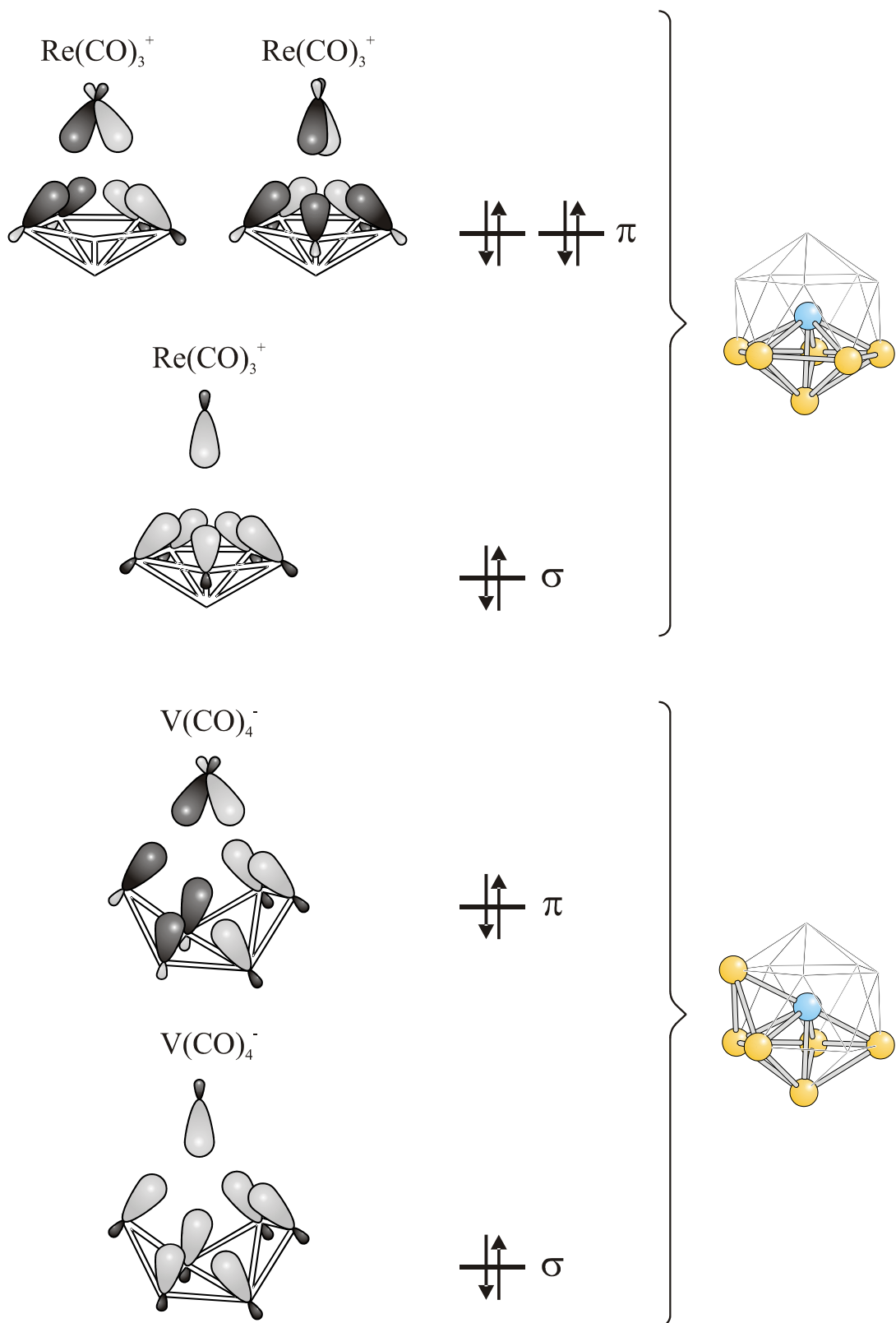


Abbildung 24: Schematische Darstellung der bindenden Cluster-MO's in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re(CO)}_3]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V(CO)}_4]^+$.

3A.4 Der Cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]$

Vorbemerkung

Bei der Reduktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ (K-Selectride[®]) wird $\text{KMn}(\text{CO})_5$ erhalten. Anschließend setzt man das Produkt mit Ph_3PAuCl um, wobei $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$ entsteht. Es folgt die Photolyse mit Ph_3PAuNCO und kleineren Mengen Ph_3PAuN_3 in THF unter Bildung von MnAu_6 -Clustern (Kap. 3A-Vorbemerkung), welche so in guter Ausbeute zugänglich sind.

Die Reaktion sollte auf die Rheniumcarbonylverbindung übertragen werden. Im Gegensatz zur Umsetzung von Mangancarbonyl mit K-Selectride[®] erhält man mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ $\text{K}_2\text{Re}_2(\text{CO})_9$ (Kap. 3A.2.1). Dieses wurde anschließend mit Ph_3PAuCl in THF versetzt und lieferte als Hauptprodukt den heteronuklearen Goldcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$.

Eine weitere Bestrahlung des $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ -Clusters lässt auf die Darstellung neuer Au-Re-Verbindungen hoffen.

3A.4.1 Photochemische Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ mit Ph_3PAuN_3

Eine Mischung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und Ph_3PAuN_3 in THF wird 50 Minuten unter schwachem N_2 -Strom mit UV-Licht bestrahlt. Das verwendete Kühlrohr der Bestrahlungsapparatur besteht aus Quarz. Man erhält nach wenigen Minuten eine rote Reaktionslösung, die mit zunehmender Reaktionsdauer dunkler wird. Nach Bestrahlung filtriert man das graue, unlösliche Nebenprodukt ab, engt am Vakuum bis zur Trockene ein und nimmt den Rückstand mit Dichlormethan auf. Zur Kristallisation wird die Lösung des Rückstands mit der ca. zweifachen Menge an *n*-Hexan überschichtet und unter Lichtausschluss gelagert. Im Verlauf einer Woche bilden sich luftstabile, dunkelrote Kristalle von Au_{11} -Clustern.

3A.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

Im FAB(5000)-Massenspektrum des Clusterkations von $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$ konnten nur die Signale der üblichen Goldphosphanfragmente niedriger Massen detektiert werden: $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3]^+$ ($m/z = 1377,1$), $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($m/z = 1115,2$), $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($m/z = 918,6$), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($m/z = 721,4$) und $[\text{AuPPh}_3]^+$ ($m/z = 459,0$).

Im FAB(-)-Massenspektrum beobachtet man einen intensiven Peak bei $m/z = 922,8$, der dem Anion $[\text{Re}_3(\text{CO})_8(\text{NCO})_3\text{O}]^-$ entspricht. Bei $m/z = 953,9$ findet man den Molekülionenpeak vom Gegenion $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$ des Produktes. Alle anderen Signale lassen sich durch Eliminierung des O-Atoms und einer oder mehrerer CO-Gruppen erklären.

Das FAB(-)-Massenspektrum und die wichtigsten Peaks mit ihrer Fragmentzuordnung sind in Abbildung 25 aufgelistet.

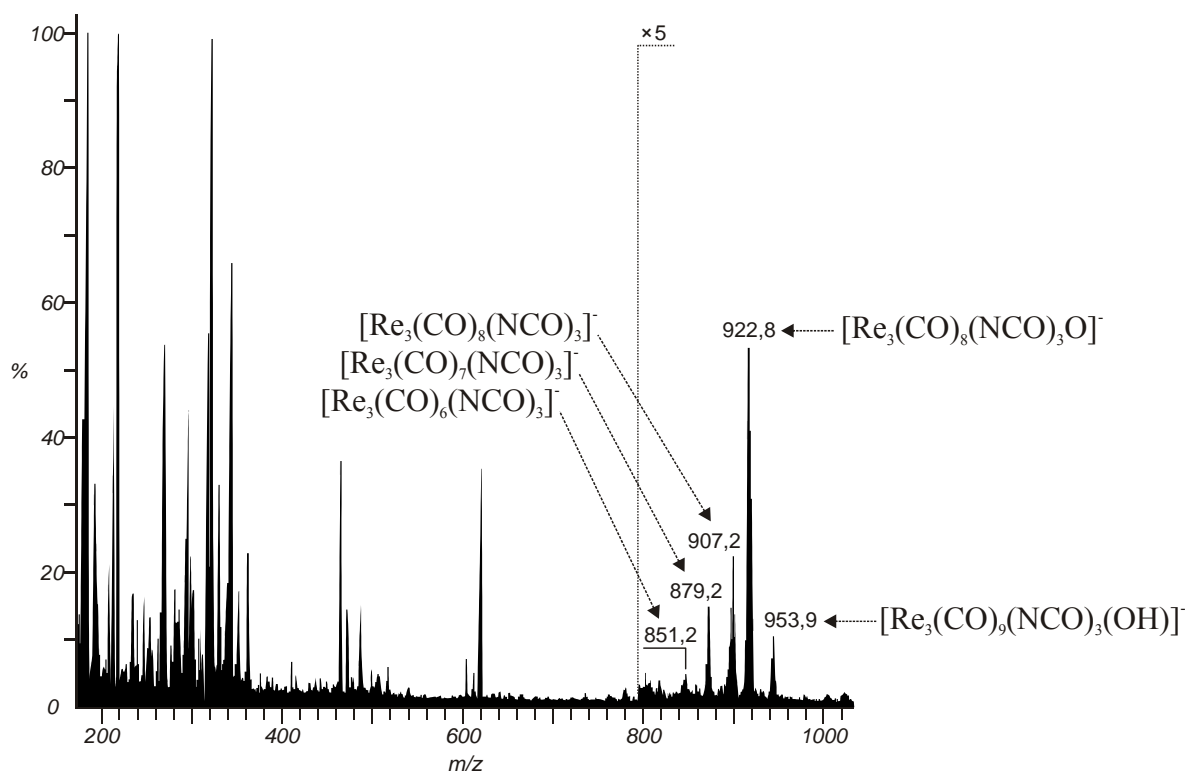


Abbildung 25: FAB(-)-Massenspektrum von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$.

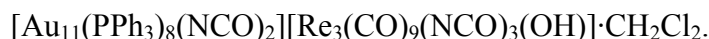
3A.4.3 Kristallstruktur von



$[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan in Form roter Nadeln. Die Kristalle sind an Luft längere Zeit stabil, ohne sich merklich zu zersetzen. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte mit einem Flächendetektor (IPDS) bei -73°C unter Stickstoff. Dazu wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,70 \times 0,25 \times 0,20 \text{ mm}^3$ mit VOLTALEFF auf einem Glasfaden befestigt. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung ermittelt.

Zur Registrierung der Reflexe kam MoK_α -Strahlung zum Einsatz. Von den im Winkelbereich bis $\theta_{\text{max}} = 27,9^\circ$ erfassten 70208 Reflexen zeigten nach Mittelung über die symmetrie äquivalenten Teile des reziproken Gitters 30572 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$.

Eine sinnvolle Lösung der Struktur war nur in der Raumgruppe P1 möglich. Die Verwendung Direkter Methoden ergab die Lagen der Goldatome und einiger Phosphoratome. Alle übrigen Atome des Clusters, seines Gegenions und des eingelagerten Lösemittelmoleküls konnten durch nachfolgende Differenzfouriersynthesen gefunden werden. Für eine Absorptionskorrektur wurde DIFABS benutzt. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Au-, P-, und Re-Atome ließen sich die H-Atome auf idealisierten Lagen berechnen und so ebenfalls in die Strukturbestimmung einbringen. Nach einer abschließenden Verfeinerung ergab sich ein R_1 -Wert von 0,0386.

Tabelle 7: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von

Verbindung	[Au ₁₁ {P(C ₆ H ₅) ₃ } ₈ {NCO} ₂][Re ₃ {CO} ₉ {NCO} ₃ OH]·CH ₂ Cl ₂	
Formel	C ₁₅₉ H ₁₂₃ Au ₁₁ Cl ₂ N ₅ O ₁₅ P ₈ Re ₃	
Molmasse	5387,52 g·mol ⁻¹	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Gitterparameter	a	1622,7(1) pm
	b	1671,6(2) pm
	c	1695,5(2) pm
	α	64,345(9)°
	β	76,99(1)°
	γ	85,66(1)°
Zellvolumen	V	4038,0(6)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	Z	1
Dichte	ρ _x	2,215 g·cm ⁻³
Strahlung	MoK _α	
Messtemperatur	T	200(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	12,356 mm ⁻¹
F(000)	2480	
Kristallgröße	0,70 × 0,25 × 0,20 mm ³	
Meßmethode	φ-Scans	
Messbereich	θ	2,66 - 27,90°
	hkl	-21→21; -21→21; -22→22
Zeitintervall der Intensitätskontrolle	1h	
Zersetzung	<1 %	
Anzahl gemessener Reflexe	70208	
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)	35541/0,0553	
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2σ(I)	30572	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max./Min. Transmission	0,649/0,178	
H-Atomlagen	berechnet	
Verfeinerte Parameter	924	
Gewichtsschema	w	1/[σ ² (F _o ²)+(0,0519P) ²]
	P	(F _o ² +2F _c ²)/3
Gütefaktoren, I>2σ(I)	R ₁	0,0386
	wR ₂	0,0919
Goof	S	0,977

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 23 (siehe S.109) aufgeführt.

3A.4.4 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$

Abbildung 26 zeigt die Möglichkeiten zur Darstellung der Struktur von undecanuklearen Clustern. Älteren Veröffentlichungen [15] folgend kann das Au_{11} -Clustergerüst als Kombination einer pentagonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide beschrieben werden, die über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind (Abb. 26 a). Das zentrale Au-Atom besetzt dabei die gemeinsame Ecke und bildet die Spitze der quadratischen Pyramide mit den vier Goldatomen in der Basisfläche.

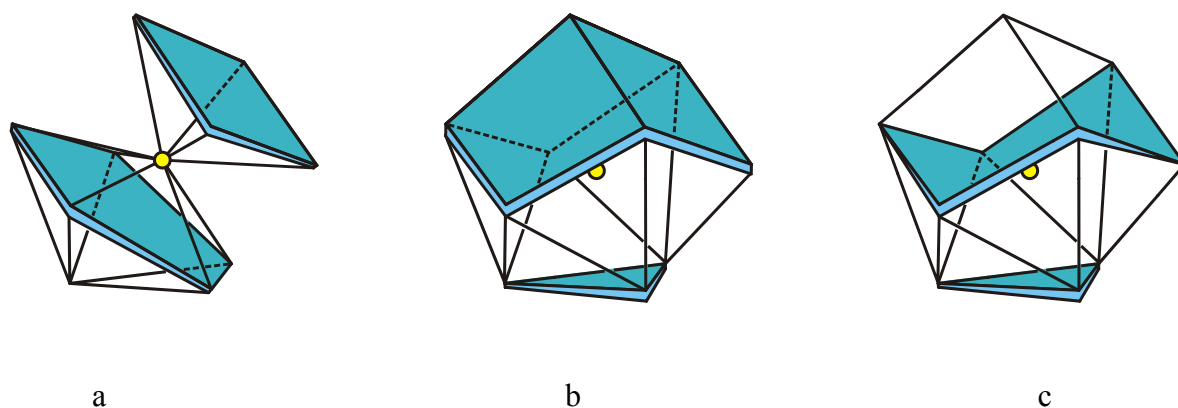


Abbildung 26: Darstellung des Au_{11} -Clustergerüsts:

- a) eine pentagonale Bipyramide + eine quadratische Pyramide;
- b) zentrierter Würfel + ein Gold-Dreieck ersetzt eine Ecke;
- c) zentrierter, überdachter Sechsring-Sessel + ein Gold-Dreieck.

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturbeschreibung des Au_{11} -Clustergerüsts besteht in der Annahme eines zentrierten Würfels (ein Au-Atom im Zentrum), bei dem eine Ecke durch ein Dreieck aus Goldatomen eingenommen wird (Abb. 26 b).

In neueren Publikationen wird eine Beschreibung als unvollständiges Ikosaeder vorgezogen, bei dem eine Dreiecksfläche durch ein einzelnes Goldatom ersetzt ist. Eine alternative Darstellung des Au_{11} -Metallgerüsts als ein zentrierter Sechsring-Sessel mit einem einzelnen Au-Atom darüber und einem Gold-Dreieck darunter ist als äquivalent anzusehen (Abb. 26 c bzw. Abb. 6). Ein Ikosaeder kann prinzipiell als Sechsring in Sesselform mit einem Dreieck oberhalb und einem weiteren Dreieck unterhalb des Sessels dargestellt werden.

Abbildung 27 zeigt die vollständige Molekülstruktur von $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$. Das Skelett des homonuklearen Clusters ist in Abbildung 28 dargestellt. Zur Beschreibung der Gerüststruktur wird das Model c (zentrierter, überdachter Sechsring-Sessel + ein Gold-Dreieck) verwendet. Der Sessel des $[\text{Au}_{11}]^+$ -Gerüsts besteht aus Au(4), Au(5), Au(6), Au(7), Au(8), Au(10) mit einem einzelnen Au(9)-Atom darüber. Das Dreieck wird von Au(2), Au(3) und Au(11) gebildet.

Zwei der peripheren Goldatome (Au(10) und Au(11)) werden von NCO-Gruppen koordiniert. Die anderen acht Au-Atome binden je einen Ph_3P -Liganden.

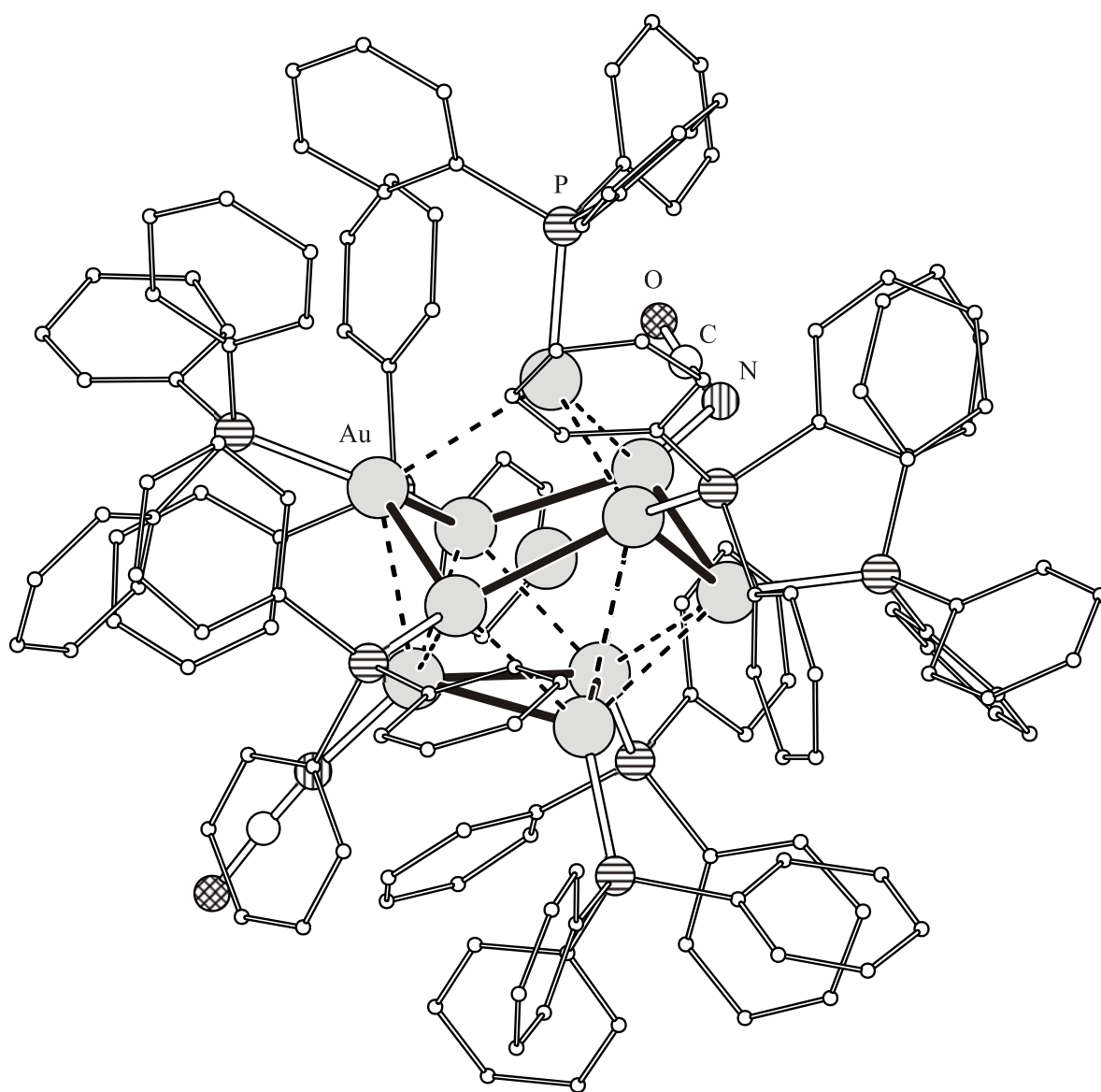


Abbildung 27: Molekülstruktur des Clusterkations $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Die Abstände vom zentralen Atom Au(1) zu den zehn peripheren Atomen Au(2-11) sind noch relativ einheitlich und betragen zwischen 266,13(6) und 272,56(7) pm. Die Bindung des Zentralatoms ist zum apikalen Au(9) mit dem deutlich kürzeren Abstand (266,13(6) pm) als sehr starke Bindung aufzufassen. Die Abstände zwischen den peripheren Atomen streuen hingegen über einen sehr weiten Bereich mit Werten von 280,63(7) und 308,72(8) pm. Die Au-P-Bindungen mit durchschnittlich 230,0(3) pm und die Au-NCO-Abstände mit im Schnitt 210,8(1) pm sind gegenüber den Bindungslängen des Edukts Ph₃PAuNCO (Au-P = 222,2(1) und Au-NCO = 200,6(5) pm [77]) zwar aufgeweitet, liegen aber im Bereich von Einfachbindungen.

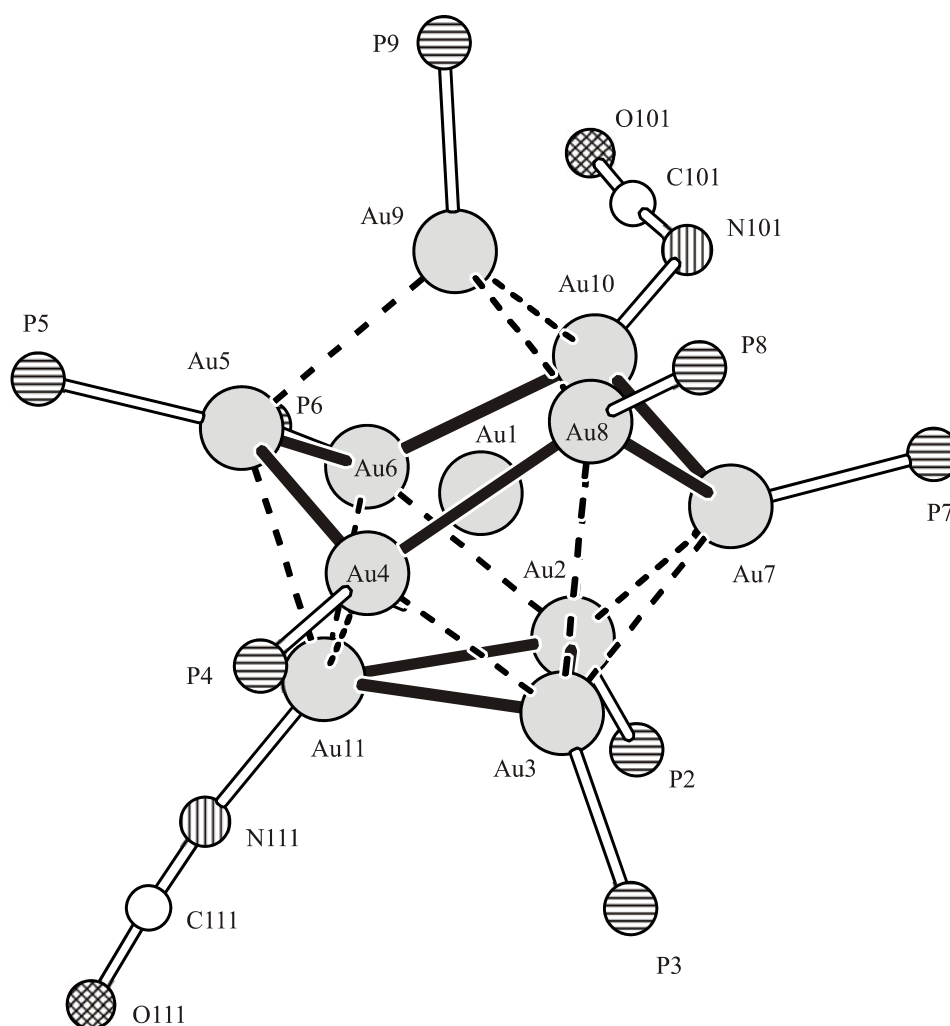


Abbildung 28: Struktur des zentralen Metallpolyeders in $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 8: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$
(Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Au(1)-Au(2)	272,56(7)	Au(5)-Au(11)	296,38(7)
Au(1)-Au(3)	268,10(5)	Au(6)-Au(10)	280,63(7)
Au(1)-Au(4)	267,30(6)	Au(6)-Au(11)	295,20(7)
Au(1)-Au(5)	269,87(6)	Au(7)-Au(8)	292,00(8)
Au(1)-Au(6)	271,64(6)	Au(7)-Au(10)	286,38(6)
Au(1)-Au(7)	272,37(6)	Au(8)-Au(9)	305,27(6)
Au(1)-Au(8)	266,92(6)	Au(9)-Au(10)	291,40(8)
Au(1)-Au(9)	266,13(6)	Au(2)-P(2)	230,3(3)
Au(1)-Au(10)	270,74(6)	Au(3)-P(3)	230,0(3)
Au(1)-Au(11)	271,78(7)	Au(4)-P(4)	229,9(3)
Au(2)-Au(3)	293,12(6)	Au(5)-P(5)	229,8(3)
Au(2)-Au(6)	294,47(6)	Au(6)-P(6)	228,7(3)
Au(2)-Au(7)	294,91(7)	Au(7)-P(7)	230,6(3)
Au(2)-Au(11)	307,03(7)	Au(8)-P(8)	230,8(3)
Au(2)-Au(10)	307,75(7)	Au(9)-P(9)	229,7(3)
Au(3)-Au(4)	294,84(7)	Au(10)-N(101)	211,7(1)
Au(3)-Au(7)	303,37(7)	Au(11)-N(111)	210,0(1)
Au(3)-Au(11)	299,26(7)	N(101)-C(101)	115(2)
Au(4)-Au(5)	295,82(6)	N(111)-C(111)	113(2)
Au(4)-Au(8)	293,89(7)	C(101)-O(101)	117(2)
Au(4)-Au(11)	308,72(8)	C(111)-O(111)	123(2)
Au(5)-Au(6)	289,02(7)		
Au(5)-Au(9)	301,64(8)		
Winkel in Grad			
Au(1)-Au(2)-P(2)	173,82(7)	Au(1)-Au(10)-N(101)	179,4(3)
Au(1)-Au(3)-P(3)	174,00(8)	Au(1)-Au(11)-N(111)	177,9(4)
Au(1)-Au(4)-P(4)	171,71(8)	Au(10)-N(101)-C(101)	121,5(1)
Au(1)-Au(5)-P(5)	175,00(8)	Au(11)-N(111)-C(111)	171,0(1)
Au(1)-Au(6)-P(6)	174,31(8)	N(101)-C(101)-O(101)	174(2)
Au(1)-Au(7)-P(7)	161,50(9)	N(111)-C(111)-O(111)	178,0(1)
Au(1)-Au(8)-P(8)	175,17(8)		
Au(1)-Au(9)-P(9)	176,79(8)		

Undecanukleare Cluster sind gängige Vertreter für höhernukleare Goldphosphan-Verbindungen. Es wurden zahlreiche Beispiele dieses Strukturtyps synthetisiert und zu einem großen Teil auch mit röntgenographischen Methoden strukturell charakterisiert. Mit $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$ ist ein typischer Vertreter der Au_{11} -Cluster-Familie untersucht worden. In Tabelle 9 sind Beispiele für diese Cluster-Familie und deren Au-Au-Abstände aufgeführt.

Tabelle 9: Ausgewählte Abstände zwischen den radialen und peripheren Goldatomen in Clustern mit Au₁₁-Gerüst.

