

Neue Goldcluster

Synthesen und Kristallstrukturen

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von

Markus Ralph Richter

Tag der mündlichen Prüfung:

9. Juni 2004

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1999 bis März 2004 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 die interessante Aufgabenstellung dieser Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die großzügige Freiheit bei der Bearbeitung des Themas.

DANKE...

allen Kolleginnen und Kollegen für die freundschaftliche Atmosphäre, insbesondere der Kaffee-Runde im 4. Stock.

dem Laborgenossen Dr. Haipeng Jing für das angenehme Arbeitsklima im 7. Stock.

Frau Dr. Irina Jakovleva für die Organisierung des Nachmittags-Tees im 9. Stock.

Herrn Simon Schwarz für die Ausrichtung des Freitags-Biers in verschiedenen Stockwerken.

Frau Dr. Adelheid Hagenbach, Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer und Frau Elke Niquet für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse, die Einweisung in die Bedienung der CAD4-Diffraktometer und die Hilfe bei kristallographischen Problemen.

dem Diffraktometerteam mit Frau Elke Niquet, Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer, Herrn Dr. Simon Schwarz und Herrn Dipl.-Ing. Karl-Heinz Ableitner für die sehr gute Zusammenarbeit.

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

Herrn Gintaras Pivoriunas für Anfertigung bzw. Beschriftung der Abbildungen.

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.

Frau Angelika Ehmann für die Anfertigung der NMR-Spektren.

nochmals Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer für das gründliche Korrekturlesen der Arbeit.

Frau Rita Raus für die freundliche Hilfe bei der Erledigung bürokratischer Lästigkeiten und viele nette Unterhaltungen.

allen anderen, die hier vergessen wurden.

Ein Extradank für alles „Mögliche und Unmögliches“ geht an das Nili.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	4
2.1 Homonukleare Goldcluster	4
2.1.1 Synthese der Goldcluster	5
2.1.2 Allgemeine Modelle zur Clusterbindung.....	7
2.1.3 Strukturen und Bindungsverhältnisse homonuklearer Goldcluster	8
2.2 Heteronukleare Goldcluster	15
2.2.1 Synthese der Heterogoldcluster	15
2.2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse.....	18
3 Ergebnisse und Diskussion	26
3A Umsetzungen von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit Carbonylmetallaten	26
3A.1 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	29
3A.1.1 Vorbemerkung	29
3A.1.2 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	30
3A.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	31
3A.1.4 Strukturbestimmung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	32
3A.1.5 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	34
3A.2 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	42
3A.2.1 Vorbemerkung	42
3A.2.2 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$	42
3A.2.3 Spektroskopische Untersuchungen	43
3A.2.4 Strukturbestimmung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$	45
3A.2.5 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$	47
3A.3 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit „ $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-\epsilon}$ “	53
3A.3.1 Vorbemerkung	53
3A.3.2 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$	53
3A.3.3 Spektroskopische Untersuchungen	54
3A.3.4 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$	56
3A.3.5 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$	58
3A.3.6 Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{Toluol}$	61
3A.3.7 Diskussion der Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{Toluol}$	62
3A.4 Strukturaufklärung von „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-\epsilon}$ “	66

3A.4.1 Vorbemerkung	66
3A.4.2 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$	66
3A.4.3 Spektroskopische Untersuchungen	67
3A.4.4 Strukturbestimmung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$	68
3A.4.5 Diskussion der Struktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$	70
3A.5 Umsetzung von $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl	75
3A.5.1 Vorbemerkung	75
3A.5.2 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4$	75
3A.5.3 Spektroskopische Untersuchungen	77
3A.5.4 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	78
3A.5.5 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	80
3A.5.6 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84
3A.5.7 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	86
3A.6 Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ mit Chlorid.....	87
3A.6.1 Vorbemerkung	87
3A.6.2 Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$	87
3A.6.3 Spektroskopische Untersuchungen	89
3A.6.4 Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$	90
3A.6.5 Diskussion der Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$	92
3A.6.6 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	96
3A.6.7 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	97
3A.7 Anionenaustausch bei $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$	100
3A.7.1 Vorbemerkung	100
3A.7.2 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$	100
3A.7.3 Spektroskopische Untersuchungen	100
3A.7.4 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	101
3A.7.5 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	103
3A.8 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$	107
3A.8.1 Vorbemerkung	107
3A.8.2 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$, $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ und Bildung von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$	107
3A.8.3 Spektroskopische Untersuchungen	109
3A.8.4 Strukturbestimmung von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$	110
3A.8.5 Diskussion der Struktur von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$	112

3A.8.6	Strukturbestimmung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$	113
3A.8.7	Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$	115
3A.8.8	Strukturbestimmung von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$	119
3A.8.9	Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$	121
3A.9	Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ mit Ph_3PAuCl	125
3A.9.1	Vorbemerkung	125
3A.9.2	Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$	125
3A.9.3	Spektroskopische Untersuchungen	126
3A.9.4	Strukturbestimmung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ ($\text{P}2_1/\text{c}$ -Modifikation)	126
3A.9.5	Strukturbestimmung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ ($\text{C}2/\text{c}$ -Modifikation)	128
3A.9.6	Diskussion der Struktur von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ (beide Modifikationen)	129
3A.10	Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ mit $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]\text{PF}_6$	134
3A.10.1	Vorbemerkung	134
3A.10.2	Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$	134
3A.10.3	Spektroskopische Untersuchungen	135
3A.10.4	Strukturbestimmung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$	135
3A.10.5	Diskussion der Struktur von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$	137
3A.11	Die Edukte $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$	141
3A.11.1	Vorbemerkung	141
3A.11.2	Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$	141
3A.11.3	Spektroskopische Untersuchungen	142
3A.11.4	Strukturbestimmung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$	143
3A.11.5	Diskussion der Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$	144
3A.11.6	Strukturbestimmung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$	147
3A.11.7	Diskussion der Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$	149
3A.12	Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$	152
3A.12.1	Vorbemerkung	152
3A.12.2	Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$, $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$	152
3A.12.3	Spektroskopische Untersuchungen	154
3A.12.4	Strukturbestimmung von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$	155
3A.12.5	Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$	157
3B	Reduktion von Gold(I)-Komplexen	162
3B.1	Reduktion von Ph_3PAuCl mit NaBH_4	165

3B.1.1 Vorbemerkung	165
3B.1.2 Darstellung von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$	165
3B.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	166
3B.1.4 Strukturbestimmung von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	167
3B.1.5 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	168
3B.2 Reduktion von Ph_3PAuCl mit Selectride®	176
3B.2.1 Vorbemerkung	176
3B.2.2 Darstellung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	176
3B.2.3 Spektroskopische Untersuchungen	179
3B.2.4 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	184
3B.2.5 Strukturbestimmung von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	185
3B.2.6 Diskussion der Strukturen von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	187
3B.3 Reduktion von Ph_3AsAuCl	198
3B.3.1 Darstellung von Ph_3AsAuCl	198
3B.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von Ph_3AsAuCl	198
3B.3.3 Strukturbestimmung von Ph_3AsAuCl	198
3B.3.4 Diskussion der Struktur von Ph_3AsAuCl	200
3B.3.5 Zwischenbemerkung	202
3B.3.6 Darstellung von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$	203
3B.3.7 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$	204
3B.3.8 Strukturbestimmung von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$	205
3B.3.9 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$	206
3B.4 Reduktion von Ph_3SbAuCl	212
3B.4.1 Darstellung von Ph_3SbAuCl	212
3B.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von Ph_3SbAuCl	212
3B.4.3 Strukturbestimmung von Ph_3SbAuCl	212
3B.4.4 Diskussion der Struktur von Ph_3SbAuCl	214
3B.4.5 Zwischenbemerkung	216
3B.4.6 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$	217
3B.4.7 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$	217
3B.4.8 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	218
3B.4.9 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	220
3B.5 Reduktion von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$	225

3B.5.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$	225
3B.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$	225
3B.5.3 Strukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$	226
3B.5.4 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$	227
3B.5.5 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$	230
3B.5.6 Spektroskopische Eigenschaften	231
3B.5.7 Strukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$	231
3B.5.8 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$	233
3B.5.9 Zwischenbemerkung	236
3B.5.10 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$	236
3B.5.11 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$	237
3B.5.12 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	238
3B.5.13 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	240
3B.6 Reduktion von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$	244
3B.6.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$	244
3B.6.2 Spektroskopische Eigenschaften	244
3B.6.3 Strukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$	245
3B.6.4 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$	246
3B.6.5 Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ mit Reduktionsmitteln	248
3B.7 Reduktion von Ph_3AsAuBr	250
3B.7.1 Darstellung von Ph_3AsAuBr	250
3B.7.2 Spektroskopische Eigenschaften	250
3B.7.3 Strukturbestimmung von Ph_3AsAuBr	251
3B.7.4 Diskussion der Struktur von Ph_3AsAuBr	252
3B.7.5 Umsetzungen von Ph_3AsAuBr mit Reduktionsmitteln	255
3B.8 Reduktion von Ph_3AsAuI	256
3B.8.1 Darstellung von Ph_3AsAuI	256
3B.8.2. Spektroskopische Eigenschaften	256
3B.8.3 Strukturbestimmung von Ph_3AsAuI	256
3B.8.4 Diskussion der Struktur von Ph_3AsAuI	258
3B.8.5 Umsetzungen von Ph_3AsAuI mit Reduktionsmitteln	261
4 Experimenteller Teil	262
4.1 Allgemeines	262
4.2 Ausgangsverbindungen	262

4.2.1 Ph_3PAuCl	262
4.2.2 $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$	263
4.2.3 $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$	263
4.2.4 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$	264
4.2.5 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$	265
4.2.6 Ph_3AsAuCl	265
4.2.7 Ph_3SbAuCl	266
4.2.8 $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$	266
4.2.9 $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$	267
4.2.10 Ph_3AsAuBr	267
4.2.11 Ph_3AsAuI	268
4.3 Umsetzungen.....	268
4.3.1 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	268
4.3.2 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$	269
4.3.3 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$	270
4.3.4 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$	271
4.3.5 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	272
4.3.6 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4$	272
4.3.7 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$	273
4.3.8 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$	274
4.3.9 Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$, $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$	274
4.3.10 Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$	275
4.3.11 Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$	275
4.3.12 Darstellung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$, $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$	276
4.3.13 Darstellung von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$	277
4.3.14 Darstellung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$	277
4.3.15 Darstellung von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	278
4.3.16 Darstellung von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$	278
4.3.17 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$	279
4.3.18 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$	280
4.4 Analysemethoden.....	281
4.4.1 Elementaranalysen.....	281
4.4.2 Schwingungsspektroskopie.....	281
4.4.3 NMR-Spektroskopie.....	281

4.4.4 Massenspektrometrie	281
4.5 Kristallstrukturanalysen	282
4.5.1 Geräte	282
4.5.2 Verwendete Software und Rechenprogramme	282
4.6 Hinterlegung der F_o - F_c -Listen und weiterer Tabellen.....	283
4.7 Publikationsliste	284
5 Zusammenfassung	285
6 Anhang	293
6.1 Abkürzungsverzeichnis.....	293
6.2 Definitionen	295
6.2.1 R-Werte.....	295
6.2.2 äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter	296
6.3 Tabellen der Orts- und Auslenkungsparameter	297
7 Literaturverzeichnis	381

1 Einleitung

Das bereits im Altenglischen (Clyster, seltener Cluster) nachweisbare Wort Cluster, nordgermanischen, wahrscheinlich teutonischen (Klustro) Ursprungs, meinte eine nahe beieinanderliegende Häufung von materiellen (z.B. Trauben, Blumenstrauß) oder immateriellen (z.B. Ideen, Gefühlen) Dingen bzw. von Lebewesen. In diesem Sinne wird es mit Häufung, Anhäufung, Traube, Schwarm, Büschel, Menge oder Gruppe übersetzt. Umgangssprachlich heute kaum noch verwendet, hat der Clusterbegriff Eingang in die Terminologie verschiedener Wissenschaftsgebiete gefunden [1].

In der Chemie wird mit dem Begriff Cluster allgemein eine Gruppe von mindestens 3 Metallatomen bezeichnet, die über direkte Metall-Metall-Bindungen miteinander zu einem Polyeder verknüpft sind [2]. Seit Cotton 1963 diese Definition einführte, hat sich die Chemie der Metallatomcluster zu einem ausgedehnten und eigenständigen Gebiet in der Anorganischen Chemie entwickelt. Mittlerweile kennt man Beispiele für Metallcluster aus nahezu allen Teilen des Periodensystems.

Die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen und damit die Tendenz zur Clusterbildung wird durch niedrige bis mittlere, formale Oxidationsstufen begünstigt. Ferner ist innerhalb einer Gruppe des Periodensystems die Neigung Metall-Metall-Bindungen einzugehen bei den schwereren Homologen gewöhnlich ausgeprägter. Die bei Metallen mit hohen Kernladungszahlen vorhandenen, weit ausladenden d-Orbitale erlauben hier eine bessere Überlappung und damit stärkere Bindungen [3].

Man unterscheidet generell zwischen Clusterverbindungen bei denen Liganden an die Metallatome gebunden sind, welche eine zusätzliche Stabilisierung bewirken (v. a. Metallhalogenide bzw. -oxide in niedrigen Oxidationsstufen sowie mehrkernige Metallcarbonyle) und ligandenfreien, sogenannten nackten Clustern (z. B. Sn_5^{2-} , Pb_9^{4-} , Bi_9^{5+}) [4].

Die Besonderheit dieser Verbindungen liegt darin, daß sie aufgrund ihrer Eigenschaften zwischen klassischem Molekül und typischem Festkörper anzuordnen sind [5]. So vereinen Cluster in Abhängigkeit von ihrer Größe und den koordinierenden Liganden die Merkmale von Komplexen und elementaren Metallen, wobei der metallische Charakter mit zunehmender Metallatomanzahl rasch ansteigt. Dadurch sind Metallatomcluster ideale Objekte, um die strukturellen und bindungstheoretischen Verhältnisse beim Übergang von molekularen Komplexen zu metallischen Phasen zu untersuchen.

Betrachtet man speziell homo- und heteronukleare Goldcluster, so wird das Au_n -Teilgerüst der peripheren Goldatome durch Dreiecksflächen begrenzt, wodurch eine maximale Oberflächendichte und damit optimal enge Kontakte und große Bindungsenergien erreicht werden [1]. Die bei Clustern beobachteten Metallanordnungen wie Dreieck, Tetraeder, quadratische Pyramide, Oktaeder usw. sind Ausschnitte der dichtesten Kugelpackung, deren kleinste, vollständige Einheit das zentrierte Kuboktaeder für die kubisch dichteste bzw. das zentrierte Antikuboktaeder für die hexagonal dichteste Kugelpackung sind.

Goldcluster mit 8 bis 13 Atomen nehmen hierbei eine Sonderstellung ein, da die Metallatome ein Ikosaederfragment bilden [6], wobei im Fall von $[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2]^{3+}$ ein komplettes, zentriertes Ikosaeder verwirklicht wird [7]. Beim größten, bisher bekannten Goldcluster $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ findet man jedoch wieder einen Ausschnitt aus der dichtesten Kugelpackung [8].

Neben ihrer vielfältigen und faszinierenden Strukturchemie weisen Metallcluster auch Eigenschaften auf, die sie für praktische Anwendungen interessant machen. So besitzen Cluster wie das bei der Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzte $[Ru_{12}(CO)_{34}]^{2-}$ homogenkatalytische Eigenschaften [9]. Andere Cluster wie z.B. die Chevrelphase $Pb[Mo_6S_8]$ bleiben auch in starken Magnetfeldern supraleitend [10], was man sich bei der Herstellung von Elektromagneten extrem hoher Feldstärke zunutze macht.

Vergleicht man die katalytischen Eigenschaften von Gold mit denen anderer Übergangsmetalle, sind sie bei weitem nicht so ausgeprägt und man findet deshalb auch kaum Beispiele für den Einsatz reiner Goldcluster als Katalysatoren. Erst kürzlich wurden jedoch durch Imprägnieren von TiO_2 mit Goldclusterlösungen und einem anschließendem Kalzinierungsprozeß hochaktive und stabile Katalysatoren für die CO-Oxidation hergestellt [11].

Dagegen scheinen Heterogoldcluster im Hinblick auf derartige Anwendungen vielversprechender zu sein. Sie könnten aufgrund ihrer exakt definierten Zusammensetzung sowie den speziellen, elektronischen Gegebenheiten zu hochselektiven Katalysatorsystemen entwickelt werden [12]. Durch ihre organische Ligandenhülle sind sie zugleich in vielen organischen Solventien gut löslich, was den Einsatz in homogenkatalysierten Reaktionen ermöglicht. Untersuchungen hierzu wurden bislang mit Ru, Rh, Pd und Pt als Heteroatome durchgeführt [13]. Auch als mögliche Vorläufer für die Herstellung heterogener Katalysatoren wurden gemischte Goldcluster schon in der Literatur erwähnt. Durch Aufbringen von Lösungen dieser Metallcluster auf eine Trägeroberfläche und anschließender thermischer Zersetzung können

dünne Schichten katalytisch wirksamer Metallzentren erzeugt werden [14]. Eine weitere praktische Anwendung könnte im Zugang zu neuen Legierungen liegen. Metalle die als binäre Legierungen eine große Mischungslücke aufweisen oder sogar völlig unmischbar sind, bilden oftmals Mischmetallcluster, deren überwiegend organische Ligandensphäre unter relativ milden Reaktionsbedingungen entfernt werden kann [12].

Auch zur Untersuchung von biologisch-chemischen Systemen mittels Elektronenmikroskopie wurden Goldcluster schon eingesetzt [15]. Um Proteine, Enzyme oder andere Makromoleküle sichtbar zu machen, wurden funktionalisierte, wasserlösliche Au₁₁-Cluster angebunden. Da sie im Verhältnis zu ihrer relativ geringen Größe eine sehr hohe Elektronendichte aufweisen, eignen sie sich gut zum Markieren von biologischem Material, um dessen Struktur und die Lage reaktiver Zentren aufzuklären. Aufgrund dieser Eigenschaften fanden Goldcluster auch schon Anwendung bei der Untersuchung von sehr großen Proteinen mit röntgenkristallographischen Methoden [16].

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl von Goldclustern synthetisiert, wobei als Methode vor allem die photolytische Zersetzung von Triphenylphosphangoldazid im Mittelpunkt stand [17]. So konnten z. B. durch Bestrahlung von PPh₃AuN₃ mit UV-Licht in Anwesenheit von PPh₃AuCl größere homonukleare Cluster wie [Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]⁺ oder [Au(AuCl)(AuPPh₃)₈]⁺ erhalten werden. Die photochemische Umsetzung des Azids mit Übergangsmetallcarbonylen führte zu heteronuklearen Clustern der allgemeinen Zusammensetzung [(Ph₃PAu)_xM(CO)_y]^{z+}. Da es sich bei diesen photochemischen Prozessen um radikalische Reaktionen handelt, werden meistens Produktgemische von Clustern unterschiedlicher Größe und Konstitution in Abhängigkeit von den äußeren Parametern (Bestrahlungsintensität, Dauer der Bestrahlung, Lösemittel) erhalten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun einerseits die Darstellung und Charakterisierung von Goldclustern, die bisher nicht oder nur in geringen Ausbeuten über Photolysereaktionen zugänglich waren. Andererseits wurde untersucht, ob anstelle des üblicherweise benutzten Triphenylphosphans auch die homologen Arsen- und Antimonverbindungen als Liganden bei Clusteraufbaureaktionen einsetzbar sind.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Homonukleare Goldcluster

Intensive Bemühungen auf dem Gebiet der Übergangsmetallcluster innerhalb der letzten vier Jahrzehnte führten zu der Erkenntnis, daß Gold im Gegensatz zu den anderen Elementen der 1. Nebengruppe eine ausgeprägte Vorliebe zur Clusterbildung aufweist [18, 19]. Schon ein Vergleich der Dissoziationsenergien der M_2 -Bindung innerhalb der Gruppe macht dieses unterschiedliche Verhalten verständlich [20].

Tab. 1: Dissoziationsenergien der M_2 -Bindung der 1. Nebengruppe

Cu₂	2,00 eV	193 kJ/mol
Ag₂	1,63 eV	157 kJ/mol
Au₂	2,40 eV	232 kJ/mol

Während es beim Silber bisher nur wenig gesicherte Erkenntnisse über Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen gibt, und auch Beispiele für Kupfercluster eher spärlich gesät sind, zeichnet sich die Goldcluster-Chemie durch ihre Vielfältigkeit aus [18]. Seit Malatesta und Mitarbeiter [21] mit $Au_{11}(PPh_3)_7(SCN)_3$ 1969 den ersten Goldcluster strukturell beschrieben haben, wurden zahlreiche, reine Goldcluster mit 3 – 11, 13 und 55 Atomen dargestellt und charakterisiert.

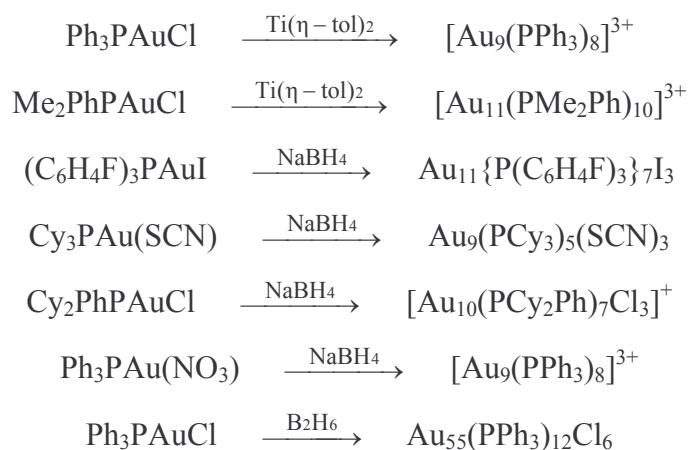
Grundsätzlich unterscheidet man zwischen kurzlebigen Clustern in der Gasphase oder in einer Matrix (Au_3^+ , Au_4^+ , Au_5^+), Clustern auf speziellen Unterlagen oder Oberflächen (Au auf Al_2O_3), nackten Clusterionen (Au_7 -Einheiten in der Legierung $Rb_4Au_7Sn_2$) und Molekülcluster. Letztere werden durch Liganden wie tertiäre Phosphane, Halogenide und Pseudohalogenide stabilisiert [22]. Die Ligandenhülle verhindert eine weitergehende Aggregation der Cluster zum Metall und bewirkt eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, so daß diese als Reaktionsmedium und bei der Anwendung spektroskopischer Untersuchungsmethoden benutzt werden können.

2.1.1 Synthese der Goldcluster

Die angeführten Reaktionen sollen einen groben Überblick über die gängigsten Darstellungsmethoden für Goldcluster geben [6,18]:

a) Reduktion einkerniger Goldverbindungen

Die Reduktion monomerer Goldphosphanverbindungen R_3PAuX ($X =$ (Pseudo-)Halogenid, NO_3^- ; $R =$ Aryl- bzw. Alkyl-Rest) ist die gebräuchlichste Methode zur Darstellung homonuklearer Goldcluster. Das Reagenz der Wahl ist normalerweise $NaBH_4$ [23, 24, 25], aber auch $Ti(\eta^6-C_6H_5CH_3)_2$ [7], B_2H_6 [8] und CO [26] finden Verwendung.



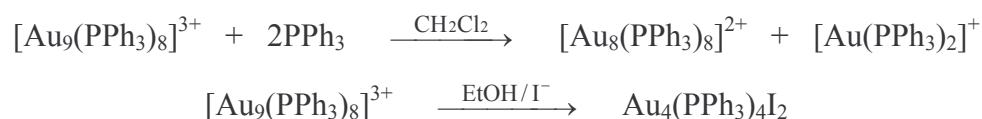
b) Co-Kondensation

Bei dieser selten angewandten Methode wird Golddampf bei $-100^\circ C$ in einer Matrix kondensiert. Diese besteht aus einem Ethanolfilm, der Ph_3PAuX und PPh_3 in einem vorgegebenen, stöchiometrischen Verhältnis enthält [27].



c) Abbaureaktionen

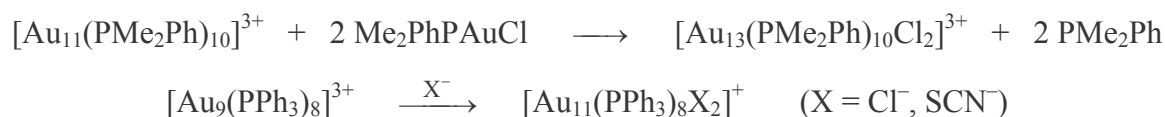
Durch Zugabe von freien Phosphanen [28] oder Iodid [29] werden größere Cluster zu kleineren Einheiten abgebaut. Auch der Einsatz von chelatisierenden Phosphanen führt im allgemeinen zu einer Verringerung der Clustergröße [30].





d) Aufbaureaktionen

Setzt man Goldcluster mit reaktiven Gold(I)-Verbindungen [7] oder Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden mit sterisch geringerem Anspruch um [31], können größere Metallgerüste erhalten werden.



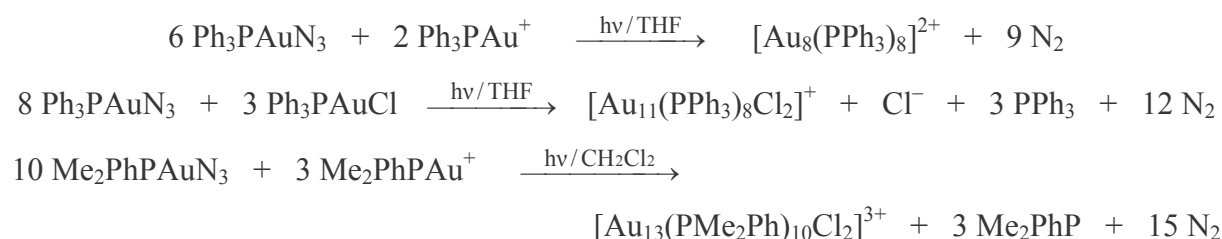
e) Substitutionsreaktionen

Es erfolgen nur Austauschreaktionen in der Ligandensphäre, die Clustergröße bleibt erhalten. Bei einem Austausch von Phosphan durch (Pseudo)halogenid verringert sich allerdings die Ladung des Clusters [31, 32].



f) Photochemisch induzierte Clustersynthesen

Bei Bestrahlung von Phosphanold(I)-Aziden mit UV-Licht werden unter reduktiver N₂-Eliminierung ebenfalls Goldcluster erhalten. Wird ein Gemisch von Ph₃PAuN₃ und Ph₃PAuCl umgesetzt oder die Photolyse in chlorierten Lösemitteln durchgeführt, ist die Bildung großer, chloridhaltiger Cluster begünstigt [33, 34].



g) Elektrochemische Umwandlungen

Bei der elektrochemischen Reduktion des Clusterkations $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ mittels cyclischer Voltammetrie erfolgt eine Umladung zum Monokation $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ und damit bei gleichbleibender Atomanzahl eine Änderung der Clustergeometrie von toroidal zu sphäroidal. Dieser Vorgang ist reversibel [35, 36].

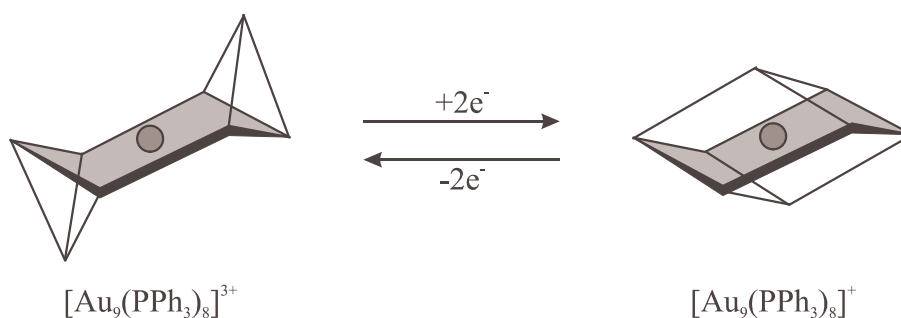


Abb. 1: Änderung des Clustergerüsts bei der Reduktion von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ zu $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$.

2.1.2 Allgemeine Modelle zur Clusterbindung

Eine einheitliche und umfassende Behandlung der Struktur- und Bindungsverhältnisse in Clustern ist derzeit noch nicht möglich. Man behilft sich daher mit unterschiedlichen Deutungsansätzen [9].

Die einfachste Möglichkeit die Bindungsverhältnisse in Clustern 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 [37]. Bei sogenannten elektronenpräzisen Clustern sind alle direkten Verbindungslinien zwischen zwei Metallatomen als Bindungselektronenpaar anzusehen. Jede Kanten 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 [38].

Die Beschreibung mittels lokalisierter Bindungen beschränkt sich allerdings auf kleine Cluster mit einer genügend großen Zahl an Valenzelektronen. Für Cluster elektronarmer Elemente bzw. mit sechs oder mehr Atomen muß deshalb eine Beschreibung über delokalisierte Bindungen herangezogen werden. Die Valenzelektronen besetzen dabei Molekülorbitale die sich über das ganze Clustergerüst erstrecken und durch Linearkombinationen der Atomorbitale aller Clusteratome (LCAO) gebildet werden [39, 40].

Dieser Ansatz wurde ursprünglich für die Beschreibung polyedrischer Borane und Carborane von Wade [41] entwickelt und fußt auf den klassischen Arbeiten von Hoffmann und Lipscomb [42]. Da sich die MO isostruktureller Borane und Metallcarbonylcluster jedoch sehr ähnlich sind, konnte diese Theorie übertragen werden [43, 44]. 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 [45].



Abb. 2: Vergleich zwischen BH-Fragment und M(CO)₃-Fragment.

Mithilfe dieser als Wade'sche Regeln bekannten Systematik läßt sich daher auch für zahlreiche Metallcluster ein Zusammenhang zwischen Valenzelektronenzahl und Struktur herstellen. Die Methode wurde v. a. von Mingos ergänzt und weiterentwickelt und wird unter der Bezeichnung Polyeder-Skelett-Elektronen-Paar-Theorie (PSEPT) zur Erfassung der Bindungsverhältnisse in Metallcarbonyl- und -phosphan-Clustern herangezogen [46]. Auch die Geometrie von verknüpften (kondensierten) und überdachten (capping-principle) Polyedern kann durch sie erklärt werden [44, 47].

2.1.3 Strukturen und Bindungsverhältnisse homonuklearer Goldcluster

Die oben skizzierten Theorien zur Erklärung der Bindungen und der Strukturen in Clustern sind nicht direkt auf das Element Gold anwendbar. Der Grund dafür ist in den sehr unterschiedlichen relativen Energien der Valenzorbitale von M(CO)_y- und AuPR₃-Gruppierungen zu sehen. Die AuPR₃-Fragmente von Goldclustern besitzen im Valenzbereich neben einem niedrig liegenden sp_z-Hybridorbital nur noch zwei energetisch deutlich höher liegende, leere p_{x,y}-Orbitalen [48]. Diese tangential angeordneten Orbitale spielen für die Clusterbindung nur

eine untergeordnete Rolle. Neben der geringen Größe ihrer Überlappungsintegrale ist dafür v. a. die hohe 6s-6p-Promotionsenergie für Gold ausschlaggebend [49]. Infolgedessen sind für den Zusammenhalt von Goldclustern hauptsächlich radiale Wechselwirkungen relevant, was sich deutlich bei den größeren, zentrierten Vertretern zeigt. Die Wade'schen Regeln lassen sich somit nicht anwenden, da sie für Cluster von Atomen gelten, die drei AO zur Clusterbindung bereithalten.

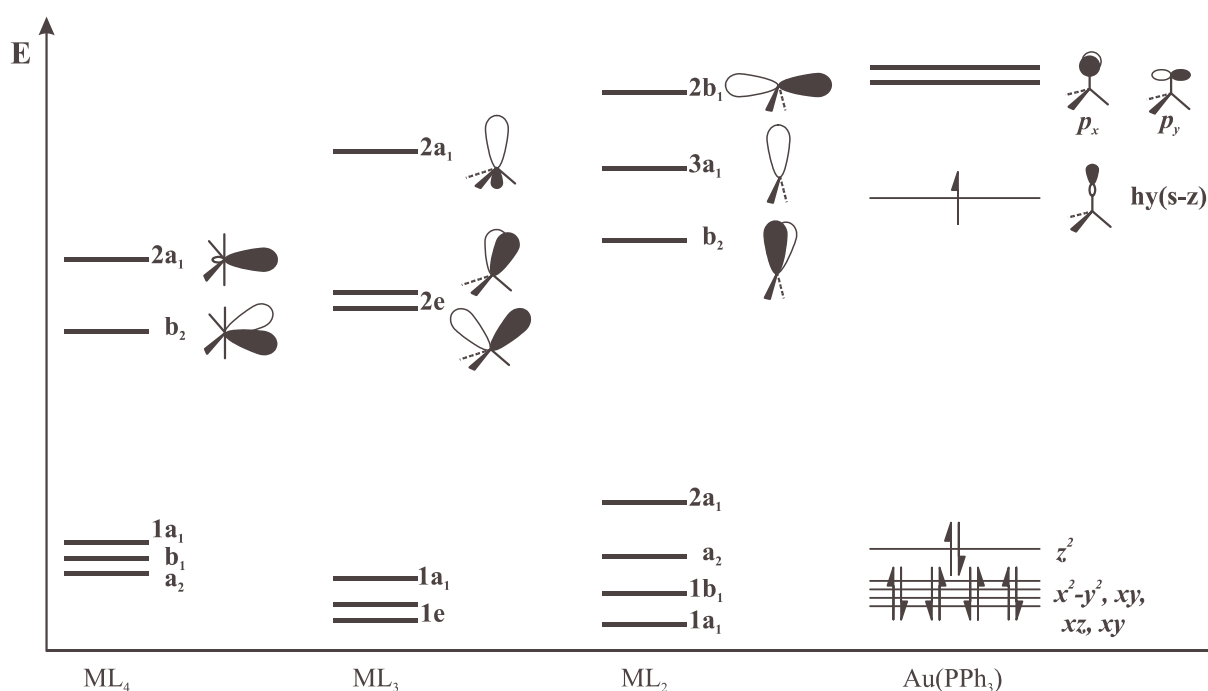


Abb. 3: Valenzorbitale in $M(CO)_4$ -, $M(CO)_3$ -, $M(CO)_2$ - und $AuPPh_3$ -Fragmenten nach [48].

Generell unterscheidet man zwei Gruppen von Goldclustern: Niedermolekulare Vertreter, die bis zu sieben Au-Atomen besitzen, und höhermolekulare, zentrierte Cluster.

In niederkernigen Goldclustern werden einfache Polyeder verwirklicht, welche ausschließlich von dreieckigen Flächen begrenzt sind, wodurch die bindenden Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Atomen maximiert werden. Es werden dementsprechend Tetraeder, verzerrte Oktaeder (kantenverknüpfte Tetraederpaare bzw. zweifach kantenüberbrückte Tetraeder) und pentagonale Bipyramiden als Grundkörper gefunden [48].

Bei diesen Clustern sollte nur das totalsymmetrische Molekülorbital bindend sein, während die anderen Molekülorbitale nichtbindenden bzw. antibindenden Charakter aufweisen müssten

[47]. Durch Verzerrung der Struktur, was durch sterisch anspruchsvolle oder verbrückende Liganden unterstützt werden kann, lassen sich Komponenten der tangentialen MO energetisch absenken. Zum Beispiel ist $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ nicht oktaedrisch, sondern hat die Struktur zweier kantenverknüpfter Tetraeder. Im MO-Schema sieht man, daß beim Übergang von einem Polyeder mit O_h -Symmetrie zu einem mit der Symmetrie D_{2h} der t_{1u} -Satz in drei nicht entartete Molekülorbitale aufspaltet.

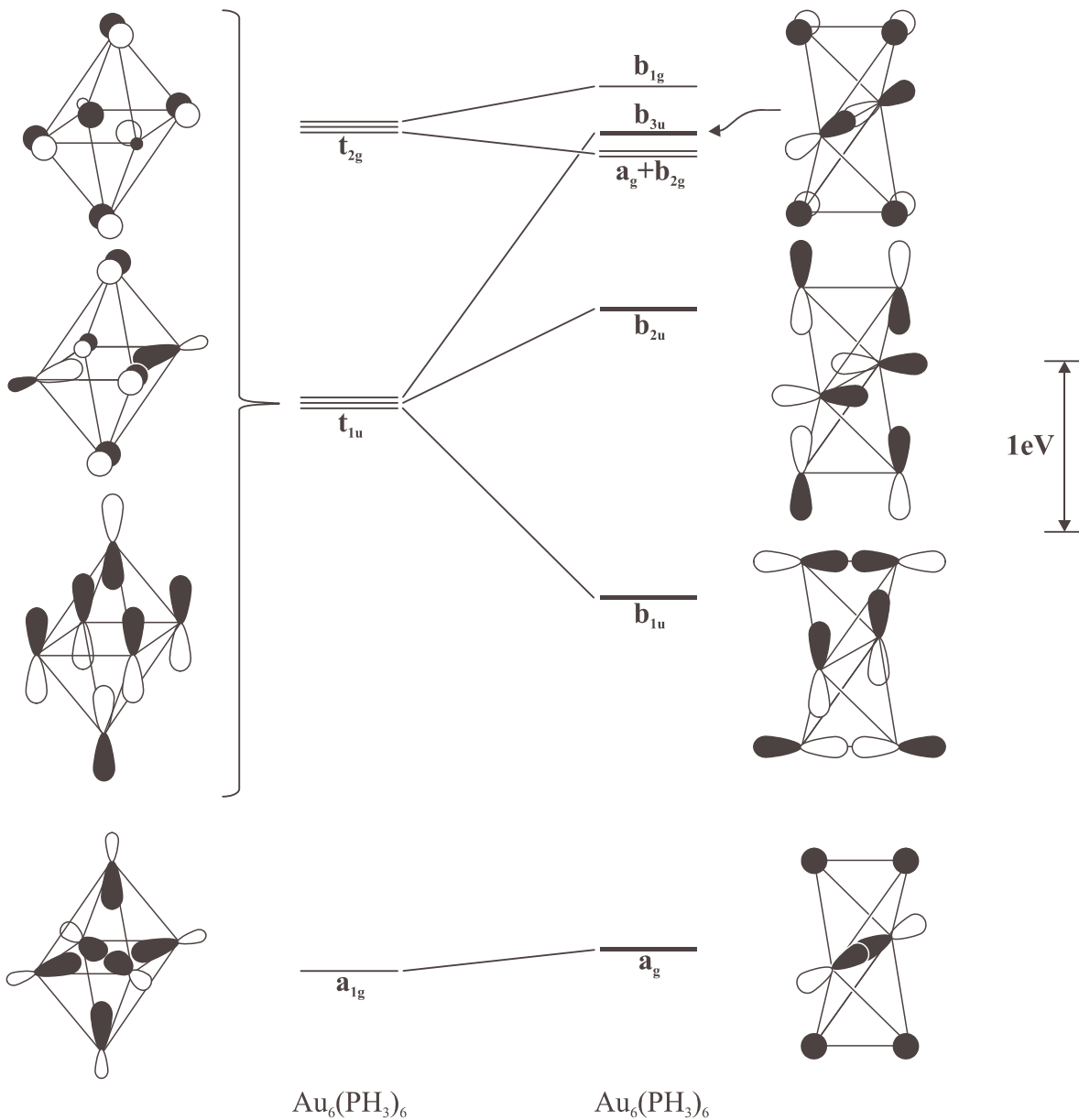


Abb. 4: MO-Diagramm von $[\text{Au}_6(\text{PH}_3)_6]^{2+}$ für ein reguläres (O_h) und ein verzerrtes Oktaeder (D_{2d}) nach [47].

Das dabei entstehende b_{1u} -Orbital wird energetisch soweit abgesenkt, daß es nun ebenfalls mit Elektronen besetzt werden kann und die Clusterbindung verstärkt wird. Die Struktur des kantenverküpften Tetraederpaares ist gegenüber dem regulären Oktaeder aufgrund dieser elektronischen Effekte begünstigt.

Die Bindungen in höherkernigen, zentrierten Goldclustern mit mehr als sieben Au-Atomen resultieren primär aus der Überlappung der 6s- (bzw. sp-Hybrid)-Orbitale der peripheren Goldatome mit den s- und p-Orbitalen des zentralen Goldatoms zu Mehrzentrenbindungen. Das im Inneren des Polyeders sitzende Goldatom liefert den wesentlichsten Beitrag zur Stabilität des ganzen Metallgerüsts; die radialen Au-Au-Bindungen sind daher um 10 bis 20 pm kürzer als die Abstände zwischen den peripheren Atomen [18].

Auch das beobachtete nichtstarre Verhalten von Goldclustern in Lösung wird durch diese Bindungssituation bedingt. Durch detaillierte NMR-Messungen konnten Gerüstumlagerungen der Cluster in C_6D_6 bzw. CD_2Cl_2 belegt werden [50], die im festen Zustand hingegen nicht zu bemerken sind [51].

Die zentrierten Cluster der allgemeinen Zusammensetzung $[Au(Au-Ligand)_n]^{x+}$ mit $n = 6 - 12$ peripheren Au-Atomen lassen sich aufgrund ihrer Geometrie und ihrer Gesamt- oder Valenzelektronenzahl nochmals in zwei Kategorien unterteilen [48].

In sphärische Goldcluster sind die peripheren Goldatome annähernd auf einer Kugelschale um das zentrale Goldatom angeordnet, die Summe ihrer Valenzelektronen beträgt $12n + 18$. Toroidale Goldcluster weisen nur $12n + 16$ Valenzelektronen auf, die peripheren Goldatome sind nährungsweise in Form eines Kreises um das Zentrum gruppiert.

Die Bindungsverhältnisse in diesen Clustern lassen sich gut durch das von Stone entwickelte Tensor Surface Harmonic Modell (TSH) beschreiben [52]. Die an den einzelnen peripheren Au-Ligand-Fragmenten nach außen weisenden s- p_z -(d_{z^2})-Hybridorbitale sind alle auf das Zentrum des Clusters ausgerichtet. Durch Kombination dieser radialen bzw. σ -Orbitale resultieren Cluster-MO, die sich in Analogie zu Atomorbitalen nach den Quantenzahlen l und m klassifizieren lassen:

$$S^\sigma (l = 0, m = 0), \quad P^\sigma (l = 1, m = 0, \pm 1), \quad D^\sigma (l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2) \quad \text{etc.}$$

Entscheidend ist hierbei, daß diese Molekülorbitale entsprechend der Anzahl ihrer Knotenebenen unterschiedliche relative Energien und damit Bindungseigenschaften aufweisen. Im Fall von Clustern mit $n = 6 - 12$ peripheren Goldatomen ist nur das S^σ -Orbital stark bindend. Die drei P^σ -Orbitale sind schwächer bis nichtbindend, alle übrigen MO antibindend [48, 53].

a) *sphäroidale Cluster:*

Im Fall der sphärischen Cluster können die vier bindenden Clusterorbitale S^σ , P_x^σ , P_y^σ und P_z^σ der außenliegenden Goldatome mit den 6s- und 6p-Atomorbitalen des Zentralatoms wirkungsvoll überlappen, was zu einer Verstärkung der Bindung führt. 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-Bindung noch $2n$ Elektronen beigesteuert. Daraus ergibt sich die Gesamtzahl von $12n + 18$ Valenzelektronen.

b) *toroidale Cluster:*

Die peripheren Goldatome liegen nährungsweise auf einem Kreis bzw. bilden einen „Ring“ um das zentrale Atom. Durch die Verringerung der Symmetrie von sphärisch 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 nicht- 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 statt 4 nur noch 3 Skelettorbitale zur Verfügung stehen, verringert sich die Gesamtelektronenzahl um zwei Valenzelektronen auf $12n + 16$.

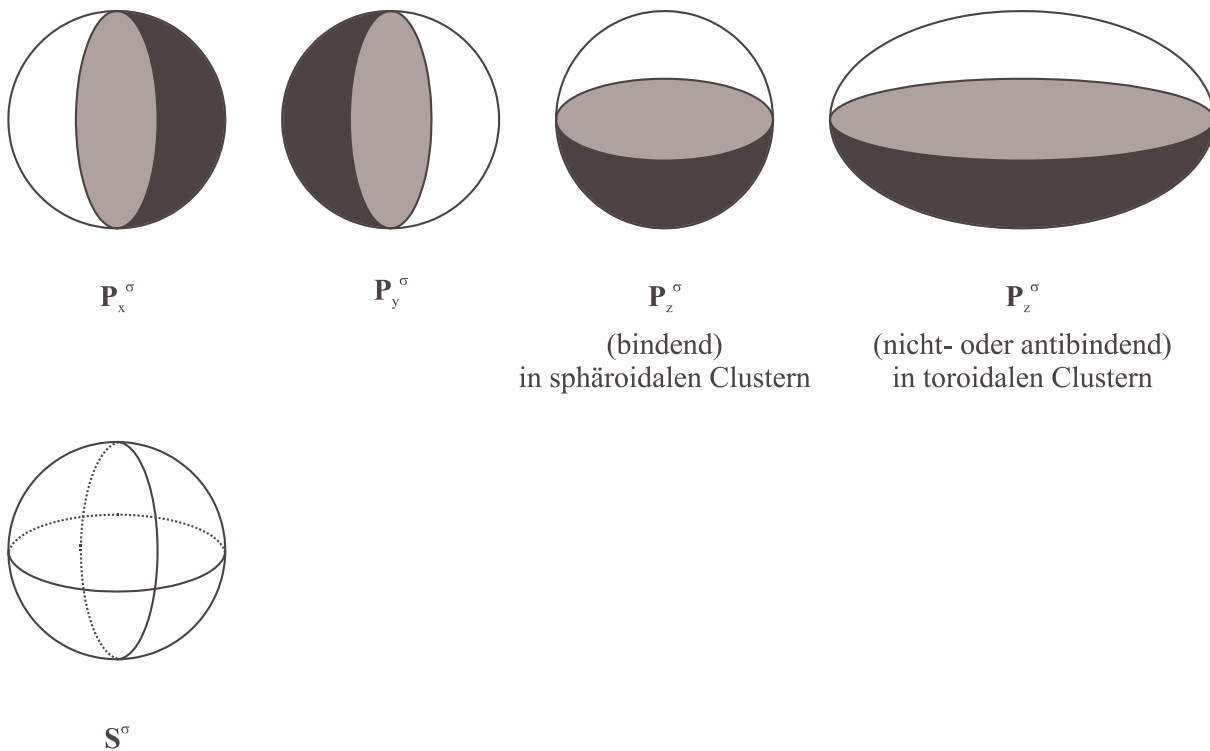


Abb. 5: Molekülorbitale in sphäroidalen und toroidalen Goldclustern [48].

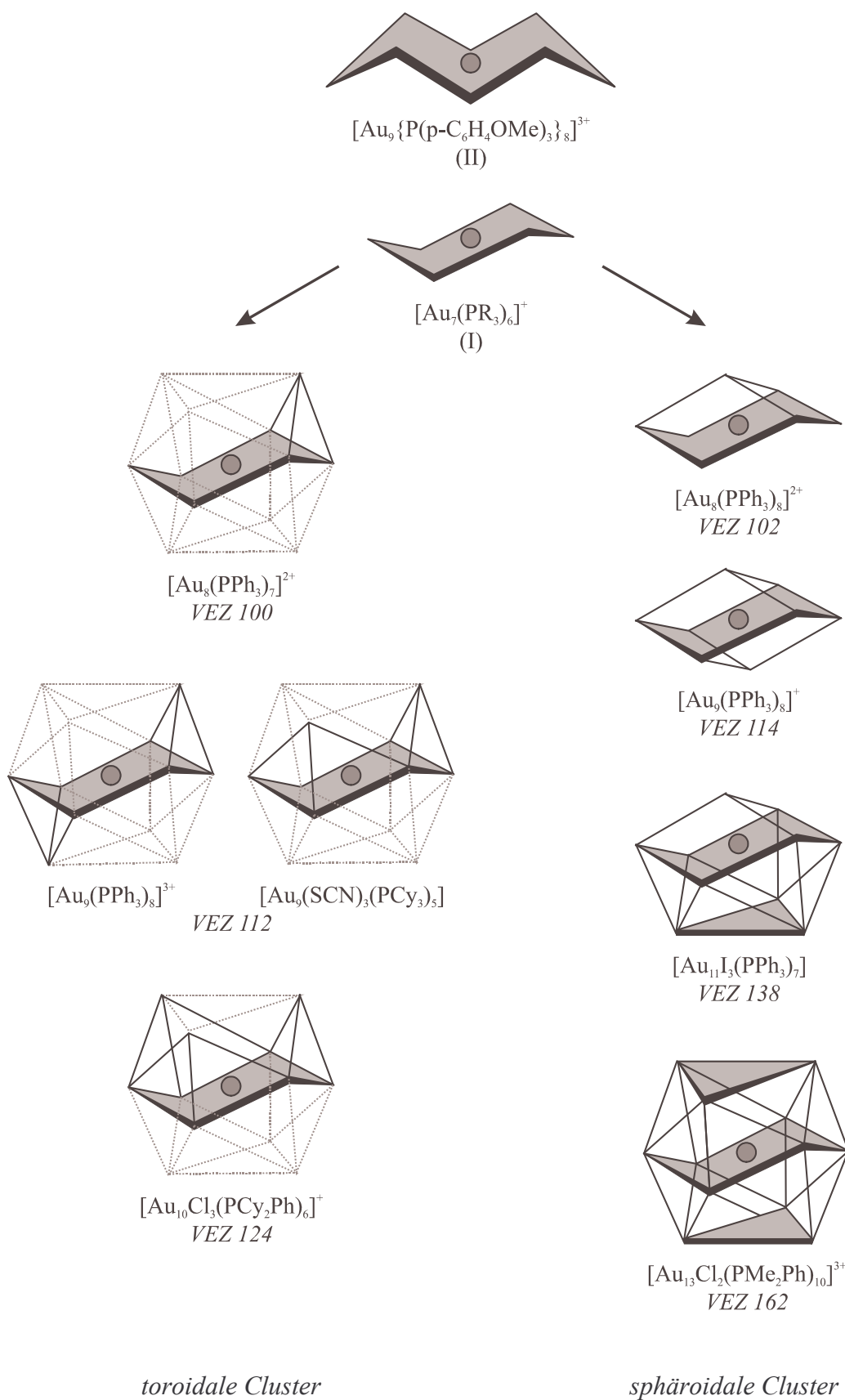


Abb. 6: Clusteraufbau durch Überbrückung von Kanten und Flächen des zentrierten Sessels $[\text{Au}(\text{AuPR}_3)_6]^{3+}$ mit AuPR_3 (VEZ = Valenzelektronenzahl) aus [48].

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht der Fülle an Strukturen bei 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 Clustern des toroidalen oder des sphäroidalen Typs. Durch Hinzufügen eines oder mehrerer AuPR_3 -Fragmente, welche die Kanten einer dreiatomigen Sequenz des Sessels überbrücken werden toroidale Clustergerüste gebildet. Die bindenden Skelettorbitale S^σ , P_x^σ , P_y^σ und die Anzahl der Valenzelektronen von $12n + 16$ werden beibehalten. Sphärische Cluster werden durch Anlagerung von AuPR_3 oder $\text{Au}_3(\text{PR}_3)_3$ längs der 3-zähligen Symmetrieachse des zentrierten Sessels erzeugt. Demzufolge wird das P_z^σ -Orbital stabilisiert und daher die Valenzelektronenzahl $12n + 18$ begünstigt [48].

Abschließend sei hinzugefügt, daß die Größe der Goldcluster v. a. vom sterischen Anspruch der jeweiligen Liganden mitbestimmt wird [18]. Sind ausschließlich die sperrigen Triphenylphosphanliganden an das Metall koordiniert, existieren nur Cluster bis zu einer Anzahl von neun Goldatomen ($[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$). Der homonukleare Au_{11} -Cluster kommt nur mit maximal acht PPh_3 -Gruppen und zwei kleineren Liganden wie z. B. Chlor vor ($[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$), während der noch größere Au_{13} -Cluster nur noch mit zehn Dimethylphenyl- und zwei Chlor-Liganden bekannt ist ($[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$) [7]. Stereochemische Betrachtungen führten zu dem Schluß, daß ein analoger Cluster mit zehn PPh_3 -Gruppen nicht bestehen kann. [6, 54]

2.2 Heteronukleare Goldcluster

In den vergangenen Jahren wurde eine große Anzahl heteronuklearer Goldcluster aufgefunden, was nicht zuletzt ihrer verhältnismäßig einfachen Darstellung zuzuschreiben ist.

Es existieren sowohl goldreiche als auch goldarme Clusterverbindungen mit bis zu vier verschiedenen Metallatomen. 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 $\text{CoRu}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-AuPPh}_3)_3$ [12, 55].

Im Fall goldreicher Verbindungen handelt es sich v. a. um zentrierte Heterogoldphosphancluster. Die Mehrheit dieser heteronuklearen Cluster enthält nur ein weiteres Übergangsmetallatom als zentralen Baustein eines Polyeders aus $\text{Au}(\text{PR}_3)$ -Einheiten, welches meist direkte Bindungen zu allen umgebenden Goldatomen ausbildet. [17, 18, 55].

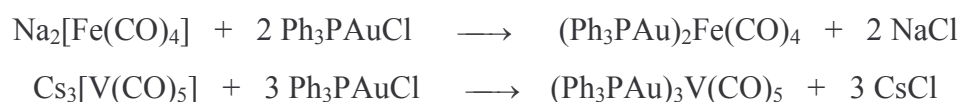
Desweiteren wurden Goldcluster mit Hauptgruppenelementen dargestellt. Die Heteroatome wie Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel besetzen ebenfalls das Polyederzentrum [56].

2.2.1 Synthese der Heterogoldcluster

Angesichts der Menge an Veröffentlichungen zu diesem Thema kann hier nur eine Auswahl der wichtigsten Darstellungsmöglichkeiten aufgeführt werden, die in zahlreichen Übersichtsartikeln näher ausgeführt sind [12, 18, 55, 57, 58, 59].

a) Substitutionsreaktionen (Metathesereaktionen)

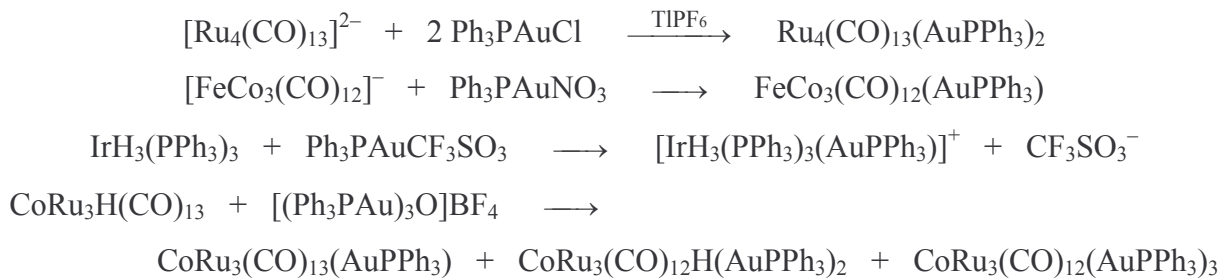
Die Umsetzung von Triphenylphosphangoldchlorid mit ein- oder mehrkernigen Carbonylmetallaten ist die bedeutendste Methode zur Synthese von gemischten Goldclustern [60, 61, 62]. Sie führte z. B. zur Entdeckung des ersten Heteroclusters $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$.



b) Elektrophile Anlagerung des Ph_3PAu^+ -Kations

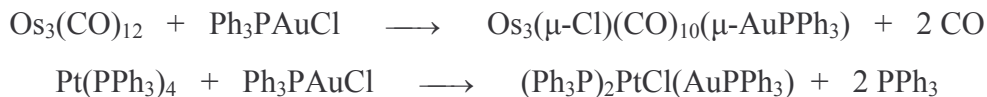
In Fällen, in denen die eingesetzten Übergangsmetallkomplexe nicht reaktiv genug sind, um aus PPh_3AuCl das Chlorid zu abstrahieren, kann das eigentlich reagierende Ph_3PAu^+ -Kation

auch in situ erzeugt werden. Geeignete Techniken sind die Zugabe von Chlorid-Akzeptoren wie Tl(I)- oder Ag(I)-Salzen zur PPh_3AuCl -Lösung [63] oder die Verwendung von Goldphosphanverbindungen mit schwach koordiniertem Gegenion (z. B. $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$, $\text{Ph}_3\text{PAuCF}_3\text{SO}_3$) [64, 65]. Als hervorragende PPh_3Au^+ -Quelle kann auch die Gold-oxoniumverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ dienen [66]. Als Reaktionspartner kommen sowohl anionische wie auch neutrale Übergangsmetallcluster, sowie Hydrido-Komplexe in Frage. Neben einfachen Additionen werden meistens auch Substitutionen beobachtet, oftmals sogar als Konkurrenzreaktionen, so daß nicht selten Produktgemische entstehen [67].



c) Oxidative Addition

Durch Oxidative Addition von Ph_3PAuCl an neutrale Cluster können Heterogoldcluster mit Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen erhalten werden [68, 69].



d) Kondensationen

Kondensationsreaktionen von Trialkyl- bzw. Triarylphosphan-goldmethylid mit Hydrido-clustern, die unter Methanfreisetzung verlaufen [70]. Auch Komplexe des Typs $\text{R}_3\text{PAuOR}'$ ($\text{R}' = \text{tBu}$; 2,4,6- $\text{tBu-C}_6\text{H}_2$) sind in der Lage Hydridoliganden auf analoge Weise zu ersetzen [71].



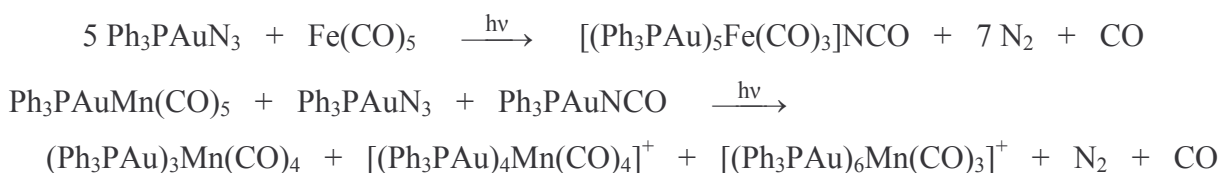
e) Photochemisch induzierte Clustersynthesen

Durch Bestrahlung von Lösungen mit Ph_3PAuN_3 oder Ph_3PAuNCO und Übergangsmetall-carbonylen 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 [72].

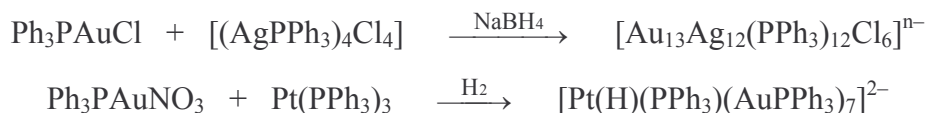
Durch den Einsatz heterobinuklearer Komplexe wie $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$ oder $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$ als Startmaterial lassen sich die Ausbeuten vergrößern.

Da die photochemischen Umsetzungen über radikalische Mechanismen und deswegen meistens nicht einheitlich verlaufen, entstehen in der Regel Produktgemische, die oft chromatographisch aufgetrennt werden müssen [73].



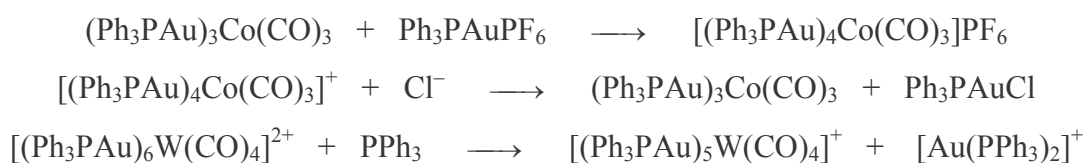
f) Darstellung durch Co-Reduktion

Analog zur Darstellung homogener Goldcluster durch Reduktion können auch aus Gemischen von Goldphosphanverbindungen und Übergangsmetallkomplexen unter reduktiven Bedingungen Heterogoldcluster erhalten werden [74, 75].



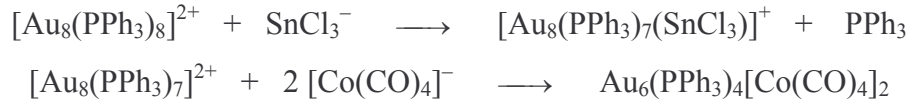
g) Darstellung durch Auf- bzw. Abbaureaktionen heteronukleare Goldcluster

Es existieren vielfältige Möglichkeiten vorhandene, heteronukleare Goldcluster umzuformen und so Cluster mit höherer oder geringerer Nuklearität darzustellen. Erwähnenswert sind v.a. der Aufbau größerer Cluster durch Anlagerung von weiteren Ph_3PAu^+ -Einheiten über Umsetzungen mit Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-,$ gelegentlich Cl^-) oder $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}][\text{BF}_4]$. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von freiem Phosphan bzw. Chlorid-Ionen in vielen Fällen zur Entfernung von einzelnen Goldphosphanfragmenten und damit zum Abbau des Clustergerüsts [76, 77]. Es handelt sich meistens um reversible Reaktionen.



h) Darstellung aus homogenen Goldclustern

Heterocluster können ebenfalls durch die Umsetzung von reinen Goldclustern mit anionischen Übergangsmetallverbindungen erhalten werden [78, 79].



2.2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse

Die Bindungsverhältnisse in Heterogoldclustern lassen sich am besten auf der Grundlage der Isolobalanalogie erfassen [80].

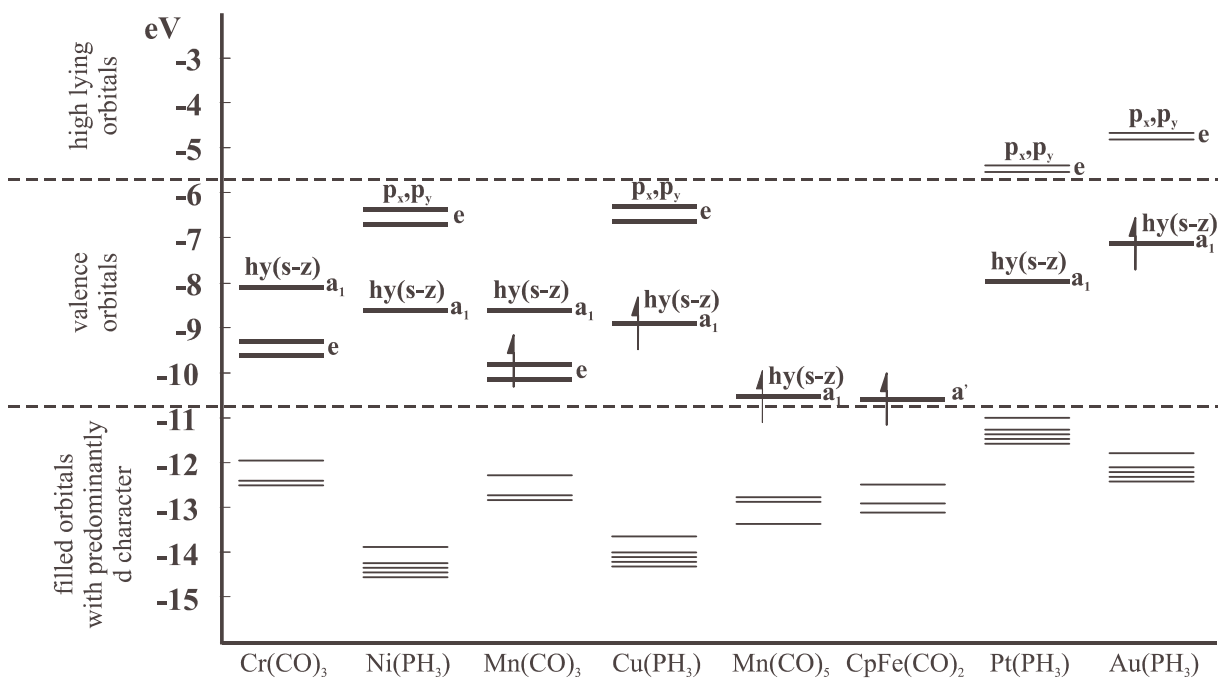


Abb. 7: Relative Energien der Grenzorbitale verschiedener Übergangsmetallcarbonyl- und Übergangsmetallphosphan-Fragmente nach [47].

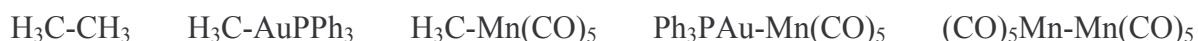
Hierbei betrachtet man die sogenannten Grenzorbitale von Molekül- und Komplexfragmenten, d.h. die valenzaktiven Molekülorbitale im HOMO- und LUMO-Bereich. Molekülfragmente sind isolobal, wenn die Anzahl, Symmetrie, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Zahl der darin enthaltenen Elektronen ähnlich sind.

Bei den Goldatomen von AuPR₃-Fragmenten 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 der Rasse a₁ für Bindungen bereit [47, 48].

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.

Aus Abb. 7 kann man entnehmen, daß Goldphosphanfragmente isolobal zu Mn(CO)₅ und CpFe(CO)₂ sind, da alle nur ein bindendes Grenzorbital aufweisen.

Die Isolobalbeziehung kann auch auf die Molekülfragmenten H-, CH₃- ausgedehnt werden. Die folgende Reihe einfacher Verbindungen dieser Fragmente soll diesen Zusammenhang verdeutlichen:



Die Bindungen zwischen Übergangsmetall- und Goldatomen lassen sich in mehrere Typen einteilen. Für die Gruppe der goldarmen Cluster, bei denen nur wenige AuPR₃-Einheiten an ein Gerüst gebunden sind, welches vorwiegend von den Heterometallen aufgespannt wird, eignet sich die Beschreibung mittels lokalisierter Elektronenpaarbindungen [18].

a) 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung:

Einfache Beispiel dieses Bindungstyps sind dimere oder trimere Komplexe wie Ph₃PAuCo(CO)₄ [81] und (Ph₃PAu)₂Fe(CO)₄ [82]. Bei ihnen zeigt sich die Isolobalanalogie zwischen den Fragmenten H- und AuPPh₃- besonders gut. So haben Ph₃PAuCo(CO)₄ und HCo(CO)₄ [83] sehr ähnliche Strukturen. Beide Moleküle besitzen eine verzerrte, trigonale Bipyramide mit ähnlichen Bindungswinkeln als Grundkörper, wobei die Liganden AuPPh₃ bzw. H eine axiale Position einnehmen.