Abstände in pm			
Homogoldcluster	radiale Au-Au Bindungen	periphere Au-Au Bindungen	
[Au ₁₁ (PPh ₃) ₈ (NCO) ₂] ⁺	266,1(1)-272,6(1)	280,6(1)-308,7(1)	
Au ₁₁ {P(p-C ₆ H ₄ F) ₃ } ₇ I ₃	260,0(2)-271,8(3)	283,6(4)-318,7(3)	[78]
Au ₁₁ {P(p-C ₆ H ₄ Cl) ₃ } ₇ I ₃	261,2(4)-271,6(4)	286,1(6)-297,3(5)	[79]
Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ Cl ₃	261,0(1)-270,4(1)	283,8(1)-320,0(1)	[14]
Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ I ₃	263,4(1)-273,2(2)	287,7(1)-308,3(1)	[80]
[Au ₁₁ (PPh ₃) ₈ Cl ₂] ⁺	263,9(1)-273,6(1)	286,5(1)-309,0(1)	[27]
[Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ (CNPr ⁱ) ₂ I] ²⁺	262,7(4)-269,3(3)	292,7(3)-305,1(3)	[81]
[Au ₁₁ (PPh ₂ C ₃ H ₆ PPh ₂) ₅] ³⁺	266,9(1)-274,6(1)	290,7(1)-308,7(1)	[26]
[Au ₁₁ (PMePh ₂) ₁₀] ³⁺	265,6(1)-274,8(1)	286,0(1)-304,8(1)	[82]

3B.4.5 Bindungsverhältnisse in Au₁₁-Clustern

Die Zahl der Valenzelektronen (VE) für diesen sphäroidischen Cluster des Typs [Au(AuPR₃)_n]^{x+} beträgt 12n + 18 [83]. Mit n = 10 resultieren 138 Valenzelektronen. Im Einzelnen erhält man folgende Elektronenbilanz:

$$\begin{array}{lll}
 110 \text{ VE} & (11\text{Au} \times 10e^-) & \Rightarrow \text{besetzen das 5d-Band (d}^{10}\text{);} \\
 20 \text{ VE} & (8 \times 2e^- + 2 \times 2e^-) & \Rightarrow \text{für die Au-P und Au-NCO Bindung;} \\
 8 \text{ VE} & (4 \times 2e^-) & \Rightarrow \text{besetzen die vier Skelett-Molekülorbitale (Abb. 28).}
 \end{array}$$

Es resultiert eine Ladung von +1, da 11 positive Ladungen der 11Au⁺-Ionen nun durch 8 Skelettelektronen sowie 2 × NCO⁻-Ionen ausgeglichen werden. Extended Hückel Berechnungen, durchgeführt am [Au₁₁(PH₃)₁₀], bestätigen die Präsenz von vier Skelett-Molekülorbitalen [83].

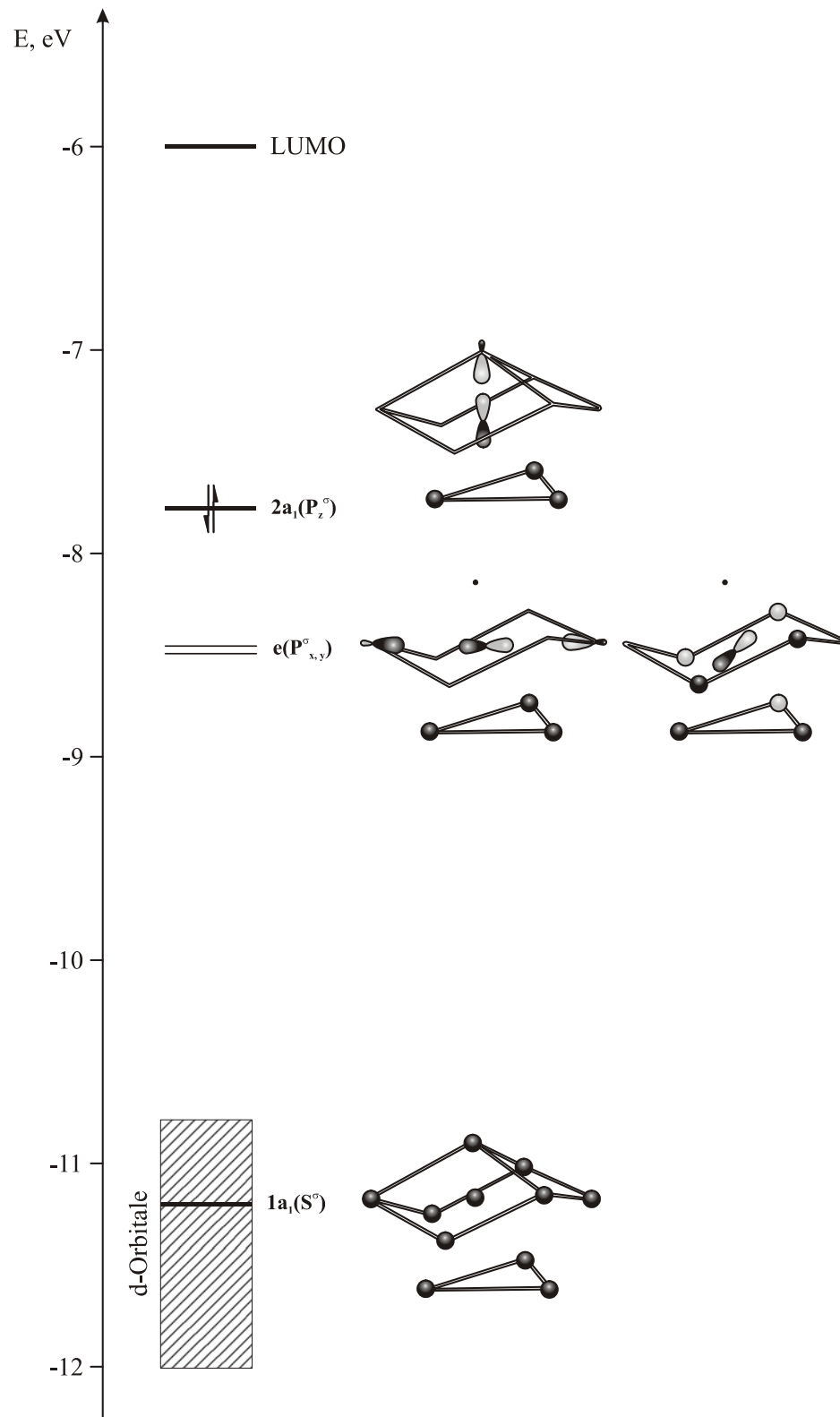


Abbildung 29: Skelettmolekülorbitale der undecakernigen Goldclusterkationen [83].

3A.3.6 Diskussion der Struktur von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$

Im dreikernigen anionischen Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$ nehmen die drei Rhenium-, die drei Stickstoff- und ein Sauerstoff-Atom eine unvollständige verzerrte Cuban-Struktur ein (eine Ecke des Cubans ist nicht besetzt). Die Struktur des Anions ist in Abbildung 30 dargestellt.

Die Koordinationssphären der drei Re-Atome sind mit sechs Liganden in stark verzerrter oktaedrischer Anordnung abgesättigt und erfüllen damit die 18-Elektronenregel. Die N-Re-N-Winkel liegen im Bereich von $103,3(5)^\circ$ bis $105,5(4)^\circ$. Die Re-NCO-Einfachbindungen betragen $220,0(1)$ - $221,3(1)$ pm. Die Abstände der Re-Atome zu dem μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatom liegen im Bereich $219,4(8)$ - $222,0(8)$ pm.

Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind der Tabelle 10 zu entnehmen.

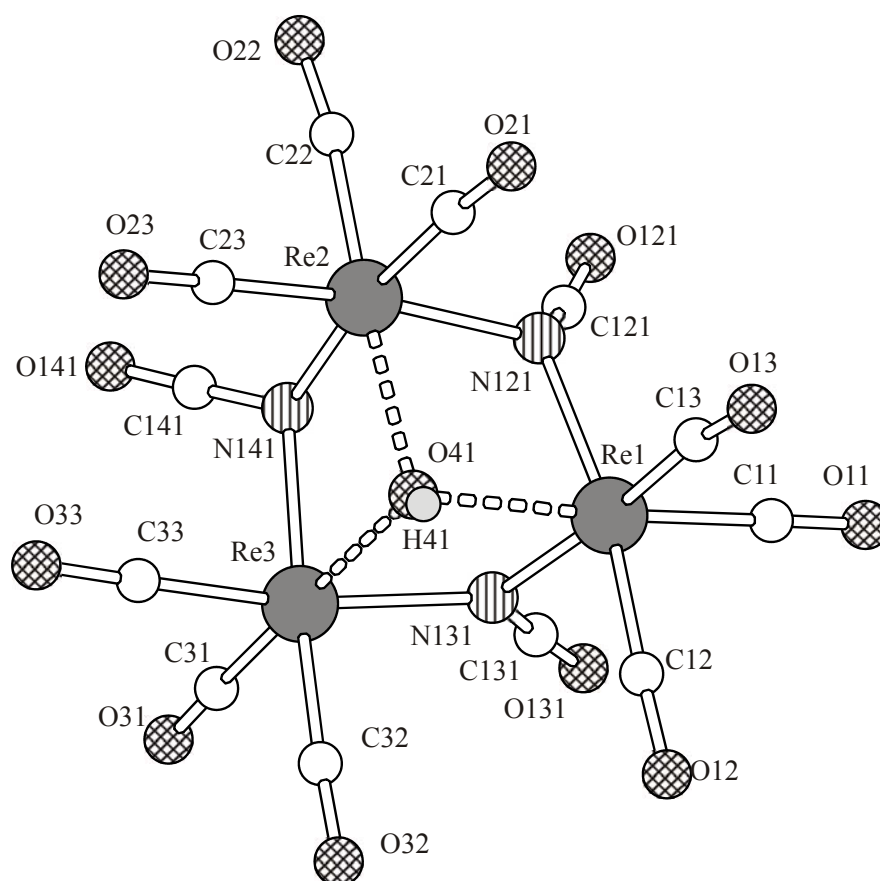


Abbildung 30: Molekülstruktur des Anions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$.

Tabelle 10: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$
(Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Re(1)-N(121)	220,0(1)	Re(3)-C(31)	192(2)
Re(1)-N(131)	220,3(1)	Re(3)-C(32)	187,0(2)
Re(2)-N(121)	220,0(1)	Re(3)-C(33)	192(2)
Re(2)-N(141)	221,0(1)	Re(1)-O(41)	222,0(9)
Re(3)-N(131)	222,0(1)	Re(2)-O(41)	219,4(8)
Re(3)-N(141)	221,0(1)	Re(3)-O(41)	221,3(8)
Re(1)-C(11)	192(2)	N(121)-C(121)	118(2)
Re(1)-C(12)	187,0(1)	N(131)-C(131)	120(2)
Re(1)-C(13)	191,0(1)	N(141)-C(141)	113(2)
Re(2)-C(21)	192(2)	C(121)-O(121)	117(2)
Re(2)-C(22)	190(2)	C(131)-O(131)	109,0(2)
Re(2)-C(23)	191(2)	C(141)-O(141)	117,0(2)
Winkel in Grad			
Re(1)-N(121)-Re(2)	105,5(4)	Re(1)-O(41)-Re(2)	105,0(4)
Re(1)-N(131)-Re(3)	103,3(5)	Re(1)-O(41)-Re(3)	102,9(3)
Re(2)-N(141)-Re(3)	104,3(6)	Re(2)-O(41)-Re(3)	104,6(4)
Re(1)-C(11)-O(11)	179,0(1)	Re(1)-N(121)-C(121)	132,2(1)
Re(1)-C(12)-O(12)	178,0(1)	Re(1)-N(131)-C(131)	114,0(1)
Re(1)-C(13)-O(13)	176,0(1)	Re(2)-N(121)-C(121)	122,3(9)
Re(2)-C(21)-O(21)	176,0(1)	Re(2)-N(141)-C(141)	124,0(1)
Re(2)-C(22)-O(22)	175(2)	Re(3)-N(131)-C(131)	1280(1)
Re(2)-C(23)-O(23)	172(2)	Re(3)-N(141)-C(141)	126,1(1)
Re(3)-C(31)-O(31)	173(2)	N(121)-C(121)-O(121)	178(2)
Re(3)-C(32)-O(32)	176(2)	N(131)-C(131)-O(131)	178,0(2)
Re(3)-C(33)-O(33)	176,0(1)	N(141)-C(141)-O(141)	172(2)

Eine ähnliche Struktur des Anions wurde schon für die Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}(\text{CO})_5][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]\text{Cl}$ [84] und $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ [85] (Abb. 31) gefunden.

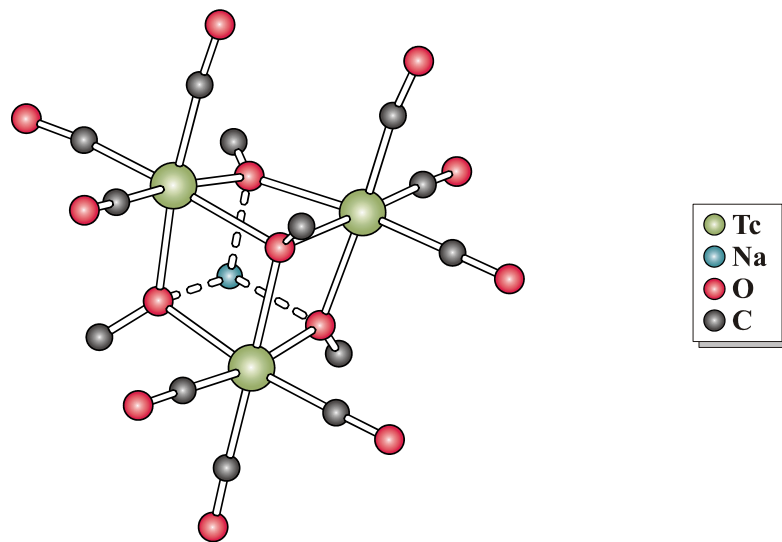


Abbildung 31: Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ (ohne Wasserstoffatome) [85].

3B Reduktion von Gold(I)-Komplexen

3B.1 Allgemeines

Die üblichste Methode zur Darstellung homonuklearer Goldcluster ist die Reduktion ein-kerniger Gold(I)-Komplexe des Typs R_3EAuX . Einen kleinen, nicht vollständigen Überblick soll die folgende Zusammenstellung vermitteln:



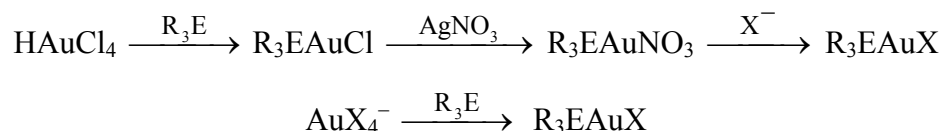
- R:** aliphatische Reste (Me, Et, ^tBu, Cy)
aromatische Reste (C₆H₅, C₆H₄Me, C₆H₂Me₃, C₆H₄OMe, C₆H₄Cl, C₆H₄F)
- E:** P, As, Sb
- X:** Halogenide (Cl⁻, Br⁻, I⁻)
Pseudohalogenide (SCN⁻, N₃⁻, NCO⁻, CN⁻)
Nicht oder schlecht koordinierende Anionen (NO₃⁻, PF₆⁻, BF₄⁻)

- Reduktionsmittel:** komplexe Hydride (NaBH₄, LiAlH₄)
Borane (B₂H₆, B₁₀H₁₄)
Ti(η⁶-tol)₂
CO
N₃⁻, NCO⁻ (Photolysen mit reduktiver N₂- bzw. CO-Eliminierung)

Die Synthese von Goldclustern durch Photolyse von Phosphangold(I)-Aziden und Isocyanaten ist hier einzureihen, da sie im Sinne einer reduktiven N₂-Eliminierung verläuft. Das Azidion wirkt als Reduktionsmittel, indem es das Au(I) zu Au(0) reduziert und dabei selbst zu Stickstoff oxidiert wird. Im Fall von Isocyanat entsteht N₂ und CO.

Eine große Anzahl von Gold(I)-Komplexen des Typs R_3EAuX wird in der Literatur beschrieben, wobei es sich bei den Liganden meistens um tertiäre Phosphane handelt. Es sind gleichwohl auch etliche Verbindungen mit Arsan- oder Stibanliganden bekannt [86]. Für deren Darstellung wird meistens von Gold(III)-Verbindungen, wie der Tetrachlorogoldsäure

HAuCl_4 , einem ihrer Alkalisalze oder den entsprechenden (Pseudo-)Halogenderivaten AuX_4^- ausgegangen:



Im Fall von Bismutanen R_3Bi endet die Reduktion der Gold(III)-Verbindungen nicht mit der Bildung von Gold(I)-Komplexen, sondern führt zur Entstehung von elementarem Gold.

3B.2 Reduktion von Ph_3AsAuCl mit NaBH_4

Vorbemerkung

Bei der Reduktion von Ph_3PAuCl mit Natriumborhydrid handelt es sich vermutlich um die erste Darstellung eines homonuklearen Goldclusters. Im Jahr 1965 wurde von Malatesta und Mitarbeitern auf diesem Weg der erste Goldcluster dargestellt. Dieser konnte jedoch nicht richtig charakterisiert werden. Erst 1969 gelang mithilfe einer Kristallstrukturanalyse die Aufdeckung der wahren Konstitution dieser neuen Verbindungsklasse [15].

Seither wurde ein Vielzahl reiner Goldcluster mit 3 - 11, 13 und 55 Atomen dargestellt und ebenfalls strukturell untersucht. Die neuesten Verbindungen dieses Typs sind $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$, $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$ sowie $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$ [14], bei denen an Stelle von Triphenylphosphan die analogen Liganden der schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe verwendet wurden. Es sollte nun ergründet werden, ob sich durch Variation der Reaktionsbedingungen sowie der Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten Edukte weitere Verbindungen auf diesem Weg synthetisieren lassen.

3B.2.1 Darstellung von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$

Eine Lösung von Ph_3AsAuCl in CH_2Cl_2 wird mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -20°C gekühlt. Man tropft langsam eine vorgekühlte Lösung von NaBH_4 in Ethanol zu und lässt anschließend noch 20 Minuten unter Stickstoff rühren.



Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum abgezogen. Um entstandene Borate und elementares Gold abzutrennen, wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Die klare Lösung wird mit der ca. dreifachen Menge an Diisopropylether überschichtet und unter Lichtausschluss bei 0°C im Dunkeln der Kristallisation überlassen, worauf sich nach Verlauf einer Woche luftstabile, dunkelrote Kristallblöckchen von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ bilden.

3B.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum zeigt sich die Valenzschwingung $\nu(\text{Au-Cl}) = 282(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ wieder bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als dies beim einkernigen Edukt Ph_3AsAuCl der Fall ist.

Im FAB(5000)-Massenspektrum lassen sich mit hoher Intensität nur die einfachen Fragmente von $[\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$ ($m/z = 503,3$) und $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$ ($m/z = 809,4$) registrieren. Anscheinend ist der Neutralcluster $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ unter den Bedingungen des FAB(+)-Massenspektrums nicht stabil.

3B.2.3 Kristallstruktur von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zur Kristallstrukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall der Größe $0,40 \times 0,25 \times 0,25 \text{ mm}^3$ mit Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und in einen -50°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Anhand von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 7,82 - 11,62^\circ$ wurden mithilfe einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten bestimmt.

Mit MoK_α -Strahlung waren insgesamt 19896 Reflexe bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 22,17^\circ$ messbar, von denen nach Mittelung über die symmetrie-äquivalenten Teile des reziproken Gitters 8530 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I > 2\sigma(I)$ übrig blieben. Bei der Datensammlung war ein Intensitätsabfall von 8% festzustellen, welcher bei der Datenreduktion korrigiert wurde.

Durch Anwendung Direkter Methoden in der Raumgruppe $P\bar{1}$ wurden die Positionen der Gold- und der meisten Arsenatome ermittelt. Die noch fehlenden As-Lagen sowie die Positionen aller Chlor- und Kohlenstoffatome konnten durch fortgesetzte Differenz-fouriersynthesen bestimmt werden.

Nach einer empirischen Absorptionskorrektur mit DIFABS ließen sich für die Schweratome des Clusters anisotrope Auslenkungsparameter einführen. Hingegen wurden die Kohlenstoffatome und das Lösemittelmolekül isotrop belassen. Nach Berechnung der Wasserstoffatome auf idealen Lagen ergab sich ein R_1 -Wert von 0,0800.

Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Verbindung	$\text{Au}_{13}\{\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Formel	$\text{C}_{127}\text{H}_{107}\text{Au}_{13}\text{As}_7\text{Cl}_7$	
Molmasse	4966,28 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterparameter	a	1628,4(3) pm
	b	1755,3(4) pm
	c	2947,2(1) pm
	α	81,51(3)°
	β	88,47(2)°
	γ	65,29(2)°
Zellvolumen	V	7563(4) · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	ρ_x	2,181 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Strahlung	MoK α	
Messtemperatur	T	223(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	14,236 mm^{-1}
F(000)	4492	
Kristallgröße	0,40 × 0,25 × 0,25 mm ³	
Meßmethode	ω -Scans	
Messbereich	θ	6,17 - 22,17°
	hkl	-17 → 17; -18 → 18; -1 → 31
Zeitintervall der Intensitätskontrolle	1h	
Zersetzung	8 %	
Anzahl gemessener Reflexe	19896	
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)	18632/0,1102	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$	8530	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max./Min. Transmission	0,628/0,156	
H-Atomlagen	berechnet	
Verfeinerte Parameter	706	
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0750P)^2]$
	P	$(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R ₁	0,0800
	wR ₂	0,1526
Goof	S	0,999

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 24 (siehe S.114) aufgeführt.

3B.2.4 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Der homonukleare, neutrale Goldcluster $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether in Form solvathaltiger Kristalle mit der Zusammensetzung $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. In der triklinen Elementarzelle befinden sich $Z = 2$ diskrete Clustereinheiten bzw. Dichlormethanmoleküle.

Abbildung 32 zeigt den vollständigen Neutralcluster und Abbildung 33 das Gerüst des Clusters $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ (ohne Phenylgruppen).

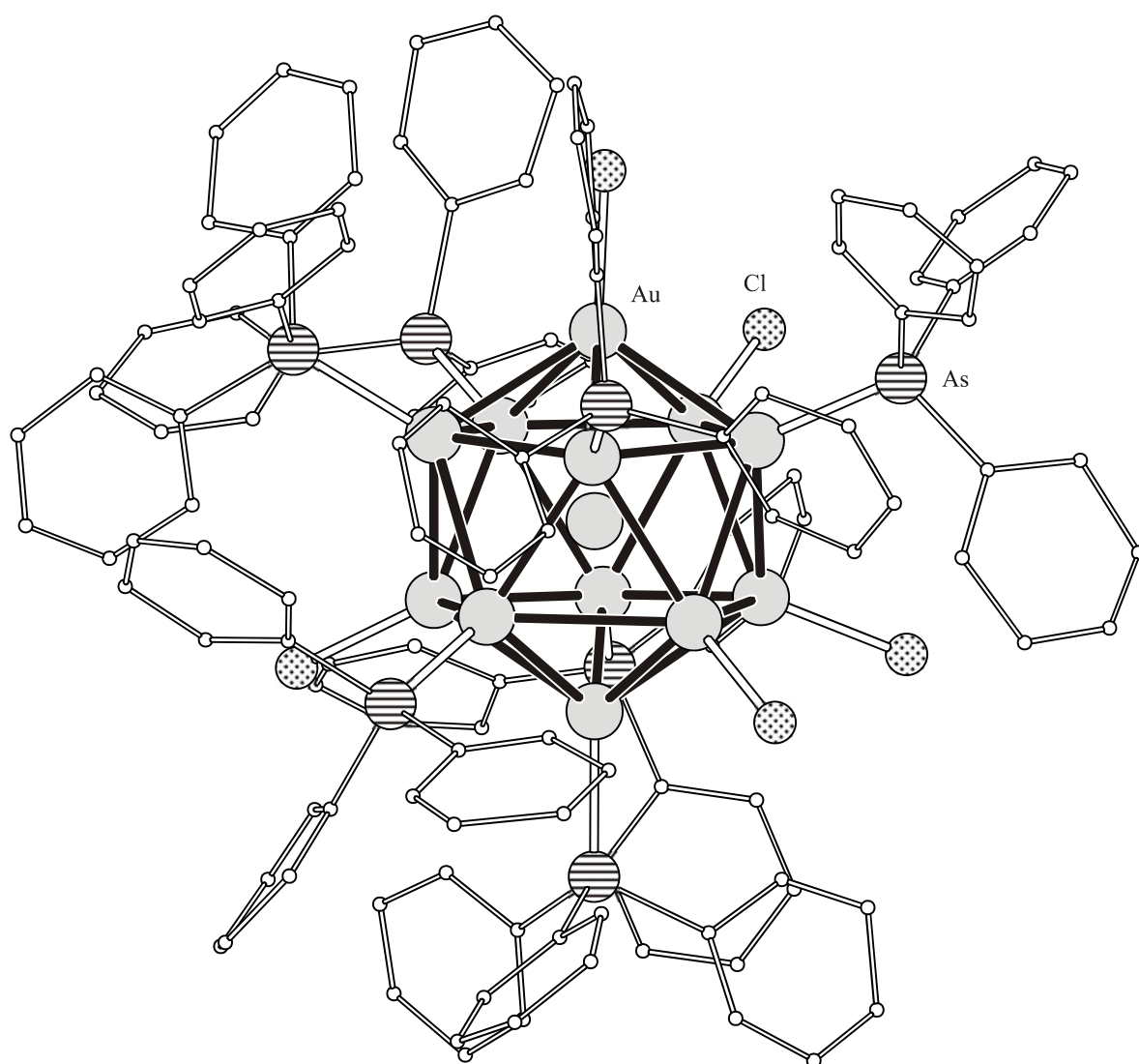


Abbildung 32: Molekülstruktur des Clusters $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ (ohne Wasserstoffatome).

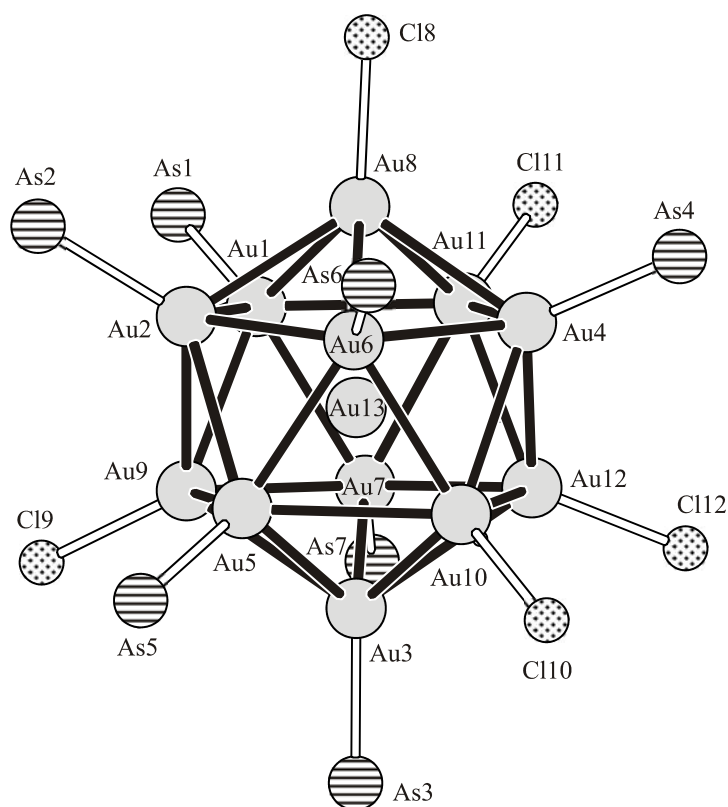


Abbildung 32: Struktur des zentralen Metallpolyeders in $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

In den größeren Au_{13} -Clustern mit einem zentralen Goldatom (Tabelle 12) sind die Au-Au-Abstände zwischen den peripheren Goldatomen stets länger als die Abstände zum Zentralatom, da die stärkeren Gold-Gold-Bindungen vom zentralen Au ausgehen. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch bei den entsprechenden Abständen in $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ wieder. Hier liegen die Au-Au-Abstände zum zentralen Atom Au(13) in einem Bereich zwischen 272,9(2) und 278,5(2) pm, während sich die Distanzen zwischen den peripheren Atomen Au(1-12) auf 281,7(2) bis 298,0(2) pm belaufen. Die Au-As bzw. Au-Cl-Bindungen von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ sind alle auf das zentrale Atom Au(13) ausgerichtet, mit Durchschnittswerten der Winkel von $\text{Au}(13)\text{-Au}(1\text{-}7)\text{-As}(1\text{-}7) = 175,9(1)^\circ$ und $\text{Au}(13)\text{-Au}(8\text{-}12)\text{-Cl}(8\text{-}12) = 176,2(2)^\circ$. Die Bindungslängen im Cluster betragen durchschnittlich 238,9(4) pm für Au-As und 234,7(2) pm für Au-Cl. Sie sind damit gegenüber dem Eduktkomplex Ph_3AsAuCl mit $\text{Au-As} = 233,4(1)$ pm bzw. $\text{Au-Cl} = 227,5(2)$ pm [14] geringfügig aufgeweitet. Wichtige Bindungsabstände und -winkel von $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5$ sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 12: Ausgewählte Abstände zwischen den radialen und peripheren Goldatomen in Clustern mit Au₁₃-Gerüst.