(Ph₃PAu)₂Fe(CO)₄ und H₂Fe(CO)₄ [83] weisen eine Struktur auf, die zwischen einem Oktaeder und einem zweifach überdachten Tetraeder mit Eisen als Zentralatom liegt. Allerdings ist der Au-Fe-Au-Bindungswinkel mit nur 73° deutlich geringer als der Winkel H-Fe-H mit 100°. Dadurch nähern sich die beiden Goldatome bis auf einen Abstand von 303 pm, was ein Indiz für eine schwach bindende Wechselwirkung ist. (Bei einer Neubestimmung der Struktur wurde sogar ein deutlich kürzerer Au-Au-Abstand gefunden, siehe Abschnitt 3A.10.5.) Hierin zeigt sich die Tendenz des Goldes zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen. Man

kann diese Art der Bindung als Übergang einer 2-Zentren- zu einer 3-Zentrenbindung ansehen.

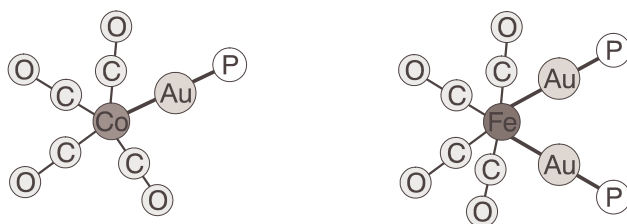


Abb. 8: Strukturen $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [18].

b) 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung:

Ein wichtiges Strukturmerkmal heteronuklearer Goldcluster sind μ_2 -verbrückenden AuPR_3 -Fragmente. In Analogie zum μ_2 -verbrückenden Wasserstoff der entsprechenden Hydrido-cluster findet man isostrukturelle Verbindungen. Am Beispiel der Cluster $\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ [84] und $\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}$ [62] erkennt man, wie das AuPPh_3 -Fragment ein H-Atom ersetzt und in gleicher Weise eine Os-Os-Kante des Clusters überbrückt. Die Os-Os-Bindungslänge ändert sich durch die Substitution dieser isolobalen Fragmente nur unwesentlich.

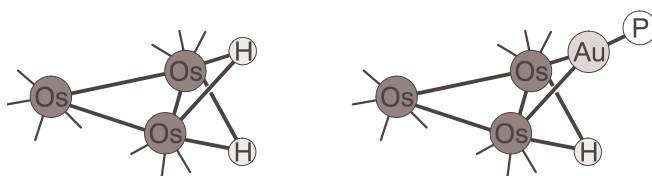


Abb. 9: isolobale Strukturen von $\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}$ [57].

c) 4-Zentren-2-Elektronen-Bindung:

Bei dieser Bindungsvariante überbrückt das AuPPh_3 -Fragment eine Dreiecksfläche aus Übergangsmetallatomen. Da einwertiges Gold eine ausgeprägte Neigung zu Au-Au-Wechselwirkungen aufweist, können grundsätzlich weitere Goldatome an dieser 4-Zentren-2-Elektronen-Bindung beteiligt sein. So lassen sich mittels der Isolobalanalogie folgende Abwandlungen dieses Strukturtyps herleiten:

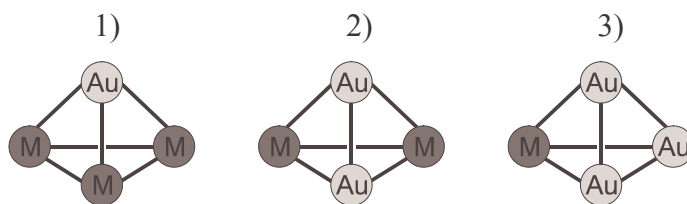


Abb. 10: Beispiele für Strukturtypen nach der Isolobalanalogie [18].

1) Ein Vertreter dieser Art ist $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)$ [64], in dem das Goldatom μ_3 -verbrückend über einem Dreieck aus drei Cobaltatomen angeordnet ist.

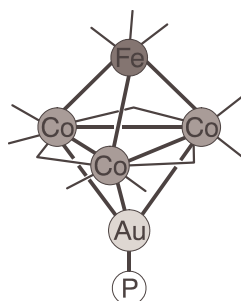


Abb. 11: Struktur von $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)$.

2) Im Beispiel von $\text{Os}_4(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}$ [85] sind zwei AuPPh_3 -Fragmente an der heteronuklearen 4-Zentrenbindung beteiligt. Die beiden Goldatome bilden eine externe Tetraederkante des Clusters, der sich als Paar von zwei kantenverknüpften Tetraeder beschreiben lässt. Der kurze Au-Au-Abstand (279 pm) belegt die Annahme einer Metall-Metall-Bindung. In der Hydrido-Cluster-Chemie ist deswegen kein direkt vergleichbares Beispiel zu finden, da derart kurze H-H-Kontakte dort nicht beobachtet werden [86].

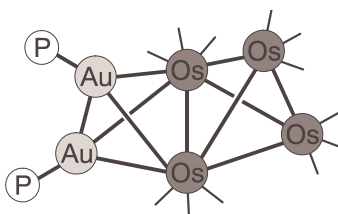


Abb. 12: Struktur von $\text{Os}_4(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}$.

3) Bei dieser Variante bilden drei Goldatome selbst eine Dreiecksfläche, die vom Übergangsmetallfragment zu einer tetraedrischen VAu_3 -Einheit vervollständigt wird.

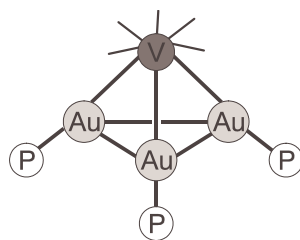


Abb. 13: Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5$.

Beim letztgenannten Beispiel $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5$ [61] beginnt gewissermaßen der Übergang zu den goldreichen Heterometallclustern. Die Au-Au-Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Goldatomen gewinnen zunehmend an Bedeutung, weswegen die Isolobalbeziehung für AuPR_3 -Einheiten nicht mehr greift. Es kommt zur Überbrückung vorhandener Au_3 -Flächen durch weitere Goldatome, wodurch Polyeder aus flächenverknüpften Tetraedern gebildet werden, die eine möglichst große Zahl von Kontakten zwischen den Metallatomen aufweisen. Derartige Bindungsverhältnisse können analog zu reinen Goldclustern nur noch durch Mehrzentren-Mehrelektronen-Bindungen beschrieben werden.

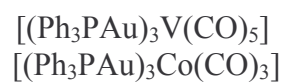
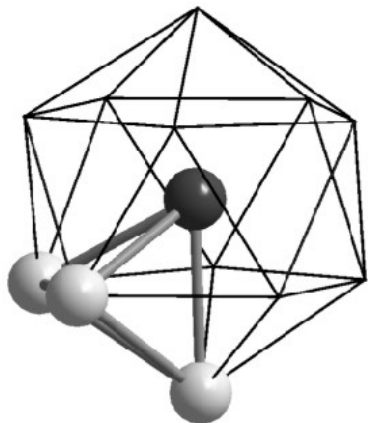
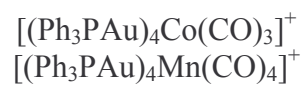
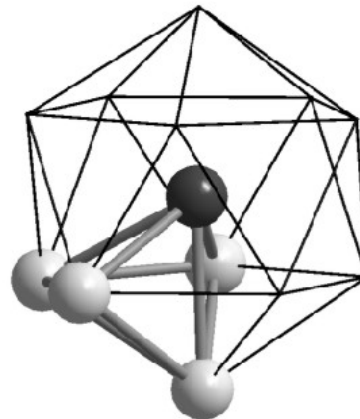
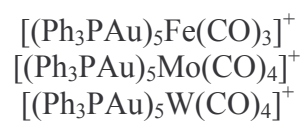
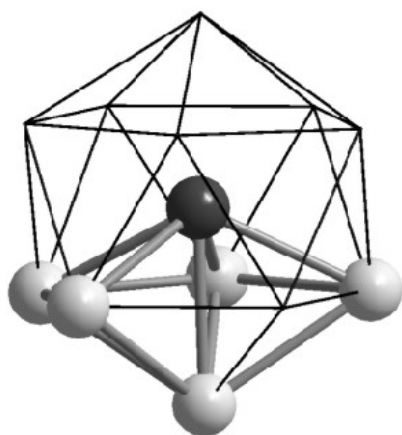
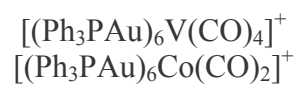
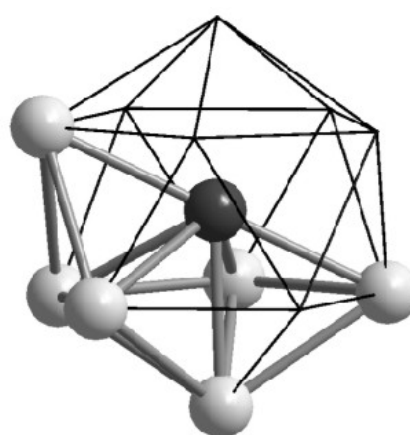
Es soll nun speziell auf goldreiche Heterogoldclustern eingegangen werden, die aus mehreren AuPPh_3 -Einheiten und nur einem Übergangsmetallcarbonylfragment $\text{M}(\text{CO})_y$ aufgebaut sind. Die wichtigsten Bedingungen für deren Zusammensetzung und Struktur sind im folgenden zusammengefaßt [87]:

a) Die Zusammensetzung dieser Heterogoldcluster wird entscheidend durch den Elektronenbedarf des Übergangselements bestimmt. Für Verbindungen der allgemeinen Formel $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^{z+}$ (mit $n + 2y + x - z = 18$; n ist die Valenzelektronenzahl des Übergangsmetalls) gilt die 18-Elektronenregel, wobei das Clusterfragment $[(\text{AuPPh}_3)_x]^{z+}$ demzufolge $x - z$ Elektronen für die Metall-Metall-Bindungen bereitstellt.

b) 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.

c) Das Au_x -Teilgerüst wird durch Dreiecksflächen begrenzt, da hiermit eine maximale Oberflächendichte und optimal enge Kontakte erreicht werden. In den meisten Fällen läßt sich das Metallgerüst zentrierter Übergangsmetallatomcluster als Bruchstück eines zentrierten Ikosäeders beschreiben.

Die Bindungsverhältnisse werden folglich weitgehend durch die Anzahl und Art der Grenzorbitale [88] (siehe Abb. 7) des Heterometalls in Verbindung mit der 18-Elektronenregel bestimmt. Für die Goldatome der AuPPh_3 -Gruppen wird wie gewöhnlich eine sp_z -Hybridisierung angenommen. Eines der gebildeten Hybridorbitale wird zur Bindung des Phosphans benötigt, wohingegen das zweite, einfach besetzte sp_z -Orbital radial in das Zentrum des Clusters weist; die beiden leeren, tangential ausgerichteten $\text{p}_{x,y}$ -Orbitale finden wie üblich keine Berücksichtigung. Die starken Wechselwirkungen kommen durch Überlappung der radialen Orbitale der Au-Atome mit den Valenzorbitalen des Heteroatoms zustande. Man erhält dadurch bindende Cluster-Molekülorbitale, die in Zahl und Gestalt zum einen von der Geometrie und Besetzung der $\text{M}(\text{CO})_y$ -Valenzorbitale und zum anderen von der Anzahl der AuPPh_3 -Einheiten abhängen. Ein Clusterfragment $(\text{AuPPh}_3)_x^{z+}$ liefert $x - z$ Elektronen für die Clusterbindung. Sie ergeben zusammen mit den Elektronen der $\text{M}(\text{CO})_y$ -Gruppierung die zur Erreichung der stabilen Edelgaskonfiguration benötigte Summe von 18 Elektronen für das Übergangsmetall.

Au₃M**Au₄M****Au₅M****Au₆M**

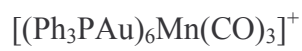
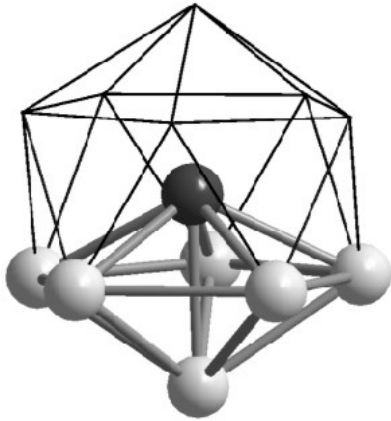
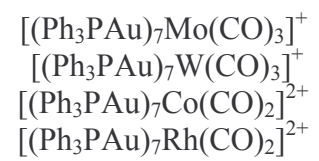
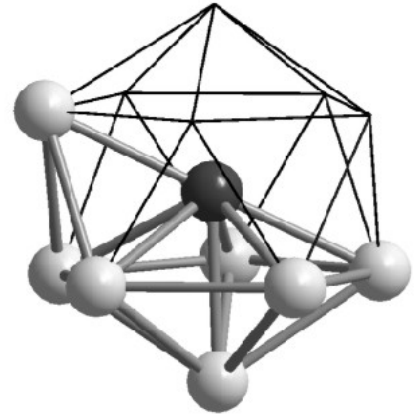
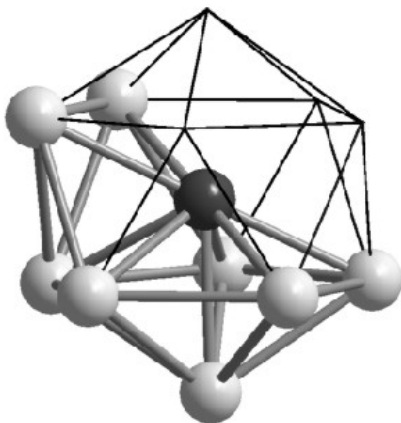
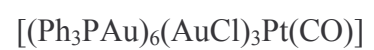
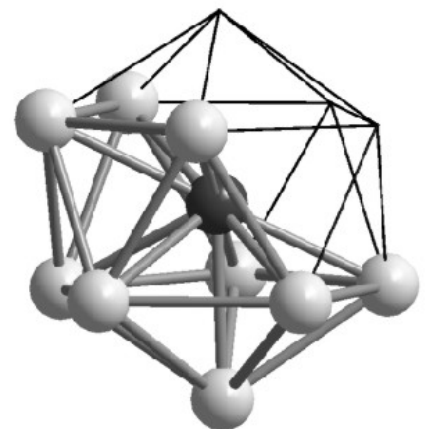
Au₆M**Au₇M****Au₈M****Au₉M**

Abb. 14: Darstellung der Metallgerüste von Übergangsmetallgoldclustern als Fragment des zentrierten Ikosaeders [17].

3 Ergebnisse und Diskussion

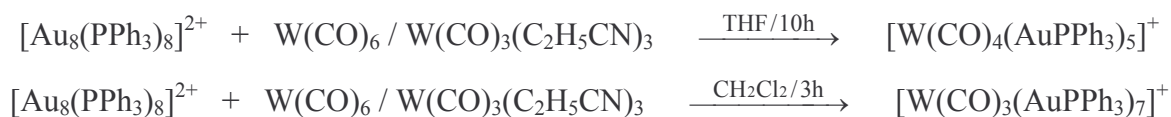
Dieses Kapitel der Arbeit ist in zwei Abschnitte unterteilt. In Teil 3A werden die Ergebnisse der Umsetzungen von Carbonylmetallaten mit dem Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ bzw. sich daraus ableitende Reaktionen beschrieben, welche die Darstellung neuer heteronuklearer Goldverbindungen zum Ziel hatten. Teil 3B handelt dagegen von Versuchen zur Darstellung homonuklearer Goldcluster durch Reduktionsreaktionen von Gold(I)-Komplexen mit den Liganden AsPh_3 bzw. SbPh_3 .

3A Umsetzungen von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit Carbonylmetallaten

Eine bisher kaum genutzte Möglichkeit zum Aufbau von Heterogoldclustern beruht auf der Verwendung von homonuklearen Goldclustern als mehrkernige Vorstufen. Nur wenige Beispiele dieser Art wurden bisher in der Literatur beschrieben.

So lassen sich aus dem Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ durch Kochen mit $\text{W}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_3$ unter Rückfluß mit Wolfram zentrierte Goldcluster gewinnen [77].

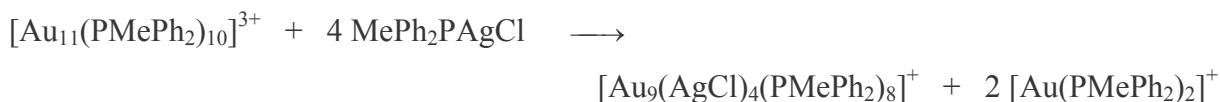
Unklar ist ob das Wolframcarbonylfragment in den bestehenden Goldcluster eingelagert wird, oder die Reaktionen über Fragmentierung und anschließende Rekombination seitens des Goldedukts verlaufen.



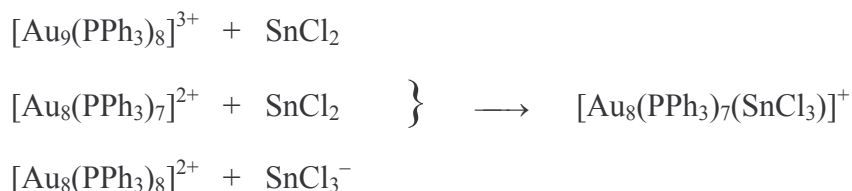
Metallisches Quecksilber addiert sich an den Cluster $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ unter Bildung von $[\text{Hg}_2\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ [89].



Auch bei der folgenden Reaktion findet eine Addition von Metallfragmenten an einen vorgeprägten Goldcluster statt, wobei ein vollständiges Au-zentriertes Ikosaeder mit direkten Au-Ag-Bindungen entsteht [90].



Daneben sind zwei weitere Reaktionen bekannt, bei denen sich anionische Übergangsmetallverbindungen an Goldclusterkationen nukleophil anlagern. Es handelt sich hierbei im ersten Fall um die Darstellung des Gold-Zinn-Clusters $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7(\text{SnCl}_3)]^+$ durch Umsetzungen der Clusterkationen $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ oder $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ mit SnCl_2 sowie $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit dem SnCl_3^- -Anion [78].



Im zweiten Fall führte die Reaktion zwischen $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ und zwei Moläquivalenten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ unter teilweisem Abbau des Clustergerüsts zum luftbeständigen Mischmetallcluster $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ [79].



Beiden Synthesen zugrunde liegt eine Lewis-Säure-Base-Reaktion eines Nucleophils mit einem positiv geladenen und somit potentiell elektrophilen Goldcluster.

In Teil 3A dieser Arbeit werden nun Versuche beschrieben, diese im Sinn einer Redox-Kondensation verlaufenden Synthesen auf alternative Heterometallverbindungen auszudehnen. Es wurden dementsprechend analoge Umsetzung von Carbonylmetallatanionen mit dem homonuklearen Goldclusterkation $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ als mehrkernigem Precursor unternommen, um weitere heteronukleare Goldverbindungen darzustellen.

Für diese Reaktionen wurden die homoleptischen Metallcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ sowie die Cyclopentadienyl-Carbonyle $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ausge-

wählt. Im Zusammenhang mit der Auswertung dieser Versuche wurden mit der Rhenium- bzw. Eisen-Carbonylverbindung zusätzliche Umsetzungen mit Ph_3PAuCl oder $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{NCMe}, \text{NMP}$) durchgeführt. Deren Zweck bestand darin, einige bei den Reaktionen entstandene, bisher unbekannte oder schlecht charakterisierte Nebenprodukte gesondert darzustellen und zu untersuchen. Ergänzend werden drei als Edukte eingesetzte Verbindungen beschrieben.

3A.1 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

3A.1.1 Vorbemerkung

Die Darstellung und Charakterisierung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wurde durchgeführt, obwohl die Verbindung als einer der ersten heteronuklearen Goldcluster schon in der Literatur beschrieben ist [79]. In erster Linie sollte die Reproduzierbarkeit der Substanz überprüft werden, da aufgrund geringer Ausbeute außer einer Kristallstruktur nur noch IR-Daten dokumentiert sind. Die Synthese wurde gegenüber der früheren Darstellung leicht modifiziert. Als Ausgangsverbindung diente nicht der Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ sondern $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$. Beide Verbindungen unterscheiden sich dadurch, daß im ersten Fall das zentrale Au-Atom des Clusters nicht über einen direkt gebunden Phosphanliganden verfügt und somit eine besonders hohe Reaktivität gegenüber Lewis-Basen aufweisen sollte. Bei der zweitgenannten Verbindung erscheint diese mögliche Angriffsstelle hingegen mit einem zusätzlichen PPh_3 blockiert zu sein, was die Empfänglichkeit für einen nukleophilen Angriff seitens eines Elektronenpaardonors verringern sollte. Die Au-P-Bindung am zentralen Au-Atom in $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ist jedoch um ca. 10 pm gegenüber den Au-P-Abständen der peripheren Au-Atome länger und folglich schwächer. Der Ligand läßt sich deshalb gezielt durch Zugabe von „Phosphanfängern“ entfernen was zu $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ führt [91]. Auf diesen zusätzlichen Reaktionsschritt wurde verzichtet, da hierfür die relativ teure Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ benutzt wird. Darüber hinaus wurde die Reaktionsfähigkeit des Clusterkations $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ gegenüber Lewis-Basen durch die Umsetzung mit SnCl_3^- belegt. Sowohl $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ als auch $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ (Gegenionen jeweils Nitrat) ergeben hierbei dasselbe Produkt $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7(\text{SnCl}_3)]_2[\text{SnCl}_6]$ mit dem am zentralen Au gebundenen SnCl_3^- -Liganden [78].

Das eingesetzte Carbonylmetallat $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) wird nicht als Reinstoff isoliert sondern mithilfe von Alkali-Trialkylborhydriden MBR_3H als Reduktionsmittel in Lösung erzeugt und ohne weitere Reinigung verwendet.



Es werden hierzu standardisierte THF-Lösungen von $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ und $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ verwendet, die käuflich erworben werden können. Diese Darstel-

lungsweise bietet gegenüber herkömmlichen Methoden, die unter Verwendung von Na-Amalgam, Na/K-Legierungen oder Na-Suspension ablaufen, einige Vorteile [92]. Die als Reduktionsmittel eingesetzten Lösungen der Trialkylborhydride sind leicht zu handhaben und der für die Ausführung der Reaktionen notwendige, apparative Aufwand ist äußerst gering (Schlenkrohr und gasfeste Einwegspritze). Die Reduktion der Carbonylverbindung verläuft sehr schnell und bei Raumtemperatur. Es werden fast vollständige Umsetzungen erzielt (Ausbeuten 95 – 100 %) und die gewonnenen Verbindungen sind äußerst sauber, da nur flüchtige Beiprodukte entstehen (H₂ und Trialkylborane). Der größte Vorzug besteht sicher darin, daß die Lösungen der Carbonylmetallate kurzfristig frisch zubereitet werden können und ohne weitere Aufarbeitung verwendbar sind.

3A.1.2 Darstellung von Au₆(PPh₃)₄[Co(CO)₄]₂ und Ph₃PAuCo(CO)₃PPh₃

Für die Umsetzung von [Au₈(PPh₃)₈](NO₃)₂ mit M[Co(CO)₄] in THF wurde anstelle des stöchiometrisch exakten Verhältnisses von 1:2 ein Überschuß an Carbonylmetallat eingesetzt. Bei mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Mengen der Edukte zeigte sich bei einem Molverhältnis von 1:3 die offensichtlich beste Umsetzung.



Die in der Originalliteratur durchgeführte Rekristallisation des Rohprodukts aus Toluol, bei der nur geringe Mengen an Au₆(PPh₃)₄[Co(CO)₄]₂ erhalten wurden, führte hier nicht zu für eine Kristallstrukturanalyse brauchbaren Kristallen, da sich die Verbindung nur wenig löst. Kristalle wurden stattdessen durch Aufnehmen des mit Toluol extrahierten Rückstandes in THF und Überschichten mit n-Hexan erhalten. So bilden sich im Lauf einer Woche beim Stehenlassen des Ansatzes im Dunkeln bei Raumtemperatur dunkelrote Quader des Hauptprodukts. In den ebenfalls mit n-Hexan überschichteten Toluolextrakten konnte neben wenig Au₆(PPh₃)₄[Co(CO)₄]₂ v.a. Ph₃PAuCo(CO)₃PPh₃ in Form gelb bis orange verfärbter Kristallplättchen als Nebenprodukt der Reaktion nachgewiesen werden.

Der zweikernige Komplex Ph₃PAuCo(CO)₃PPh₃ konnte schon von D. M. P. Mingos [93] bzw. M. Holzer [94] durch Kochen von Ph₃PAuCo(CO)₄ mit PPh₃ in Acetonitril bzw. Methanol dargestellt werden. Seine Kristallstruktur wurde ebenfalls von beiden bestimmt.

3A.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $Au_6(PPh_3)_4[Co(CO)_4]_2$

Bei Annahme einer lokalen Symmetrie der $Co(CO)_4$ -Gruppe von C_{3v} erwartet man im Schwingungsspektrum drei Banden für die CO-Valenzschwingungen. Diese sind bei Wellenzahlen von $\nu = 2020(m)$, $1942(st)$ und $1884(sst)$ cm^{-1} zu finden und damit fast deckungsgleich zu den Literaturangaben [79] für $Au_6(PPh_3)_4[Co(CO)_4]_2$ mit $\nu(C=O) = 2010$, 1940 und 1885 cm^{-1} . Im Vergleich zum binuklearen Komplex $Ph_3PAuCo(CO)_4$ [60], der im $\nu(C=O)$ -Bereich ähnliche Banden zeigt (2054 , 1988 , 1957 cm^{-1}), liegen diejenigen von $Au_6(PPh_3)_4[Co(CO)_4]_2$ um 44 bis 72 cm^{-1} niedriger. Dies läßt sich durch die höhere Elektronendichte im Metallgerüst des Clusters erklären, welche für eine stärkere π -Rückbindung zu den CO-Liganden verantwortlich ist.

Der Neutralcluster läßt sich im FAB(5000)-MS nicht unfragmentiert detektieren. Es können jedoch zahlreiche Fragmente zugeordnet werden, welche Co beinhalten.

Tab. 2: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $Au_6(PPh_3)_4[Co(CO)_4]_2$

m/z	Zuordnung	=	
2289,6	$[Au_6(PPh_3)_4Co]^+$	=	$M^+ - Co - 8 CO$
2230,7	$[Au_6(PPh_3)_4]^+$	=	$M^+ - 2 Co - 8 CO$
2027,5	$[Au_6(PPh_3)_3Co]^+$	=	$M^+ - PPh_3 - Co - 8 CO$
1979,3	$[Au_4(PPh_3)_4Co(CO)_3]^+$	=	$M^+ - 2 Au - Co - 5 CO$
1951,9	$[Au_4(PPh_3)_4Co(CO)_2]^+$	=	$M^+ - 2 Au - Co - 6 CO$
1632,5	$[Au_4(PPh_3)_3Co]^+$	=	$M^+ - 2 Au - PPh_3 - Co - 8 CO$
1370,5	$[Au_4(PPh_3)_2Co]^+$	=	$M^+ - 2 Au - 2 PPh_3 - Co - 8 CO$

b) $Ph_3PAuCo(CO)_3PPh_3$

Im IR-Spektrum der Verbindung findet man im Bereich der CO-Valenzschwingungen eine Bande bei $\nu(C=O) = 1981$ cm^{-1} mit mittlerer Intensität und eine sehr starke Absorption, die sich bei besserer Auflösung als Doppelbande mit den Wellenzahlen $\nu(C=O) = 1910(sst)$ bzw. $1901(sst)$ cm^{-1} erweist (Literaturangaben: $\nu(C=O) = 1981(m)$, $1910(sst, br)$ cm^{-1} [94]). Die

Banden sind im Vergleich zu $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$ [60] zu niedrigeren Wellenzahlen und damit zu geringeren Energien verschoben. Dies belegt deutlich die schwächere π -Acidität des PPh_3 -Liganden im Vergleich zu den CO-Liganden, deren Rückbindung dadurch gestärkt wird.

Das FAB-MS zeigt kein Signal für den unzersetzten Komplex. Stattdessen finden sich v. a. Fragmente, die durch Anlagerung einer zusätzlichen AuPPh_3 -Einheit an das eigentliche Molekülion entstehen. Diese Erscheinung wird bei allen neutralen, heteronuklearen Goldverbindungen beobachtet (siehe 3A.10.1)

Tab. 3: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB-MS von $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$

m/z	Zuordnung
1323,1	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+ = \text{M}^+ + \text{AuPPh}_3$
1239,0	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{CoPPh}_3]^+ = \text{M}^+ + \text{AuPPh}_3 - 3 \text{CO}$
976,9	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Co}]^+ = \text{M}^+ + \text{AuPPh}_3 - 3 \text{CO} - \text{PPh}_3$
780,2	$[\text{Ph}_3\text{PAuCoPPh}_3]^+ = \text{M}^+ - 3 \text{CO}$

3A.1.4 Strukturbestimmung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

Für einen ersten Versuch einer Strukturanalyse wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,30 \cdot 0,10 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden mit Vakuumfett angebracht. Die Messung fand auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer bei -65°C unter Stickstoff statt. Die über eine Ausgleichsrechnung anhand von 25 Reflexen (Beugungswinkelbereich $\theta = 8,0 - 11,8^\circ$) ermittelten Gitterkonstanten [pm bzw. $^\circ$] betragen:

$$\begin{array}{ll} a = & 1342,3(6) & \alpha = & 100,82(3) \\ b = & 1351,8(6) & \beta = & 117,79(3) \\ c = & 1389,9(4) & \gamma = & 108,13(3) \end{array}$$

mit dem Zellvolumen [pm^3]: $V = 1947(1) \cdot 10^6$

Bei dieser Messung war (vergleichbar zum im folgenden Abschnitt beschriebenen $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$) ein deutlicher Zerfall des Kristalls im Röntgenstrahl (MoK_α -Strahlung) festzustellen. Ein Vergleich der Standardreflexe ergab einen Intensitätsabfall von ca. 20%.

Eine Strukturlösung und -verfeinerung mit dem gemessenen Datensatz (Winkelbereich $\theta = 3 - 27^\circ$; 9488 gemessene Reflexe, davon 3202 unabhängig mit $I \geq 2\sigma(I)$) führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Die in der triklinen Elementarzelle mit einer Formeleinheit enthaltene, zentrosymmetrische Struktur wies hinsichtlich der Phenylringe der Phosphanliganden und der Sauerstoffatome der Carbonylgruppen eine Fehlordnung auf, welche sich nicht auflösen ließ.

Daraufhin wurde die Messung mit einem schnelleren und für die Auffindung von Überstrukturreflexen geeigneteren Flächendetektor (IPDS) wiederholt. Ein Kristall mit den Maßen $0,30 \cdot 0,25 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ wurde dafür an einem Glasfaden mit Vakuumschmelzkleber befestigt. Die Sammlung der Intensitätsdaten fand bei -58°C unter Stickstoff statt. Bei längerer Belichtungszeit zeigten sich schwache Überstrukturreflexe, die eine Vervierfachung der anfänglichen Elementarzelle begründeten. Die neuen Gitterkonstanten wurden anhand von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung ermittelt.

Bei der Messung mit MoK_α -Strahlung ließen sich 104498 Reflexe bis zum Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ registrieren. Davon blieben nach Mittelung der symmetrieverküpften Reflexe 15733 unabhängige mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ übrig. Im Lauf der Messung war keine Intensitätsabnahme erkennbar.

Für die Lösung der Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ wurden Direkte Methoden angewendet, welche die Positionen der Goldatome erbrachten. Alle anderen Atome konnten sukzessive den sich anschließenden Differenzfouriersynthesen entnommen werden.

Für die schweren Atome Au, Co und P war die Einführung von anisotropen Auslenkungsparametern möglich. Die C und O-Atome der Carbonylgruppen ließen sich frei mit Parametern für isotrope Auslenkung verfeinern. Sämtliche Phenylringe wurden als starre Gruppen mit idealisierten Bindungslängen und -winkeln behandelt. Die Hälfte der betreffenden Kohlenstoffatome mußte außerdem mit festgehaltenen, isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung aufgenommen werden.

Nach einer numerischen Absorptionskorrektur konnten im Gegensatz zur analogen Manganverbindung $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ keine signifikant Restelektronendichten mehr gefunden werden. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch bestimmt und in die Strukturfaktorrechnung aufgenommen, was auf einen R_1 -Wert von 0,0819 führte. Der ursprüngliche Datensatz wurde anhand des vollständigen Modells einer Absorptionskorrektur mit DIFABS unterzogen, worauf sich R_1 nach einer letzten Verfeinerung (mit entsprechendem Gewichts-schema) auf 0,0756 verringerte.

Tab. 4: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

Verbindung	$\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$		
Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Au}_6\text{Co}_2\text{O}_8\text{P}_4$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	2572,82	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	2118,5(2)	$\alpha = 113,269(8)$
	b =	2136,8(2)	$\beta = 113,618(8)$
	c =	2187,3(2)	$\gamma = 96,506(9)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$7888(1) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	4	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,166	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	11,657	
Meßtemperatur [K]	T =	215(2)	
F(000)	4768		
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,25 · 0,15		
Kristallhabitus	dunkelroter Block		
Meßmethode	φ -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	2,72 – 28,07	
	hkl =	–27 → 27; –28 → 28; –28 → 28	
Anzahl gemessener Reflexe	104498		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	34501 / 0,0809		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	15733		
Absorptionskorrektur	DIFABS		
Max. / Min. Transmission	0,719 / 0,267		
Daten / Verfeinerte Parameter	34501 / 561		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,1155\text{P})^2 + 34,4885\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0756	
	w $R_2 =$	0,2048	
GooF	S =	1,045	

3A.1.5 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

Der heteronukleare Goldcluster $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ kristallisiert aus THF-Lösungen in Form von triklinen, solvatreien Kristallen mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Im Gegensatz zum analogen $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (siehe folgendes Kapitel) befinden sich jedoch $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Davon sind jeweils zwei Clustereinheiten symmetriever-

knüpft. (Die Goldatome wurden bei der Berechnung der Kristallstruktur mit Au(1), Au(2), Au(3), Au(4), Au(9) und Au(10) bezeichnet.) Von den beiden anderen Clustern liegt jeweils nur die Hälfte der Atome innerhalb der asymmetrischen Einheit. Die „fehlende Hälfte“ dieser Cluster wird über die Symmetrieoperationen #1 = $-x, -y + 1, -z - 1$ bzw. #2 = $-x + 1, -y, -z + 1$ erzeugt. (Bezeichnung der Goldatome mit Au(5), Au(6), Au(11) für den ersten und Au(7), Au(8), Au(12) für den zweiten Cluster.) Die Inversionszentren $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ liegen demgemäß im Zentrum dieser Cluster. In Tabelle 5 werden aufgrund der geringeren Standardabweichungen v. a. die Werte für die vollständig gefundene Clustereinheit aufgeführt. Von den beiden anderen Clustern sind nur die Abstände zu und zwischen den Goldatomen aufgeführt. Auch die Strukturdiskussion bezieht sich hauptsächlich auf die genauer bestimmte Clustereinheit.

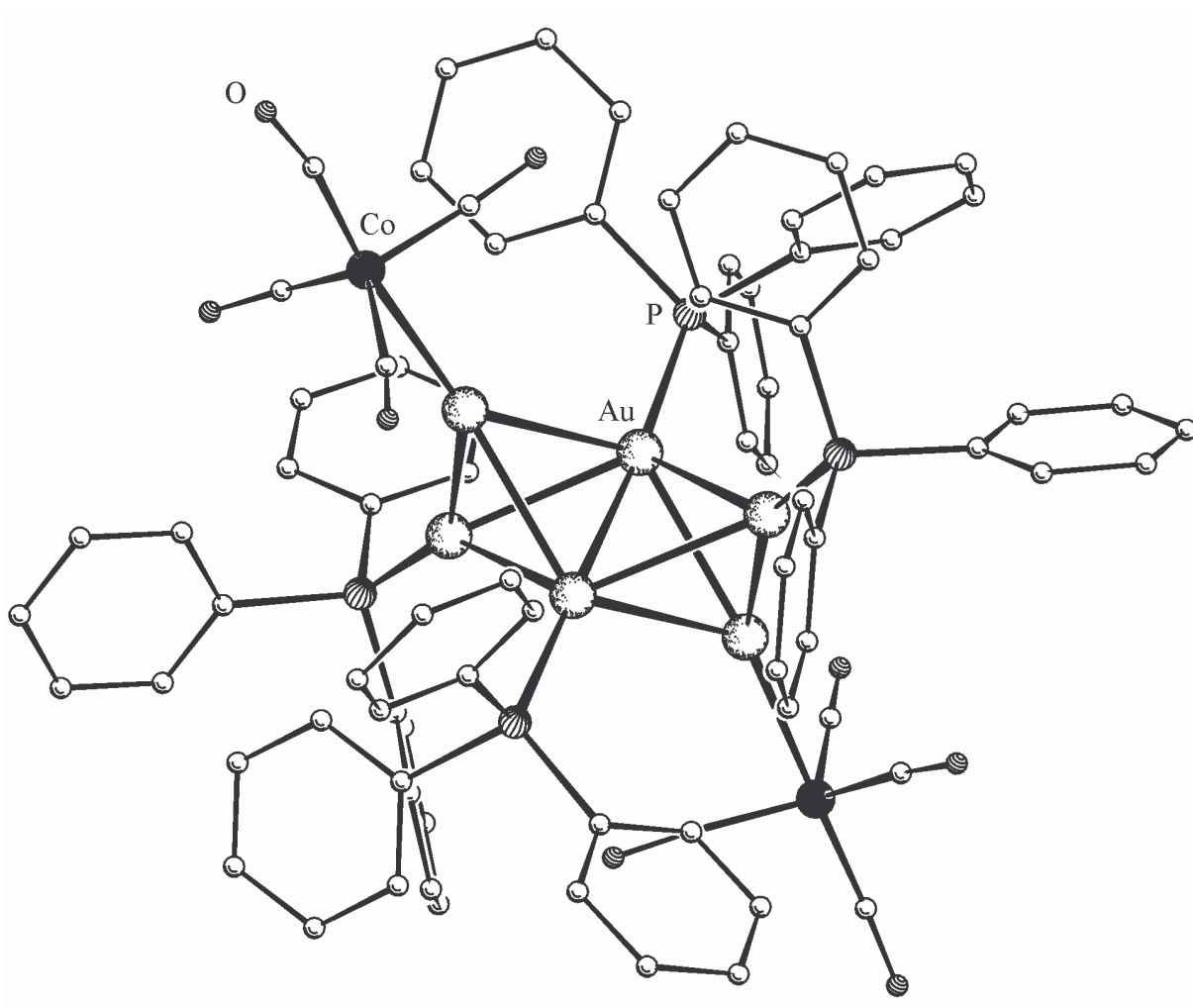


Abb. 15: Molekülstruktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (vollständig Clustereinheit ohne Wasserstoffatome).

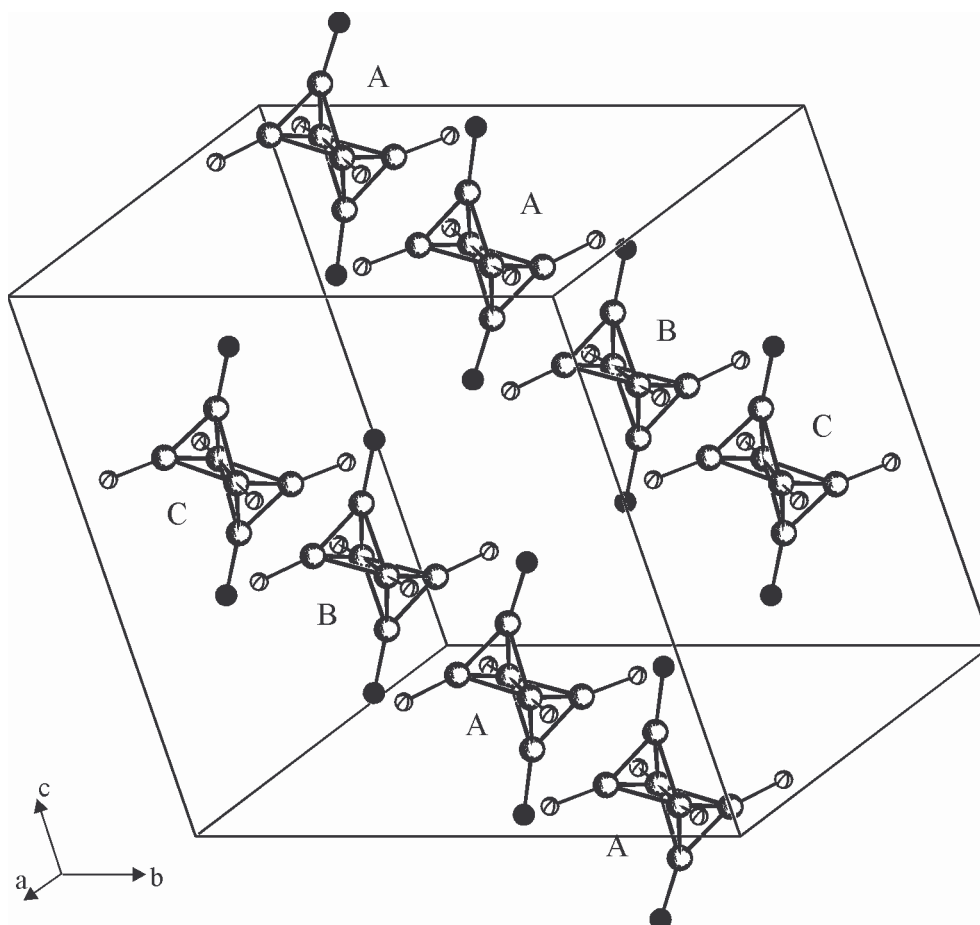


Abb. 16: Anordnung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ in der Elementarzelle. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die Phenylringe und Carbonylgruppen nicht eingezeichnet.

Cluster A: „Vollständiger Cluster“ mit Au(1), Au(2), Au(3), Au(4), Au(9), Au(10)

Cluster B: „1. Clusterhälfte“ mit Au(5), Au(6), Au(11)

Cluster C: „2. Clusterhälfte“ mit Au(7), Au(8), Au(12)

Der Cluster $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ besitzt wie das gleichartige $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ein Metallskelett aus sechs Gold- und zwei Heterometallatomen. Da die Cobaltcarbonylgruppen nur an ein einzelnes, peripheres Au-Atom gebunden sind, nehmen sie letztlich die Rolle eines Liganden ein. Somit kann der Cluster formal in ein Gerüst „ $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4^{2+}$ “ der Goldatome mit den PPh_3 -Liganden und zwei koordinierten $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Fragmenten aufgeteilt werden.

Das Au_6 -Skelett weist die Struktur eines kantenverknüpften Tetraederpaars auf. Die Au–Au-Abstände liegen im Bereich von 262,3 bis 284,9 pm. Dabei entsprechen die kürzesten Ab-

stände den beiden äußeren Tetraederkanten $\text{Au}(3)\text{--Au}(9) = 264,5$ und $\text{Au}(4)\text{--Au}(10) = 265,3$ pm sowie der zentralen, verknüpfenden Kante $\text{Au}(1)\text{--Au}(2)$ mit $263,3$ pm im vollständigen Cluster. In den „Clusterhälften“ werden die äußeren Kanten durch $\text{Au}(6)\text{--Au}(11)^{\#1}$ (symmetrieeerzeugte Kante $\text{Au}(6)^{\#1}\text{--Au}(11)$) und $\text{Au}(8)\text{--Au}(12)$ (symmetrieeerzeugte Kante $\text{Au}(8)^{\#2}\text{--Au}(12)^{\#2}$) und die verknüpfenden Kanten durch $\text{Au}(5)\text{--Au}(5)^{\#1}$ und $\text{Au}(7)\text{--Au}(7)^{\#2}$ gebildet. Alle Bindungslängen sind mit den kurzen Abständen zwischen dem zentralen und den peripheren Goldatomen in zentrierten, homonuklearen Goldclustern vergleichbar [18, 19]. Wie für Tetraeder anzunehmen, sind zwischen den Au-Atomen Bindungswinkel von ca. 60° festzustellen.

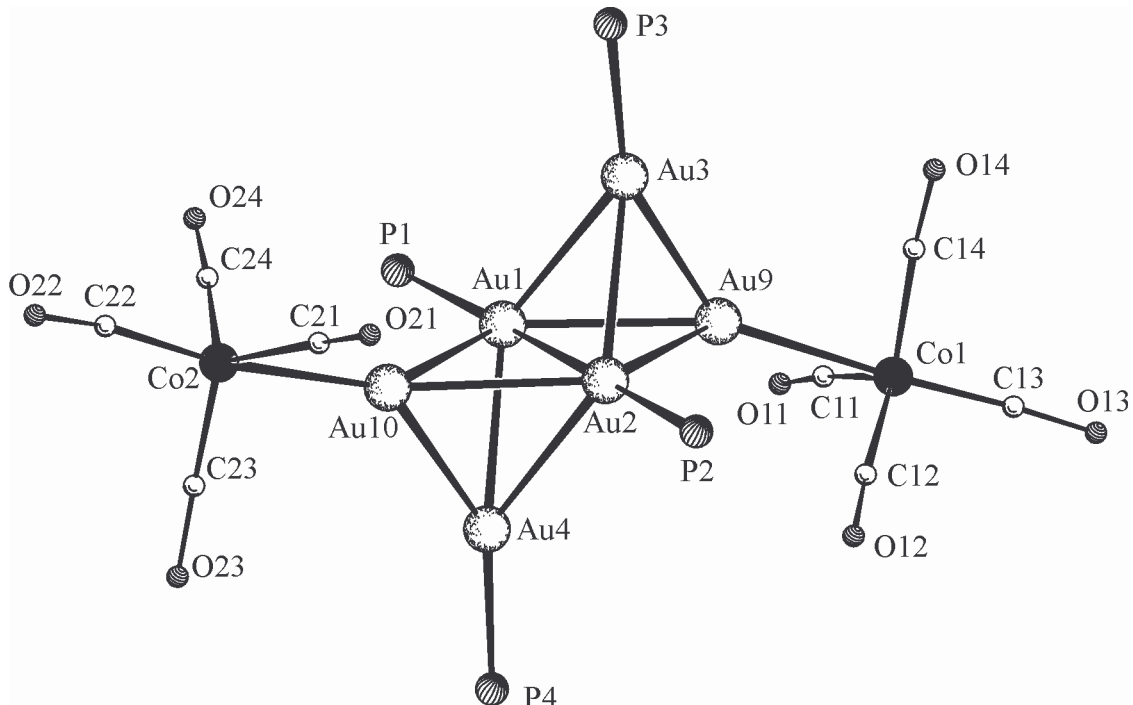


Abb. 17: Gerüststruktur des Clusters $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

Ein gleichartiges Au_6 -Gerüst aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Tetraedern wird auch im kationischen Cluster $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ gefunden, für den durch MO-Betrachtungen gezeigt werden konnte, daß bei Clustern aus sechs Au-Atomen die bitetraedrische gegenüber einer regelmäßigen, oktaedrischen Struktur die stabilere Anordnung mit den effektiveren Gold-Gold-Bindungen darstellt [47].

Vier der Goldatome eines jeden Clusters liegen in einer Ebene und werden von PPh₃-Gruppen koordiniert. Es sind dies Au(1), Au(2), Au(3), Au(4) im kompletten Cluster und Au(5), Au(5)^{#1}, Au(6), Au(6)^{#1} sowie Au(7), Au(7)^{#2}, Au(8), Au(8)^{#2} in den „halben Clustern“. Die mit den Co(CO)₄-Funktionen verbundenen Au-Atome (Au(9), Au(10) und Au(11), Au(11)^{#1} sowie Au(12), Au(12)^{#2}) befinden sich ober- und unterhalb dieser Au₄-Rauten. Man kann diese Betrachtungsweise auch abwandeln und eine gemeinsame Ebene durch die Goldatome Au(1), Au(2), Au(9), Au(10) im kompletten Cluster und Au(5), Au(5)^{#1}, Au(6), Au(6)^{#1} sowie Au(7), Au(7)^{#2}, Au(8), Au(8)^{#2} in den „halben Clustern“ legen. Dabei wären dann die PPh₃-tragenden Goldatome Au(3), Au(4) und Au(6), Au(6)^{#1} sowie Au(8), Au(8)^{#2} darüber und darunter als Tetraederspitzen angeordnet. In der Schnittlinie dieser Au₄-Rauten liegen gleichsam als Verlängerung der gemeinsamen Kanten Au(1)–Au(2), Au(5)–Au(5)^{#1} und Au(7)–Au(7)^{#2} auch die Phosphoratome der gebunden PPh₃-Liganden. Die Einheiten P–Au–Au–P sind nahezu linear, wie die Winkel P(1)–Au(1)–Au(2) = 173,2° und P(2)–Au(2)–Au(1) = 178,5° belegen. Alle übrigen Au–P-Bindungen und ebenso die Au–Co-Bindungen sind auf die Mitte des jeweiligen Tetraeders hin ausgerichtet.

Tab. 5: Ausgewählte Abstände und Winkel von Au₆(PPh₃)₄[Co(CO)₄]₂
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	263,3(1)	Co(1)–C(11)	168(3)
Au(1)–Au(3)	278,2(1)	Co(1)–C(13)	171(2)
Au(1)–Au(4)	279,7(1)	Co(1)–C(12)	175(3)
Au(1)–Au(9)	280,4(1)	Co(1)–C(14)	180(3)
Au(1)–Au(10)	282,8(1)	Co(2)–C(24)	174(3)
Au(2)–Au(3)	280,9(1)	Co(2)–C(23)	174(3)
Au(2)–Au(4)	279,7(1)	Co(2)–C(22)	178(3)
Au(2)–Au(9)	284,9(1)	Co(2)–C(21)	178(2)
Au(2)–Au(10)	283,0(1)	C(11)–O(11)	121(3)
Au(3)–Au(9)	264,5(1)	C(12)–O(12)	112(3)
Au(4)–Au(10)	265,3(1)	C(13)–O(13)	120(3)
Au(1)–P(1)	229,8(5)	C(14)–O(14)	114(3)
Au(2)–P(2)	227,8(5)	C(21)–O(21)	109(3)
Au(3)–P(3)	228,2(5)	C(22)–O(22)	118(3)
Au(4)–P(4)	227,9(5)	C(23)–O(23)	121(4)

Fortsetzung von Tab. 5:

Au(9)–Co(1)	258,7(3)	C(24)–O(24)	114(3)
Au(10)–Co(2)	255,7(3)		
<hr/>			
Au(5)–Au(5) ^{#1}	265,9(2)	Au(7)–Au(7) ^{#2}	264,9(2)
Au(5)–Au(6)	282,5(2)	Au(7)–Au(8)	284,3(2)
Au(5)–Au(11)	281,2(2)	Au(7)–Au(12)	284,3(2)
Au(5)–Au(6) ^{#1}	277,7(2)	Au(7)–Au(8) ^{#2}	280,6(2)
Au(5)–Au(11) ^{#1}	283,2(2)	Au(7)–Au(12) ^{#2}	280,1(2)
Au(6)–Au(11) ^{#1}	262,9(2)	Au(8)–Au(12)	262,3(2)
Au(11)–Co(3)	253,8(5)	Au(12)–Co(4)	252,9(5)
Au(5)–P(5)	231,0(6)	Au(7)–P(7)	230,6(6)
Au(6)–P(6)	228,5(7)	Au(8)–P(8)	227,1(7)
<hr/>			
Winkel in °			
<hr/>			
Au(2)–Au(1)–Au(3)	62,43(3)	Au(9)Co(1)–C(14)–	74,8(9)
Au(2)–Au(1)–Au(4)	61,92(3)	C(11)–Co(1)–C(12)	116(1)
Au(2)–Au(1)–Au(9)	63,12(3)	C(11)–Co(1)–C(13)	102(1)
Au(2)–Au(1)–Au(10)	62,30(3)	C(11)–Co(1)–C(14)	113(1)
Au(3)–Au(1)–Au(9)	56,54(3)	C(12)–Co(1)–C(13)	104(1)
Au(4)–Au(1)–Au(10)	56,27(3)	C(12)–Co(1)–C(14)	118(1)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	61,38(3)	C(13)–Co(1)–C(14)	101(1)
Au(1)–Au(2)–Au(4)	61,94(3)	Au(10)–Co(2)–C(21)	74,4(7)
Au(1)–Au(2)–Au(9)	61,37(3)	Au(10)–Co(2)–C(22)	171(1)
Au(1)–Au(2)–Au(10)	62,24(3)	Au(10)–Co(2)–C(23)	82(1)
Au(3)–Au(2)–Au(9)	55,74(3)	Au(10)–Co(2)–C(24)	76,8(8)
Au(4)–Au(2)–Au(10)	56,26(3)	C(21)–Co(2)–C(22)	104(1)
Au(1)–Au(3)–Au(2)	56,18(3)	C(21)–Co(2)–C(23)	120(1)
Au(1)–Au(3)–Au(9)	62,16(3)	C(21)–Co(2)–C(24)	119(1)
Au(2)–Au(3)–Au(9)	62,90(3)	C(22)–Co(2)–C(23)	105(1)
Au(1)–Au(4)–Au(2)	56,15(3)	C(22)–Co(2)–C(24)	98(1)
Au(1)–Au(4)–Au(10)	62,45(3)	C(23)–Co(2)–C(24)	107(1)
Au(2)–Au(4)–Au(10)	62,50(3)	Co(1)–C(11)–O(11)	173(2)
Au(1)–Au(9)–Au(2)	55,50(3)	Co(1)–C(12)–O(12)	176(3)
Au(1)–Au(9)–Au(3)	61,31(3)	Co(1)–C(13)–O(13)	177(2)
Au(2)–Au(9)–Au(3)	61,36(3)	Co(1)–C(14)–O(14)	175(3)
Au(1)–Au(10)–Au(2)	55,46(3)	Co(2)–C(21)–O(21)	170(2)
Au(1)–Au(10)–Au(4)	61,28(3)	Co(2)–C(22)–O(22)	168(3)
Au(2)–Au(10)–Au(4)	61,24(3)	Co(2)–C(23)–O(23)	167(3)
Au(9)–Co(1)–C(11)	81(1)	Co(2)–C(24)–O(24)	175(2)
Au(9)–Co(1)–C(12)	76,5(8)	P(1)–Au(1)–Au(2)	173,2(2)
Au(9)–Co(1)–C(13)	175,5(8)	P(2)–Au(2)–Au(1)	178,5(2)

Symmetriecodes: #1 = $-x, -y + 1, -z - 1$ #2 = $-x + 1, -y, -z + 1$

Die Bindungslängen Au–P liegen mit Werten von 227,1 bis 231,0 pm im üblichen Bereich für Goldphosphan-Cluster. Die Abstände Au–Co sind ebenfalls nicht außergewöhnlich und liegen mit einem Durchschnittswert von 255,3 pm nur geringfügig über den Angaben für den Cluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ (250,4 bis 254,0 pm) bzw. die zweikernige Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$ (250 pm). In letzterer besitzt die $\text{AuCo}(\text{CO})_4$ -Gruppierung eine leicht verzerrte, trigonal-bipyramidale Koordination, wie sie auch in $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ vorhanden ist. Die Goldatome und je ein Carbonylkohlenstoff nehmen dabei die axialen Position ein (Winkel $\text{Au}(9)\text{--Co}(1)\text{--C}(13) = 175,5$ und $\text{Au}(10)\text{--Co}(2)\text{--C}(22) = 171$ pm). Die 3 äquatorialen C=O-Gruppen liegen jedoch nicht exakt in der trigonalen Ebene, sondern rücken auf das Goldatom zu, ihre Bindungswinkel Au–Co–C sind daher mit Werten von teilweise weniger als 75° wesentlich kleiner als der reguläre rechte Winkel.

Tab. 6: Vergleichswerte für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

Kristalldaten für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ nach [79]			
Kristallsystem / Raumgruppe	triklin / $\text{P}\bar{1}$		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1367,2(6)	$\alpha = 119,72(2)$
	b =	1352,4(4)	$\beta = 118,83(3)$
	c =	1416,0(5)	$\gamma = 71,23(2)$
Zellvolumen [pm ³]	V =	$1980,6 \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	1	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Anzahl gemessener Reflexe		5443	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)		2723 / 0,06	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 1,8\sigma(I)$		1240	
Gütefaktor	$R_1 =$	0,078	
Abstand [pm]	Au(1)–Au(1) [#]	265,5(9)	(verknüpfende Tetraederkante)
	Au(1)–Au(2)	277,3(6)	
	Au(1)–Au(3)	281,1(5)	
	Au(1)–Au(2) [#]	280,1(8)	
	Au(1)–Au(3) [#]	282,3(9)	
	Au(2)–Au(3)	262,1(7)	(äußere Tetraederkante)
	Au(3)–Co	246,0(16)	
	Au(1)–P(1)	228,2(42)	
	Au(2)–P(2)	236,8(24)	
Winkel [°]	Au(1) [#] –Au(1)–P(1)	179(1)	(lineare P–Au–Au–P-Einheit)

Die Molekülstruktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wurde schon von van der Velden et al. bestimmt. Sie berichten über eine zentrosymmetrische Struktur mit nur einer Formeleinheit in der Elementarzelle, die jedoch bezüglich der Phenylgruppen der Phosphanliganden fehlgeordnet ist. Tabelle 6 enthält die wichtigsten Daten zu dieser Strukturanalyse und zusätzlich einige Bindungslängen bzw. -winkel, die mit den Werten für die hier durchgeführte Neubestimmung der Struktur durchaus vereinbar sind. Die mit nur 246,0 pm angegebene Länge der Au-Co-Bindung erscheint jedoch sehr kurz.

Wie im Abschnitt 3A.1.4 ausgeführt, wurde bei den Meßversuchen auf dem Vierkreisdiffraktometer eine ähnliche triklone Elementarzelle gefunden. Die Auswertung der Messung ergab ebenfalls eine fehlgeordneten Struktur. Erst bei der Aufnahme eines Datensatzes mit einem Flächendetektor konnten schwache Überstrukturreflexe entdeckt werden, die eine Vervierfachung dieser anfänglichen Elementarzelle erforderten. Die Strukturverfeinerung zeigte, daß bei Annahme dieser Überstruktur die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen genauer zugeordnet werden können. Es sei allerdings angemerkt, daß die Phenylringe trotzdem als starre Gruppen („constraints“) verfeinert wurden und zusätzlich bei den beiden „Clusterhälften“ die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome festgehalten werden mußten.

3A.2 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$

3A.2.1 Vorbemerkung

Wie bereits erwähnt, ist die Reaktion von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ die einzige, erfolgreiche Darstellung eines heteronuklearen Goldclusters durch Umsetzung eines kationischen, homonuklearen Goldclusters mit einem Carbonylmetallat-Anion. Obwohl es sich dabei um eine vielversprechende Methode handelt, wurden keine weitergehenden Versuche in dieser Richtung unternommen.

Da wie in Abschnitt 3A.1 geschildert die Synthese von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ausgehend vom Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ anstelle von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ ebenfalls gelingt, sollte diese Reaktion nunmehr auf das Carbonylmetallat $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ übertragen werden.

Zur Reduktion des Mangancarbonyls wurden wiederum 1,0-molare Lösungen von NaBR_3H bzw. KBR_3H ($\text{R} = [\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$) in THF eingesetzt.



Die Carbonylmetallat-Lösung wurde ohne weitere Behandlung direkt eingesetzt.

3A.2.2 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$

Die Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ mit $\text{M}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) wurde in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Da sich durch Verwendung eines Überschusses an Carbonylmetallat eine bessere Umsetzung erreichen ließ, wurde anstelle des genauen stöchiometrischen Verhältnisses von 1:2 ein Molverhältnis von 1:3 gewählt.



Die Reaktionslösung wird mit n-Hexan versetzt, das ausfallende Rohprodukt abfiltriert und mit Toluol gewaschen, bevor man in THF wieder löst. Durch Übersichten mit n-Hexan läßt sich nach einer Woche Stehen bei Raumtemperatur in Dunkelheit das luftstabile Haupt-

produkt $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Form dunkelroter, THF-haltiger Kristallquader erhalten. Der mit Toluol ausgewaschene Anteil beinhaltet neben wenig $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ v. a. $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ als Nebenprodukt. Nach Überschichten mit n-Hexan läßt es sich als gelbe, stark verwachsene Blöckchen isolieren und über IR- bzw. Massenspektrum identifizieren.

Der homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ reagiert mit dem Metallat $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ in der erwarteten Weise zum Mischmetallcluster $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, einem Analogon des schon beschriebenen, heteronuklearen Clusters $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Als Nebenprodukt der Umsetzung konnte mit $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ ein kleinerer, schon bekannter Cluster nachgewiesen werden.

Die Molekülstruktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ wurde bereits von J. E. Ellis [95] veröffentlicht. Er synthetisierte die Verbindung durch Umsetzung des hochreduzierten Carbonylmetallats $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ mit Ph_3PAuCl in Form lösemittelhaltiger [96] Kristalle mit der orthorhombische Raumgruppe $\text{Pna}2_1$.

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle konnte der Cluster durch Photolyse von $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$ mit einem Gemisch aus Ph_3PAuNCO und Ph_3PAuN_3 dargestellt werden [97]. Bei den dabei erhaltenen, lösemittelfreien Kristallen handelte es sich um eine monokline Kristallmodifikation mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$.

Auch bei der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$ mit einer Reagenskombination aus $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ und $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ entsteht $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ im Gemisch mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ [98]

3A.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

Eine $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe sollte aufgrund ihrer lokalen Symmetrie von C_{4v} im Schwingungsspektrum drei CO-Valenzschwingungen erzeugen. Diese treten bei $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ als eine starke Bande bei $2037(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ und eine aufgespaltene, sehr intensive Doppelbande mit $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1944(\text{sst})$ und $1927(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$ auf. Sie entsprechen damit in etwa den Carbonylstreckschwingungen des zweikernigen Komplexes $\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5$ mit $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2062(\text{m})$ sowie $1961(\text{sst}, \text{ nicht aufgelöst}) \text{ cm}^{-1}$ (in CCl_4) [60], sind jedoch zu etwas geringeren

Energien verschoben, was sich wiederum durch die stärkere Donorfunktion des Au₆-Fragments und die damit verbundene Schwächung der CO-Bindung erklären läßt.

Im FAB(5000)-Massenspektrum wird im Gegensatz zum Cluster Au₆(PPh₃)₄[Co(CO)₄]₂ der Molekülionenpeak beobachtet. Daneben erscheinen weitere Signale, die insbesondere aus der Abspaltung der Liganden PPh₃ bzw. CO sowie von ganzen Mn(CO)₅- und AuPPh₃-Gruppen resultieren. Interessanterweise findet man auch 2 Signale, die durch Anlagerung eines Au-Atoms oder eines AuPPh₃-Fragments an das Molekülion entstehen.

Tab. 7: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von Au₆(PPh₃)₄[Mn(CO)₅]₂

m/z	Zuordnung	=	
3078,2	[Au ₇ (PPh ₃) ₅ Mn ₂ (CO) ₁₀] ⁺	=	M ⁺ + Au + PPh ₃
2816,6	[Au ₇ (PPh ₃) ₄ Mn ₂ (CO) ₁₀] ⁺	=	M ⁺ + Au
2620,0	[Au ₆ (PPh ₃) ₄ Mn ₂ (CO) ₁₀] ⁺	=	M ⁺
2424,3	[Au ₆ (PPh ₃) ₄ Mn(CO) ₅] ⁺	=	M ⁺ – Mn – 5 CO
2274,3	[Au ₆ (PPh ₃) ₃ Mn ₂ (CO) ₇] ⁺	=	M ⁺ – PPh ₃ – 3 CO
2022,3	[Au ₅ (PPh ₃) ₃ Mn ₂ (CO) ₅] ⁺	=	M ⁺ – Au – PPh ₃ – 5 CO
2002,6	[Au ₄ (PPh ₃) ₄ Mn(CO) ₄] ⁺	=	M ⁺ – 2 Au – Mn – 6 CO
1750,2	[Au ₃ (PPh ₃) ₄ Mn(CO) ₄] ⁺	=	M ⁺ – 3 Au – Mn – 6 CO
1628,7	[Au ₄ (PPh ₃) ₃ Mn] ⁺	=	M ⁺ – 2 Au – PPh ₃ – Mn – 10 CO

b) (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄

Aufgrund der lokalen Symmetrie C_{2v} der Mn(CO)₄-Gruppe sollten im Schwingungsspektrum der Verbindung vier CO-Valenzschwingungen auftreten. In der Literatur [99] werden die Lagen dieser Banden mit ν(C=O) = 1948(s), 1878(Sch), 1871(sst), 1860(sst) cm⁻¹ (in Nujol) angegeben. Das zum Vergleich aufgenommene IR-Spektrum der Substanz zeigt gleichwohl nur drei Banden bei ν(C=O) = 1946(st), 1871(sst, br), 1858(st) cm⁻¹. Die im Literaturspektrum als „Schulter“ aufgeführte Bande wird aufgrund der schlechteren Auflösung nicht mehr als diskrete Valenzschwingung wahrgenommen.

Im FAB(5000)-Massenspektrum von (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄ tritt überraschenderweise als Signal mit dem größten m/z-Verhältnis das Ion [(Ph₃P)₄Au₄Mn(CO)₄]⁺ bei 2002,7 auf. Offensicht-

lich wird dieses Clusterkation bei der Ionisierung in der NBA-Matrix gebildet. Auch das intensivste Signal bei 1628,7 Masseneinheiten stammt von einem Fragment dieses Clusterions. Der M^+ -Peak $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ wird mit deutlich geringerer Intensität ebenfalls beobachtet.

Tab. 8: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$

m/z	Zuordnung		
2002,7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$	=	$M^+ + \text{AuPPh}_3$
1628,7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Mn}]^+$	=	$M^+ + \text{Au} - 4 \text{ CO}$
1543,8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$	=	M^+
1432,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Mn}]^+$	=	$M^+ - 4 \text{ CO}$
1376,8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$	=	$M^+ - \text{Mn} - 4 \text{ CO}$
1170,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3\text{Mn}]^+$	=	$M^+ - \text{PPh}_3 - 4 \text{ CO}$
1115,3	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$	=	$M^+ - \text{PPh}_3 - \text{Mn} - 4 \text{ CO}$

3A.2.4 Strukturbestimmung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$

Der erste Versuch einer Messung der Intensitätsdaten fand auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer statt. Der dazu ausgewählte Kristall mit den Ausmaßen $0,25 \cdot 0,2 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$ wurde auf einem Glasfaden mit Vakuumsfett befestigt und im -65°C kalten Stickstoffstrom vermessen. Die anhand von 25 Reflexen (Beugungswinkelbereich $\theta = 4,7 - 14,9^\circ$) mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmten Gitterkonstanten [pm bzw. $^\circ$] betragen:

$$\begin{array}{ll} a = & 1382,2(6) & \alpha = & 96,13(3) \\ b = & 1384,5(3) & \beta = & 115,07(4) \\ c = & 1423,5(9) & \gamma = & 109,34(2) \end{array}$$

mit dem Zellvolumen [pm^3]: $V = 2229(2) \cdot 10^6$

Während der langen Messung zersetzte sich der Kristall im Röntgenlicht (MoK_α -Strahlung) jedoch sehr stark. Anhand der Standardreflexe wurde ein Intensitätsverlust von über 40% festgestellt.