Abstände in pm			
Homogoldcluster	radiale Au-Au Bindungen	periphere Au-Au Bindungen	
Au ₁₃ (AsPh ₃) ₇ Cl ₅	272,9(2)-278,5(2)	281,7(2)-298,0(2)	
[Au ₁₃ (AsPh ₃) ₈ Cl ₄] ⁺	273,7(1)-279,1(1)	282,8(1)-298,3(1)	[14]
[Au ₁₃ (SbPh ₃) ₈ Cl ₄] ⁺	273,3(1)-277,4(1)	284,0(1)-299,1(1)	[14]
Au ₁₆ (AsPh ₃) ₈ Cl ₆	273,0(1)-279,1(1)	283,6(1)-299,0(1)	[13]
[Au ₁₃ (PMe ₂ Ph) ₁₀ Cl ₂] ³⁺	271,6(2)-278,9(2)	285,2(3)-294,9(3)	[19]

Tabelle 13: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in Au₁₃(AsPh₃)₇Cl₅ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Au(1)-Au(13)	274,4(2)	Au(4)-Au(8)	282,7(2)
Au(2)-Au(13)	272,9(2)	Au(4)-Au(10)	291,4(2)
Au(3)-Au(13)	274,3(2)	Au(4)-Au(11)	289,8(3)
Au(4)-Au(13)	274,2(2)	Au(4)-Au(12)	285,5(2)
Au(5)-Au(13)	273,6(2)	Au(5)-Au(6)	287,7(2)
Au(6)-Au(13)	276,6(2)	Au(5)-Au(9)	288,2(2)
Au(7)-Au(13)	278,5(2)	Au(5)-Au(10)	298,0(2)
Au(8)-Au(13)	275,0(2)	Au(6)-Au(8)	294,2(3)
Au(9)-Au(13)	274,9(2)	Au(6)-Au(10)	290,4(3)
Au(10)-Au(13)	274,0(2)	Au(7)-Au(9)	289,9(2)
Au(11)-Au(13)	275,9(2)	Au(7)-Au(11)	290,8(2)
Au(12)-Au(13)	276,9(2)	Au(7)-Au(12)	284,9(2)
Au(1)-Au(2)	287,7(2)	Au(8)-Au(11)	288,4(3)
Au(1)-Au(7)	291,5(3)	Au(10)-Au(12)	287,5(3)
Au(1)-Au(8)	296,9(2)	Au(11)-Au(12)	286,1(3)
Au(1)-Au(9)	285,5(2)	Au(1)-As(1)	237,9(4)
Au(1)-Au(11)	281,7(2)	Au(2)-As(2)	239,2(4)
Au(2)-Au(5)	291,3(2)	Au(3)-As(3)	238,0(4)
Au(2)-Au(6)	295,0(2)	Au(4)-As(4)	237,4(4)
Au(2)-Au(8)	283,5(2)	Au(5)-As(5)	240,3(4)
Au(2)-Au(9)	294,6(2)	Au(6)-As(6)	240,8(4)
Au(3)-Au(5)	289,6(2)	Au(7)-As(7)	239,3(4)
Au(3)-Au(7)	286,6(2)	Au(8)-Cl(8)	232,9(1)
Au(3)-Au(9)	289,9(2)	Au(9)-Cl(9)	235,3(1)
Au(3)-Au(10)	282,2(2)	Au(10)-Cl(10)	232,8(1)
Au(3)-Au(12)	296,5(2)	Au(11)-Cl(11)	232,9(2)
Au(4)-Au(6)	291,3(2)	Au(12)-Cl(12)	239,4(3)

Fortsetzung von Tabelle 13

Winkel in Grad			
As(1)-Au(1)-Au(13)	177,1(1)	Cl(8)-Au(8)-Au(13)	177,9(3)
As(2)-Au(2)-Au(13)	172,3(1)	Cl(9)-Au(9)-Au(13)	179,5(3)
As(3)-Au(3)-Au(13)	176,4(1)	Cl(10)-Au(10)-Au(13)	174,0(3)
As(4)-Au(4)-Au(13)	176,2(1)	Cl(11)-Au(11)-Au(13)	172,8(4)
As(5)-Au(5)-Au(13)	178,2(1)	Cl(12)-Au(12)-Au(13)	176,8(3)
As(6)-Au(6)-Au(13)	174,3(1)		
As(7)-Au(7)-Au(13)	176,6(1)		

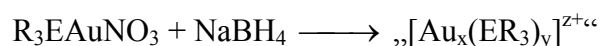
3B.2.5 Bindungsverhältnisse in Au₁₃-Clustern

Ikosaedrische Au₁₃-Cluster gehören zur Gruppe der sphäroidalen Cluster und verfügen über vier bindende Clusterorbitale mit den Bezeichnungen S^σ, P_x^σ, P_y^σ und P_z^σ (siehe Kapitel 2.1.2). Für die Clusterbindung sollten daher acht Elektronen zur Verfügung stehen, was bei Au₁₃(AsPh₃)₇Cl₅ unter Berücksichtigung der Ladungen der Chloroliganden mit einer [Au₁₃]⁵⁺-Einheit gegeben ist. MO-Rechnungen von D.M.P. Mingos zufolge soll bei Phosphanclustern des Typs [Au₁₃(PR₃)_{12-n}X_n]⁽⁵⁻ⁿ⁾⁺ eine ausnehmend hohe Stabilität gewährleistet sein [87]. Die Struktur weicht daher erheblich von der Anordnung in z. B. [Rh₁₃(CO)₂₄H_{5-n}]ⁿ⁻ [88] ab, in welcher die Rh-Atome ein zentriertes Antikuboktaeder bilden. Dieser strukturelle Unterschied erklärt sich aus der radialen Ausrichtung der sp-Hybridorbitale und der im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen viel geringeren Überlappungsfähigkeit der tangentialen p-Orbitale der peripheren Goldatome. Wegen der nur schwachen Wechselwirkungen untereinander ordnen sich die peripheren Goldatome in Form von Polyedern an, in denen sie die maximale Zahl nächster Nachbarn besitzen [1]. Dies ist bei Polyedern am besten erfüllt, welche wie das Ikosaeder nur von Dreiecksflächen begrenzt werden.

3B.3 Reduktion von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ mit NaBH_4

Vorbemerkung

Durch Reduktion der Gold(I)-Verbindungen des Typs R_3EAuNO_3 sollten Goldarsan-Cluster ohne zusätzliche Chloroliganden hergestellt werden:



Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ mit NaBH_4 führt bekanntermaßen zum Goldcluster $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ [18] der bei Vorhandensein von überschüssigem PPh_3 unter $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Eliminierung leicht zu $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ weiterreagiert [22]. Es wurde erwartet, dass durch die Reduktion des homologen $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ ähnliche Cluster zu erhalten seien.

3B.3.1 Darstellung von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$

$\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ wird unter Rühren in THF suspendiert und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Dazu tropft man langsam eine Lösung von NaBH_4 in Ethanol. Man lässt 15 Minuten weiterrühren und versetzt mit einem Überschuss an KPF_6 .



Nach weiteren 15 Minuten wird das Lösemittel am Vakuum abgezogen. Der verbleibende dunkelbraune Rückstand wird in Tetrahydrofuran gelöst und von unlöslichen Boraten bzw. einer geringen Menge elementaren Goldes abfiltriert. Die klare Lösung wird mit Diisopropylether überschichtet und im Dunkeln der Kristallisation überlassen.

Nach drei Wochen haben sich rote Kristallblöcken gebildet.

3B.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum liefert unzureichende Information über die Identität der Verbindung, da sie keine charakteristischen IR-aktiven Gruppen enthält. Das IR-Spektrum der Kristalle zeigt die typischen Banden der Triphenylarsan-Liganden ($\nu(\text{As-C}) = 1436(\text{sst})$, $\nu(\text{C-C}) = 1477(\text{s})$ cm^{-1}). Darüber hinaus sind die Schwingungen des Anions PF_6^- bei $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst})$ bzw. $\delta(\text{F-P-F}) = 558(\text{m})$ cm^{-1} zu sehen.

Der Molekülionenpeak des Clusterdikations $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$ ($m/z = 2012$) wird im FAB(5000)-Massenspektrum nicht beobachtet. Stattdessen findet man einen Peak bei $m/z = 3864,1$. Dieser rührt von $\{[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_7]\text{PF}_6\}^+$ her, welches sich durch Fragmentierung des Clusters und anschließende Rekombination der entstandenen Bruchstücke erklären lässt.

Wie üblich finden sich zahlreiche Signale kleinerer Fragmente. Diese werden durch sukzessive Abspaltung von AsPh_3 -Liganden oder ganzen AuAsPh_3 -Gruppen gebildet. Ansonsten lassen sich alle weiteren Peaks Clusterionen mit sechs bis acht Goldatomen zuordnen.

Tabelle 14: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$.

m/z	Zuordnung	
3864,1	$\{[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_7]\text{PF}_6\}^+$	= M^+
3719,0	$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_7]^+$	= $\text{M}^+ - \text{PF}_6$
3558,5	$\{[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_6]\text{PF}_6\}^+$	= $\text{M}^+ - \text{Ph}_3\text{As}$
3413,6	$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_6]^+$	= $\text{M}^+ - \text{Ph}_3\text{As} - \text{PF}_6$
3251,0	$\{[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_5]\text{PF}_6\}^+$	= $\text{M}^+ - 2\text{Ph}_3\text{As}$
3107,0	$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_5]^+$	= $\text{M}^+ - 2\text{Ph}_3\text{As} - \text{PF}_6$
2799,8	$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_4]^+$	= $\text{M}^+ - 3\text{Ph}_3\text{As} - \text{PF}_6$
2494,9	$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_3]^+$	= $\text{M}^+ - 4\text{Ph}_3\text{As} - \text{PF}_6$
2296,9	$[\text{Au}_7(\text{AsPh}_3)_3]^+$	= $\text{M}^+ - \text{Au} - 4\text{Ph}_3\text{As} - \text{PF}_6$
2108,9	$[\text{Au}_6(\text{AsPh}_3)_3]^+$	= $\text{M}^+ - 2\text{Au} - 4\text{Ph}_3\text{As} - \text{PF}_6$

3B.3.3 Kristallstruktur von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$

$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$ kristallisiert aus THF/Diisopropylether in Form roter Blöcke. Die Kristalle sind an Luft ohne merkliche Zersetzung längere Zeit stabil. Für die Messung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,45 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$ in einen -50°C kalten N_2 -Strom gebracht. Die genauen Gitterkonstanten wurden anhand von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $17,99$ bis $23,68^\circ$ durch eine Ausgleichrechnung bestimmt. Die Messung der 24683 Reflexe erfolgt mit monochromatischer CuK_α -Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 5,11 - 59,93^\circ$. Nachdem über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters gemittelt wurde, verblieben 12100 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I > 2\sigma(I)$.

Aus den systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$, in welcher die Struktur bestimmt werden konnte. Die Lage der Metall- und Arsenatome ergaben sich aus Direkten Methoden. Alle weiteren Atome mit Ausnahme der H-Atome wurden in anschließenden Differenzfouriersynthesen aufgefunden. Nach der Durchführung einer Absorptionskorrektur mithilfe von DIFABS konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen, worauf sich ein R_1 -Wert von 0,0582 ergab.

Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von
 $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$.

Verbindung		$[\text{Au}_8\{\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_8](\text{PF}_6)_2$
Formel		$\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{As}_8\text{Au}_8\text{F}_{12}\text{P}_2$
Molmasse		$4315,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{n}$
Gitterparameter	a	1754,9(1) pm
	b	2776,0(2) pm
	c	3329,2(4) pm
	α	90°
	β	$100,0(1)^\circ$
	γ	90°
Zellvolumen	V	$15970(2)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	ρ_x	$1,795 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Strahlung		CuK_α
Messtemperatur	T	223(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	$15,937 \text{ mm}^{-1}$
F(000)		8072
Kristallgröße		$0,45 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$
Meßmethode		ω -Scans
Messbereich	θ	$5,11 - 59,93^\circ$
	hkl	$-18 \rightarrow 19; 0 \rightarrow 31; -1 \rightarrow 37$
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		9 %
Anzahl gemessener Reflexe		24683
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		23328/0,0596
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$		12100
Absorptionskorrektur		DIFABS
Max./Min. Transmission		0,669/0,200
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		1495
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{F}_0^2) + (0,0602\text{P})^2]$
	P	$(\text{F}_0^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R_1	0,0582
	w R_2	0,1373
Goof	S	0,873

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 25 (siehe S.118) aufgeführt.

3B.3.4 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$

$[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Clustereinheiten. Abbildung 34 zeigt das gesamte Homoclusterkation, und in Abbildung 35 ist das zentrale Metallgerüst des kationischen Clusters abgebildet.

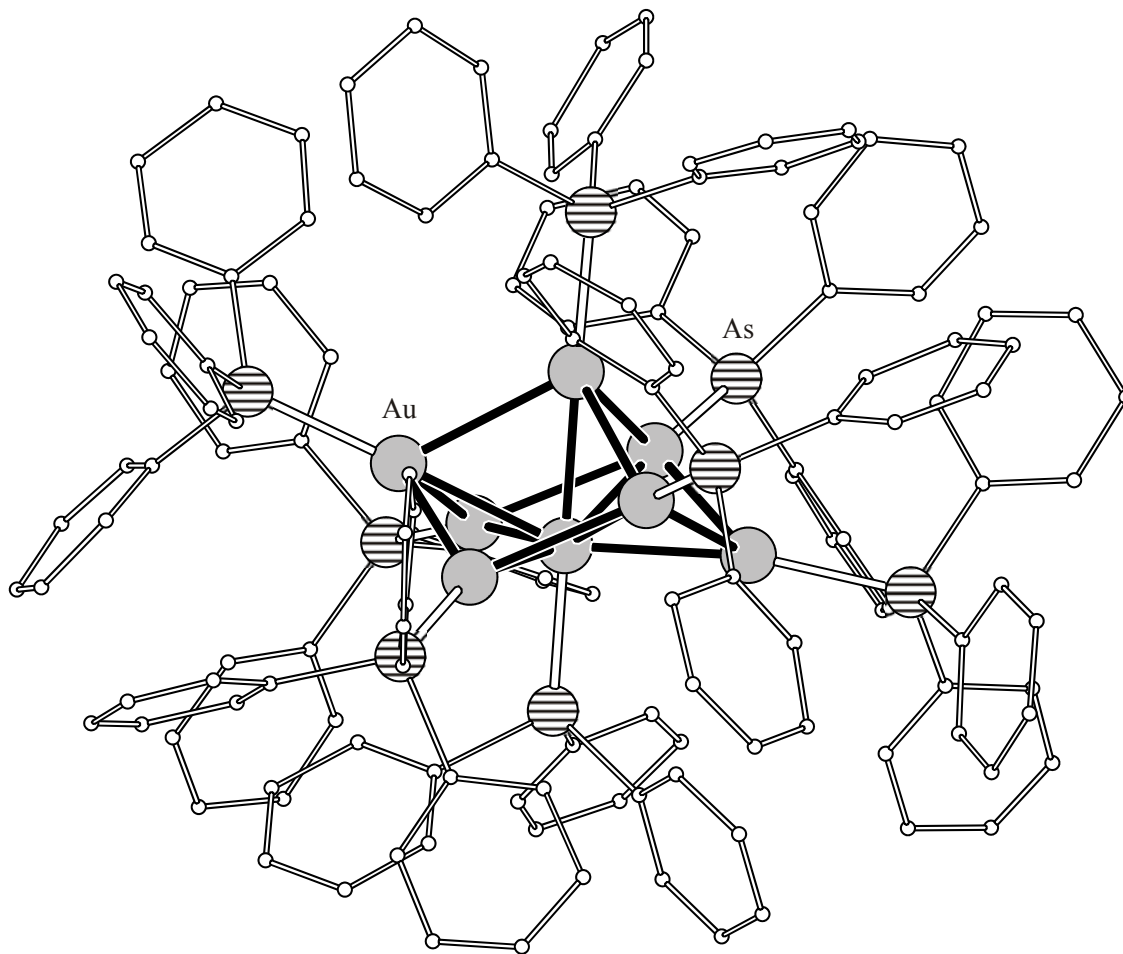


Abbildung 34: Molekülstruktur des Clusterkations $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$ (ohne Wasserstoffatome).

Der Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ wurde zuerst im Jahr 1979 von F.A.Vollenbroek und Mitarbeiter dargestellt, aber fälschlicherweise als $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_{10}]^{3+}$ formuliert [89]. Die Anordnung der Goldatome ist sowohl mit derjenigen in Clustern des Typs $[\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_8]^{3+}$, $[\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_8\text{X}_2]^+$, $\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_8\text{X}_3$ als auch mit der des $[\text{Au}_9(\text{PR}_3)_8]^{3+}$ -Clusters eng verwandt.

Die Goldatome bilden im Clusterkation einen zentrierten, einfach überdachten Sechsring in Sesselkonformation aus.

Der Abstand von Au(8) zu den anderen Goldatomen ist mit 256,7(1)-271,2(1) pm 9 - 35 pm kürzer als die übrigen Au-Au-Bindungslängen. Die Abstände zwischen den peripheren Au-Atomen im $[\text{Au}_8]^{2+}$ -Clusterkation besitzen Werten zwischen 279,7(1) und 291,4(1) pm.

In Tabelle 16 sind wichtige Abstände und Winkel aufgeführt.

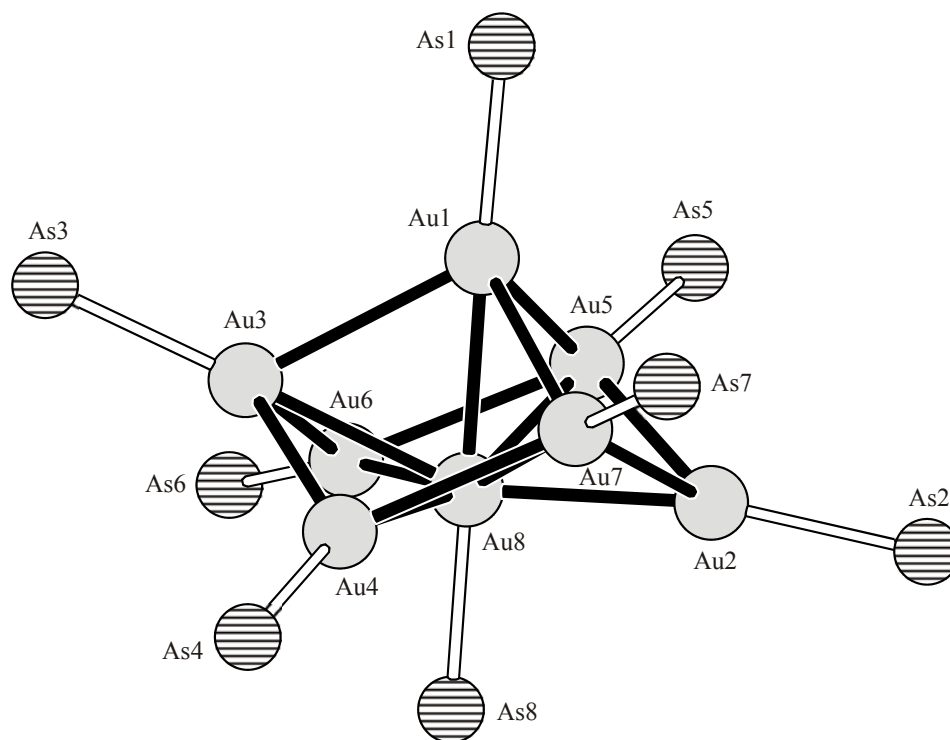


Abbildung 35: Struktur des zentralen Metallpolyeders in $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$. Die Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

An jedes der acht Goldatome ist ein Arsanligand koordiniert. Die Au-As-Bindung am zentralen Au(8)-Atom des „ $[\text{Au}_8]^{2+}$ “-Gerüsts ist gegenüber den Au-As-Abständen der peripheren Au-Atome Au(2)-Au(7) um ca. 5 pm länger. Verglichen mit den Au(1)-As(1)-Abstand ist sie sogar um ca. 10 pm verlängert. Die axiale As-Au-Au-As-Einheit ist mit Winkeln von $\text{Au}(1)\text{-Au}(8)\text{-As}(8) = 177,9(1)^\circ$ und $\text{Au}(8)\text{-Au}(1)\text{-As}(1) = 178,5(6)^\circ$ als linear anzusehen.

Tabelle 16: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$
(Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Au(1)-Au(3)	291,4(1)	Au(5)-Au(6)	279,7(1)
Au(1)-Au(5)	283,9(1)	Au(5)-Au(8)	271,2(1)
Au(1)-Au(7)	288,9(1)	Au(6)-Au(8)	269,0(1)
Au(1)-Au(8)	256,7(1)	Au(7)-Au(8)	270,4(1)
Au(2)-Au(5)	281,2(1)	Au(1)-As(1)	235,8(2)
Au(2)-Au(7)	287,0(1)	Au(2)-As(2)	241(2)
Au(2)-Au(8)	267,4(1)	Au(3)-As(3)	242(2)
Au(3)-Au(4)	285,2(1)	Au(4)-As(4)	240,7(2)
Au(3)-Au(6)	285,7(1)	Au(5)-As(5)	240,3(2)
Au(3)-Au(8)	269,9(1)	Au(6)-As(6)	241,0(2)
Au(4)-Au(7)	285,2(1)	Au(7)-As(7)	242(2)
Au(4)-Au(8)	267,7(1)	Au(8)-As(8)	246,4(2)
Winkel in Grad			
Au(5)-Au(2)-Au(7)	99,5(1)	Au(3)-Au(6)-Au(5)	97,07(3)
Au(4)-Au(3)-Au(6)	108,9(1)	Au(2)-Au(7)-Au(4)	109,6(1)
Au(3)-Au(4)-Au(7)	97,1(1)	Au(1)-Au(8)-As(8)	177,9(1)
Au(2)-Au(5)-Au(6)	110,2(1)	Au(8)-Au(1)-As(1)	178,6(1)

3B.3.5 Bindungsverhältnisse in $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$

Die Bindungsverhältnisse des Gold-Arsan-Clusters lassen sich entsprechend zu denjenigen der isotypen Phosphanverbindungen interpretieren. Die Zahl der Valenzelektronen (VE) für sphäroidale Cluster des Typs $[(\text{AuPR}_3)_n]^{x+}$ beträgt $12(n - 1) + 18$. Im Fall von Au_8 mit $n = 8$ (Anzahl der Au-Atome) resultieren 102 VE. Im Einzelnen erhält man folgende Elektronenbilanz [83]:

$$\begin{array}{ll}
 80 \text{ VE} & (8\text{Au} \times 10e^-) \Rightarrow \text{besetzen das 5d-Band (d}^{10}\text{);} \\
 16 \text{ VE} & (8 \times 2e^-) \Rightarrow \text{für die Au-As-Bindung;} \\
 6 \text{ VE} & (3 \times 2e^-) \Rightarrow \text{besetzen drei der vier Skelett-Molekülorbitale} \\
 & (s^1 \times 8 - 2 \text{ Ladungen}).
 \end{array}$$

Es resultiert eine Ladung von $2+$, da 8 positive Ladungen der 8Au^+ -Ionen nur durch 6 Skelettelektronen ausgeglichen sind. Extended Hückel Berechnungen durchgeführt an $[\text{Au}_8(\text{PH}_3)_8]^{2+}$ bestätigen das Vorhandensein von vier Skelett-Molekülorbitalen (Abb. 36), von denen beim $[\text{Au}_8]^{2+}$ -Cluster nur das $1a_1$ (sp_z - σ) und die beiden entarteten e (p_x - σ , p_y - σ) mit Elektronen der Au-Atome gefüllt sind. Das $2a_1$ -Skelettmolekülorbital (d_z^2 - σ) wird zur Bindung des Phosphanliganden an das zentrale Goldatom benutzt.

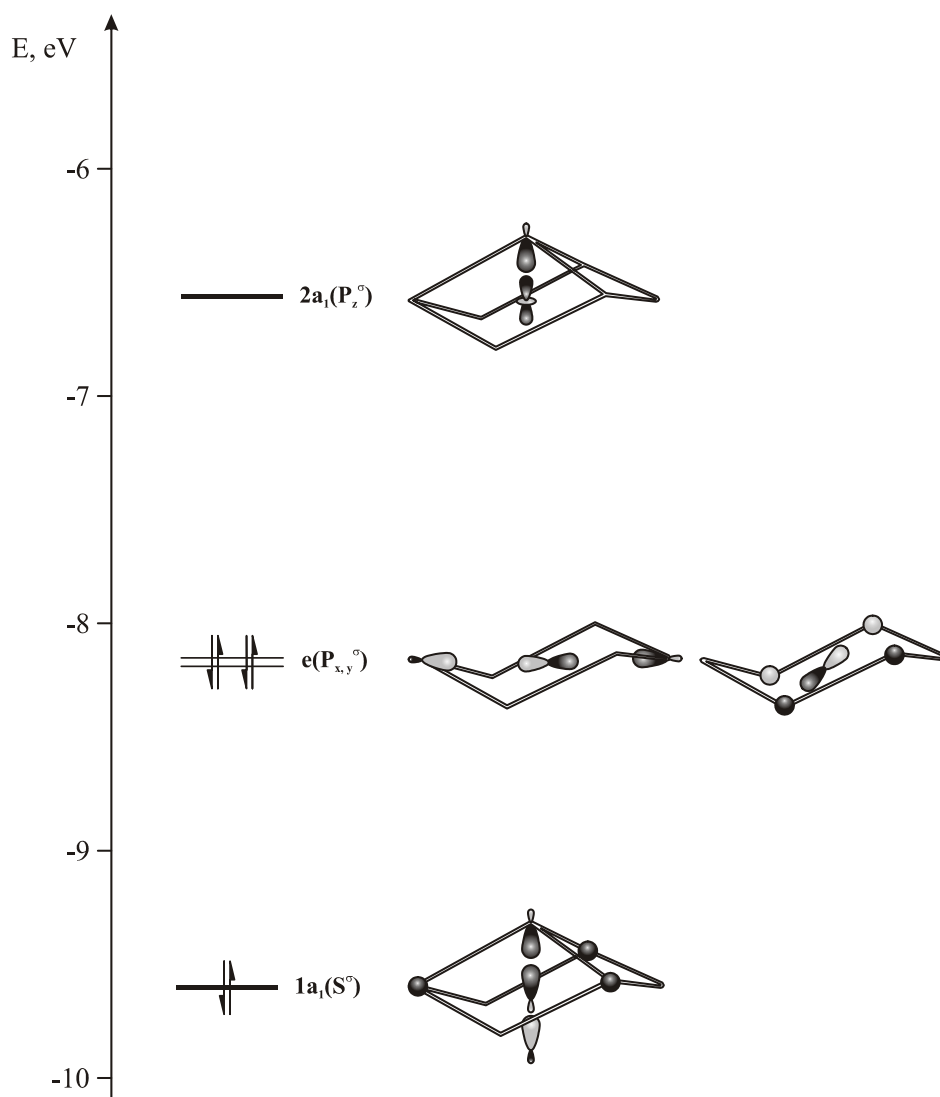


Abbildung 36: Skelettmolekülorbitale des achtkernigen Goldclusterkations [83].

3C Sonstige Goldverbindungen

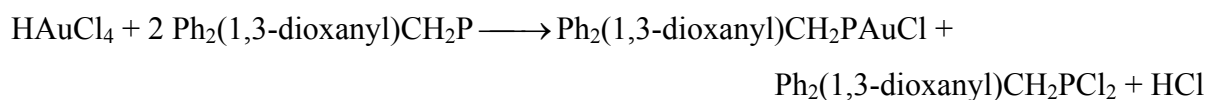
Anmerkung

Die gängigste Methode zur Darstellung homonuklearer Goldcluster, ist die Reduktion ein-kerniger Gold(I)-Komplexe des Typs R_3EAuX (siehe Kap. 3B.1). Zur Darstellung neuer homonuklearer Goldcluster sollte der Ligand R_3E variiert werden. Hierfür wurde das Phosphan $(C_6H_5)_2(C_4H_7O_2)CH_2P$ zum Edukt $(C_6H_5)_2(C_4H_7O_2)CH_2PAuCl$ umgesetzt. Anschließend wurde $Ph_2(1,3-dioxanyl)CH_2PAuCl$ (dioxanyl = Dioxanrest) mit $NaBH_4$ und K-Selectride[®] reduziert.

3C.1. Reduktion von $Ph_2(1,3-dioxanyl)CH_2PAuCl$

3C.1.1 Darstellung von $Ph_2(1,3-dioxanyl)CH_2PAuCl$

Die Darstellung der Verbindung erfolgt entsprechend der Synthese des homologen Ph_3PAuCl durch Umsetzung einer ethanolischen Lösung der Tetrachlorogoldsäure $HAuCl_4$ mit der doppelten Stoffmenge des Liganden [91, 92]. Hierbei reagiert nur die Hälfte der $Ph_2(1,3-dioxanyl)CH_2P$ -Menge als Ligand, die andere wird als Reduktionsmittel verbraucht:



Das Produkt fällt in Form feiner, weißer Nadeln an, die völlig luftstabil sind. Auch die Lichtempfindlichkeit der Verbindung ist gegenüber dem Phosphorhomologen nicht merklich erhöht, so dass sie praktisch unbeschränkt haltbar ist.

Einkristalle der Verbindung werden am besten durch Überschichten von CH_2Cl_2 -Lösungen mit iPr_2O (bzw. THF/*n*-Hexan) erhalten. Nach einigen Tagen im Dunkeln haben sich farblose Plättchen gebildet.

3C.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum erscheint die Valenzschwingung $\nu(\text{Au-Cl})$ bei $328(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ (Literaturangaben $319\text{-}331 \text{ cm}^{-1}$ [90, 91, 92]). Alle übrigen Banden sind dem $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{P}$ -Liganden zuzuordnen [93].

Im FAB-MS finden sich nur die Signale für die hauptsächlich entstehenden Fragmente $[(\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{P})_2\text{Au}]^+$ ($m/z = 769,1$) und $[(\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAu})]^+$ ($m/z = 483,0$).

3C.1.3 Kristallstruktur von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$

Für die Strukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall der Größe $0,55 \times 0,55 \times 0,3 \text{ mm}^3$ mit Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und in den -50°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Anhand von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 7,66 - 14,00^\circ$ wurden über eine Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten bestimmt.

Bei der folgenden Messung mit MoK_α -Strahlung konnten 8922 Reflexe im Winkelbereich $\theta = 3,03 - 28,00^\circ$ registriert werden. Von diesen wiesen 3777 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ auf. Eine Intensitätsabnahme von 1% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Aufgrund der serialen Auslöschungen fand sich die Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$, in welcher die Struktur bestimmt werden konnte. Die Lagen der schwereren Atome und einiger Kohlenstoffatome ergaben sich aus Direkten Methoden. Alle weiteren Atome mit Ausnahme der H-Atome wurden in einer anschließenden Differenzfouriersynthese aufgefunden. Nach Durchführung einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen, worauf sich ein R_1 -Wert von 0,0390 ergab.

Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$ sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung
von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$.

Verbindung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{CH}_2\text{PAuCl}$	
Formel	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{AuClO}_2\text{P}$	
Molmasse	518,71 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$	
Gitterparameter	a	1115,9(5) pm
	b	1345,1(3) pm
	c	1153,9(3) pm
Zellvolumen	V	$1732,1(1)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	ρ_x	$1,989 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Strahlung	MoK_α	
Messtemperatur	T	223(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	$8,743 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	992	
Kristallgröße	$0,55 \times 0,55 \times 0,3 \text{ mm}^3$	
Meßmethode	ω -Scans	
Messbereich	θ	$3,03 - 28,00^\circ$
	hkl	$-14 \rightarrow 14; -17 \rightarrow 17; -15 \rightarrow 15$
Zeitintervall der Intensitätskontrolle	1h	
Zersetzung	1 %	
Anzahl gemessener Reflexe	8922	
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)	4167/0,0479	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$	3777	
Absorptionskorrektur	ψ -Scans	
Max./Min. Transmission	0,9362/0,5057	
H-Atomlagen	berechnet	
Verfeinerte Parameter	200	
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{F}_0^2) + (0,0534\text{P})^2 + 0,7516\text{P}]$
	P	$(\text{F}_0^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R_1	0,0390
	w R_2	0,0863
Goof	S	1,067

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 26 (siehe S.122) aufgeführt.

3C.1.4 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$

$\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Komplexe liegen monomer vor und zeigen am Gold die typische, lineare Koordination mit einem Winkel Cl-Au-P von $177,5(1)^\circ$. Die Abstände Au-Cl und Au-P betragen $228,6(2)$ und $222,9(2)$ pm und sind damit beide auffallend kürzer als die jeweilige Summe der Kovalenzradien (Au-Cl = 233 pm; Au-P = 255 pm), was sich durch den größeren s-Charakter der an der Bindung beteiligten Orbitale erklären lässt [76].

Die Au-P-C-Winkel sind mit $112,1(2)$ bis $114,2(2)^\circ$ alle etwas größer als der exakte Tetraederwinkel. Komplementär dazu weisen alle Bindungswinkel C-P-C etwas geringere Werte auf ($104,5(3)$ bis $106,3(3)^\circ$).

Die Struktur des Gold(I)-Komplexes ist in Abbildung 37 dargestellt.

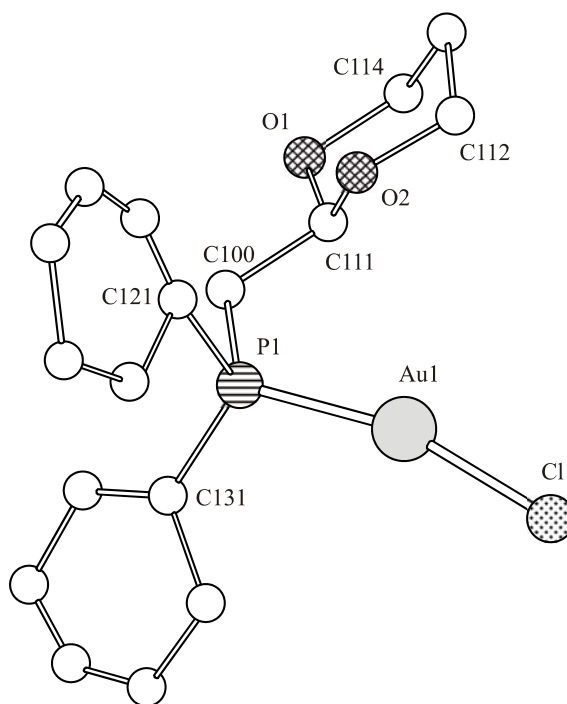


Abbildung 37: Molekülstruktur von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$ (ohne Wasserstoffatome).

Tabelle 18: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Au(1)-Cl(1)	228,6(2)	C(100)-C(111)	149,3(9)
Au(1)-P(1)	222,9(2)	O(1)-C(111)	142,0(8)
P(1)-C(100)	183,9(6)	O(1)-C(114)	143,7(8)
P(1)-C(121)	182,2(6)	O(2)-C(111)	142,3(8)
P(1)-C(131)	183,8(6)	O(2)-C(112)	144,3(9)
Winkel in Grad			
Cl(1)-Au(1)-P(1)	177,5(1)	Au(1)-P(1)-C(100)	114,2(2)
P(1)-C(100)-C(111)	114,6(5)	Au(1)-P(1)-C(121)	112,9(2)
C(111)-O(1)-C(114)	109,6(6)	Au(1)-P(1)-C(131)	112,1(2)
C(111)-O(2)-C(112)	110,5(6)	C(100)-P(1)-C(121)	104,5(3)
		C(100)-P(1)-C(131)	106,3(3)
		C(121)-P(1)-C(131)	106,2(3)

3C.1.5 Umsetzungen von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$ mit Reduktionsmitteln

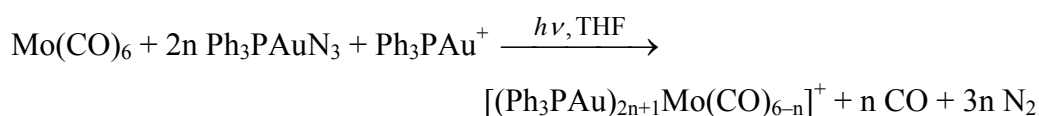
Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, den Gold(I)-Komplex durch Reduktion in eine Clusterverbindung zu überführen. Als Reduktionsmittel kamen NaBH_4 und das Alkali-Trialkylborhydrid $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ in Form einer 1,0-molaren Lösungen in THF zum Einsatz. Das für die Umsetzungen gewählte Verhältnis der Reaktanden lag bei 0,5:1 und 1:1. Als Lösemittel dienten Ethanol bei der Verwendung von NaBH_4 , ansonsten THF. Die Reaktionszeiten variierten zwischen 0,5-2 Stunden. Es wurde bei Zimmertemperatur und 0°C gearbeitet.

Von dem erhaltenen Reaktionsprodukt war es bisher nicht möglich Einkristalle zu erhalten. Bei den Kristallisationsansätzen wurde die Neigung zur Freisetzung des elementaren Metalls als schwarzes Pulver oder in Form von Goldspiegeln beobachtet. Der Informationsgehalt der aufgenommenen IR-Spektren ist relativ gering. Es findet sich darin das Signal der Au-Cl-Schwingungen bei 327 cm^{-1} . Im FAB(+)-Massenspektrum des Rohprodukts lassen sich nur die einfachen Fragmente von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{CH}_2\text{PAu}]^+$ ($m/z = 483,35$) und $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{CH}_2\text{P}\}_2\text{Au}]^+$ ($m/z = 769,41$) erkennen.

3C.2 Photolytische Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Ph_3PAuN_3

Vorbemerkung

Die Photolyse von Ph_3PAuN_3 in Gegenwart von Metallcarbonyl-Komplexen führt zu heteronuclearen Goldclustern [94]. So entstehen beispielsweise bei der Photolyse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Ph_3PAuN_3 in THF die Clusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mo}(\text{CO})_5]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ [51, 52, 95]:



J. D. Pethe setzte analog $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Ph_3PAu -Azid photolytisch um [96]. Bei der Cophotolyse entsteht der Heterogoldcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$. Bei der anschließenden Kristallisation zersetzt sich diese Cr-Au-Verbindung, es bildet sich unter Reaktion mit dem Lösungsmittel der stabilere Homogoldcluster $[\text{Au}(\text{AuNCO})(\text{AuPPh}_3)_8]^+$ [97].

Beim Versuch, die entsprechenden Chromverbindungen durch Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Ph_3PAuN_3 herzustellen und strukturell zu charakterisieren, wurde jedoch unerwartet der Phosphoraniminato-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2$ erhalten.

3C.2.1 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2$

Man bestrahlt eine Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und der doppelten molaren Menge Ph_3PAuN_3 in 75 ml absolutem THF für ungefähr eine Stunde mit UV-Licht. Man zieht das Lösungsmittel am Vakuum ab und erhält ein dunkelrotes Pulver. Danach nimmt man den Rückstand in Dichlormethan auf, versetzt mit festem KPF_6 und filtriert vom Unlöslichen (v. a. elementares Gold) ab und überschichtet die klare Lösung mit ca. dem 2-fachen Volumen ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$. Nach drei Wochen bilden sich rotbraune Blöcke von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2$ mit etwa 15 % Ausbeute. Als Nebenprodukt der photolytischen Umsetzung ließen sich die bereits bekannten homonuclearen Cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_2]^+$ und $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ nachweisen.

3C.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Das Schwingungsspektrum zeigt außer den Banden der PPh₃-Liganden des Phosphoraniminato-Komplexes die für das PF₆⁻-Gegenion erwarteten Absorptionen bei $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst})$; $\delta(\text{F-P-F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

Im FAB(5000)-Massenspektrum taucht kein Signal für das unzersetzte Molekölion von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3]^{2+}$ ($m/z = 827$) auf. Es lassen sich nur die üblichen Goldphosphan-Einheiten $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ ($m/z = 459,0$) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ ($m/z = 721,1$) auffinden.

3C.2.3 Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die aus Dichlormethan/Diisopropylether erhalten rotbraunen Blöcke von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sind an Luft längere Zeit stabil. Ein Kristall der ungefähren Größe $0,45 \times 0,30 \times 0,20 \text{ mm}^3$ wurde mit VOLTALEFF auf einem Glasfaden befestigt und in einen -50°C kalten N₂-Strom gebracht. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 25 genau vermessenen Reflexen auf dem Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt. Mit MoK_α-Strahlung wurden im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3,00 - 28,04^\circ$ 19909 Reflexe mit ω -Scans erfasst, von denen 12684 unabhängige Reflexe eine Intensität $I > 2\sigma(I)$ aufwiesen. Durch Anwendung Direkter Methoden ließen sich die Lagen der Au-Atome bestimmen.

Mittels anschließender Differenzfouriersynthesen konnten alle übrigen Atome aufgefunden werden. Die Position der H-Atome wurde für ideale Lagen berechnet. Bei den Intensitätsdaten wurde eine empirische Absorptionskorrektur DIFABS durchgeführt. Die abschließende Verfeinerung dieses Strukturmodells ergab einen R₁-Wert von 0,0389.

Die Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sind in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von
 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPPh}_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Verbindung	$[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_3\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Formel		$\text{C}_{73}\text{H}_{62}\text{Au}_3\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{NP}_6$
Molmasse		$2028,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$\text{P}\bar{1}$
Gitterparameter	a	1200,8(1) pm
	b	1495,6(2) pm
	c	2053,5(5) pm
	α	$86,97(2)^\circ$
	β	$82,79(1)^\circ$
	γ	$81,87(2)^\circ$
Zellvolumen	V	$3620(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	ρ_x	$1,861 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Strahlung		MoK_α
Messtemperatur	T	223(2) K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	$6,345 \text{ mm}^{-1}$
F(000)		1952
Kristallgröße		$0,45 \times 0,30 \times 0,20 \text{ mm}^3$
Meßmethode		ω -Scans
Messbereich	θ	$3,00 - 28,04^\circ$
	hkl	$-1 \rightarrow 15; -19 \rightarrow 19; -27 \rightarrow 27$
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		<4 %
Anzahl gemessener Reflexe		19909
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		17460/0,0280
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$		12684
Absorptionskorrektur		DIFABS
Max./Min. Transmission		0,815/0,440
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		874
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{F}_0^2) + (0,0457\text{P})^2 + 0,6619\text{P}]$
	P	$(\text{F}_0^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R_1	0,0389
	$w\text{R}_2$	0,0790
Goof	S	1,007

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 27 (siehe S.123) aufgeführt.

3C.2.4 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPh}_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

In Abbildung 38 ist die Struktur des Komplexkations von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPh}_3]^{2+}$ dargestellt. Der Phosphoraniminato-Ligand kann in Metallkomplexen an ein Metallatom koordinieren oder zwei oder drei Metallatome überbrücken [98]. Im Kation überbrückt der Ligand mit seinem N-Atom drei Goldatome, die ihrerseits über schwache aurophile Wechselwirkungen [99] mit Abständen zwischen 296,19(7) und 321,91(6) pm verbunden sind. Die Au-N-Abstände liegen im Bereich von 208,3(4) bis 209,2(4) pm. Sie entsprechen kovalenten Einfachbindungen, die nach L. Pauling [31] bei etwa 208 pm erwartet werden. Aufgrund der Brückenfunktion des Phosphoraniminato-Liganden ist der P-N-Abstand mit 161,8(4) pm naturgemäß etwas länger als in Komplexen, in denen der Ligand einzählig gebunden ist [98, 100].

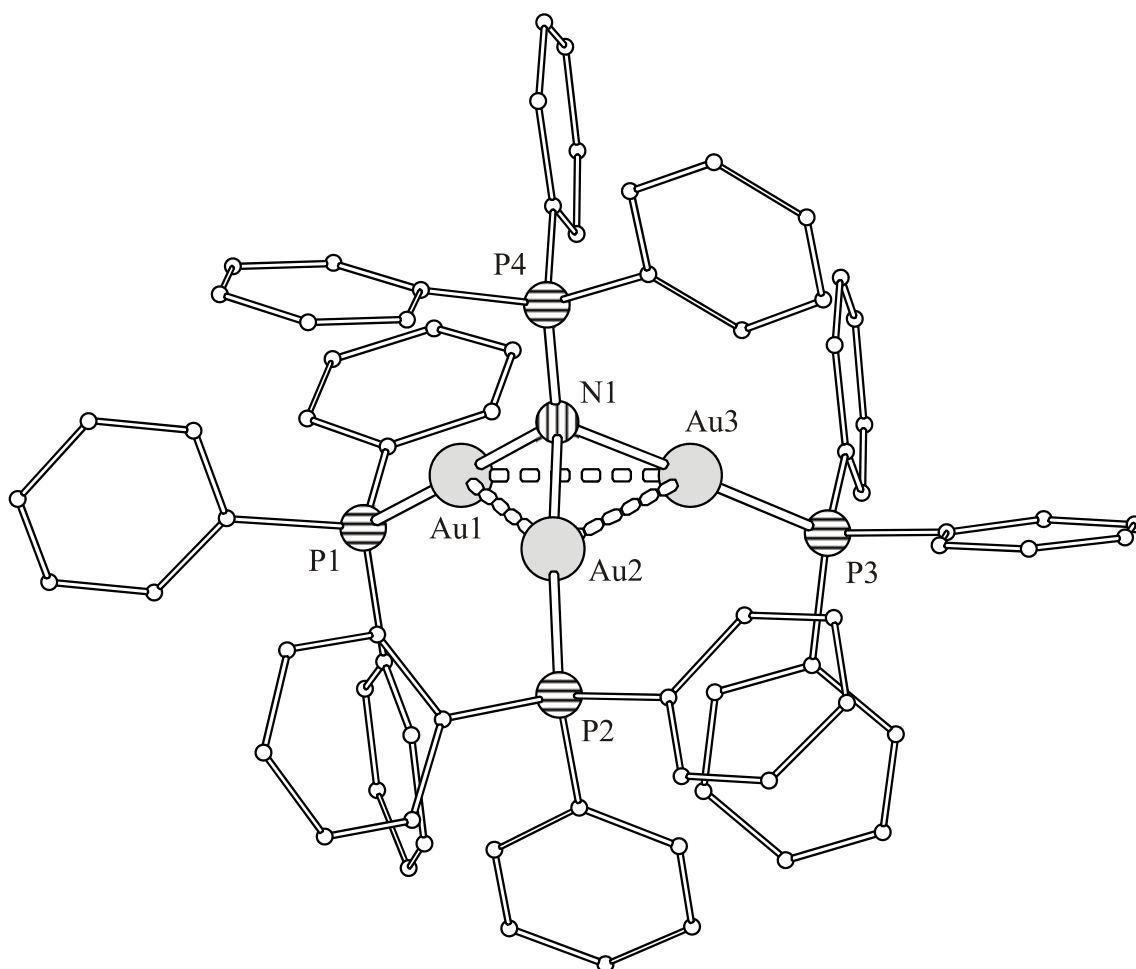


Abbildung 38: Molekülstruktur $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPh}_3]^{2+}$ (ohne Wasserstoffatome).

Er entspricht jedoch sehr gut den Werten in Phosphoraniminato-Komplexen mit einer Heterocubanstruktur, in der der Ligand ebenfalls drei Metallatome überbrückt [98].

Wichtige interatomare Abstände und Winkel findet man in Tabelle 20.

Ein Gold(I)phosphoraniminato-Komplexe, $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PAu}]_3\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}^{2+}$ mit gleicher Ligandanordnung wie im Kation von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPh}_3]^{2+}$ wurde auch von H. Schmidbaur et al. [101] beschrieben. Hier beträgt der P-N-Abstand in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert 160,8(8) pm, bzw. die Au-N-Abstände liegen zwischen 207,5(6) und 210,1(7) pm.

Tabelle 20: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPh}_3]^{2+}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Au(1)-N(1)	208,3(4)	N(1)-P(4)	161,8(4)
Au(2)-N(1)	208,7(4)	Au(1)-P(1)	224,1(2)
Au(3)-N(1)	209,2(4)	Au(2)-P(2)	223,1(2)
Au(1)-Au(2)	306,69(8)	Au(3)-P(3)	223,6(2)
Au(1)-Au(3)	321,91(6)		
Au(2)-Au(3)	296,19(7)		
Winkel in Grad			
P(4)-N(1)-Au(1)	119,3(2)	Au(1)-N(1)-Au(2)	94,7(2)
P(4)-N(1)-Au(2)	124,1(2)	Au(1)-N(1)-Au(3)	100,9(2)
P(4)-N(1)-Au(3)	120,9(2)	Au(2)-N(1)-Au(3)	90,3(2)
N(1)-Au(1)-P(1)	173,4(1)	Au(1)-Au(2)-Au(3)	64,52(2)
N(1)-Au(2)-P(2)	178,2(1)	Au(1)-Au(3)-Au(2)	59,32(2)
N(1)-Au(3)-P(3)	176,5(1)	Au(2)-Au(1)-Au(3)	56,16(1)

Der Bildung des Phosphoraniminato-Komplexes liegt offenbar eine durch das Chromcarbonyl vermittelte Staudingerreaktion [102] zwischen Ph_3PAuN_3 und PPh_3 zugrunde, obwohl aufgrund von Untersuchungen von W. Beck et al. [103] gezeigt wurde, dass Au(I)-Komplexe mit PPh_3 keine Staudingerreaktion eingehen und das Phosphan stattdessen am Goldatom koordiniert und so dessen Koordinationszahl erhöht.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Die benötigten Lösemittel wurden nach den üblichen Vorschriften getrocknet, unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt. Die Reaktionen wurden sofern notwendig ebenfalls unter Schutzgas durchgeführt. Die dafür verwendeten Gase: Stickstoff 4.0 und Argon 4.8 wurden über aktiviertem BTS-Katalysator (Fa. BASF) von O₂ und CO₂ befreit und über Sicapent (Fa. Merck) getrocknet.

4.2 Ausgangsverbindungen

K-Selectride[®] (KB[CH(CH₃)C₂H₅]₃H; 1,0-molare Lösung in THF) wurde käuflich erworben (Aldrich), ebenso die Carbonyle Cr(CO)₆ (Alfa) und Re₂(CO)₁₀ (Strem). Die Liganden wurden von den Firmen Merck (PPh₃) und Aldrich (AsPh₃) bezogen. Alle anderen hier nicht explizit aufgeführten Chemikalien entstammen Beständen des Arbeitskreises und wurden ursprünglich bei den Firmen Merck, Fluka, Aldrich oder Strem gekauft. Die angegebenen Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

4.2.1 Darstellung von Ph₃PAuCl und Ph₃AsAuCl [104, 14]

4,87 g (24,7 mmol) elementares Gold werden in wenig heißem Königswasser (3 Teile HCl + 1 Teil HNO₃) gelöst. Danach wird die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft. Zur Vertreibung der Salpetersäure wird so oft mit konz. Salzsäure abgeraucht, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln. Nun wird abermals bis fast zur Trockne eingengt. Die verbleibenden Kristalle der Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄·4H₂O) werden in 70 ml Ethanol aufgenommen und mit einer Lösung von 50 mmol XPh₃ (X = P, As) in 100 ml warmem Ethanol versetzt. Fast augenblicklich entsteht ein weiß- hellgelber Niederschlag, der nach 30 Minuten Rühren abgesaugt wird. Das Produkt wäscht man mit Ethanol und Diethylether, anschließend wird am Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse von $C_{18}H_{15}AuClP$ (494,71 g/mol):

ber. C: 43,70 % H: 3,06 % Cl: 7,17 %

gef. C: 42,64 % H: 2,98 % Cl: 7,05 %

Die Ausbeute beträgt 92,5 %.

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 328(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^+$; 459,2 $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$.

Elementaranalyse von $C_{18}H_{15}AuAsCl$ (538,66 g/mol):

ber. C: 40,14 % H: 2,81 % Cl: 6,58 %

gef. C: 42,53 % H: 2,09 % Cl: 6,86 %

Die Ausbeute beträgt 81,9 %.

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 328(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^+$; 809,5 $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$; 503,2 $[\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$.

4.2.2 Darstellung von $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$

2,8 g (14,22 mmol) elementares Gold werden in wenig heißem Königswasser (3 Teile HCl + 1 Teil HNO_3) gelöst. Danach wird die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft. Zur Vertreibung der Salpetersäure wird so oft mit konz. Salzsäure abgeraucht, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln. Nun wird abermals bis fast zur Trockne eingengt. Die verbleibenden Kristalle der Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) werden in 70 ml Ethanol aufgenommen und mit einer Lösung von 8,12 g (28,44 mmol) $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{P}$ in 100 ml Ethanol versetzt. Fast augenblicklich entsteht ein hellgelber Niederschlag, der nach einer Stunde Rühren abgesaugt wird. Das Produkt wäscht man mit Ethanol und Diethylether, anschließend wird am Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse von $C_{17}H_{19}O_2AuClP$ (518,72 g/mol):

ber. C: 39,36 % H: 3,69 % Cl: 6,84 %

gef. C: 39,55 % H: 3,50 % Cl: 6,77 %

Die Ausbeute beträgt 67,1 %.

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 330(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^+$; 483,3 $[\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAu}]^+$.

4.2.3 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ [105]

Es werden 3 g (6,06 mmol) Ph_3PAuCl in 50 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 1,56 g (9,18 mmol) AgNO_3 in 60 ml heißem Ethanol und rührt noch 30 Minuten. Nach 30 Minuten lässt man den entstandenen weißen Niederschlag von AgCl absitzen. Das entstandene AgCl wird abfiltriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Danach engt man bis zur Trockne ein. Das gebildete $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, von überschüssigem, in Methylchlorid unlöslichem AgNO_3 abgetrennt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt am Vakuum getrocknet. Um überschüssiges AgNO_3 abzutrennen, wird der Rückstand anschließend in Dichlormethan aufgenommen, erneut filtriert und nach Abziehen des Lösemittels am Vakuum getrocknet.

Zur Reinigung des Rohprodukts empfiehlt es sich, den letzten Vorgang nochmals zu wiederholen, oder aus CH_2Cl_2 /Ethanol umzukristallisieren.

Elementaranalyse von $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AuNO}_3\text{P}$ (521,26 g/mol):

ber. C: 41,48 % H: 2,90 % N: 2,69 %

gef. C: 42,00 % H: 3,09 % N: 2,75 %

Die Ausbeute beträgt 87,3 %.

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}) = 1384(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{ONO}) = 1272(\text{st}), 984(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [\text{M}]^+$; 721,8 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$; 459,1 $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$.

4.2.4 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ [14]

Man löst 2,5 g (14,7 mmol) feinpulverisiertes AgNO_3 in 100 ml heißem Ethanol und lässt etwas abkühlen. Diese Lösung wird unter Eisbadkühlung in kleinen Portionen zu 4,3 g (8,0 mmol) Ph_3AsAuCl in 30 ml Dichlormethan gegeben und eine Stunde gerührt. Der entstandene Niederschlag an AgCl wird abfiltriert, mit CH_2Cl_2 ausgewaschen und die Lösung am Vakuum bis zur Trockne eingengt. Um überschüssiges AgNO_3 abzutrennen, wird der Rückstand anschließend in Dichlormethan aufgenommen, erneut filtriert und nach Abziehen des Lösemittels am Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse von $C_{18}H_{15}AuAsNO_3$ (565,21 g/mol):

ber. C: 38,25 % H: 2,68 % N: 2,48 %

gef. C: 39,63 % H: 2,99 % N: 2,50 %

Die Ausbeute beträgt 85,6 %.

IR: $\nu_{as}(ONO) = 1382(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(ONO) = 1271(\text{st}), 984(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^+$; 808,8 $[(Ph_3As)_2Au]^+$; 503,0 $[Ph_3AsAu]^+$.

4.2.5 Darstellung von Ph_3PAuN_3 [28]

2,8 g (5,4 mmol) Ph_3PAuNO_3 werden in einer Mischung aus 60 ml Methanol/Acetonitril (2/1) gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 0,7 g (10,8 mmol) NaN_3 in 30 ml Methanol bildet sich Ph_3PAuN_3 in Form feiner farblosen Nadeln. Die Lösung lässt man noch eine Stunde rühren. Die Kristalle werden abgesaugt, mit MeOH gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse von $C_{18}H_{15}AuN_3P$ (501,28 g/mol):

ber. C: 43,13 % H: 3,02 % N: 8,38 %

gef. C: 42,52 % H: 2,83 % N: 8,08 %

Die Ausbeute beträgt 89,5 %.

IR: $\nu_{as}(N_3) = 2029 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(N_3) = 1276 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(Au-N) = 443 \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^+$; 722,1 $[(Ph_3P)_2Au]^+$; 458,9 $[Ph_3PAu]^+$.