Die Auswertung der gesammelten Daten (Winkelbereich $\theta = 3 - 31^\circ$; 15687 gemessene Reflexe, davon 5116 unabhängig mit $I \geq 2\sigma(I)$) blieb (wie beim analogen $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$) unbefriedigend.

Tab. 9: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$

Verbindung	$\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		
Summenformel	$\text{C}_{86}\text{H}_{68}\text{Au}_6\text{Mn}_2\text{O}_{11}\text{P}_4$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	2692,96	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\bar{P}1$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1391,0(1)	$\alpha = 92,872(9)$
	b =	1426,7(1)	$\beta = 97,541(8)$
	c =	2308,3(2)	$\gamma = 96,431(9)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$4502,9(6) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	2	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	1,986	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	10,130	
Meßtemperatur [K]	T =	230(2)	
F(000)	2512		
Kristallgröße [mm^3]	0,25 · 0,20 · 0,15		
Kristallhabitus	dunkelroter Block		
Meßmethode	φ -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	3,25 – 30,30	
	hkl =	–19 → 19; –19 → 20; –32 → 32	
Anzahl gemessener Reflexe	31597		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	19185 / 0,0709		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	8485		
Absorptionskorrektur	DIFABS		
Max. / Min. Transmission	0,718 / 0,265		
Daten / Verfeinerte Parameter	19185 / 1019		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0285P)^2 + 0,0000P]$	
	P =	$(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0414	
	w $R_2 =$	0,0694	
GooF	S =	0,804	

Die zentrosymmetrische Struktur mit einer Formeleinheit in der triklinen Elementarzelle war bezüglich der Phenylringe der Phosphanliganden und der Carbonylgruppen fehlgeordnet. Desweiteren blieben hohe Elektronendichten in der Nähe der Au-Atome auch nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter und einer Absorptionskorrektur (ψ -Scans) bestehen. Die Messung sollte daraufhin mit einem wesentlich schnelleren Flächendetektor (IPDS) wiederholt werden. Dafür wurde ein Kristall mit der Größe $0,30 \cdot 0,25 \cdot 0,20 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte bei -43°C unter

Stickstoff. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung ermittelt. Hierbei traten schwache Überstrukturreflexe auf, die eine Verdopplung der ursprünglichen Elementarzelle erforderten.

Bei der Messung mit MoK_α -Strahlung konnten 31597 Reflexe bis zu einem Winkel von $\theta_{\max} = 30,3^\circ$ erfaßt werden. Nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters zeigten 8485 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Während der Messung wurde keine nennenswerte Intensitätsabnahme festgestellt.

Die Struktur konnte durch Anwendung Direkter Methoden in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Es ergaben sich die Lagen der Metallatome während die Phosphoratome erst nach einer Differenzfouriersynthese ermittelt werden konnten. Alle weiteren Atome der Phenyl- und Carbonylgruppen sowie des eingelagerten THF ließen sich jetzt ebenfalls eindeutig lokalisieren.

Nach einer numerischen Absorptionskorrektur konnten für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt werden. Lediglich bei vier der sechs Goldatome fanden sich noch Restelektronendichten von allerdings beträchtlicher Größe. Diese lassen sich jedoch über eine Fehlordnung im Inneren des Clusters erklären, welche sich aus einer alternativen Lage des Au_6 -Gerüsts ergibt. Dem wurde mit einem entsprechenden Fehlordnungsmodell Rechnung getragen.

Nachdem die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome ebenfalls in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen wurden, ergab sich ein R_1 -Wert von 0,0512. Durch eine empirische Absorptionskorrektur des ursprünglichen Datensatzes mit DIFABS, ließ sich dieser nach einer abschließenden Verfeinerung (mit angepaßtem Gewichtsschema) auf 0,0414 senken.

3A.2.5 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$

$\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ bildet beim Kristallisieren aus THF-Lösungen triklone Kristalle in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Clustern in der Elementarzelle und zusätzlich einem Lösemittelmolekül pro Formeleinheit. Die Molekülstruktur entspricht der für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ bestimmten Struktur, wobei die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Baugruppen die Positionen der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Fragmente einnehmen. Das weitgehend zentrosymmetrische Metallatom-Gerüst des Clusters wird von sechs Goldatomen in Form eines stark gestauchten Oktaeders gebildet. Aufgrund dieser Verzerrung ist wiederum eine Beschreibung als zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte

Tetraeder zweckmäßiger. Die Au–Au-Bindungslängen liegen zwischen 263,3 und 283,0 pm, wobei die kürzesten Abstände wie in der analogen Cobaltverbindung den beiden äußeren Tetraederkanten Au(3)–Au(5) und Au(4)–Au(6) mit 265,0 und 264,1 pm sowie der gemeinsamen, zentralen Kante Au(1)–Au(2) = 263,3 pm zukommen. Sie sind mit den üblichen Abständen zwischen dem zentralen und den peripheren Goldatomen in zentrierten, homonuklearen Goldclustern vergleichbar [18, 19]. Die Bindungswinkel zwischen den Au-Atomen innerhalb der beiden Teiltetraeder liegen mit gewissen Abweichungen um 60° , was dem Standardwinkel bei Deltaedern (und damit auch Tetraedern) gleichkommt. Wie schon früher ausgeführt, entspricht diese Struktur dem Goldgerüst im Cluster $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$, und erlaubt kürzere und damit stärkere Au–Au-Bindungen als dies in einem regulären Oktaeder der Fall wäre [47].

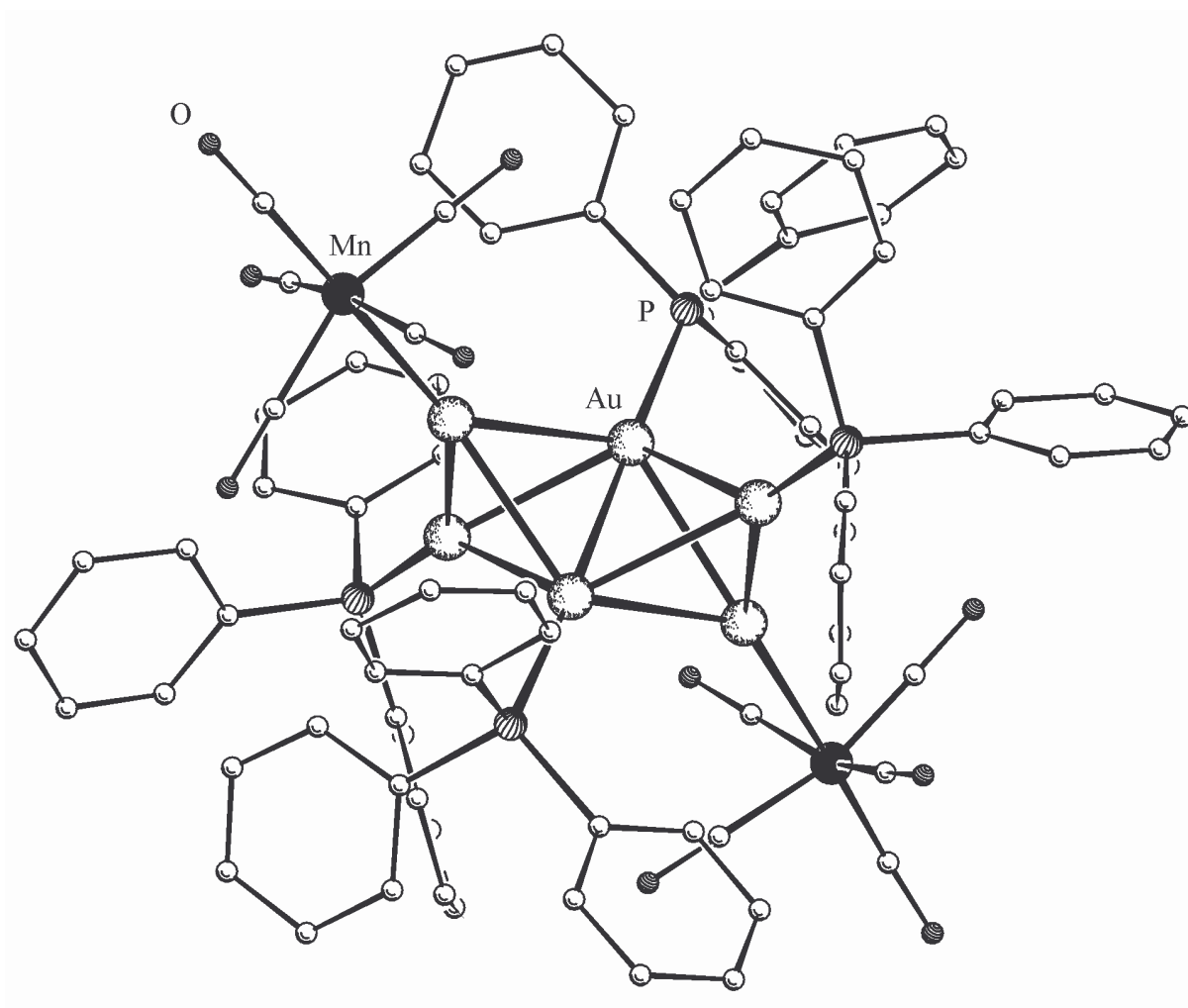


Abb. 18: Molekülstruktur von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (ohne Wasserstoffatome).

Die vier in einer Ebene liegenden Goldatome Au(1), Au(2), Au(3) und Au(4) werden von den Triphenylphosphanliganden koordiniert, während die über- bzw. unterhalb dieser Au₄-Raute liegenden Atome Au(5) und Au(6) die Mn(CO)₅-Einheiten binden. Man kann diese Betrachtungsweise wieder variieren und die Goldatome Au(1), Au(2) zusammen mit Au(5) und Au(6) als Grundfläche wählen, mit den beiden noch verbleibenden AuPPh₃-Einheiten darüber und darunter. Die an Au(1) und Au(2) gebundenen Phosphoratome liegen ebenfalls in den Ebenen, welche durch die Au₄-Rauten aufgespannt werden und bilden zusammen eine annähernd lineare P–Au–Au–P-Einheit (Winkel P(1)–Au(1)–Au(2) = 178,5° und P(2)–Au(2)–Au(1) = 176,6°). Die beiden übrigen Phosphanliganden an Au(5) und Au(6) zeigen mit ihren P–Au-Bindungen in das Zentrum des anliegenden Tetraeders. Auch die Bindungen der Mangan-carbonylgruppen sind auf das Tetraederzentrum ausgerichtet. Die Au–Mn-Abstände betragen 256,8 und 256,6 pm und entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Vergleichbare Abstände werden in Ph₃PAuMn(CO)₅ (252 pm [55]) und in (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄ (258,4 bis 262,0 pm [97]) gefunden. Die Au–P-Abstände liegen ebenfalls im gewöhnlichen Bereich mit 227,6 bis 228,1 pm.

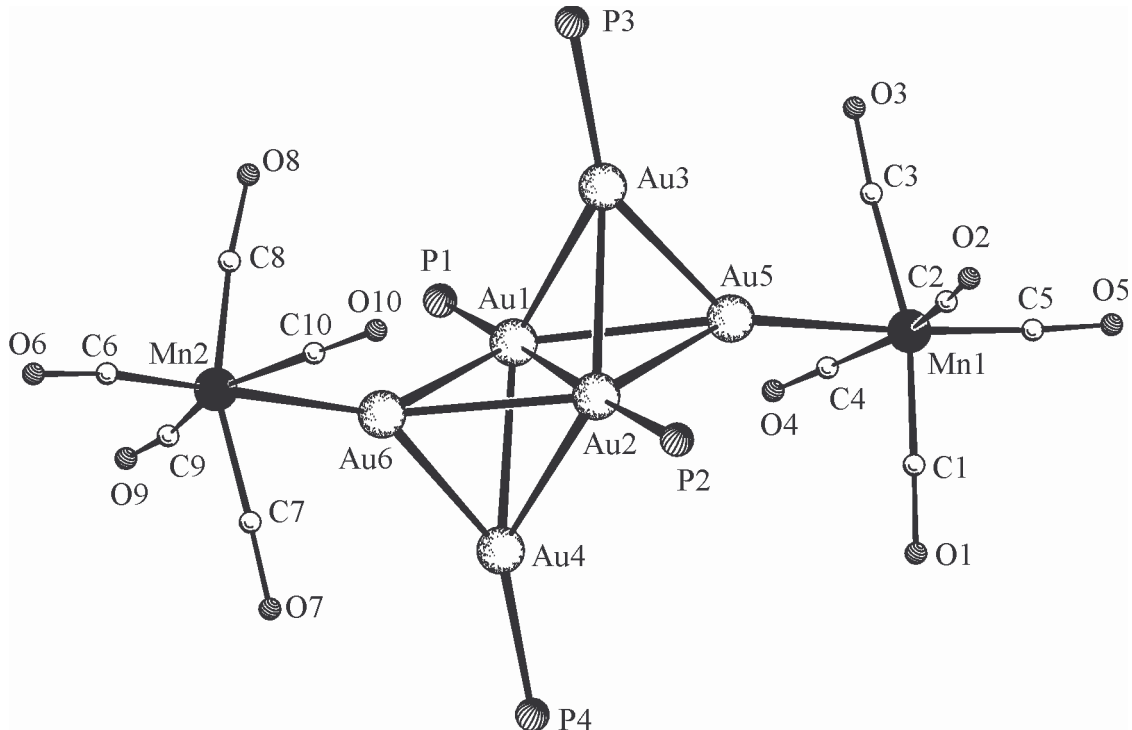


Abb. 19: Gerüststruktur des Clusters Au₆(PPh₃)₄[Mn(CO)₅]₂.

Die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen fungieren entsprechend den PPh_3 -Gruppen als Liganden, da sie nur an ein Goldatom binden und nicht in das eigentliche Metallgerüst des Clusters eingebaut sind. Die Umgebung am Mangan ist verzerrt oktaedrisch. Die zu den Goldatomen transständigen Carbonylgruppen sind unter Winkeln von $\text{Au}(5)\text{--Mn}(1)\text{--C}(5) = 175,6^\circ$ und $\text{Au}(6)\text{--Mn}(2)\text{--C}(6) = 177^\circ$ fast linear gebunden. Alle anderen $\text{C}=\text{O}$ -Funktionen liegen allerdings nicht in einer Ebene mit dem Mn-Atom, sondern sind in Richtung auf die Goldatome verschoben (alle Bindungswinkel $\text{Au}(5)\text{--Mn}(1)\text{--C}$ und $\text{Au}(6)\text{--Mn}(2)\text{--C}$ sind deutlich kleiner 90°).

Tab. 10: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
$\text{Au}(1)\text{--Au}(2)$	263,3(1)	$\text{Mn}(1)\text{--C}(3)$	185(1)
$\text{Au}(1)\text{--Au}(3)$	278,1(1)	$\text{Mn}(1)\text{--C}(4)$	178(2)
$\text{Au}(1)\text{--Au}(4)$	277,3(1)	$\text{Mn}(1)\text{--C}(5)$	1780(1)
$\text{Au}(1)\text{--Au}(5)$	282,0(1)	$\text{Mn}(2)\text{--C}(6)$	173(2)
$\text{Au}(1)\text{--Au}(6)$	278,7(1)	$\text{Mn}(2)\text{--C}(7)$	177(2)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(3)$	279,1(1)	$\text{Mn}(2)\text{--C}(8)$	176(2)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(4)$	280,2(1)	$\text{Mn}(2)\text{--C}(9)$	159(5)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(5)$	279,8(1)	$\text{Mn}(2)\text{--C}(10)$	186(3)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(6)$	277,0(1)	$\text{C}(1)\text{--O}(1)$	118(2)
$\text{Au}(3)\text{--Au}(5)$	265,0(1)	$\text{C}(2)\text{--O}(2)$	121(2)
$\text{Au}(4)\text{--Au}(6)$	264,1(1)	$\text{C}(3)\text{--O}(3)$	113(1)
$\text{Au}(1)\text{--P}(1)$	228,1(3)	$\text{C}(4)\text{--O}(4)$	115(2)
$\text{Au}(2)\text{--P}(2)$	227,6(3)	$\text{C}(5)\text{--O}(5)$	116(2)
$\text{Au}(3)\text{--P}(3)$	227,6(3)	$\text{C}(6)\text{--O}(6)$	119(2)
$\text{Au}(4)\text{--P}(4)$	227,6(3)	$\text{C}(7)\text{--O}(7)$	115(2)
$\text{Au}(5)\text{--Mn}(1)$	256,8(2)	$\text{C}(8)\text{--O}(8)$	122(2)
$\text{Au}(6)\text{--Mn}(2)$	256,6(2)	$\text{C}(9)\text{--O}(9)$	118(5)
$\text{Mn}(1)\text{--C}(1)$	180(1)	$\text{C}(10)\text{--O}(10)$	117(3)
$\text{Mn}(1)\text{--C}(2)$	177(2)		
Winkel in $^\circ$			
$\text{Au}(2)\text{--Au}(1)\text{--Au}(3)$	62,00(2)	$\text{C}(2)\text{--Mn}(1)\text{--C}(3)$	89,7(7)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(1)\text{--Au}(4)$	62,38(2)	$\text{C}(2)\text{--Mn}(1)\text{--C}(4)$	158,7(7)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(1)\text{--Au}(5)$	61,65(2)	$\text{C}(2)\text{--Mn}(1)\text{--C}(5)$	102,0(7)
$\text{Au}(2)\text{--Au}(1)\text{--Au}(6)$	61,40(2)	$\text{C}(3)\text{--Mn}(1)\text{--C}(4)$	89,6(8)
$\text{Au}(3)\text{--Au}(1)\text{--Au}(5)$	56,47(2)	$\text{C}(3)\text{--Mn}(1)\text{--C}(5)$	99,2(6)

Fortsetzung von Tab. 10:

Au(4)–Au(1)–Au(6)	56,72(2)	C(4)–Mn(1)–C(5)	99,1(8)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	61,61(2)	Au(6)–Mn(2)–C(6)	177(1)
Au(1)–Au(2)–Au(4)	61,26(2)	Au(6)–Mn(2)–C(7)	74,9(6)
Au(1)–Au(2)–Au(5)	62,46(2)	Au(6)–Mn(2)–C(8)	81,3(8)
Au(1)–Au(2)–Au(6)	62,04(2)	Au(6)–Mn(2)–C(9)	79(3)
Au(3)–Au(2)–Au(5)	56,60(2)	Au(6)–Mn(2)–C(10)	81,1(7)
Au(4)–Au(2)–Au(6)	56,58(3)	C(6)–Mn(2)–C(7)	104(1)
Au(1)–Au(3)–Au(2)	56,39(2)	C(6)–Mn(2)–C(8)	99(1)
Au(1)–Au(3)–Au(5)	62,50(2)	C(6)–Mn(2)–C(9)	103(3)
Au(2)–Au(3)–Au(5)	61,84(2)	C(6)–Mn(2)–C(10)	97(2)
Au(1)–Au(4)–Au(2)	56,36(2)	C(7)–Mn(2)–C(8)	156(1)
Au(1)–Au(4)–Au(6)	61,90(2)	C(7)–Mn(2)–C(9)	80(3)
Au(2)–Au(4)–Au(6)	61,09(2)	C(7)–Mn(2)–C(10)	90(1)
Au(1)–Au(5)–Au(2)	55,89(2)	C(8)–Mn(2)–C(9)	96(2)
Au(1)–Au(5)–Au(3)	61,03(2)	C(8)–Mn(2)–C(10)	86(1)
Au(2)–Au(5)–Au(3)	61,56(2)	C(9)–Mn(2)–C(10)	160(4)
Au(1)–Au(6)–Au(2)	56,56(2)	Mn(1)–C(1)–O(1)	178(2)
Au(1)–Au(6)–Au(4)	61,37(2)	Mn(1)–C(2)–O(2)	177(2)
Au(2)–Au(6)–Au(4)	62,33(2)	Mn(1)–C(3)–O(3)	176(2)
Au(5)–Mn(1)–C(1)	87,6(6)	Mn(1)–C(4)–O(4)	179(2)
Au(5)–Mn(1)–C(2)	78,8(5)	Mn(1)–C(5)–O(5)	177(2)
Au(5)–Mn(1)–C(3)	76,5(4)	Mn(2)–C(6)–O(6)	173(2)
Au(5)–Mn(1)–C(4)	80,4(6)	Mn(2)–C(7)–O(7)	177(2)
Au(5)–Mn(1)–C(5)	175,6(5)	Mn(2)–C(8)–O(8)	174(2)
C(1)–Mn(1)–C(2)	85,4(7)	Mn(2)–C(9)–O(9)	171(8)
C(1)–Mn(1)–C(3)	164,0(7)	Mn(2)–C(10)–O(10)	180(2)
C(1)–Mn(1)–C(4)	89,4(7)	P(1)–Au(1)–Au(2)	178,48(7)
C(1)–Mn(1)–C(5)	96,7(8)	P(2)–Au(2)–Au(1)	176,61(8)

Wie schon erwähnt, liegt der Cluster $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ im Kristallgitter mit einer Fehlordnung vor. Während sich die P- und alle C-Atome der Phenylgruppen sowie die Atome der Carbonylfunktionen und die Goldatome Au(1) und Au(2) eindeutig lokalisieren lassen, findet man bei den Goldatomen Au(3) bis Au(6) große Restelektronendichten. Dies kann mit einer zweiten, alternativen Lage des inneren Au_6 -Skeletts erklärt werden, die durch eine Rotation des Au_6 -Gerüsts um die Achse Au(1)–Au(2) entsteht und zu etwa 17% besetzt ist (siehe Abb. 20). Überraschenderweise findet man beim analogen Co-Cluster $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ keine vergleichbare Fehlordnung.

(Anmerkung: Die oben in der Tabelle und in der Strukturdiskussion aufgeführten Werte für Abstände und Winkel beziehen sich ausschließlich auf die mit 83% besetzten Goldlagen.)

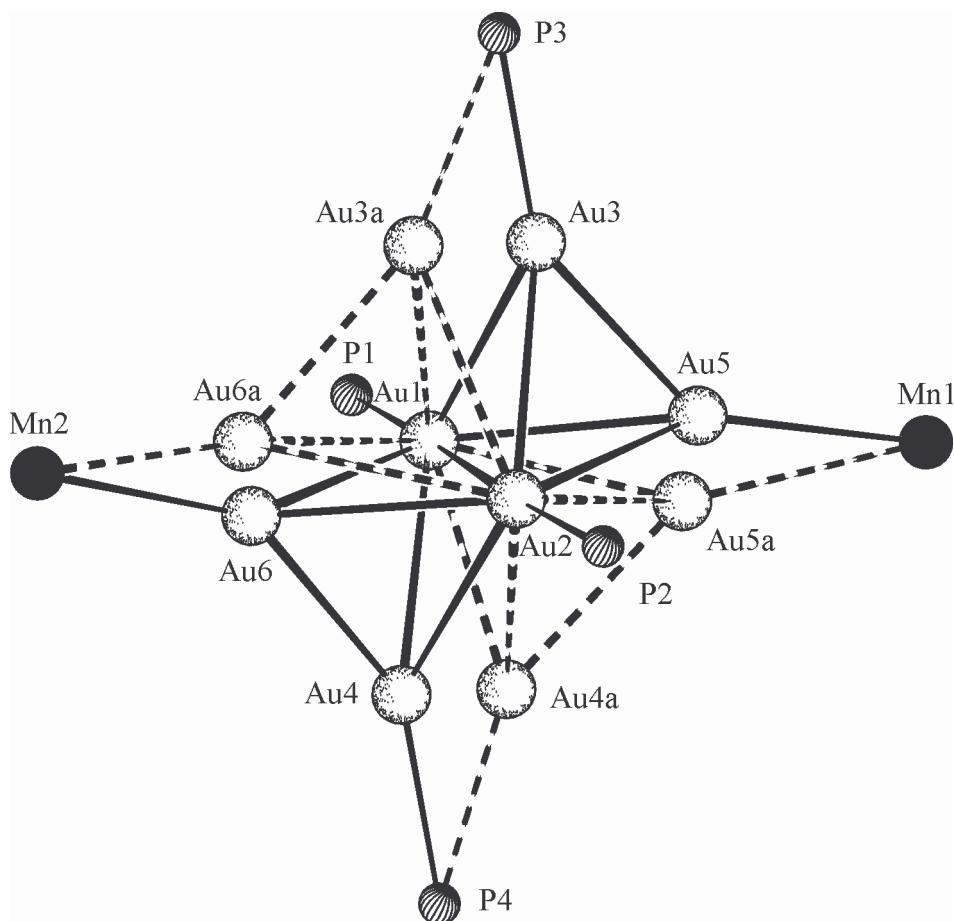


Abb. 20: Darstellung der Fehlordnung des inneren Strukturgerüsts $\text{Au}_6\text{P}_6\text{Mn}_2$. Die Atomlagen Au(3) bis Au(6) sind zu etwa 83% besetzt, die alternativen Lagen Au(3a) bis Au(6a) zu 17%.

3A.3 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit „ $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ “

3A.3.1 Vorbemerkung

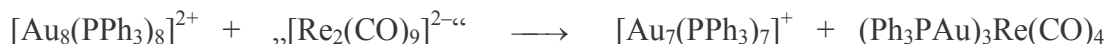
Es sollte nun versucht werden, die bei Mangan erfolgreiche Reaktion des Carbonylmetallats $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ mit dem homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ auf das schwerere Homologe Rhenium zu übertragen. In der irrigen Annahme, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ließe sich mithilfe der käuflich erwerbbaaren 1,0-molaren Lösungen von Trialkylborhydriden MBR_3H in THF ebenfalls ohne großen Aufwand in ein Carbonylmetallat $\text{M}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ überführen, wurden hierzu einige Experimente unternommen. Laut Literatur [100] entsteht bei der Reduktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ jedoch nicht das einfache Carbonylanion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ sondern das zweikernige Metallat „ $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ “.



Spätere Untersuchungen zeigten, daß es sich bei „ $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ “ höchstwahrscheinlich um ein dreikerniges Carbonylmetallat $[\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ handelt (3A.4).

3A.3.2 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Für die Umsetzungen wurden äquimolare Mengen der Edukte $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ eingesetzt.



Die Lösung des Metallats „ $[\text{Re}_2\text{CO}_9]^{2-}$ “ in THF wird wie üblich ohne weitere Reinigung verwendet und zur Suspension des Clusters gleichfalls in THF zugetropft. Nach Abtrennung vom Unlöslichen wird das Rohprodukt durch Zugabe von n-Hexan ausgefällt. In Toluol-extrakten des Feststoffes haben sich nach Überschichten mit n-Hexan innerhalb einiger Tage im Dunkeln gelbe, Toluol-haltige Kristallblöckchen von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ gebildet. Aus dem ungelösten Anteil kann das Hauptprodukt $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ in THF aufgenommen und ebenso durch Überschichtung mit n-Hexan als dunkelrote, blöckchenförmige Kristalle isoliert werden. Beide Verbindungen sind vollkommen luftstabil.

Offensichtlich wird bei der Umsetzung von „ $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ “ mit $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ein AuPPh_3^+ -Kation aus dem Eduktcluster durch das Metallat abgezogen, um dessen negative Ladungen abzusättigen. Es entsteht der um eine AuPPh_3^+ verminderte homonukleare Goldcluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$. Das bei dieser Reaktion zuerst gebildete Addukt aus Carbonylmetallat und AuPPh_3 -Gruppen ist scheinbar nicht stabil und zerfällt unter Bildung des kleineren, homonuklearen Goldcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$.

Der heptanukleare Cluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ konnte schon von J.W.A. van der Velden et al. durch Eindampfen von elementarem Gold in eine Toluollösung des Liganden PPh_3 erhalten werden [101]. Das vermutliche Gegenion OH^- soll durch Spuren von Wasser entstanden sein, die über die verwendeten Lösemitteln und/oder ein Leck in der Verdampfungsapparatur eingeschleppt wurden.

Der heteronukleare Goldcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ wurde schon durch sehr unterschiedliche Synthesen erhalten. J. E. Ellis [99] stellte ihn bei seinen Untersuchungen zu hochreduzierten Carbonylmetallaten aus $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$ und Ph_3PAuCl dar.

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle wurde er über eine Photolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Ph_3PAuN_3 im Gemisch mit anderen Rhenium-Goldclustern erhalten [94].

Auch bei der Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PAuRe}(\text{CO})_5$ mit einer Kombination aus $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ und $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ als Reagens wird $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ zusammen mit dem Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ gebildet [98].

Die Identifizierung erfolgte in allen Fällen nur mittels spektroskopischer Methoden, Elementaranalysen oder über Analogieschluß zu den isoelektronischen Manganverbindungen. Eine Kristallstrukturanalyse konnte aus Mangel an sauberer Substanz oder aufgrund der Zersetzung der Verbindung bei Reinigungsversuchen mittels Säulenchromatographie nicht durchgeführt werden.

3A.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$

Die antisymmetrische Valenzschwingung des Nitrations erscheint im IR-Spektrum bei $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1384 \text{ cm}^{-1}$. Alle weiteren Banden sind auf die PPh_3 -Liganden zurückzuführen.

Der Molekülionenpeak des Clusterkations kann in einem FAB(5000)-Massenspektrum nicht beobachtet werden. Es lassen sich stattdessen zahlreiche Signale kleineren Fragmenten zuordnen. Wie üblich finden sich auch einige Peaks bei höheren m/z -Werten, die sich durch Fragmentierung des Clusters und anschließende Rekombination der entstandenen Bruchstücke in der NBA-Matrix erklären lassen. Vor allem die Bildung von Au_9 -Gerüsten scheint hier bevorzugt zu sein.

Tab. 11: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$

m/z	Zuordnung		
3344,5	$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_6]^+$	=	$\text{M}^+ + 2 \text{Au} - \text{PPh}_3$
3081,7	$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_5]^+$	=	$\text{M}^+ + 2 \text{Au} - 2 \text{PPh}_3$
3016,8	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_7]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au}$
2950,5	$[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_6]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$
2819,1	$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ + 2 \text{Au} - 3 \text{PPh}_3$
2753,2	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - \text{PPh}_3$
2557,5	$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_6]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - \text{PPh}_3$
2491,1	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_5]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 2 \text{PPh}_3$
2295,2	$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_5]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 2 \text{PPh}_3$
2229,7	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 3 \text{PPh}_3$
2032,2	$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 3 \text{PPh}_3$
1966,9	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 4 \text{PPh}_3$
1902,3	$[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 5 \text{PPh}_3$
1770,4	$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 4 \text{PPh}_3$
1704,4	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 5 \text{PPh}_3$
1508,5	$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 5 \text{PPh}_3$
1376,8	$[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 4 \text{Au} - 4 \text{PPh}_3$
1115,0	$[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 4 \text{Au} - 5 \text{PPh}_3$

b) $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Im Schwingungsspektrum erwartet man entsprechend der lokalen Symmetrie von C_{2v} der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppe vier Absorptionen im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen. Man findet sie als eine scharfe Bande bei $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1990(\text{m})$, eine Doppelbande mit den Wellenzahlen $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1911(\text{sst})$, $1900(\text{sst})$ und einer weiteren Bande bei $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1871(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$. Die der Literatur entnommenen Werte belaufen sich auf $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1989(\text{m})$, $1908(\text{Sch})$, $1901(\text{sst})$, $1878(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol), wobei die Doppelbande nur als Schulter aufgeführt wird [99].

Der binukleare Komplex $\text{Ph}_3\text{PAuRe}(\text{CO})_5$ weist ein ähnliches IR-Spektrum auf mit den Bandenlagen $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2078(\text{m}), 1976(\text{sst br}), 1968(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ [102]. Sie sind jedoch gegenüber $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ alle zu höheren Werten verschoben, was der geringeren Donoreigenschaft einer einzelnen AuPPh_3 -Gruppe gegenüber einem $(\text{AuPPh}_3)_3$ -Fragment zuzuschreiben ist.

Wie bei anderen neutralen Heterogoldclustern werden im FAB(5000)-Massenspektrum Signale höherer Massen registriert, die durch Anlagerung von weiteren AuPPh_3 -Einheiten an das ursprüngliche Molekülion entstehen. Das Signal höchster Intensität entspricht daher dem Ion $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, außerdem wird das Fragment $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ registriert; der eigentliche Molekülionenpeak $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ wird ebenfalls gefunden.

Tab. 12: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

m/z	Zuordnung		
2134,3	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{AuPPh}_3$
1844,3	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{Au} - \text{CO}$
1675,4	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	=	M^+
1582,6	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{Au} - \text{PPh}_3 - \text{CO}$
1376,6	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Re} - 4 \text{ CO}$
1115,0	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - \text{Re} - 4 \text{ CO}$

3A.3.4 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$

Ein Kristall mit den Maßen $0,30 \cdot 0,30 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ wurde für die Strukturbestimmung ausgewählt und auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Messung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer bei -65°C im Stickstoffstrom. Die Gitterkonstanten konnten anhand von 25 im Beugungswinkelbereich $\theta = 7,5 - 13,8^\circ$ vermessenen Reflexen durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden.

Für die Messung der Reflexe wurde MoK_α -Strahlung eingesetzt. Von den im Winkelbereich $\theta = 3 - 24^\circ$ erfaßten 20705 Reflexen zeigten 10695 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Bei der Datenreduktion mußte ein Intensitätsabfall von 7% korrigiert werden.

Die Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ ergab sich aufgrund der systematischen Auslöschungen. Die zur Strukturlösung verwendeten Direkten Methoden erbrachten neben den Positionen der Gold-

atome auch die Lagen der meisten Phosphoratome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die übrigen Atome der Liganden zugeordnet werden. Auf diesem Stand erfolgte eine erste Absorptionskorrektur mit DIFABS. Eine weitere Differenzfouriersynthese lieferte die Lage des Nitratanions, welches mit festgehaltenen, isotropen Auslenkungsparametern in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen wurde. Desweiteren wurden zahlreiche, kleine Restelektronendichten in den Lücken der Struktur aufgefunden, die für das Vorhandensein von Lösemittel im Kristall sprechen.

Tab. 13: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$

Verbindung	$[\text{Au}_7\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_7]\text{NO}_3$
Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Au}_7\text{NO}_3\text{P}_7$
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$M = 3276,67$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten $[\text{pm}$ bzw. $^\circ]$	$a = 2096,5(4)$ $b = 1904,8(2)$ $\beta = 99,96(2)$ $c = 3278,6(5)$
Zellvolumen $[\text{pm}^3]$	$V = 12895(4) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$\rho_x = 1,688$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	$\mu = 8,065$
Meßtemperatur $[\text{K}]$	$T = 208(2)$
F(000)	6200
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0,30 \cdot 0,30 \cdot 0,15$
Kristallhabitus	dunkelroter Block
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich $[\text{^\circ}]$	$\theta = 3,00 - 23,92$ $hkl = 0 \rightarrow 23; 0 \rightarrow 21; -37 \rightarrow 36$
Anzahl gemessener Reflexe	20705
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	20098 / 0,0488
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	10695
Absorptionskorrektur	DIFABS
Max. / Min. Transmission	0,726 / 0,277
Daten / Verfeinerte Parameter	20098 / 1261
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0511\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$ $\text{P} = (\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 = 0,0579$ $w\text{R}_2 = 0,1091$
Goof	$\text{S} = 0,885$

Versuche diese Elektronendichte als fehlgeordnete THF-, Toluol- oder Hexanmoleküle zu interpretieren blieben erfolglos. Mithilfe der SQUEEZE-Routine von PLATON wurde ihr Anteil an den beobachteten Daten beseitigt. Nach einer erneuten, empirischen Absorptionskorrektur des anfänglichen Datensatzes konnten für alle Atome (außer denen der Nitratgruppe) anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt werden. Unter Berücksichtigung der auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome ließ sich ein R_1 -Wert von 0,0579 erreichen.

3A.3.5 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$

Die Verbindung $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Clusterkationen bzw. Nitratanionen in der Elementarzelle. Die sieben Goldatome des Clusterskeletts von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ sind in Form einer pentagonalen Bipyramide angeordnet und werden jeweils von einem PPh_3 -Liganden koordiniert. Heptanukleare Metallcluster sind eher selten und für die wenigen Vertreter wie $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ [103] oder $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]$ [104] werden überdachte Oktaeder als Grundstrukturen gefunden. Auch bei den heteronuklearen Goldclustern sind einige Beispiele für Cluster mit sieben Metallatomen bekannt. Allerdings wird von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V}(\text{CO})_4]^+$ [105] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Co}(\text{CO})_2]^+$ [106] der Strukturtyp der zweifach überdachten trigonalen Bipyramide verwirklicht, mit dem Heterometall in einer äquatorialen Position. Lediglich bei $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ [73] wurde bisher ebenfalls eine pentagonale bipyramidale Struktur entdeckt, wobei das Mn-Atom eine axiale Stellung einnimmt.

Die verschiedenen Au–Au-Abstände bei $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ können in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Der Abstand zwischen den beiden axialen Goldatomen Au(1) und Au(2) beträgt nur 255,7 pm und gilt als die kürzeste Distanz, die jemals in Goldclustern gefunden wurde und ist somit als sehr starke Bindung anzusehen.
- Die Abstände von den axialen Goldatomen zu den in der pentagonalen Basisfläche liegenden Au(3) bis Au(7) sind deutlich größer und variieren zwischen 275,1 und 291,2 pm.
- Die im Schnitt höchsten Werte werden für die Abstände zwischen den äquatorialen Au-Atomen in einem Bereich von 289,8(1) bis 300,4(1) pm gefunden.

Die Abstände der äquatorialen Goldatome zu den axialen bzw. untereinander sind daher mit den Au–Au-Distanzen vergleichbar, die in zentrierten Goldclustern zwischen den peripheren Au-Atomen bestehen [18, 19].

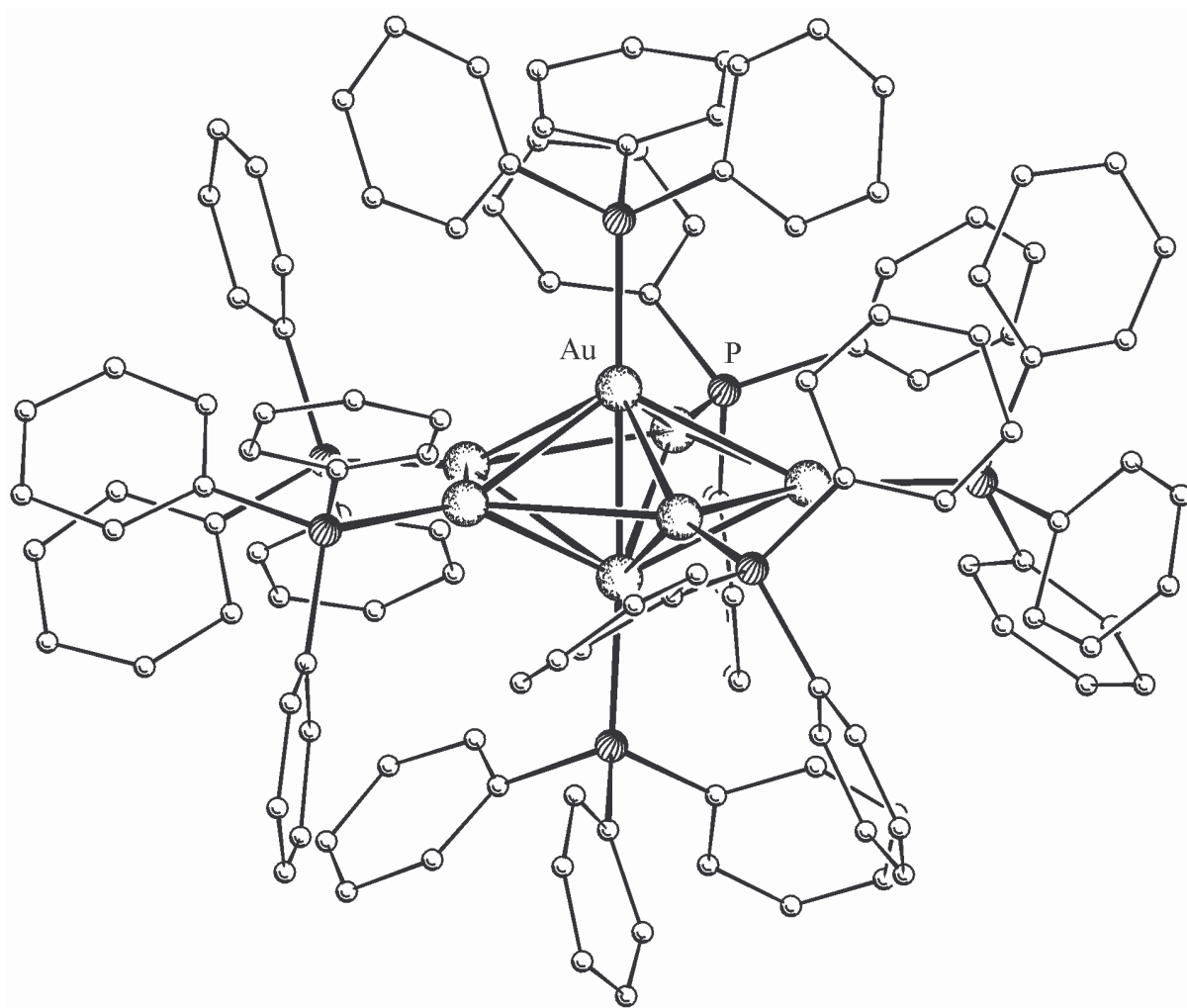


Abb. 21: Struktur des Clusters $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Wegen der etwas genaueren Messung für $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ (geringere Standardabweichungen bei größerem Meßbereich) erfolgt eine weitergehende Diskussion und ein Vergleich mit den Literaturangaben für $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ in Abschnitt 3A.8.6.

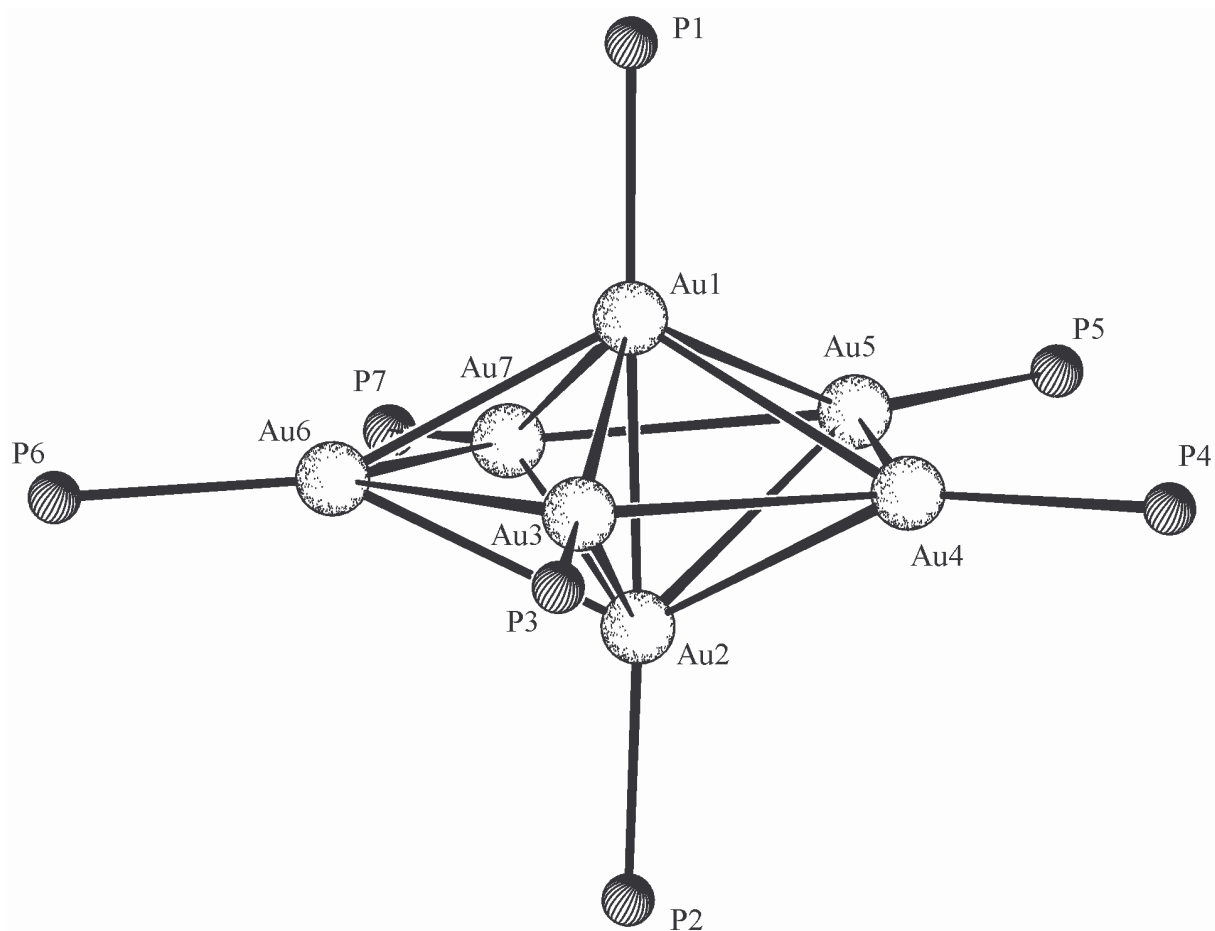


Abb. 22: Gerüststruktur des Clusterkations $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$.

Tab. 14: Ausgewählte Abstände von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Au(1)–Au(2)	255,7(1)	Au(2)–Au(5)	281,2(1)
Au(1)–Au(3)	276,5(1)	Au(2)–Au(6)	291,2(1)
Au(1)–Au(4)	282,2(1)	Au(2)–Au(7)	277,8(1)
Au(1)–Au(5)	276,6(1)	Au(3)–Au(4)	300,4(1)
Au(1)–Au(6)	275,1(1)	Au(3)–Au(5)	296,8(1)
Au(1)–Au(7)	284,7(1)	Au(4)–Au(6)	289,8(1)
Au(2)–Au(3)	281,8(1)	Au(5)–Au(7)	292,0(1)
Au(2)–Au(4)	278,0(1)	Au(6)–Au(7)	290,0(1)

3A.3.6 Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{Toluol}$

Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Kristall mit den Maßen $0,25 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ wurde auf einem Glasfaden mit Vakuumfett fixiert. Die Messung fand bei -65°C im Stickstoffstrom auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer statt. Die Gitterkonstanten ergaben sich nach Vermessen von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 9,3 - 12,1^\circ$ aus einer Ausgleichsrechnung.

Tab. 15: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{Toluol}$

Verbindung	$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Summenformel	$\text{C}_{65}\text{H}_{53}\text{Au}_3\text{O}_4\text{P}_3\text{Re}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 1768,08$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1$ (Nr. 33)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1758,7(3)$ $b = 1648,7(5)$ $c = 2049,3(5)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 5942(3) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 1,976$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 9,541$
Meßtemperatur [K]	$T = 208(2)$
F(000)	3328
Kristallgröße [mm^3]	$0,25 \cdot 0,20 \cdot 0,15$
Kristallhabitus	gelber Block
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich[$^\circ$]	$\theta = 3,05 - 27,12$ $hkl = -1 \rightarrow 20; -1 \rightarrow 19; -24 \rightarrow 24$
Anzahl gemessener Reflexe	14382
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	12677 / 0,0593
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	7825
Absorptionskorrektur	ψ -Scans
Max. / Min. Transmission	0,9759 / 0,8256
Daten / Verfeinerte Parameter	12677 / 650
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0479P)^2 + 0,0000P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0563$ $wR_2 = 0,0993$
GooF	$S = 1,005$
Flack-Parameter	$x = -0,03(1)$

Mit MoK α -Strahlung wurden im Meßbereich $\theta = 3 - 27^\circ$ insgesamt 14382 Reflexe erfaßt von denen 7825 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ besaßen. Die dabei festgestellte Intensitätsabnahme betrug 16% und wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Zonale und seriale Auslöschungen führten zu den möglichen Raumgruppen Pnam (Nichtstandardaufstellung) und Pna2₁, wobei die Struktur schließlich in der nichtzentrosymmetrischen Variante gelöst werden konnte. Direkte Methoden erbrachten die Lagen der Metallatome. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen lieferten die Positionen aller anderen Atome außer den H-Atomen, welche daher geometrisch bestimmt und in der Rechnung berücksichtigt wurden. Für die Absorptionskorrektur wurden ψ -Scans verwendet. Das im Kristallgitter eingelagerte Toluol konnte nur mithilfe geometrischer Einschränkungen zufriedenstellend verfeinert werden. Durch Anwendung von „restraints“ (SAME und FLAT) wurden die Atome mit vergleichbaren Abständen in eine planare Geometrie gezwungen. Das Lösemittelmolekül wurde nachfolgend nur mit isotropen, alle anderen Atome (außer H-Atomen) mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Der abschließende R₁-Wert lag bei 0,0563.

3A.3.7 Diskussion der Struktur von (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄ · Toluol

Der heteronukleare Cluster (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄ kristallisiert aus Toluol in Form lösemittelhaltiger Kristalle mit der Raumgruppe Pna2₁ und Z = 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Aus CH₂Cl₂-Lösungen konnten von der Verbindung an anderer Stelle (siehe 3A.6) solvutfreie, monokline Kristalle mit der Raumgruppe P2₁/c und Z = 8 erhalten werden. Genau die gleichen Verhältnisse werden bei der analogen Manganverbindung (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄ gefunden, die beim Kristallisieren aus CH₂Cl₂ ebenfalls lösemittelfreie Kristalle mit der Raumgruppe P2₁/c, Z = 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und sehr ähnlichen Gitterkonstanten bildet [97]. Bei Verwendung von Lösemitteln, die ins Kristallgitter eingelagert werden [95, 96], erhielt man von (Ph₃PAu)₃Mn(CO)₄ hingegen Kristalle in der Raumgruppe Pna2₁, Z = 4 und einer mit den Gitterkonstanten für (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄ · Toluol vergleichbaren Elementarzelle.

Das Au₃Re-Gerüst bildet wie die Au₃Mn-Teilstruktur eine planare Raute aus zwei Au₂Re-Dreiecken mit einer gemeinsamen Re–Au-Kante. Diese Atomanordnung ermöglicht nahezu gleichlange Abstände des Re-Atoms zu allen drei Goldatomen, wobei die gemeinsame, innere Kante Re(1)–Au(2) mit 271,2 pm nur unerheblich kürzer ist, als die beiden äußeren Kanten Re(1)–Au(1) und Re(1)–Au(3) mit 273,6 bzw. 273,7 pm.

Die Au–Au-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls gleich groß und repräsentieren mit 278,3 pm starke Wechselwirkungen. In der entsprechenden Mn-Verbindung sind diese Abstände mit 276,7 pm vergleichbar. Da die Au_2Re -Dreiecke somit annähernd gleichseitig sind, weisen die Bindungswinkel an den jeweiligen Metallatomen Werte um ca. 60° auf. Alle übrigen Bindungen liegen im Erwartungsbereich und zeigen keine Besonderheiten.

Am Re-Atom wird unter Hinzunahme der 4 Carbonylgruppen formal eine siebenfache Koordination gefunden. Die beiden Kohlenstoffatome C(2) und C(3) nehmen hierbei die axialen Positionen einer verzerrten, pentagonalen Bipyramide (Bindungswinkel C(2)–Re(1)–C(3) = $163,3^\circ$) ein, mit den Atome Au(1), Au(2), Au(3), C(1) und C(4) als Basisfläche.

Die neutrale $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3$ -Einheit kann im ganzen als 3-Elektronendonator betrachtet werden. Zusammen mit den Elektronen der C=O-Liganden erreicht das Rhenium daher die stabile Konfiguration von 18 Elektronen.

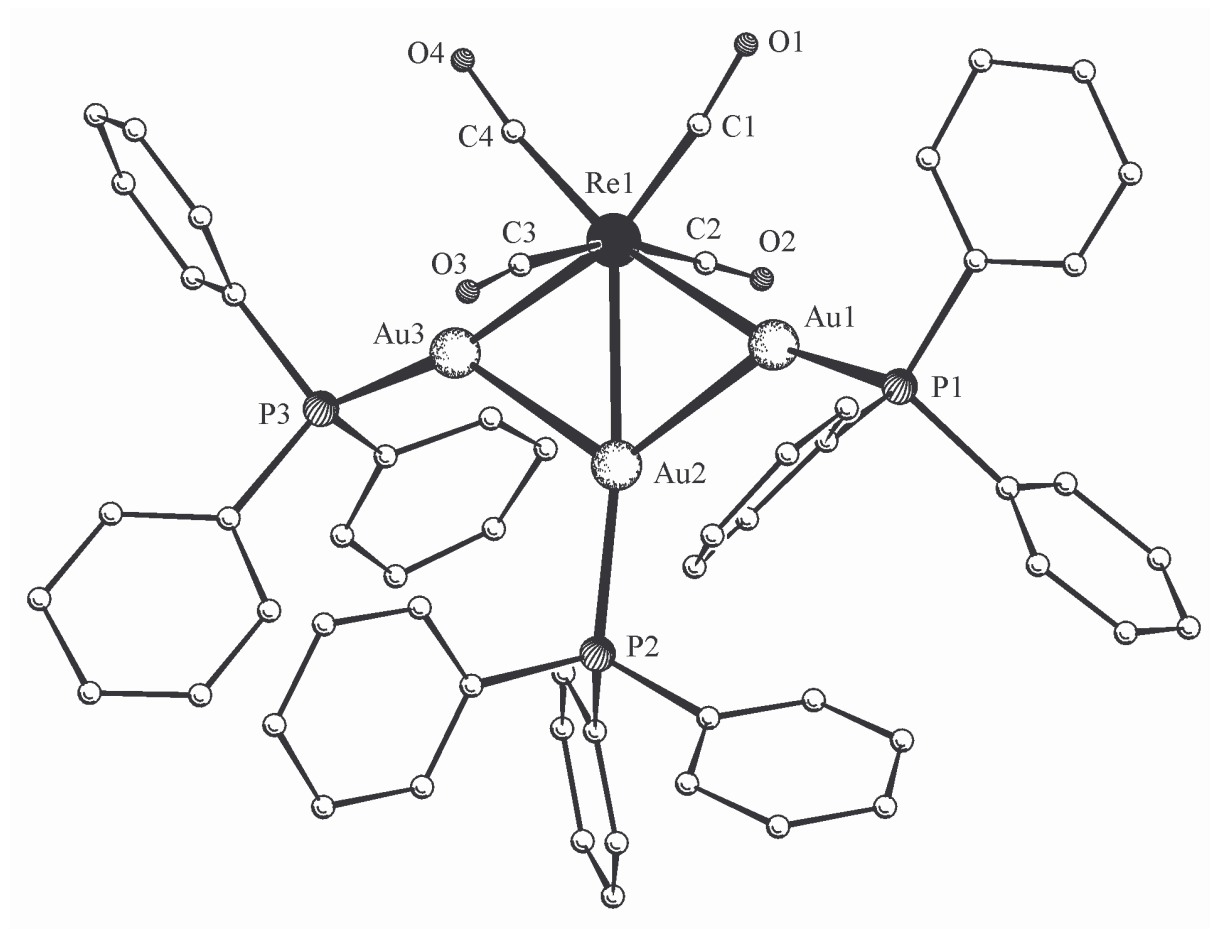


Abb. 23: Molekülstruktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (ohne Wasserstoffatome).

Interessanterweise gibt es für Au_3M -Cluster die alternativen Strukturen einer Raute und eines Tetraeders. Die Rautenstruktur wird ebenfalls bei $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{H}_2\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [107] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{NO})]^+$ [108] gefunden, während die häufiger auftretende tetraedrische Struktur z. B. in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ [76] und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{V}(\text{CO})_5$ [109] vorliegt. In Abschnitt 3A.6.5 werden die beiden Strukturvarianten am Beispiel der Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ einander gegenübergestellt.

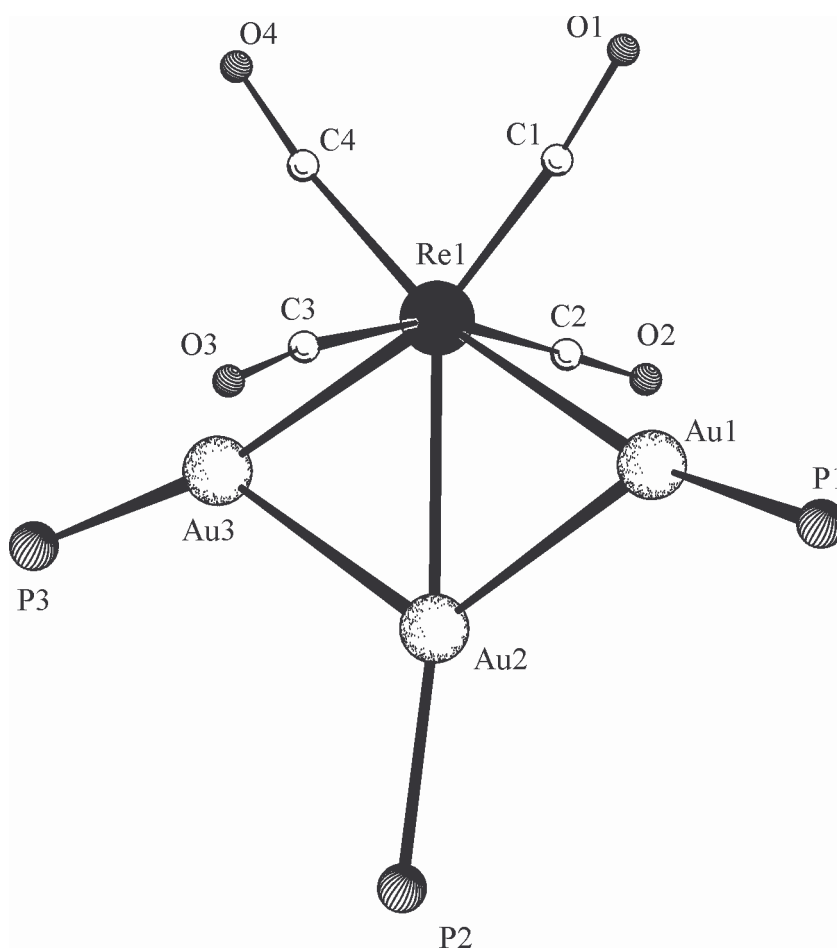


Abb. 24: Gerüststruktur des Clusters $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$.

Tab. 16: Ausgewählte Abstände und Winkel von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{Toluol}$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Re(1)–Au(1)	273,6(1)	Re(1)–C(1)	188(2)
Re(1)–Au(2)	271,2(1)	Re(1)–C(2)	197(2)
Re(1)–Au(3)	273,7(1)	Re(1)–C(3)	195(2)
Au(1)–Au(2)	278,2(1)	Re(1)–C(4)	194(2)
Au(2)–Au(3)	278,4(1)	C(1)–O(1)	122(2)
Au(1)–P(1)	231,7(5)	C(2)–O(2)	114(2)
Au(2)–P(2)	229,8(4)	C(3)–O(3)	118(2)
Au(3)–P(3)	230,2(5)	C(4)–O(4)	114(2)
Winkel in °			
Au(1)–Re(1)–Au(2)	61,42(2)	C(1)–Re(1)–C(3)	97,0(8)
Au(1)–Re(1)–Au(3)	122,87(4)	C(1)–Re(1)–C(4)	89,4(8)
Au(2)–Re(1)–Au(3)	61,45(2)	C(2)–Re(1)–C(3)	163,3(7)
Re(1)–Au(1)–Au(2)	58,86(3)	C(2)–Re(1)–C(4)	97,4(8)
Re(1)–Au(2)–Au(1)	59,72(2)	C(3)–Re(1)–C(4)	92,9(8)
Re(1)–Au(2)–Au(3)	59,73(3)	Re(1)–C(1)–O(1)	174(2)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	119,45(3)	Re(1)–C(2)–O(2)	177(2)
Re(1)–Au(3)–Au(2)	58,82(3)	Re(1)–C(3)–O(3)	173(2)
C(1)–Re(1)–C(2)	96,3(8)	Re(1)–C(4)–O(4)	173,(2)

3A.4 Strukturaufklärung von „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ “

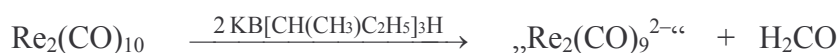
3A.4.1 Vorbemerkung

Bei der Reduktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 2 Moläquivalenten von $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ wird laut Gladysz et al. [100] das Metallat $\text{K}_2\text{Re}_2(\text{CO})_9$ in 91%iger Ausbeute erhalten. Seine Zusammensetzung ließ sich jedoch nur durch eine Elementaranalyse belegen. Aufgrund von IR- und NMR-Untersuchungen wurde eine sehr unsymmetrische Struktur oder das Vorliegen einer Mischung verschiedener Isomere vermutet. Versuche taugliche Einkristalle für eine Strukturanalyse zu präparieren schlugen fehl, da sich die Verbindung langsam in einen neuen Rheniumkomplex umwandeln soll. Das Dianion $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ wurde schon früher in der Literatur erwähnt, aber ebenfalls nicht vollständig charakterisiert. Es entsteht nach Hieber [110] bei der Reduktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ zum Carbonylmetallat $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ als orangefarbene Verunreinigung.

Da die Umsetzung von „ $\text{K}_2\text{Re}_2(\text{CO})_9$ “ mit dem homonuklearen Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ zu den unerwarteten Produkten $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ führte (siehe Abschnitt 3A.3.2), stellte sich die Frage, um welche Verbindung es sich eigentlich bei „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ “ handelt. Es wurden demzufolge Versuche unternommen, deren Zusammensetzung und Struktur zu bestimmen.

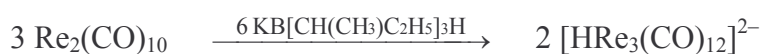
3A.4.2 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$

Die Synthese lehnt sich an die veröffentlichte Darstellungsvorschrift an, in welcher die Umsetzung von Rheniumcarbonyl in THF-Lösung mit der doppelten molaren Menge von K-Selectride® unter Entstehung von Formaldehyd beschrieben wird [100].



Um für eine Strukturbestimmung brauchbare Kristalle zu erhalten, wurden zum Austausch des Kaliumions verschiedene organische Ammoniumsalze NR_4X (mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bzw. PPh_4Br zugegeben. Nach Entfernung des Lösemittels,

Waschen des orangefarbenen Feststoffes mit n-Hexan und Wiederaufnahmen in THF, wurde mit unpolaren Solventien überschichtet und der Kristallisation überlassen. Nach zwei Wochen erhält man allein aus den mit PPh_4Br behandelten Ansätzen rote Kristallprismen, die sich für eine Kristallstrukturuntersuchung eignen. Diese führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß es sich bei dem als „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ “ angesehen Carbonylmetallat letztlich wohl um den 3-kernigen Rheniumcarbonylmetallat-Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ handelt. Die Verbindung fiel als protoniertes Derivat in Form von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ an. Das H-Atom entstammt entweder dem eingesetzten Reduktionsmittel oder wurde durch H_2O -Reste in den verwendeten Chemikalien oder Lösemitteln freigesetzt.

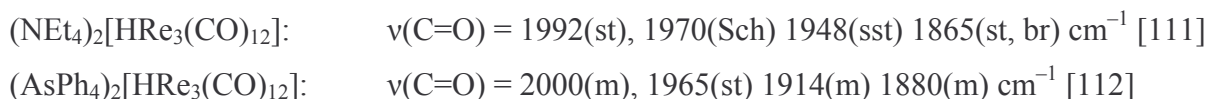


In der Literatur konnten zwei Veröffentlichungen über die Darstellung des Hydridcarbonylmetallats $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ausfindig gemacht werden. Im ersten Fall erhielt man $(\text{NEt}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ durch Pyrolyse von $(\text{NEt}_4)[\text{H}_2\text{Re}(\text{CO})_4]$ in kochendem n-Heptan als eine von sechs Komponenten eines Produktgemischs [111]. Im zweiten Fall wurde $(\text{AsPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ durch Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit NaBH_4 gewonnen [112]. Ganz allgemein können Verbindungen des Typs $[\text{H}_x\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{(3-x)-}$ durch Reduktion von Rheniumcarbonyl mit Natriumborhydrid hergestellt werden [113].

Das Carbonylhydrid $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ ist in fester Form gegen Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit relativ beständig. Kristalle der Verbindung zeigten auch nach mehreren Stunden an Luft keine merklichen Zersetzungerscheinungen. Bei Zutritt von Luft zu Lösungen der Substanz scheidet sich jedoch im Verlauf einiger Tage ein weißer Feststoff ab, der über IR- und FAB(negativ)-Massenspektrum als Perrhenat PPh_4ReO_4 identifiziert werden konnte.

3A.4.3 Spektroskopische Untersuchungen

Das Schwingungsspektrum zeigt die bei einer lokalen C_{2v} -Symmetrie zu erwartenden vier IR-aktiven Carbonylschwingungen bei $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1990(\text{st}), 1941(\text{sst}), 1898(\text{st}), 1855(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$. Sie stimmen bis auf kleine Abweichungen bezüglich der exakten Wellenzahlen und der abgeschätzten Intensitäten mit den Literaturangaben überein (jeweils in Acetonlösung):



Das hydridische, verbückende Wasserstoffatom läßt sich im $^1\text{H-NMR}$ (in Aceton- d^6) als stark hochfeldverschobenes Singulett bei $\delta = -17,8$ ppm beobachten (Literaturwerte: $(\text{NEt}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$: $\delta = -17,7$ ppm; $(\text{AsPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$: $\delta = -17,7$ ppm). Daneben findet man das Multiplett der Wasserstoffatome der PPh_4 -Kationen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7,7$ ppm.

3A.4.4 Strukturbestimmung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur diente ein Kristall mit den Maßen $0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,20$ mm^3 , welcher auf einem Glasfaden mit Vakuumfett fixiert und im Stickstoffstrom auf -65°C gekühlt wurde. Die Gitterkonstanten wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mittels 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 7,8 - 13,7^\circ$ und einer Ausgleichsrechnung bestimmt.

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit MoK_α -Strahlung in einem Bereich von $\theta = 3 - 28^\circ$. Von 15970 Reflexen verblieben nach Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters 5108 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Die Intensitätsabnahme betrug 4%, was bei der Datenreduktion korrigiert wurde.

Da aufgrund der 3 rechten Winkel der anfangs ermittelten Gitterkonstanten [pm bzw. $^\circ$] von:

$$a = 1101,2 \quad b = 1309,7 \quad c = 2048,7 \quad \alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90,0^\circ$$

eine Lösung in einem orthorhombischen Kristallsystem nahelag, wurde nach entsprechenden Auslöschungen im Datensatz gesucht. Als mögliche Raumgruppe erschienen $\text{Pmn}2_1$, $\text{P}2_1\text{nm}$ (Nichtstandardaufstellung) und Pmnm . Die Lösungsversuche scheiterten jedoch. Eine Betrachtung der mit dem Programm BUERGER simulierten Buergerpräzessionsaufnahmen offenbarte jedoch das Fehlen der für die Lauesymmetrie mmm erforderlichen drei Spiegelebenen und die Möglichkeit eine alternative Elementarzelle in das reziproke Gitter zu legen.

Auf einen Vorschlag des PLATON -Programmteils ADDSYM hin wurde die Zelle mit der Matrix $1, 0, 0; 0, -1, 0; -1, 0, -1$; in eine monokline Aufstellung mit den veränderten

Gitterkonstanten $\beta_{\text{monoklin}} = 118,34(2)$ und $c_{\text{monoklin}} = \sqrt{(-a_{\text{ortho.}}^2) + (-c_{\text{ortho.}}^2)}$ transformiert.

Aufgrund der nun gefundenen, systematischen Auslöschungen boten sich die Raumgruppen

Pc sowie P2/c für einen Lösungsversuch an. Die Struktur konnte letztendlich in der zentrosymmetrischen Variante gelöst werden.

Tab. 17: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$

Verbindung	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$
Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{53}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Re}_3$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M = 1658,62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2/c (Nr. 13)
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 1100,7(3) b = 1309,4(4) β = 118,34(2) c = 2327,4(6)
Zellvolumen [pm^3]	V = $2952(2) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	ρ_x = 1,866
Strahlung	λ = MoK $_{\alpha}$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ = 6,253
Meßtemperatur [K]	T = 208(2)
F(000)	1600
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,20 · 0,20
Kristallhabitus	roter Block
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich[°]	θ = 3,11 – 27,92 hkl = $-1 \rightarrow 14; -17 \rightarrow 17; -30 \rightarrow 27$
Anzahl gemessener Reflexe	15970
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	7093 / 0,0385
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	5108
Absorptionskorrektur	ψ -Scans
Max. / Min. Transmission	0,9295 / 0,8835
Daten / Verfeinerte Parameter	7093 / 442
Gewichtsschema	w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0359P)^2 + 2,3326P]$ P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	R ₁ = 0,0293 wR ₂ = 0,0663
Goof	S = 0,997

Die Lagen der Rheniumatome ergaben sich aus einer Pattersonsynthese. Durch anknüpfende Differenzfouriersynthesen konnten diese um die Positionen der Phosphor-, Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome ergänzt werden. Für die Absorptionskorrektur wurden ψ -Scans verwendet. Alle Atome außer denen des eingelagerten Lösemittelmoleküls ließen sich anisotrop

verfeinern. Sämtliche Wasserstoffpositionen konnten einer weiteren Differenzfouriersynthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden, was den R_1 -Wert auf 0,0293 senkte.

3A.4.5 Diskussion der Struktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$

In den Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ mit der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ liegen in der Elementarzelle zwei diskrete, doppelt geladene Anionen $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ neben vier PPh_4^+ -Kationen vor, desweiteren sind zwei Moleküle Cyclohexan eingelagert. Die Struktur des Dianions ist in Abb. 25 dargestellt. Sie besteht aus einem gleichschenkligen Dreieck der Metallatome mit einer im Vergleich zu den beiden anderen längeren Seite. Jedes der Rheniumatome trägt vier terminale Carbonylliganden. Das Atom $\text{Re}(2)$ und der Hydridoligand $\text{H}(1)$ liegen auf der 2-zähligen Drehachse der Raumgruppe $P2/c$ in $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$, die idealisierte Symmetrie des Dianions ist C_{2v} .

Den beiden kurzen Seiten entsprechen normale, unverbrückte Einfachbindungen der Metalle mit einem Abstand $\text{Re}(1)\text{--Re}(2)$ von 299,8 pm. Bei der längeren Seite des Dreiecks ist aufgrund der Anwesenheit des verbrückenden Hydridoliganden eine Aufweitung des $\text{Re}(1)\text{--Re}(1)^\#$ -Abstands auf 313,1 pm festzustellen. Der Bindungswinkel welcher der längeren Seite gegenüber liegt, ist infolgedessen mit $\text{Re}(1)\text{--Re}(2)\text{--Re}(1)^\# = 62,94$ etwas größer als die beiden anderen mit $\text{Re}(1)^\#\text{--Re}(1)\text{--Re}(2) = 58,53$. Diese Werte sind mit den früher für das Anion $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ermittelten Daten vereinbar (siehe Tabelle 19).

Die äquatorial ausgerichteten $\text{C}=\text{O}$ -Liganden (Atome $\text{C}(2), \text{C}(4), \text{C}(6)$ mit $\text{Re}\text{--C}_{\text{äq}}$ von 188,8 bis 191,4 pm) weisen deutlich kürzere Abstände zum Rhenium auf, als die axial stehenden (Atome $\text{C}(1), \text{C}(3), \text{C}(5)$ mit $\text{Re}\text{--C}_{\text{ax}}$ 196,1 von bis 199,2 pm). Dies ist verständlich, da die axialen Carbonylgruppen untereinander um dieselben Elektronen für die Metall-Ligand-Rückbindung konkurrieren. Ähnliche Verhältnisse wurden bei den Verbindungen $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ (179 gegenüber 185 pm) [114] und $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ (188 gegenüber 193 pm) [115] gefunden.

Die Anordnung der Carbonylliganden genügt nicht völlig der idealen Symmetrie von C_{2v} . Die axialen $\text{C}=\text{O}$ -Einheiten weichen mit Winkeln $\text{Re}\text{--Re}\text{--C}_{\text{ax}}$ im Bereich von $83,7$ bis $94,6^\circ$ von der senkrechten Stellung über der Re_3 -Ebene ab. Die Bindungswinkel $\text{C}_{\text{ax}}\text{--Re}\text{--C}_{\text{ax}}$ und $\text{C}_{\text{ax}}\text{--Re}\text{--C}_{\text{äq}}$ liegen bei durchschnittlich $175,4$ bzw. $91,2^\circ$.

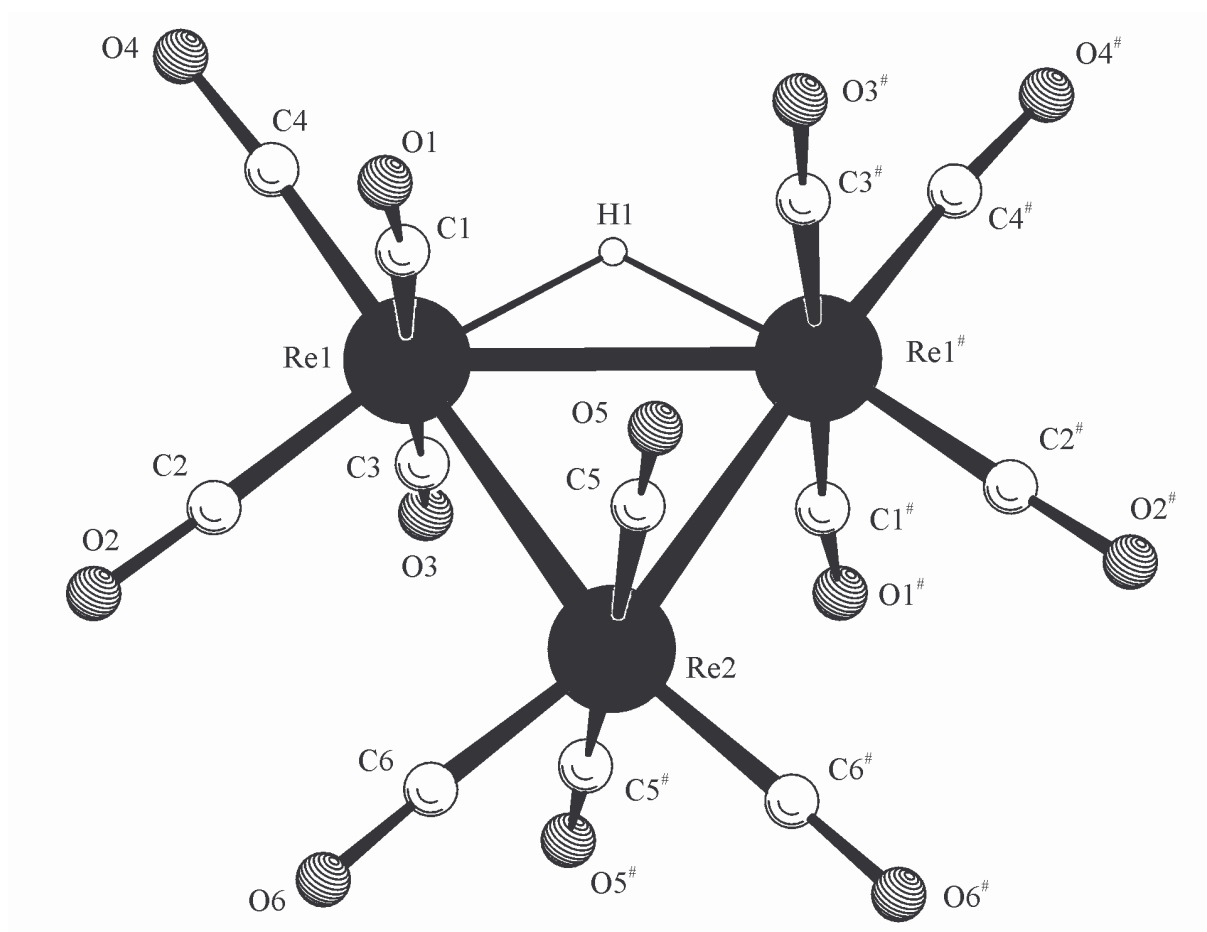


Abb. 25: Struktur von $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$.

Die Stellung der äquatorialen C=O-Gruppen wird merklich durch den Platzbedarf des Hydridoliganden beeinflusst. Die Koordination am Re(2) entspricht mit Winkeln von $\text{Re}(1)\text{-Re}(2)\text{-C}(6) = 101,7$ und $\text{C}(6)\text{-Re}(2)\text{-C}(6)^\# = 93,8^\circ$ noch in etwa den Werten der neutralen, isoelektronischen Verbindung $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [116] mit einer D_{3h} -Symmetrie ($\text{Ru}\text{-Ru}\text{-C} = 103$ und $\text{C}\text{-Ru}\text{-C} = 99^\circ$). Die äquatorialen C=O-Einheiten an den Metallatomen der längeren, H-überbrückten Kante des Re-Dreiecks sind hingegen beträchtlich von der Re-(H)-Re-Bindung weggedreht. Der Winkel $\text{Re}(1)^\#\text{-Re}(1)\text{-C}(4) = 123,1^\circ$ ist daher stark vergrößert, während die den kurzen Seiten zugewendeten C=O-Liganden in einem deutlich verringerten Winkel $\text{Re}(2)\text{-Re}(1)\text{-C}(2) = 81,9^\circ$ zur unverbrückten Re-Re-Bindung stehen. Der Bindungswinkel zwischen den beiden äquatorialen Carbonylgruppen untereinander ist mit $\text{C}(2)\text{-Re}(1)\text{-C}(4) = 96,7^\circ$ hingegen nicht auffällig.

Der Abstand des Wasserstoffatoms Re(1)–H(1) zu den Schwermetallatomen beträgt ca. 183 pm, was einem abgeschätzten Wert aus [111] gleichkommt.

Tab. 18: Ausgewählte Abstände und Winkel von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Re(1)–Re(1) [#]	313,1(1)	C(1)–O(1)	116,2(7)
Re(1)–Re(2)	299,8(1)	C(2)–O(2)	116,1(6)
Re(1)–C(1)	196,1(6)	C(3)–O(3)	114,3(7)
Re(1)–C(2)	191,4(5)	C(4)–O(4)	116,3(5)
Re(1)–C(3)	199,2(6)	C(5)–O(5)	115,2(8)
Re(1)–C(4)	189,5(5)	C(6)–O(6)	115,0(7)
Re(2)–C(5)	197,4(8)	Re(1)–H(1)	183(4)
Re(2)–C(6)	188,8(6)		
Winkel in °			
Re(1) [#] –Re(1)–Re(2)	58,53(1)	Re(1)–Re(2)–Re(1) [#]	62,94(2)
Re(1) [#] –Re(1)–C(1)	90,3(2)	Re(1)–Re(2)–C(5)	90,6(2)
Re(1) [#] –Re(1)–C(2)	140,2(2)	Re(1)–Re(2)–C(6)	101,7(2)
Re(1) [#] –Re(1)–C(3)	87,5(2)	Re(1) [#] –Re(2)–C(5)	83,7(2)
Re(1) [#] –Re(1)–C(4)	123,1(1)	Re(1) [#] –Re(2)–C(6)	164,4(2)
Re(2)–Re(1)–C(1)	85,5(2)	C(5)–Re(2)–C(5) [#]	173,4(3)
Re(2)–Re(1)–C(2)	81,9(2)	C(5)–Re(2)–C(6)	94,0(3)
Re(2)–Re(1)–C(3)	94,6(2)	C(5) [#] –Re(2)–C(6)	90,5(3)
Re(2)–Re(1)–C(4)	174,2(2)	C(6)–Re(2)–C(6) [#]	93,8(4)
C(1)–Re(1)–C(2)	90,3(2)	Re(1)–C(1)–O(1)	174,1(5)
C(1)–Re(1)–C(3)	177,3(2)	Re(1)–C(2)–O(2)	178,2(4)
C(1)–Re(1)–C(4)	88,8(2)	Re(1)–C(3)–O(3)	175,4(5)
C(2)–Re(1)–C(3)	92,4(2)	Re(1)–C(4)–O(4)	176,1(4)
C(2)–Re(1)–C(4)	96,7(2)	Re(2)–C(5)–O(5)	177,3(6)
C(3)–Re(1)–C(4)	91,2(2)	Re(2)–C(6)–O(6)	177,8(8)

Symmetriecode: # = $-x + 1, y, -z + 1/2$

Die Daten für die Strukturanalysen der Verbindungen $(\text{NEt}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ und $(\text{AsPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ sind zum Teil unvollständig. Es werden deswegen in Tabelle 19 nur die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt und den entsprechenden Werten

für $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ gegenüber gestellt. (Die Bezeichnung der Winkel und Abstände richtet sich nach der oben durchgeführten Diskussion, da in den früheren Publikationen andere Nummerierungen verwendet wurden.) Bei beiden Strukturbestimmungen konnte das verbrückende Wasserstoffatom nicht lokalisiert werden.

Tab. 19: Vergleich der Abstände und Winkel für $(\text{NEt}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ [111], $(\text{AsPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ [116] und $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$ (Standardabweichungen soweit angebar in Klammern); $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] = \text{„HRe}_3\text{“}$; * Durchschnittswerte

	$(\text{NEt}_4)_2, \text{HRe}_3\text{''}$	$(\text{AsPh}_4)_2, \text{HRe}_3\text{''}$	$(\text{PPh}_4)_2, \text{HRe}_3\text{''}$
Abstände in pm			
Re(1)–Re(1) [#]	312,5(3)	314,4	313,1(1)
Re(1)–Re(2)	301,6*	300,4	299,8(1)
Re–C _{äq} [*]	177		188,9
Re–C _{ax} [*]	188		197,6
C–O [*]	124		115,5
Re(1)–H(1)	183 (geschätzt)		183(4)
Winkel in °			
Re(1) [#] –Re(1)–Re(2)	58,8*	58	58,53(1)
Re(1)–Re(2)–Re(1) [#]	62,4(1)	63	62,94(2)
Re–Re–C _{ax} [*]	88		88,7
C _{ax} –Re–C _{ax} [*]	173		175,4
C _{ax} –Re–C _{äq} [*]	91		91,2
Re(1)–Re(2)–C(6)	99,5*	105	101,7(2)
C(6)–Re(2)–C(6) [#]	99(3)	87	93,8(4)
Re(1) [#] –Re(1)–C(4)	118,5*	124	123,1(1)
Re(2)–Re(1)–C(2)	90*	83	81,9(2)
C(2)–Re(1)–C(4)	92,5*	94	96,7(2)

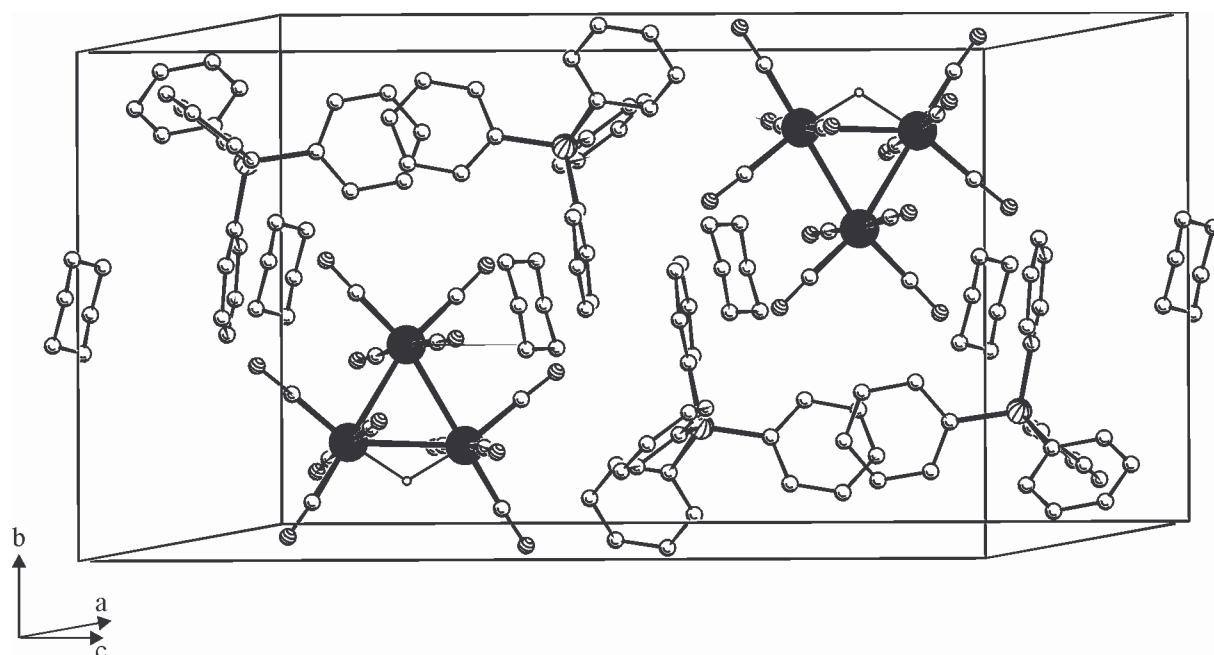


Abb. 26: Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$.

3A.5 Umsetzung von $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl

3A.5.1 Vorbemerkung

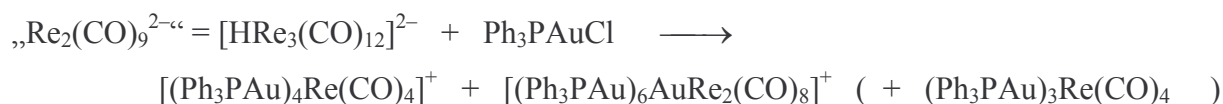
Gladysz et al. berichten in ihrer Veröffentlichung [100] zur Reduktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$, daß das von ihnen vermutete Produkt $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ sich einer Kristallisation durch langsame Zersetzung zu einem neuen Rheniumkomplex entzog. Ihre Angaben über Schwingungs- und ^1H -NMR-Spektrum sind nicht mit den Daten für $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ vereinbar, welches in Abschnitt 3A.4 als Endprodukt identifiziert werden konnte. Es wurden von Gladysz et al. insgesamt sechs anstelle von vier Banden im Carbonylbereich gefunden, während sie NMR-spektroskopisch keine Protonen nachweisen konnten.

Um Klarheit über die Frage zu erlangen, ob bei der Reduktion von Rheniumcarbonyl mit K-Selectride® tatsächlich zuerst das Metallat $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ entsteht und das im vorigen Abschnitt charakterisierte Hydridocarbonylmetallat $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ sich erst durch dessen Zerfall bildet, sollten einige einfache Umsetzungen mit Ph_3PAuCl durchgeführt werden.

Eine für die Identifizierung und Charakterisierung von zum Teil hoch reduzierten Carbonylmetallaten angewendete Methode macht sich die ungewöhnliche Fähigkeit von Ph_3PAu^+ zunutze, organometallische Komplex mit hohen Koordinationszahlen zu stabilisieren [99, 109]. Die AuPPh_3^+ -Kationen addieren sich bereitwillig an die Metallatanionen und sättigen analog zu H^+ deren negativen Ladungen ab; dies verdeutlicht wieder die Isolobalanalogie zwischen H^+ -Ionen und AuPPh_3^+ -Fragmenten. Die bei der Umsetzung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_y^{x-}$ mit x Moläquivalenten an Ph_3PAuCl erhaltenen Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y$ sind zumeist völlig luftstabil, was analytische Untersuchungen stark erleichtert. So lassen sich ohne großen Aufwand Elementaranalysen durchführen, IR- und Massenspektren aufnehmen und nicht zuletzt Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewinnen.

3A.5.2 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4$

Die Durchführung derartiger Reaktionen durch Versetzen von frisch hergestellten Lösungen von „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ “ = $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl in THF lieferte als Hauptprodukt den heteronuklearen, kationischen Goldcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, neben geringen Mengen des Neutralclusters $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ und des kondensierten Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$.



Bei Ansätzen im Verhältnis Ph_3PAuCl zu $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ von 2:1 kann $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ durch Auslaugen des Rohprodukts mit Toluol, und nachfolgender Ausfällung durch Eindiffundieren von n-Hexan abgetrennt werden. Im ausgewaschenen Rückstand bleibt der Großteil des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ zurück. Durch Wiederaufnehmen in CH_2Cl_2 und Übersichten mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ wurden nach einer Woche im Dunkeln wenige orangefarbene, verwachsene Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten.

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ konnte nicht als reine Substanz isoliert, sondern nur IR-spektroskopisch als Bestandteil des Rohprodukts nachgewiesen werden. Es gelangt zusammen mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ in die Toluolfraction.

Bei Einsatz von Ph_3PAuCl im ca. 30%igen Überschuß fällt $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ als alleiniges Produkt an. Kristalle lassen sich nach Behandeln mit KPF_6 aus mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ überschichteten CH_2Cl_2 -Lösungen gewinnen. Nach ca. einer Woche unter Lichtausschluß haben sich gelbe, luftstabile Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ abgeschieden.

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 Photolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und Ph_3PAuN_3 als Bestandteil eines Gemischs verschiedener Rhenium-Goldclustern erhalten werden [94] (siehe auch 3A.3.2). Durch Reaktion von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit der Oxoniumverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ ließ er sich als $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$ erhalten [98]. Es wurden jedoch in beiden Fälle keine Strukturanalysen durchgeführt, da sich aufgrund ungenügender Reinheit des Produkts oder großen Verlusten bei chromatographischen Reinigungsversuchen keine Einkristalle präparieren ließen.

Die bei der Umsetzung von „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{”}^{2-} = [\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl erhaltenen Verbindungen erlauben leider keinen unmittelbaren Rückschluß, auf die tatsächliche Beschaffenheit des Carbonylmetallat-Edukts, da keines der beiden potentiellen Metallate direkt als Ph_3PAu -Addukt abgefangen werden konnte. Es findet sich jedoch in allen drei erhaltenen Rhenium-Goldclustern das Fragment $\text{Re}(\text{CO})_4$, welches in $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ schon vorgeprägt ist. Es läßt sich daher schlußfolgern, daß es sich bei dem hypothetische „ $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{”}^{2-}$ tatsächlich um $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ handelt.

Desweiteren darf angenommen werden, daß sich bei der Reaktion von $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl in einem ersten Reaktionsschritt der Neutralcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ bildet. (Formal wird diese Clusterbildung nur von einem der drei Rheniumatome aus dem Metallat eingegangen. Der Verbleib der beiden anderen Re-Atome ist unklar.) Durch Anlagerung von weiterem Ph_3PAu^+ entsteht das Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, das seinerseits mit $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ zum Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ kondensieren kann. Eine eingehendere Diskussion der Beziehungen zwischen den drei Clustern erfolgt in 3A.6.

3A.5.3 Spektroskopische Untersuchungen

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

Wegen der lokalen Symmetrie der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppe von C_{2v} erwartet man vier Schwingungen im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$. Sie werden als zwei scharfe Absorptionen bei 2020(st), 1953(m) und einer sehr intensive, breite Bande bei 1929(ss, br) cm^{-1} beobachtet, wobei letztere wahrscheinlich zwei nah beieinanderliegende, sich überlagernden Carbonylvalenzen repräsentiert (Vergleichswerte aus [98] 2024(st), 1953(Sch), 1938(ss) cm^{-1}). Im Vergleich zum Neutralkomplex $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ liegen die Schwingungsbanden bei höheren Wellenzahlen, da aufgrund der positiven Ionenladung eine schwächere Rückbindung zu den CO-Liganden zu erwarten ist.

Dem PF_6^- -Gegenion sind die beiden Banden mit $\nu(\text{P}-\text{F}) = 838(\text{sst})$ und $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m})$ cm^{-1} zuzuordnen.

Tab. 20: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$

m/z	Zuordnung
2135,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ = M^+
1845,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ = $\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - \text{CO}$
1582,8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ = $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3 - \text{CO}$
1115,2	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$ = $\text{M}^+ - \text{Au} - 2 \text{PPh}_3 - \text{Re} - 4 \text{CO}$

Als stärkstes Signal des FAB(5000)-MS läßt sich das Fragment $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ zuordnen, der Molekülionenpeak $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ ist nur unwesentlich schwächer ausgeprägt.

b) $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4$

Im IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4$ werden im Bereich der Carbonylstreckschwingungen nur zwei Banden mit $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1998(\text{st}), 1914(\text{sst}, \text{br}) \text{ cm}^{-1}$ erkannt, wovon letztere stark verbreitert ist. Dies steht im Widerspruch zu den bei Annahme einer lokalen Symmetrie der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen von C_{2v} zu erwartenden vier Absorptionen. Vermutlich liegen die Valenzschwingungen so dicht zusammen, daß sie nicht als diskrete Banden aufgelöst werden können.

Neben den Carbonylschwingungen und den auf die PPh_3 -Liganden zurückzuführenden Banden findet man mit $\nu(\text{Re}-\text{O}) = 905(\text{st})$ und $\delta(\text{O}-\text{Re}-\text{O}) = 323(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ die beiden bei tetraedrischen Molekülen wie ReO_4^- existenten IR-aktiven Schwingungen der Rasse T_2 [118].

Ein vom Rohprodukt angefertigtes FAB(5000)-MS zeigt große Ähnlichkeit zum oben aufgeführten Massenspektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$. Es lassen sich keinerlei Signale als Hinweis auf einen kondensierten Cluster im Bereich höherer Massen beobachten. Das unzeretzte Molekülion $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ konnte jedoch bei reineren Proben der Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$ detektiert werden (siehe 3A.6.3 und 3A.7.3).

Das ungewöhnlich Gegenion ReO_4^- konnte in einem Massenspektrum für negative Ionen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Der aufgrund der Isotopenverteilung von ^{185}Re und ^{187}Re bei $m/z = 251,4$ und $249,5$ registrierte Doppelpeak entspricht in Lage und Intensitätsaufteilung den kalkulierten Werten. Da bei den Kristallisationsversuchen teilweise ohne besondere Schutzmaßnahmen gearbeitet wurde, entsteht das Perrhenat aufgrund der langsamen Zersetzung von $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ unter Einwirkung von Luftsauerstoff (siehe 3A.4.2).

3A.5.4 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ein Kristall mit den Ausmaßen $0,60 \cdot 0,25 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ wurde für die Strukturbestimmung auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Messung erfolgte auf einem automatischen

Vierkreisdiffraktometer bei -65°C im Stickstoffstrom. Die Gitterkonstanten konnten anhand von 25 im Beugungswinkelbereich $\theta = 8,6 - 12,1^{\circ}$ vermessenen Reflexen durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden.

Zur Messung der Reflexe wurde MoK_{α} -Strahlung eingesetzt. Von den im Winkelbereich $\theta = 3 - 28^{\circ}$ erfaßten 20588 Reflexen zeigten 12295 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Bei der Datenreduktion wurde eine geringe Intensitätsabnahme von 1% korrigiert.

Tab. 21: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_4\text{Re}(\text{CO})_4\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$]		
Summenformel	$\text{C}_{77}\text{H}_{62}\text{Au}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_5\text{Re}$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	2365,08	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten [pm bzw. $^{\circ}$]	a =	1196,2(3)	$\alpha = 72,52(5)$
	b =	1711,1(6)	$\beta = 72,72(4)$
	c =	2030(2)	$\gamma = 81,91(3)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$3777(4) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	2	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,079	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_{α}	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	9,577	
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)	
F(000)	2220		
Kristallgröße [mm^3]	0,60 · 0,25 · 0,15		
Kristallhabitus	gelber Quader		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich [$^{\circ}$]	$\theta =$	3,02 – 28,10	
	hkl =	-1 → 15; -22 → 22; -25 → 26	
Anzahl gemessener Reflexe	20588		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	18051 / 0,0385		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	12295		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9839 / 0,3479		
Daten / Verfeinerte Parameter	18051 / 892		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0729\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0486	
	$\text{wR}_2 =$	0,1120	
GooF	S =	1,006	

Die zur Strukturlösung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingesetzten Direkten Methoden erbrachten neben den Positionen der Metallatome auch die Lagen der Phosphoratome. Durch 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 0,0486.

3A.5.5 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

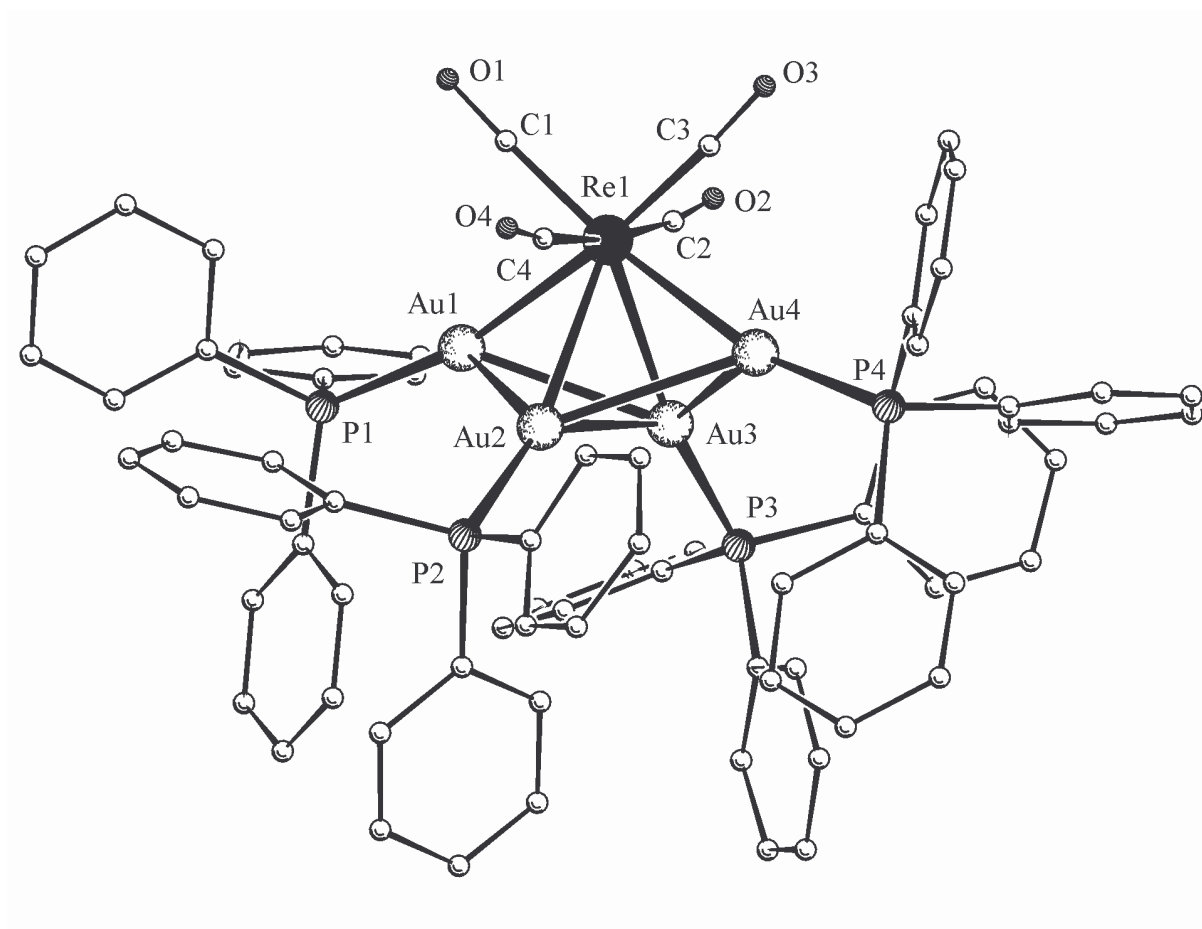


Abb. 27: Struktur des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Der heteronukleare, einfach positiv geladene Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ bildet beim Auskristallisieren aus CH_2Cl_2 mit PF_6^- als Anion Kristalle in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten der Clusterkationen und ihrer Gegenionen sowie zwei Lösemittelmoleküle. Der homologe Mangancluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ [119] kristallisiert isotyp.

Das Metallpolyeder von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ besteht aus einer trigonal bipyramidal aufgebauten Au_4Re -Einheit, in der das Rheniumatom eine Ecke der Basisfläche belegt. Die Goldatome Au(2) und Au(3) besetzen die weiteren äquatorialen Positionen, während Au(1) und Au(4) die axialen Stellungen einnehmen. Ihre Abstände zum Re-Atom betragen 275,9 und 273,4 pm und sind damit etwas kürzer als die Abstände zu den äquatorialen Goldatomen mit $\text{Re}(1)\text{--Au}(2) = 280,0$ bzw. $\text{Re}(1)\text{--Au}(3) = 278,7$ pm. Die Au–Au-Abstände liegen zwischen 279,8 und 298,0 pm, wobei der kleinste Wert für die von den äquatorialen Atomen Au(2) und Au(3) gebildete Kante der trigonalen Basisfläche steht. Alle Abstände zwischen ihnen und den axialen Atomen Au(1) und Au(4) sind zum Teil erheblich größer.

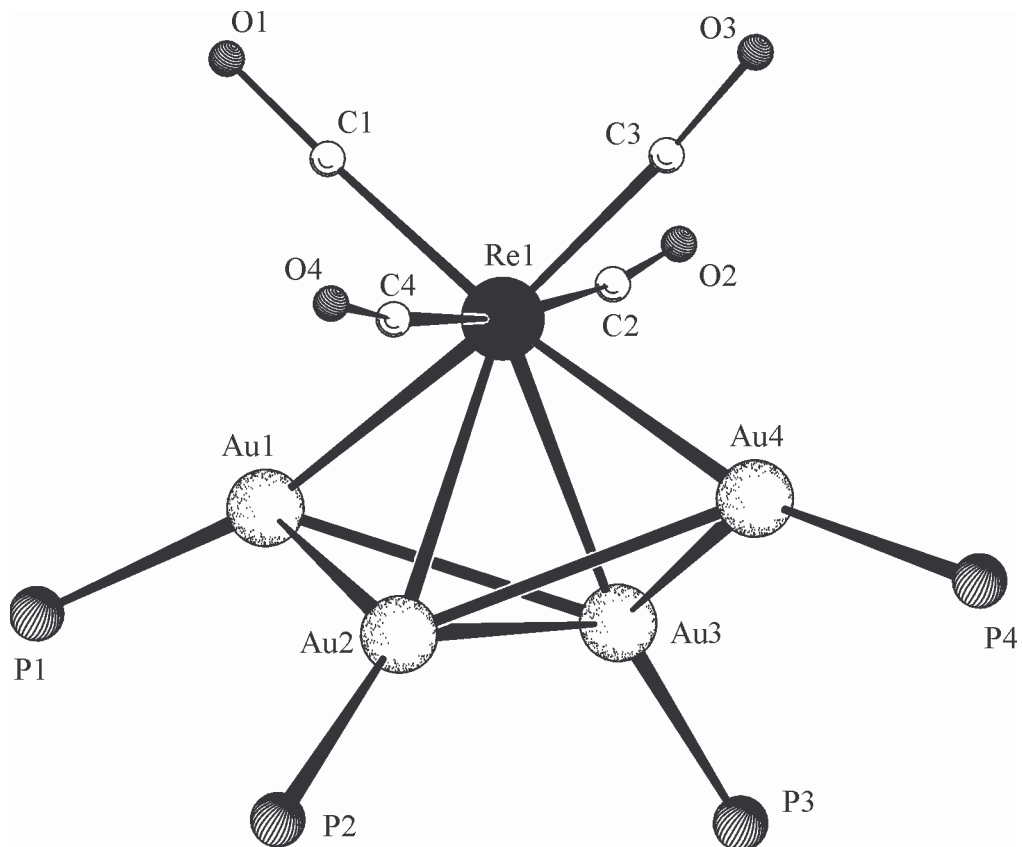


Abb. 28: Gerüststruktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$.

Tab. 22: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Re(1)–Au(1)	275,9(2)	Au(3)–P(3)	227,7(2)
Re(1)–Au(2)	280,0(3)	Au(4)–P(4)	229,5(3)
Re(1)–Au(3)	278,7(1)	Re(1)–C(1)	193(1)
Re(1)–Au(4)	273,4(2)	Re(1)–C(2)	201(1)
Au(1)–Au(2)	286,2(2)	Re(1)–C(3)	196(1)
Au(1)–Au(3)	290,8(1)	Re(1)–C(4)	199(1)
Au(2)–Au(3)	279,8(1)	C(1)–O(1)	114(1)
Au(2)–Au(4)	298,0(2)	C(2)–O(2)	115(1)
Au(3)–Au(4)	282,7(1)	C(3)–O(3)	114(1)
Au(1)–P(1)	231,8(3)	C(4)–O(4)	116(1)
Au(2)–P(2)	229,2(3)		
Winkel in °			
Au(1)–Re(1)–Au(2)	61,98(5)	Re(1)–Au(3)–Au(4)	58,28(4)
Au(1)–Re(1)–Au(3)	63,23(3)	Au(1)–Au(3)–Au(4)	60,18(4)
Au(1)–Re(1)–Au(4)	116,67(5)	Au(1)–Au(3)–Au(4)	109,22(3)
Au(2)–Re(1)–Au(3)	60,12(4)	Au(2)–Au(3)–Au(4)	63,96(4)
Au(2)–Re(1)–Au(4)	65,14(5)	Re(1)–Au(4)–Au(2)	58,49(5)
Au(3)–Re(1)–Au(4)	61,60(4)	Re(1)–Au(4)–Au(3)	60,12(3)
Re(1)–Au(1)–Au(2)	59,71(5)	Au(2)–Au(4)–Au(3)	57,55(3)
Re(1)–Au(1)–Au(3)	58,86(3)	C(1)–Re(1)–C(2)	88,0(4)
Au(2)–Au(1)–Au(3)	58,02(3)	C(1)–Re(1)–C(3)	98,7(4)
Re(1)–Au(2)–Au(1)	58,31(5)	C(1)–Re(1)–C(4)	87,4(5)
Re(1)–Au(2)–Au(3)	59,72(4)	C(2)–Re(1)–C(3)	88,8(4)
Re(1)–Au(2)–Au(4)	56,37(5)	C(2)–Re(1)–C(4)	172,4(4)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	61,80(4)	C(3)–Re(1)–C(4)	86,0(5)
Au(1)–Au(2)–Au(4)	106,30(5)	Re(1)–C(1)–O(1)	176,4(9)
Au(3)–Au(2)–Au(4)	58,49(4)	Re(1)–C(2)–O(2)	171,6(8)
Re(1)–Au(3)–Au(1)	57,91(4)	Re(1)–C(3)–O(3)	176(1)
Re(1)–Au(3)–Au(2)	60,17(5)	Re(1)–C(4)–O(4)	174(1)

Eine vergleichbare, trigonal bipyramidale Anordnung der Metallatome findet man im Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ [87]. Bemerkenswert ist allerdings, daß dort der längste Au–Au-Abstand mit 293,4 pm zwischen den äquatorialen Goldatomen gefunden wird, wohingegen zwischen äquatorialen und axialen Au-Atomen ein durchschnittlicher Abstand von nur 281,4 pm besteht. Alle Au–Au-Abstände liegen jedoch im Bereich, der üblicherweise auch für die

Abstände zwischen peripheren Au-Atomen in homonuklearen Goldclustern gefunden wird [18, 19]. Sie sprechen damit zwar für deutliche Au–Au-Wechselwirkungen, der Zusammenhalt des Clusters wird jedoch im Wesentlichen von den Au–Re-Bindungen gewährleistet. Die übrigen Abstände Re–C, C–O und Au–P befinden sich im üblichen Bereich.

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. Dazu fast senkrecht stehen die beiden weiteren Carbonylgruppen C(2)–O(2) und C(4)–O(4) (Winkel C(2)–Re(1)–C(4) = 172,4°), die ihrerseits mit Au(2), Au(3) und Re in der äquatorialen Basisfläche der Bipyramide zu liegen kommen.

Ungefähr kann dem Clustergerüst $P_4Au_4Re(CO)_4$ eine C_{2v} -Symmetrie zugeschrieben werden. Entsprechende geometrische Konstellationen findet man nicht allzu überraschend für $[(Ph_3PAu)_4Mn(CO)_4]^+$. Die MO-theoretische Erklärung der Bindungsverhältnisse [87] läßt sich ebenso übertragen. Das d^7 -Re(CO)₄-Fragment besitzt ein einfach besetztes, radiales und ein leeres tangenciales Grenzorbital. Sie können wie in Abb. 29 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 $(Ph_3PAu)_4^+$ -Fragments besetzt, wodurch das Re-Atom die stabile 18-Elektronenkonfiguration erlangt. Aufgrund der Ausrichtung des π -MOs mit den äquatorialen Goldatomen auf seiner Knotenebene entsteht allerdings eine Vorzugsrichtung für die bindenden Re–Au-Wechselwirkungen. Die Re–Au-Bindungen in $[(Ph_3PAu)_4Re(CO)_4]^+$ sind demzufolge nicht genau äquidistant, sondern zu den axialen Goldatomen Au(1) und Au(4) kürzer als zu den äquatorialen Au(2) und Au(3) wobei dieser Effekt beim analogen $[(Ph_3PAu)_4Mn(CO)_4]^+$ stärker zu Tage tritt.

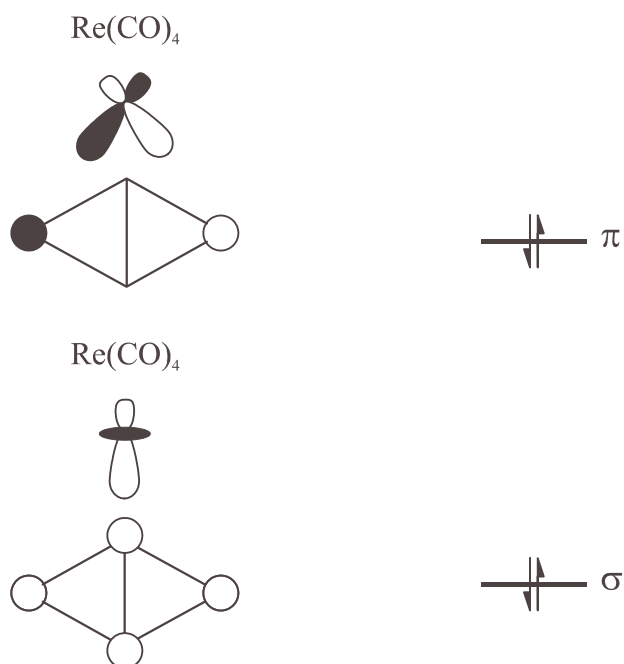


Abb. 29: Bindende Cluster-MO in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$. Die radial ausgerichteten sp-Hybridorbitale der Ph_3PAu -Gruppen sind durch Kreise symbolisiert.

3A.5.6 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Röntgenbeugungsuntersuchung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$ auf einen Glasfaden mit Vakuumfett aufgebracht. Die Messung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer erfolgte bei -65°C unter Stickstoff. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten durch eine Ausgleichsrechnung wurden 25 Reflexe in einem Beugungswinkelbereich von $\theta = 8,3 - 13,8^\circ$ verwendet.

Aus den mit MoK_α -Strahlung gemessenen 16857 Reflexen im Winkelbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ ergaben sich 9689 unabhängige Reflexe mit einer Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Bei der Datenreduktion mußte ein Intensitätsverlust von 3% korrigiert werden.

Die Struktur konnte durch Anwendung Direkter Methoden in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ gelöst werden. Die dabei erhaltenen Lagen der Metall- und Phosphoratome konnten durch anschließende Differenzfouriersynthesen um die Positionen der restlichen Atome ergänzt werden. Das Perrhenatanion ReO_4^- befindet sich auf dem Inversionszentrum in $0, \frac{1}{2}, 0$ und muß deshalb in

Bezug auf die O-Atome zwangsläufig fehlgeordnet vorliegen. Es wurde über ein Splitmodell mit 16 Sauerstoffpositionen und dem jeweiligen Besetzungsfaktor 0,25 beschrieben. Die Sauerstoffatome des Anions ließen sich daraufhin nur mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinern. Zur Absorptionskorrektur wurden ψ -Scans eingesetzt. Schließlich konnten die H-Atome auf idealen Lagen berechnet und in die Strukturrechnung aufgenommen werden, was einen R_1 -Wert von 0,0459 zum Ergebnis hatte.

Tab. 23: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$]		
Summenformel	$\text{C}_{120}\text{H}_{98}\text{Au}_7\text{Cl}_8\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Re}_3$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	4138,77	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1252,8(3)	$\alpha = 84,23(2)$
	b =	1573,7(3)	$\beta = 72,51(2)$
	c =	1714,2(3)	$\gamma = 73,31(2)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$3087(1) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	1	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,226	
Strahlung	$\lambda =$	MoK $_{\alpha}$	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	11,515	
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)	
F(000)	1918		
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,20 · 0,05		
Kristallhabitus	orangene Platte		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	3,00 – 27,94	
	hkl =	-1 → 16; -20 → 20; -21 → 22	
Anzahl gemessener Reflexe	16857		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	14859 / 0,0350		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	9689		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9741 / 0,4924		
Daten / Verfeinerte Parameter	14859 / 711		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0508P)^2 + 0,0000P]$	
	P =	$(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0459	
	w $R_2 =$	0,0923	
Goof	S =	1,009	

3A.5.7 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Abb. 30 zeigt die vollständige Struktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$. Beim zentralen Metallpolyeder handelt es sich um zwei stark verzerrte, trigonal bipyramidale Au_4Re -Einheiten, welche über ein gemeinsames Goldatom verknüpft sind. Die $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen nehmen in den trigonalen Bipyramiden jeweils eine äquatoriale Position ein. Der gesamte Cluster ist aufgrund der Lage des verknüpfenden Goldatoms auf einem Symmetriezentrum der Elementarzelle inversionssymmetrisch. Eine weitergehende Diskussion unter Angabe von Atomabständen und Bindungswinkeln erfolgt in Abschnitt 3A.7.5 für $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$.

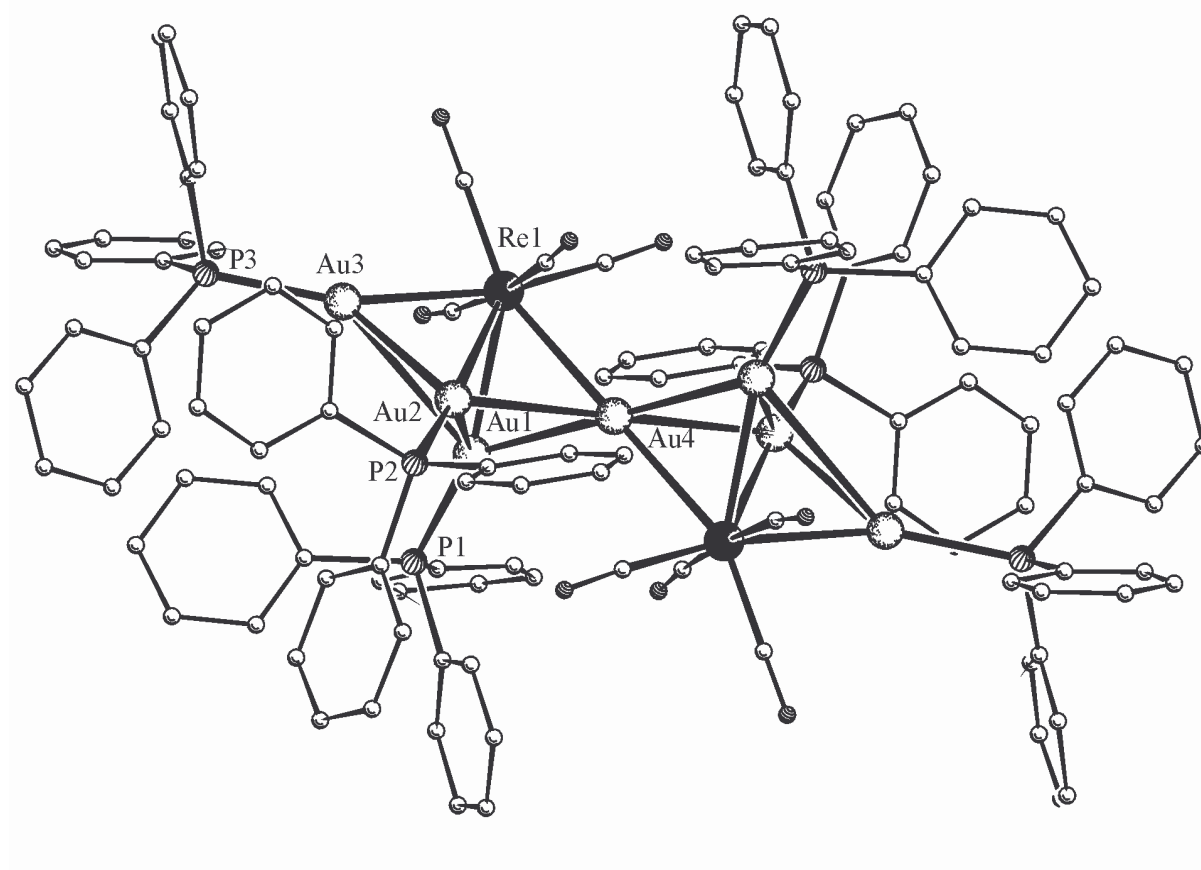


Abb. 30: Struktur des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

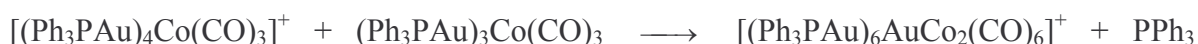
3A.6 Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ mit Chlorid

3A.6.1 Vorbemerkung

Der kondensierte Goldcluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ entsteht bei Umsetzungen von $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl zu $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ in minimaler Ausbeute als Nebenprodukt. Er läßt sich aufgrund geringer Löslichkeitsunterschiede durch Extraktion in Toluol anreichern. Da auf diesem Weg nur sehr wenig reine Substanz gewonnen werden konnte, galt es, eine Methode zu finden, um größere Menge von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ herzustellen.

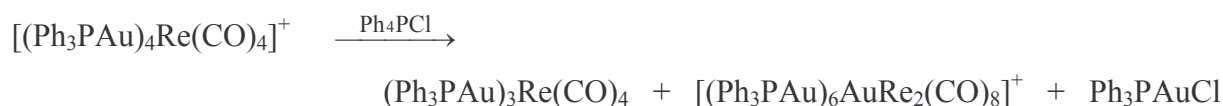
Sowohl bei homo- als auch heteronuklearen Goldclustern kann durch Umsetzung mit Chloridionen oder Triphenylphosphan ein Abbau des Clustergerüsts erreicht werden, wobei einzelne AuPPh_3 -Einheiten bedingt durch die hohe Bildungstendenz der sehr stabilen Produkte Ph_3PAuCl und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ entfernt werden (siehe 2.2.1). Dementsprechend erhält man durch Reaktion mit überschüssigem PPh_3 aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$ das Monokation $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_6]^+$ [120] und aus $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ den Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ [28, 121]. Die Zugabe von PPh_4Cl zum Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ führt zum um eine AuPPh_3 -Gruppe verminderten Neutralcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ [97].

Interessant gestaltet sich die analoge Vorgehensweise beim kationischen Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$. Hierbei entsteht neben dem neutralen Cluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ stets auch der kondensierte Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuCo}_2(\text{CO})_6]^+$ durch Weiterreaktion des Primärproduktes mit dem Edukt nach [76, 87]:



3A.6.2 Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$

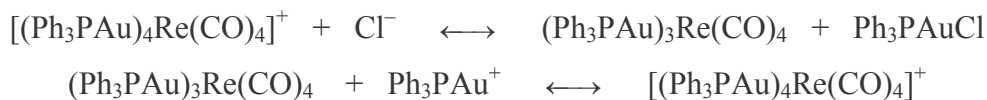
Es wurde demzufolge vermutet, daß sich durch Anwendung einer derartigen Reaktion bei den vergleichbaren Au-Re-Verbindungen ebenfalls der kondensierte Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ bildet. Dazu wurden $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ mit der fünffachen Stoffmenge an PPh_4Cl in CH_2Cl_2 unter Rückfluß gekocht.



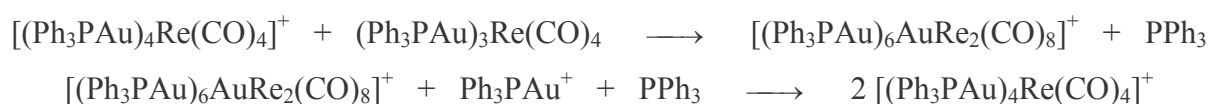
Nach Entfernung des Lösemittels und Auswaschen von überschüssigem PPh_4Cl mit Wasser wird mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:3 zum Kristallisieren unter Lichtausschluß und verminderter Temperatur (ca. 0°C) angesetzt. Unter diesen Bedingungen scheidet sich innerhalb einiger Tage $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Form luftstabiler, orangener Plättchen zusammen mit Ph_3PAuCl ab. Der Hauptanteil an $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ bleibt hingegen in der überstehenden Lösung, aus der er nach Einengen, Wiederaufnehmen in CH_2Cl_2 und Überschichten mit n-Hexan als feine, gelbe Nadeln auskristallisiert werden kann.

Der kationische Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ läßt sich also durch Umsetzung mit PPh_4Cl unter AuPPh_3 -Abspaltung leicht in den Neutralcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ überführen. Entsprechend reagiert dieser bei Vorhandensein von freiem Ph_3PAu^+ zur Ausgangsverbindung zurück.

Die beiden Cluster stehen demnach entsprechend dem Paar $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ in einem Gleichgewicht miteinander, das durch Cl^- bzw. AuPPh_3^+ gesteuert wird.



In einer Folgeraktion bildet sich aus $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ in einer Art Kondensation der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$. Auch dieser Reaktionsschritt ist durch Zugabe von Ph_3PAu^+ freisetzenden Verbindungen wie $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ oder $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ und PPh_3 umkehrbar, wobei wiederum die Ausgangsverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ entsteht.



Sämtliche Umwandlungen lassen sich anhand der Änderungen der Carbonylbanden in den IR-Spektren gut verfolgen.

3A.6.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Zur Überprüfung der Identität von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ wurden nochmals ein Schwingungsspektrum und ein Massenspektrum angefertigt.

Das IR-Spektrum zeigt wieder die der lokalen Symmetrie von C_{2v} entsprechenden vier Banden als zwei scharfe Absorptionen und eine Doppelbande mit den Werten $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1994(\text{m}), 1913(\text{sst}), 1904(\text{sst}), 1876(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$. Sie unterscheiden sich deutlich von den Bandenlagen der Ausgangsverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, da die fehlende Ionenladung eine Verstärkung der Re–CO-Rückbindung und damit eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bewirkt.

Das FAB(5000)-MS ist bis auf das Fehlen des Fragments $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ identisch zu dem in Abschnitt 3A.3.3 aufgeführten.

Tab. 24: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

m/z	Zuordnung		
2136,3	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{AuPPh}_3$
1846,0	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{Au} - \text{CO}$
1677,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	=	M^+
1377,7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Re} - 4 \text{ CO}$
1115,9	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - \text{Re} - 4 \text{ CO}$

b) $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$

Die Valenzschwingungen der CO-Liganden werden im IR-Spektrum als eine scharfe Absorption bei $\nu(\text{C}=\text{O}) 1998(\text{st})$ und eine sehr breite Bande bei $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1910(\text{sst}, \text{br}) \text{ cm}^{-1}$ gefunden (siehe auch 3A.5.3 und 3A.7.3).

Der Molekülionenpeak des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ wird im FAB(5000)-Massenspektrum als das Signal beim höchsten m/z-Verhältnis aber mit geringer Intensität registriert.

Es läßt sich außerdem eine Reihe von höhermolekularen Fragmenten detektieren, die sich durch Abspaltung einzelner Liganden CO und PPh₃ bzw. ganzer AuPPh₃- oder Re(CO)₄-Gruppen aus dem Clusterion bilden. Die stärksten Signale stammen von den Fragmenten [(Ph₃P)₄Au₄Re(CO)₄]⁺ und [(Ph₃P)₃Au₄Re(CO)₃]⁺, die auch bei den Massenspektren der Cluster [(Ph₃P)₄Au₄Re(CO)₄]⁺ und (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄ dominieren.

Tab. 25: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von



m/z	Zuordnung	=	
3548,8	[(Ph ₃ P) ₆ Au ₇ Re ₂ (CO) ₈] ⁺	=	M ⁺
3026,6	[(Ph ₃ P) ₆ Au ₆ Re(CO) ₃] ⁺	=	M ⁺ – Au – Re – 5 CO
2969,1	[(Ph ₃ P) ₄ Au ₇ Re ₂ (CO) ₆] ⁺	=	M ⁺ – 2 PPh ₃ – 2 CO
2763,0	[(Ph ₃ P) ₅ Au ₆ Re(CO) ₃] ⁺	=	M ⁺ – PPh ₃ – Au – Re – 5 CO
2706,0	[(Ph ₃ P) ₃ Au ₇ Re ₂ (CO) ₆] ⁺	=	M ⁺ – 3 PPh ₃ – 2 CO
2499,9	[(Ph ₃ P) ₄ Au ₆ Re(CO) ₃] ⁺	=	M ⁺ – 2 PPh ₃ – Au – Re – 5 CO
2238,9	[(Ph ₃ P) ₃ Au ₆ Re(CO) ₃] ⁺	=	M ⁺ – 3 PPh ₃ – Au – Re – 5 CO
2135,1	[(Ph ₃ P) ₄ Au ₄ Re(CO) ₄] ⁺	=	M ⁺ – 2 PPh ₃ – 3 Au – Re – 4 CO
1845,1	[(Ph ₃ P) ₃ Au ₄ Re(CO) ₃] ⁺	=	M ⁺ – 3 PPh ₃ – 3 Au – Re – 5 CO
1676,2	[(Ph ₃ P) ₃ Au ₃ Re(CO) ₄] ⁺	=	M ⁺ – 3 PPh ₃ – 4 Au – Re – 4 CO
1583,0	[(Ph ₃ P) ₂ Au ₄ Re(CO) ₃] ⁺	=	M ⁺ – 4 PPh ₃ – 3 Au – Re – 5 CO
1377,0	[(Ph ₃ P) ₃ Au ₃] ⁺	=	M ⁺ – 3 PPh ₃ – 4 Au – 2 Re – 8 CO

3A.6.4 Strukturbestimmung von (Ph₃PAu)₃Re(CO)₄

Für die Strukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall der Größe 0,45 · 0,05 · 0,05 mm³ mit Vakuumpfett auf einem Glasfaden befestigt und in den –60°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Anhand von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 17,8 - 22,3^\circ$ ließ sich über eine Ausgleichsrechnung die Elementarzelle bestimmen.

Bei der folgenden Messung mit CuK_α-Strahlung konnten 21734 Reflexe im Winkelbereich $\theta = 5 - 65^\circ$ registriert werden. Von diesen wiesen 13289 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ auf. Die Intensitätsabnahme von 13% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen fand sich die Raumgruppe P2₁/c, in welcher die Struktur bestimmt werden konnte. Die Lagen der Rhenium- und Goldatome 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 ψ -Scans konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen, worauf sich ein R_1 -Wert von 0,0437 ergab

Tab. 26: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Verbindung	$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_3\text{Re}(\text{CO})_4$		
Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{45}\text{Au}_3\text{O}_4\text{P}_3\text{Re}$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	1675,95	
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1033,47(6)	
	b =	3154,6(1)	$\beta = 98,30(1)$
	c =	3363,4(5)	
Zellvolumen [pm^3]	V =	$10850(2) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	8	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,052	
Strahlung	$\lambda =$	CuK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	20,350	
Meßtemperatur [K]	T =	213(2)	
F(000)	6256		
Kristallgröße [mm^3]	0,45 · 0,05 · 0,05		
Kristallhabitus	gelbe Nadel		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	5,15 – 64,86	
	hkl =	–1 → 12; 0 → 37; –39 → 39	
Anzahl gemessener Reflexe	21734		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	18377 / 0,0363		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	13289		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9755 / 0,8073		
Daten / Verfeinerte Parameter	18377 / 1243		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0536\text{P})^2 + 14,0638\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0437	
	$wR_2 =$	0,0967	
Goof	S =	1,023	

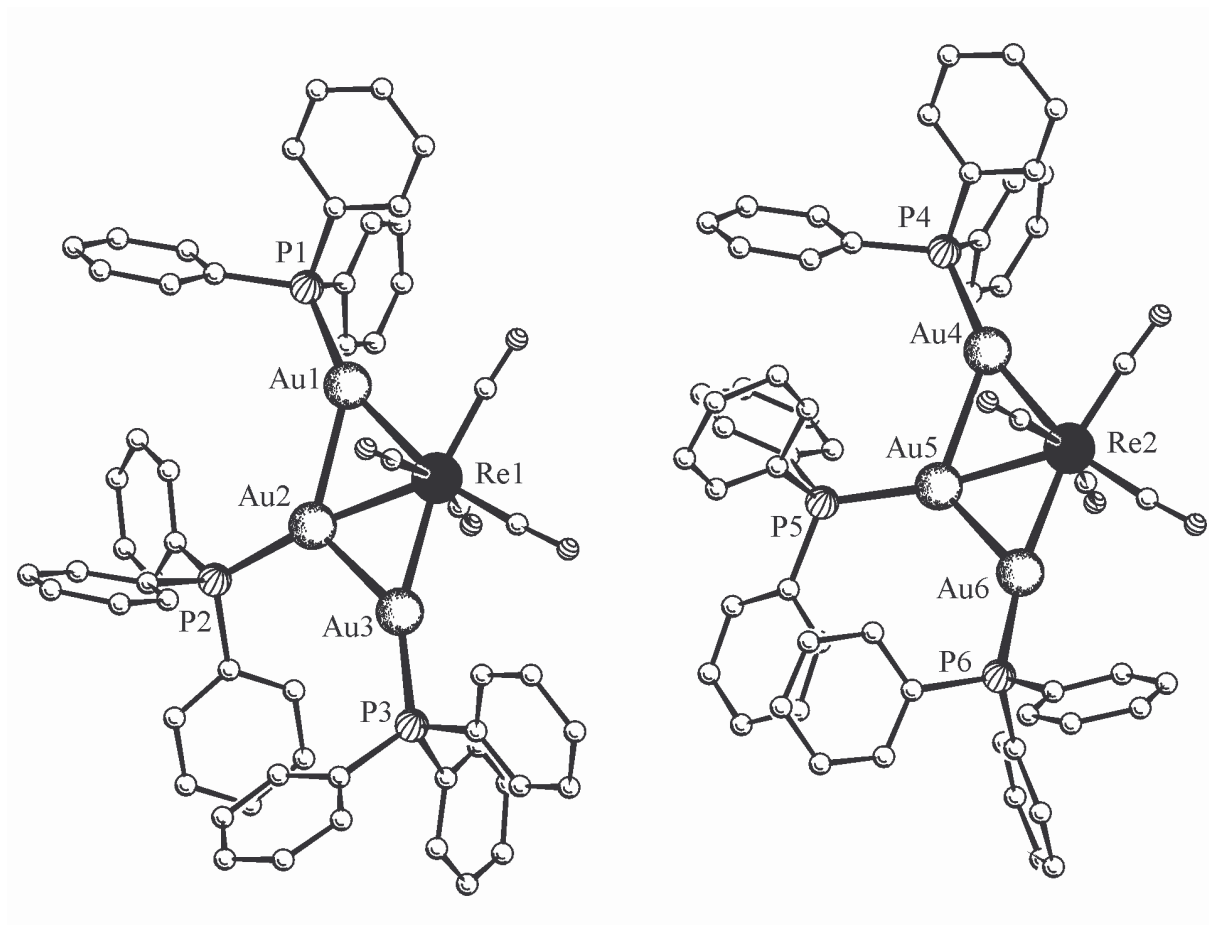
3A.6.5 Diskussion der Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ 

Abb. 31: Molekülstruktur der beiden symmetrieunabhängigen Cluster in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ (ohne Wasserstoffatome).

Die aus CH_2Cl_2 -Lösungen erhaltenen Kristalle von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ sind im Gegensatz zu den aus Toluol gewonnenen solvatfrei und weisen die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten auf. Die asymmetrische Einheit enthält zwei symmetrieunabhängige Cluster, die sich jedoch in ihrer Struktur nicht unterscheiden.