4.3 Thermische Umsetzungen

4.3.1 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

Zu einer Mischung von 500 mg (0,22 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ (s. Synthese Kap. 4.4.2) und 0,217 g (0,44 mmol) Ph_3PAuCl , gelöst in 80 ml Methanol, tropft man KOH, gelöst in 75 ml Methanol, und erhitzt 1h unter Rückfluss. Nach kurzer Zeit bildet sich ein orangeroter Niederschlag der abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet wird.

Danach nimmt man den Rückstand in Dichlormethan auf, versetzt mit KPF_6 und überschichtet mit *n*-Hexan. Nach einigen Wochen bilden sich orange Blöcke von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$.

Elementaranalyse von $\text{C}_{111}\text{H}_{90}\text{Au}_6\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_7\text{Re}$ (3170,74 g/mol):

ber. C: 42,05 % H: 2,86 %

gef. C: 43,91 % H: 3,21 %

Die Ausbeute beträgt 27 %.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1929(\text{sst}), 1871(\text{st, br}) \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{P}-\text{F}) = 838(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = 3026,1 [\text{M}]^+$; $2763,4 [\text{M} - \text{PPh}_3]^+$; $2763,4 [\text{M} - 2\text{PPh}_3]^+$; $2239,5 [\text{M} - 3\text{PPh}_3]^+$; $1977,6 [\text{M} - 4\text{PPh}_3]^+$; $721,5 [\text{M} - \text{Au} - 4\text{Ph}_3\text{PAu} - \text{Re}(\text{CO})]^+$; $459,0 [\text{M} - 5\text{Ph}_3\text{PAu} - \text{Re}(\text{CO})]^+$.

4.3.2 Darstellung von $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8](\text{PF}_6)_2$

250 mg (0,44 mmol) $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ werden unter Rühren in 20 ml THF suspendiert und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Dazu tropft man langsam eine Lösung von 12,5 mg (0,33 mmol) NaBH_4 in 10 ml Ethanol. Man lässt 15 Minuteniterrühren und versetzt mit einem Überschuss an KPF_6 (ca. 0,5 g). Nach weiteren 15 Minuten werden die Lösemittel am Vakuum abgezogen. Der verbleibende dunkelbraune Rückstand wird in Tetrahydrofuran gelöst und von unlöslichen Boraten bzw. einer geringen Menge elementaren Goldes abfiltriert. Die klare Lösung wird mit dem 2-fachen Volumen an Diisopropylether überschichtet und bei 0°C im Dunkeln der Kristallisation überlassen.

Nach drei Wochen bilden sich rote Kristallblöcke.

Elementaranalyse von $C_{144}H_{120}Au_8As_8F_{12}P_2$ (4315,56 g/mol):

ber. C: 40,08 % H: 2,80 %

gef. C: 37,92 % H: 2,08 %

Die Ausbeute beträgt 19 %.

IR: $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst}), \delta(\text{F-P-F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^{2+}; 3864,1 [Au_8(AsPh_3)_7PF_6]^+; 3719,0 [Au_8(AsPh_3)_7]^+; 3558,5 [Au_8(AsPh_3)_6PF_6]^+; 3413,6 [Au_8(AsPh_3)_6]^+; 3251,0 [Au_8(AsPh_3)_5PF_6]^+; 3107,0 [Au_8(AsPh_3)_5]^+; 2799,8 [Au_8(AsPh_3)_4]^+; 2494,9 [Au_8(AsPh_3)_3]^+; 2296,9 [Au_8(AsPh_3)_3]^+; 2108,9 [Au_8(AsPh_3)_3]^+$.

4.3.3 Darstellung von $Au_{13}(AsPh_3)_7Cl_5$

1,07 g (2 mmol) $Ph_3AsAuCl$ werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -20°C gekühlt. Man tropft langsam eine vorgekühlte Lösung von 19 mg (0,5 mmol) $NaBH_4$ in 3 ml Ethanol zu, und rührt die Reaktionsmischung für 20 Minuten unter Stickstoff. Danach werden die Lösemittel am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Man überschichtet mit dem 3-fachen Volumen an Diisopropylether. Nach einigen Wochen bilden sich bei 0°C dunkelrote, lichtempfindliche Kristallblöckchen von $Au_{13}(AsPh_3)_7Cl_5$.

Elementaranalyse von $C_{126}H_{105}Au_{13}As_7Cl_5$ (4881,49 g/mol):

ber. C: 31,00 % H: 2,17 % Cl: 3,63 %

gef. C: 33,51 % H: 2,51 % Cl: 3,72 %

Die Ausbeute beträgt 15 %.

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 282(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = \text{kein } [M]^+; 809,4 [Au(AsPh_3)_2]^+; 503,3 [AuAsPh_3]^+$.

4.4 Photochemische Umsetzungen

4.4.1 Allgemeines

Die Photolysereaktionen werden in einer Glasapparatur durchgeführt, wie sie in Abbildung 39 a skizziert ist. Als Strahlungsquelle wurde ein Heraeus Original Hanau Quecksilberdampf- Hochdruckstrahler des Typs TQ 150 eingesetzt. Als Kühlmanteleinsatz des UV Strahlers wurde entweder eine Quarz (Q)- oder Glasausführung (G) (Duran 50) verwendet, wobei diese sich in ihrer Strahlungsdurchlässigkeit unterscheiden (Abb. 39 b). Während bei der Glasausführung nur eine Durchlässigkeit bis 300 nm gewährleistet ist, wird bei der Quarzausführung die UV-Strahlung erst ab 200 nm absorbiert. Das Fassungsvermögen der Photolyseapparatur beträgt maximal 90 ml.

Alle Bestrahlungsexperimente wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt. Für die Photolysen wird die Apparatur mit ca. 70 ml Lösung beschickt. Während der Reaktion wird gerührt, ein schwacher N_2 - Strom durch die Reaktionslösung geleitet und diese mit Hilfe einer Wasserkühlung auf einer Temperatur von ca. 10-12°C gehalten.

Nach der Bestrahlung werden die Photolyseprodukte unter N_2 über eine Glasfilterfritte (Por. 4) filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Da bei den Photolysen immer Produktgemische anfallen, wird zur weiteren Aufarbeitung eine säulenchromatographische Auftrennung durchgeführt. Als Trennmittel wird Al_2O_3 verwendet.

Die einzelnen Fraktionen werden bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen und zur Kristallisation angesetzt.

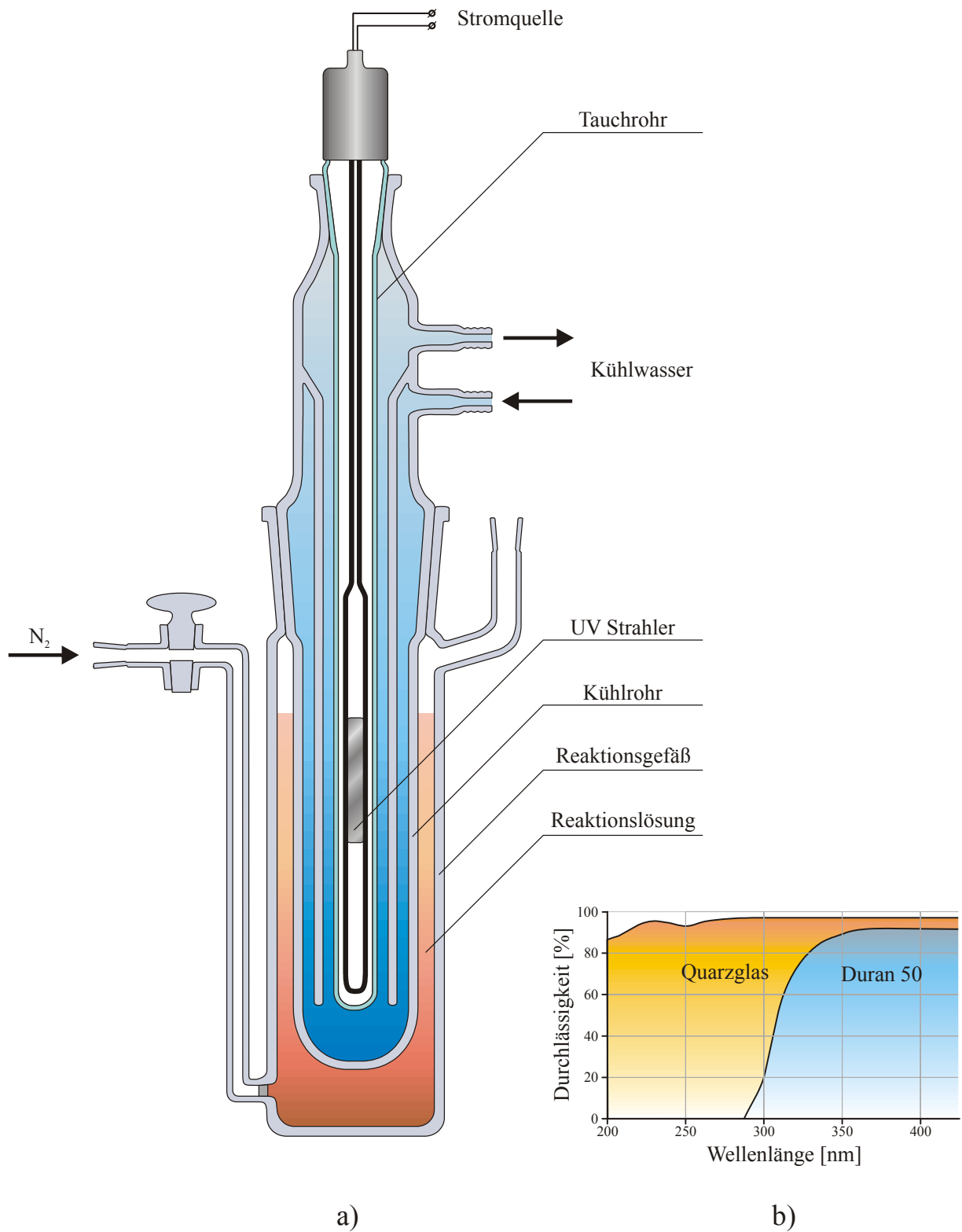


Abbildung 39: a) Bestrahlungsapparatur zur Durchführung photochemischer Synthesen; b) Durchlässigkeit der Tauchrohre und Kühlrohre.

4.4.2 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$

300 mg (0,46 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 1,38 g (2,75 mmol) Ph_3PAuN_3 werden in der Bestrahlungsapparatur in 70 ml absolutem THF gelöst. Man bestrahlt die Lösung für die Dauer von einer Stunde, wobei das Kühlrohr aus Glas verwendet wird. Nach beendeter Reaktion filtriert man die Rückstände ab. Bei der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung der Lösung an Al_2O_3 (neutral) lässt sich eine tiefgelbe Fraktion eluieren.

Anschließend zieht man das Lösungsmittel am Vakuum ab. Man nimmt den Rückstand in wenig CH_2Cl_2 auf, versetzt mit KPF_6 und überschichtet mit Diisopropylether. Nach einigen Wochen bilden sich gelbe Blöcke von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ in etwa 40%iger Ausbeute.

Elementaranalyse von $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_5\text{Re}$ (2280,24 g/mol):

ber.	C: 40,03 %	H: 2,65 %	F: 5,00 %
gef.	C: 40,14 %	H: 1,82 %	F: 6,21 %

Die Ausbeute beträgt 40 %.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2021(\text{st}), 1953(\text{m}), 1929(\text{sst}, \text{br}); \nu(\text{P}-\text{F}) = 839 (\text{sst}), \delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 559(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: $m/z = 2136,4 [\text{M}]^+; 1847,4 [\text{M} - \text{PPh}_3 - \text{CO}]^+; 1376,8 [\text{M} - \text{PPh}_3 - 4\text{CO} - \text{Au} - \text{Re}]^+; 1115,9 [\text{M} - 2\text{PPh}_3 - 4\text{CO} - \text{Au} - \text{Re}]^+; 721,0 [\text{M} - 2\text{PPh}_3 - 4\text{CO} - 3\text{Au} - \text{Re}]^+; 459,2 [\text{M} - 3\text{PPh}_3 - 4\text{CO} - 3\text{Au} - \text{Re}]^+$.

4.4.3 Darstellung von $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]$

Einer Mischung von 1,4 g (0,61 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und 0,5 g (1,0 mmol) Ph_3PAuN_3 wird unter einem schwachen N_2 -Strom in 70 ml frisch destilliertem THF 50 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Das verwendete Kühlrohr ist aus Quarzglas. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch unter Vakuum bis zur Trockene eingengt. Den Rückstand nimmt man in 20 ml Dichlormethan auf, filtriert und überschichtet mit dem 2-fachen Volumen an *n*-Hexan.

Nach etwa 2 Wochen unter Lichtausschluss haben sich hierbei dunkelrote Nadeln gebildet.

Elementaranalyse von $C_{158}H_{121}Au_{11}N_5O_{15}P_8Re_3$ (5302,75 g/mol):

ber.	C: 35,79 %	H: 2,30 %	N: 1,32 %
gef.	C: 38,21 %	H: 3,00 %	N: 1,45 %

Die Ausbeute beträgt 11 %.

FAB(+)-MS: m/z = kein $[M]^+$; 1377,1 $[Au_3(PPh_3)_3]^+$; 1115,2 $[Au_3(PPh_3)_2]^+$; 918,6 $[Au_2(PPh_3)_2]^+$; 721,4 $[Au(PPh_3)_2]^+$; 459,0 $[AuPPh_3]^+$.

FAB(-)-MS: m/z = 953,9 $[M]^-$; 922,8 $[M - CO - H]^-$; 907,2 $[M - CO - OH]^-$; 879,2 $[M - 2CO - OH]^-$; 851,2 $[M - 3CO - OH]^-$.

4.4.4 Darstellung von $[(Ph_3PAu)_3NPPh_3](PF_6)_2$

Man löst 300 mg (1,36 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1,36 g (2,71 mmol) Ph_3PAuN_3 in der Bestrahlungsapparatur in 75 ml absolutem THF. Man bestrahlt die Lösung etwa eine Stunde, wobei das Kühlrohr aus Quarzglas verwendet wird. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel der tiefroten Lösung am Vakuum abgezogen. Den Rückstand nimmt man in CH_2Cl_2 auf und filtriert vom Unlöslichen (v. a. elementares Gold) ab. Das Filtrat wird anschließend mit festem KPF_6 versetzt und für 30 Minuten gerührt, bevor man langsam bis zur Trockene einengt. Nach erneutem Aufnehmen in Dichlormethan wird nochmals filtriert, die klare Lösung mit ca. dem 2-fachen Volumen an iPr_2O überschichtet und bei $0^\circ C$ im Dunkeln der Kristallisation überlassen. Die Ausbeute beträgt 15 %.

$C_{72}H_{60}Au_3F_{12}NP_6$ (1943,99 g/mol).

IR: $\nu(P-F) = 839(sst)$; $\delta(F-P-F) = 558(m) \text{ cm}^{-1}$.

FAB-MS: m/z = kein $[M]^{2+}$; 721,1 $[Au(PPh_3)_2]^+$; 459,0 $[AuPPh_3]^+$.

4.5 Analysenmethoden

4.5.1 Elementaranalyse

- **Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen**

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem ELEMENTAR ANALYZER, Modell 1104, der Firma CARLO ERBA.

- **Chloranalysen**

Zur Ermittlung des Chloranteils wurde nach Schöniger aufgeschlossen [108] und mit $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert [109].

4.5.2 Physikalisch-chemische Untersuchungen

- **Schwingungsspektren**

Die Schwingungsspektren wurden mit einem Fourier-Transform IR-Spektrometer der Firma PERKIN ELMER Spectrum 1000 (Messbereich $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen.

Die Substanzen wurden hierzu mit KBr verrieben und vom Gemisch Presslinge angefertigt.

- **Massenspektren**

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit folgenden Geräten:

FAB(positiv): TSQ 70 der Firma FINNIGAN (70 eV, 30°C)

FAB(negativ): Massenspektrometer MAT 711 A der Firma FINNIGAN, modifiziert von AMD-INTECTRA; (35°C, Fadenaufheizung 0 - 50 mA, Beschleunigungsspannung 8 kV, Saugblendenspannung 2 kV)

Als Matrix für die FAB-Messungen diente Nitrobenzylalkohol (NBA).

4.5.3 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS mit Graphitmonochromator bzw. einem IPDS-Einkristalldiffraktometer der Firma STOE. Für die Messungen wurde MoK_α - oder CuK_α -Strahlung verwendet.

Die Kristalle wurden dazu mit VOLTALEFF Vakuumfett oder mit Sekundenkleber auf einem Glasfaden befestigt.

Die Absorptionskorrekturen fanden mit den PLATON-Unterprogrammen PSI-SCAN [106], DIFABS [107] bzw. Programmen der Firma Stoe (X-RED, X-SHAPE [110]) statt. Das Unterprogramm SQUEEZE (BYPASS-procedure) [111] des Programmpakets PLATON [112] wurde zur Behandlung von Kristallstrukturen mit Bereichen von fehlgeordneten Lösemitteln verwendet.

4.6 Verwendete Rechenprogramme und Rechanlage

SHELXS 86, SHELXS 97	Programme zur Lösung von Kristallstrukturen [113, 114].
SHELXL 97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen [115].
HELENA; PLATON	Programme zur Berechnung von Kristallstrukturen [116, 117].
CHECKHKL	Programm zur Raumgruppenbestimmung [118].
DIAMOND	Informationssystem für Kristallstrukturen [119].
COREL DRAW	Programm für Beschriftung der Abbildungen [120].

4.7 Hinterlegung der F_O - F_C - Listen und weitere Tabellen

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen können umfangreiche Tabellen angefordert werden. Es sind dies in einzelnen Tabellen:

- Lageparameter aller Atome
- Auslenkungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome
- interatomare Abstände
- ausgewählte Winkel
- beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Diese Tabellen sind bei:

Prof. Dr. Dr. h. c. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort eingesehen werden.

Das vollständige Tabellenmaterial der vorgestellten und bereits publizierten Verbindungen wurde beim:

Cambridge Crystallographic Data Centre
12 Union Road
Cambridge
CB2 1EZ
UK

hinterlegt. Das Material kann dort unter Angabe der in den Publikationen angegebenen Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4.8 Publikationsliste

- Syntheses and structures of the heterometallic clusters $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$, and $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$
G. Pivoriunas, M. Richter, J. Strähle, *Inorg. Chim. Acta*, **2005** in Vorbereitung.
- Synthese und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPPh}_3][\text{PF}_6]_2$, einem Gold(I)phosphoraniminato-Komplex
G. Pivoriunas, C. Maichle-Mössmer, S. Schwarz, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 1743.

5 Zusammenfassung

Im ersten Teil werden die Ergebnisse von Umsetzungen beschrieben, welche die Darstellung von heteronuklearen Clustern zum Ziel hatten. Grundlage dieser Versuche waren die Umsetzungen von Rheniumcarbonyl oder Re-Au-Clustern mit Gold(I)komplexen.

Der zweite Teil zeigt die Möglichkeit der Darstellung von homonuklearen Goldclustern durch Reduktion von Gold(I)-Komplexen des Typs Ph_3AsAuX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-) mit NaBH_4 . Der dritte Teil beinhaltet die Darstellung und Charakterisierung des neuen Goldkomplexes $\text{Ph}_2(1,3\text{-dioxanyl})\text{CH}_2\text{PAuCl}$, sowie und des Phosphoraniminato-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{NPPH}_3](\text{PF}_6)_2$.

Bei der Bestrahlung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Ph_3PAuN_3 erwartet man die analogen Clusterverbindungen, die das System Mn-Au aufweist. Die Reaktion führt allerdings zu einem Gemisch der Rhenium-Goldcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$.

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (P^- ; $a = 1197,1(2)$ pm, $b = 1714,4(2)$ pm, $c = 2030,9(4)$ pm; $\alpha = 72,47(1)^\circ$, $\beta = 72,85(2)^\circ$, $\gamma = 80,83(1)^\circ$) kristallisiert isotyp zum vergleichbaren Mangancluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ und entspricht diesem auch mit seinem trigonal bipyramidal aufgebauten ReAu_4 -Grundgerüst, in dem das Rheniumatom eine Ecke der Basisfläche belegt.

Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ wurde schon früher auf verschiedenen Wegen dargestellt- zum einen durch thermische Reaktionen mit Reduktionsmitteln aus Gemischen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Ph_3PAuCl zum anderem durch Reaktion von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit der Oxoniumverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]^+$.

Für die Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ stehen ebenfalls zwei verschiedene Wege zur Verfügung. Im ersten Fall erhält man den Cluster bei der Bestrahlung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Ph_3PAuN_3 nur in geringen Mengen. Er lässt sich daher nur aufgrund des Massenspektrums nachweisen. Die andere Möglichkeit ist die Basenreaktion (Hiebersche Basenreaktion) des Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$. Bei der letzten Reaktion gelang es zum ersten mal durch Anionenaustausch Kristalle zu erhalten.

Der ReAu_6 -Cluster fällt in Form oranger Kristallblöcke ($P2_1/c$; $a = 2308,4(6)$ pm, $b = 1332,0(2)$ pm, $c = 3759,4(1)$ pm; $\beta = 98,49(2)^\circ$) an. Das Rheniumatom besetzt dabei eine axiale Position der pentagonalen Bipyramide. Bemerkenswert fällt der Vergleich mit den formel-analogen Clusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V}(\text{CO})_4]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Co}(\text{CO})_2]^+$ aus. Trotz gleicher Gesamtelektronenzahl werden verschiedene Strukturtypen ausgebildet (siehe S. 20, Abb. 15).

Die photolytische Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ mit Ph_3PAuN_3 in THF führte unerwartet zum homonuklearen Cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{NCO})_2]^+$ mit dem Rheniumkomplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{NCO})_3(\text{OH})]^-$ als Gegenion. Die Re-Au-Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ ($a = 1622,7(1)$ pm, $b = 1671,6(2)$ pm, $c = 1695,5(2)$ pm; $\alpha = 64,345(9)^\circ$, $\beta = 76,99(1)^\circ$, $\gamma = 85,66(1)^\circ$). Das kationisch Au_{11} -Clustergerüst bildet ein unvollständiges Ikosaeder, bei dem eine Dreiecksfläche durch ein einzelnes Goldatom ersetzt ist. Andere Möglichkeiten zur Beschreibung der Struktur von undecanuklearen Clustern sind eine Kombination aus einer pentagonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide oder einem zentrierten Würfel dessen eine Ecke durch ein Dreieck aus drei Goldatomen eingenommen wird.

Im dreikernigen anionischen Re-Komplex nehmen die drei Rhenium-, die drei Stickstoff- und ein Sauerstoff-Atom eine unvollständige verzerrte Cuban-Struktur ein. Diese Anordnung findet man auch im $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ Komplex. Allerdings bleibt bei der Rhenium-Verbindung eine Ecke unbesetzt (vergl. S. 51).

Die Reduktion von Ph_3AsAuCl mit Natriumborhydrid in Dichlormethan führte zum homonuklearen Neutralcluster $\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, der durch Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/{}^1\text{Pr}_2\text{O}$ in Form dunkelroter, lichtempfindlicher Kristallblöckchen isoliert werden konnte. Für den Komplex findet man die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 1628,4(3)$ pm, $b = 1755,3(4)$ pm, $c = 2947,2(1)$ pm; $\alpha = 81,51(3)^\circ$, $\beta = 88,47(2)^\circ$, $\gamma = 65,29(2)^\circ$). Die Struktur des neutralen Clusters besitzt ein zentriertes, ikosaedrisches Grundgerüst aus 13 Goldatomen.

Man findet diese zentrierte, ikosaedrische Anordnung auch bei $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$. Erstaunlich ist, dass der Triphenylarsan Ligand diese kompakte Anordnung zulässt. M. Richter gelang auf diese Weise sogar die Darstellung des $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ Clusters.

Durch Reduktion der Gold(I)-Verbindungen des Typs R_3EAuNO_3 mit Natriumborhydrid in THF sollten Goldcluster ohne zusätzliche Chloroliganden hergestellt werden. Die Reduktion von $Ph_3AsAuCl$ mit $NaBH_4$ führte zum homonuklearen Cluster $[Au_8(AsPh_3)_8]^{2+}$ ($a = 1754,9(1)$ pm, $b = 2776,0(2)$ pm, $c = 3329,2(4)$ pm; $\beta = 100,0(1)^\circ$; $P2_1/n$). Die Goldatome bilden im Clusterkation einen zentrierten, einfach überdachten Sechsring in Sesselkonformation aus. Das Strukturhomologe $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ wurde bereits 1979 von F. A. Vollenbroek et al. aufgeklärt und hinreichend beschrieben. Der Au-As-Komplex ist dagegen in der Literatur noch nicht bekannt.

Mit dem Ziel durch Variation des Phosphanliganden neue Cluster zu synthetisieren wurde der Komplex $(C_6H_5)_2(C_4H_7O_2)CH_2PAuCl$ dargestellt. Durch Umsetzung mit Reduktionsmitteln sollte neue Goldcluster erhalten werden. Die neue Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($a = 1115,9(5)$ pm, $b = 1345,1(3)$ pm, $c = 1153,9(3)$ pm).

Die Versuche den Gold(I)-Komplex $Ph_2(1,3\text{-dioxanyl})CH_2PAuCl$ durch Reduktionsreaktionen in Goldcluster zu überführen, waren jedoch bisher nicht von Erfolg gekrönt.

Die photolytischen Umsetzungen von $Cr(CO)_6$ mit Ph_3PAuN_3 führte nicht zu einem gemischten Chrom-Gold-Cluster, sondern unerwartet zu dem Phosphoraniminato-Komplex $[(Ph_3PAu)_3NPPH_3](PF_6)_2 \cdot CH_2Cl_2$. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 1200,8(1)$ pm, $b = 1495,6(2)$ pm, $c = 2053,5(5)$ pm; $\alpha = 86,97(2)^\circ$, $\beta = 82,79(1)^\circ$, $\gamma = 81,87(2)^\circ$. Ein Gold(I)phosphoraniminato-Komplex, $\{[(Me_2N)_3PAu]_3NP(NMe_2)_3\}^{2+}$ mit gleicher Ligandanordnung wurde auch von H. Schmidbaur et al. beschrieben.

Der Bildung des Phosphoraniminato-Komplexes liegt offenbar eine durch das Chromcarbonyl vermittelte Staudingerreaktion zwischen Ph_3PAuN_3 und PPh_3 zugrunde. Untersuchungen von W. Beck et al. haben gezeigt, dass Au(I)-Komplexe mit PPh_3 keine Staudingerreaktion eingehen und das Phosphan stattdessen am Goldatom koordiniert und so dessen Koordinationszahl erhöht. In diesen Fall scheint das $Cr(CO)_6$ aber offensichtlich eine solche Reaktion zu begünstigen.

Die thermischen und photolytischen Umsetzungen von $Cr(CO)_6$ mit Ph_3PAuN_3 oder $Ph_3PAuNCO$ führten neben dem oben erwähnten Phosphoraniminatokomplex nur zu den bekannten homonuklearen Au_{11} - und Au_8 -Clustern.

6 Anhang

6.1 Definitionen

- R-Werte

Der Grad an Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden der Reflexe wird durch einen Güterfaktor, den R -Wert beschrieben. Dieser ergibt sich als Summe über die Abweichungen von gemessenen F_O und berechneten F_C Strukturamplituden über alle Reflexe [115]:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_O(hkl)| - |F_C(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_O(hkl)|}$$

Zur Berechnung des Güterfaktors wR_2 verwendet das Programm SHELXL93 folgendes Gewichtungsschema:

$$w_{hkl} = \frac{1}{\left[\sigma^2 F_O^2(hkl) + (aP)^2 + (bP) \right]}$$

mit

$$P = \frac{\max(0, F_O^2) + 2F_C^2}{3}$$

Die Parameter a und b werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der gewichteten Fehlerquadrate über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot (F_o^2(hkl))^2}}$$

wR_2 ist der gewichtete R -Wert, ein Gütefaktor für eine Verfeinerung gegen F^2 -Werte. Im Normalfall ist der wR_2 -Wert ca. zwei- bis dreimal so groß wie R_1 . Für wR_2 ist in den Tabellen der kristallographischen Daten die explizite Form der Gewichtung w angegeben.

Der Faktor S ist ein Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung- Goof (Goodness of fit):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{n - p}}$$

mit n - Zahl der Reflexe;
 p - Zahl der Parameter.

Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte $S \cong 1$ annehmen.