Obwohl die Molekülstruktur von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ schon unter 3A.3.7 diskutiert wurde, sollen ihre Grundzüge hier nochmals aufgeführt werden. Das aus einem Rhenium und drei Goldatomen bestehende Clustergerüst besitzt die Struktur einer planaren Raute, die aus zwei kantenverknüpften Au_2Re -Dreiecken gebildet wird. Das Re-Atom nimmt dabei eine äquatoriale Position ein, so daß es zu allen drei Goldatomen gleichlange Bindungen ausbilden

kann. Die AuPPh_3 -Gruppen sind mit ihren Au–P-Achsen radial zum Rautenzentrum hin ausgerichtet, so daß die P-Atome ebenfalls in der Ebene der Metallatome liegen. Auch die Carbonylgruppen C(1)–O(1) und C(3)–O(3) bzw. C(5)–O(5) und C(7)–O(7) liegen in diese Clusterebene, während die übrigen C=O-Liganden ungefähr senkrecht dazu stehen (Bindungswinkel C(2)–Re(1)–C(4) = 165,5 und C(6)–Re(2)–C(8) = 160,4°). Die kurzen Re–Au-Abstände im Bereich von 271,0 bis 274,1 pm sprechen für starke Bindungen zwischen den Metallatomen. Auch die Au–Au-Abstände von 277,6 bis 282,4 pm sprechen für stark bindende Wechselwirkungen. Die Au–P- sowie die Re–C und die C–O Bindungslängen zeigen Werte im zu erwartenden Bereich.

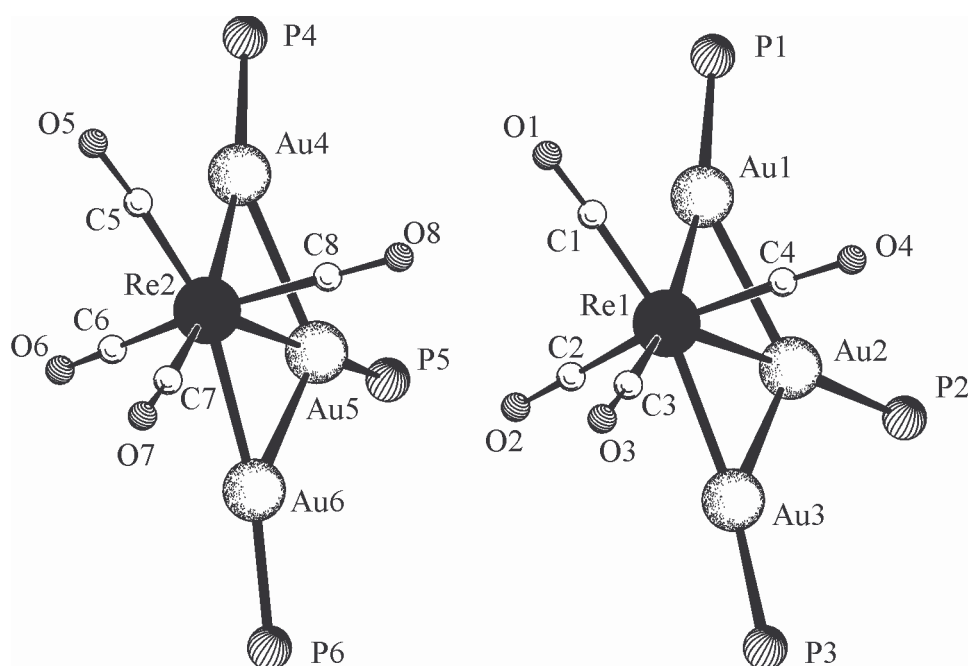


Abb. 32: Gerüststruktur der beiden Clustereinheiten in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Tab. 27: Ausgewählte Abstände und Winkel von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Re(1)–Au(1)	272,9(1)	Re(2)–Au(4)	272,9(1)
Re(1)–Au(2)	271,0(1)	Re(2)–Au(5)	271,4(1)
Re(1)–Au(3)	274,1(1)	Re(2)–Au(6)	272,6(1)
Au(1)–Au(2)	279,9(1)	Au(4)–Au(5)	282,4(1)

Fortsetzung von Tab. 27:

Au(2)–Au(3)	277,6(1)	Au(6)–Au(5)	278,4(1)
Au(1)–P(1)	231,4(2)	Au(4)–P(4)	230,5(3)
Au(2)–P(2)	229,4(2)	Au(5)–P(5)	229,4(3)
Au(3)–P(3)	230,1(3)	Au(6)–P(6)	229,4(2)
Re(1)–C(1)	196(1)	Re(2)–C(5)	195(1)
Re(1)–C(2)	198(1)	Re(2)–C(6)	197(1)
Re(1)–C(3)	192(1)	Re(2)–C(7)	196(1)
Re(1)–C(4)	197(1)	Re(2)–C(8)	196(1)
C(1)–O(1)	112(1)	C(5)–O(5)	115(1)
C(2)–O(2)	114(1)	C(6)–O(6)	116(1)
C(3)–O(3)	117(1)	C(7)–O(7)	115(1)
C(4)–O(4)	115(1)	C(8)–O(8)	116(1)
Winkel in °			
Au(1)–Re(1)–Au(2)	61,93(2)	Au(4)–Re(2)–Au(5)	62,51(2)
Au(1)–Re(1)–Au(3)	122,67(2)	Au(4)–Re(2)–Au(6)	123,24(2)
Au(2)–Re(1)–Au(3)	61,22(2)	Au(5)–Re(2)–Au(6)	61,56(2)
Re(1)–Au(1)–Au(2)	58,70(1)	Re(2)–Au(4)–Au(5)	58,48(2)
Re(1)–Au(2)–Au(1)	59,37(2)	Re(2)–Au(5)–Au(4)	59,01(2)
Re(1)–Au(2)–Au(3)	59,94(2)	Re(2)–Au(5)–Au(6)	59,44(2)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	118,87(2)	Au(4)–Au(5)–Au(6)	117,70(2)
Re(1)–Au(3)–Au(2)	58,83(2)	Re(2)–Au(6)–Au(5)	59,00(2)
C(1)–Re(1)–C(2)	93,6(4)	C(5)–Re(2)–C(6)	94,1(4)
C(1)–Re(1)–C(3)	91,5(4)	C(5)–Re(2)–C(7)	91,0(4)
C(1)–Re(1)–C(4)	97,7(4)	C(5)–Re(2)–C(8)	98,3(4)
C(2)–Re(1)–C(3)	96,5(4)	C(6)–Re(2)–C(7)	100,1(4)
C(2)–Re(1)–C(4)	165,5(4)	C(6)–Re(2)–C(8)	160,4(4)
C(3)–Re(1)–C(4)	92,3(4)	C(7)–Re(2)–C(8)	94,8(4)
Re(1)–C(1)–O(1)	175,3(9)	Re(2)–C(5)–O(5)	175(1)
Re(1)–C(2)–O(2)	179,8(9)	Re(2)–C(6)–O(6)	176(1)
Re(1)–C(3)–O(3)	177(1)	Re(2)–C(7)–O(7)	176(1)
Re(1)–C(4)–O(4)	178(1)	Re(2)–C(8)–O(8)	179(1)

Für eine genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse in $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ kann wieder von einer sp-Hybridisierung der Goldatome ausgegangen werden, wobei je eines der Hybridorbitale für die Clusterbindung zur Verfügung steht. Die $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppe entspricht einem $d^7\text{-ML}_4$ -Fragment, welches zwei Valenzorbitale besitzt, die man aufgrund ihrer Ausrichtung als radial und tangential bezeichnen kann. Da sechs der Valenzelektronen des Re-Atoms für

die Rückbindung zu den C=O-Liganden benötigt werden, stehen zusammen mit den drei Elektronen des neutralen $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3$ -Fragments insgesamt vier Elektronen für die Clusterbindung zur Verfügung. Sie besetzen die zwei bindende Cluster-Molekülorbitale, von denen eines σ - und das andere π -Symmetrie aufweist.

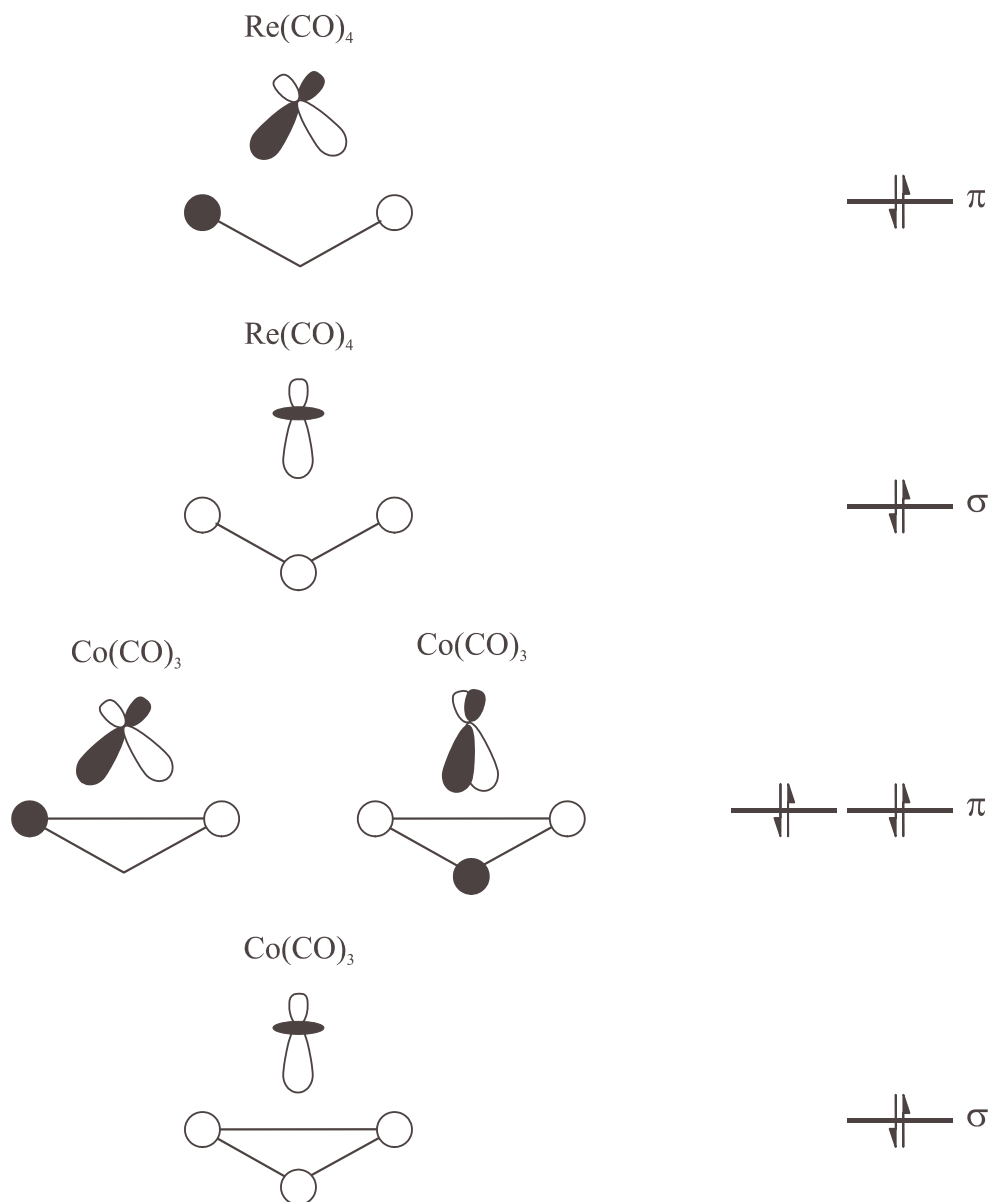


Abb. 33: Bindende Cluster-MO bei $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$. Die radial ausgerichteten sp-Hybridorbitale der Ph_3PAu -Gruppen sind durch Kreise symbolisiert.

Während das radial ausgerichtete Orbital der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppe mit den drei sp-Hybridorbitalen der Ph_3PAu -Einheiten im Zentrum der Raute zu einem σ -MO überlappt, entsteht aus dem tangentialen AO des Carbonylfragments mit den Hybridorbitalen der äußeren Au-Atome Au(1) und Au(3) bzw. Au(4) und Au(6) ein MO mit π -Charakter. Die Goldatome Au(2) und Au(5) sowie die Rheniumatome liegen dabei auf der Knotenebene. Wegen der planaren, rautenförmigen Gestalt des Clusters wird hierbei offensichtlich eine bessere Überlappung der Orbitale erreicht, als dies bei der alternativen, tetraedrischen Struktur möglich wäre.

Vorteilhafter ist die tetraedrische Anordnung des Au_3M -Gerüsts dagegen, wenn ein weiteres Cluster-MO mit π -Symmetrie gebildet werden kann, wie dies beim $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ [76, 87] der Fall ist. Das $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragment verfügt neben einem radialen Valenzorbital über zwei tangentiale AO, die mit den sp-Hybridorbitalen der Ph_3PAu -Einheiten neben einem σ -MO zwei zueinander senkrechte, bindende π -MO bilden können, welche dann mit 6 Elektronen zu besetzen sind. Dabei ist ein tetraedrischer Aufbau günstiger, da im Fall einer planaren Anordnung alle drei Goldatome auf der Knotenebene des zusätzlichen π -MO liegen würden, was eine konstruktive Überlappung unmöglich macht.

3A.6.6 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die röntgenographische Untersuchung wurde eine Kristall mit der ungefähren Größe $0,70 \cdot 0,30 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt und in den -65°C kalten Stickstoffstrom eines automatischen Vierkreisdiffraktometers gebracht. Die Ermittlung der Gitterkonstanten erfolgte mit 25 Reflexen aus einem Beugungswinkelbereich $\theta = 8,1 - 11,5^\circ$ über eine Ausgleichsrechnung.

Von den 16664 Reflexen, die im Winkelbereichbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ mit MoK_α -Strahlung meßbar waren, verblieben 11425 unabhängige Reflexe mit einer Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Eine Abnahme der Intensität von 5% wurde bei der Reduktion der Daten korrigiert.

Durch Anwendung Direkter Methoden konnten in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ die Lagen für Gold, Rhenium und Phosphor aufgefunden werden. Die fehlenden C-, O- und Cl-Atome ließen sich durch Differenzfouriersynthesen lokalisieren. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für diese Atome und einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans wurden die Wasserstoffpositionen berechnet. Der R_1 -Wert betrug abschließend 0,0389.

Tab. 28: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von

Verbindung	[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8\text{Cl}\} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$]		
Summenformel	$\text{C}_{120}\text{H}_{98}\text{Au}_7\text{Cl}_9\text{O}_8\text{P}_6\text{Re}_2$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	3924,02	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1256,7(2)	$\alpha = 84,81(2)$
	b =	1574,1(2)	$\beta = 72,94(2)$
	c =	1706,8(5)	$\gamma = 71,52(1)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$3061(1) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	1	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,128	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	10,648	
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)	
F(000)	1828		
Kristallgröße [mm^3]	0,70 · 0,30 · 0,10		
Kristallhabitus	orangene Platte		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	2,99 – 27,93	
	hkl =	-1 → 16; -20 → 20; -21 → 22	
Anzahl gemessener Reflexe	16664		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	14698 / 0,0247		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	11425		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9719 / 0,4320		
Daten / Verfeinerte Parameter	14698 / 670		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0552\text{P})^2 + 10,9312\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0389	
	w $\text{R}_2 =$	0,0951	
Goof	S =	1,036	

3A.6.7 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet eine inversionssymmetrische, kationische Clustereinheit neben einem Chloridanion und insgesamt vier nicht koordinierte Dichlormethanmoleküle. Die

tatsächliche Existenz eines Cl^- -Gegenions ist nicht völlig sicher, da es sich nur mit relativ hohen anisotropen Auslenkungsparametern verfeinern ließ. Prinzipiell könnte es sich von daher auch um ein OH^- -Ion handeln.

Die Struktur des heteronuklearen Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ wurde schon unter 3A.5.7 kurz umrissen, eine eingehende Diskussion erfolgt für die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ im folgenden Abschnitt.

Tabelle 29 zeigt eine Gegenüberstellung der Gitterkonstanten für die aus CH_2Cl_2 -Lösungen gewonnenen Kristalle des Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ mit den Gegenionen Perrhenat, Chlorid und Hexafluorophosphat, die allesamt die Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ besitzen. Wie man erkennt, sind die Unterschiede für die Achsen, Winkel und die Volumina der Elementarzellen minimal. Das trikline Kristallgitter erfährt durch die Variation der Anionen somit kaum meßbare Änderungen. Eventuell liegt darin auch die Erklärung für die sehr großen anisotropen Auslenkungsparametern des Cl^- -Anions in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, welches sich in der Packung der Clusterkationen in einer Lücke befindet, für die es eigentlich zu klein ist. Auch das ReO_4^- -Gegenion scheint nicht ideal zu sein, was sich in seiner fehlgeordneten Lage im Kristallgitter von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ zeigt. Wie so oft bei kationischen Goldclustern ist hingegen das PF_6^- -Ion die am besten geeignete anionische Komponente. Demzufolge ergaben sich bei der Strukturberechnung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ keinerlei Probleme bezüglich der Verfeinerung des Anions.

Tab. 29: Gitterkonstanten der Elementarzellen von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{X} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(mit $\text{X}^- = \text{ReO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{PF}_6^-$).

Anion X^- :		ReO_4^-	Cl^-	PF_6^-
Achsen [pm]:	a =	1252,8(3)	1256,7(2)	1253,1(1)
	b =	1573,7(3)	1574,1(2)	1571,6(3)
	c =	1714,2(3)	1706,8(5)	1716,2(2)
Winkel [°]:	α =	84,23(2)	84,81(2)	84,72(1)
	β =	72,51(2)	72,94(2)	72,62(1)
	γ =	73,31(2)	71,52(1)	73,41(1)
Volumen [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]: V =		3087(1)	3061(1)	3091,0(7)

In Abb. 34 sind für die Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{X} \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (mit $\text{X}^- = \text{ReO}_4^-$, Cl^- , PF_6^-) die Lagen der Clusterkationen, der Gegenionen X^- und der Lösemittelmoleküle in der Elementarzelle wiedergegeben. Die Phenylringe der Phosphanliganden sind nicht eingezeichnet.

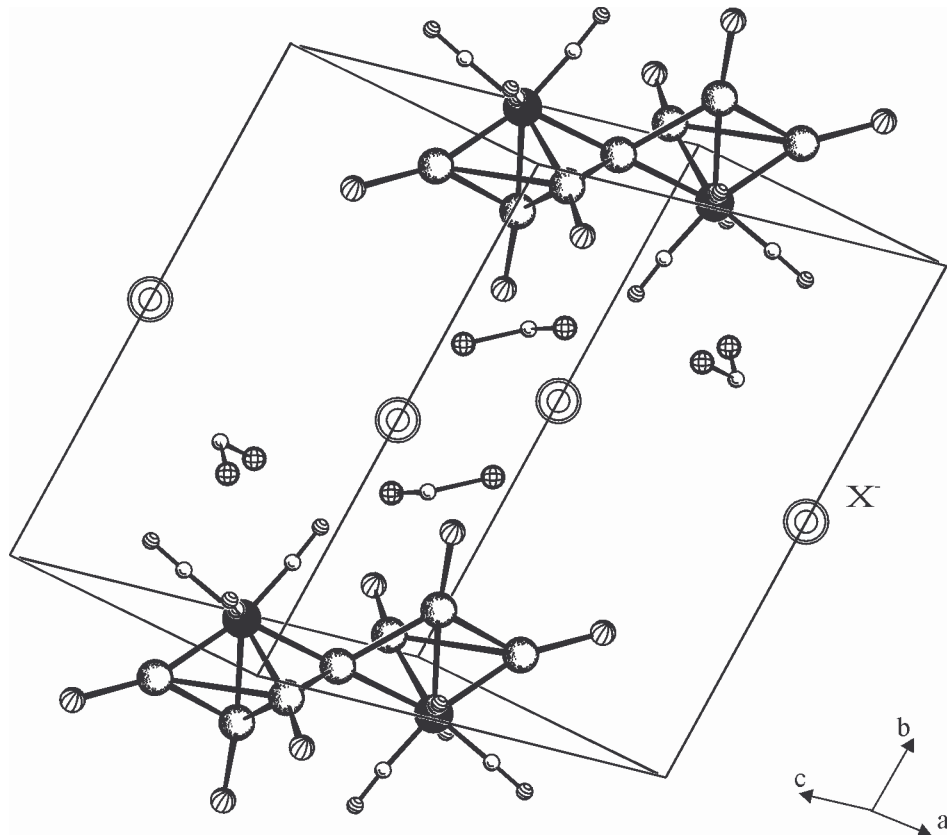


Abb. 34: Allgemeine Darstellung der Elementarzelle mit der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ von Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{X} \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

3A.7 Anionenaustausch bei $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$

3A.7.1 Vorbemerkung

Bei der Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ mit PPh_4Cl fiel der gebildete, kondensierte Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ unerwünschterweise nicht als Hexafluorophosphat sondern vermutlich als Chlorid an. Als potentielles Gegenion käme freilich auch ein OH^- -Ion in Betracht, da bei der Aufarbeitung des Rohprodukts Wasser verwendet wurde, um den größten Teil des PPh_4Cl -Überschusses auszuwaschen. Durch die Kristallstrukturanalyse allein konnte keine endgültige Aussage über die Beschaffenheit des Gegenions getroffen werden (siehe 3A.6.7).

3A.7.2 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$

Aufgrund der Unsicherheit, ob es sich beim anionischen Bestandteil in der Kristallstruktur der Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wirklich um ein Chloridion handelt, wurde die Substanz zwecks Anionenaustausch mit einem großen Überschuss von KPF_6 in THF gerührt und nach Entfernung des Lösemittels wieder aus CH_2Cl_2 und $^i\text{Pr}_2\text{O}$ im Dunkeln auskristallisiert. Es bildeten sich im Lauf einer Woche orangene Blöckchen von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

3A.7.3 Spektroskopische Untersuchungen

Der Vollständigkeit wegen wurde die üblichen analytischen Untersuchungen mit der Substanz $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$ wiederholt.

Das IR-Spektrum zeigt die Carbonylbanden bei Werten von $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1998(\text{st}), 1916(\text{sst}, \text{br}) \text{cm}^{-1}$. Ferner findet man die Schwingungen des PF_6^- -Anions bei $\nu(\text{P}-\text{F}) = 839(\text{sst}); \delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{cm}^{-1}$ (siehe auch 3A.5.3 und 3A.6.3).

Überraschenderweise zeigt das FAB(5000)-MS von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$ Signale für Bruchstücke, die im Massenspektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$ nicht auftreten. Dem-

gegenüber werden einige dort gefunden Peaks hier nicht beobachtet; so fehlen die Fragmente mit sechs Au-Atomen völlig.

Die charakteristischen Signale für die Fragmentionen $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ sind erneut mit den höchsten Intensitäten vertreten, das Molekülion $[(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_8]^+$ wird als Peak mit geringer relativer Intensität registriert.

Tab. 30: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von



m/z	Zuordnung		
3551,7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_8]^+$	=	M^+
3286,7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_5\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_8]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$
2970,8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_6]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3 - 2 \text{CO}$
2706,0	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_6]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3 - 2 \text{CO}$
2304,0	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_5\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3 - 2 \text{Au} - \text{Re} - 5 \text{CO}$
2136,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3 - 3 \text{Au} - \text{Re} - 4 \text{CO}$
1844,0	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3 - 3 \text{Au} - \text{Re} - 5 \text{CO}$
1678,1	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3 - 4 \text{Au} - \text{Re} - 4 \text{CO}$
1648,9	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3 - 4 \text{Au} - \text{Re} - 5 \text{CO}$
1377,8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3 - 4 \text{Au} - 2 \text{Re} - 8 \text{CO}$

3A.7.4 Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit der Größe $0,30 \cdot 0,25 \cdot 0,20 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden mit Vakuumfett fixiert und in den -65°C kalten Stickstoffstrom eines automatischen Vierkreisdiffraktometer gebracht. Die Elementarzelle konnte mittels 25 Reflexen aus dem Beugungswinkelbereich $\theta = 8,3 - 14,0^\circ$ durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden.

Von 16828 Reflexen, die im Winkelbereichbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ mit MoK_α -Strahlung erfassbar waren, hatten 9948 unabhängige Reflexe eine Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Es wurde ein Intensitätsabfall von 3% bei der Datenreduktion korrigiert.

Durch Verwendung Direkter Methoden konnten in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ die Positionen der Gold-, Rhenium- und Phosphoratome gefunden werden. Alle weiteren Atome ließen sich nach Differenzfouriersynthesen lokalisieren. Nach Einführung anisotroper Auslenkungs-

parameter und einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans wurden die Wasserstoffe auf idealen Lagen berechnet und in die Strukturberechnung einbezogen. Der abschließende R_1 -Wert betrug 0,0472.

Tab. 31: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}\}_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$]		
Summenformel	$\text{C}_{120}\text{H}_{98}\text{Au}_7\text{Cl}_8\text{F}_6\text{O}_8\text{P}_7\text{Re}_2$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	4033,54	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1253,1(1)	$\alpha = 84,72(1)$
	b =	1571,6(3)	$\beta = 72,62(1)$
	c =	1716,2(2)	$\gamma = 73,41(1)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$3091,0(7) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	1	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,167	
Strahlung	$\lambda =$	MoK α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	2,167	
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)	
F(000)	1880		
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,25 · 0,20		
Kristallhabitus	orangener Block		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	3,00 – 27,92	
	hkl =	-1 → 16; -20 → 20; -21 → 22	
Anzahl gemessener Reflexe	16828		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	14832 / 0,0396		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	9948		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9572 / 0,6993		
Daten / Verfeinerte Parameter	14832 / 715		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0517\text{P})^2 + 2,2426\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0472	
	$wR_2 =$	0,0972	
Goof	S =	1,016	

3A.7.5 Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bildet trikline Kristalle mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur des inneren Gerüsts des heteronuklearen Goldclusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ ist in Abb. 35 nochmals dargestellt.

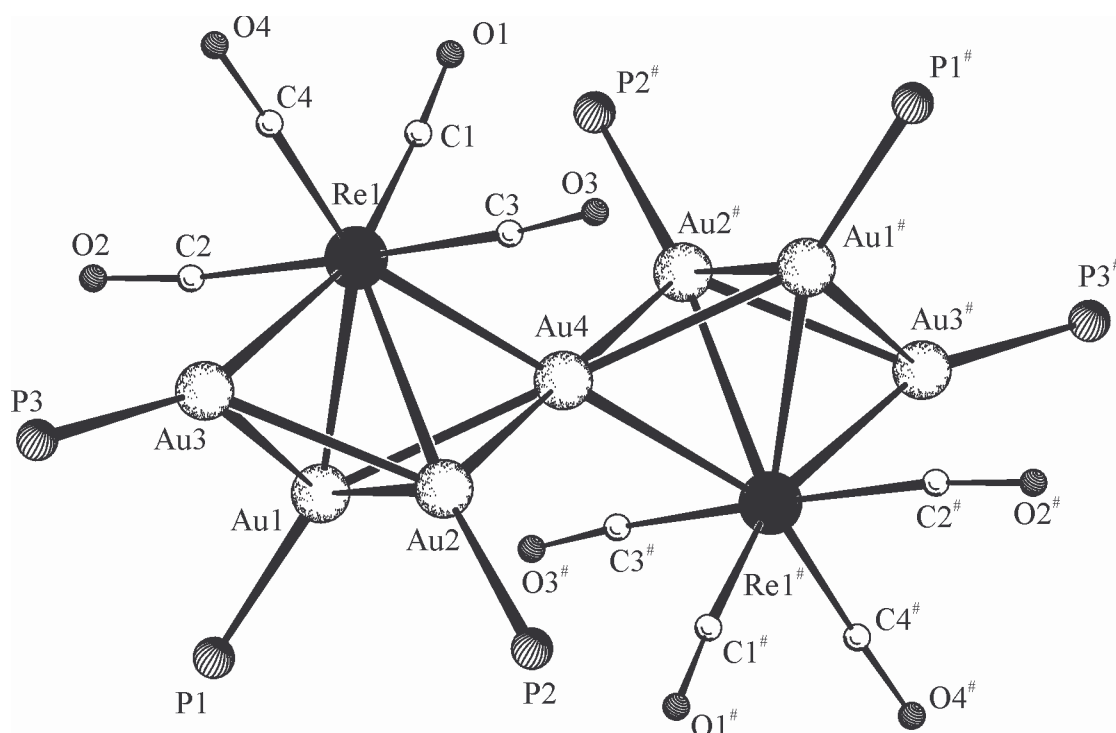


Abb. 35: Gerüststruktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$. Darstellung als eckenverknüpftes Paar zweier trigonalen Bipyramiden.

Das zentrale Polyeder aus den beiden Rhenium- und den sieben Goldatomen setzt sich aus zwei stark verzerrten, trigonal bipyramidalen ReAu_4 -Einheiten zusammen, die über ein gemeinsames Au-Atom in axialer Position miteinander verbunden sind. Das den beiden trigonalen Bipyramiden gemeinsame Atom Au(4) befindet sich auf einem Symmetriezentrum der Elementarzelle. Somit ergibt sich für das Clusterkation die Punktgruppe C_i . Das PF_6^- -Gegenion besetzt ebenfalls ein Symmetriezentrum, die eingelagerten vier Lösemittelmoleküle nehmen allgemeine Lagen ein. Die $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppe befindet sich zusammen mit

Au(1) und Au(2) in äquatorialer Stellung, wobei die Abstände Re–Au zu den vier benachbarten Goldatomen zwischen 274,8 und 283,1 pm liegen. Bei einem Vergleich mit der Struktur der isolierten, trigonal bipyramidalen Einheit in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Abschnitt 3A.5.5) fällt auf, daß dort die kürzeren Re–Au-Abstände zu den axialen Goldatomen bestehen, während die Abstände zu den Goldatomen in äquatorialer Stellung etwas länger sind. Beim kondensierten Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ ist der Abstand vom Rhenium zum außen liegenden, axialen Gold Au(3) ebenso derjenige mit dem geringsten Wert, während sich der längste Abstand zwischen dem weiteren axialen, verknüpfenden Goldatom Au(4) und dem Re-Atom befindet.

Eine ähnliche Struktur des Metallgerüsts wurde schon für den Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuCo}_2(\text{CO})_6]^+$ gefunden [122]. Auch bei ihm werden zwei trigonal bipyramidale CoAu_4 -Einheiten über eine gemeinsame Au-Ecke verknüpft, die Au–Au-Abstände liegen dort in einem Bereich von 278,2 bis 291,9 pm. (Allerdings besitzt dieser Co-Au-Cluster die Punktsymmetrie C_2 , da er sich auf einer zweizähligen Symmetrieachse in der Raumgruppe $C2/c$ befindet.) Auf den ersten Blick scheint die Struktur des Clustergerüsts von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ dem der Co-Verbindung weitgehend analog zu sein, denn man findet mit $\text{Au}(1)\text{–Au}(2) = 277,6$, $\text{Au}(1)\text{–Au}(4) = 276,9$ sowie $\text{Au}(2)\text{–Au}(3) = 276,2$ pm drei fast äquidistante Goldabstände. Auffällig sind jedoch der dazu etwas vergrößerte Abstand $\text{Au}(2)\text{–Au}(4) = 296,0$ und vor allem der extrem lange Abstand vom äquatorialen Au(1) zum axialständigen, außenliegenden Atom Au(3) mit 354,4 pm. Im Vergleich zu den übrigen Distanzen die als Au–Au-Bindungen angesehen werden können, und durchaus im Einklang mit den Abständen in anderen heteronuklearen Goldclustern stehen, kann Au(1)–Au(3) nicht mehr als Bindung und auch nicht als Au–Au-Wechselwirkung gelten. Durch das Auseinanderücken der Goldatome Au(1) und Au(3) ist die trigonal bipyramidale Teilstruktur so stark verzerrt, daß sich zwei alternative Beschreibungen aufdrängen:

- Der Strukturteil aus Re(1), Au(2) und Au(3) zusammen mit dem zentralen Au(4) (und den symmetrieverknüpften Atomen $\text{Re}(1)^\#$, $\text{Au}(2)^\#$ und $\text{Au}(3)^\#$) ist in Form von zwei ReAu_3 -Schmetterlingen (butterflies) angeordnet. Das verbleibende Goldatom Au(1) steht μ_3 -verbrückend über der Fläche aus Re(1), Au(2) und Au(4).
- Wahlweise ließe sich die Struktur des Metallgerüsts auch als eckenverknüpftes Tetraederpaar auffassen, gebildet aus den Atomen Re(1), Au(1) und Au(2) mit dem gemeinsamen Goldatom Au(4) und den symmetrieeerzeugte Atomen $\text{Re}(1)^\#$, $\text{Au}(1)^\#$ und $\text{Au}(2)^\#$. Das äußere Atom Au(3) überbrückt dabei nur die Tetraederkante Re(1)–Au(2).

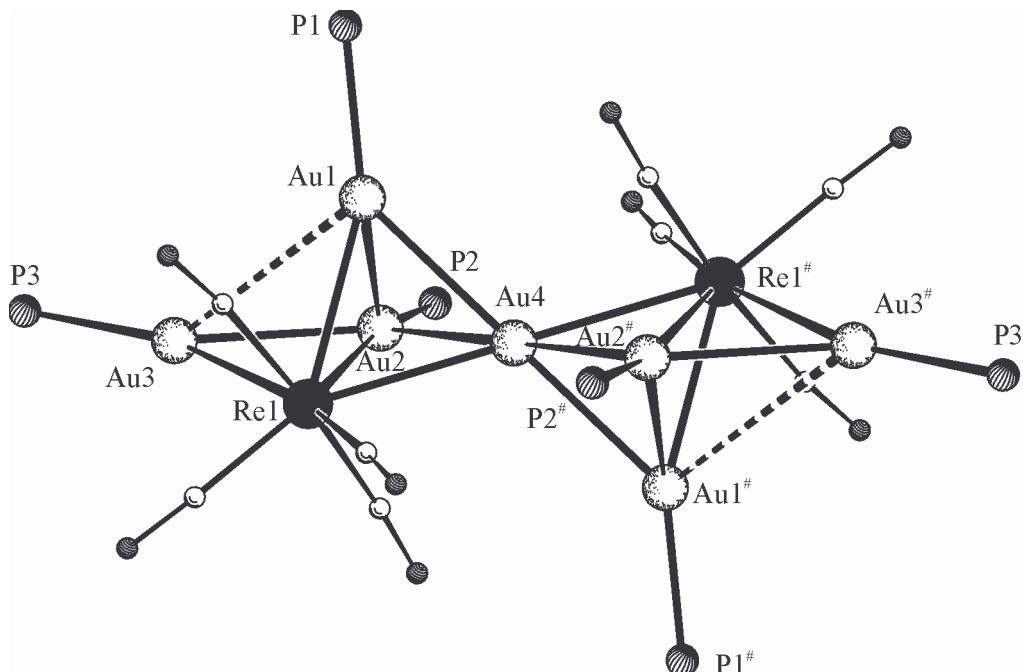


Abb. 36: Gerüststruktur des Clusterkations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ in einer alternativen Orientierung. Die lange Au–Au-Kante des Metallpolyeders ist gestrichelt gezeichnet.

Insgesamt wird die Stabilität in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ dadurch gewährleistet, daß das Re-Atom die stabile Konfiguration von 18 Elektronen erreicht. Die beiden $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten besitzen jeweils 15 Valenzelektronen. Durch das $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Au}]^+$ -Fragment werden die insgesamt fehlenden 6 Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration geliefert.

Die übrigen Abstände M–C, C–O und Au–P zeigen keine Besonderheiten und werden deshalb nicht ausführlich abgehandelt.

Tab. 32: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Re(1)–Au(1)	281,4(1)	Au(2)–P(2)	228,3(2)
Re(1)–Au(2)	277,4(1)	Au(3)–P(3)	230,6(3)
Re(1)–Au(3)	274,8(1)	Re(1)–C(1)	193,9(9)
Re(1)–Au(4)	283,1(1)	Re(1)–C(2)	200(1)
Au(1)–Au(2)	277,6(1)	Re(1)–C(3)	194(1)
Au(1)–Au(3)	354,4(1)	Re(1)–C(4)	199(1)
Au(1)–Au(4)	276,9(1)	C(1)–O(1)	116(1)
Au(2)–Au(3)	276,2(1)	C(2)–O(2)	113(1)
Au(2)–Au(4)	296,0(1)	C(3)–O(4)	113(1)
Au(1)–P(1)	228,7(2)	C(4)–O(3)	115(1)
Winkel in °			
Au(1)–Re(1)–Au(2)	59,56(2)	Au(3)–Au(2)–Au(4)	116,40(2)
Au(1)–Re(1)–Au(3)	79,14(2)	Re(1)–Au(3)–Au(1)	51,25(2)
Au(1)–Re(1)–Au(4)	58,73(2)	Re(1)–Au(3)–Au(2)	60,46(2)
Au(2)–Re(1)–Au(3)	60,01(2)	Au(1)–Au(3)–Au(2)	50,37(1)
Au(2)–Re(1)–Au(4)	63,73(2)	Re(1)–Au(4)–Au(1)	60,33(1)
Au(3)–Re(1)–Au(4)	121,32(2)	Re(1)–Au(4)–Au(2)	57,20(2)
Re(1)–Au(1)–Au(2)	59,51(2)	Au(1)–Au(4)–Au(2)	57,86(1)
Re(1)–Au(1)–Au(3)	49,61(2)	C(1)–Re(1)–C(2)	90,8(4)
Re(1)–Au(1)–Au(4)	60,94(2)	C(1)–Re(1)–C(3)	92,7(4)
Au(2)–Au(1)–Au(3)	50,04(2)	C(1)–Re(1)–C(4)	91,8(5)
Au(2)–Au(1)–Au(4)	64,53(1)	C(2)–Re(1)–C(3)	174,0(4)
Au(3)–Au(1)–Au(4)	100,08(2)	C(2)–Re(1)–C(4)	86,9(4)
Re(1)–Au(2)–Au(1)	60,93(2)	C(3)–Re(1)–C(4)	88,2(4)
Re(1)–Au(2)–Au(3)	59,53(2)	Re(1)–C(1)–O(1)	176,1(9)
Re(1)–Au(2)–Au(4)	59,07(1)	Re(1)–C(2)–O(2)	173,0(9)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	79,58(2)	Re(1)–C(3)–O(3)	175,7(9)
Au(1)–Au(2)–Au(4)	57,62(1)	Re(1)–C(4)–O(4)	176(1)

Symmetriecode: # = $-x + 1, -y, -z + 1$

3A.8 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$

3A.8.1 Vorbemerkung

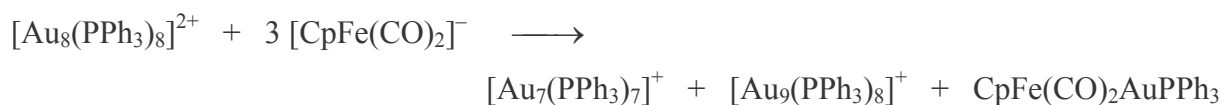
Entsprechend den Umsetzungen der Carbonylmetallate $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ mit dem homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$, die zu den Mischmetallclustern $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ führten, sollte $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ in einer analogen Reaktion als nukleophile Komponente eingesetzt werden.

Die Reduktion des Cyclopentadienylcarbonyls $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ wurde abermals mit dem Trialkylborhydrid KBR_3H ($\text{R} = [\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$) in THF durchgeführt.

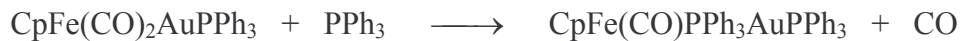


3A.8.2 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$, $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ und Bildung von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$

Die resultierende Lösung des Carbonylmetallats wurde direkt weiterverwendet und zu einer Suspension des Goldclusters in THF zugetropft, wobei das Stoffmengenverhältnis $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ zu $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ erneut 3:1 betrug.



Bei Zugabe von n-Hexan zur Reaktionslösung bleibt nach Abfiltrieren des entstehenden Niederschlags eine erhebliche Menge der Verbindung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ aufgrund der guten Löslichkeit in eher unpolaren Solventien im Filtrat zurück. Der abgetrennte Feststoff wird mit n-Hexan gewaschen, die gesammelten Waschfraktionen mit dem Filtrat vereinigt und im Kühlschrank bei 0°C aufbewahrt. Nach einigen Wochen haben sich orangene Kristallblöckchen von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$ abgeschieden. Die Substanz bildet sich aus dem in Lösung verbleibenden Anteil von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ und freiem PPh_3 , welches im Lauf der Reaktion vom Edukt-Cluster abgegeben wurde, durch Ligandenaustausch am Fe.



Im abgetrennten Feststoff befinden sich die homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ und laut IR-Spektrum $\text{CpFe(CO)}_2\text{AuPPh}_3$ als einzige carbonylhaltige Komponente. Sie kann mit Toluol in Lösung gebracht und durch anschließende Übersichtung mit n-Hexan wieder ausgefällt und dadurch abgetrennt werden. Es konnten jedoch keine Kristalle präpariert werden, die eine Strukturanalyse erlaubt hätten. Daher wurde die bis dahin unbekannte Verbindung auf separatem Weg dargestellt (siehe 3A.9) und über Vergleich der IR-Daten identifiziert.

Der restliche Rückstand wird in THF aufgenommen und ebenfalls mit n-Hexan überschichtet. Nach einer Woche unter Lichtausschluß hat sich ein Gemisch aus Kristallen von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ (dunkelrote Blöckchen) und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (dunkelrote Nadeln) gebildet. Das OH^- -Gegenion stammt vermutlich aus der Reaktion von H_2O -Spuren im Lösemittel mit Resten des Reduktionsmittels.

Das Cyclopentadienylcarbonylmetallat $[\text{CpFe(CO)}_2]^-$ reagiert demnach mit dem homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ nicht wie die isolobalen Metallate $[\text{Co(CO)}_4]^-$ und $[\text{Mn(CO)}_5]^-$ zu einem heteronuklearen Goldcluster, sondern abstrahiert lediglich eine AuPPh_3 -Einheit unter Entstehung des binuklearen Komplexes $\text{CpFe(CO)}_2\text{AuPPh}_3$ und des heptanuklearen Cluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$. Eine Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten könnte in der unterschiedlichen Lewis-Basizität der Metallatanionen gefunden werden. Durch Vergleich ihrer Reaktivität gegenüber diversen Lewis-Säuren wurde eine Reihenfolge der Metallate bezüglich ansteigender Nucleophilie aufgestellt [123]:



$[\text{CpFe(CO)}_2]^-$ ist nach dieser empirisch ermittelten Sequenz das reaktivste Nucleophil. Eventuell ist es dadurch in der Lage vom Clustergerüst des $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ eine einzelne AuPPh_3^+ -Gruppe unter Bildung von $\text{CpFe(CO)}_2\text{AuPPh}_3$ abzutrennen, während die weniger nucleophilen Metallate $[\text{Co(CO)}_4]^-$ und $[\text{Mn(CO)}_5]^-$ nur zu einer Anlagerung an das Metallgefüge befähigt sind.

Die Entstehung des Clusters $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ ist auf eine Reduktion der Ausgangsverbindung durch $[\text{CpFe(CO)}_2]^-$ oder durch einen nicht verbrauchten Überschuß an $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ zurückzuführen.

Der homonukleare Goldcluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ wurde wie unter 3A.3.2 erwähnt schon 1984 durch Einkondensieren von elementarem Gold in eine PPh_3 /Toluol-Matrix bei -100°C erhalten [101].

Im gleichen Jahr konnte $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ durch elektrochemische Reduktion von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ an Platinelektroden dargestellt werden [35, 36]. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle ließ sich diese Verbindung durch Umsetzung von $[\text{Au}_8\text{PPh}_3]^{2+}$ mit „Vaskas Komplex“ $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)$ erhalten [124].

Die Substanzen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ und $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$ sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

3A.8.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$

Im Schwingungsspektrum wird neben den Banden der PPh_3 -Liganden eine sehr starke Absorption im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen mit $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1850(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$ aufgefunden. Ihre Lage bei einer für terminale CO-Gruppen relativ niedrigen Wellenzahl ist wieder der geringen π -Acidität des PPh_3 -Liganden zuzuschreiben und der daraus folgenden Schwächung der C=O-Bindung durch starke Rückbindungsanteile.

Das FAB-Massenspektrum zeigt als einziges Indiz für eine Fe-haltige Verbindung ein Signal bei einem m/z-Verhältnis von 1330,2, das einem Komplexion der Zusammensetzung $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ zugeordnet werden kann. Offenkundig bildet sich dieses durch Anlagerung eines AuPPh_3 -Kations an $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$ in der NBA-Matrix. Der Molekülionenpeak selbst läßt sich indessen nicht beobachten. Die stärksten Signale stammen wie üblich von den einfachen Fragmenten $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ (m/z = 721,0) und $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ (m/z = 459,0).

b) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$

Das IR-Spektrum des aus der Toluolfraktion ausgefallenen Pulvers zeigt zwei starke, aber sehr breite Absorptionen bei $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 1930$ und 1880 cm^{-1} . Es stimmt bezüglich Lage und Intensität der Carbonylbanden mit einem Spektrum von reinen Kristallen des binuklearen

Komplexes $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ überein (exakte Werte: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1937(\text{sst}), 1879(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$). Die gezielte Darstellung und Charakterisierung dieser Verbindung wird in Abschnitt 3A.9 beschrieben.

c) $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH} / [\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$

Da sich die Kristalle des Gemischs aus $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ aufgrund von Farbe und Habitus nur schwer unterscheiden ließen (dunkelrote Blöckchen gegenüber dunkelroter Nadeln), war eine saubere Trennung von Hand nicht möglich.

Da ein IR-Spektrum dieses Gemischs keine Banden außer denjenigen der PPh_3 -Liganden aufwies, konnte daraus kein Hinweis auf ein vorhandenes Gegenion erhalten werden.

Molekülionenpeaks der beiden Cluster ließen sich im FAB(5000)-Massenspektrum nicht detektieren. Ansonsten findet man nur Signale von gängigen Fragmenten niedrigerer Massen, die typisch für Cluster sind, die ausschließlich aus AuPPh_3 -Einheiten bestehen. Auf eine gesonderte Diskussion wird daher verzichtet.

3A.8.4 Strukturbestimmung von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$

Für die Röntgenbeugungsuntersuchung wurde ein Kristall mit den Maßen $0,25 \cdot 0,20 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden mit Vakuumfett fixiert. Die Messung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer erfolgte bei -40°C unter Stickstoff. Für die Bestimmung der Elementarzelle mithilfe einer Ausgleichsrechnung wurden 25 Reflexe in einem Beugungswinkelbereich von $\theta = 16,4 - 28,8^\circ$ verwendet.

Von den mit CuK_α -Strahlung registrierten 6335 Reflexen im Meßbereich $\theta = 5 - 65^\circ$ besaßen 5090 unabhängige Reflexe eine Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Bei der Datenreduktion mußte eine Abnahme der Intensität von 4% korrigiert werden.

Die zonalen und serialen Auslöschungen führten auf die orthorhombischen Raumgruppen $\text{Pna}2_1$ und Pnm (Nichtstandardaufstellung). Die Struktur ließ sich nur in der nichtzentrosymmetrischen Alternative berechnen. Die mit Direkten Methoden erhaltenen Metall- und Phosphorlagen konnten durch anschließende Differenzfouriersynthesen um die Positionen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome vervollständigt werden. Eine Absorptionskorrektur wurde mit DIFABS durchgeführt. Nach Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern

wurden die H-Atome auf idealisierten Lagen berechnet, was zu einem R_1 -Wert von 0,0474 führte.

Tab. 33: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$

Verbindung	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{AuFeOP}_2$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 870,46$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1$ (Nr. 33)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 2152,3(3)$ $b = 924,2(1)$ $c = 1783,8(2)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 3548,2(7) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 1,629$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 12,036$
Meßtemperatur [K]	$T = 233(2)$
$F(000)$	1720
Kristallgröße [mm^3]	$0,25 \cdot 0,20 \cdot 0,10$
Kristallhabitus	orangener Block
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich[°]	$\theta = 5,20 - 65,08$ $hkl = -1 \rightarrow 25; 0 \rightarrow 10; -20 \rightarrow 20$
Anzahl gemessener Reflexe	6335
Anzahl unabhängiger Reflexe / $R(\text{int})$	6001 / 0,0461
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	5090
Absorptionskorrektur	DIFABS
Max. / Min. Transmission	0,376 / 0,020
Daten / Verfeinerte Parameter	6001 / 425
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0770P)^2 + 12,3700P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0487$ $wR_2 = 0,1331$
Goof	$S = 1,059$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0,00009(3)$
Flack-Parameter	$x = -0,01(1)$

3A.8.5 Diskussion der Struktur von $\text{CpFe(CO)PPh}_3\text{AuPPh}_3$

Die Verbindung $\text{CpFe(CO)PPh}_3\text{AuPPh}_3$ bildet orthorhombische Kristalle mit der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ und $Z = 4$ diskreten Komplexen innerhalb der Elementarzelle. Ihre Struktur läßt sich direkt vom $\text{CpFe(CO)}_2\text{AuPPh}_3$ durch Austausch eines C=O - gegen einen PPh_3 -Liganden ableiten. Am Eisenatom findet man eine stark verzerrte, tetraedrische Koordination durch den Cp-Liganden, den Carbonyl-Kohlenstoff, das Goldatom und den Phosphor des PPh_3 . Etwas anschaulicher ist die Beschreibung als Pyramide mit einer trigonalen Basisfläche aus Au(1) , C(1) und P(2) und dem Zentrum des Cyclopentadienyl-Ring als Spitze. Die Bindungswinkel am Fe-Atom sind zwischen den Atomen der Basisfläche (z. B. $\text{Au(1)-Fe(1)-C(1)} = 91,0$ oder $\text{P(2)-Fe(1)-C(1)} = 95,2^\circ$) viel enger als diejenigen, welche zum Zentrum des Cp-Rings bestehen (z. B. $\text{C(1)-Fe(1)-Cp(Zentrum)} = 129,3^\circ$).

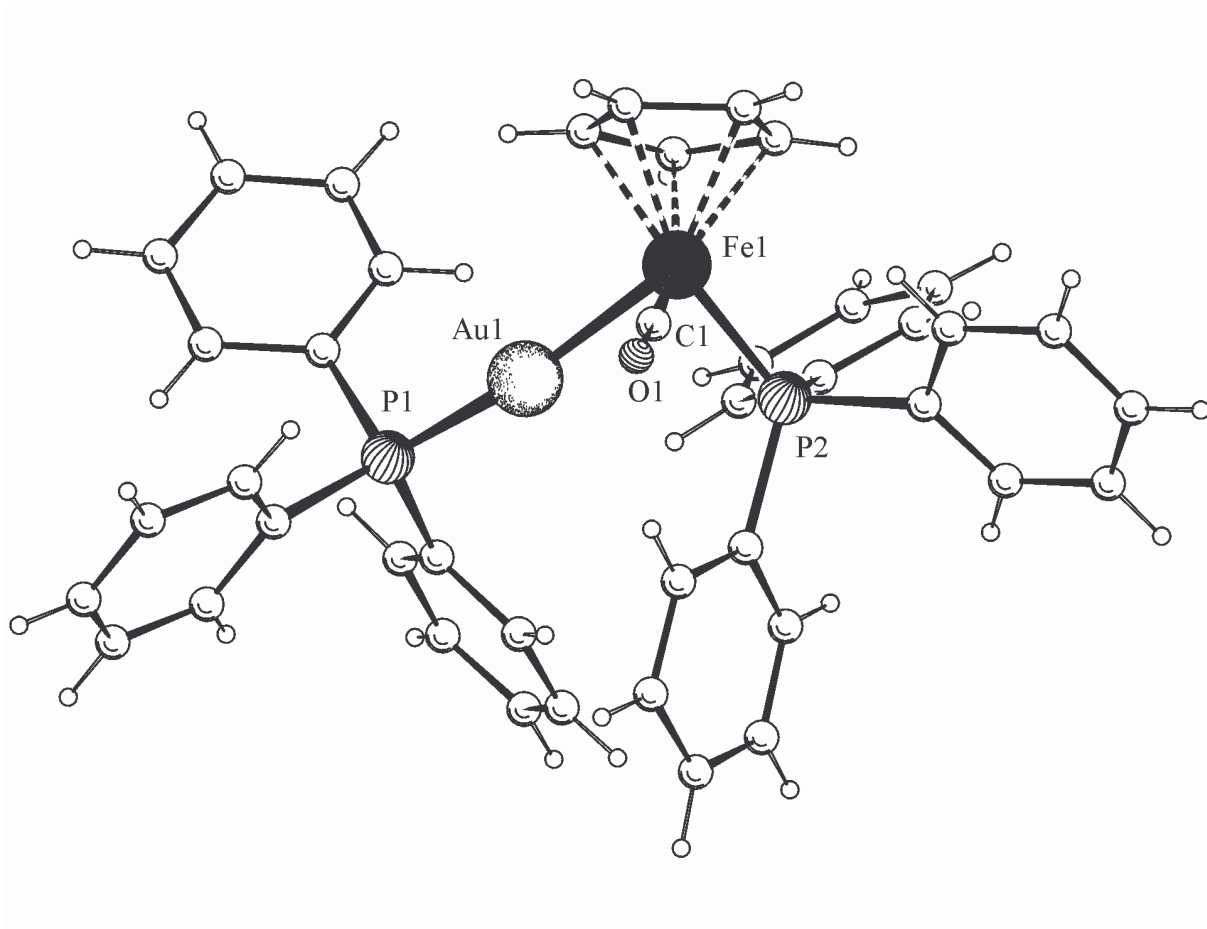


Abb. 37: Molekülstruktur von $\text{CpFe(CO)PPh}_3\text{AuPPh}_3$.

Das Cp fungiert als η^5 -koordinierender Ligand und ist planar mit einer maximalen Abweichung von 1,0 pm zur berechneten Ausgleichsebene, die Fe-C_{Cp}-Abstände belaufen sich im Schnitt auf 208,7 pm. Das Fe-Atom besitzt zum Zentrum des Fünfrings einen Abstand von 171,2 pm und befindet sich 117,1 pm oberhalb der Pyramidenbasis. Die Bindungslängen Fe(1)–P(2) von 217,8 und Fe(1)–C(1) von 173 pm sind etwas geringer als in der zum Vergleich herangezogenen Verbindung Fe(CO)₄PPh₃ mit Fe–P = 224,4 und Fe–C(Durchschnitt) = 179,5 pm [125].

Die Koordination am Au-Atom weicht mit einem Winkel Fe(1)–Au(1)–P(1) von 168,24° etwas von der Linearität ab. Das Goldatom bildet zum Eisenatom eine sehr starke Metall-Metall-Bindung mit Au(1)–Fe(1) = 248,9 pm aus, die geringfügig kürzer als die Summe der Kovalenzradien (134 pm + 117 pm = 251 pm) der beiden Atome ist.

Tab. 34: Ausgewählte Abstände und Winkel von CpFe(CO)PPh₃AuPPh₃
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Fe(1)	248,9(2)	Fe(1)–C _{Cp} (Durchschnitt)	208,7
Au(1)–P(1)	228,1(2)	Fe(1)–Cp(Zentrum)	171,2(6)
Fe(1)–P(2)	217,8(3)	C(1)–O(1)	116(2)
Fe(1)–C(1)	173(1)		
Winkel in °			
Fe(1)–Au(1)–P(1)	168,24(8)	P(2)–Fe(1)–C(1)	95,2(4)
Au(1)–Fe(1)–P(2)	84,2(1)	P(2)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	127,4(6)
Au(1)–Fe(1)–C(1)	91,0(4)	C(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	129,3(8)
Au(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	116,1(4)	Fe(1)–C(1)–O(1)	175(1)

3A.8.6 Strukturbestimmung von [Au₇(PPh₃)₇]OH

Ein Kristall mit den Maßen 0,15 · 0,15 · 0,10 mm³ wurde für die Strukturbestimmung ausgewählt und auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte mit einem Flächendetektor (IPDS) bei –53°C unter Stickstoff. Die Gitterkonstanten

konnten anhand von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung bestimmt werden.

Tab. 35: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$

Verbindung	$[\text{Au}_7\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_7]\text{OH}$	
Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{106}\text{Au}_7\text{OP}_7$	
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	M =	3231,66
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten $[\text{pm}$ bzw. $^\circ$]	a =	2135,36(8)
	b =	1445,30(6)
	c =	4573,2(1)
	$\beta =$	91,232(4)
Zellvolumen $[\text{pm}^3]$	V =	$14110,8(9) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	4
Berechnete Dichte $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$\rho_x =$	1,521
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α
Linearer Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	$\mu =$	7,368
Meßtemperatur $[\text{K}]$	T =	220(2)
F(000)	6112	
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	0,15 · 0,15 · 0,10	
Kristallhabitus	dunkelroter Block	
Meßmethode	φ -Scans	
Meßbereich $[\text{^\circ}]$	$\theta =$	2,27 – 25,99
	hkl =	$-26 \rightarrow 25; -17 \rightarrow 17; -55 \rightarrow 53$
Anzahl gemessener Reflexe	54741	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	21639 / 0,0537	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	11157	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,693 / 0,231	
Daten / Verfeinerte Parameter	21639 / 1279	
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0524\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0424
	$w\text{R}_2 =$	0,0906
GooF	S =	0,774

Zur Registrierung der Reflexe wurde MoK_α -Strahlung verwendet. Von den im Winkelbereich bis $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$ erfaßten 54741 Reflexenintensitäten zeigten nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters 11157 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Während der Messung wurde keine Intensitätsabnahme festgestellt.

Die Raumgruppe $P2_1/c$ ergab sich aufgrund der systematischen Auslöschungen. Die zur Strukturlösung verwendeten Direkten Methoden erbrachten neben den Positionen der Goldatome auch die Lagen der Phosphoratome. Über Differenzfouriersynthesen konnten die Kohlenstoffatome der Liganden aufgefunden werden.

Nach einer vorläufigen, empirischen Absorptionskorrektur wurden außerhalb des Clusters neben zahlreichen Peaks geringer Restelektronendichte noch zwei weitere mit höheren Werten gefunden. Diese ließen sich als die Sauerstoffatome der Hydroxylanionen unter Annahme eines Besetzungsfaktors von 0,5 verfeinern. Die OH^- -Ionen sind somit anscheinend auf zwei allgemeinen Lagen statistisch verteilt, die sie zu jeweils 50% besetzen.

Die überdies verbliebene, diffuse Elektronendichte ist auf die Anwesenheit von Lösemittelmolekülen im Kristallgitter zurückzuführen. Durch das Programm SQUEEZE ließ sich ihr Anteil am gemessenen Datensatz eliminieren. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atome und einer abschließenden Absorptionskorrektur mit DIFABS wurden die Wasserstoffatome der Liganden auf idealen Lagen berechnet. Die Positionen der H-Atome der Anionen konnten der Differenzfourierliste entnommen werden. Eine endgültige Verfeinerung unter Einbeziehung aller Wasserstoffatome führte auf einen R_1 -Wert von 0,0424.

3A.8.7 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$

Der kationische Goldcluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ bildet mit dem (vermutlichen) Gegenion OH^- Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle beinhaltet vier isolierte Clustereinheiten. Die Identität des anionischen Bestandteils konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Für die Positionen der Sauerstoffatome der Hydroxidionen wurden zwei allgemeine Lagen gefunden, auf denen sie anscheinend statistisch zu je 50% verteilt sind. Das Au-Gerüst besteht aus einer pentagonalen Bipyramide, welche aufgrund des mit nur 257,0 pm extrem kurzen und damit einer sehr wirksamen Bindung entsprechenden Abstands zwischen den beiden axialen Atome Au(1) und Au(2) stark gestaucht ist.

In zentrierten Goldclustern werden zwischen dem zentrierenden Au- und den peripheren Au-Atomen gewöhnlich sehr kurze Abstände (260 bis 280 pm) gefunden. Der Zusammenhalt der Clusters wird maßgeblich durch diese starken Bindungen bewirkt. Die Rolle des zentralen Au wird bei $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ gewissermaßen von den beiden axialen Goldatomen übernommen. Die Abstände von Au(1) bzw. Au(2) zu den äquatorialen Atomen Au(3) bis Au(7) betragen

durchschnittlich 280,9 pm und sind durchaus als direkte Au–Au-Bindungen zu werten. Die Distanzen der Au-Atome in der Basisfläche liegen mit einem Mittelwert von 293,8 pm schon über dem allgemein mit 288 pm angegebenen Betrag für den Kovalenzabstand zwischen Goldatomen, es bestehen jedoch immer noch starke Wechselwirkungen zwischen ihnen. Die äquatorialen Au-Atome sind daher vergleichbar mit den peripheren Au-Atomen der zentrierten Cluster.

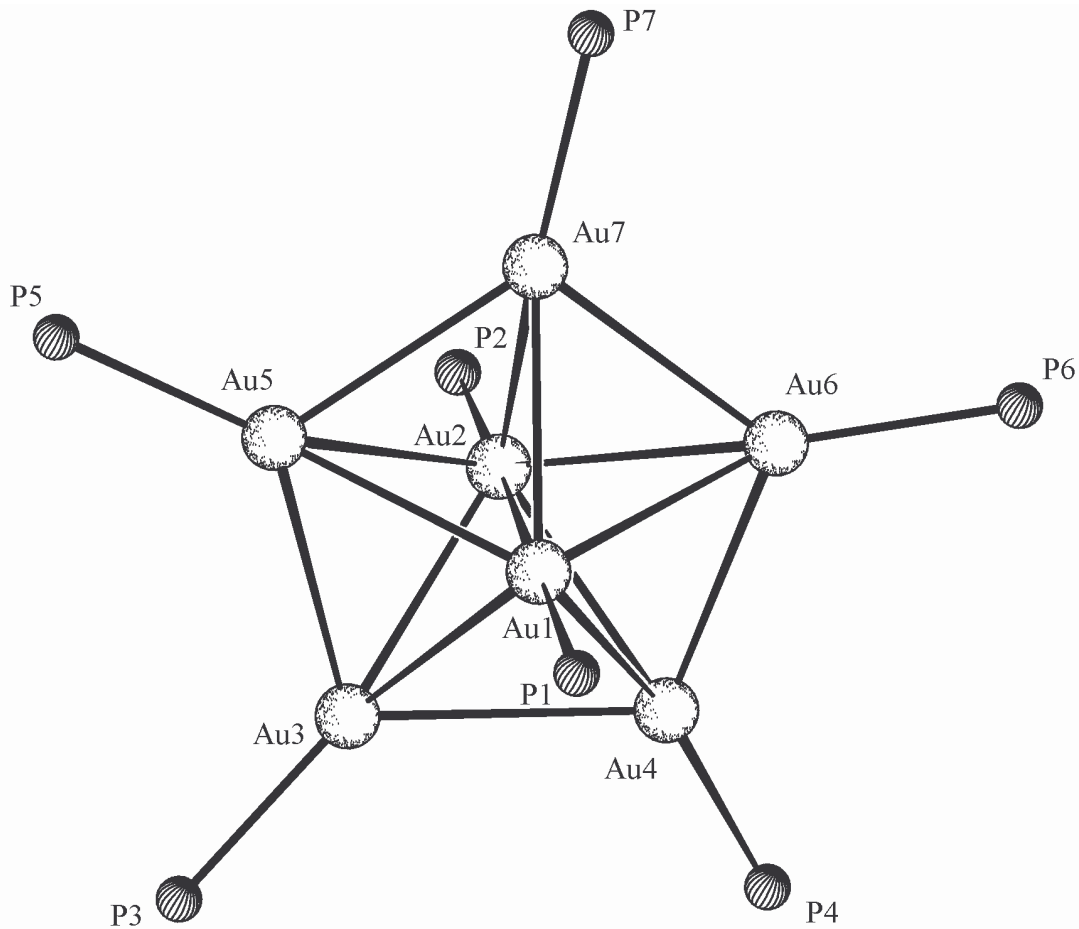


Abb. 38: Gerüststruktur des Clusterkations $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ (vgl. alternative Orientierung unter 3A.3.5).

Die Pyramidenbasis zeigt beachtliche Abweichungen von der Planarität, obwohl die Innenwinkel mit durchschnittlich $107,9^\circ$ fast dem Idealwert für ein regelmäßiges Fünfeck entsprechen. So liegt Au(6) 8,9 pm oberhalb der berechneten Ausgleichsebene, während Au(4) 7,2 pm darunter liegt. Auch die axiale Au–Au-Bindung wird durch die Ausgleichsebene nicht

genau mittig geschnitten, sondern Au(1) ist mit 131,4 pm etwas weiter von der Basisfläche entfernt als Au(2) mit 125,6 pm.

Die axiale P–Au–Au–P-Einheit ist mit Winkeln von Au(2)–Au(1)–P(1) = 177,77 und Au(1)–Au(2)–P(2) = 178,55 als linear anzusehen. Entgegen der Annahme, daß aufgrund der sehr starken Au(1)–Au(2)-Bindung die Abstände zu den Phosphoratomen P(1) und P(2) infolge eines Transeinflusses verlängert sein sollten, sind sie mit durchschnittlich 227,8 pm etwas kürzer als die Au–P-Bindungslängen der äquatorialen Au-Atome mit 231,8 pm. Desweiteren liegen die P-Atome der axialen AuPPh₃-Einheiten nicht in der Basisfläche der Bipyramide sondern ober- bzw. unterhalb davon. Dies ist auf sterische Gründe bedingt durch die voluminösen PPh₃-Liganden zurückzuführen. Die Zuordnung einer Symmetrie von D_{5h} für das Au₇P₇-Gerüst ist nur bei sehr idealisierter Auslegung der tatsächlichen Geometrie vertretbar.