• Temperaturparameter

Die Temperaturparameter U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors (anisotroper Temperaturfaktor) [121]:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

6.2 Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

AO	Atomorbital(e)
äq	äquatorial
ax	axial
br	breit
^t Bu	tertiär-Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
dppp	1,3- Bis(diphenylphosphino)propan
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardement (Standardmeßbereich)
FAB(5000)	Fast Atom Bombardement (Meßbereich m/Z = 450 - 5000)
FAB(-)	Fast Atom Bombardement (negative Ionen)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Übergangsmetall
m	Masse bzw. mittel
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital(e)
MS	Massenspektrum
Ph	Phenyl
ⁱ Pr ₂ O	Diisopropylether
R	organischer Rest
sch	schwach

sst	sehr stark
st	stark
THF	Tetrahydrofuran
tol	Tolyl
VEZ	Valenzelektronenzahl
X	einwertiges Anion, (Pseudo-)Halogenid
z	Ionenladung
δ	Deformationsschwingung bzw. chemische Verschiebung
ν	Valenzschwingung
ν_{as}	antisymmetrische Valenzschwingung
ν_{s}	symmetrische Valenzschwingung

6.3 Tabellen der Lage- und Auslenkungsparameter

6.3.1 [(Ph₃PAu)₄Re(CO)₄]PF₆·CH₂Cl₂

Tabelle 21: Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(Ph₃PAu)₄Re(CO)₄]PF₆·CH₂Cl₂ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,2249(1)	0,5963(1)	0,4095(1)	25(1)
Au(1)	0,3637(1)	0,4871(1)	0,3392(1)	31(1)
Au(2)	0,4524(1)	0,6399(1)	0,3320(1)	30(1)
Au(3)	0,2641(1)	0,7590(1)	0,3468(1)	33(1)
Au(4)	0,2858(1)	0,6427(1)	0,2595(1)	33(1)
P(1)	0,4546(2)	0,3756(2)	0,2975(2)	33(1)
P(2)	0,6465(2)	0,6639(2)	0,2978(2)	34(1)
P(3)	0,2519(3)	0,8996(2)	0,3164(2)	39(1)
P(4)	0,2572(2)	0,6798(2)	0,1468(2)	36(1)
O(1)	0,116(1)	0,4302(5)	0,4909(5)	65(3)
O(2)	0,392(1)	0,5474(5)	0,5106(4)	53(2)
O(3)	0,069(1)	0,6923(5)	0,5145(5)	62(3)
O(4)	0,014(1)	0,6356(8)	0,3408(6)	92(4)
C(1)	0,160(1)	0,4900(7)	0,4602(6)	43(3)
C(2)	0,338(1)	0,5667(7)	0,4696(6)	36(3)
C(3)	0,127(1)	0,6570(7)	0,4758(6)	40(3)
C(4)	0,097(1)	0,6202(8)	0,3624(7)	51(3)
C(111)	0,547(1)	0,3059(7)	0,3500(6)	40(3)
C(112)	0,605(1)	0,3348(8)	0,3851(7)	50(3)
C(113)	0,677(1)	0,284(1)	0,4232(8)	70(4)
C(114)	0,697(1)	0,2035(9)	0,4251(8)	74(5)
C(115)	0,643(1)	0,1731(8)	0,3895(9)	77(5)
C(116)	0,566(1)	0,2228(8)	0,3523(8)	60(4)
C(121)	0,345(1)	0,3155(6)	0,2952(5)	33(2)
C(122)	0,357(1)	0,2752(7)	0,2444(6)	49(3)
C(123)	0,270(1)	0,2333(8)	0,2423(7)	55(3)
C(124)	0,166(1)	0,2296(7)	0,2938(7)	53(3)
C(125)	0,150(1)	0,2665(7)	0,3466(8)	57(4)
C(126)	0,237(1)	0,3080(7)	0,3491(6)	49(3)
C(131)	0,550(1)	0,4022(6)	0,2072(6)	38(3)
C(132)	0,643(1)	0,3529(8)	0,1821(7)	51(3)
C(133)	0,715(1)	0,3774(8)	0,1121(7)	56(3)
C(134)	0,688(1)	0,451(1)	0,0716(7)	70(4)
C(135)	0,596(1)	0,503(1)	0,0930(7)	92(6)

Fortsetzung von Tabelle 21

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(136)	0,527(1)	0,4774(8)	0,1640(7)	64(4)
C(211)	0,744(1)	0,5720(7)	0,2934(6)	43(3)
C(212)	0,816(1)	0,5404(8)	0,3385(7)	59(4)
C(213)	0,886(1)	0,469(1)	0,3349(9)	76(5)
C(214)	0,886(1)	0,4287(9)	0,2859(9)	73(5)
C(215)	0,811(1)	0,457(1)	0,244(1)	79(5)
C(216)	0,740(1)	0,5295(8)	0,2463(8)	58(4)
C(221)	0,693(1)	0,7370(7)	0,2109(6)	38(3)
C(222)	0,619(1)	0,8065(7)	0,1926(7)	51(3)
C(223)	0,655(1)	0,8685(9)	0,1304(8)	69(4)
C(224)	0,763(1)	0,8578(9)	0,0837(7)	68(4)
C(225)	0,835(1)	0,7890(9)	0,0997(6)	62(4)
C(226)	0,801(1)	0,7289(8)	0,1631(6)	52(3)
C(231)	0,690(1)	0,7078(7)	0,3569(6)	36(3)
C(232)	0,634(1)	0,6910(8)	0,4288(6)	50(3)
C(233)	0,669(1)	0,720(1)	0,4737(7)	71(4)
C(234)	0,759(1)	0,7690(9)	0,4495(7)	69(4)
C(235)	0,814(1)	0,790(1)	0,3787(8)	77(5)
C(236)	0,781(1)	0,7596(8)	0,3303(7)	56(3)
C(311)	0,335(1)	0,9395(8)	0,3595(6)	52(3)
C(312)	0,302(1)	1,0155(9)	0,3739(8)	79(5)
C(313)	0,369(2)	1,0478(2)	0,405(1)	120(9)
C(314)	0,465(3)	1,003(2)	0,419(1)	141(13)
C(315)	0,500(2)	0,928(2)	0,406(1)	138(10)
C(316)	0,433(1)	0,896(1)	0,3752(9)	85(5)
C(321)	0,3024(1)	0,9500(7)	0,2216(6)	44(3)
C(322)	0,317(2)	1,0315(9)	0,1976(9)	113(8)
C(323)	0,351(2)	1,0669(9)	0,1226(9)	130(9)
C(324)	0,373(1)	1,0211(9)	0,0772(7)	63(4)
C(325)	0,364(1)	0,9401(9)	0,1006(7)	60(4)
C(326)	0,326(1)	0,9040(8)	0,1736(7)	49(3)
C(331)	0,103(1)	0,9396(6)	0,3497(6)	41(3)
C(332)	0,049(1)	0,9066(8)	0,4217(7)	53(3)
C(333)	-0,060(1)	0,9371(9)	0,4527(8)	71(4)
C(334)	-0,122(1)	0,9957(9)	0,4132(9)	79(5)
C(335)	-0,073(1)	1,026(1)	0,3403(9)	89(5)
C(336)	0,042(1)	0,9981(9)	0,3078(7)	66(4)
C(411)	0,180(1)	0,6061(7)	0,1326(6)	40(3)
C(412)	0,197(1)	0,5241(8)	0,1657(7)	58(4)
C(413)	0,148(1)	0,4649(9)	0,1517(8)	70(4)
C(414)	0,073(1)	0,4901(9)	0,1076(8)	65(4)
C(415)	0,052(1)	0,5713(9)	0,0761(7)	57(3)
C(416)	0,106(1)	0,6284(8)	0,0888(7)	49(3)
C(421)	0,172(1)	0,778(1)	0,1269(7)	45(3)
C(422)	0,094(1)	0,805(1)	0,1812(7)	50(3)

Fortsetzung von Tabelle 21

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(423)	0,030(1)	0,879(1)	0,1685(9)	69(4)
C(424)	0,046(1)	0,928(1)	0,101(1)	79(5)
C(425)	0,120(1)	0,904(1)	0,044(1)	84(5)
C(426)	0,187(1)	0,827(1)	0,0572(7)	59(3)
C(431)	0,392(1)	0,690(1)	0,0768(6)	42(3)
C(432)	0,407(1)	0,671(1)	0,0134(6)	61(4)
C(433)	0,512(1)	0,679(1)	-0,0391(7)	81(5)
C(434)	0,605(1)	0,707(1)	-0,0284(7)	62(4)
C(435)	0,594(1)	0,726(1)	0,0336(9)	65(4)
C(436)	0,488(1)	0,717(1)	0,0856(7)	53(3)
P(5)	0,0116(3)	0,2110(2)	0,1215(2)	55(1)
F(51)	0,006(2)	0,121(1)	0,130(1)	229(9)
F(52)	-0,103(1)	0,210(1)	0,1785(7)	167(5)
F(53)	0,009(2)	0,298(1)	0,114(1)	260(1)
F(54)	0,125(1)	0,207(1)	0,0649(8)	226(9)
F(55)	0,086(1)	0,186(1)	0,1752(8)	177(6)
F(56)	-0,062(1)	0,228(1)	0,0683(7)	173(6)
Cl(1)	0,6142(9)	0,1299(7)	0,1484(7)	283(6)
Cl(2)	0,709(1)	0,0006(7)	0,2375(8)	318(8)
C(5)	0,711(3)	0,080(2)	0,186(2)	260(2)

6.3.2 [(Ph₃PAu)₆Re(CO)₃]PF₆·CH₂Cl₂

Tabelle 22: Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(Ph₃PAu)₆Re(CO)₃]PF₆·CH₂Cl₂ (Standardabweichungen in Klammern). Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0,2612(1)	0,8147(1)	0,2261(1)	42(1)
Au(2)	0,3552(1)	0,9106(1)	0,1984(1)	43(1)
Au(3)	0,3559(1)	0,8302(1)	0,1225(1)	50(1)
Au(4)	0,2457(1)	0,7115(1)	0,1075(1)	50(1)
Au(5)	0,1986(1)	0,6832(1)	0,1718(1)	52(1)
Au(6)	0,2487(1)	0,8824(1)	0,1520(1)	39(1)
Re(1)	0,3158(1)	0,7201(1)	0,1747(1)	38(1)
C(1)	0,3975(7)	0,732(2)	0,1961(6)	85(8)
O(1)	0,4454(5)	0,731(1)	0,2093(4)	80(4)
C(2)	0,3054(7)	0,620(1)	0,2103(5)	59(5)
O(2)	0,3026(7)	0,560(1)	0,2315(4)	104(6)
C(3)	0,3385(7)	0,615(1)	0,1456(6)	63(5)
O(3)	0,3546(5)	0,545(1)	0,1311(4)	80(4)
P(1)	0,2250(2)	0,8417(4)	0,2790(1)	49(1)
P(2)	0,4129(2)	1,0365(3)	0,2255(1)	46(1)
P(3)	0,4216(2)	0,8597(5)	0,0833(2)	73(2)
P(4)	0,2018(2)	0,6708(4)	0,0503(1)	60(1)
P(5)	0,1134(2)	0,5989(4)	0,1765(1)	54(1)
P(6)	0,2012(2)	1,0293(3)	0,1338(1)	47(1)
C(111)	0,2465(6)	0,959(1)	0,3016(4)	48(4)*
C(112)	0,3057(8)	0,981(2)	0,3094(6)	80(6)*
C(113)	0,324(1)	1,069(2)	0,3279(6)	100(7)*
C(114)	0,281(1)	1,133(2)	0,3374(8)	130(1)*
C(115)	0,226(1)	1,114(2)	0,3298(6)	98(7)*
C(116)	0,2080(8)	1,023(2)	0,3123(5)	75(6)*
C(121)	0,2497(7)	0,746(1)	0,3118(5)	56(5)*
C(122)	0,273(1)	0,766(2)	0,3460(7)	103(8)*
C(123)	0,291(1)	0,683(2)	0,3696(8)	130(1)*
C(124)	0,2822(9)	0,590(2)	0,3581(7)	106(8)*
C(125)	0,2600(8)	0,565(2)	0,3237(6)	81(6)*
C(126)	0,2417(8)	0,648(2)	0,2994(6)	77(6)*
C(131)	0,1448(6)	0,841(1)	0,2762(4)	43(4)*
C(132)	0,1201(8)	0,823(1)	0,3057(5)	69(5)*
C(133)	0,0580(9)	0,828(2)	0,3044(6)	86(6)*
C(134)	0,0278(8)	0,855(2)	0,2745(5)	70(5)*
C(135)	0,0505(8)	0,870(2)	0,2436(6)	74(6)*
C(136)	0,1117(7)	0,865(1)	0,2444(5)	54(4)*

Fortsetzung von Tabelle 22

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(211)	0,4725(7)	1,074(1)	0,2026(5)	54(4)*
C(212)	0,4606(9)	1,088(2)	0,1659(6)	87(7)*
C(213)	0,505(1)	1,115(2)	0,1471(7)	103(8)*
C(214)	0,5623(9)	1,126(2)	0,1649(6)	92(7)*
C(215)	0,5733(9)	1,108(2)	0,2010(6)	81(6)*
C(216)	0,5308(7)	1,082(1)	0,2198(5)	59(5)*
C(221)	0,4460(6)	1,003(1)	0,2713(4)	46(4)*
C(222)	0,4590(7)	0,906(1)	0,2810(5)	61(5)*
C(223)	0,4865(8)	0,880(2)	0,3147(6)	83(6)*
C(224)	0,5016(8)	0,952(2)	0,3395(6)	84(6)*
C(225)	0,4899(8)	1,048(2)	0,3320(6)	83(6)*
C(226)	0,4605(6)	1,080(2)	0,2969(5)	56(5)*
C(231)	0,3755(7)	1,156(1)	0,2306(5)	52(4)*
C(232)	0,4008(9)	1,247(2)	0,2327(5)	79(6)*
C(233)	0,3681(9)	1,333(2)	0,2388(6)	91(7)*
C(234)	0,312(1)	1,322(2)	0,2452(6)	97(7)*
C(235)	0,287(1)	1,230(2)	0,2451(6)	90(7)*
C(236)	0,3187(8)	1,148(2)	0,2374(5)	72(6)*
C(311)	0,4963(8)	0,863(2)	0,1069(6)	71(6)*
C(312)	0,5066(9)	0,859(2)	0,1433(6)	81(6)*
C(313)	0,565(1)	0,858(8)	0,1623(7)	100(8)*
C(314)	0,609(1)	0,858(2)	0,1409(7)	105(8)*
C(315)	0,599(1)	0,865(2)	0,1051(8)	130(10)*
C(316)	0,542(1)	0,865(2)	0,0862(8)	122(9)*
C(321)	0,4211(9)	0,759(2)	0,0523(8)	126(9)*
C(322)	0,4242(9)	0,662(2)	0,0659(6)	176(14)*
C(323)	0,427(1)	0,580(2)	0,043(1)	300(3)*
C(324)	0,426(1)	0,596(2)	0,0064(9)	198(16)*
C(325)	0,423(1)	0,693(3)	-0,0072(5)	380(4)*
C(326)	0,421(1)	0,775(2)	0,0157(9)	470(5)*
C(331)	0,412(1)	0,975(1)	0,0543(5)	107(8)*
C(332)	0,4621(8)	1,032(2)	0,0536(6)	231(19)*
C(333)	0,459(1)	1,121(2)	0,0344(8)	330(3)*
C(334)	0,406(2)	1,154(2)	0,0161(6)	193(15)*
C(335)	0,356(1)	1,098(2)	0,0168(6)	210(17)*
C(336)	0,3584(8)	1,008(2)	0,0359(6)	183(14)*
C(411)	0,1231(8)	0,683(2)	0,0410(6)	78(6)*
C(412)	0,0963(9)	0,691(2)	0,0062(6)	92(7)*
C(413)	0,034(1)	0,692(2)	0,0000(8)	115(9)*
C(414)	0,001(1)	0,688(2)	0,0279(8)	122(9)*
C(415)	0,030(1)	0,677(2)	0,0632(7)	107(8)*
C(416)	0,0907(9)	0,675(2)	0,0669(6)	80(6)*
C(421)	0,2146(9)	0,543(2)	0,0385(6)	80(6)*
C(422)	0,178(1)	0,479(2)	0,0157(6)	100(8)*
C(423)	0,193(1)	0,387(2)	0,0077(7)	106(8)*

Fortsetzung von Tabelle 22

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(424)	0,241(1)	0,351(2)	0,0202(7)	111(8)*
C(425)	0,282(1)	0,399(2)	0,0422(8)	135(10)*
C(426)	0,2687(9)	0,498(2)	0,0532(6)	86(6)*
C(431)	0,2269(8)	0,748(2)	0,0156(5)	67(5)*
C(432)	0,219(1)	0,846(2)	0,0165(7)	102(8)*
C(433)	0,2351(9)	0,908(2)	-0,0096(6)	91(7)*
C(434)	0,260(1)	0,875(2)	-0,0350(8)	111(9)*
C(435)	0,271(2)	0,789(4)	-0,037(1)	223(19)*
C(436)	0,256(1)	0,708(3)	-0,0096(9)	153(12)*
C(511)	0,1138(6)	0,538(1)	0,2199(5)	49(4)*
C(512)	0,0923(9)	0,582(2)	0,2465(6)	86(7)*
C(513)	0,0967(9)	0,542(2)	0,2802(7)	103(8)*
C(514)	0,1238(9)	0,452(2)	0,2871(7)	91(7)*
C(515)	0,1442(9)	0,400(2)	0,2616(7)	98(7)*
C(516)	0,1383(8)	0,445(2)	0,2254(6)	75(6)*
C(521)	0,0992(7)	0,498(1)	0,1427(5)	53(4)*
C(522)	0,0463(9)	0,454(2)	0,1361(6)	96(7)*
C(523)	0,042(1)	0,372(2)	0,1108(7)	103(8)*
C(524)	0,084(1)	0,344(2)	0,0927(7)	103(8)*
C(525)	0,1372(9)	0,393(2)	0,1000(6)	84(6)*
C(526)	0,1462(8)	0,467(2)	0,1264(6)	79(6)*
C(531)	0,0472(8)	0,679(2)	0,1681(5)	68(5)*
C(532)	0,053(1)	0,772(2)	0,1516(6)	105(8)*
C(533)	0,001(2)	0,825(3)	0,1415(9)	172(14)*
C(534)	-0,045(1)	0,793(2)	0,1480(7)	113(9)*
C(535)	-0,055(1)	0,719(2)	0,1657(7)	113(9)*
C(536)	-0,0056(9)	0,647(2)	0,1774(6)	91(7)*
C(611)	0,2506(7)	1,131(1)	0,1331(5)	56(5)*
C(612)	0,3027(9)	1,117(2)	0,1144(6)	102(8)*
C(613)	0,340(1)	1,192(2)	0,1131(7)	114(9)*
C(614)	0,333(1)	1,284(2)	0,1290(7)	102(8)*
C(615)	0,288(1)	1,308(2)	0,1456(7)	107(8)*
C(616)	0,2416(9)	1,223(2)	0,1474(6)	82(6)*
C(621)	0,1495(7)	1,072(1)	0,1622(5)	53(4)*
C(622)	0,0958(9)	1,112(2)	0,1475(7)	94(7)*
C(623)	0,062(1)	1,144(2)	0,1720(7)	107(8)*
C(624)	0,077(1)	1,144(2)	0,2085(7)	106(8)*
C(625)	0,1282(8)	1,105(2)	0,2213(6)	81(6)*
C(626)	0,1651(7)	1,067(1)	0,1984(5)	57(5)*
C(631)	0,1604(6)	1,032(1)	0,0896(5)	52(4)*
C(632)	0,1658(8)	1,109(2)	0,0649(6)	82(6)*
C(633)	0,1309(9)	1,105(2)	0,0298(7)	102(8)*
C(634)	0,0891(9)	1,024(2)	0,0217(6)	90(7)*
C(635)	0,0848(8)	0,951(2)	0,0458(6)	83(6)*
C(636)	0,1208(6)	0,952(1)	0,0798(5)	52(4)*

Fortsetzung von Tabelle 22

Atom	x	y	z	U _{eq}
P(7)	0,2127(2)	1,1717(5)	-0,0820(2)	73(2)*
F(1)	0,216(1)	1,163(2)	-0,0432(6)	226(11)*
F(2)	0,258(1)	1,092(2)	-0,0772(6)	259(14)*
F(3)	0,209(2)	1,177(2)	-0,1208(6)	330(2)*
F(4)	0,177(1)	1,086(2)	-0,088(1)	311(17)*
F(5)	0,252(2)	1,249(2)	-0,078(1)	350(2)*
F(6)	0,167(1)	1,242(3)	-0,0832(9)	320(19)*
Cl(1)	0,0333(4)	0,5893(7)	0,4259(3)	163(3)
Cl(2)	0,1101(7)	0,656(1)	0,3823(5)	295(7)
C(12)	0,105(1)	0,600(2)	0,4201(8)	149(11)

6.3.3 [Au₁₁(PPh₃)₈(NCO)₂][Re₃(CO)₉(NCO)₃(OH)]·CH₂Cl₂

Tabelle 23: Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in
[Au₁₁(PPh₃)₈(NCO)₂][Re₃(CO)₉(NCO)₃(OH)]·CH₂Cl₂
(Standardabweichungen in Klammern).
Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0,1679(1)	0,7875(1)	0,5105(1)	18(1)
Au(2)	0,2482(1)	0,6557(1)	0,6275(1)	23(1)
Au(3)	0,1340(1)	0,6240(1)	0,5318(1)	26(1)
Au(4)	0,0165(1)	0,7721(1)	0,4803(1)	24(1)
Au(5)	0,0495(1)	0,8873(1)	0,5626(1)	24(1)
Au(6)	0,1895(1)	0,8170(1)	0,6502(1)	25(1)
Au(7)	0,3027(1)	0,7209(1)	0,4315(1)	28(1)
Au(8)	0,1720(1)	0,8250(1)	0,3398(1)	26(1)
Au(9)	0,2000(1)	0,9600(1)	0,4085(1)	25(1)
Au(10)	0,3230(1)	0,8435(1)	0,5029(1)	27(1)
Au(11)	0,0589(1)	0,6930(1)	0,6678(1)	34(1)
P(2)	0,3156(2)	0,5539(2)	0,7342(2)	23(1)
P(3)	0,1101(2)	0,4782(2)	0,5637(2)	28(1)
P(4)	-0,1183(2)	0,7436(2)	0,4755(2)	27(1)
P(5)	-0,0590(2)	0,9693(2)	0,6006(2)	26(1)
P(6)	0,2057(2)	0,8564(2)	0,7593(2)	27(1)
P(7)	0,4354(2)	0,7083(2)	0,3537(2)	34(1)
P(8)	0,1832(2)	0,8477(2)	0,1935(2)	28(1)
P(9)	0,2335(2)	1,1068(2)	0,3150(2)	28(1)
N(101)	0,4449(9)	0,8867(8)	0,4960(9)	52(3)*
N(111)	-0,0216(8)	0,6190(8)	0,7917(8)	46(3)*
O(101)	0,473(1)	0,963(1)	0,574(1)	90(4)*
O(111)	-0,116(1)	0,520(1)	0,919(1)	95(5)*
C(101)	0,4547(8)	0,9243(8)	0,5360(8)	31(2)*
C(111)	-0,0671(8)	0,5726(7)	0,8533(8)	26(2)*
C(211)	0,4157(8)	0,5985(7)	0,7349(8)	28(2)*
C(212)	0,4804(9)	0,5445(8)	0,7682(9)	35(3)*
C(213)	0,556(1)	0,5820(9)	0,764(1)	45(3)*
C(214)	0,567(1)	0,6729(9)	0,725(1)	44(3)*
C(215)	0,5050(9)	0,7268(9)	0,6893(9)	39(3)*
C(216)	0,4286(9)	0,6876(9)	0,6954(9)	39(3)*
C(221)	0,2513(8)	0,5181(7)	0,8468(8)	26(2)*
C(222)	0,285(1)	0,489(1)	0,922(1)	50(4)*
C(223)	0,235(1)	0,453(1)	1,008(1)	46(3)*
C(224)	0,151(1)	0,454(1)	1,019(1)	51(4)*
C(225)	0,115(1)	0,484(1)	0,947(1)	55(4)*

Fortsetzung von Tabelle 23

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(226)	0,166(1)	0,5193(9)	0,859(1)	45(3)*
C(231)	0,3458(8)	0,4499(7)	0,7285(8)	30(2)*
C(232)	0,314(1)	0,3683(9)	0,793(1)	46(3)*
C(233)	0,340(1)	0,287(1)	0,790(1)	57(4)*
C(234)	0,400(1)	0,293(1)	0,720(1)	46(3)*
C(235)	0,437(1)	0,371(1)	0,651(1)	62(4)*
C(236)	0,409(1)	0,449(1)	0,658(1)	52(4)*
C(311)	0,0185(8)	0,4486(8)	0,5348(8)	32(3)*
C(312)	-0,0286(9)	0,3699(8)	0,5901(9)	37(3)*
C(313)	-0,099(1)	0,349(1)	0,564(1)	51(4)*
C(314)	-0,121(1)	0,407(1)	0,485(1)	52(4)*
C(315)	-0,073(1)	0,481(1)	0,433(1)	49(3)*
C(316)	-0,0079(9)	0,5066(8)	0,4538(9)	36(3)*
C(321)	0,2009(8)	0,4328(8)	0,5095(8)	31(2)*
C(322)	0,191(1)	0,3772(9)	0,4733(9)	39(3)*
C(323)	0,259(1)	0,345(1)	0,435(1)	50(4)*
C(324)	0,342(1)	0,3689(9)	0,432(1)	46(3)*
C(325)	0,349(1)	0,424(1)	0,466(1)	69(5)*
C(326)	0,279(1)	0,455(1)	0,513(1)	59(4)*
C(331)	0,0963(8)	0,4055(8)	0,6837(8)	32(2)*
C(332)	0,0377(9)	0,4283(9)	0,7456(9)	41(3)*
C(333)	0,019(1)	0,372(1)	0,833(1)	59(4)*
C(334)	0,063(1)	0,292(1)	0,864(1)	66(5)*
C(335)	0,119(1)	0,269(1)	0,803(1)	57(4)*
C(336)	0,1382(9)	0,3235(8)	0,7158(9)	39(3)*
C(411)	-0,1928(8)	0,8300(7)	0,4632(8)	29(2)*
C(412)	-0,165(1)	0,9209(9)	0,4121(9)	40(3)*
C(413)	-0,225(1)	0,990(1)	0,397(1)	59(4)*
C(414)	-0,309(1)	0,970(1)	0,427(1)	47(3)*
C(415)	-0,34(1)	0,883(1)	0,477(1)	50(4)*
C(416)	-0,280(1)	0,812(1)	0,495(1)	44(3)*
C(421)	-0,1640(8)	0,6514(8)	0,5832(8)	33(3)*
C(422)	-0,1806(9)	0,6688(9)	0,6579(9)	39(3)*
C(423)	-0,207(1)	0,6011(9)	0,743(1)	47(3)*
C(424)	-0,212(1)	0,513(1)	0,751(1)	54(4)*
C(425)	-0,195(1)	0,497(1)	0,682(1)	72(5)*
C(426)	-0,169(1)	0,5658(9)	0,593(1)	45(3)*
C(431)	-0,1282(8)	0,7130(7)	0,3856(8)	28(2)*
C(432)	-0,208(1)	0,6877(9)	0,382(1)	45(3)*
C(433)	-0,214(1)	0,673(1)	0,308(1)	50(4)*
C(434)	-0,146(1)	0,682(1)	0,243(1)	54(4)*
C(435)	-0,068(1)	0,7079(9)	0,245(1)	44(3)*
C(436)	-0,062(1)	0,7233(9)	0,3195(9)	43(3)*
C(511)	-0,0461(8)	1,0214(7)	0,6739(8)	30(2)*
C(512)	0,0335(9)	1,0529(8)	0,6646(9)	40(3)*