Tab. 36: Ausgewählte Abstände und Winkel von [Au₇(PPh₃)₇]OH
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	257,0(1)	Au(3)–Au(5)	293,6(1)
Au(1)–Au(3)	281,0(1)	Au(4)–Au(6)	289,5(1)
Au(1)–Au(4)	284,6(1)	Au(5)–Au(7)	292,1(1)
Au(1)–Au(5)	281,4(1)	Au(6)–Au(7)	291,4(1)
Au(1)–Au(6)	278,0(1)	Au(1)–P(1)	228,3(3)
Au(1)–Au(7)	286,3(1)	Au(2)–P(2)	227,3(3)
Au(2)–Au(3)	279,9(1)	Au(3)–P(3)	232,1(3)
Au(2)–Au(4)	276,2(1)	Au(4)–P(4)	232,0(3)
Au(2)–Au(5)	279,5(1)	Au(5)–P(5)	231,3(3)
Au(2)–Au(6)	285,0(1)	Au(6)–P(6)	230,9(3)
Au(2)–Au(7)	277,5(1)	Au(7)–P(7)	232,6(3)
Au(3)–Au(4)	302,5(1)		
Winkel in °			
Au(2)–Au(1)–P(1)	177,77(8)	Au(3)–Au(5)–Au(7)	108,43(2)
Au(1)–Au(2)–P(2)	178,55(8)	Au(4)–Au(6)–Au(7)	108,73(2)
Au(4)–Au(3)–Au(5)	106,52(2)	Au(5)–Au(7)–Au(6)	108,36(2)
Au(3)–Au(4)–Au(6)	107,40(2)		

Bei einer Ionenladung von +1 stehen insgesamt 6 Elektronen für die Clusterbindung zur Verfügung. Eine einfache Hückel-MO-Betrachtung für das pentagonal bipyramidale Au₇-Gerüst des Cluster, bei der nur 6s-6s-Überlappungen zwischen benachbarten Au-Atomen berücksichtigt wurden, führte zu drei bindenden MO, welche von diesen Elektronen besetzt werden [101].

Für [Au₇(PPh₃)₇]OH wurden schon 1984 von van der Velden et al. die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse publiziert. Die Daten sind zusammen mit einigen Werten für die interatomaren Abstände und Winkel in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tab. 37: Vergleichswerte für [Au₇(PPh₃)₇]OH

Kristalldaten für [Au₇(PPh₃)₇]OH nach [101, 126]

Kristallsystem / Raumgruppe	trikline Aufstellung / P $\bar{1}$ [101]	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 3494(1)	α = 99,98(3)
	b = 4425(2)	β = 102,66(3)
	c = 1545(1)	γ = 88,11(3)
Zellvolumen [pm ³]	V = 22953,5	
Formeleinheiten	Z = 8	
Kristallsystem / Raumgruppe	monokline Aufstellung / C2/c [126]	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 6818	(α = 89,99)
	b = 1545	β = 128,22
	c = 5547	(γ = 90,11)
Zellvolumen [pm ³]	V = 45906	
Formeleinheiten	Z = 16	
Strahlung	λ = MoK α	
Meßtemperatur [K]	T = 298	
Anzahl gemessener Reflexe	8659	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 3\sigma(I)$	4787	
Gütefaktor	R ₁ = 0,099	
Abstand [pm]	Au _{ax} -Au _{ax}	258,4(8)
	Au _{ax} -Au _{äq}	282(2)
	Au _{äq} -Au _{äq}	295(2)
	Au-P	227(6)
Winkel [°]	Au _{ax} -Au _{ax} -Au _{ax}	107,8(4)
	Au _{ax} -Au _{ax} -P	176(2)

Der damals durchgeführten Strukturbestimmung wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ zugrunde gelegt. In der sehr großen triklinen Elementarzelle befinden sich insgesamt acht Clustereinheiten von denen jeweils zwei symmetrieverknüpft sind.

Die Existenz des OH^- -Gegenions beruhte ebenfalls auf Mutmaßungen. Soweit den Daten zu entnehmen ist, wurden die acht Sauerstoffatome sogar auf je vier Splitlagen verteilt.

In einem nachgereichten Corrigendum von E. Marsch [126] wurde für die Elementarzelle eine mögliche monokline Aufstellung angegeben mit der Raumgruppe $C2/c$. Nach einer entsprechenden Transformation konnten so die Atompositionen von je zwei Clustereinheiten paarweise zusammen gefaßt werden. Es wurde allerdings keine vollständige Strukturverfeinerung mehr angestellt.

3A.8.8 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$

Ein Kristall mit den Abmessungen $0,30 \cdot 0,05 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$ wurde für die Strukturanalyse ausgesucht und mit Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt. Die Sammlung der Intensitätsdaten fand auf einem Flächendetektor (IPDS) bei -53°C unter Stickstoff statt. Die Ermittlung der Elementarzelle erfolgte anhand von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung.

Zur Registrierung der Reflexe wurde MoK_α -Strahlung eingesetzt. Von den insgesamt 111240 Reflexen, die bis zu einem maximale Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ erfaßbar waren, zeigten nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters 8631 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Während der Messung wurde keine Intensitätsabnahme beobachtet.

Aufgrund der integralen und zonalen Auslöschungen ließen sich Cc und $C2/c$ als mögliche Raumgruppen ausgemachen, wobei sich die zentrosymmetrische Alternative als die Richtige herausstellte. Bei der Strukturlösung waren Direkten Methoden erfolgreich, welche die Lagen der Gold- und einiger Phosphoratome lieferten. Über Differenzfouriersynthesen konnten die fehlenden Phosphor- und alle Kohlenstoffatome der Liganden ermittelt werden.

Abseits des Clusters wurde ein Zentrum mit hoher Elektronendichte in einer Größenordnung von Phosphor bzw. Chlor und in nahezu tetraedrischer Ausrichtung weitere Peaks mit geringerer Elektronendichte etwa im Bereich von Kohlenstoff gefunden. Ob es sich bei dieser Anordnung um das fehlende Gegenion, ein eingelagerte Abbauprodukt der Reaktion oder

eventuell ein freies, fehlgeordnetes PPh_3 handelt, konnte nicht geklärt werden. Da sich diese Restelektronendichten nicht stimmig interpretieren ließen, wurde ihr Anteil am gemessenen Datensatz mithilfe der SQUEEZE-Prozedur eliminiert. Nachfolgend wurde der so veränderte Datensatz mit DIFABS absorptionskorrigiert. Nach Berechnung aller Wasserstoffatome auf idealen Lagen konnten sie in die Strukturrechnung miteinbezogen werden, was schließlich auf einen R_1 -Wert von 0,0371 führte.

Tab. 38: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	$[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_8]^+$	
Summenformel	$\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{Au}_9\text{P}_8$	
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	3870,86
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	4212,5(2)
	b =	2211,8(1)
	c =	3289,6(1)
	$\beta =$	144,820(3)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$17659(2) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	4
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	1,456
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	7,555
Meßtemperatur [K]	T =	220(2)
F(000)	7260	
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,05 · 0,05	
Kristallhabitus	dunkelrote Nadel	
Meßmethode	φ -Scans	
Meßbereich[°]	$\theta =$	2,68 – 27,96
	hkl =	-55 → 55; -29 → 29; -41 → 41
Anzahl gemessener Reflexe	111240	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	20322 / 0,1151	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	8631	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,824 / 0,460	
Daten / Verfeinerte Parameter	20322 / 726	
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0263\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0371
	$wR_2 =$	0,0699
Goof	S =	0,750

Die Kristallstruktur kann nicht als vollständig gelöst betrachtet werden, da wie oben erwähnt signifikante Restelektronendichte nicht zugeordnet werden konnte. Einerseits ist es sehr unbefriedigend, daß die Beschaffenheit des eingelagerten Anions bzw. Neutralmoleküls ungeklärt bleibt. Andererseits scheint durch seine Anwesenheit eine Kristallisation von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ in einer höhersymmetrischen Raumgruppe unterbunden worden zu sein. Erst dadurch war es möglich, die genaue Struktur des Clusterkations zu bestimmen. Alle bisherigen Versuche $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ mit PF_6^- als Gegenion röntgenographisch zu untersuchen, bereiteten große Probleme. Die Verbindung kristallisiert anscheinend sehr hochsymmetrisch, wobei allerdings schon die Festlegung des zugrunde liegenden Bravais-Gitters nicht zweifelsfrei gelingt. Die Struktur des Clusters konnte jeweils nur unter Annahme von Fehlordnungsmodellen oder mit sehr schlechten Gütefaktoren und hohen Standardabweichungen bestimmt werden (siehe Abschnitt 3A12.5).

3A.8.9 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$

Der homonukleare Goldcluster $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ bildete in THF / n-Hexan monokline Kristalle mit der Raumgruppe C2/c. Das Gegenion des einfach positiv geladenen Cluster konnte weder röntgenographisch noch analytisch ermittelt werden. In der Elementarzelle befinden sich $Z = 4$ diskrete Clustereinheiten, welche mit dem zentralen Goldatom Au(5) auf der zweizähligen Drehachse in 0, y, $\frac{1}{2}$ liegen. Die peripheren acht Goldatome bilden einen nahezu idealen Würfel wobei die Symmetrieachse die Kanten Au(1)–Au(1)[#] und Au(3)–Au(3)[#] in der Mitte schneidet.

Die kürzesten Au–Au-Abstände im Clusterkation $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ treten mit 259,8 bis 262,4 pm zwischen dem zentrierenden Au(5) und den peripheren Goldatomen Au(1) bis Au(4) auf. Sie liegen damit an der unteren Grenze für Bindungen in homonuklearen, zentrierten Goldclustern und sind als sehr starke Au–Au-Bindungen zu werten, welche maßgeblich den Zusammenhalt des Clusters gewährleisten [18, 19].

Die Abstände der peripheren Goldatome sind mit 298,1 bis 305,0 erheblich länger und liegen nur im Bereich von Au–Au-Wechselwirkungen. Ihr Anteil an der Clusterbindung ist als eher gering anzusehen.

Am zentralen Au(5) findet man für die sich gegenüberliegenden Goldatompaaire Au(1), Au(3)[#] sowie Au(2), Au(2)[#] bzw. Au(4)[#], Au(4) nahezu lineare Winkel von durchschnittlich

178,1°. An den Ecken des Au-Würfels werden mit Bindungswinkeln zwischen 88,14 und 91,65° annähernd rechte Winkel ausgebildet.

Die PPh₃-Liganden sind mit einer gemittelten Bindungslänge P–Au von 228,9 pm an die peripheren Goldatome koordiniert und zeigen mit ihren Bindungen auf das zentrale Goldatom (Winkel Au(5)–Au_{peripher}–P im Schnitt 178,7°). Die Phosphoratome der Liganden bilden für sich gesehen ebenfalls einen Würfel, der das Skelett aus Au-Atomen umschließt. Pauschal kann dem gesamten Au₉P₈-Clustergerüst mit dem zentrierten Au₈-Würfel als innerem Kern die Punktgruppe O_h zugewiesen werden.

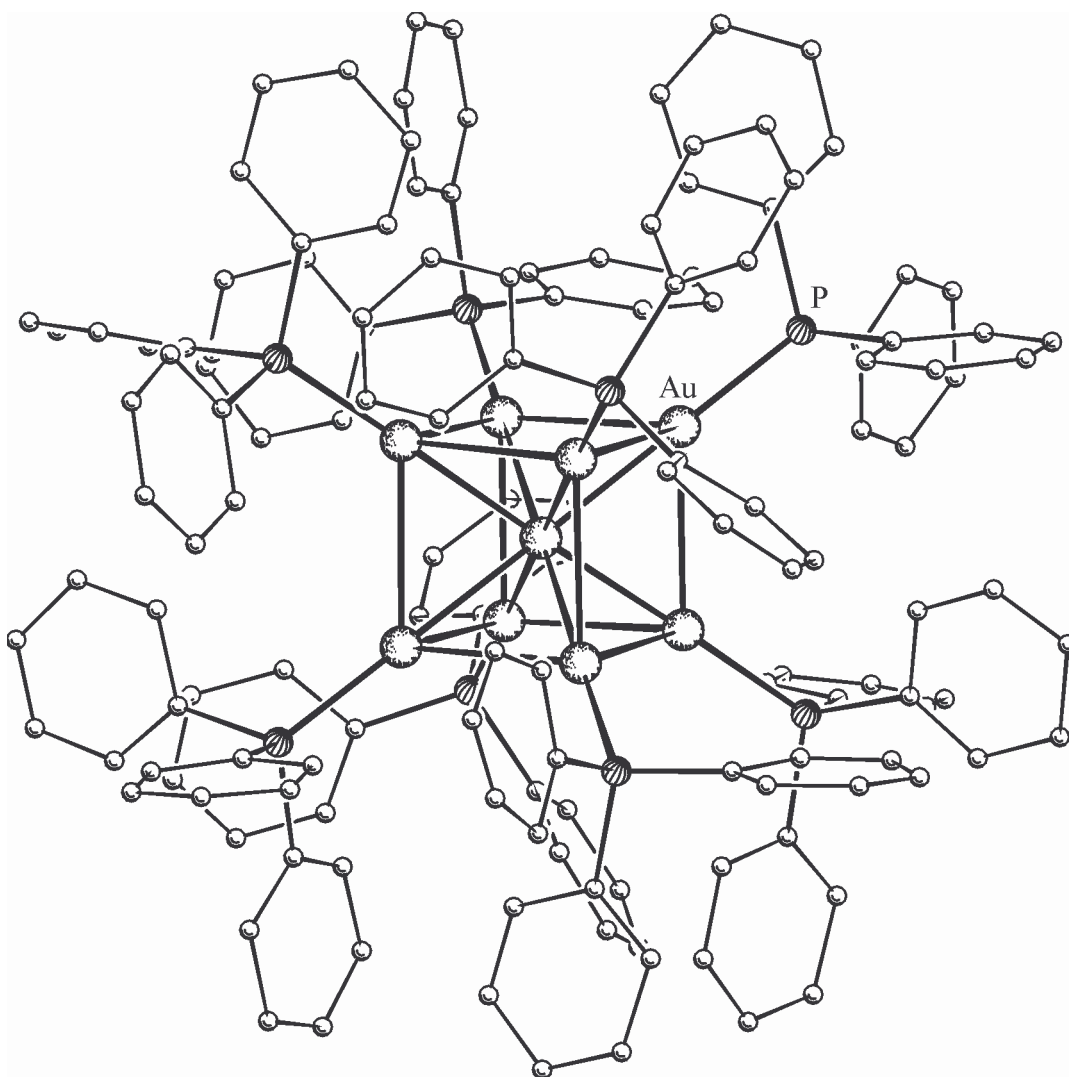


Abb. 39: Struktur des Clusters $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Das Clusterkation $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ gehört dem Typ der sphäroidalen Cluster an. Für die Bindung der Goldatome im Cluster gilt dementsprechend, daß acht Elektronen der insgesamt

vorhandenen $12n + 18$ Valenzelektronen die 4 bindenden Molekülorbitale besetzen (siehe Allgemeiner Teil). Vereinfacht erklären ließe sich die Bindungssituation auch durch formales Zerlegen des Clusters in ein zentrales Au^+ (mit 10 Valenzelektronen) und acht periphere $\text{Au}^0\text{-PPh}_3$ -Einheiten, welche als Ein-Elektronen-Donoren fungieren. Auf diese Weise würde das innere Goldatom mit insgesamt 18 Elektronen den stabilen Edelgaszustand erreichen.

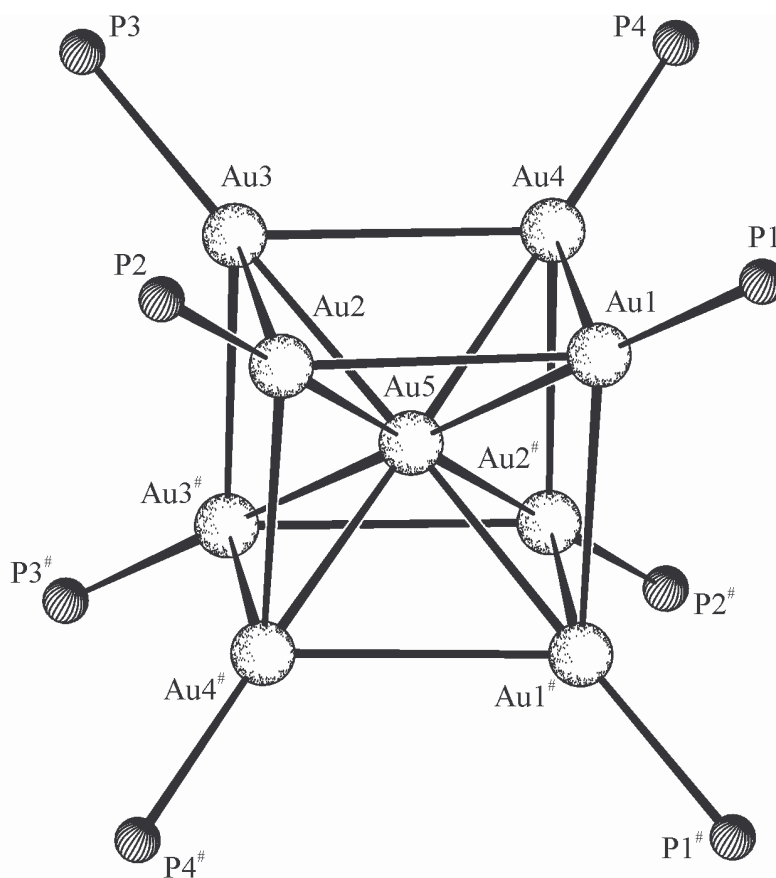


Abb. 40: Gerüststruktur des Clusterkations $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$.

Schon 1984 wurde von van der Velden et al. eine Strukturanalyse für $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ mit PF_6^- als Gegenion veröffentlicht [36]. Die Autoren hatten jedoch erhebliche Schwierigkeiten bei der Raumgruppenbestimmung für die hochsymmetrische Verbindung. Außerdem konnte die Struktur nur über Zuhilfenahme eines Fehlordnungsmodells berechnet werden (siehe Ab-

schnitt 3A.12.5). Die angegebenen interatomaren Abstände und Winkel sind den hier aufgeführten jedoch sehr ähnlich. Für die radialen Au–Au-Abstände wurden die Werte 261,0(6) und 261,9(6) pm ermittelt. Die Distanzen der peripheren Au-Atome wurden zu 296,7(6) und 306,4(8) pm bestimmt und für die Au–P-Bindungen wurde ein Durchschnittswert von 228(4) pm gefunden.

Auch im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle wurde $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ von J. Pethe dargestellt und strukturell untersucht [124]. Er berichtet ebenfalls von Problemen bei der Festlegung der Raumgruppe und bei der Strukturlösung. Die von ihm ermittelten Werte belaufen sich auf 266,3(6) pm für die radialen Au–Au-Distanzen und 307(1) pm für die peripheren Au–Au-Abstände. Die Au–P-Bindungslänge wird mit 221(4) pm angegeben.

Tab. 39: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (Gegenion unbekannt)
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(5)–Au(1)	262,1(1)	Au(2)–Au(4) [#]	298,1(1)
Au(5)–Au(2)	261,5(1)	Au(3)–Au(3) [#]	300,0(1)
Au(5)–Au(3)	262,4(1)	Au(3)–Au(4)	302,5(1)
Au(5)–Au(4)	259,8(1)	Au(1)–P(1)	229,6(3)
Au(1)–Au(1) [#]	304,5(1)	Au(2)–P(2)	229,2(2)
Au(1)–Au(2)	302,7(1)	Au(3)–P(3)	230,2(3)
Au(1)–Au(4)	301,0(1)	Au(4)–P(4)	226,6(2)
Au(2)–Au(3)	305,0(1)		
Winkel in °			
Au(1) [#] –Au(1)–Au(2)	88,14(2)	Au(1)–Au(4)–Au(3)	90,51(2)
Au(1) [#] –Au(1)–Au(4)	90,58(2)	Au(2) [#] –Au(4)–Au(3)	91,65(2)
Au(2)–Au(1)–Au(4)	90,25(2)	Au(1)–Au(5)–Au(3) [#]	178,08(2)
Au(1)–Au(2)–Au(3)	89,72(2)	Au(2)–Au(5)–Au(2) [#]	177,87(3)
Au(1)–Au(2)–Au(4) [#]	91,50(2)	Au(4) [#] –Au(5)–Au(4)	178,24(3)
Au(3)–Au(2)–Au(4) [#]	88,70(2)	Au(5)–Au(1)–P(1)	178,85(9)
Au(2)–Au(3)–Au(3) [#]	90,78(2)	Au(5)–Au(2)–P(2)	178,37(8)
Au(2)–Au(3)–Au(4)	89,51(2)	Au(5)–Au(3)–P(3)	179,18(9)
Au(3) [#] –Au(3)–Au(4)	88,81(2)	Au(5)–Au(4)–P(4)	178,56(6)
Au(1)–Au(4)–Au(2) [#]	89,65(2)		

Symmetriecode: # = –x, y, –z + 3/2

3A.9 Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ mit Ph_3PAuCl

3A.9.1 Vorbemerkung

Die durch Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ erhaltene Verbindung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ ließ sich nicht mit genügender Reinheit isolieren, um sie ausreichend zu charakterisieren oder Einkristalle für eine Strukturanalyse zu züchten (3A.8). Um ihre mutmaßliche Identität abzusichern, wurde sie separat durch Umsetzung von Ph_3PAuCl mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ hergestellt.

3A.9.2 Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$

Das Carbonylmetallat kann wiederum aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und einem geringen Überschuß an K-Selektride® in Lösung erzeugt werden. Um eine eventuelle Reduktion von Ph_3PAuCl durch nicht verbrauchtes $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ zu verhindern, wurde bei einigen Ansätzen von festem $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ ausgegangen, welches in THF gelöst und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.



Nach Zugabe einer vorgekühlten Lösung von Ph_3PAuCl in THF wurde nach Entfernen der Kühlung das Lösemittel abgezogen. Durch Aufnehmen in Et_2O und Übersichten mit Cyclohexan erhält man nach wenigen Tagen fahlgelbe Plättchen bzw. orangegelbe Blöckchen von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$, wobei es sich um zwei unterschiedliche Kristallmodifikationen der Verbindung handelt (siehe Strukturbestimmung).

Die Verbindung ist als Feststoff gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit relativ stabil. Kristalle von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ zeigen auch nach mehreren Tagen an Luft keine Zerfallserscheinungen. In gelöstem Zustand zersetzte sich die Substanz jedoch bei ungenügendem Schutz allmählich unter Ausflockung eines braunen Niederschlags.

3A.9.3 Spektroskopische Untersuchungen

Bei Zugrundlegen einer lokalen Symmetrie von C_s werden im Schwingungsspektrum der Verbindung zwei CO-Valenzschwingungen erwartet, die man als sehr starke Absorptionen bei $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1937(\text{sst}), 1879(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$ erkennen kann. Wenn man kleine Abweichungen betreffend der Wellenzahlen der sehr intensiven, allerdings auch etwas verbreiterten CO-Banden vernachlässigt, deckt sich das IR-Spektrum mit dem unter 3A.8.3.b) beschriebenen (Werte für $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 1930$ und 1880 cm^{-1}). Diese Übereinstimmung bestätigt die Bildung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ bei der Reaktion von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$.

Das FAB-Massenspektrum beinhaltet kein Signal für das unzersetzte Molekölion. Der Peak mit der höchsten Massenzahl von $m/z = 1094,9$ läßt sich allerdings einem durch Anlagerung einer AuPPh_3 -Einheit an den Neutralkomplex entstandenen Kation $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ zuweisen. Er zeigt bei Hochauflösung des Spektrums zudem die charakteristische Aufspaltung, wie sie für das Isotopenverhältnis der Atome erwartet wird. Alle weiteren Signale sind üblichen Goldphosphan-Bruchstücken ($m/z = 916,9$ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_2]^+$, $721,0$ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ und $459,0$ $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$) zuzuschreiben.

3A.9.4 Strukturbestimmung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ ($P2_1/c$ -Modifikation)

Für die Kristallstrukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall der Größe $0,30 \cdot 0,25 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ mit Vakuummfett auf einem Glasfaden befestigt und bei -65°C im Stickstoffstrom gemessen. Anhand von 25 Reflexen im einem Winkelbereich von $\theta = 6,8 - 13,3^\circ$ konnten mittels einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten bestimmt werden.

Mit MoK_α -Strahlung wurden 6793 Reflexe im Beugungswinkelbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ registriert. Davon wiesen 4131 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ auf. Ein Intensitätsabfall von 3% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Die systematischen Auslöschungen sprachen für die Raumgruppe $P2_1/c$, in welcher die Struktur bestimmt werden konnte. Die Ortsparameter der Metall- und Phosphoratome ergaben sich durch Verwendung Direkter Methoden. Alle restlichen Atome wurden über anschließende Differenzfouriersynthesen aufgefunden. Nach Durchführung einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome ließen sich

danach ebenfalls durch eine weitere Differenzfouriersynthese lokalisieren und wurden isotrop verfeinert. Es ergab sich letztendlich ein R_1 -Wert von 0,0281.

Tab. 40: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ ($P2_1/c$)

Verbindung	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{AuFeO}_2\text{P}$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	636,20	
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1337,9(2)	
	b =	905,1(1)	$\beta = 104,95(1)$
	c =	1920,2(4)	
Zellvolumen [pm^3]	V =	$2246,4(6) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	4	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	1,881	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	7,259	
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)	
F(000)	1224		
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,25 · 0,15		
Kristallhabitus	gelber Block		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	3,01 – 27,89	
	hkl =	-1 → 17; -1 → 11; -25 → 24	
Anzahl gemessener Reflexe	6793		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	5384 / 0,0338		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	4131		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9835 / 0,7109		
Daten / Verfeinerte Parameter	5384 / 352		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0285P)^2 + 0,0000P]$	
	P =	$(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0281	
	w $R_2 =$	0,0572	
GooF	S =	1,051	
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon =$	0,0012(1)	

3A.9.5 Strukturbestimmung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ (C2/c-Modifikation)Tab. 41: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ (C2/c)

Verbindung	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{AuFeO}_2\text{P}$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	636,20	
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	2393,5(4)	
	b =	1267,7(1)	$\beta = 117,40(1)$
	c =	1653,1(2)	
Zellvolumen [pm^3]	V =	$4453(1) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	8	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	1,898	
Strahlung	$\lambda =$	MoK $_{\alpha}$	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	7,323	
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)	
F(000)	2448		
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,20 · 0,15		
Kristallhabitus	gelb-orangener Block		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	3,01 – 27,88	
	hkl =	-1 → 31; -1 → 16; -21 → 19	
Anzahl gemessener Reflexe	6216		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	5340 / 0,0279		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	3605		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9846 / 0,8742		
Daten / Verfeinerte Parameter	5340 / 351		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0260\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	R ₁ =	0,0328	
	wR ₂ =	0,0598	
Goof	S =	1,011	
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon =$	0,00035(2)	

Für die Kristallstrukturbestimmung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall mit den Ausmaßen $0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ ausgelesen. Nach Befestigung mit Vakuumfett auf einem Glasfaden wurde er unter einem -65° kalten Stickstoffstrom vermes-

sen. Die Gitterkonstanten konnten anhand von 25 Reflexen im Winkelbereich $\theta = 6,4 - 13,1^\circ$ mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt werden.

Die Messung in einem Beugungswinkelbereich von $\theta = 3 - 28^\circ$ mit MoK_α -Strahlung lieferte 6216 Reflexe. Dabei wiesen 3605 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ auf. Ein Intensitätsverlust von 3% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Die Betrachtung der systematischen Auslöschungen führte zu den monoklinen Raumgruppen Cc und C2/c, wovon sich die letztere durch die Strukturrechnung als richtig herausstellte. Durch die Anwendung Direkter Methoden konnten die Positionen der Metall- bzw. Phosphor- atome erhalten werden. Alle anderen Atome ließen sich durch anschließende Differenz- fouriersynthesen zuordnen und mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinern. Für die Absorptionskorrektur wurde ψ -Scans eingesetzt. Die Wasserstoffatome konnten nachfolgend ebenfalls gefunden und isotrop verfeinert werden, was zu einem R_1 -Wert von 0,0328 führte.

3A.9.6 Diskussion der Struktur von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ (beide Modifikationen)

Der zweikernige Komplex $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ kristallisierte aus THF-Lösungen in Form zweier unterschiedlicher Kristallisomere mit den Raumgruppen $P2_1/c$ bzw. C2/c. In den Elementarzellen liegen $Z = 4$ bzw. 8 isolierten Komplexe vor. In Tabelle 42 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel für beide Modifikationen einander gegenüber gestellt.

Unter der Annahme, daß der Cyclopentadienylring nur eine Koordinationsstelle belegt, kann die Koordination am Eisenatom als tetraedrisch, aber mit beträchtlicher Verzerrung ausgelegt werden. Wegen dieser starken Deformation ist eine Beschreibung als gestreckte, trigonale Pyramide mit den Atomen Au(1), C(1) und C(2) in der Basisfläche und dem Cp-Ring an der Spitze zweckmäßiger. Die Bindungswinkel zwischen den Atomen dieser Fläche sind mit $81,0$ bis $94,0^\circ$ deutlich geringer als die Winkel in denen sie zum Zentrum des Cp-Liganden stehen (Au(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum) mit $117,8$ bzw. $120,4^\circ$, C(Carbonyl)–Fe(1)–Cp(Zentrum) mit im Schnitt 130°).

Das Fe-Atom befindet sich $112,3$ ($P2_1/c$ -Mod.) bzw. $113,1$ pm (C2/c-Mod.) oberhalb der Basisfläche der Pyramide und besitzt einen Abstand zum Zentrum des Cp-Rings von rund 172 pm. Der η^5 -koordinierende Cyclopentadienyl-Ligand ist weitgehend planar mit maximalen Abweichungen von $1,2$ ($P2_1/c$ -Mod.) bzw. $0,7$ pm (C2/c-Mod.) zur Ausgleichsebene, die Fe- C_{Cp} -Abstände betragen im Durchschnitt $209,8$ bzw. $210,8$ pm.

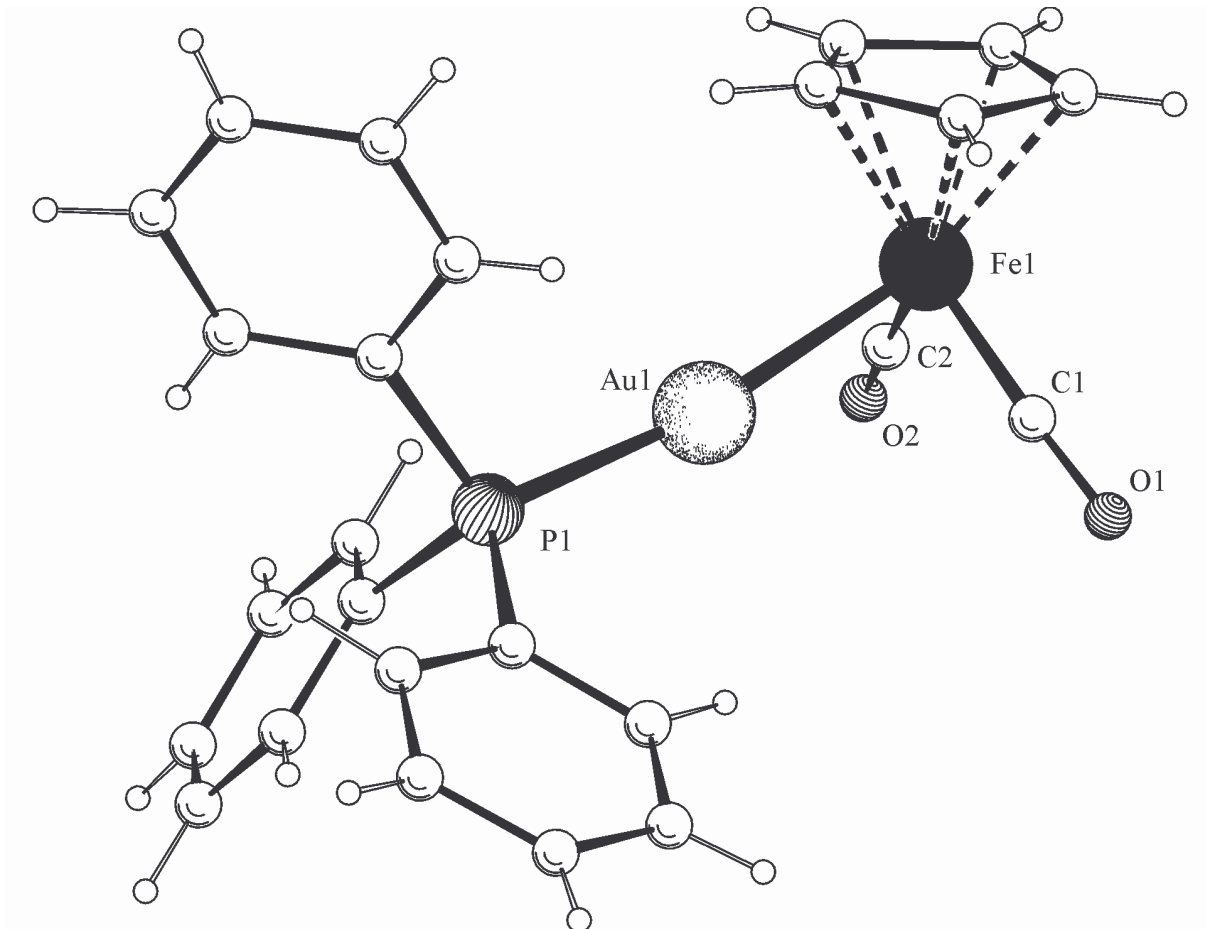


Abb. 41: Molekülstruktur von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$.

Das einwertige Goldatom ist näherungsweise linear koordiniert, wobei die Winkel $\text{Fe}(1)\text{--Au}(1)\text{--P}(1)$ mit $169,93$ bzw. $173,53^\circ$ für die beiden Modifikationen etwas unterschiedlich sind. Der Abstand $\text{Au}(1)\text{--Fe}(1)$ von $248,5$ pm (bzw. $250,0$ pm) ist sehr kurz und unterbietet etwas bisher gefundene $\text{Au}\text{--Fe}$ -Bindungslängen z.B. in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$ ($251,9(1)$ pm) [127], *mer*- $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiMePh}_2)(\text{AuPPh}_3)]$ ($255,1(1)$ pm) [128] und $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W}\text{--Fe}(\text{CO})_4\text{--AuPPh}_3]$ ($252,0(3)$ pm) [129].

Die Abstände $\text{Au}\text{--P}$, $\text{Fe}\text{--C}$ und $\text{C}\text{--O}$ sowie die Winkel $\text{Fe}\text{--C}\text{--O}$ zeigen im Vergleich der beiden Strukturberechnungen große Übereinstimmung, sind ansonsten aber nicht von Belang.

Tab. 42: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$
für die Kristallmodifikationen mit den Raumgruppen $\text{P2}_1/\text{c}$ und $\text{C2}/\text{c}$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm	$\text{P2}_1/\text{c}$ -Modifikation	$\text{C2}/\text{c}$ -Modifikation
Au(1)–Fe(1)	248,5(1)	250,0(1)
Au(1)–P(1)	227,0(1)	227,9(1)
Fe(1)–C(1)	173,9(5)	173,3(7)
Fe(1)–C(2)	173,1(5)	171,5(7)
Fe(1)–C _{Cp} (Durchschnitt)	209,8	210,8
Fe(1)–Cp(Zentrum)	172,0(2)	172,8(3)
C(1)–O(1)	115,7(6)	115,8(7)
C(2)–O(2)	116,0(5)	117,3(7)
Winkel in °		
Fe(1)–Au(1)–P(1)	169,93(3)	173,53(4)
Au(1)–Fe(1)–C(1)	84,8(2)	81,0(2)
Au(1)–Fe(1)–C(2)	84,4(1)	83,9(2)
Au(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	117,8(2)	120,4(3)
C(1)–Fe(1)–C(2)	93,7(2)	94,0(3)
C(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	128,3(2)	130,4(3)
C(2)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	131,8(2)	129,6(3)
Fe(1)–C(1)–O(1)	176,7(5)	176,0(5)
Fe(1)–C(2)–O(2)	177,0(4)	176,0(6)

In Abb. 42 und Abb. 43 sind die unterschiedlichen Anordnungen der $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ -Komplexe im Kristallgitter für die beiden Modifikationen mit den Raumgruppen $\text{P2}_1/\text{c}$ und $\text{C2}/\text{c}$ dargestellt. Die Blickrichtung verläuft jeweils längs der b-Achse.

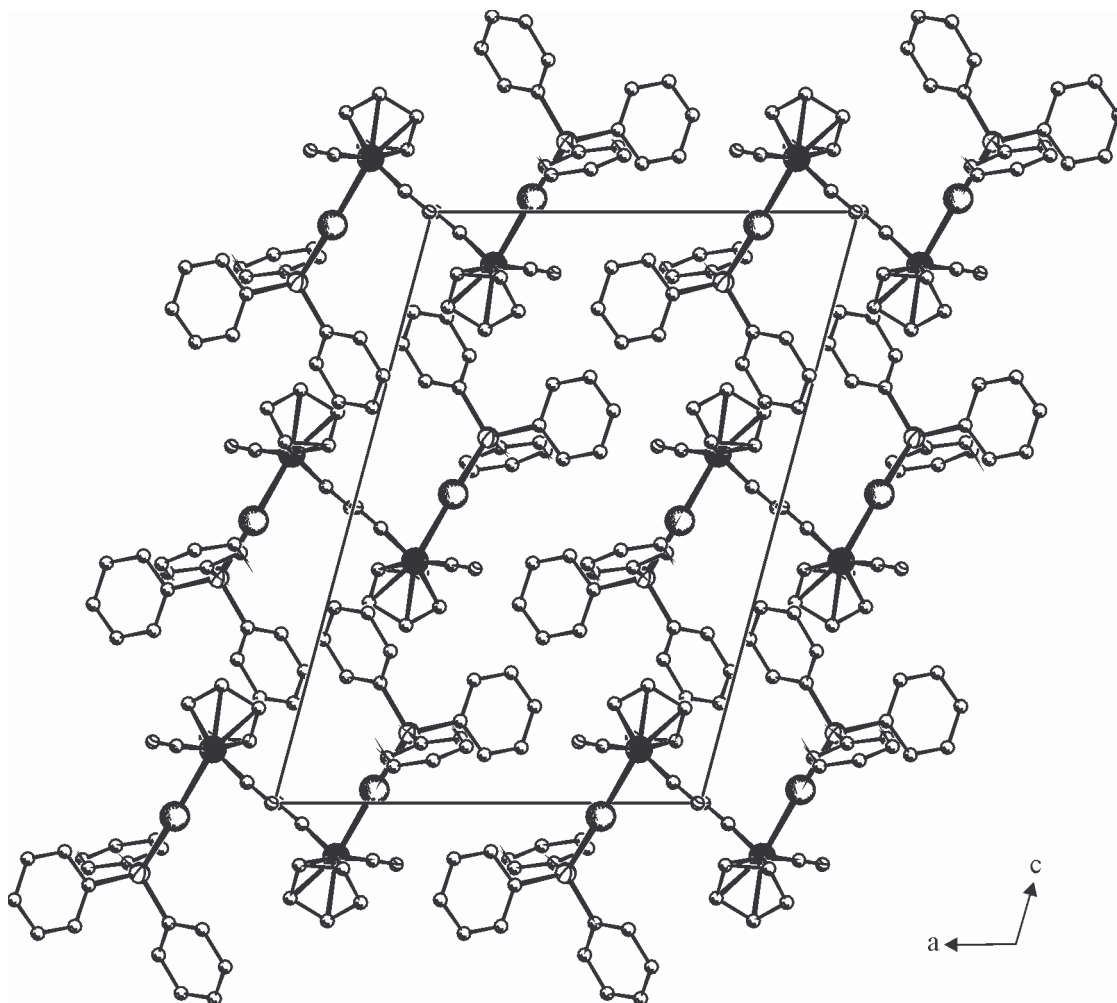


Abb. 42: Aufsicht auf die a,c-Ebene der Elementarzelle von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ in der $\text{P2}_1/\text{c}$ -Modifikation.

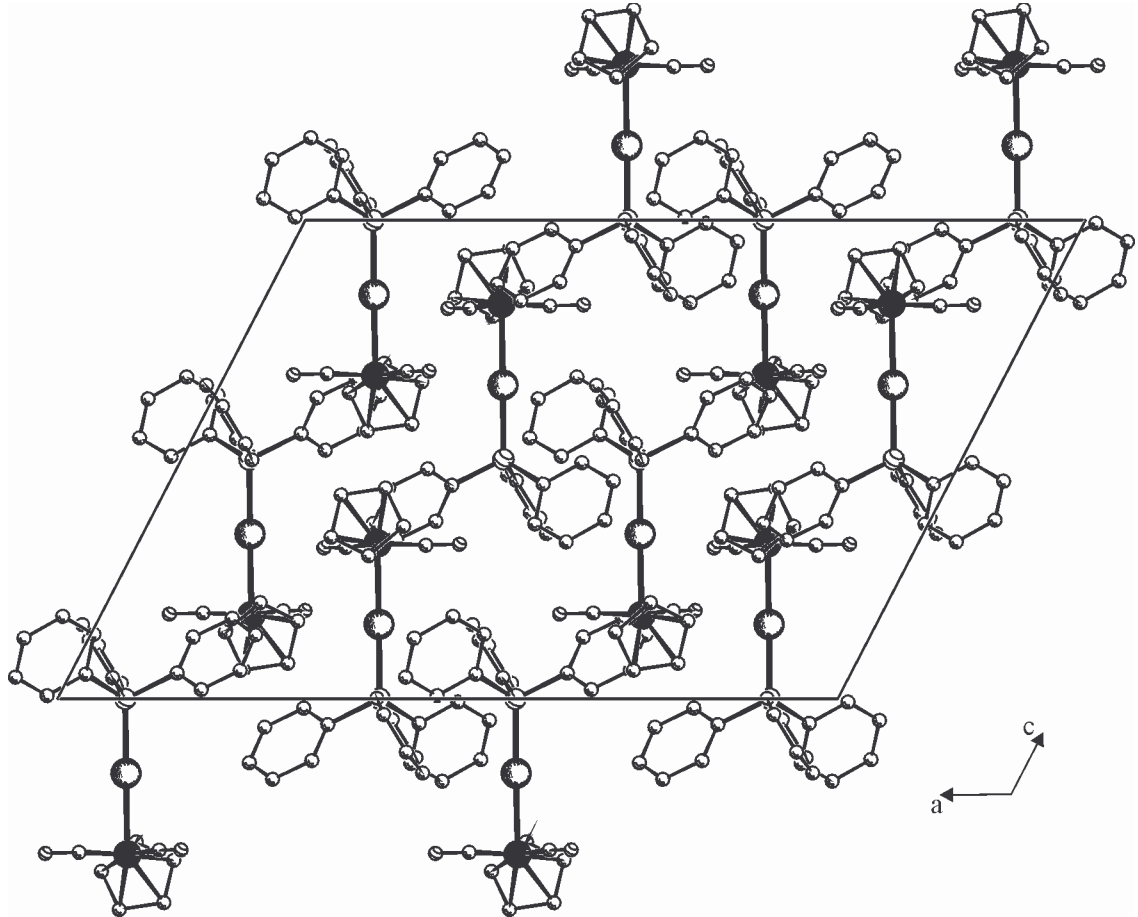


Abb. 43: Aufsicht auf die a,c-Ebene der Elementarzelle von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ in der C₂/c-Modifikation.

3A.10 Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ mit $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]\text{PF}_6$

3A.10.1 Vorbemerkung

Das FAB-Massenspektrum von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ weist keinen Molekülionenpeak der Verbindung auf. Man findet stattdessen nur ein Signal für den durch Addition einer zweiten AuPPh_3 -Einheit gebildeten Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ (siehe voriger Abschnitt). Dieses charakteristische Verhalten von neutralen Goldphosphan-Carbonylverbindungen wird vor allem bei Clustern wie $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) beobachtet. Auch dort wird im Massenspektrum der Peak für $(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{M}(\text{CO})_4^+$ mit hoher Intensität gefunden, während der eigentliche Molekülionenpeak unterentwickelt ist oder völlig fehlt. Anhand ihrer Massenspektren lassen sich diese Verbindungen daher nicht unterscheiden [97, 98].

Da unter den Bedingungen der FAB-Massenspektrometrie der Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ offenbar stabiler ist als die Neutralverbindung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$, wurde versucht, diesen auch als Substanz zu fassen. Umsetzungen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ mit der doppelten Stoffmenge an Ph_3PAuCl führten jedoch nur zum einfachen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$, da die starke, kovalente Au-Cl-Bindung die weitere Reaktion zum kationischen Komplex verhindert. Anstelle des Chlorids wurde deshalb mit $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{MeCN}$ oder NMP) eine Gold(I)phosphan-Verbindung mit einem nichtkoordinierenden Anion und einem nur schwach gebundenen Liganden L eingesetzt.

3A.10.2 Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Festes $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ wird vorgelegt und mit einer THF-Lösung der doppelten Stoffmenge von $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]\text{PF}_6$ versetzt. Nach Einengen, Wiederaufnehmen in THF und Abtrennen von Unlöslichem wird mit n-Hexan überschichtet und für mehrere Wochen bei 0°C und Lichtausschluß der Kristallisation überlassen, was zur Entstehung gelber Kristallblöckchen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$ führt.



Ähnlich wie bei $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ werden auch Lösungen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ bei Luftzutritt langsam unter Abscheidung brauner Flocken zersetzt. In festem Zustand scheint die Verbindung gegenüber Sauerstoff und Wasser gänzlich unempfindlich zu sein.

3A.10.3 Spektroskopische Untersuchungen

Für das $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Teilgerüst ist eine lokale Symmetrie von C_s anzunehmen. Ein Schwingungsspektrum von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$ sollte deshalb im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen nur zwei Banden aufweisen. IR-Spektren von sorgsam aussortierten Kristallen der Substanz weisen hingegen drei Absorptionen mit $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1975(\text{st}), 1927(\text{st})$ und $1884(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Banden des PF_6^- -Gegenions befinden sich bei $\nu(\text{P}-\text{F}) = 839(\text{sst})$ und $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

Das FAB-Massenspektrum von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$ stimmt mit dem des Neutralkomplexes $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ vollkommen überein und ermöglicht keine Unterscheidung der beiden Verbindungen. Der Molekülionenpeak $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ wird bei $m/z = 1094,8$ registriert, ferner erscheinen nur die gängigen Signale von einfachen Goldphosphan-Fragmenten.

3A.10.4 Strukturbestimmung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Für die röntgenographische Untersuchung diente ein Kristall mit den Abmessungen $0,20 \cdot 0,15 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$, welcher mit Vakuumfett auf einen Glasfaden montiert wurde. Die Messung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer bei -50°C unter Stickstoff. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten durch eine Ausgleichsrechnung wurden 25 Reflexe im Beugungswinkelbereich von $\theta = 17,0 - 25,7^\circ$ verwendet.

Von den mit CuK_α -Strahlung im Winkelbereich $\theta = 5 - 65^\circ$ gemessenen 9582 Reflexen verblieben 6297 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Bei der Datenreduktion wurde ein Intensitätsverlust von 7% korrigiert.

Die systematischen Auslöschungen wiesen auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin, in der die Struktur mit Direkten Methoden gelöst wurde. Die dabei erhaltenen sechs Schweratomlagen (Au, Fe, P) konnten durch fortgesetzte Differenzfouriersynthese um die Positionen der leichteren

Atome (C, O) erweitert werden. Zusätzliche Differenzfourierpeaks zeigten das Vorhandensein von Elektronendichte in einem abgegrenzten Bereich an. Hierbei handelt es sich mit großer Sicherheit um ins Kristallgitter eingelagertes THF. Versuche, das stark fehlgeordnete Lösemittelmolekül mit einer sinnvollen Geometrie zu bestimmen und zu verfeinern, schlugen fehl. Durch Anwendung der Option SQUEEZE im Programm PLATON konnte der Beitrag dieser „solvent-voids“ von den gemessenen Daten abgezogen werden.

Tab. 43: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Verbindung	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]\text{PF}_6$		
Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{Au}_2\text{F}_6\text{FeO}_2\text{P}_3$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	1240,40	
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14)		
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1071,14(6)	
	b =	2843,5(2)	$\beta = 107,688(6)$
	c =	1652,2(1)	
Zellvolumen [pm^3]	V =	$4794,5(6) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	4	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	1,718	
Strahlung	$\lambda =$	CuK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	15,094	
Meßtemperatur [K]	T =	223(2)	
F(000)	2368		
Kristallgröße [mm^3]	0,20 · 0,15 · 0,10		
Kristallhabitus	gelber Block		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich[°]	$\theta =$	5,33 – 65,03	
	hkl =	-1 → 12; 0 → 33; -19 → 18	
Anzahl gemessener Reflexe	9582		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	8154 / 0,0286		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	6297		
Absorptionskorrektur	DIFABS		
Max. / Min. Transmission	0,618 / 0,145		
Daten / Verfeinerte Parameter	8154 / 514		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0506\text{P})^2 + 6,1071\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0400	
	w $\text{R}_2 =$	0,0968	
GooF	S =	1,045	

Nach einer Absorptionskorrektur des so überarbeiteten Datensatzes mit DIFABS ließ sich das Strukturmodell unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparametern weiter verfeinern. Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen berechnet und ebenfalls in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen, was auf einen endgültigen R_1 -Wert von 0,0400 führte.

3A.10.5 Diskussion der Struktur von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Von der dreikernigen Verbindung $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$ konnten monokline Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten werden, bei denen vermutlich THF ins Kristallgitter eingelagert ist. Da das Lösemittelmolekül nicht an den Metallkomplex koordiniert und sich seine Lage aufgrund einer Fehlordnung nicht befriedigend berechnen ließ, wurde es bei der Strukturverfeinerung außer Acht gelassen. In der Elementarzelle liegen $Z = 4$ isolierte, kationische Komplexe bzw. PF_6^- -Anionen vor. Das Eisenatom besitzt eine verzerrt quadratisch pyramidale Umgebung, bei der die Pyramidenbasis aus den zwei C=O-Liganden und den beiden AuPPh₃-Liganden gebildet wird. Durch die im Vergleich zu den Fe–CO-Bindungen deutlich längeren Fe–Au-Bindungen tritt eine trapezförmige Verzerrung dieser Grundfläche auf. Der η^5 -koordinierende Cyclopentadienyling besetzt mit seinem Zentrum die axiale Position der Pyramide. Die maximale Abweichung des Cp-Fünfrings von der Planarität beträgt 1,3 pm, die Abstände Fe(1)–C_{Cp} weisen eine durchschnittliche Länge von 208,3 pm auf. Das Fe-Atom befindet sich 108,2 pm oberhalb der Basisfläche der Pyramide und besitzt eine Entfernung von 172,1 pm zum Zentrum des Cp-Rings. Dem Grundgerüst Fe(CO)₂Au₂ kann eine Symmetrie von C_s zugeordnet werden, die für den gesamten Komplex wegen der unterschiedlichen Orientierung der Phenylringe um die beiden Au–P-Bindungen nicht zutreffend ist.

Die Metallatome in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit zwei kurzen Seiten Au(1)–Fe(1) = 260,7 und Au(2)–Fe(1) = 259,7 sowie einer längeren mit Au(1)–Au(2) = 273,3 pm. Die Winkel an den Goldatomen sind mit Au(2)–Au(1)–Fe(1) = 58,14 und Au(1)–Au(2)–Fe(1) = 58,5° unwesentlich kleiner als am Eisenatom mit Au(1)–Fe(1)–Au(2) = 63,36°. Die Fe–Au-Abstände sind um ca. 10 pm längerer als in den zweikernigen Komplexen CpFe(CO)₂AuPPh₃ und CpFe(CO)PPh₃AuPPh₃, und damit auch merklich größer als die Summe der Kovalenzradien von 251 pm. Die Werte für die Bindungswinkel Fe–Au–P weichen mit 176,00 und v. a. 166,45° etwas von der übliche linearen Au(I)-Koordinationsart ab,

was der starken Au–Au-Bindung zuzuschreiben ist. Die dadurch bedingte Annäherung der beiden Goldatome kann durch die ausladenden PPh₃-Liganden nicht nachvollzogen werden.

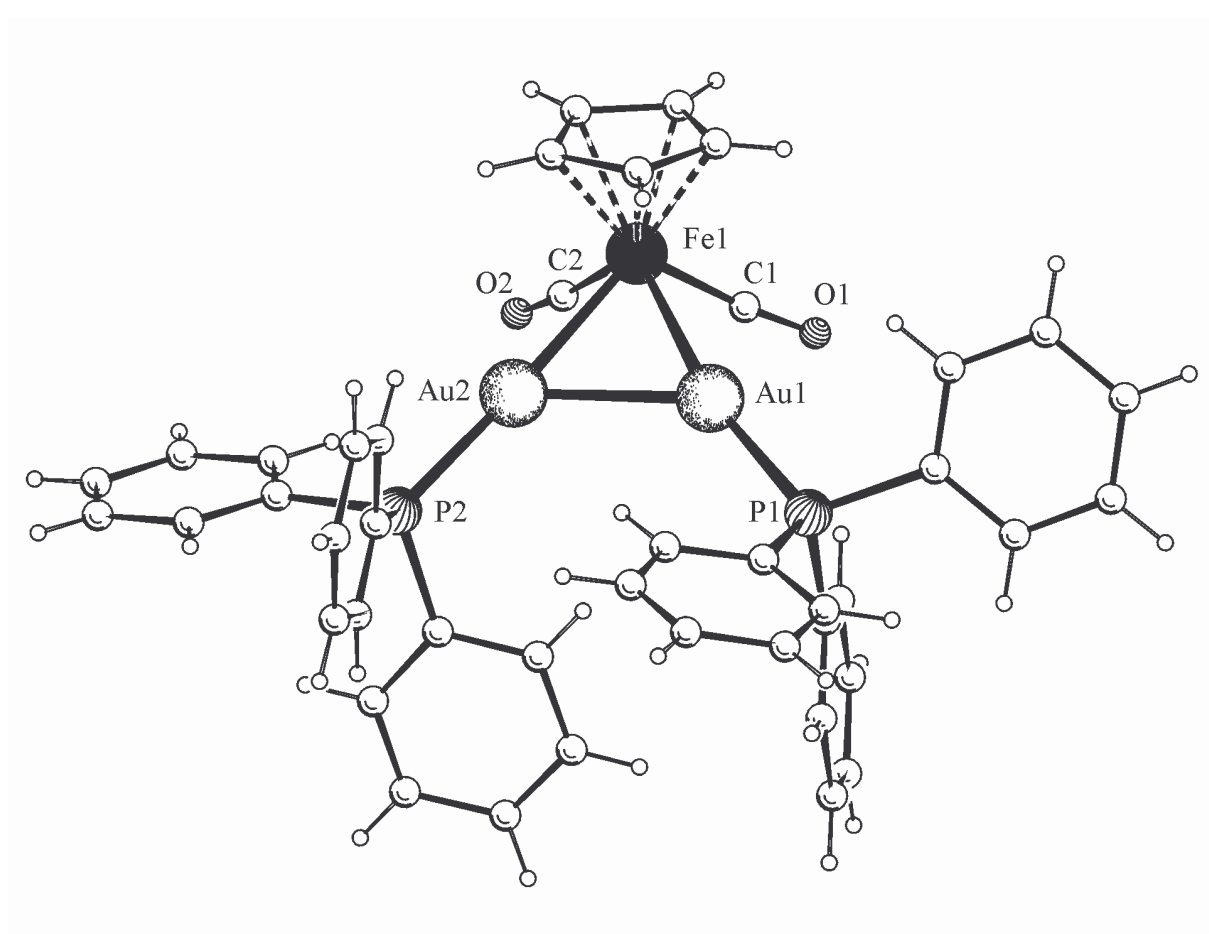


Abb. 44: Struktur des dreikernigen Clusters $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$.

Die Struktureinheit MAu_2 wird in zahlreichen Verbindungen verwirklicht, von denen drei zum Vergleich herangezogen werden. Im Neutralkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PPh}_3(\text{AuPPh}_3)_2$ [130] wird ein gleichseitiges CrAu_2 -Dreieck ausgebildet ($\text{Au1–Cr} = 269,32(6)$, $\text{Au2–Cr} = 270,38(7)$ und $\text{Au1–Au2} = 269,37(2)$). Die Au–Au-Bindung ist die bisher kürzeste in einem heterotrinnuklearen Cluster gefundene und um 4 pm kürzer als in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$. Für den Zusammenhalt des Metallacyclopropan-Rings wird eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung zwischen den beiden AuPPh_3 -Gruppen und dem neutralen Metall-Zentrum verantwortlich gemacht. Formal wird die $\text{Ph}_3\text{PAu–AuPPh}_3$ -Einheit dabei als ein η^2 - $(\text{AuPPh}_3)_2$ -Ligand aufgefaßt, der die 2 Elektronen seiner Au–Au-Bindung für die Ausbildung der 3-Zentren-2-

Elektronen-Bindung zur Verfügung stellt. Das CrL_5 -Fragment steuert dafür sein unbesetztes, nichtbindendes Grenzorbinale bei.

In $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ können die Bindungsverhältnisse analog beschrieben werden. Das Fragment $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ besitzt im Grenzorbinalebereich ein einfach besetztes Orbital. Eine η^2 - $(\text{AuPPh}_3)_2^+$ -Einheit liefert für die 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung ebenfalls ein Elektron. Entsprechende Bindungsverhältnisse werden auch für $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PMe}_3(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ angenommen [131]. Die Metallatome formen wieder ein gleichschenkliges MoAu_2 -Dreieck, welches durch eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung zusammengehalten wird. Die Mo–Au-Abstände sind mit durchschnittlich 276 pm etwas länger als im neutralen $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$ mit diskreter Mo–Au-Elektronenpaarbindung von 271,2 pm, was durch das Elektronen-Defizit im MoAu_2 -Gerüst aufgrund der Verteilung des bindenden Elektronenpaares auf drei Atome erklärt wird. Dementsprechend sind in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ die Fe–Au-Abstände im Vergleich zu den Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ und $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$ mit 2-Elektronen-2-Zentrenbindung ebenfalls aufgeweitet. Der Abstand zwischen den Au-Atomen ist in $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PMe}_3(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ mit 273,8(1) pm (fast) identisch zur Au–Au-Distanz in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$.

Erwähnt werden soll in diesem Zusammenhang auch die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{AuPPh}_3)_2$ in der ebenfalls das Strukturmotiv FeAu_2 vorkommt. Allerdings ist der Au–Au-Abstand dort deutlich größer als in den oben angeführten Beispielen. Einer älteren Strukturanalyse [82] folgend wurde er mit 303 pm angegeben. Bei einer Neubestimmung der Struktur [132] wurde zwar nur ein Durchschnittswert von 291,9 pm gefunden (es liegen vier unabhängige Moleküle in der Elementarzelle vor), dennoch scheint die Stabilität der Verbindung überwiegend auf den kurzen Fe–Au-Bindungen (durchschnittlich 253,8 pm) zu beruhen und der enge Au–Au-Kontakt eher einer starken, aurophilen Wechselwirkung zuzuschreiben zu sein. Eine Begründung könnte darin liegen, daß das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment in seinem Grenzorbinalebereich zwei einfach besetzte Orbitale aufweist. Die Ausbildung von zwei diskreten Au–Fe-Bindungen mit 2-Elektronen-2-Zentren-Charakter ist daher naheliegender als die einer 3-Zentren-Bindung. Gleichwohl scheint die Grenze zwischen den beiden Betrachtungsweisen hier zu verschwimmen.

Tab. 44: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	273,3(1)	Fe(1)–C(2)	176,3(8)
Au(1)–Fe(1)	260,7(1)	Fe(1)–C _{Cp} (Durchschnitt)	208,3
Au(1)–P(1)	227,6(2)	Fe(1)–Cp(Zentrum)	172,1(4)
Au(2)–Fe(1)	259,7(1)	C(1)–O(1)	114,5(9)
Au(2)–P(2)	227,5(2)	C(2)–O(2)	114,2(9)
Fe(1)–C(1)	176,7(8)		
Winkel in °			
Au(2)–Au(1)–Fe(1)	58,14(2)	Au(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	117,1(3)
Au(2)–Au(1)–P(1)	134,08(5)	Au(2)–Fe(1)–C(1)	110,0(3)
Fe(1)–Au(1)–P(1)	166,45(5)	Au(2)–Fe(1)–C(2)	67,8(2)
Au(1)–Au(2)–Fe(1)	58,50(2)	Au(2)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	120,7(3)
Au(1)–Au(2)–P(2)	125,42(5)	C(1)–Fe(1)–C(2)	91,3(4)
Fe(1)–Au(2)–P(2)	176,00(5)	C(1)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	124,7(4)
Au(1)–Fe(1)–Au(2)	63,36(3)	C(2)–Fe(1)–Cp(Zentrum)	126,0(4)
Au(1)–Fe(1)–C(1)	67,4(3)	Fe(1)–C(1)–O(1)	173,2(7)
Au(1)–Fe(1)–C(2)	113,3(3)	Fe(1)–C(2)–O(2)	172,7(7)

3A.11 Die Edukte $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

3A.11.1 Vorbemerkung

Triphenylphosphan-Gold(I)-Hexafluorophosphat „ $\text{Ph}_3\text{P-Au-PF}_6$ “ ist eine einfach herzustellende und gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabile, mäßig lichtempfindliche Verbindung. Sie wird aufgrund ihres ionischen Charakters oftmals als Edukt benützt, um das elektrophile Kation AuPPh_3^+ in Reaktionen freizusetzen, die bei Verwendung des Chlorokomplexes Ph_3PAuCl mit seiner relativ stabilen, kovalente Au-Cl-Bindung nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen (siehe 2.2.1 und 3A.10.1).

Früher durchgeführte Elementaranalysen der Substanz, die als $[\text{Ph}_3\text{PAu}][\text{PF}_6]$ mit salzartiger Beschaffenheit formuliert wurde [133], wiesen immer Unstimmigkeiten bezüglich des Kohlenstoffwerts auf. Die gefundenen Werte lagen deutlich über den berechneten. Da desweiteren keine Kristallstruktur von der Verbindung in der Literatur zu finden war, sollte sie genauer charakterisiert und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

3A.11.2 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

Die Darstellung verläuft über eine simple Metathesereaktion mit überschüssigem KPF_6 [134].



Es stellte sich heraus, daß bei der Durchführung der Reaktion in MeOH/MeCN das Gold ein Acetonitrilmolekül als Liganden bindet und der Komplex $[\text{PPh}_3\text{Au}(\text{NCMe})]^+$ entsteht. Dieser kristallisiert aus CH_2Cl_2 beim Überschichten mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ als PF_6 -Salz in Form farbloser Blöckchen. Die Kristallisationsansätze wurden dafür einige Tage bei 0°C im Dunkeln aufbewahrt.

Wurde für die Aufarbeitung der Verbindung der Einfachheit halber unbehandeltes Dichlormethan direkt vom Hersteller (Brenntag) verwendet, verdrängte das darin enthaltene N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP = $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$) den Acetonitrilliganden.



Beim Überschichten von CH_2Cl_2 -Lösungen mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ bilden sich nach einigen Tagen bei 0°C im Dunkeln farblose Blöckchen von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$.

Gold(I) besitzt bekanntermaßen keine Tendenz, mit Fluor Bindungen einzugehen [135]. Auch in diesem Fall vermeidet Au einen direkten Kontakt mit den F-Atomen des Hexafluorophosphats und bindet zur Absättigung seiner Koordinationssphäre stattdessen NCMe bzw. den eher schwachen Komplexliganden NMP über das Sauerstoffatom der Lactamfunktion. Anstelle von $[\text{Ph}_3\text{PAu}][\text{PF}_6]$ liegen somit linear koordinierte Goldphosphanokomplexe mit PF_6^- als Gegenion vor.

Mithilfe dieser Erkenntnisse lassen sich abschließend auch die früher festgestellten Abweichungen der Elementaranalysen deuten.

3A.11.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$

Das IR-Spektrum zeigt neben den zahlreichen Banden des Liganden eine sehr starke Absorption bedingt durch die Valenzschwingung des PF_6^- -Anions bei $\nu(\text{P-F}) = 836(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$ und eine weniger intensive durch die Deformationsschwingung bei $\delta(\text{F-P-F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. Die im Vergleich dazu sehr schwachen Schwingungsbanden des Acetonitrilliganden finden sich bei $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2333(\text{sch})$ und $2306(\text{sch}) \text{ cm}^{-1}$.

In einem FAB-MS konnten nur Signale für die typischen Fragmente $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ zugeordnet werden ($m/z = 721,0$ und $459,0$). Ein Peak für den unzersetzten Komplex fand sich im Gegensatz zu $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$ nicht.

b) $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

Die Valenzschwingung $\nu(\text{P-F})$ des Anions liegt bei einer Wellenzahl von $838(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$, die Deformationsschwingung $\delta(\text{F-P-F})$ bei $559(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. Daneben erscheint ein Bandenpaar bei

1676(m) und 1634(st) cm^{-1} als Kennzeichen der Carbonylschwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Lactamfunktion des NMP-Liganden.

NMP wurde im Dichlormethan IR-spektroskopisch nachgewiesen. Dazu wurden 100 ml CH_2Cl_2 des Herstellers Brenntag bei Raumtemperatur abgedampft. Von der zurückbleibenden, öligen Flüssigkeit (ca. 1%Vol.) wurde ein Spektrum aufgenommen. Anhand eines Vergleichsspektrums wurde sie zweifelsfrei als N-Methyl-2-pyrrolidon identifiziert.

Der im FAB-MS auftretende Massenpeak $m/z = 558,1$ entspricht dem unzersetzten Komplex $[\text{PPh}_3\text{Au}(\text{NMP})]^+$, die weiteren Signale großer Intensität stammen von den üblichen Fragmenten $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$.

3A.11.4 Strukturbestimmung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$

Für die Strukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,35 \cdot 0,30 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$ ausgewählt und nach Befestigung mit Vakuumfett auf einem Glasfaden in den -65° kalten Stickstoffstrom gebracht. Die Elementarzelle konnte nach Vermessen von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich $\theta = 8,6 - 13,6^\circ$ über eine Ausgleichsrechnung ermittelt werden.

Im Winkelbereich von $\theta = 3 - 28^\circ$ wurden mit MoK_α -Strahlung 11259 Reflexe erfaßt, von denen 7366 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ zeigten. Eine Abnahme der Intensität von 4% konnte bei der Datenreduktion korrigiert werden.

In der Raumgruppe $P\bar{1}$ ließen sich nach Anwendung Direkter Methoden die Lagen der Gold- bzw. Phosphoratome erhalten. Alle anderen Atome außer Wasserstoff konnten nach Differenzfouriersynthesen zugeordnet werden. Die weitere Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter. Für die Absorptionskorrektur wurde DIFABS verwendet. Die H-Atome konnten nur nach Berechnung auf idealen Lagen in der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt werden, was abschließend zu einem R_1 -Wert von 0,0428 führte.

Tab. 45: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$

Verbindung	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$		
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{AuF}_6\text{NP}_2$		
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	M =	645,26	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten $[\text{pm}$ bzw. $^\circ$]	a =	1133,7(3)	$\alpha = 88,72(2)$
	b =	1214,3(3)	$\beta = 76,93(2)$
	c =	1629,4(4)	$\gamma = 88,81(2)$
Zellvolumen $[\text{pm}^3]$	V =	$2184,2(9) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	4	
Berechnete Dichte $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$\rho_x =$	1,962	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	$\mu =$	6,939	
Meßtemperatur $[\text{K}]$	T =	208(2)	
F(000)	1232		
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	0,35 · 0,30 · 0,10		
Kristallhabitus	farblose Platte		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich $[\text{^\circ}]$	$\theta =$	3,04 – 27,97	
	hkl =	-14 → 13; -16 → 16; -1 → 21	
Anzahl gemessener Reflexe	11259		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	10246 / 0,0246		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	7366		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,722 / 0,272		
Daten / Verfeinerte Parameter	10246 / 541		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0457\text{P})^2 + 8,3948\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0428	
	w $\text{R}_2 =$	0,0951	
GooF	S =	1,015	

3A.11.5 Diskussion der Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$

Die Verbindung $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält daher neben zwei PF_6^- -Anionen zwei positiv geladenen Komplexe $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]^+$, die sich jedoch in ihrer Struktur nicht grundlegend unterscheiden. Den Bindungen Au–P mit einer gewöhnlichen

Länge von im Schnitt 222,7 pm stehen Au–N-Bindungen mit einer Länge von ca. 204 pm gegenüber. Dieser Abstand liegt für Goldbindungen zu Stickstoff-Donorliganden im zu erwartenden Bereich. Zum Vergleich könnten evtl. die Komplexe Ph_3PAuN_3 mit Au–N = 198 pm [34] und Ph_3PAuNCO mit Au–N = 200,6 pm [136] und herangezogen werden, wobei zu beachten ist, daß die Stickstoff-Liganden in diesen Verbindungen im Gegensatz zu Acetonitril anionischer Natur sind. Die Linearität am Au-Atom ist mit einer gewissen Einschränkung gegeben, wobei sich die beiden Winkel N(1)–Au(1)–P(1) mit $177,8^\circ$ und N(2)–Au(2)–P(2) mit $172,6^\circ$ jedoch auffallend unterscheiden.

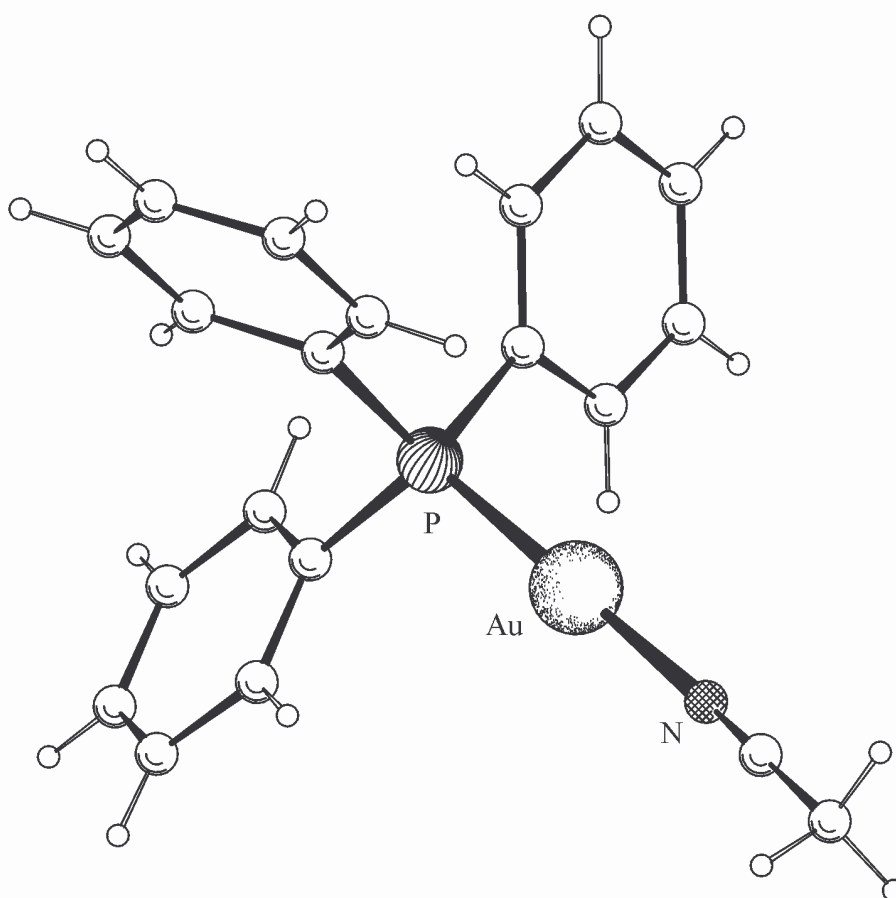


Abb. 45: Struktur des Komplexes $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]^+$.

Wichtiges Merkmal der Struktur ist das Fehlen von starken Au–Au-Wechselwirkungen, die zu einer Dimerisierung der Komplexe - wie sie im $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$ (siehe folgende Abschnitte) vorliegt - führen könnten. Die einzelnen $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]$ -Kationen liegen

stattdessen als diskrete Monomere vor, die kürzesten Au–Au-Abstände betragen dementsprechend $\text{Au}(1)\text{--Au}(2) = 654,6 \text{ pm}$ und $\text{Au}(1)\text{--Au}(2)^\# = 682,7(2)$. Warum die eigentlich sehr ähnlichen Verbindungen sich diesbezüglich so grundlegend unterscheiden ist nicht schlüssig zu erklären. Es sei jedoch auf andere Beispiele aus der Literatur verwiesen. So werden in $(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3\text{PAu}(\text{OCOMe})$ Au–Au-Wechselwirkungen gefunden, die eine Dimerisierung bedingen, während im $(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3\text{PAuCl}$ eine solche unterbleibt [137]. Desweiteren liegt $\text{Ph}_3\text{PAu}(3\text{-Hmba})$ aufgrund von Au–Au-Bindungen als Dimer vor, während $\text{Cy}_3\text{PAu}(3\text{-Hmba})$ als Monomer verbleibt [138] (3-H₂m_{ba} = 3-Mercapto-Benzoesäure). Auch die unterschiedliche Strukturbildung bei $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ gehört in diese Reihe (siehe 3B.5).

Tab. 46: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–N(1)	203,6(7)	Au(2)–N(2)	204,2(7)
Au(1)–P(1)	222,6(2)	Au(2)–P(2)	222,8(2)
P(1)–C(111)	180,4(7)	P(2)–C(211)	180,9(7)
P(1)–C(121)	180,5(7)	P(2)–C(221)	180,7(7)
P(1)–C(131)	181,3(8)	P(2)–C(231)	180,4(7)
N(1)–C(11)	113(1)	N(2)–C(21)	109(1)
C(11)–C(12)	145(1)	C(21)–C(22)	148(1)
Au(1)–Au(2)	654,6(2)	Au(1)–Au(2) [#]	682,7(2)
Winkel in °			
N(1)–Au(1)–P(1)	177,8(2)	N(2)–Au(2)–P(2)	172,6(2)
Au(1)–N(1)–C(11)	165,5(6)	Au(2)–N(2)–C(21)	162,4(8)
Au(1)–P(1)–C(111)	114,2(2)	Au(2)–P(2)–C(211)	110,2(2)
Au(1)–P(1)–C(121)	111,5(2)	Au(2)–P(2)–C(221)	115,0(2)
Au(1)–P(1)–C(131)	110,8(2)	Au(2)–P(2)–C(231)	110,9(2)
C(111)–P(1)–C(121)	105,3(3)	C(211)–P(2)–C(221)	107,0(3)
C(111)–P(1)–C(131)	107,0(3)	C(211)–P(2)–C(231)	107,8(3)
C(121)–P(1)–C(131)	107,6(3)	C(221)–P(2)–C(231)	105,6(3)
N(1)–C(11)–C(12)	178,9(9)	N(2)–C(21)–C(22)	179(1)

Symmetriecode: # = x, y – 1, z

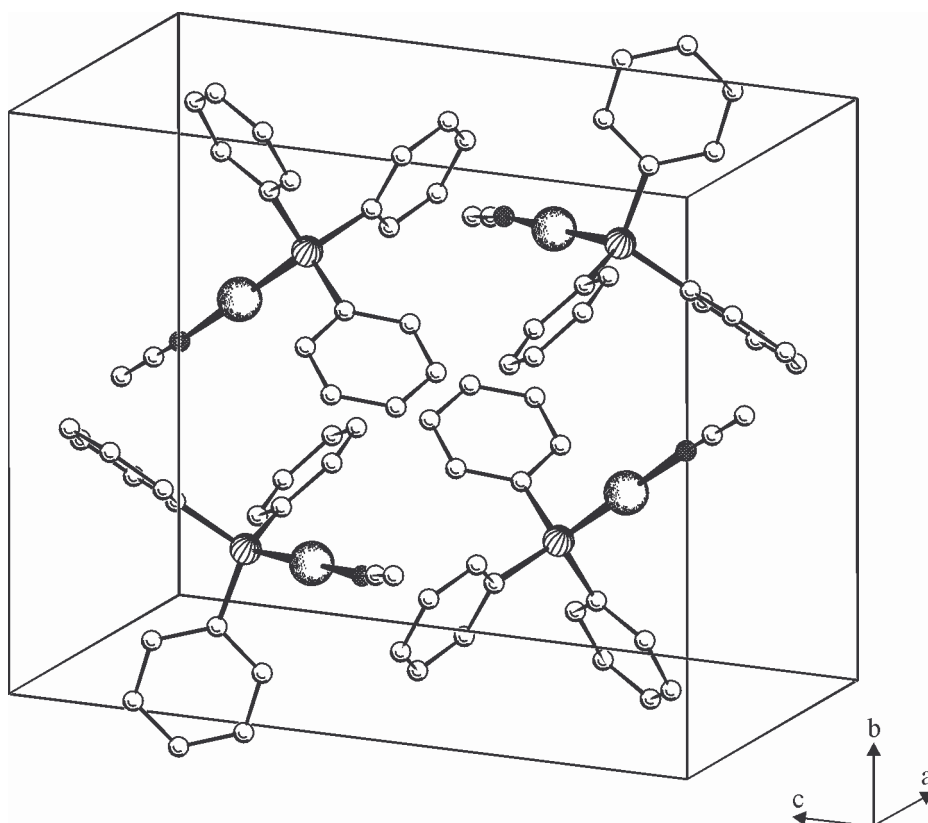


Abb. 46: Lage der monomeren $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]^+$ -Komplexe in der Elementarzelle. (Die PF_6^- -Anionen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.)

3A.11.6 Strukturbestimmung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

Für die Strukturbestimmung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall mit den Ausmaßen $0,40 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ verwendet. Nach Aufbringen mit Vakuumfett auf einen Glasfaden wurde er in einen -65° kalten Stickstoffstrom gebracht. Die Gitterkonstanten konnten durch Vermessen von 25 Reflexen im Winkelbereich $\theta = 7,7 - 12,8^\circ$ mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt werden.

Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3 - 28^\circ$ ließen sich mit MoK_α -Strahlung 13396 Reflexe registrieren, von denen 9642 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ besaßen. Ein Abfall der Intensität von 4% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Tab. 47: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

Verbindung	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})]\text{PF}_6$		
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AuF}_6\text{NOP}_2$		
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	M =	703,34	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)		
Gitterkonstanten $[\text{pm}$ bzw. $^\circ$]	a =	1301,3(2)	$\alpha = 105,37(2)$
	b =	1311,4(5)	$\beta = 90,53(1)$
	c =	1648,3(2)	$\gamma = 113,24(2)$
Zellvolumen $[\text{pm}^3]$	V =	$2471(1) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	4	
Berechnete Dichte $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$\rho_x =$	1,890	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	$\mu =$	6,144	
Meßtemperatur $[\text{K}]$	T =	208(2)	
F(000)	1360		
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	0,40 · 0,20 · 0,15		
Kristallhabitus	farbloser Block		
Meßmethode	ω -Scans		
Meßbereich $[\text{^\circ}]$	$\theta =$	3,14 – 27,92	
	hkl =	-1 → 17; -17 → 16; -21 → 21	
Anzahl gemessener Reflexe	13396		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	11862 / 0,0377		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	9642		
Absorptionskorrektur	ψ -Scans		
Max. / Min. Transmission	0,9658 / 0,5821		
Daten / Verfeinerte Parameter	11862 / 806		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0366\text{P})^2 + 1,3921\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0282	
	w $R_2 =$	0,0634	
GooF	S =	1,035	
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon =$	0,0092(2)	

In der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ konnten durch Anwendung Direkter Methoden die Positionen der Gold- bzw. Phosphoratome erhalten werden. Alle weiteren Atome ließen sich nach Differenz-fouriersynthesen auffinden und mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinern. Die Absorptionskorrektur wurde mit ψ -Scans ausgeführt. Die Wasserstoffatome konnten ebenfalls gefunden und isotrop verfeinert werden, was abschließend auf einen R_1 -Wert von 0,0282 führte.

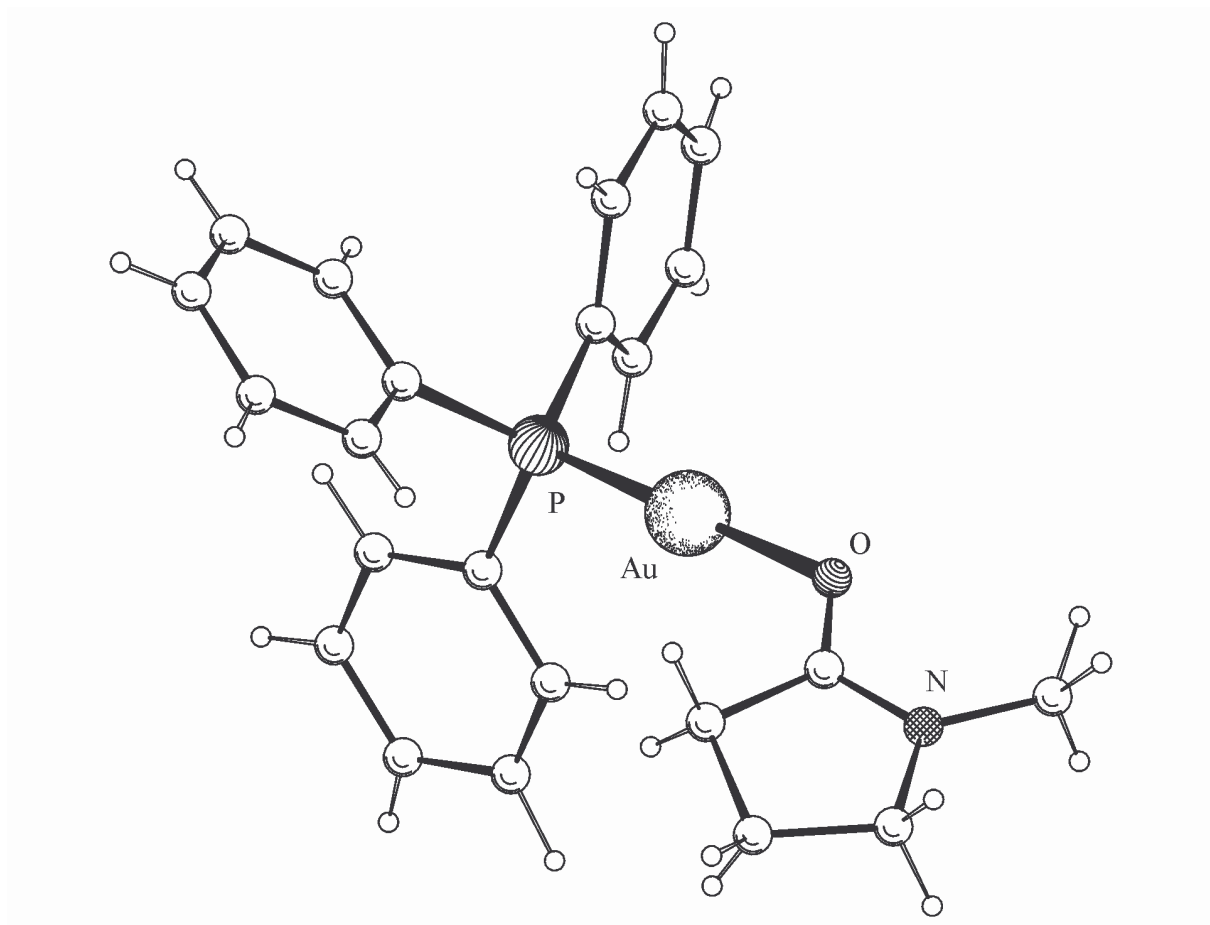
3A.11.7 Diskussion der Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$ 

Abb. 47: Struktur des Komplexes $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]^+$.

$\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})\text{PF}_6$ kristallisiert entsprechend zu $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit liegen ebenfalls je zwei kationische Komplexe $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]^+$ und ihre PF_6^- -Gegenionen vor. Die koordinativen Bindungen der Carbonylsauerstoffatome der Lactamfunktion des NMP-Liganden zum Gold zeigen mit Längen von $\text{Au}(1)\text{--O}(1) = 207,2 \text{ pm}$ und $\text{Au}(2)\text{--O}(2) = 208,3 \text{ pm}$ Übereinstimmung zu anderen Au–O-Bindungen in Gold(I)phosphanverbindungen. Die Au–P-Abstände gleichen denjenigen im Acetonitril-Komplex $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]^+$ und zeigen keine auffällige Verkürzung gegenüber den gängigen Werten, es kann somit kein Transseinfluß ausgemacht werden. Die Koordination am Gold ist abermals nahezu linear, jedoch sind die

Bindungswinkel mit O(1)–Au(1)–P(1) = 177,2° und O(2)–Au(2)–P(2) = 172,6° erneut etwas unterschiedlich.

Tab. 48: Ausgewählte Abstände und Winkel von [Ph₃PAu(NMP)]PF₆
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–O(1)	207,2(3)	Au(2)–O(2)	208,3(3)
Au(1)–P(1)	222,7(1)	Au(2)–P(2)	222,6(1)
P(1)–C(111)	181,6(4)	P(2)–C(211)	180,7(4)
P(1)–C(121)	180,3(4)	P(2)–C(221)	180,8(4)
P(1)–C(131)	181,5(4)	P(2)–C(231)	181,4(4)
O(1)–C(11)	126,6(5)	O(2)–C(21)	126,4(5)
N(1)–C(11)	131,0(6)	N(2)–C(21)	131,3(5)
N(1)–C(12)	146,5(7)	N(2)–C(22)	146,1(6)
N(1)–C(15)	144,4(8)	N(2)–C(25)	145,2(6)
C(11)–C(14)	149,6(7)	C(21)–C(24)	149,5(6)
C(12)–C(13)	149(1)	C(22)–C(23)	150,5(8)
C(13)–C(14)	153(1)	C(23)–C(24)	151,9(7)
Au(1)–Au(2)	308,8(1)		
Winkel in °			
O(1)–Au(1)–P(1)	177,2(1)	O(2)–Au(2)–P(2)	172,6(1)
Au(1)–O(1)–C(11)	125,7(3)	Au(2)–O(2)–C(21)	126,1(2)
Au(1)–P(1)–C(111)	112,1(1)	Au(2)–P(2)–C(211)	114,8(1)
Au(1)–P(1)–C(121)	113,5(1)	Au(2)–P(2)–C(221)	113,3(1)
Au(1)–P(1)–C(131)	112,5(1)	Au(2)–P(2)–C(231)	109,3(1)
C(111)–P(1)–C(121)	106,8(2)	C(211)–P(2)–C(221)	105,5(2)
C(111)–P(1)–C(131)	104,3(2)	C(211)–P(2)–C(231)	106,0(2)
C(121)–P(1)–C(131)	107,0(2)	C(221)–P(2)–C(231)	107,5(2)
O(1)–C(11)–N(1)	122,8(4)	O(2)–C(21)–N(2)	122,8(4)
O(1)–C(11)–C(14)	126,6(4)	O(2)–C(21)–C(24)	127,8(4)
N(1)–C(11)–C(14)	110,5(4)	N(2)–C(21)–C(24)	109,3(4)
C(11)–N(1)–C(12)	114,0(5)	C(21)–N(2)–C(22)	113,7(4)
C(11)–N(1)–C(15)	124,6(4)	C(21)–N(2)–C(25)	123,6(4)
C(12)–N(1)–C(15)	121,4(5)	C(22)–N(2)–C(25)	122,6(4)
N(1)–C(12)–C(13)	104,0(5)	N(2)–C(22)–C(23)	104,2(4)
C(11)–C(14)–C(13)	103,4(6)	C(21)–C(24)–C(23)	104,7(4)
C(12)–C(13)–C(14)	107,1(6)	C(22)–C(23)–C(24)	104,9(4)

Eine gravierende Abweichung zu $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ besteht jedoch in der Orientierung der $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]^+$ -Einheiten in der Elementarzelle. Die Au-Atome nähern sich einander unter Ausbildung einer aurophilen Wechselwirkung bis auf einen Abstand von $\text{Au}(1)\text{--Au}(2) = 308,8 \text{ pm}$. Aufgrund dieses engen Au–Au-Kontakts sind die $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]^+$ -Kationen im Kristall paarweise assoziiert.

Die Bindungslängen und -winkel im koordinierenden NMP weisen keine Besonderheiten auf. Einzig die C=O-Bindung ist mit Abständen von $\text{O}(1)\text{--C}(11) = 126,6 \text{ pm}$ bzw. $\text{O}(2)\text{--C}(21) = 126,4 \text{ pm}$ gegenüber einem Abstand von $122,5 \text{ pm}$ im freien NMP leicht aufgeweitet [139].

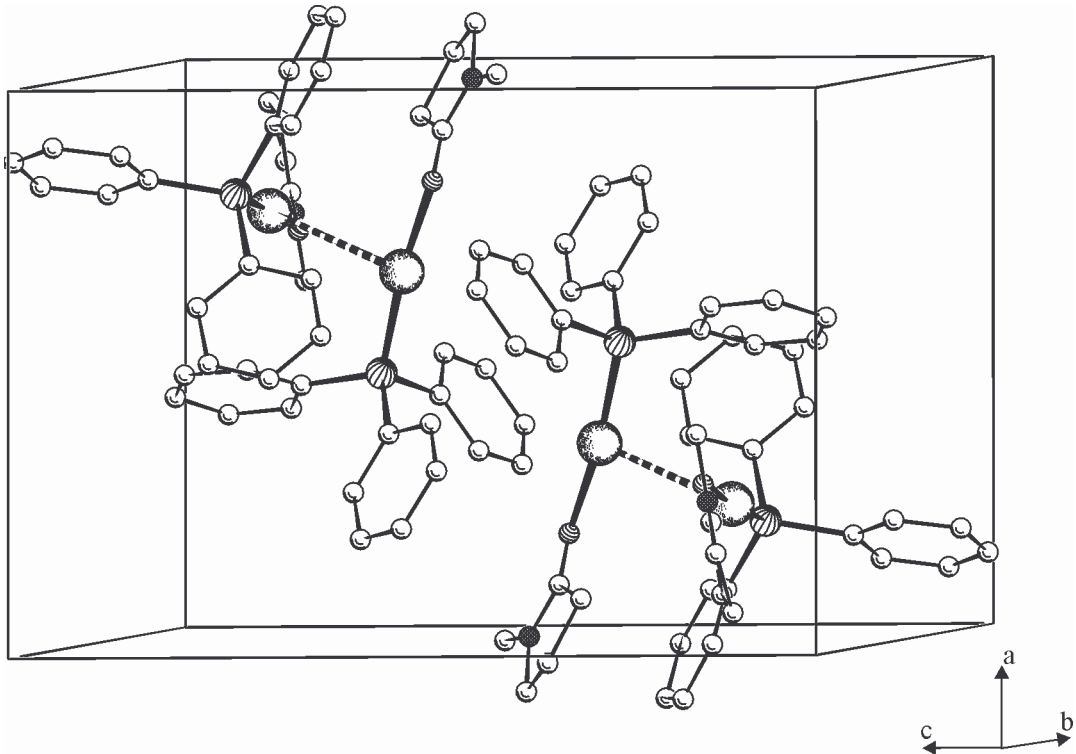


Abb. 48: Lage der zu Dimeren verknüpften $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]^+$ -Komplexe in der Elementarzelle. (Die Au–Au-Wechselwirkung ist gestrichelt gezeichnet, auf die PF_6^- -Anionen wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet.)

3A.12 Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$

3A.12.1 Vorbemerkung

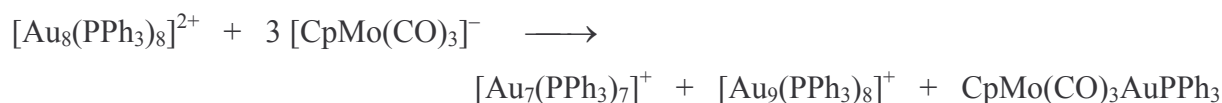
Mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ sollte nach $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ noch ein weiteres Cyclopentadienylcarbonylmetallat auf seine Reaktivität als Nukleophil gegenüber dem elektrophilen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ untersucht werden. In der Hoffnung dadurch eventuell sogar zu größeren, heteronuklearen Clustern wie $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ zu gelangen, wurden gleichartige Ansätze durchgeführt.

Für die Reduktion von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ fand als Reagens wiederholt eine THF-Lösung des Trialkylborhydrids KBR_3H ($\text{R} = [\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$) Verwendung.



3A.12.2 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$, $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$

Die Lösung des Carbonylmetallats in THF wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet und zur Suspension des Goldclusters in ebenfalls THF gegeben. Das Stoffmengenverhältnis $\text{K}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ zu $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ betrug entsprechend den Umsetzungen der anderen Carbonylverbindungen 3:1.



Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte die sich schon in relativ unpolaren Solventien lösliche Komponente $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$ durch Toluol ausgewaschen werden. Ihre Identifizierung erfolgte ausschließlich über das IR-Spektrum. Der zurückbleibende Feststoff beinhaltet hauptsächlich $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$. Durch Aufnahmen in THF und anschließendem Überschichten mit n-Hexan wurden davon dunkelrote, unförmige Kristalle erhalten. Durch neuerliches Lösen in CH_2Cl_2 und Zugabe von KPF_6 sollte, um Kristalle von besserer Qualität zu erhalten, ein Anionenaustausch des OH^- -Ions gegenüber dem besser geeigneten

PF_6^- durchgeführt werden. Nach Überschichten mit ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ wurden hingegen nur wenige, dunkelgrüne, oktaedrische Kristalle von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ gewonnen.

Analog der Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ führt auch die Umsetzung des Cyclopentadienylcarbonylmetallats $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ mit dem homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ nicht zu heteronuklearen Goldclustern, wie dies bei den isolobalen, homoleptischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ der Fall ist. Es läßt sich stattdessen lediglich die Abstraktion eines einzelnen AuPPh_3^+ -Fragments aus der Ausgangsverbindung unter Bildung des heptanuklearen Cluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ und der zweikernigen Verbindung $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$ beobachten. Wie beim identisch reagierenden $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ kann die Bildung des Nebenprodukts $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ mit einer Reduktion des Eduktclusters $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ durch $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ bzw. durch einen Überschuß des Reduktionsmittels $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ erklärt werden.

Für eine Begründung dieses Reaktionsverlaufs könnte, wie in 3A.8.2 ausgeführt, die unterschiedliche Lewis-Basizität der Metallatanionen verantwortlich sein. Allerdings stehen für $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ wenig vergleichende Daten zur Verfügung. Es soll in seinem Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Säuren allerdings eher dem reaktionsträgeren $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ als dem reaktiven Nukleophil $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ ähneln [123]. Durch die bei der Umsetzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ mit $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ entstandenen Reaktionsprodukte kann diese Ansicht jedoch nicht unterstützt werden.

Über den homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ wurde im Rahmen dieser Arbeit schon mehrfach berichtet. Seine Identifizierung erfolgte nur über einen Vergleich der Kristalldaten.

Auch die früheren Darstellungen des Goldwürfels $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ wurde schon unter 3A.8.2 abgehandelt. Erwähnt werden soll allerdings, daß die Farbe der Kristalle in den älteren Quellen als dunkelrot beschrieben wird. Die hier erhaltenen Kristalle sind eindeutig von dunkelgrüner Farbe.

Die Verbindung $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$ konnte schon 1968 durch Umsetzung von Ph_3PAuCl mit dem Hydrid $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ erhalten werden [140]. J. Pethe stellte sie in Abwandlung dieser Literaturvorschrift aus Ph_3PAuCl und $\text{Li}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ dar [124].

3A.12.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $CpMo(CO)_3AuPPh_3$

Das IR-Spektrum des aus Toluol / n-Hexan ausgefallenen Pulvers zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei ausgeprägte Absorptionen bei $\nu(C=O) = 1943(\text{sst})$ und $1833(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$. Sie sind völlig identisch mit den in [124] für $CpMo(CO)_3AuPPh_3$ gemachten Angaben. Es lassen sich daneben nur noch Banden des PPh_3 -Liganden beobachten. Da die Verbindung analytisch und strukturell schon ausreichend charakterisiert ist, wurden diesbezüglich keine weiteren Anstrengungen unternommen

b) $[Au_7(PPh_3)_7]OH$

Von den aus THF / n-Hexan erhaltenen Kristallen wurde ein Exemplar mit Vakuummfett an einem Glasfaden befestigt und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen. Anhand von 25 Reflexen und einer Ausgleichsrechnung konnten die Gitterkonstanten bestimmt werden (Beugungswinkelbereich $\theta = 17,9 - 23,8^\circ$, Meßtemperatur -60° , Strahlung CuK_α). Sie sind nachfolgend den Daten der IPDS-Messung von $[Au_7(PPh_3)_7]OH$ (3A.8.6) gegenüber gestellt. Die anschließend gestartete Messung im kleinen Beugungswinkelbereich ($\theta = 5 - 50^\circ$) wurde, nachdem das Clustergerüst durch Strukturlösung mit Direkten Methoden erkennbar war, abgebrochen.

Kristalldaten für $[Au_7(PPh_3)_7]OH$ (abgebrochene Messung, CAD4):

Gitterkonstanten	a =	2131,6(2)	$\beta =$	91,29(7)
	b =	1443,8(2)		
	c =	4571,6(3)		
Zellvolumen [pm^3]	V =	$14066(2) \cdot 10^6$		

Kristalldaten für $[Au_7(PPh_3)_7]OH$ (vollständige Messung, IPDS):

Gitterkonstanten	a =	2135,36(8)	$\beta =$	91,232(4)
	b =	1445,30(6)		
	c =	4573,2(1)		
Zellvolumen [pm^3]	V =	$14110,8(9) \cdot 10^6$		

Aus einem Schwingungsspektrum konnten keinerlei weiterführende Information erhalten werden, da es nur die Banden des Liganden PPh_3 zeigt.

c) $[Au_9(PPh_3)_8]PF_6$

Das IR-Spektrum der Verbindung weist neben den Schwingungen für das PF_6^- -Gegenion mit $\nu(P-F) = 839(\text{sst})$ sowie $\delta(F-P-F) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ nur noch die vom Triphenylphosphan herrührenden Schwingungen auf.

In einem FAB(5000)-Massenspektrum der Kristalle von $[Au_9(PPh_3)_8]PF_6$ konnten nur die Signale der üblichen Goldphosphanfragmente niedriger Massen detektiert werden: $[Au_3(PPh_3)_3]^+$ ($m/z = 1377,1$), $[Au_3(PPh_3)_2]^+$ ($m/z = 1115,0$), $[(Ph_3P)_2Au_2]^+$ ($m/z = 918,1$), $[(Ph_3P)_2Au]^+$ ($m/z = 721,2$) und $[Ph_3PAu]^+$ ($m/z = 459,0$).

3A.12.4 Strukturbestimmung von $[Au_9(PPh_3)_8]PF_6$

Für erste Versuche einer Strukturanalyse unter Kühlung wurde ein automatisches Vierkreisdiffraktometer benutzt. Der dazu ausgewählte Kristall wurde wie üblich mit Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und in den -65°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Anhand von 25 Reflexe (Beugungswinkelbereich $\theta = 6,4 - 10,4^\circ$) wurde die reduzierte Elementarzelle mit folgenden Werten bestimmt:

Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1649,7(2)	$\alpha =$	109,45(2)
	b =	1648,8(3)	$\beta =$	109,47(1)
	c =	1649,2(3)	$\gamma =$	109,46(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$3454(2) \cdot 10^6$		

Nach Transformation mit der Matrix 1, 0, 1; 1, 1 0; 0, 1, 1 in eine kubisch (innenzentrierte) Aufstellung mit:

Gitterkonstante [pm]	a =	1904,6(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	6909,0(6)

wurde ein erster Meßversuch gestartet. Da sich im Lauf einiger Stunden die Reflexbreiten auffällig vergrößerten, mußte die Messung abgebrochen werden. Nach kurzzeitigem Entfernen der Kühlung, wurde erneut die Elementarzelle bestimmt, wobei die Reflexe wieder ihre ursprüngliche Breite aufwiesen. Ein zweiter Meßversuch wurde abermals mit Kühlung unternommen und mußte ebenfalls nach einiger Zeit beendet werden, da sich die Reflexe wiederum verbreiterten. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur zeigten die zur Bestimmung der Elementarzelle verwendeten Reflexe dagegen wieder ihre ursprüngliche Lage und Breite.

Dieses Spiel kann beliebig oft wiederholt werden. Eine vollständige Messung unter Stickstoffkühlung war jedoch unmöglich.

Für eine Messung bei Raumtemperatur schien es ratsam aufgrund der kürzeren Meßdauer einen Flächendetektor (IPDS) vorzuziehen. Hierzu wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,20 \cdot 0,20 \cdot 0,20$ mit Sekundenkleber auf einem Glasfaden befestigt. Die Gitterkonstanten konnten mithilfe von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung bestimmt werden. Die Aufnahme eines Intensitätsdatensatz mit MoK_α -Strahlung erfolgte bis zu einem Maximalwinkel $\theta_{\text{max}} = 25,8^\circ$. Nach Mittlung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters verblieben von den insgesamt erfaßten 58433 Reflexe lediglich 628 unabhängige mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Ein Intensitätsabfall war nicht bemerkbar.

Begründet durch die Metrik der Elementarzelle fanden Lösungsversuche in mehreren kubischen Raumgruppen statt. Letztendlich wurde die Strukturrechnung in der Raumgruppe $\text{Pn}\bar{3}n$ durchgeführt, da hier keinerlei Verletzungen der Auslöschungsregeln auftraten (Die für die ursprünglich angenommene Innenzentrierung notwendige integrale Auslöschungsbedingung wurde von ca. 300 Reflexen verletzt). Es sei angemerkt, daß auch in zahlreichen anderen Raumgruppen analoge Strukturlösungen erhalten werden konnten. Über Direkte Methoden ließ sich nur die Lage des zentralen Au-Atoms des Clusters erhalten. Alle anderen Atompositionen waren über Differenzfouriersynthesen auffindbar. Für die peripheren Au-Atome mußte ein Fehlordnungsmodell verwendet werden (siehe hinten), während die Atome der PPh_3 -Liganden auf eindeutigen Positionen in die Strukturrechnung aufgenommen wurden.

Eine Absorptionskorrektur erfolgte mit DIFABS. Alle Atome konnten mit Parametern für anisotrope Auslenkung verfeinert werden. Der Vollständigkeit wegen wurden auch die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen. Der R_1 -Wert blieb hiernach bei 0,0881 stehen.

Die Kristallstruktur kann nur als teilweise gelöst angesehen werden. Zum einen läßt sich das PF_6^- -Gegenion nicht lokalisieren und zum anderen zeigen die nicht als fehlgeordnet verfeinerten P- und C-Atome hohen Auslenkungsparameter, so daß man davon ausgehen kann, daß auch ihre Lagen nicht vollbesetzt sind, sondern alternative Orientierungen der Liganden im Kristallgitter vorhanden sind.

Tab. 49: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (Das Gegenion PF_6^- wurde in der Strukturrechnung nicht bestimmt)

Verbindung	$[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_8]^+$
Summenformel	$\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{Au}_9\text{P}_8$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 3870,86$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Pn}\bar{3}n$ (Nr. 222)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1911,06(8)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 6979,5(5) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 1,842$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 9,557$
Meßtemperatur [K]	$T = 293(2)$
F(000)	3630
Kristallgröße [mm^3]	$0,20 \cdot 0,20 \cdot 0,20$
Kristallhabitus	grüner Oktaeder
Meßmethode	φ -Scans
Meßbereich[°]	$\theta = 2,61 - 25,80$ $hkl = -23 \rightarrow 23; -23 \rightarrow 23; -23 \rightarrow 23$
Anzahl gemessener Reflexe	58433
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	1134 / 0,0971
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	628
Absorptionskorrektur	DIFABS
Max. / Min. Transmission	0,710/ 0,254
Daten / Verfeinerte Parameter	1134 / 72
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1000P)^2 + 0,0000P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0881$ $wR_2 = 0,2630$
GooF	$S = 2,010$
Flack-Parameter	$x =$ nicht bestimmbar

3A.12.5 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$

Für die Kristallstrukturberechnung von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ wurde aus einer Vielzahl an Möglichkeiten die kubisch primitive Raumgruppe $\text{Pn}\bar{3}n$ ausgewählt. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Clustereinheiten, welche mit dem zentralen Goldatom Au(2) die Positionen 0, 0, 0 bzw. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ mit der Punktsymmetrie 432 besetzen. Die acht peripheren Goldatome sitzen

auf den speziellen Lagen einer dreizähligen Achse mit der Zähligkeit 16. In der Nähe findet sich jedoch zusätzliche Elektronendichte auf einer allgemeinen Lage (Zähligkeit 48), die wegen der Symmetrie auf 3 Positionen verteilt ist und nicht einfach unterschlagen werden kann. Sie ist auf eine Fehlordnung der peripheren Goldatome zurückzuführen und mußte im Strukturmodell berücksichtigt werden. Für die allgemeine Lage wurde dabei der maximale Besetzungsgrad auf $1/3$ beschränkt. Eine Verfeinerung dieses Splitatom-Modells führte zum Ergebnis, daß die beide alternativen Positionen zu gleichen Teilen von Goldatomen besetzt sind. Somit ergibt sich für die spezielle Lage Au(1a) ein Besetzungsfaktor von $1/2$ während die allgemeine Lage Au(1b) jeweils nur zu $1/6$ besetzt ist.

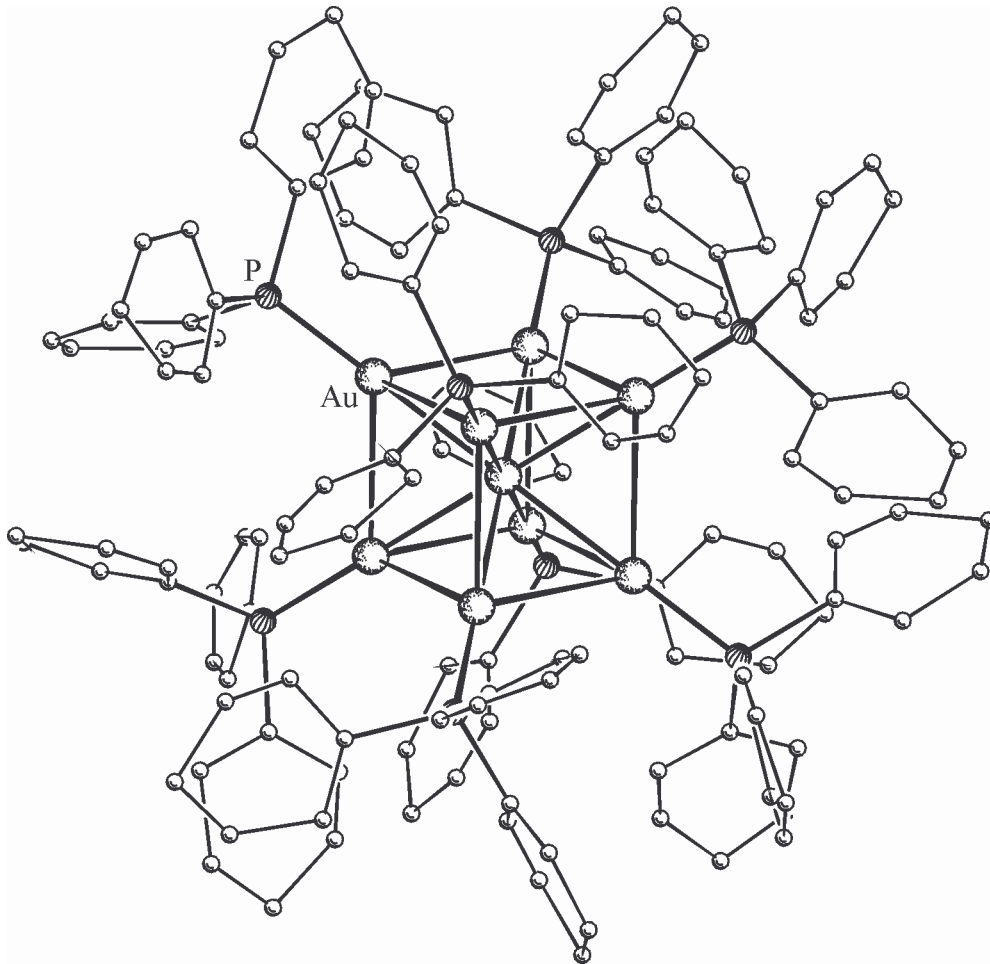


Abb. 49: Struktur des Clusters $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ ohne den Fehlordnungsanteil. (Man beachte die deformierten Phenylringe.)

Es soll nochmals betont werden, daß das hier vorgeschlagene Strukturmodell keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit erhebt, sondern nur einen Versuch darstellt, die zweifelsohne vorhandene Lagefehlordnung der Atome in der Clusterperipherie zu beschreiben.

Zum Vergleich durchgeführte Strukturrechnungen in zahlreichen anderen Raumgruppen des kubischen (z.B. $Pm\bar{3}m$, $Pm\bar{3}n$, $I432$, $I\bar{4}3m$ und $Im\bar{3}m$) bzw. tetragonalen ($I422$, $I4mm$ und $I\bar{4}/mmm$) Kristallsystems führten auf gleichartige Ergebnisse.

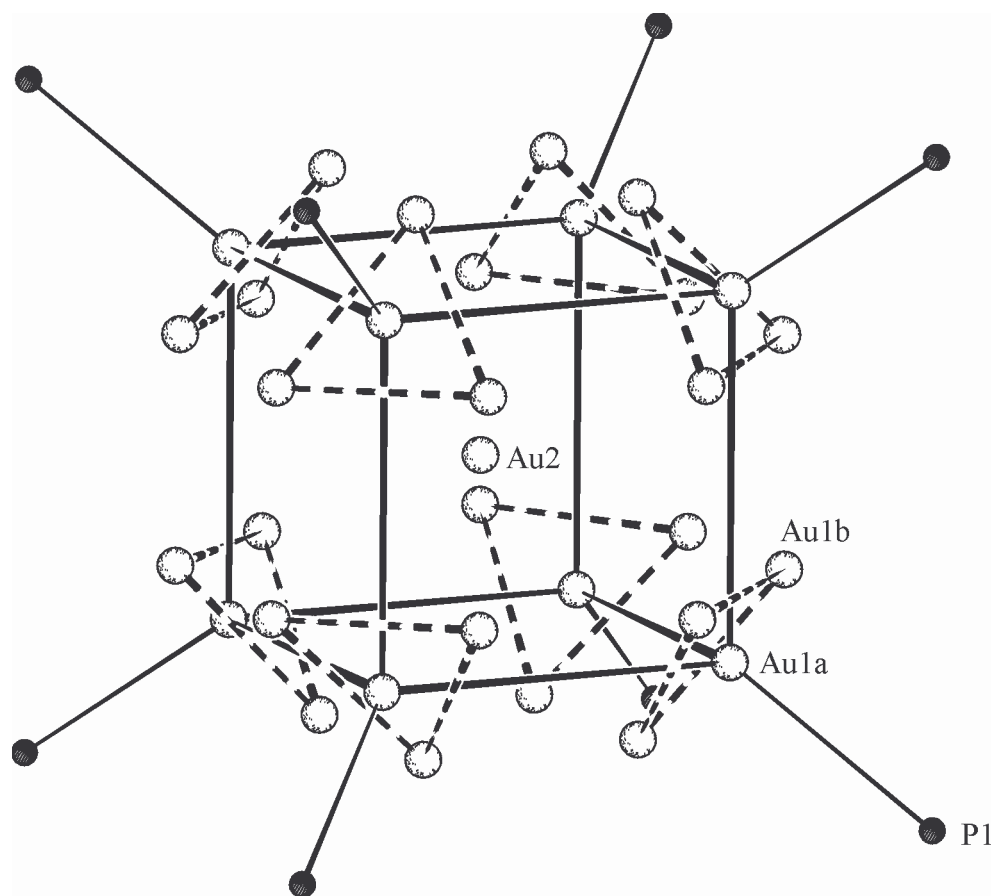


Abb. 50: Darstellung der Fehlordnung der Goldatome im Gerüst des Clusters $[Au_9(PPh_3)_8]^+$.

Aufgrund der Unsicherheit bezüglich der Raumgruppe und wegen der unbefriedigenden Gütefaktoren wird auf eine eingehende Diskussion der Struktur verzichtet. Tabelle 50 gibt nur die ermittelten interatomaren Abstände wieder, welche sich zum Teil erheblich von den

Werten für den unter 3A.8.9 beschriebenen Au_9 -Würfel unterscheiden. Sowohl die tangentialen als auch die peripheren Au–Au-Abstände weisen Werte auf, die um teilweise mehr als 10 pm über den dort aufgeführten liegen, während die Au–P-Bindung dazu im Vergleich deutlich zu kurz erscheint.

Tab. 50: Ausgewählte Abstände von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(2)–Au(1a)	272,9(2)	Au(1a)–Au(1a) [#]	315,2(2)
Au(2)–Au(1b)	269,9(3)	Au(1a)–P(1)	222(1)

Symmetriecode: # = $-x, -y, -z$

Für $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ existieren schon zwei frühere Kristallstrukturuntersuchungen. Die erste geht auf van der Velden et al. zurück [36]. Auch bei dieser Strukturbestimmung konnte die Raumgruppe (im trigonalen System) nicht eindeutig festgelegt werden und die Struktur nur über Anwendung eines Fehlordnungsmodells bis zu annehmbaren Gütefaktoren verfeinert werden. Bei der von J. Pethe in einer tetragonal innenzentrierten Raumgruppe durchgeführten Strukturrechnung wurde auf die Einführung eines Fehlordnungsmodells verzichtet, was sich in ungenügenden R-Werten niederschlägt [124].

Es ist erwähnenswert, daß sich die unterschiedlichen Aufstellungen der Elementarzellen ausgehend von der zu Anfang auf dem CAD4 gefundenen, reduzierten Zelle prinzipiell durch Transformationen ineinander überführen lassen.

Tabelle 51 zeigt eine Gegenüberstellung der bisherigen Versuche, die Struktur von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ hinlänglich zu bestimmen.

Tab. 51: Vergleichswerte für $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$

Kristalldaten für $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$			
Van der Velden et al. [36]			
Kristallsystem / Raumgruppe		trigonal / $R\bar{3}m$	
Gitterkonstanten [pm]	a =	1651	c = 4266(4)
Zellvolumen [pm^3] / Formeleinheiten	V =	$10078 \cdot 10^6$	Z = 3
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ / Gütefaktor		552	$R_1 = 0,056$
J. Pethe [124]			
Kristallsystem / Raumgruppe		tetragonal / $I4/mmm$	
Gitterkonstanten [pm]	a =	1879,8(1)	c = 1879,8(1)
Zellvolumen [pm^3] / Formeleinheiten	V =	$6643(1) \cdot 10^6$	Z = 2
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ / Gütefaktor		636	$R_1 = 0,3501$
vorliegende Arbeit; IPDS-Messung			
Kristallsystem / Raumgruppe		kubisch / $Pn\bar{3}n$	
Gitterkonstanten [pm]	a =	1911,06(8)	
Zellvolumen [pm^3] / Formeleinheiten	V =	$6979,5(5) \cdot 10^6$	Z = 2
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ / Gütefaktor		628	$R_1 = 0,0881$
vorliegende Arbeit; CAD4-Bestimmung „reduzierte Zelle“			
Kristallsystem			
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1649,7(2)	$\alpha = 109,45(2)$
	b =	1648,8(3)	$\beta = 109,47(1)$
	c =	1649,2(3)	$\gamma = 109,46(1)$
Zellvolumen [pm^3]	V =	$3454(2) \cdot 10^6$	

Goldclustern zeigen in Lösungen bekanntlich nichtstarres Verhalten mit einem schnellen Wechsel zwischen verschiedenen Anordnungen der äußeren Goldatome um das zentrale Au (siehe 2.1.3). Es wäre denkbar, daß dieses Charakteristikum bei $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ auch im Festkörper erhalten bleibt und die peripheren Au-Atome nicht statistisch auf verschiedene Ruhelagen verteilt sind, sondern ein dynamischer Übergang zwischen den alternativen Positionen stattfindet. Möglicherweise ließe sich dieser bei genügend tiefen Temperaturen einfrieren. Dies wäre auch eine Erklärung für die Erscheinung, daß beim Abkühlen auf dem CAD4-Diffraktometer eine Verbreiterung der Reflexe zu beobachten war, während nach Erwärmung auf Raumtemperatur wieder der vorige Zustand erreicht wurde.

3B Reduktion von Gold(I)-Komplexen

Die gängigste Methode zur Darstellung homonuklearer Goldcluster ist die Reduktion ein-kerniger Gold(I)phosphan-Komplexe des Typs $R_3E-Au-X$ ($E = P$, $R =$ Alkyl oder Arylreste, $X =$ einwertiges Anion). Das hierzu am häufigsten verwendete Reduktionsmittel ist $NaBH_4$, da es einfach zu handhaben und kostengünstig ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Es wurde gleichwohl eine Vielzahl anderer Reagenzien zur Reduktion eingesetzt. Auch die Synthese von Goldclustern durch Photolyse von Phosphangold(I)-Aziden und Isocyanaten ist hier einzureihen, da sie im Sinn einer reduktiven N_2 -Eliminierung verläuft.

Der anionische Bestandteil X der Gold(I)-Komplexe erfuhr diverse Abwandlungen, so verwendete man neben gut koordinierenden, eher kovalent gebundenen Halogeniden und Pseudohalogeniden auch schwach bzw. nicht koordinierende Anionen.

Darüber hinaus wurden die organischen Reste der Phosphanliganden variiert. So kamen Phosphane mit rein aliphatischen bzw. aromatischen, teilweise alkylierten oder halogenierten Resten R , aber auch gemischte PR_2R' zum Einsatz.

Es scheinen jedoch bisher nur wenige Anstrengungen unternommen worden zu sein, anstelle von Liganden ER_3 mit Phosphor als Donoratom auch die entsprechende Verbindungen der schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe zu verwenden. Dementsprechend dürftig sind in der Literatur die Angaben über Versuche, homonukleare Goldcluster durch Reduktion von Gold(I)-Verbindungen R_3EAuX mit Arsanen oder Stibanen, gegebenenfalls Bismutanen als Liganden darzustellen [5].

Einen kleinen, nicht vollständigen Überblick soll die folgende Zusammenstellung vermitteln:

Clusterdarstellung durch Reduktion von $R_3E-Au-X$ [18,19]:

- *Reduktionsmittel:* komplexe Hydride ($NaBH_4$, $LiAlH_4$)
 Borane (B_2H_6 , $B_{10}H_{14}$)
 $Ti(\eta^6-tol)_2$
 CO
 N_3^- , OCN^- (Photolysen mit reduktiver N_2 -Eliminierung)
- X : Halogenide (Cl^- , Br^- , I^-)
 Pseudohalogenide (SCN^- , N_3^- , OCN^- , CN^-)
 Nicht bzw. schlecht koordinierende Anionen (NO_3^- , PF_6^- , BF_4^-)

- *R*: aliphatische Reste (Me, Et, ^tBu, Cy)
 aromatische Reste (C₆H₅, C₆H₄Me, C₆H₂Me₃, C₆H₄OMe, C₆H₄Cl, C₆H₄F)
- *E*: nur P \implies Übertragung auf As, Sb, (Bi) möglich ?

Eine große Anzahl von Gold(I)-Komplexen R₃E AuX 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 [141]. Für deren Darstellung wird meistens von Gold(III)-Verbindungen wie der Tetrachlorogoldsäure H AuCl₄, einem ihrer Alkalisalze oder entsprechenden (Pseudo-)Halogenderivaten AuX₄[–] (X = Br, I, SCN, CN) ausgegangen. Im Fall von preiswerten Substanzen ER₃ dient der Ligand selbst als Reduktionsmittel für das Gold, was den Einsatz der doppelten molaren Menge erfordert.



Bei kostspieligeren oder nur mit großem Aufwand darzustellenden Verbindungen ER₃ ist eine vorgelagerte Reduktion des Golds mit SO₂ oder Sulfit zweckmäßig, wobei diese nur langsam erfolgt und schwer zu kontrollieren ist.



Diese allgemeinen Synthesewege sind für die meisten Liganden ER₃ mit E = P, As, Sb anwendbar [142]. Im Fall von Bismutanen BiR₃ endet die Reduktion der Gold(III)-Verbindungen nicht mit der Bildung von Gold(I)-Komplexen, sondern führt zur Entstehung von elementarem Gold.

Trotz der leichten Zugänglichkeit von Gold(I)-Komplexen R₃E AuX mit Arsen und Antimon als Donoratom E und ihrer relativ hohen Stabilität wurden diese bisher nicht ernsthaft auf ihre Verwendbarkeit als Startmaterial zur Herstellung von Goldclustern getestet. In den folgenden Abschnitten werden nun die Ergebnisse von Versuchen diskutiert, ausgehend von den Triphenylarsan-Gold(I)-Verbindungen Ph₃AsAuCl, Ph₃AsAuSCN, Ph₃AsAuBr, Ph₃AsAuI und Ph₃AsAuNO₃ sowie dem Triphenylstiban-Gold(I)-Komplex Ph₃SbAuCl durch Reduktion

homonukleare Goldcluster darzustellen. Im Zug dieser Untersuchungen wurde auch die „Standardverbindung“ Ph_3PAuCl nochmals der Reduktion mit NaBH_4 ausgesetzt. Darüber hinaus wurden die als N-Selectride® und K-Selectride® bezeichneten, 1,0-molaren Lösungen von $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ und $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ in THF als Reduktionsmittel eingesetzt.

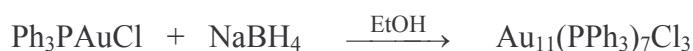
3B.1 Reduktion von Ph_3PAuCl mit NaBH_4

3B.1.1 Vorbemerkung

Die Reduktion von Ph_3PAuCl mit Natriumborhydrid in Ethanol ist vermutlich die erste Darstellung eines homonuklearen Goldclusters und wurde schon 1965 von Malatesta durchgeführt. Aufgrund der analytischen Untersuchungen wurde für die erhaltene Substanz irrtümlich die Formel $\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ postuliert [143]. Es ließen sich hieran anknüpfend noch weitere Gold(I)phosphan-Komplexe R_3PAuX ($\text{R} = \text{Arylreste}$, $\text{X} = (\text{Pseudo})\text{-Halogenide}$) durch NaBH_4 zu höhermolekularen Verbindungen umsetzen, deren Zusammensetzungen ebenfalls infolge von Elementaranalysen fälschlicherweise mit $\text{Au}_3(\text{PR}_3)_2\text{X}$ oder $\text{Au}_6(\text{PR}_3)_4\text{X}_2$ angegeben wurde [144]. Erst 1969 konnte nach einer Kristallstrukturbestimmung für $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3$ die wahre Konstitution dieser Goldcluster aufgeklärt werden [21]. Bei „ $\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ “ handelte es sich somit vermutlich um den analogen Undecagold-Cluster $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$. Es wurden in der Folge noch zahlreiche, weitere Cluster des Typs $\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_7\text{X}_3$ präpariert [24] und zum Teil durch Röntgendiffraktometrie strukturell charakterisiert (siehe Tab. 55). Für den „Urcluster“ $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ selbst sind jedoch weder korrekte analytische Daten noch eine Kristallstruktur veröffentlicht. Aus diesem Grund und um nebenbei eigene Erfahrungen über Durchführung und Ablauf der Reduktion von Gold(I)-Komplexe mit Natriumborhydrid zu sammeln, wurde diese Umsetzung durchgeführt.

3B.1.2 Darstellung von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$

Zu einer Suspension von Ph_3PAuCl in Ethanol gibt man die äquimolare Menge an festem NaBH_4 und läßt anschließend noch eine Stunde rühren bevor man das Lösemittel entfernt.



Nach Aufnehmen in CH_2Cl_2 und Abtrennen von Unlöslichem wird der durch Versetzen mit n-Hexan ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Nach erneutem Lösen in CH_2Cl_2 überschichtet man mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ und stellt den Ansatz zum langsamen Auskristallisieren bei Raumtemperatur ins Dunkle. Die Verbindung fällt in Form lösemittelhaltiger, zum Teil

stark verwachsener, roter Plättchen an. Die Kristalle verwittern an Luft nach einiger Zeit durch Lösemittelabgabe. Erstaunlich ist die schlechte Löslichkeit der kristallinen Substanz. In den sonst bei Neutralclustern verwendeten Lösemitteln Toluol und THF ist sie gänzlich unlöslich und sogar mit Dichlormethan lassen sich nur geringe Mengen wieder in Lösung bringen.

3B.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum des Clusters gleicht dem des einkernigen Edukt-Komplexes weitgehend und wird im Wesentlichen durch die Schwingungen des Triphenylphosphans geprägt. Ein charakteristischer Unterschied zeigt sich jedoch in der Lage der $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ -Schwingung. Diese wird von 330 cm^{-1} bei der Ausgangsverbindung Ph_3PAuCl nach 285 cm^{-1} für das Produkt $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ verschoben. Eine parallele Änderung der Wellenzahl wurde auch beim größten, bisher isolierten Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ mit $\nu(\text{Au}-\text{Cl}) = 280\text{ cm}^{-1}$ beobachtet [5].

Der für den unzersetzten Cluster erwartete Massenpeak erscheint nicht im FAB(5000)-MS. An seiner Stelle tritt bei $m/z = 4567,5$ ein Signal für ein Molekülion $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$ auf, das sich anscheinend durch Anlagerung eines zusätzlichen AuPPh_3^+ an $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ bildet. Als Fragment mit der höchsten Intensität wird $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_2]^+$ registriert, das aus $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ durch Abspaltung eines Cl^- entsteht. Als weitere Bruchstücke werden Fragmentationen mit elf, zehn oder neun Au-Atomen nachgewiesen.

Tab. 52: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$

m/z	Zuordnung	=	
4567,5	$[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{Au} + \text{PPh}_3$
4073,6	$[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_2]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Cl}$
3811,7	$[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}_2]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - \text{Cl}$
3578,9	$[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - \text{PPh}_3 - 2\text{ Cl}$
3316,4	$[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 2\text{ PPh}_3 - 2\text{ Cl}$
3053,1	$[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 3\text{ PPh}_3 - 2\text{ Cl}$
2820,5	$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 2\text{ Au} - 3\text{ PPh}_3 - 3\text{ Cl}$
2791,1	$[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 4\text{ PPh}_3 - 2\text{ Cl}$
2558,7	$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 2\text{ Au} - 4\text{ PPh}_3 - 3\text{ Cl}$

3B.1.4 Strukturbestimmung von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,40 \cdot 0,20 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$ auf einen Glasfaden mit Vakuumfett aufgebracht. Die Messung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer erfolgte bei -60°C unter Stickstoff. Für die Bestimmung der Elementarzelle durch eine Ausgleichsrechnung wurden 25 Reflexe in einem Beugungswinkelbereich von $\theta = 16,7 - 22,3^\circ$ verwendet.

Tab. 53: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Verbindung	$\text{Au}_{11}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Summenformel	$\text{C}_{127}\text{H}_{107}\text{Au}_{11}\text{Cl}_5\text{P}_7$	
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	4193,80
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	1789,2(2)
	b =	2612,3(2)
	c =	2696,1(1)
	$\beta =$	91,777(6)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$12594(2) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	4
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,212
Strahlung	$\lambda =$	CuK_α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	25,590
Meßtemperatur [K]	T =	213(2)
F(000)	7712	
Kristallgröße [mm^3]	0,40 · 0,20 · 0,05	
Kristallhabitus	rote Platte	
Meßmethode	ω -Scans	
Meßbereich[°]	$\theta =$	5,20 – 65,19
	hkl =	$-1 \rightarrow 21; -1 \rightarrow 30; -31 \rightarrow 31$
Anzahl gemessener Reflexe	23874	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	20588 / 0,0383	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	13589	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,453 / 0,042	
Daten / Verfeinerte Parameter	20588 / 1360	
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0933\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0591
	w $\text{R}_2 =$	0,1514
Goof	S =	1,003

Von den mit CuK_α -Strahlung gemessenen 23874 Reflexen im Beugungswinkelbereich $\theta = 5 - 65^\circ$ konnten 13589 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ registriert werden. Der Zerfall des Kristalls wurde anhand der 3 Kontrollreflexe mit 17% bestimmt und bei der Datenreduktion korrigiert.

Die systematischen Auslöschungen führten auf die Raumgruppe $P2_1/n$, in welcher die Struktur bestimmt werden konnte. Mit Direkten Methoden ließen sich die Goldatome des Clusters und die Positionen von einigen Phosphor- bzw. Chloratomen auffinden. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen erbrachten die Lagen der restlichen P- und Cl-Atome sowie sämtlicher Kohlenstoffatome der Phenylringe. Das ins Kristallgitter eingelagerte Dichlormethan nimmt dort 2 nicht äquivalente Lagen ein und wurde mit einem Besetzungsfaktor von je 0,5 verfeinert. Ein weiteres Lösemittelmolekül, bei dem es sich wohl um Diisopropylether handelt, konnte nicht befriedigend verfeinert werden. Durch Anwendung der SQUEEZE-Option im Programm Platon wurde der Beitrag dieser verbliebenen Elektronendichte vom gemessenen Datensatz abgezogen. Die korrigierten Daten wurden anschließend einer Absorptionskorrektur mit DIFABS unterzogen. Nach Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome wurden die Wasserstoffatome auf idealisierten Lagen berechnet, was einen R_1 -Wert von 0,0591 ergab.

3B.1.5 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Der Neutralcluster $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ bildet in Dichlormethan / Diisopropylether unter Lösemittleinbau Kristalle mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle befinden sich $Z = 4$ isolierte Clustereinheiten. Für das ins Kristallgitter eingelagerte CH_2Cl_2 werden zwei allgemeine Lagen gefunden, die sich mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 verfeinern lassen.

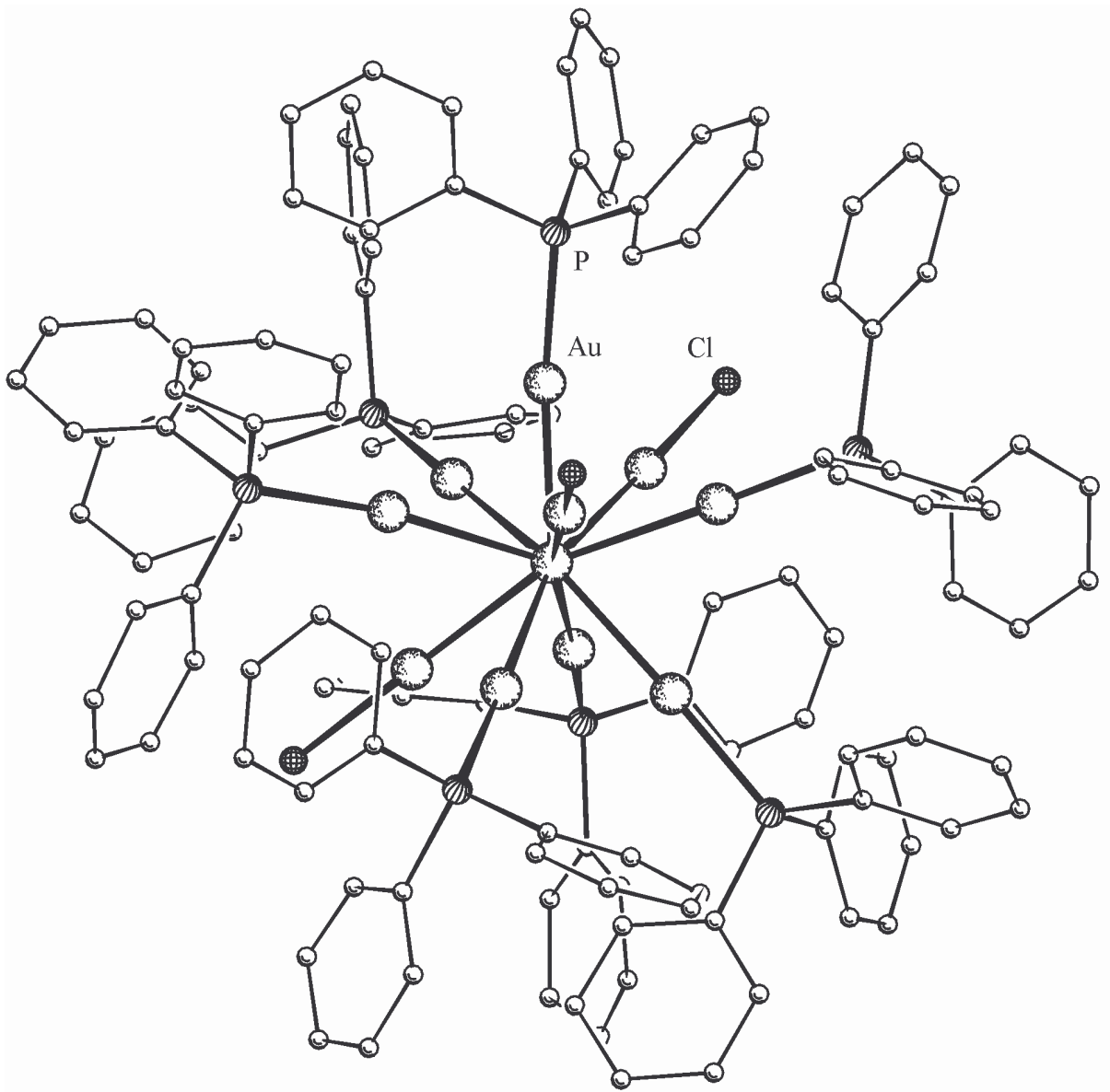


Abb. 51: Molekülstruktur von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ (ohne Wasserstoffatome). In dieser Ansicht sind nur die starken Bindungen vom zentralen zu den peripheren Goldatomen als solche eingezeichnet.