Fortsetzung von Tabelle 23

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(513)	0,051(1)	1,104(1)	0,706(1)	53(4)*
C(514)	-0,023(1)	1,124(1)	0,762(1)	46(3)*
C(515)	-0,102(1)	1,083(1)	0,778(1)	52(4)*
C(516)	-0,113(1)	1,037(1)	0,730(1)	52(4)*
C(521)	-0,1568(9)	0,9053(8)	0,6618(8)	34(3)*
C(522)	-0,153(1)	0,8358(9)	0,7458(9)	40(3)*
C(523)	-0,226(1)	0,788(1)	0,803(1)	50(4)*
C(524)	-0,306(1)	0,811(1)	0,774(1)	51(4)*
C(525)	-0,306(1)	0,8760(9)	0,691(1)	47(3)*
C(526)	-0,233(1)	0,9241(9)	0,634(1)	44(3)*
C(531)	-0,0844(8)	1,0611(8)	0,5039(8)	31(2)*
C(532)	-0,140(1)	1,125(1)	0,510(1)	50(4)*
C(533)	-0,155(1)	1,206(1)	0,433(1)	61(4)*
C(534)	-0,114(1)	1,213(1)	0,351(1)	63(4)*
C(535)	-0,053(1)	1,145(1)	0,342(1)	55(4)*
C(536)	-0,0430(9)	1,0733(8)	0,4181(9)	37(3)*
C(611)	0,2364(9)	0,9732(8)	0,7175(8)	33(3)*
C(612)	0,254(1)	1,0241(9)	0,627(1)	43(3)*
C(613)	0,283(1)	1,114(1)	0,589(1)	49(3)*
C(614)	0,294(1)	1,147(1)	0,651(1)	56(4)*
C(615)	0,276(1)	1,096(1)	0,740(1)	49(3)*
C(616)	0,2463(9)	1,0084(8)	0,7758(9)	35(3)*
C(621)	0,1053(8)	0,8309(7)	0,8433(8)	29(2)*
C(622)	0,066(1)	0,8861(9)	0,883(1)	43(3)*
C(623)	-0,011(1)	0,860(1)	0,947(1)	53(4)*
C(624)	-0,046(1)	0,782(1)	0,967(1)	53(4)*
C(625)	-0,012(1)	0,7267(9)	0,929(1)	43(3)*
C(626)	0,0635(9)	0,7488(9)	0,870(1)	38(3)*
C(631)	0,2875(9)	0,8024(8)	0,819(1)	37(3)*
C(632)	0,280(1)	0,719(1)	0,891(1)	58(4)*
C(633)	0,347(1)	0,678(1)	0,935(1)	61(4)*
C(634)	0,420(1)	0,723(1)	0,907(1)	64(5)*
C(635)	0,432(1)	0,807(1)	0,836(1)	57(4)*
C(636)	0,370(1)	0,851(1)	0,792(1)	53(4)*
C(711)	0,5052(8)	0,6352(8)	0,424(1)	30(2)*
C(712)	0,5241(9)	0,6553(8)	0,489(1)	37(3)*
C(713)	0,580(1)	0,605(1)	0,540(1)	57(4)*
C(714)	0,614(1)	0,531(1)	0,530(1)	56(4)*
C(715)	0,596(1)	0,5119(9)	0,465(1)	43(3)*
C(716)	0,5447(8)	0,5625(8)	0,412(1)	34(3)*
C(721)	0,494(1)	0,8140(9)	0,301(1)	46(3)*
C(722)	0,577(1)	0,824(1)	0,298(1)	63(4)*
C(723)	0,614(1)	0,908(1)	0,258(1)	76(5)*
C(724)	0,571(1)	0,982(1)	0,217(1)	75(5)*
C(725)	0,493(2)	0,971(2)	0,217(2)	87(6)*

Fortsetzung von Tabelle 23

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(726)	0,445(1)	0,890(1)	0,256(1)	64(4)*
C(731)	0,444(1)	0,6718(9)	0,266(1)	44(3)*
C(732)	0,379(1)	0,617(1)	0,271(1)	56(4)*
C(733)	0,386(1)	0,589(1)	0,205(1)	71(5)*
C(734)	0,460(1)	0,611(1)	0,137(2)	75(5)*
C(735)	0,520(1)	0,662(1)	0,129(1)	72(5)*
C(736)	0,516(1)	0,693(1)	0,195(1)	51(4)*
C(811)	0,1060(9)	0,9228(8)	0,1378(9)	36(3)*
C(812)	0,123(1)	0,9683(9)	0,046(1)	46(3)*
C(813)	0,047(1)	1,023(1)	0,009(1)	59(4)*
C(814)	-0,020(1)	1,030(1)	0,060(1)	72(5)*
C(815)	-0,033(1)	0,990(1)	0,150(1)	72(5)*
C(816)	0,030(1)	0,936(1)	0,190(1)	49(3)*
C(821)	0,1633(8)	0,7440(8)	0,1873(8)	32(3)*
C(822)	0,1674(9)	0,6659(8)	0,2562(9)	39(3)*
C(823)	0,153(1)	0,582(1)	0,255(1)	59(4)*
C(824)	0,139(1)	0,584(1)	0,180(1)	47(3)*
C(825)	0,133(1)	0,668(1)	0,107(1)	55(4)*
C(826)	0,149(1)	0,746(1)	0,108(1)	46(3)*
C(831)	0,2826(9)	0,8913(9)	0,1170(9)	40(3)*
C(832)	0,311(1)	0,978(1)	0,092(1)	66(5)*
C(833)	0,385(1)	1,014(1)	0,035(1)	64(4)*
C(834)	0,437(2)	0,965(1)	-0,006(1)	75(5)*
C(835)	0,415(1)	0,875(1)	0,021(1)	66(5)*
C(836)	0,337(1)	0,840(1)	0,078(1)	53(4)*
C(911)	0,160(7)	1,1878(7)	0,3357(7)	25(2)*
C(912)	0,1248(8)	1,1688(7)	0,4273(8)	27(2)*
C(913)	0,0686(9)	1,2283(8)	0,4480(9)	37(3)*
C(914)	0,052(1)	1,3071(9)	0,378(1)	45(3)*
C(915)	0,086(1)	1,324(1)	0,290(1)	47(3)*
C(916)	0,1374(9)	1,2638(9)	0,269(1)	42(3)*
C(921)	0,2344(8)	1,1373(7)	0,1975(8)	28(2)*
C(922)	0,1611(9)	1,1208(8)	0,1798(9)	39(3)*
C(923)	0,148(1)	1,1533(9)	0,091(1)	47(3)*
C(924)	0,214(1)	1,199(1)	0,023(1)	55(4)*
C(925)	0,291(1)	1,215(1)	0,040(1)	49(3)*
C(926)	0,300(1)	1,1843(9)	0,1264(9)	40(3)*
C(931)	0,3353(9)	1,1475(8)	0,3122(9)	36(3)*
C(932)	0,349(1)	1,239(1)	0,276(1)	51(4)*
C(933)	0,423(1)	1,272(1)	0,279(1)	58(4)*
C(934)	0,481(1)	1,216(2)	0,316(2)	87(6)*
C(935)	0,470(2)	1,127(2)	0,353(2)	80(6)*
C(936)	0,393(1)	1,091(1)	0,347(1)	68(5)*
Re(1)	-0,3801(1)	1,4259(1)	0,0430(1)	36(1)*
Re(2)	-0,2326(1)	1,4395(1)	0,1593(1)	39(1)*

Fortsetzung von Tabelle 23

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(3)	-0,2242(1)	1,2690(1)	0,0915(1)	42(1)*
O(11)	-0,573(1)	1,430(1)	0,068(1)	83(4)*
O(12)	-0,382(1)	1,3883(8)	-0,1164(9)	66(3)*
O(13)	-0,3769(8)	1,6283(7)	-0,0615(8)	56(3)*
O(21)	-0,2252(9)	1,6453(9)	0,0633(9)	73(3)*
O(22)	-0,2398(9)	1,4493(9)	0,3366(9)	73(3)*
O(23)	-0,041(1)	1,4575(9)	0,129(1)	79(4)*
O(31)	-0,2270(9)	1,0667(9)	0,1778(9)	69(3)*
O(32)	-0,198(1)	1,259(1)	-0,086(1)	91(4)*
O(33)	-0,031(1)	1,2687(9)	0,075(1)	77(4)*
O(41)	-0,2435(6)	1,4134(5)	0,0458(6)	34(2)*
N(121)	-0,3693(7)	1,4315(7)	0,1675(7)	35(2)*
N(131)	-0,3635(8)	1,2821(7)	0,1157(8)	43(3)*
N(141)	-0,2459(9)	1,2938(9)	0,2123(9)	52(3)*
O(121)	-0,469(1)	1,4365(9)	0,289(1)	79(4)*
O(131)	-0,464(2)	1,196(2)	0,112(2)	141(8)*
O(141)	-0,316(1)	1,198(1)	0,352(1)	109(5)*
C(121)	-0,4203(8)	1,4349(7)	0,2274(8)	28(2)*
C(141)	-0,2843(9)	1,2504(9)	0,280(1)	40(3)*
C(131)	-0,415(1)	1,2367(9)	0,1128(9)	40(3)*
C(11)	-0,501(1)	1,428(1)	0,058(1)	51(4)*
C(12)	-0,3798(9)	1,4038(9)	-0,0562(9)	39(3)*
C(13)	-0,3770(9)	1,5517(8)	-0,0254(9)	37(3)*
C(21)	-0,226(1)	1,567(1)	0,096(1)	52(4)*
C(22)	-0,233(1)	1,447(1)	0,268(1)	57(4)*
C(23)	-0,113(1)	1,444(1)	0,143(1)	54(4)*
C(31)	-0,223(1)	1,142(1)	0,149(1)	65(5)*
C(32)	-0,211(1)	1,261(1)	-0,017(1)	66(5)*
C(33)	-0,104(1)	1,266(1)	0,081(1)	57(4)*
C(900)	0,589(3)	0,133(3)	0,562(3)	199(19)*
Cl(1)	0,5438(8)	0,2484(8)	0,5136(8)	177(4)*
Cl(2)	0,542(1)	0,080(1)	0,686(1)	225(6)*

6.3.4 Au₁₃(AsPh₃)₇Cl₅·CH₂Cl₂

Tabelle 24: Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in Au₁₃(AsPh₃)₇Cl₅·CH₂Cl₂ (Standardabweichungen in Klammern).
Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0,8936(1)	0,2819(1)	0,3300(1)	34(1)
Au(2)	0,8319(1)	0,4594(1)	0,3359(1)	32(1)
Au(3)	0,8518(1)	0,4235(1)	0,1802(1)	34(1)
Au(4)	0,6031(1)	0,4254(1)	0,2635(1)	37(1)
Au(5)	0,8124(1)	0,5471(1)	0,2421(1)	34(1)
Au(6)	0,6524(1)	0,5554(1)	0,2890(1)	36(1)
Au(7)	0,9033(1)	0,2591(1)	0,2337(1)	35(1)
Au(8)	0,7024(1)	0,3900(1)	0,3471(1)	37(1)
Au(9)	0,9576(1)	0,3807(1)	0,2653(1)	32(1)
Au(10)	0,6680(1)	0,5224(1)	0,1947(1)	37(1)
Au(11)	0,7520(1)	0,2605(1)	0,2888(1)	39(1)
Au(12)	0,7230(1)	0,3437(1)	0,1957(1)	40(1)
Au(13)	0,7792(1)	0,4058(1)	0,2641(1)	28(1)
As(1)	0,9879(3)	0,1708(3)	0,3871(1)	36(1)
As(2)	0,8858(3)	0,4869(3)	0,4035(1)	37(1)
As(3)	0,9096(3)	0,4483(3)	0,1072(1)	38(1)
As(4)	0,4529(3)	0,4372(3)	0,2587(1)	42(1)
As(5)	0,8460(3)	0,6685(3)	0,2220(1)	37(1)
As(6)	0,5316(3)	0,6850(3)	0,3052(1)	46(1)
As(7)	1,0106(3)	0,1383(3)	0,2034(1)	45(1)
Cl(8)	0,6321(8)	0,3802(8)	0,4162(4)	65(4)
Cl(9)	1,1098(7)	0,3603(7)	0,2663(3)	47(3)
Cl(10)	0,5861(8)	0,6161(7)	0,1308(4)	66(4)
Cl(11)	0,7413(9)	0,1343(8)	0,3176(5)	80(4)
Cl(12)	0,674(1)	0,2840(9)	0,1399(4)	79(4)
C(111)	0,918(3)	0,155(3)	0,441(1)	41(10)*
C(112)	0,830(4)	0,184(4)	0,434(2)	90(17)*
C(113)	0,772(4)	0,171(3)	0,469(2)	89(17)*
C(114)	0,822(3)	0,127(3)	0,511(2)	66(13)*
C(115)	0,913(5)	0,096(4)	0,521(2)	120(2)*
C(116)	0,959(3)	0,113(3)	0,480(2)	63(13)*
C(121)	1,041(3)	0,059(3)	0,367(1)	43(10)*
C(122)	0,990(3)	0,021(3)	0,363(2)	68(14)*
C(123)	1,023(5)	-0,063(4)	0,347(2)	120(2)*
C(124)	1,105(5)	-0,085(4)	0,344(2)	110(2)*
C(125)	1,176(6)	-0,064(5)	0,347(2)	140(3)*
C(126)	1,132(4)	0,019(4)	0,359(2)	86(16)*

Fortsetzung von Tabelle 24

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(131)	1,092(2)	0,183(2)	0,409(1)	36(10)*
C(132)	1,105(3)	0,253(3)	0,388(1)	54(12)*
C(133)	1,177(3)	0,262(3)	0,402(2)	75(15)*
C(134)	1,242(4)	0,214(4)	0,435(2)	85(16)*
C(135)	1,226(5)	0,141(4)	0,452(2)	120(2)*
C(136)	1,156(4)	0,125(4)	0,441(2)	94(18)*
C(211)	1,003(2)	0,489(2)	0,399(1)	27(9)*
C(212)	1,043(3)	0,500(3)	0,435(2)	75(15)*
C(213)	1,134(3)	0,497(3)	0,426(2)	68(14)*
C(214)	1,173(3)	0,491(3)	0,385(2)	60(13)*
C(215)	1,127(2)	0,482(2)	0,352(1)	38(10)*
C(216)	1,040(3)	0,480(3)	0,358(1)	50(11)*
C(221)	0,807(2)	0,590(2)	0,426(1)	43(10)*
C(222)	0,838(2)	0,650(2)	0,433(1)	99(19)*
C(223)	0,780(3)	0,724(2)	0,448(1)	140(2)*
C(224)	0,691(2)	0,739(2)	0,457(1)	78(15)*
C(225)	0,660(2)	0,679(2)	0,450(1)	83(16)*
C(226)	0,718(2)	0,604(2)	0,434(1)	110(2)*
C(231)	0,895(3)	0,402(2)	0,456(1)	41(10)*
C(232)	0,821(3)	0,398(2)	0,467(1)	42(10)*
C(233)	0,825(4)	0,337(4)	0,510(2)	91(17)*
C(234)	0,896(3)	0,297(3)	0,533(2)	66(13)*
C(235)	0,979(4)	0,295(4)	0,520(2)	87(17)*
C(236)	0,984(3)	0,356(3)	0,481(2)	68(14)*
C(311)	1,036(2)	0,384(2)	0,102(1)	29(9)*
C(312)	1,082(3)	0,368(3)	0,062(2)	60(13)*
C(313)	1,174(4)	0,323(3)	0,061(2)	84(16)*
C(314)	1,225(3)	0,289(3)	0,104(2)	71(14)*
C(315)	1,185(3)	0,307(3)	0,146(2)	72(14)*
C(316)	1,090(3)	0,351(3)	0,144(1)	51(11)*
C(321)	0,886(2)	0,564(2)	0,085(1)	33(9)*
C(322)	0,958(3)	0,586(3)	0,075(1)	45(11)*
C(323)	0,941(4)	0,671(4)	0,059(2)	99(19)*
C(324)	0,849(4)	0,730(4)	0,054(2)	92(17)*
C(325)	0,777(6)	0,707(6)	0,064(2)	150(3)*
C(326)	0,800(3)	0,628(3)	0,085(2)	72(14)*
C(331)	0,863(3)	0,420(3)	0,058(1)	53(12)*
C(332)	0,855(3)	0,457(3)	0,014(2)	74(15)*
C(333)	0,819(4)	0,446(4)	-0,022(2)	120(2)*
C(334)	0,780(4)	0,396(4)	-0,012(2)	92(18)*
C(335)	0,752(6)	0,381(5)	0,035(3)	150(3)*
C(336)	0,811(4)	0,377(4)	0,067(2)	86(17)*
C(411)	0,416(3)	0,452(3)	0,199(1)	49(11)*
C(412)	0,439(4)	0,506(4)	0,165(2)	104(19)*
C(413)	0,425(4)	0,509(4)	0,114(2)	110(2)*

Fortsetzung von Tabelle 24

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(414)	0,387(3)	0,457(4)	0,103(2)	81(16)*
C(415)	0,356(6)	0,418(6)	0,130(3)	170(3)*
C(416)	0,367(3)	0,409(3)	0,184(2)	85(16)*
C(421)	0,435(2)	0,340(2)	0,290(1)	44(11)*
C(422)	0,511(2)	0,265(2)	0,303(1)	110(2)*
C(423)	0,499(2)	0,193(2)	0,323(3)	130(2)*
C(424)	0,413(3)	0,197(2)	0,329(1)	160(3)*
C(425)	0,338(2)	0,272(2)	0,316(1)	69(14)*
C(426)	0,349(2)	0,344(2)	0,296(1)	44(11)*
C(431)	0,363(2)	0,528(2)	0,285(1)	38(10)*
C(432)	0,276(3)	0,582(3)	0,266(2)	58(12)*
C(433)	0,208(4)	0,639(4)	0,286(2)	94(18)*
C(434)	0,228(4)	0,652(4)	0,325(2)	87(17)*
C(435)	0,308(3)	0,606(3)	0,348(2)	77(15)*
C(436)	0,374(3)	0,540(3)	0,327(2)	60(13)*
C(511)	0,866(3)	0,717(2)	0,271(1)	38(10)*
C(512)	0,953(3)	0,684(3)	0,291(1)	57(12)*
C(513)	0,975(3)	0,711(3)	0,331(1)	56(12)*
C(514)	0,906(4)	0,773(3)	0,348(2)	81(16)*
C(515)	0,828(4)	0,811(4)	0,328(2)	87(17)*
C(516)	0,801(4)	0,786(3)	0,288(2)	83(16)*
C(521)	0,955(3)	0,646(3)	0,190(1)	41(10)*
C(522)	1,024(3)	0,562(3)	0,195(1)	44(11)*
C(523)	1,105(3)	0,541(3)	0,175(1)	50(11)*
C(524)	1,132(4)	0,602(3)	0,155(2)	82(16)*
C(525)	1,069(3)	0,688(3)	0,153(2)	78(15)*
C(526)	0,974(3)	0,710(3)	0,168(2)	70(14)*
C(531)	0,752(3)	0,759(3)	0,185(1)	53(12)*
C(532)	0,753(4)	0,842(4)	0,173(2)	99(19)*
C(533)	0,686(4)	0,913(5)	0,149(2)	110(2)*
C(534)	0,611(4)	0,889(4)	0,130(1)	82(16)*
C(535)	0,607(3)	0,814(3)	0,142(2)	69(14)*
C(536)	0,685(3)	0,744(3)	0,171(1)	59(13)*
C(611)	0,485(2)	0,680(2)	0,365(1)	37(10)*
C(612)	0,515(3)	0,600(3)	0,393(1)	47(11)*
C(613)	0,487(3)	0,588(3)	0,434(2)	66(13)*
C(614)	0,429(3)	0,662(3)	0,454(2)	75(15)*
C(615)	0,395(4)	0,746(4)	0,428(2)	96(18)*
C(616)	0,421(3)	0,751(3)	0,380(2)	78(15)*
C(621)	0,554(3)	0,786(3)	0,298(2)	58(13)*
C(622)	0,532(4)	0,837(4)	0,259(2)	100(19)*
C(623)	0,547(4)	0,913(4)	0,250(2)	110(2)*
C(624)	0,563(5)	0,946(5)	0,283(3)	150(3)*
C(625)	0,579(4)	0,883(4)	0,329(2)	100(2)*
C(626)	0,578(4)	0,807(4)	0,338(2)	92(18)*

Fortsetzung von Tabelle 24

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(631)	0,429(3)	0,721(3)	0,265(2)	55(12)*
C(632)	0,342(4)	0,778(4)	0,274(2)	110(2)*
C(633)	0,277(4)	0,795(3)	0,240(2)	85(16)*
C(634)	0,289(3)	0,774(3)	0,197(2)	54(12)*
C(635)	0,370(3)	0,732(3)	0,185(2)	73(15)*
C(636)	0,440(5)	0,701(4)	0,220(2)	110(2)*
C(711)	0,988(3)	0,040(3)	0,215(1)	50(11)*
C(712)	1,034(3)	-0,032(3)	0,195(1)	55(12)*
C(713)	1,010(4)	-0,108(4)	0,206(2)	101(19)*
C(714)	0,953(4)	-0,103(4)	0,232(2)	77(15)*
C(715)	0,896(5)	-0,036(5)	0,251(2)	140(3)*
C(716)	0,920(4)	0,039(4)	0,240(2)	91(17)*
C(721)	1,126(4)	0,106(3)	0,222(2)	78(15)*
C(722)	1,209(7)	0,033(6)	0,208(3)	180(4)*
C(723)	1,292(7)	0,015(6)	0,231(3)	180(3)*
C(724)	1,302(6)	0,061(6)	0,262(3)	140(3)*
C(725)	1,237(7)	0,129(6)	0,267(3)	160(3)*
C(726)	1,146(4)	0,152(4)	0,255(2)	87(17)*
C(731)	1,015(3)	0,150(3)	0,139(1)	86(17)*
C(732)	0,944(3)	0,153(3)	0,113(2)	110(2)*
C(733)	0,951(3)	0,158(3)	0,065(2)	160(3)*
C(734)	1,028(4)	0,160(3)	0,045(1)	160(3)*
C(735)	1,098(3)	0,157(4)	0,071(2)	200(4)*
C(736)	1,092(3)	0,152(3)	0,119(2)	160(3)*
C(800)	0,259(7)	-0,022(7)	0,577(4)	240(5)*
Cl(13)	0,156(1)	0,063(1)	0,567(1)	139(7)*
Cl(14)	0,345(2)	0,012(2)	0,581(1)	207(11)*

6.3.5 [Au₈(AsPh₃)₈](PF₆)₂**Tabelle 25:** Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [Au₈(AsPh₃)₈](PF₆)₂ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0,1834(1)	0,6923(1)	0,9895(1)	46(1)
Au(2)	0,1219(1)	0,7667(1)	0,8985(1)	45(1)
Au(3)	0,2106(1)	0,7601(1)	1,0573(1)	44(1)
Au(4)	0,3129(1)	0,8042(1)	1,0104(1)	42(1)
Au(5)	0,0360(1)	0,7302(1)	0,9555(1)	44(1)
Au(6)	0,0556(1)	0,7886(1)	1,0249(1)	47(1)
Au(7)	0,2752(1)	0,7445(1)	0,9400(1)	42(1)
Au(8)	0,1659(1)	0,7834(1)	0,9782(1)	34(1)
As(1)	0,1986(1)	0,6083(1)	0,9980(1)	50(1)
As(2)	0,0783(1)	0,7663(1)	0,8256(1)	50(1)
As(3)	0,2532(1)	0,7410(1)	1,1286(1)	52(1)
As(4)	0,4334(1)	0,8420(1)	1,0393(1)	45(1)
As(5)	-0,0834(1)	0,6868(1)	0,9364(1)	47(1)
As(6)	-0,0507(1)	0,8180(1)	1,0551(1)	50(1)
As(7)	0,3759(1)	0,7171(1)	0,9041(1)	46(1)
As(8)	0,1543(1)	0,8711(1)	0,9675(1)	42(1)
C(111)	0,134(1)	0,5689(6)	0,9581(6)	56(5)
C(112)	0,064(1)	0,5516(7)	0,9681(6)	61(5)
C(113)	0,020(1)	0,5256(8)	0,9383(7)	77(7)
C(114)	0,040(2)	0,5165(8)	0,9008(8)	100(9)
C(115)	0,104(1)	0,5330(9)	0,8919(7)	86(7)
C(116)	0,153(1)	0,5602(8)	0,9209(6)	70(6)
C(121)	0,301(1)	0,5864(6)	0,9962(5)	46(4)
C(122)	0,360(1)	0,6184(8)	1,0081(5)	60(5)
C(123)	0,434(1)	0,6085(9)	1,0080(7)	83(7)
C(124)	0,453(2)	0,564(1)	0,9935(9)	121(12)
C(125)	0,395(2)	0,533(1)	0,9801(8)	100(9)
C(126)	0,317(1)	0,5436(6)	0,9815(5)	57(5)
C(131)	0,178(1)	0,5843(6)	1,0491(6)	56(5)
C(132)	0,196(1)	0,5380(7)	1,0624(6)	85(7)
C(133)	0,182(1)	0,520(1)	1,0994(8)	103(9)
C(134)	0,151(1)	0,550(1)	1,1242(7)	89(8)
C(135)	0,129(1)	0,598(1)	1,1120(6)	74(7)
C(136)	0,144(1)	0,6153(8)	1,0745(5)	63(6)
C(211)	0,118(1)	0,8209(7)	0,7976(5)	56(5)
C(212)	0,132(1)	0,8174(8)	0,7578(6)	78(7)
C(213)	0,155(1)	0,858(1)	0,7402(6)	83(8)
C(214)	0,161(2)	0,9012(9)	0,7595(9)	108(9)
C(215)	0,147(2)	0,9046(8)	0,7989(9)	109(9)

Fortsetzung von Tabelle 25

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(216)	0,124(2)	0,8636(8)	0,8177(7)	101(8)
C(221)	-0,029(1)	0,7702(8)	0,8055(4)	51(5)
C(222)	-0,066(1)	0,8140(7)	0,7992(5)	60(5)
C(223)	-0,145(1)	0,8186(9)	0,7875(6)	67(6)
C(224)	-0,186(1)	0,777(1)	0,7787(5)	88(9)
C(225)	-0,156(1)	0,7321(9)	0,7829(6)	74(7)
C(226)	-0,074(1)	0,7296(8)	0,7965(6)	74(6)
C(231)	0,107(1)	0,7069(7)	0,8017(5)	54(5)
C(232)	0,153(1)	0,6749(8)	0,8271(6)	66(6)
C(233)	0,176(1)	0,630(1)	0,8124(6)	97(8)
C(234)	0,146(1)	0,6166(8)	0,7744(7)	78(7)
C(235)	0,101(1)	0,6476(9)	0,7480(7)	87(7)
C(236)	0,081(1)	0,6929(9)	0,7622(6)	84(7)
C(311)	0,288(1)	0,7942(7)	1,1611(5)	58(5)
C(312)	0,364(1)	0,8094(9)	1,1674(6)	81(7)
C(313)	0,392(1)	0,850(1)	1,1888(6)	87(8)
C(314)	0,343(2)	0,879(1)	1,2050(7)	106(9)
C(315)	0,263(2)	0,865(1)	1,2003(7)	108(9)
C(316)	0,245(2)	0,822(1)	1,1781(8)	125(11)
C(321)	0,336(1)	0,6937(8)	1,1414(5)	55(5)
C(322)	0,381(1)	0,6909(8)	1,1794(5)	63(6)
C(323)	0,437(1)	0,6575(9)	1,1877(6)	72(7)
C(324)	0,447(1)	0,6230(9)	1,1580(7)	86(7)
C(325)	0,399(1)	0,6247(8)	1,1202(7)	78(6)
C(326)	0,341(1)	0,6588(8)	1,1129(7)	67(6)
C(331)	0,174(1)	0,7161(7)	1,1546(4)	48(5)
C(332)	0,097(1)	0,731(1)	1,1403(6)	103(9)
C(333)	0,033(2)	0,714(1)	1,1572(6)	117(11)
C(334)	0,055(1)	0,6819(9)	1,1913(8)	98(8)
C(335)	0,124(1)	0,6698(8)	1,2066(6)	69(6)
C(336)	0,186(1)	0,6849(7)	1,1890(5)	64(6)
C(411)	0,434(1)	0,9054(6)	1,0625(5)	41(4)
C(412)	0,453(1)	0,9446(7)	1,0436(6)	75(6)
C(413)	0,448(1)	0,9908(7)	1,0590(7)	78(7)
C(414)	0,423(1)	0,9970(8)	1,0965(7)	82(7)
C(415)	0,399(1)	0,9584(8)	1,1167(6)	77(7)
C(416)	0,402(1)	0,9138(8)	1,0989(6)	73(6)
C(421)	0,509(1)	0,8534(6)	1,0031(6)	52(5)
C(422)	0,586(1)	0,8627(7)	1,0187(7)	68(6)
C(423)	0,632(1)	0,8750(9)	0,9944(8)	89(8)
C(424)	0,606(1)	0,8807(7)	0,9529(7)	70(6)
C(425)	0,529(2)	0,8718(8)	0,9354(6)	82(7)
C(426)	0,480(1)	0,8575(6)	0,9616(5)	52(5)
C(431)	0,489(1)	0,8042(7)	1,0837(4)	46(5)
C(432)	0,477(1)	0,7543(6)	1,0809(5)	57(5)

Fortsetzung von Tabelle 25

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(433)	0,519(1)	0,7269(8)	1,1117(6)	73(6)
C(434)	0,576(1)	0,7448(9)	1,1419(6)	76(7)
C(435)	0,586(1)	0,794(1)	1,1425(6)	71(6)
C(436)	0,544(1)	0,8251(8)	1,1132(5)	65(5)
C(511)	-0,172(1)	0,7290(7)	0,9235(6)	56(5)
C(512)	-0,179(1)	0,7584(7)	0,8892(5)	64(6)
C(513)	-0,238(1)	0,7911(8)	0,8796(6)	81(7)
C(514)	-0,289(1)	0,7964(8)	0,9036(7)	83(7)
C(515)	-0,283(1)	0,7697(8)	0,9390(6)	73(6)
C(516)	-0,224(1)	0,7361(7)	0,9520(5)	57(5)
C(521)	-0,090(1)	0,6490(7)	0,8881(5)	59(5)
C(522)	-0,023(1)	0,6359(7)	0,8734(5)	58(5)
C(523)	-0,030(1)	0,6081(8)	0,8389(6)	74(7)
C(524)	-0,099(2)	0,5938(7)	0,8186(6)	84(8)
C(525)	-0,167(2)	0,6067(9)	0,8315(7)	98(9)
C(526)	-0,161(1)	0,6339(8)	0,8654(6)	80(7)
C(531)	-0,110(1)	0,6431(6)	0,9754(5)	48(5)
C(532)	-0,180(1)	0,6192(7)	0,9701(6)	61(5)
C(533)	-0,200(1)	0,5863(6)	0,9994(6)	67(6)
C(534)	-0,147(1)	0,5782(7)	1,0358(6)	65(6)
C(535)	-0,075(1)	0,6002(7)	1,0400(6)	68(6)
C(536)	-0,056(1)	0,6329(7)	1,0109(5)	62(5)
C(611)	-0,134(1)	0,7759(6)	1,0631(5)	54(5)
C(612)	-0,207(1)	0,7957(7)	1,0630(6)	70(6)
C(613)	-0,263(1)	0,7641(8)	1,0718(6)	69(6)
C(614)	-0,250(1)	0,7156(8)	1,0793(5)	69(6)
C(615)	-0,179(1)	0,6968(8)	1,0787(5)	71(6)
C(616)	-0,121(1)	0,7262(8)	1,0699(6)	79(7)
C(621)	-0,022(1)	0,8467(7)	1,1092(5)	56(5)
C(622)	0,047(1)	0,8713(8)	1,1177(6)	81(7)
C(623)	0,069(1)	0,8953(9)	1,1547(7)	98(9)
C(624)	0,018(2)	0,892(1)	1,1817(6)	122(12)
C(625)	-0,049(2)	0,867(2)	1,1742(9)	143(15)
C(626)	-0,068(1)	0,8439(1)	1,1383(7)	100(9)
C(631)	-0,109(1)	0,8691(6)	1,0240(5)	49(5)
C(632)	-0,137(1)	0,8631(7)	0,9829(6)	59(5)
C(633)	-0,178(1)	0,8994(9)	0,9604(6)	68(6)
C(634)	-0,190(1)	0,9409(9)	0,9795(7)	76(7)
C(635)	-0,162(1)	0,9493(8)	1,0181(8)	91(8)
C(636)	-0,120(1)	0,9142(7)	1,0406(6)	69(6)
C(711)	0,398(1)	0,7663(7)	0,8664(5)	59(5)
C(712)	0,470(1)	0,7809(8)	0,8612(6)	68(6)
C(713)	0,482(2)	0,817(1)	0,8352(7)	92(8)
C(714)	0,423(2)	0,8374(9)	0,8119(7)	81(7)
C(715)	0,349(2)	0,8227(9)	0,8142(7)	101(8)

Fortsetzung von Tabelle 25

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(716)	0,336(1)	0,7878(8)	0,8433(6)	71(6)
C(721)	0,362(1)	0,6592(6)	0,8724(5)	45(4)
C(722)	0,373(1)	0,6570(7)	0,8320(5)	61(5)
C(723)	0,371(1)	0,6147(8)	0,8105(6)	66(6)
C(724)	0,357(1)	0,5714(8)	0,8304(7)	75(6)
C(725)	0,346(1)	0,5726(8)	0,8711(7)	82(7)
C(726)	0,348(1)	0,6171(7)	0,8905(6)	62(5)
C(731)	0,475(1)	0,7043(6)	0,9388(5)	42(4)
C(732)	0,495(1)	0,7239(7)	0,9756(5)	56(5)
C(733)	0,563(1)	0,7159(8)	1,0005(6)	77(6)
C(734)	0,614(1)	0,6821(8)	0,9894(7)	80(7)
C(735)	0,595(1)	0,6600(7)	0,9517(7)	72(6)
C(736)	0,527(1)	0,6702(8)	0,9269(7)	84(7)
C(811)	0,142(1)	0,9106(6)	1,0152(4)	39(4)
C(812)	0,201(1)	0,9105(7)	1,0466(6)	64(6)
C(813)	0,194(1)	0,9409(8)	1,0812(5)	74(7)
C(814)	0,133(2)	0,9695(7)	1,0814(6)	79(7)
C(815)	0,076(1)	0,9689(7)	1,0472(6)	69(6)
C(816)	0,083(1)	0,9389(7)	1,0146(5)	55(5)
C(821)	0,242(1)	0,9032(6)	0,9485(5)	44(4)
C(822)	0,263(1)	0,8834(7)	0,9146(6)	64(6)
C(823)	0,320(1)	0,9069(9)	0,8954(6)	72(6)
C(824)	0,354(1)	0,949(1)	0,9133(8)	92(8)
C(825)	0,334(1)	0,9671(7)	0,9491(7)	75(6)
C(826)	0,277(1)	0,9444(7)	0,9653(6)	64(6)
C(831)	0,070(1)	0,8932(7)	0,9263(5)	44(4)
C(832)	0,004(1)	0,8678(8)	0,9169(5)	55(5)
C(833)	-0,058(1)	0,8839(7)	0,8879(6)	60(5)
C(834)	-0,049(1)	0,9282(7)	0,8672(5)	61(6)
C(835)	0,019(1)	0,9541(7)	0,8781(6)	73(6)
C(836)	0,076(1)	0,9378(6)	0,9067(4)	47(5)
P(1)	0,1679(7)	0,9184(4)	0,6153(3)	159(2)
F(11)	0,092(1)	0,9438(6)	0,5991(5)	159(2)
F(12)	0,248(1)	0,8912(6)	0,6282(5)	159(2)
F(13)	0,212(1)	0,9632(6)	0,6048(5)	159(2)
F(14)	0,169(1)	0,8957(6)	0,5732(6)	159(2)
F(15)	0,131(1)	0,8721(6)	0,6274(5)	159(2)
F(16)	0,164(1)	0,9400(6)	0,6581(6)	159(2)
P(2)	0,1740(6)	0,5806(4)	0,3208(3)	138(2)
F(21)	0,1680(9)	0,5717(6)	0,2742(4)	138(2)
F(22)	0,1874(9)	0,5890(6)	0,3671(4)	138(2)
F(23)	0,1873(9)	0,5262(6)	0,3282(4)	138(2)
F(24)	0,262(1)	0,5876(6)	0,3224(4)	138(2)
F(25)	0,158(1)	0,6369(6)	0,3112(4)	138(2)
F(26)	0,088(1)	0,5704(6)	0,3255(4)	138(2)

6.3.6 Ph₂(1,3-dioxanyl)CH₂PAuCl

Tabelle 26: Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in Ph₂(1,3-dioxanyl)CH₂PAuCl (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0,9108(1)	0,0039(1)	0,3295(1)	28(1)
P(1)	0,7322(1)	-0,0207(1)	0,4110(1)	26(1)
Cl(1)	1,0905(1)	0,0276(1)	0,2383(2)	46(1)
O(1)	0,7624(5)	0,2133(4)	0,4329(4)	40(1)
O(2)	0,7414(5)	0,2108(3)	0,6342(4)	43(1)
C(100)	0,6965(6)	0,0665(5)	0,5287(5)	33(1)
C(111)	0,7765(6)	0,1554(5)	0,5348(5)	34(1)
C(112)	0,8192(9)	0,2954(5)	0,6501(7)	50(2)
C(113)	0,8137(9)	0,3585(5)	0,5435(8)	56(2)
C(114)	0,8426(8)	0,2968(6)	0,4366(8)	51(2)
C(121)	0,7179(5)	-0,1432(4)	0,4768(5)	26(1)
C(122)	0,7948(6)	-0,2187(5)	0,4429(6)	32(2)
C(123)	0,7873(7)	-0,3124(5)	0,4902(6)	41(2)
C(124)	0,7061(7)	-0,3284(5)	0,5790(6)	41(2)
C(125)	0,6294(6)	-0,2536(5)	0,6140(6)	39(2)
C(126)	0,6343(5)	-0,1610(5)	0,5634(5)	31(1)
C(131)	0,6094(5)	-0,0105(4)	0,3054(5)	29(1)
C(132)	0,5277(6)	-0,0857(6)	0,2923(7)	43(2)
C(133)	0,4381(7)	-0,0769(6)	0,2079(7)	49(2)
C(134)	0,4309(6)	0,0076(6)	0,1419(6)	47(2)
C(135)	0,5146(7)	0,0835(5)	0,1563(6)	41(2)
C(136)	0,6046(6)	0,0746(5)	0,2381(6)	35(1)

6.3.7 [(Ph₃PAu)₃NPPPh₃](PF₆)₂·CH₂Cl₂

Tabelle 27: Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(Ph₃PAu)₃NPPPh₃](PF₆)₂·CH₂Cl₂ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0,0060(1)	0,8486(1)	0,8104(1)	29(1)
Au(2)	-0,0065(1)	0,8065(1)	0,6672(1)	30(1)
Au(3)	-0,1328(1)	0,6969(1)	0,7672(1)	29(1)
N(1)	-0,1195(4)	0,8346(3)	0,7518(2)	26(1)
P(1)	0,1551(1)	0,8550(1)	0,8648(1)	33(1)
P(2)	0,1124(1)	0,7723(1)	0,5767(1)	33(1)
P(3)	-0,1496(1)	0,5497(1)	0,7776(1)	34(1)
P(4)	-0,2314(1)	0,9091(1)	0,7545(1)	26(1)
C(111)	0,1234(5)	0,8527(4)	0,9527(3)	35(1)
C(112)	0,2041(6)	0,8243(5)	0,9957(3)	48(2)
C(113)	0,1774(8)	0,8253(5)	1,0624(4)	63(2)
C(114)	0,0692(9)	0,8550(6)	1,0887(4)	72(3)
C(115)	-0,0146(7)	0,8833(5)	1,0487(4)	64(2)
C(116)	0,0126(6)	0,8824(4)	0,9805(3)	48(2)
C(121)	0,2232(5)	0,9535(4)	0,8406(3)	34(1)
C(122)	0,1898(6)	1,0095(4)	0,7879(3)	47(2)
C(123)	0,2453(7)	1,0829(5)	0,7670(4)	56(2)
C(124)	0,3353(7)	1,1009(5)	0,7975(4)	60(2)
C(125)	0,3676(6)	1,0459(5)	0,8497(4)	52(2)
C(126)	0,3123(5)	0,9728(4)	0,8707(3)	43(2)
C(131)	0,2620(5)	0,7589(4)	0,8431(3)	37(1)
C(132)	0,2523(7)	0,6762(5)	0,8734(4)	62(2)
C(133)	0,3260(9)	0,6015(6)	0,8539(5)	75(3)
C(134)	0,4100(9)	0,6081(7)	0,8051(6)	92(3)
C(135)	0,4224(8)	0,6893(7)	0,7735(6)	97(4)
C(136)	0,3480(7)	0,7662(6)	0,7936(4)	66(2)
C(211)	0,0339(6)	0,7370(4)	0,5154(3)	42(2)
C(212)	0,0713(7)	0,6626(6)	0,4791(4)	81(3)
C(213)	0,0010(9)	0,6347(8)	0,4378(6)	112(4)
C(214)	-0,1019(7)	0,6815(6)	0,4314(4)	75(3)
C(215)	-0,1371(7)	0,7586(6)	0,4652(4)	63(2)
C(216)	-0,0701(6)	0,7856(5)	0,5079(3)	52(2)
C(221)	0,1810(5)	0,8680(4)	0,5437(3)	36(1)
C(222)	0,2012(5)	0,9311(4)	0,5857(3)	44(2)
C(223)	0,2577(6)	1,0023(5)	0,5624(4)	59(2)
C(224)	0,2940(7)	1,0101(6)	0,4971(5)	70(2)
C(225)	0,2758(8)	0,9492(6)	0,4543(4)	72(3)
C(226)	0,2175(6)	0,8771(5)	0,4773(3)	54(2)
C(231)	0,2218(5)	0,6793(4)	0,5882(3)	39(1)

Fortsetzung von Tabelle 27

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(232)	0,3304(6)	0,6770(5)	0,5566(3)	47(2)
C(233)	0,4092(6)	0,6006(5)	0,5629(4)	60(2)
C(234)	0,3788(7)	0,5273(5)	0,5997(5)	75(3)
C(235)	0,2721(8)	0,5285(6)	0,6309(5)	87(3)
C(236)	0,1933(7)	0,6050(5)	0,6263(4)	69(2)
C(311)	-0,2241(5)	0,5168(4)	0,7133(3)	36(1)
C(312)	-0,2034(6)	0,5554(4)	0,6501(3)	44(2)
C(313)	-0,2549(7)	0,5292(5)	0,5996(4)	57(2)
C(314)	-0,3251(7)	0,4640(5)	0,6097(4)	61(2)
C(315)	-0,3489(7)	0,4273(5)	0,6720(4)	61(2)
C(316)	-0,2994(6)	0,4545(4)	0,7247(3)	47(2)
C(321)	-0,0177(6)	0,4727(4)	0,7735(3)	38(1)
C(322)	-0,0110(8)	0,3877(6)	0,7515(5)	88(3)
C(323)	0,0870(9)	0,3287(6)	0,7518(6)	100(4)
C(324)	0,1795(8)	0,3525(6)	0,7715(5)	76(3)
C(325)	0,1745(8)	0,4360(7)	0,7933(6)	105(4)
C(326)	0,0735(7)	0,4974(6)	0,7942(5)	86(3)
C(331)	-0,2297(5)	0,5246(4)	0,8550(3)	38(1)
C(332)	-0,3224(6)	0,5860(5)	0,8773(4)	56(2)
C(333)	-0,3835(7)	0,5718(6)	0,9375(4)	68(2)
C(334)	-0,3522(7)	0,4965(6)	0,9756(4)	65(2)
C(335)	-0,2641(8)	0,4345(6)	0,9533(4)	73(3)
C(336)	-0,2019(7)	0,4480(5)	0,8924(4)	57(2)
C(411)	-0,1965(5)	1,0213(4)	0,7321(3)	33(1)
C(412)	-0,0962(6)	1,0333(4)	0,6940(3)	43(2)
C(413)	-0,0747(7)	1,1200(5)	0,6734(4)	57(2)
C(414)	-0,1526(8)	1,1932(5)	0,6910(4)	59(2)
C(415)	-0,2515(8)	1,1825(5)	0,7284(4)	69(2)
C(416)	-0,2757(6)	1,0958(4)	0,7508(3)	53(2)
C(421)	-0,3293(5)	0,8846(4)	0,7004(3)	30(1)
C(422)	-0,4320(5)	0,9408(5)	0,7000(3)	50(2)
C(423)	-0,5085(6)	0,9249(6)	0,6585(4)	60(2)
C(424)	-0,4843(6)	0,8543(5)	0,6168(4)	54(2)
C(425)	0,3850(6)	0,2016(5)	0,3826(3)	51(2)
C(426)	-0,3046(5)	0,8136(4)	0,6573(3)	40(1)
C(431)	-0,3059(5)	0,9102(4)	0,8365(3)	34(1)
C(432)	-0,3827(5)	0,8492(4)	0,8541(3)	43(2)
C(433)	-0,4289(6)	0,8414(5)	0,9196(4)	57(2)
C(434)	-0,3997(8)	0,8926(6)	0,9653(4)	69(2)
C(435)	-0,3233(8)	0,9528(6)	0,9475(4)	74(3)
C(436)	-0,2767(6)	0,9623(5)	0,8839(3)	52(2)
P(5)	0,4963(2)	0,7105(1)	0,1190(1)	54(1)
F(51)	0,4610(5)	0,7154(3)	0,0465(2)	81(2)
F(52)	0,3728(4)	0,6885(4)	0,1465(2)	83(2)
F(53)	0,5279(6)	0,7086(5)	0,1904(3)	114(2)

Fortsetzung von Tabelle 27

Atom	x	y	z	U _{eq}
F(54)	0,4498(4)	0,8153(3)	0,1238(3)	88(2)
F(55)	0,5400(6)	0,6086(4)	0,1125(3)	116(2)
F(56)	0,6163(4)	0,7373(4)	0,0908(3)	100(2)
P(6)	0,5577(2)	0,7670(1)	0,3899(1)	45(1)
F(61)	0,6776(4)	0,7989(4)	0,3662(2)	86(2)
F(62)	0,5809(5)	0,6972(4)	0,3344(3)	101(2)
F(63)	0,5366(6)	0,8333(4)	0,4468(3)	122(2)
F(64)	0,6159(5)	0,6949(4)	0,4387(3)	103(2)
F(65)	0,4394(4)	0,7331(4)	0,4122(2)	95(2)
F(66)	0,5015(5)	0,8377(4)	0,3419(3)	101(2)
Cl(1)	0,1188(4)	0,2904(3)	0,0691(1)	147(2)
Cl(2)	0,0466(8)	0,3862(6)	-0,0372(4)	350(5)
C(700)	0,1485(9)	0,3330(9)	-0,0062(6)	119(4)

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. Walther, *Z. Chem.* **1986**, 26(12), 421.
- [2] J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1166.
- [3] W. T. Robinson, J. E. Fergusson, B. R. Penfold, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 116.
- [4] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [5] R. Chevrel in: *Superconductore Materials Sciences Metallurgy, Fabrication and Applications*, S. Foner, B. B. Schwarz (Eds.), Kap. 10, Plenum Press, New York, **1981**.
- [6] W. Jahn, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44b, 1313 und **2001**, 56b, 728.
- [7] P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 5085.
- [8] P. A. Frey et al., *Biochemistry*, **1984**, 23, 3849 bzw. 3857 bzw. 3863.
- [9] S. Weinstein, W. Jahn, H. Hansen, H. G. Wittmann, A. Yonath, *J. Biol. Chem.*, **1989**, 264(32), 19138.
- [10] S. Weinstein, W. Jahn, M. Laschever, T. Arad, W. Tichalaar, M. Haider, C. Glotz, T. Boeckh, Z. Berkovitch-Yellin, et al., *J. Cryst. Growth*, **1992**, 122(1-4), 286.
- [11] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Progress in Inorg. Chem.*, **1984**, 32, 237.
- [12] P. G. Jones, *Gold Bull.*, **1983**, 16(4), 114.
- [13] M. Richter, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 918.
- [14] M. Richter, *Dissertation, Universität Tübingen*, **2004**.
- [15] M. McPartlin, R. Mason, L. Malatesta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 334.
- [16] F. Cariati, L. Naldini, *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, 5, 172.
- [17] L. Malatesta, *Gold Bull.*, **1975**, 8, 48.
- [18] F. Cariati, L. Naldini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2286.
- [19] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 201.
- [20] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Callis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 3634.
- [21] F. A. Vollenbroeck, D. C. P. Bouten, J. M. Trooster, J. P. van Berg, J. J. Bour, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1345.
- [22] M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 385.

- [23] F. Demartin, M. Manassero, L. Naldini, R. Ruggeri, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 222
- [24] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P.T. Beurskens, M. Roseboom, J. N. Noordik, *Inorg. Chem.*, **1982**, 4321.
- [25] F. A. Vollenbroeck, J. J. Bour, J. W. A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1980**, 99, 137.
- [26] F. A. Vollenbroeck, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. M. Trooster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1981**, 100, 375.
- [27] J. Mielcke, *Diplomarbeit, Universität Tübingen*, **1989**.
- [28] G. Beuter, *Dissertation, Universität Tübingen*, **1990**.
- [29] J. G. M van der Linden, M. L. H. Paulissen, J.E.J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1903.
- [30] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *Recl. Chim. Pays-Bas*, **1984**, 103, 13.
- [31] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim*, **1962**.
- [32] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie, B. G. Teubner, Stuttgart*, **1991**, 155ff.
- [33] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1.
- [34] K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 792.
K. Wade, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, **1972**, 8, 559.
- [35] D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 610.
- [36] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 133.
- [37] D. M. P. Mingos, *Polyhedron*, **1984**, 12, 1289.
- [38] P. Braunstein, J. Rose, *Gold Bull.*, **1985**, 18, 17.
- [39] D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 327.
- [40] C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1741.
- [41] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, C33.
- [42] S. S. D. Brown, S. Hudson, I. D. Salter, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1967.
- [43] J. W. Lauher, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7648.
- [44] M. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6825.

- [45] C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 2889.
- [46] A. J. Layton, R. S. Nyholm, G. A. Pneumaticakis, M. L. Tobe, *Chem. Ind. (London)*, **1967**, 465.
- [47] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 260.
- [48] B. K. Toe, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2221.
- [49] P. B. F. Kanters, J. J. Bour, P.P. J. Schlebos, W. P. Bosman, H. Behm, J. J. Steggerda, L. N. Ito, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2591.
- [50] G. Beuter, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44b, 647.
- [51] G. Beuter, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 372, 67.
- [52] G. Beuter, A. Brodbeck, M. Holzer, S. Maier, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 616, 27.
- [53] R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 725.
- [54] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 171.
- [55] T. L. Blundell, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1685.
- [56] A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. Sheldrick, K. D. Rouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 723.
- [57] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Taylor, *Polyhedron*, **1982**, 1, 105.
- [58] J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6106.
- [59] A. L. Casalnuovo, L. H. Pignolet, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5957.
- [60] B. R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Hufmann, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3489.
- [61] J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 488, 15.
- [62] G. Beuter, J. Strähle, *J. Less Common Met.*, **1989**, 156, 387.
- [63] J. Mielcke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 464.
- [64] M. Holzer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 786.
- [65] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 1801.
- [66] M. Holzer, *Dissertation, Universität Tübingen*, **1994**.
- [67] M. Richter, D. Fenske, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **2000**, 55b, 907.
- [68] W. Tam, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 2545.

- [69] W. Tam, M. Marsi, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1413.
- [70] B. K. Nicholson, M. I. Bruce, O. bin Shawkataly, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 440, 411.
- [71] P. J. Dyson, D. M. P. Mingos, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., **1999**, 511.
- [72] G. Beuter, J. Mielcke, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 593, 35.
- [73] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 145, 204.
W. Hieber, G. Brendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 324, 289.
- [74] I. P. Lorenz, *Organometallchemie von Übergangsmetallen, 1. Aufl.* Attempto Verlag Tübingen, **1990**, 62.
- [75] J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. K. Buskes, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 146.
- [76] N. C. Baenziger, W. E Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 962.
- [77] W. P. Bosman, W. Bos, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2093.
- [78] P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1481.
- [79] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *Chem. Comm.*, **1970**, 1210.
- [80] J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, *J. Crystallogr. Spectros. Res.*, **1983**, 13, 373.
- [81] W. Bos, R. P. F. Kanters, C. J. Van Halen, W. P. Bosman, H. Behm, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Bour, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 307, 385.
- [82] R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 479.
- [83] K. P. Hall, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 268, 275.
- [84] H. D. Wersching, *Dissertation, Universität Tübingen*, **1997**.
- [85] W. A. Herrmann, R. Alberto, J. C. Bryan, A. P. Sattelberger, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 1107.
- [86] A. Laguna in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., **1999**, 349.
- [87] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1163.
- [88] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Chiani, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 859.
- [89] F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 387.

- [90] N. J. deStefano, J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 999.
- [91] A. D. Westland, *Can. J. Chem.*, **1969**, *47*, 4135.
- [92] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1730.
- [93] E. Lindner, A. Sickinger, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *349*, 75.
- [94] J. Strähle in P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds): *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 1, Wiley-VCH Weinheim, **1999**, 535.
- [95] G. Beuter, J. Strähle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1094.
- [96] J. D. Pethe, *Dissertation, Universität Tübingen*, **1998**.
- [97] J. D. Pethe, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **1999**, *54b*, 381.
- [98] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 19.
- [99] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1602.
F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1544.
- [100] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *158*, 131.
- [101] A. Bauer, N. W. Mitzel, A. Schier, D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, *130*, 323.
- [102] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, *2*, 635.
- [103] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Chem. Ber.*, **1969**, *102*, 1976.
- [104] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Aufl., **1981**, Bd. 3, 2019.
- [105] D. I. Nichols, A. S. Charleston, *J. Chem. Soc.*, **1969**, (A), 2581.
- [106] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **1968**, *A24*, 351.
- [107] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, **1983**, *A39*, 158.
- [108] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 123.
- [109] A. Dirscherl, F. Erne, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 866.
- [110] W. Herrendorf, HABITUS, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [111] P. van Sluis, A. L. Spek, PLATON-subprogram, an effective cure for the disordered solvent syndrome in crystal structure refinement, *Acta Cryst.*, **1990**, *A46*, 194.

-
- [112] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, *J.Appl.Cryst.*, **2003**, 36, 7.
- [113] G. M. Sheldrick, *Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Universität Göttingen **1986**.
- [114] G. M. Sheldrick, *Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Universität Göttingen **1997**.
- [115] G. M. Sheldrick, *Fortran-Programm zur Kristallstrukturverfeinerung aus Intensitätsdaten*, Universität Göttingen **1997**.
- [116] A. L. Spek, *Programm for data reduction of CAD4 data*, Lab. For Crystal and Structural Chemistry, University of Utrecht, Holland **1993**.
- [117] A. L. Spek, *FORTTRAN-Programm zur Berechnung kristallographischer Daten*, Lab. For Crystal and Structural Chemistry, University of Utrecht, Holland **1996**.
- [118] *Programm zur Raumgruppenbestimmung*, Teil des Programmpakets SLQS, M. Kretschmer, Universität Tübingen **1998**.
- [119] K. Brandenburg, *Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 2.1c*, **1999**.
- [120] *Grafikprogramm CorelDraw Version 12.0*, Corel Corporation **2003**.
- [121] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **1959**, 12, 609.

Meine akademischen Lehrer waren:



A. Abrutis, V. Aleksa, S. Armalis, V. Balevičius, G. Baltrūnas, J. Barkauskas, A. Bastys, I. Blažys, A. Brukštus, S. Budrienė, E. Butkus, H. Cesiulis, V. Daujotis, G. Dienys, A. Domarkas, A. Džiuvė, E. Gaidamauskas, A. Gruodis, V. Jakubkienė, T. Jankauskas, D. Jasaitis, K. Juodkazis, J. Kadziauskas, P. Kadziauskas, A. Kareiva, A. Kavaliauskas, R. Kazlauskas, L. Kimtys, M. Krenevičienė, V. Kubilius, L. Labanauskas, R. Makuška, A. Padarauskas, D. Plaušinitis, A. Ramanavičius, R. Raudonis, V. Skučas, A. Stončius, A. Survila, V. Šablinskas, J. Škadauskas, S. Tautkus, A. Teišerskienė, A. Teišerskis, S. Tumkevičius, G. Urbelis, G. Valinčius.



K. Albert, G. Häfelinger, H.-J. Meyer, E. Schweda, J. Strähle.

Lebenslauf

Gintaras Pivoriūnas

Persönliche Daten:

Geburtstag	22. Januar 1978
Geburtsort	Vilnius, Litauen
Eltern	Petras Pivoriūnas Julija Pivoriūnienė
Familienstand	ledig

Schulbildung:

1985 - 1996	Besuch der Schule M. Biržiškos in Vilnius
Juni 1993	Abschluss vergleichbar mit dt. Realschulabschluss
Juni 1996	Abschluss vergleichbar mit dt. Abitur

Universitätsausbildung:

September 1996	Beginn des Bachelorstudiums der Chemie an der Universität Vilnius
Juni 2000	Bachelorarbeit: <i>Untersuchung der Adsorption von Rhodamingelb auf BiOCl</i>
September 2000	Beginn des Magisterstudiums der Chemie an der Universität Vilnius
Juni 2002	Magisterarbeit: <i>Untersuchung von auf Gold-Oberfläche gebildeten Lignin-Schichten mit der Quarzkristall-Mikrowaage</i>
Oktober 2002- Oktober 2005	Beginn der Promotion in Chemie an der Universität Tübingen Dissertation: <i>Synthese, Struktur und Charakterisierung neuer Goldcluster</i> Die Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle angefertigt.