Die elf Goldatome bilden ein zentriertes Polyeder mit einer angenährten C_{3v} - oder zumindest C_3 -Symmetrie, das sich auf mehrere Arten beschreiben läßt:

Älteren Veröffentlichungen [21] folgend kann das Au_{11} -Gerüst als Kombination einer pentagonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide beschrieben werden, die über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind (siehe Abb. 52). Das zentrale Atom Au(1) besetzt dabei die gemeinsame Ecke und bildet die Spitze der quadratischen Pyramide mit den Atomen Au(8) bis Au(11) in der Basisfläche. Zusammen mit Au(2) besetzt es auch die axialen Positionen der Bipyramide deren pentagonale Fläche aus Au(3) bis Au(7) gebildet wird.

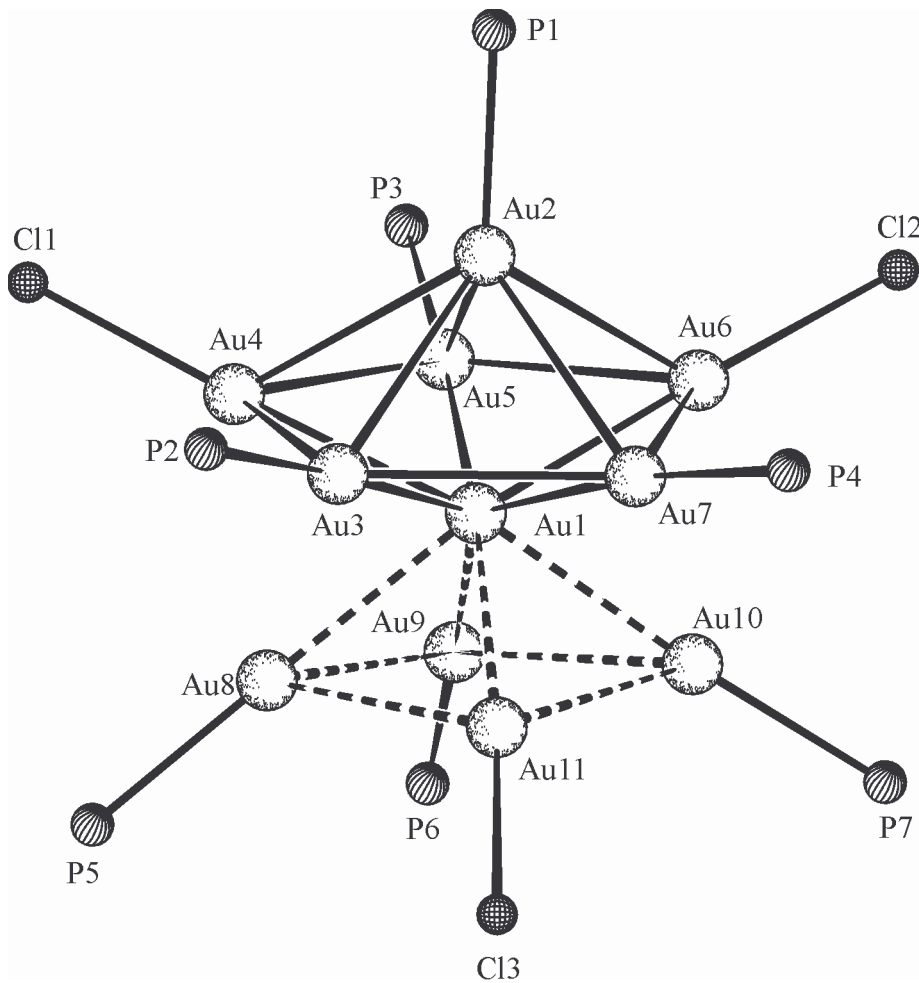


Abb. 52: Darstellung des Clustergerüsts von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ als Kombination einer pentagonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide mit dem gemeinsamen Atom Au(1).

In neueren Publikationen wird eine Beschreibung als unvollständiges Ikosaeder vorgezogen, bei dem eine Dreiecksfläche durch ein einzelnes Goldatom ersetzt ist. Eine alternative Darstellung des Metallgerüsts als ein zentrierter Sechsring-Sessel mit einem einzelnen Au-Atom darüber und einem Gold-Dreieck darunter ist als äquivalent anzusehen. (Ein Ikosaeder kann prinzipiell als Sechsring in Sesselform mit einem Dreieck oberhalb und einem weiteren Dreieck unterhalb des Sessels dargestellt werden.) In Abb. 53 verläuft die dreizählige Achse durch das apikale Atom Au(9) und das zentrale Au(1). Der Sessel besteht aus Au(4), Au(5), Au(6), Au(8), Au(10) und Au(11), das Dreieck wird von Au(2), Au(3) und Au(7) gebildet.

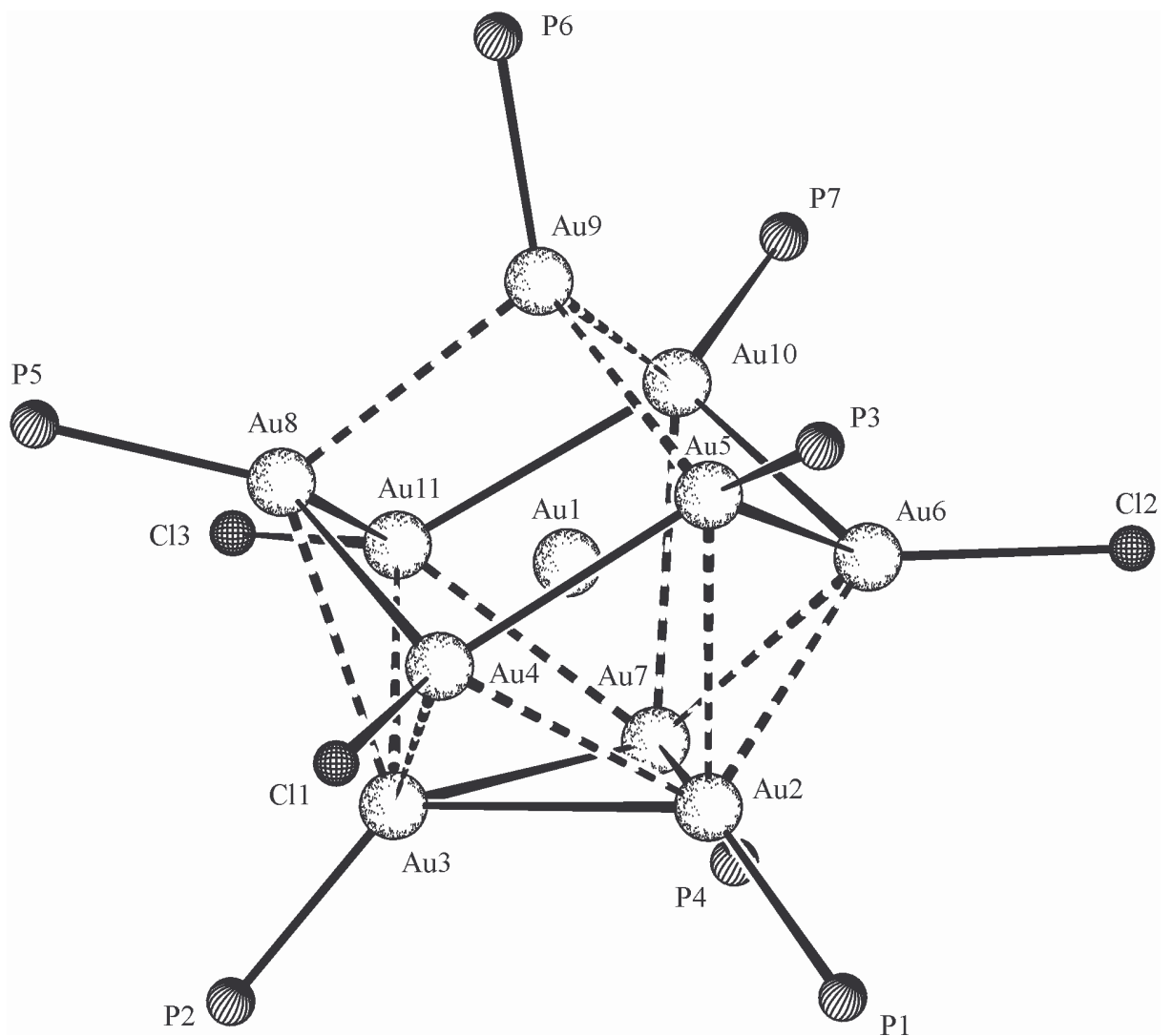


Abb. 53: Darstellung des Clustergerüsts von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ als zentrierter Sechsring-Sessel mit einem einzelnen Au-Atom darüber und einem Gold-Dreieck darunter (unvollständiges Ikosaeder).

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturbeschreibung besteht in der Annahme eines zentrierten Würfels (Au(1) im Zentrum von Au(4) bis Au(6) sowie Au(8) bis Au(11)) bei dem eine Ecke durch ein Dreieck aus den Goldatomen Au(2), Au(3) und Au(7) eingenommen wird (Abb. 54).

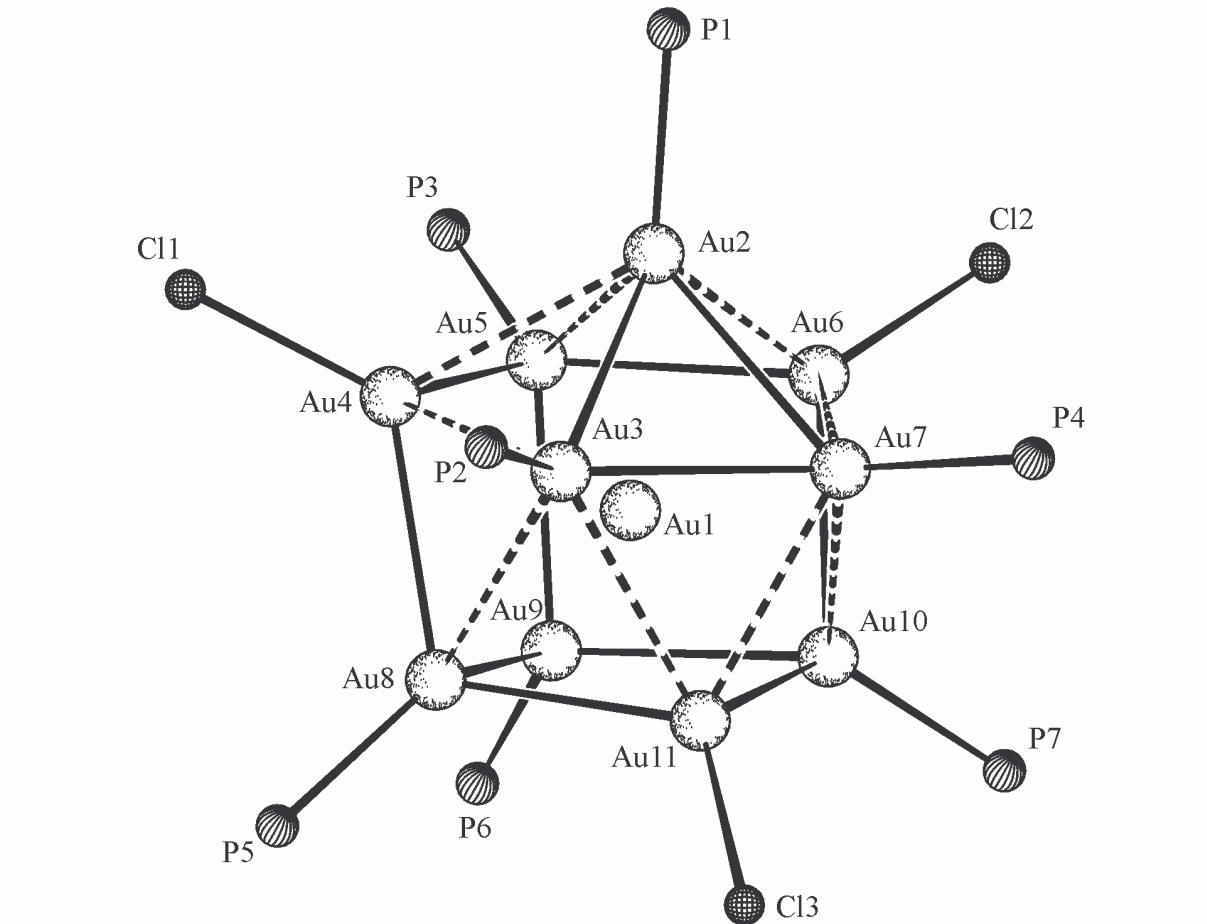


Abb. 54: Darstellung des Clustergerüsts von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ als zentrierter Würfels, dessen eine Ecke durch ein Dreieck aus Goldatomen besetzt wird.

Das Vorhandensein dieser alternativen Strukturbeschreibungen zeigt, daß sich das Gerüst von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ nicht schlüssig und eingängig beschreiben läßt. Die Symmetrie von C_{3v} ist nur eine sehr geschönte Auffassung der tatsächlichen Geometrie. Auch die großen Bereiche, in denen die Bindungslängen schwanken, sind Ausdruck von starken Verzerrungen der idealisierten Symmetrie.

Tab. 54: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	267,7(1)	Au(5)–Au(6)	291,8(1)
Au(1)–Au(3)	267,5(1)	Au(5)–Au(9)	292,4(1)
Au(1)–Au(4)	270,4(1)	Au(6)–Au(7)	307,8(1)
Au(1)–Au(5)	267,3(1)	Au(6)–Au(10)	285,4(1)
Au(1)–Au(6)	269,0(1)	Au(7)–Au(10)	320,0(1)
Au(1)–Au(7)	267,3(1)	Au(7)–Au(11)	289,9(1)
Au(1)–Au(8)	267,1(1)	Au(8)–Au(9)	293,0(1)
Au(1)–Au(9)	261,0(1)	Au(8)–Au(11)	283,8(1)
Au(1)–Au(10)	266,7(1)	Au(9)–Au(10)	297,6(1)
Au(1)–Au(11)	270,2(1)	Au(10)–Au(11)	290,3(1)
Au(2)–Au(3)	304,1(1)	Au(2)–P(1)	228,2(4)
Au(2)–Au(4)	302,8(1)	Au(3)–P(2)	227,6(4)
Au(2)–Au(5)	310,0(1)	Au(5)–P(3)	226,7(4)
Au(2)–Au(6)	287,4(1)	Au(7)–P(4)	228,5(4)
Au(2)–Au(7)	301,0(1)	Au(8)–P(5)	226,8(5)
Au(3)–Au(4)	285,0(1)	Au(9)–P(6)	227,3(4)
Au(3)–Au(7)	297,2(1)	Au(10)–P(7)	228,1(4)
Au(3)–Au(8)	311,3(1)	Au(4)–Cl(1)	235,3(4)
Au(3)–Au(11)	304,7(1)	Au(6)–Cl(2)	236,7(5)
Au(4)–Au(5)	284,3(1)	Au(11)–Cl(3)	236,2(4)
Au(4)–Au(8)	289,4(1)		
Winkel in °			
Au(1)–Au(2)–P(1)	173,3(1)	Au(1)–Au(7)–P(4)	171,8(1)
Au(1)–Au(3)–P(2)	175,3(1)	Au(1)–Au(8)–P(5)	176,2(1)
Au(1)–Au(4)–Cl(1)	177,8(1)	Au(1)–Au(9)–P(6)	176,1(1)
Au(1)–Au(5)–P(3)	177,0(1)	Au(1)–Au(10)–P(7)	176,6(1)
Au(1)–Au(6)–Cl(2)	178,0(1)	Au(1)–Au(11)–Cl(3)	175,7(1)

Die Abstände vom zentralen Atom Au(1) zu den zehn peripheren Atomen Au(2) bis Au(11) sind noch relativ einheitlich und betragen zwischen 261,0 und 270,4 pm, wobei v. a. die Bindung des Zentralatoms zum apikalen Au(9) mit dem deutlich kürzesten Abstand als sehr starke Bindung aufzufassen ist. Die Distanzen zwischen den peripheren Atomen streuen hingegen über einen sehr weiten Bereich mit den Randwerten 283,8 und 320,0 pm. Der dabei längste Abstand von Au(7) zu Au(10) liegt auf der Grenze dessen, was gemeinhin noch als Au–Au-Wechselwirkung angesehen wird.

Drei der peripheren Goldatome werden von Cl⁻ koordiniert, die anderen sieben Au binden je einen PPh₃-Liganden. Die Au–P-Bindungen mit durchschnittlich 227,6 pm und v. a. die Au–Cl-Bindungen mit im Schnitt 236,1 pm sind gegenüber den Bindungslängen des Edukts Ph₃PAuCl (Au–P = 223,5 und Au–Cl = 227,9 pm [145]) zwar aufgeweitet, liegen aber im Bereich von Einfachbindungen. Die einzelnen Au(1)–Au–PPh₃-Baugruppen sind mit Winkel von 171,8 bis 178,0° ungefähr linear angeordnet.

Tab. 55: Vergleich der Au–Au-Abstände von bekannten undecanuklearen Goldclustern
Abstände in pm, (Standardabweichungen in Klammern)

	radiale Au–Au	periphere Au–Au	
[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)	[146]
[Au ₁₁ {P(p-C ₆ H ₄ Cl) ₃ } ₇ I ₃]	261,2(4) – 271,6(4)	286,1(6) – 316,5(9)	[147]
[Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ I ₃]	263,4(1) – 273,2(2)	282,5(1) – 319,2(1)	[148]
[Au ₁₁ (PPh ₃) ₈ Cl ₂]PF ₆	263,9(1) – 273,6(1)	287,9(1) – 309,0(7)	[33]
[Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ (CNPr ⁱ) ₂](PF ₆) ₂	262,7(4) – 269,3(3)	292,7(3) – 305,1(3)	[149]
[Au ₁₁ (PPh ₂ C ₃ H ₆ PPh ₂) ₅](SCN) ₃	266,9(8) – 274,6(9)	290,7(8) – 308,7(8)	[150]
[Au ₁₁ (PMePh ₂) ₁₀](C ₂ B ₉ H ₁₂) ₃	266,0(1) – 276,0(1)	288,3(1) – 296,0(1)	[151]
[Au ₁₁ (PMePh ₂) ₁₀](C ₂ B ₉ H ₁₂) ₃ · 4 THF	265,6(1) – 274,8(1)	286,0(1) – 304,8(1)	[151]

Undecanukleare Cluster sind sehr gängige Vertreter für höhernukleare Goldphosphan-Verbindungen. Es wurden zahlreiche Beispiele dieses Strukturtyps synthetisiert und zu einem großen Teil auch mit röntgenographischen Methoden strukturell charakterisiert. Die Mehrheit davon besitzt ein Clusterskelett, welchem die oben beschriebene, zentrierte Struktur aus Metallatomen zugrunde liegt. Daneben gibt es zwei Kristallmodifikationen des Clusters

$[\text{Au}_{11}(\text{PMePh}_2)_{10}]^{3+}$, dessen Grundgerüst sich besser als eine zentrierte, zweifach überdachte quadratische Antipyramide bzw. eine zweifach überdachte, zentrierte Krone veranschaulichen läßt. Sie werden ebenfalls in Tabelle 55 unter Angabe der Bereiche für die Au–Au-Abstände aufgeführt.

In der $[\text{Au}_{11}]^{3+}$ -Einheit stehen acht Elektronen für die Besetzung der vier bindenden Cluster-MO zur Verfügung, wie es für sphäroidale Goldcluster zu erwarten ist. Nur am Rande soll noch eine frühere Modellvorstellung der chemischen Bindungen in Au_{11} -Cluster erwähnt werden. Dem zentralen Goldatom wurde aufgrund der kurzen Abstände zu den peripheren Au-Atomen und dem damit verbundenen, kleineren Atomradius die Oxidationsstufe +3 zugeschrieben. Um die Edelgaskonfiguration zu erlangen, benötigt dieses $d^8\text{-Au}^{3+}$ die Elektronen der zehn peripheren Au^0 , wobei die Au-Ligand-Einheiten formal als Ein-Elektronen-Donoren aufgefaßt werden. Einige Autoren gingen aufgrund der Annahme, daß in undecanuklearen Goldclustern die Au-Atome in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen sollen soweit, diese als intermetallische Verbindungen zu deuten [21, 146, 147].

3B.2 Reduktion von Ph_3PAuCl mit Selectride®

3B.2.1 Vorbemerkung

Wie schon mehrfach erwähnt sind die als N- und K-Selectride® bezeichneten Lösungen von $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ bzw. $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ in THF ausgezeichnete Reduktionsmittel für Carbonylverbindungen. Bei den Umsetzungen der Cyclopentadienylcarbonylmetallate $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ und $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ mit $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$, bei denen immer mit einem geringen Überschuß an Selectride® gearbeitet wurde, entstand als eines der Produkte der homonukleare Cluster $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (siehe 3A.8 und 3A.12). Dieser bildet sich möglicherweise durch eine Reduktion der Ausgangsverbindung $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ durch die Carbonylmetallate gegebenenfalls auch durch nicht verbrauchtes Selectride®. Diese Beobachtungen führte zum Gedanken N- oder K-Selectride® als alternatives Reagens zu NaBH_4 zu verwenden und für die Reduktion von Gold(I)-Verbindungen R_3EAuX einzusetzen.

3B.2.2 Darstellung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$

Für die Reaktionen von Ph_3PAuCl mit N- bzw. K-Selectride® wurden äquimolare Mengen der Ausgangsverbindungen umgesetzt. Das Reduktionsmittel wird mittels einer gasfesten Spritze abgemessen und langsam zur Lösung des Goldkomplexes in THF zugetropft. Man läßt ½ Stunde rühren, bevor man eine gesättigte Lösung von NaBF_4 bzw. KPF_6 in THF und wenig H_2O zugibt. (Das Wasser dient zum einen zur Erhöhung der Löslichkeit der Salze, zum anderen soll es verbliebenes Selectride® zerstören.) Nach Entfernen des Lösemittels wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und mit n-Hexan gefällt.

Im Fall der Umsetzung von Ph_3PAuCl mit $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ und KPF_6 wurde das Rohprodukt als dunkelbraunes Pulver erhalten und nach Waschen mit n-Hexan und Et_2O zum Kristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pr}_2\text{O}$ angesetzt. Nach wenigen Tage bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß konnten dunkelbraune Kristallblöckchen der Verbindung $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden.



Das Rohprodukt der Umsetzung von Ph_3PAuCl mit $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ und NaBH_4 fiel zunächst als braunes Öl an. Erst nach mehrmaligem Wiederaufnehmen in CH_2Cl_2 und erneuter Ausfällung mit n-Hexan wurde ein pulveriger, hellbrauner Feststoff erhalten, der nach Auswaschen mit n-Hexan und Et_2O zum Kristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / {}^i\text{Pr}_2\text{O}$ angesetzt wurde. Nach etwa einer Woche bei Raumtemperatur im Dunkeln haben sich gelbbraune Kristalle von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ gebildet.



Die Auswertung der Massenspektren (siehe unten) und die erste, oberflächliche Begutachtung der Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung (siehe Diskussion der Strukturen) könnten zu dem Schluß verleiten, daß bei den Umsetzungen von Triphenylphosphangoldchlorid mit K-Selectride® bzw. N-Selectride® zwei prinzipiell völlig unterschiedliche Verbindungen entstehen. Dies soll auch in den vorläufig gewählten Formulierungen der Reaktionsgleichungen zum Ausdruck kommen. Demgemäß würde die Reduktion von Ph_3PAuCl mit $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ zum homonuklearen, hexaatomaren Goldcluster $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ führen, während bei Verwendung von $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ als Reduktionsmittel das zum hypothetischen CH_6^{2+} isolobale Hexaauriomethanium-Dikation $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ entstünde.

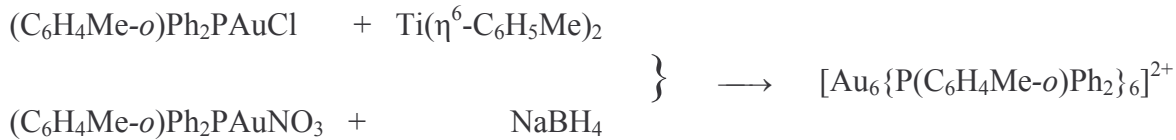
Es erscheint jedoch überaus unwahrscheinlich, daß allein das Vorhandensein von verschiedenen Alkaliionen (K und Na als Gegenionen der Trialkylborhydride) und die Zugabe von unterschiedlichen anorganischen Salzen (KPF_6 bzw. NaBF_4) zur Verbesserung der Kristallisierbarkeit der Substanzen, diese unterschiedlichen Reaktionsverläufe bewirken können.

In der Literatur findet sich zu den beiden Clusterkationen schon eine Vielzahl an Publikationen. Der Cluster $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ wurde 1983 erstmals von Mingos et al. beschrieben. Sie erhielten ihn bei der Umsetzung von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ mit $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ im Verhältnis 1:1 in methanolischer Lösung [152].

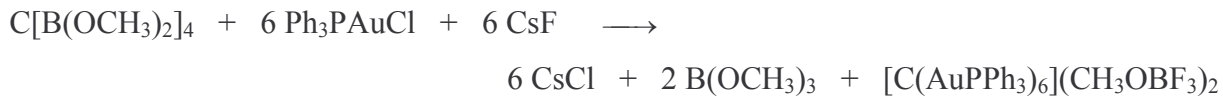


Durch eine Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde die Geometrie des Clusterskeletts als das eines kantenverknüpftes Tetraederpaar erkannt und damit eine frühere, theoretische Vorhersage bezüglich der Struktur von $(\text{AuL})_6^{2+}$ -Aggregaten bestätigt [47].

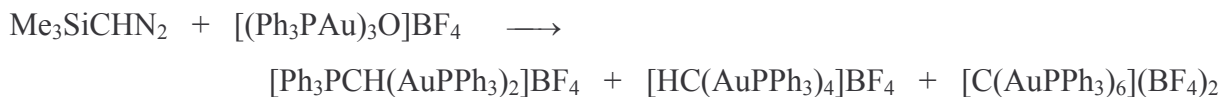
In der Folgezeit konnte dieselbe Arbeitsgruppe durch Reduktion von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}o)\text{Ph}_2\text{PAuNO}_3$ und $\text{CyPh}_2\text{PAuNO}_3$ mit NaBH_4 bzw. von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}o)\text{Ph}_2\text{PAuCl}$ mit $\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$ die Clusterverbindungen $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}o)\text{Ph}_2\}_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$) und $[\text{Au}_6(\text{PCyPh}_2)_6](\text{NO}_3)_2$ darstellen, welche dieselbe kantenverknüpfte, bitetraedrische Struktur aufweisen [153].



Auf Schmidbaur et al. geht die Entdeckung des kohlenstoffzentrierten Goldclusters $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ zurück. Die erste Darstellung gelang ihm 1988 durch die Umsetzung von Tetrakis(dimethoxyboryl)methan $\text{C}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_4$ mit Ph_3PAuCl in Anwesenheit von CsF , als Verbindung mit dem ungewöhnlichen Anion $(\text{CH}_3\text{OBF}_3)^-$ [154].



Erst vor kurzem berichtete die Arbeitgruppe über eine alternative Darstellung ausgehend von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ und Trimethylsilyldiazomethan $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$. Dabei wurden das Clusterdikation $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ und zwei weitere, ionischen Goldverbindungen als BF_4^- -Salze erhalten [155].



Sowohl eine Strukturanalyse der Verbindung $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{CH}_3\text{OBF}_3)_2$ als auch von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wiesen das Vorliegen von verzerrten Au_6 -Oktaedern mit einem Kohlenstoffatom im Zentrum nach. Erst durch den Einbau dieses C-Atoms mit seinen vier zusätzlichen Elektronen in den Goldcluster wird dessen oktaedrische Geometrie gegenüber der des kantenverknüpften Doppeltetraeders energetisch begünstigt (siehe MO-Diagramm in Abb. 57)

Schon 1972/73 berichteten Bellon et al. über den Cluster „ $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_3\}_6](\text{BPh}_4)_2$ “ den sie bei der Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_3\text{PAuNO}_3$ mit NaBH_4 in minimaler Ausbeuten erhalten hatten [156].



Die Auswertung eines Reflexdatensatzes, aufgrund mäßiger Kristallqualität zusammengefügt aus Messungen von drei verschiedenen Einkristallen, zeigte sechs Goldatome, welche ein zentrosymmetrisches, verzerrtes Oktaeder bilden, das erstaunlicherweise im Zentrum nicht besetzt sein sollte. Daher erregte dieser Cluster lange Zeit Aufsehen, da er mit seiner Geometrie nicht in die Gesamtsystematik der Goldcluster integriert und seine Synthese nie reproduziert werden konnte. Schon in der Originalliteratur wird aber ehrlicherweise über verbliebene Elektronendichte im Zentrum des Clusters berichtet.

Eine erneute Inspektion des Röntgenstrukturdatensatzes von „ $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_3\}_6](\text{BPh}_4)_2$ “ seitens Schmidbaurs veranlaßte diesen zur Annahme, daß es sich bei der beträchtlichen Restelektronendichte um eine interstitielles C-Atom handeln sollte. Da gleichfalls eine große Übereinstimmung bezüglich der Abmessungen der beiden Au_6 -Polyeder in $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ und „ $[\{\text{Au}_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_3\}_6]^{2+}$ “ gefunden wurde, scheint es sich anscheinend doch um einen kohlenstoffzentrierten Cluster $[\text{C}\{\text{Au}_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_3\}_6]^{2+}$ zu handeln, dessen Entstehung auf „C-spendende Verunreinigungen“ zurückgeführt werden kann [154].

3B.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

a) $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$

Das Schwingungsspektrum zeigt außer den Banden der PPh_3 -Liganden des Goldclusters die für das PF_6^- -Gegenion erwarteten Absorptionen bei $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst})$; $\delta(\text{F-P-F}) = 558(\text{m})$ cm^{-1} .

Die Auswertung des FAB(5000)-Massenspektrums von Kristallen der Verbindung ist in Tabelle 56 aufgeführt. Der mit hoher Intensität registrierte Peak bei $m/z = 1377,3$ entspricht sowohl dem zweifach geladenen Clusterkation $\text{M}^{2+} = [\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ als auch einem halb so schweren, aber nur einfach geladenen Fragment $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3]^+$. Ein Signal für ein Monokation

$M^+ = [Au_6(PPh_3)_6]^+$ wird nicht gefunden. Ansonsten lassen sich alle weiteren Peaks Clusterionen mit vier bis acht Goldatomen zuordnen, wobei die kleineren Fragmentionen durch sukzessive Abspaltung von PPh_3 -Liganden oder ganzen $AuPPh_3$ -Gruppen gebildet werden, die größeren durch Rekombination dieser Einheiten untereinander bzw. mit dem Ausgangscluster entstehen. Interessanterweise werden auch die Signale für zwei Ionenpaare bestehend aus einem Au_8 -Clusterion und einem PF_6^- -Gegenion aufgefunden. Es lassen sich allerdings keine Peaks für kohlenstoffzentrierte Clusterfragmente wie im nachfolgend aufgeführten Spektrum für $[C(AuPPh_3)_6](BF_4)_2$ beobachten.

Tab. 56: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[Au_6(PPh_3)_6](PF_6)_2$

m/z	Zuordnung	=	
3558,0	$[Au_8(PPh_3)_7PF_6]^+$	=	$M^+ + 2 Au + PPh_3 + PF_6$
3411,3	$[Au_8(PPh_3)_7]^+$	=	$M^+ + 2 Au + PPh_3$
3294,7	$[Au_8(PPh_3)_6PF_6]^+$	=	$M^+ + 2 Au + PF_6$
3148,6	$[Au_8(PPh_3)_6]^+$	=	$M^+ + 2 Au$
2887,5	$[Au_8(PPh_3)_5]^+$	=	$M^+ + 2 Au - PPh_3$
2625,0	$[Au_8(PPh_3)_4]^+$	=	$M^+ + 2 Au - 2 PPh_3$
2493,7	$[Au_6(PPh_3)_5]^+$	=	$M^+ - PPh_3$
2427,1	$[Au_7(PPh_3)_4]^+$	=	$M^+ + Au - 2 PPh_3$
2231,6	$[Au_6(PPh_3)_4]^+$	=	$M^+ - 2 PPh_3$
2164,9	$[Au_7(PPh_3)_3]^+$	=	$M^+ + Au - 3 PPh_3$
2034,6	$[Au_5(PPh_3)_4]^+$	=	$M^+ - Au - 2 PPh_3$
1902,9	$[Au_7(PPh_3)_2]^+$	=	$M^+ + Au - 4 PPh_3$
1771,3	$[Au_5(PPh_3)_3]^+$	=	$M^+ - Au - 3 PPh_3$
1705,9	$[Au_6(PPh_3)_2]^+$	=	$M^+ - 4 PPh_3$
1574,4	$[Au_4(PPh_3)_3]^+$	=	$M^+ - 2 Au - 3 PPh_3$
1509,3	$[Au_5(PPh_3)_2]^+$	=	$M^+ - Au - 4 PPh_3$
1377,3	$[Au_6(PPh_3)_6]^{2+} / [Au_3(PPh_3)_3]^+$	=	M^{2+} / M^+
1247,9	$[Au_5PPh_3]^+$	=	$M^+ - Au - 5 PPh_3$

Zum Vergleich wird ein der Literatur [157] entnommenes Massenspektrum für die Verbindung $[Au_6(PPh_3)_6](NO_3)_2$ wiedergegeben. Im Gegensatz zum MS von $[Au_6(PPh_3)_6](PF_6)_2$ kann hier das Monokation M^+ beobachtet werden, während andererseits keine höhermolekularen Clusterionen auftauchen und auch das Dikation M^{2+} nicht erscheint. Die mit * gekennzeichneten Fragmentionen werden in beiden Massenspektren gefunden.

Tab. 57: FAB-Massenspektrum für $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ aus [157]

m/z	Zuordnung
2755,21	M^+
2555,36	$\text{M}^+ + \text{NO}_3 - \text{PPh}_3$
2493,45	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$ *
2296,42	$\text{M}^+ - \text{Au} - \text{PPh}_3$
2230,42	$\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3$ *
2033,80	$\text{M}^+ - \text{Au} - 2 \text{PPh}_3$ *
1968,36	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3$
1891,29	$\text{M}^+ - 3 \text{PPh}_3 - \text{Ph}$
1836,21	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 2 \text{PPh}_3$
1771,10	$\text{M}^+ - \text{Au} - 3 \text{PPh}_3$ *
1706,26	$\text{M}^+ - 4 \text{PPh}_3$ *

b) $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$

Im IR-Spektrum der Verbindung sind vor allem die Schwingungen des Triphenylphosphans zu sehen. Das BF_4^- -Ion ist für eine sehr starke, breite Bande bei 1056 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1083 cm^{-1} verantwortlich. Die Aufspaltung dieser $\nu(\text{B-F})$ -Schwingungsbande zu einem Dublett ist auf das Vorhandensein der beiden Isotope ^{10}B und ^{11}B zurückzuführen. Vergleichsspektren von Alkali-Tetrafluoroboraten weisen bezüglich der Wellenzahlen für $\nu(\text{B-F})$ sehr unterschiedliche Werte auf, die sich über ein Gebiet von ca. 1000 bis 1150 cm^{-1} erstrecken [158]. Die laut Literatur im Bereich von etwa 520 bis 560 cm^{-1} liegenden, schwachen Absorptionen für $\delta(\text{F-B-F})$ lassen sich nicht beobachten, da sie von starken Banden des PPh_3 überdeckt werden.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Kristallen der Substanz werden als schwerste Ionen das Monokation $\text{M}^+ = [\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^+$ und das Ionenpaar $\text{M}^+ + \text{BF}_4^-$ ($m/z = 2767,3$ bzw. $2854,0$) nachgewiesen. Das Dikation $\text{M}^{2+} = [\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ erscheint im FAB(5000)-MS als das Signal mit der höchsten Intensität bei $m/z = 1383,6$; daneben werden weitere mit Kohlenstoff zentrierte Fragmente beobachtet. Zusätzlich werden einige nicht zentrierte Clusterionen wie $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$ und $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_2]^+$ detektiert, die auch im MS von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ auftauchen. Die Frage, ob sich diese erst unter den Bedingungen des Fast-

Atom-Bombardments bilden oder auf die Anwesenheit des Clusters $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ in den Kristallen zurückzuführen sind, läßt sich nicht beantworten.

Tab. 58: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$

m/z	Zuordnung	=	
2854,0	$[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6\text{BF}_4]^+$	=	$\text{M}^+ + \text{BF}_4$
2767,3	$[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^+$	=	M^+
2504,0	$[\text{CAu}_6(\text{PPh}_3)_5]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$
2308,0	$[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_5]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - \text{PPh}_3$
2230,0	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3$
2045,0	$[\text{CAu}_5(\text{PPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 2 \text{PPh}_3$
1783,0	$[\text{CAu}_5(\text{PPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 3 \text{PPh}_3$
1509,1	$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{C} - \text{Au} - 4 \text{PPh}_3$
1383,6	$[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$	=	M^{2+}
1246,9	$[\text{Au}_5\text{PPh}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{C} - \text{Au} - 5 \text{PPh}_3$

In der Literatur zum Cluster $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ werden die beiden Clusterionen M^+ und M^{2+} ebenfalls in einem FAB-Massenspektrum bei $m/z = 2767,8$ und $1383,9$ registriert; detailliertere Angaben werden jedoch nicht gemacht [154].

Für die Kernresonanzspektren von Verbindungen der beiden Cluster finden sich in der Literatur folgende Daten:

Das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{CH}_3\text{OBF}_3)_2$ weist ein einziges, weitgehend temperaturunabhängiges Signal bei $\delta = 27,73$ ppm (CD_2Cl_2 , -60°C) auf. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren läßt sich das im Zentrum des Goldclusters sitzende Kohlenstoffatom nicht nachweisen [154].

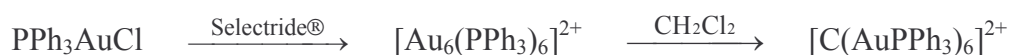
Für $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur eine einzige Resonanz bei $\delta = 53,3$ ppm (CH_2Cl_2 , 25°C). Erst bei starkem Abkühlen verbreitert sich diese und spaltet letztendlich in zwei scharfe Signale bei $\delta = 49,6$ und $\delta = 60,7$ ppm (CH_2Cl_2 , -70°C) mit einem Verhältnis von 4:2 entsprechend den unterschiedlichen Phosphoratomen auf [153].

Die von CDCl_3 -Lösungen der Verbindungen $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen betreffend der Resonanzfrequenzen deutliche Abweichungen zu den Literaturangaben. Im Fall von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ konnte eine intensive Resonanz bei $\delta = 58,2$ ppm und eine weniger ausgeprägte bei $\delta = 28,7$ ppm gefunden werden. Bei $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ wurden ebenfalls zwei Signale mit den exakt gleichen chemischen Verschiebung δ beobachtet, wobei hier das letztere die größere Intensität aufweist.

Schreibt man das Signal bei $\delta = 58,2$ ppm dem Clusterion $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ und das bei $\delta = 28,7$ ppm dem Methaniumkation $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ zu, kann man daraus schlußfolgern, daß in den Substanzen jeweils beide Cluster mit wechselnden Anteilen vorhanden sind. Die oben als $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ formulierten Verbindungen wären dementsprechend Mischungen dieser Komponenten mit unterschiedlicher Gewichtung.

Nachträglich wurden von den in CDCl_3 gelösten Proben nach Ablauf einer Woche nochmals die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß das Signal für $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ bei $\delta = 58,2$ ppm fast vollkommen verschwunden war. Stattdessen wurden neben der Resonanz mit $\delta = 28,7$ ppm für $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ zwei neue Signale bei $\delta = 46,2$ ppm und $34,4$ ppm bemerkt. Ersteres kann nicht zugeordnet werden aber bei zweitem handelt es sich um die Resonanzfrequenz von PPh_3AuCl , wie ein Vergleichsspektrum von reiner Substanz in CDCl_3 belegte. Dies dokumentiert die langsame Zersetzung der Cluster unter dem Einfluß des chlorierten Lösemittels.

In diesem Zusammenhang scheint es wichtig darauf zu verweisen, daß die Kristalle von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ erst nach mehrmaligem Umkristallisieren in CH_2Cl_2 erhalten werden konnten. Denkbar wäre daher, daß sich der durch Reduktion von PPh_3AuCl mit Selectride® zuerst gebildet homonukleare Goldcluster $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ bei längerem Stehen in chlorierten Solventien langsam in das Hexauriomethanium $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ umwandelt, bevor ein weiterer Abbau zurück zu PPh_3AuCl bzw. nicht identifizierten Bestandteilen stattfindet.



Das Kohlenstoffatom im Inneren des Carbido-Goldclusters würde dann vom Lösemittel stammen. Ein unzweifelhafter Beweis für diese Hypothese ist jedoch nicht erbringbar.

3B.2.4 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ein Kristall mit den Ausmaßen $0,40 \cdot 0,35 \cdot 0,30 \text{ mm}^3$ wurde für die Röntgenbeugungsanalyse ausgelesen und mit Vakuumfett an einem Glasfaden angebracht. Die Aufnahme des Intensitätsdatensatzes erfolgte mit einem Flächendetektor (IPDS) unter -63°C kaltem Stickstoff. Aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung wurden 8000 Reflexe zur Ermittlung der Gitterkonstanten herangezogen.

Tab. 59: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Verbindung	$[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Summenformel	$\text{C}_{111}\text{H}_{96}\text{Au}_6\text{Cl}_6\text{F}_{12}\text{P}_8$	
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	3300,14
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten [pm bzw. $^\circ$]	a =	2678,5(1)
	b =	1614,28(7)
	c =	2572,2(1)
	$\beta =$	90,775(5)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$11120,6(9) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	4
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	1,971
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	8,212
Meßtemperatur [K]	T =	210(2)
F(000)	6264	
Kristallgröße [mm^3]	$0,40 \cdot 0,35 \cdot 0,30$	
Kristallhabitus	dunkelbrauner Block	
Meßmethode	φ -Scans	
Meßbereich [$^\circ$]	$\theta =$	2,52 – 25,94
	hkl =	$-32 \rightarrow 32; -19 \rightarrow 19; -31 \rightarrow 31$
Anzahl gemessener Reflexe	103769	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	21577 / 0,0616	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	15372	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,547 / 0,090	
Daten / Verfeinerte Parameter	21577 / 1361	
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0594\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0376
	w $\text{R}_2 =$	0,0966
Goof	S =	0,999

Insgesamt konnten 103769 Reflexe mit MoK_α -Strahlung bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$ gemessen werden. Nach einer Mittelung der symmetrieverknüpften Reflexe verblieben davon noch 15372 unabhängige mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Im Lauf der Messung war kein Abfallen der Intensität feststellbar

Wegen der systematischen Auslöschungen wurde auf die Raumgruppe $P2_1/c$ geschlossen. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden lieferte ein rohes Strukturmodell, bestehend aus den Goldatomen und einigen Phosphorpositionen. Über nachfolgende Differenzfouriersynthesen konnten alle weiteren Phosphoratome und die Lagen der Kohlenstoff- und Fluoratome zugeordnet werden. Darüber hinaus ließen sich die drei Solvatmoleküle auffinden. Sämtliche Atome waren mit Parametern für anisotrope Auslenkung verfeinerbar. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur blieben in der Nähe aller Goldatome hohe Restelektronendichten bestehen. Diese können als eine alternative Anordnung der 6 Metallatome gedeutet werden. Zusammen mit 2 kleineren Elektronendichten, die für fehlgeordnete Phosphoratome stehen, wurden sie in der Strukturrechnung berücksichtigt und ebenfalls anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten nach Berechnung auf idealen Positionen gleichfalls in die Verfeinerung aufgenommen werden. Mit dem endgültigen Modell wurde danach eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS vorgenommen, was schließlich zu einem R_1 -Wert von 0,0376 führte.

3B.2.5 Strukturbestimmung von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für das Röntgenbeugungsexperiment wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,25 \cdot 0,25 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ ausgewählt und auf einem Glasfaden mit Vakuumfett aufgebracht. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte mit einem Flächendetektor (IPDS) bei -63°C unter Stickstoff. Anhand von 8000 Reflexen aus dem gesamten Beugungswinkelbereich der Messung ließen sich die Gitterkonstanten bestimmen.

Mit MoK_α -Strahlung wurden 123225 Reflexe bis zu einem maximale Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$ vermessen. Nach Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters zeigten 11876 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Im Verlauf der Messung war keine Abnahme der Intensität erkennbar

Das Vorhandensein systematischer Auslöschungen führte auf die Raumgruppe $P2_1/c$. Das mit Direkten Methoden gewonnene, unvollständige Strukturmodell aus Gold- und einigen Phosphoratomen wurde über nachherige Differenzfouriersynthesen ergänzt. Neben den Atomen

des Clusters und der Gegenionen wurden drei ins Kristallgitter eingebaute Dichlormethanmoleküle aufgefunden. Alle Atome ließen sich ausnahmslos anisotrop verfeinern.

Tab. 60: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	$[\text{C}\{\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{112}\text{H}_{96}\text{Au}_6\text{B}_2\text{Cl}_6\text{F}_8\text{P}_6$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 3195,83$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm bzw. $^\circ$]	$a = 2718,2(1)$ $b = 1570,26(5)$ $\beta = 92,758(7)$ $c = 2524,5(2)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 10762,7(9) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 1,972$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 8,448$
Meßtemperatur [K]	$T = 210(2)$
F(000)	6064
Kristallgröße [mm^3]	$0,25 \cdot 0,25 \cdot 0,15$
Kristallhabitus	gelbbrauner Block
Meßmethode	φ -Scans
Meßbereich [$^\circ$]	$\theta = 2,23 - 25,96$ $hkl = -33 \rightarrow 33; -17 \rightarrow 17; -31 \rightarrow 31$
Anzahl gemessener Reflexe	123225
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	19929
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	11876
Absorptionskorrektur	DIFABS
Max. / Min. Transmission	0,777 / 0,364
Daten / Verfeinerte Parameter	19929 / 1334
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0411\text{P})^2 + 94,6879\text{P}]$ $\text{P} = (\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 = 0,0660$ $w\text{R}_2 = 0,1341$
Goof	$\text{S} = 1,059$

Die in der Nähe aller Goldatome und zweier Phosphoratome bestehende Restelektronendichte konnte auch durch eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes nicht beseitigt werden. Sie läßt sich jedoch durch einen alternativen Aufbau des Clustergerüsts begründen.

Diese Fehlordnung wurde über ein Splittatom-Modell beschrieben, wobei ebenfalls anisotrope Auslenkungsparameter Verwendung fanden. Einer Aufnahme der berechneten Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung schloß sich eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS an. Nach abschließenden Verfeinerungszyklen resultierte ein R_1 -Wert von 0,0660.

3B.2.6 Diskussion der Strukturen von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die als „ $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ “ bezeichnete Substanz bildet beim Überschieben von CH_2Cl_2 -Lösungen mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ monokline, solvathaltige Kristallen der Form „ $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ “ mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ und $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auf dem gleichen Weg konnten von der „ $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ “ benannten Substanz Kristalle mit einer analogen Zusammensetzung gewonnen werden. Die monokline Elementarzelle von „ $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ “ beinhaltet ebenso 4 Formeleinheiten, die Raumgruppe ist gleichfalls $\text{P}2_1/\text{c}$. In beiden Strukturen befinden sich alle Atome auf allgemeinen Lagen.

Wie im vorangegangenen analytischen Teil darzulegen versucht wurde, sind die Bezeichnungen als $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ nicht als exakte Formulierungen zu sehen. Vielmehr scheint es sich bei den röntgenographisch untersuchten Proben um Mischkristalle zu handeln, die verschieden große Anteile des homonuklearen Goldclusters $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ und des kohlenstoffzentrierten Dikations $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ beinhalten.

Der Unterschied zwischen den beiden Strukturanalysen besteht (außer im Gegenion) darin, daß sich für „ $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ “ keine Elektronendichte im Zentrum der Clusterstruktur lokalisieren ließ, die für ein eingelagertes Kohlenstoffatom spräche. Da der Anteil von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ mit 92% stark überwiegt, ist dies auch nicht weiter verwunderlich, da sich eine mit nur 8% besetzte Kohlenstoffposition zwischen den stark streuenden Metallatomen nur schwerlich bemerkbar macht. Demgegenüber wurde bei „ $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ “ in der Strukturrechnung für die innere C-Lage eine Vollbesetzung angenommen, da eine gesonderte Verfeinerung des zugehörigen Besetzungsfaktors dies nahe legte. Der Gesamtanteil von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ beträgt dessen ungeachtet lediglich ca. 73%.

Demzufolge werden bei der folgenden Strukturdiskussion die beiden Kristallstrukturen nicht getrennt erläutert. Vielmehr werden für die Beschreibung der nebeneinander in den Kristalle vorliegende hexanuklearen Goldcluster jeweils die Daten der Strukturbestimmung herangezo-

gen, in welcher das betreffende Clusterkation im höheren Verhältnis vorliegt und daher auch besser erfaßt wurde. In den Tabellen 61 und 62 werden darum auch hauptsächlich die Werte für die Winkel und Abstände des mit geringeren Standardabweichungen exakter bestimmten Clusters wiedergegeben.

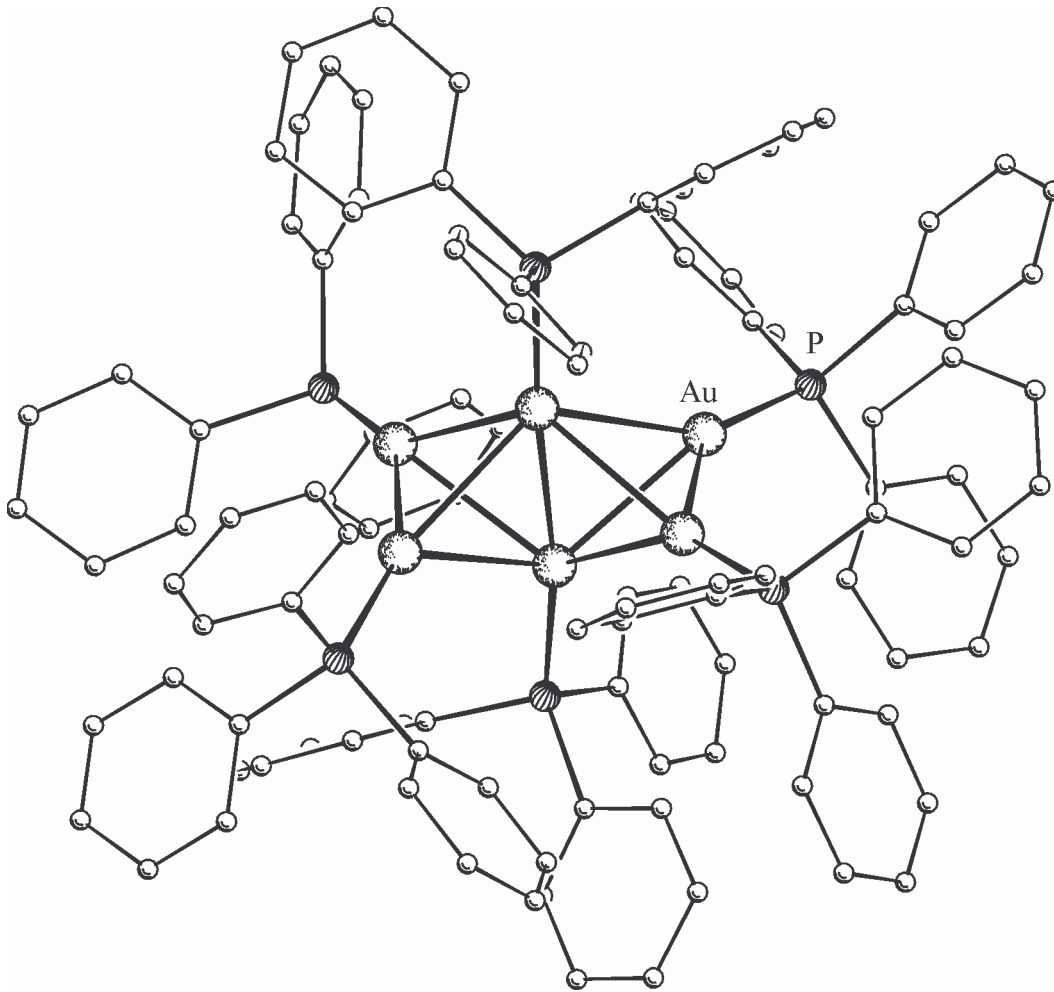


Abb. 55: Struktur des Clusters $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ (ohne Wasserstoffatome).

Das Metallgerüst von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ zeigt die kantenverknüpfte bitetraedrische Geometrie, welche ebenfalls bei den Misch-Metall-Clustern $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gefunden wurde. Wie bei diesen befindet sich auch hier die kürzeste Au–Au-Bindung mit $\text{Au}(1)\text{–Au}(2) = 263,4 \text{ pm}$ zwischen den beiden Goldatomen der gemein-

samen Kante. Die Werte für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ betragen beide 263,3 pm. Alle an dieser engen Bindung anliegenden Kanten der beiden Teiltetraeder sind mit Werten von 276,8 bis 283,9 pm deutlich größer, aber immer noch als Au–Au-Bindungen anzusehen. Die äußeren Au–Au-Kanten Au(3)–Au(4) und Au(5)–Au(6) entsprechen wiederum sehr starken Bindungen, da sie mit 267,5 und 267,0 pm im selben Bereich liegen wie die verknüpfende Kante. Sie sind geringfügig länger als die vergleichbaren Bindungen der beiden heteronuklearen Cluster mit 265,0 und 264,1 pm für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ sowie 264,5 und 265,3 pm für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, was dem größeren sterischen Anspruch der PPh_3 -Liganden gegenüber den Carbonylmetallatgruppen zugeschrieben werden kann. Die Abweichung der zentralen P–Au–Au–P-Einheit von der Linearität (Winkel Au(2)–Au(1)–P(1) = 174,90° und Au(1)–Au(2)–P(2) = 170,23°) ist ebenfalls auf sterische Gründe zurückzuführen. Die Au–P-Bindungslängen weisen mit durchschnittlich 229,7 pm keine Besonderheiten auf.

Tab. 61: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	263,4(1)	Au(3)–Au(4)	267,5(1)
Au(1)–Au(3)	279,2(1)	Au(5)–Au(6)	267,0(1)
Au(1)–Au(4)	276,9(1)	Au(1)–P(1)	230,7(3)
Au(1)–Au(5)	283,9(1)	Au(2)–P(2)	231,2(3)
Au(1)–Au(6)	276,8(1)	Au(3)–P(3)	230,5(2)
Au(2)–Au(3)	279,3(1)	Au(4)–P(4)	229,4(2)
Au(2)–Au(4)	283,3(1)	Au(5)–P(5)	228,6(2)
Au(2)–Au(5)	279,1(1)	Au(6)–P(6)	227,7(2)
Au(2)–Au(6)	281,3(1)		
.....			
Au(1a)–Au(3a)	307(1)	Au(2a)–Au(5a)	292(1)
Au(1a)–Au(4a)	286(1)	Au(2a)–Au(6a)	308(2)
Au(1a)–Au(5a)	305(1)	Au(3a)–Au(4a)	326(2)
Au(1a)–Au(6a)	292(1)	Au(3a)–Au(6a)	290(2)
Au(2a)–Au(3a)	285(1)	Au(4a)–Au(5a)	314(2)
Au(2a)–Au(4a)	281(1)	Au(5a)–Au(6a)	305(2)
.....			
Winkel in °			
Au(2)–Au(1)–P(1)	174,90(8)	Au(1)–Au(2)–P(2)	170,23(7)

Zum weiteren Vergleich sollen die von Mingos et al. für $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ angegebenen Werte herangezogen werden [151]. Für die verknüpfende Tetraederkante wurde ebenso der kürzeste Au–Au-Abstand mit 265,1(2) pm ermittelt, die äußeren Au–Au Bindungen sind mit durchschnittlich 266,6(3) gleichfalls nur geringfügig länger. Auch die Au–Au-Abstände für die langen Tetraederkanten stehen mit den Grenzwerten 276,2(2) und 283,9(2) pm im Einklang zu den hier gefundenen Abständen.

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ erfolgte schon unter 2.1.3 (siehe MO-Diagramm in Abb. 4)

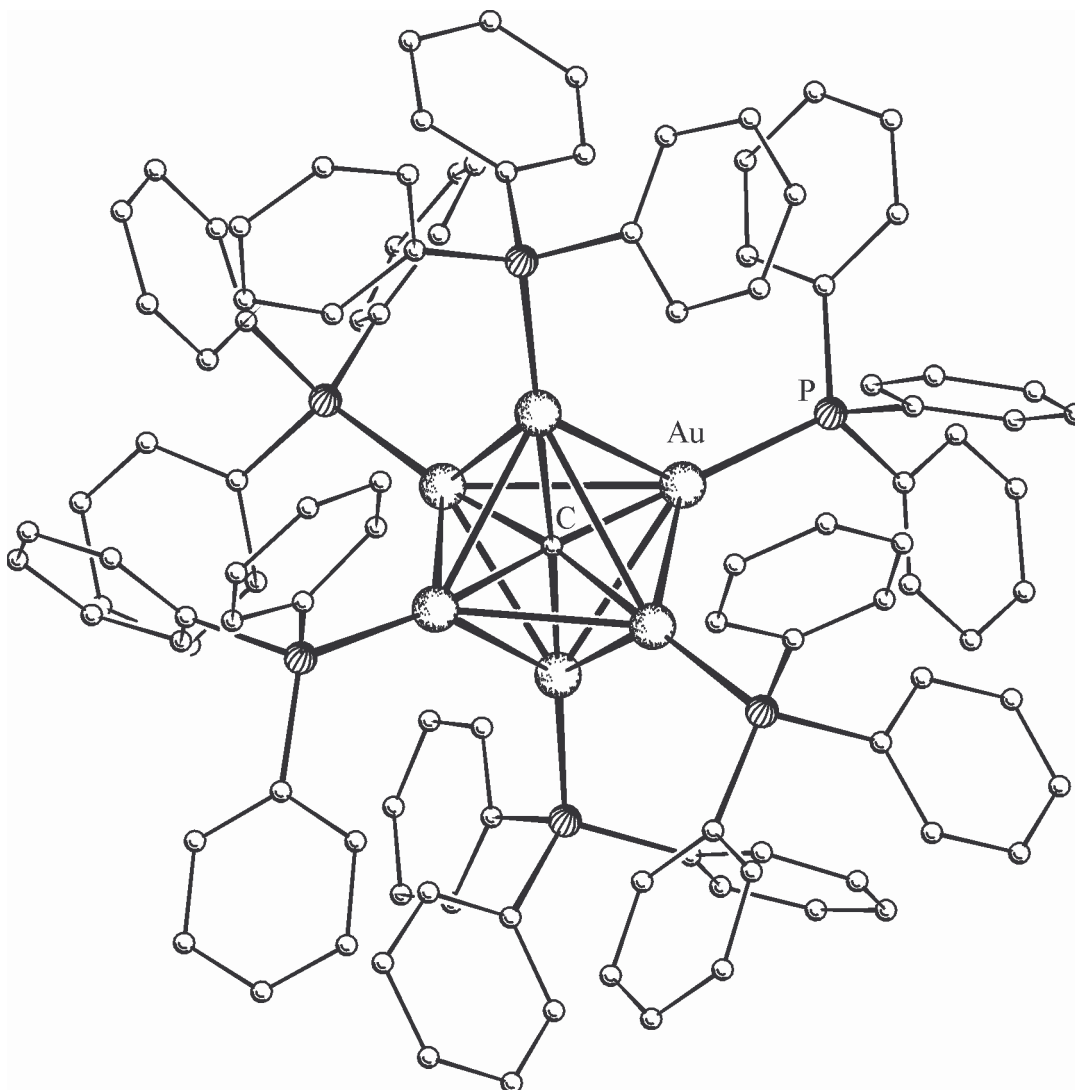


Abb. 56: Struktur des Clusters $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ (ohne Wasserstoffatome).

Tab. 62: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(3)	320,3(5)	Au(1)–P(1)	226,2(6)
Au(1)–Au(4)	292,6(3)	Au(2)–P(2)	225,7(6)
Au(1)–Au(5)	288,4(1)	Au(3)–P(3)	231,5(6)
Au(1)–Au(6)	290,6(2)	Au(4)–P(4)	234,3(5)
Au(2)–Au(3)	292,6(5)	Au(5)–P(5)	233,4(5)
Au(2)–Au(4)	312,2(3)	Au(6)–P(6)	229,3(4)
Au(2)–Au(5)	292,7(2)	Au(1)–C(1)	214(1)
Au(2)–Au(6)	303,8(2)	Au(2)–C(1)	208(1)
Au(3)–Au(4)	287,8(6)	Au(3)–C(1)	219(2)
Au(3)–Au(6)	287,5(4)	Au(4)–C(1)	220(2)
Au(4)–Au(5)	301,7(3)	Au(5)–C(1)	204(2)
Au(5)–Au(6)	320,2(2)	Au(6)–C(1)	206(2)
.....			
Au(1a)–Au(2a)	267,5(9)	Au(2a)–Au(4a)	284,7(8)
Au(1a)–Au(3a)	284(1)	Au(2a)–Au(5a)	275,8(3)
Au(1a)–Au(4a)	273,1(8)	Au(2a)–Au(6a)	277,4(3)
Au(1a)–Au(5a)	279,8(4)	Au(3a)–Au(4a)	271(2)
Au(1a)–Au(6a)	277,8(4)	Au(5a)–Au(6a)	268,3(5)
Au(2a)–Au(3a)	276(1)		
Winkel in °			
C(1)–Au(1)–P(1)	172,2(5)	Au(2)–C(1)–Au(3)	86,4(6)
C(1)–Au(2)–P(2)	176,6(5)	Au(2)–C(1)–Au(4)	93,5(7)
C(1)–Au(3)–P(3)	178,3(5)	Au(2)–C(1)–Au(5)	90,5(6)
C(1)–Au(4)–P(4)	173,1(4)	Au(2)–C(1)–Au(6)	94,5(7)
C(1)–Au(5)–P(5)	173,5(4)	Au(3)–C(1)–Au(4)	81,9(6)
C(1)–Au(6)–P(6)	176,5(4)	Au(3)–C(1)–Au(5)	171,6(9)
Au(1)–C(1)–Au(2)	177,2(9)	Au(3)–C(1)–Au(6)	85,2(6)
Au(1)–C(1)–Au(3)	95,5(6)	Au(4)–C(1)–Au(5)	90,6(7)
Au(1)–C(1)–Au(4)	84,8(6)	Au(4)–C(1)–Au(6)	164,3(8)
Au(1)–C(1)–Au(5)	87,3(6)	Au(5)–C(1)–Au(6)	102,8(8)
Au(1)–C(1)–Au(6)	87,7(6)		

Der Grundkörper von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ besteht aus einem unregelmäßigen Oktaeder von Goldatomen, dessen Zentrum von einem Kohlenstoffatom besetzt ist. Die Abstände der Au-Atome streuen über einen weiten Bereich von 287,5 bis 320,3 pm. Die Verzerrung der Geo-

metrie des CAu_6 -Oktaeders von einer idealen O_h -Symmetrie läßt sich ebenso gut an den Winkeln $\text{Au}-\text{C}-\text{Au}$ ablesen, welche stark von den idealen Werten 180 bzw. 90° abweichen. Zwischen gegenüberliegenden Au-Atomen werden mithin Winkel $\text{Au}-\text{C}-\text{Au}_{\text{trans}}$ von $164,3$ bis $177,2^\circ$ gefunden, die Winkel $\text{Au}-\text{C}-\text{Au}_{\text{cis}}$ zwischen benachbarten Au-Atomen variieren zwischen $81,9$ und $102,8^\circ$. Die Abstände der Metallatome zum zentralen C-Atom sind mit 204 bis 220 pm ebenfalls uneinheitlich.

Jedes der Goldatome trägt eine Triphenylphosphangruppe, so daß die Au(I)-Zentren jeweils (klassisch über sp-Hybridorbitale) linear an ein Phosphoratom und an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sind. Geringe Abweichungen der $\text{C}-\text{Au}-\text{P}$ -Winkel von der Linearität ($172,2 - 178,2^\circ$) und die Schwankung der $\text{Au}-\text{P}$ -Abstände zwischen $225,7$ und $234,3$ pm sind auf die sterische Wirkung der voluminösen PPh_3 -Gruppen zurückzuführen.

Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die von Schmidbaur et al. angegebenen Werte der interatomare Abstände und Winkel für die Verbindungen $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{CH}_3\text{OBF}_3)_2$ aufgeführt. Vor allem mit ersterer findet man eine gute Übereinstimmung. Letztere ist das älteste Beispiel, welches für einen zentrierten Cluster des Typs $[\text{C}(\text{AuPR}_3)_6]^{2+}$ gefunden wurde. Sie kristallisiert zwar ebenfalls in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, allerdings befinden sich nur zwei CAu_6 -Cluster in der Elementarzelle mit dem zentralen C-Atom auf einem kristallographischen Inversionszentrum.

Tab. 63: Abstände und Winkel von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ [155] und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{CH}_3\text{OBF}_3)_2$ [154]
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm	$[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	$[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{CH}_3\text{OBF}_3)_2$
Au–Au	288,7(1) – 322,6(1)	291,0(1) – 309,0(1)
Au–C	209(1) – 215(1)	212,2(1) – 212,9(1)
Au–P	225,4(1) – 227,7(4)	226,9(2) – 227,4(3)
Winkel in $^\circ$		
C–Au–P	172,3(4) – 178,9(4)	172,4(1) – 175,7(1)

Abbildung 57 zeigt eine schematische Darstellung des MO-Diagramms des Au_6C -Gerüsts im Clusterkation $[\text{C}(\text{AuPPH}_3)_6]^{2+}$ ohne Berücksichtigung von d/s/p-(Au,C)-Wechselwirkungen. Die lokale Symmetrie wird zu O_h angenommen. Die sechs sp-Hybridorbitale der Goldatome sind wegen relativistischer s-Kontraktion stark abgesenkt und erreichen fast die Niveaus der d^{10} -Zustände. (Die sechs PPh_3 -Liganden werden über Elektronenpaarbindungen mit den anderen sechs sp-Hybridorbitalen der Metallatome gebunden, was zu den radial angeordneten C–Au–P-Bindungen führt.) Zur Besetzung der insgesamt vier bindenden Orbitale steuert jedes Au-Atom ein Elektron abzüglich der zwei für die Ionenladung bei, vier weitere Elektronen stammen vom interstitiellen C-Atom. Es wird somit eine abgeschlossene $a_{1g}^2 t_{1u}^6$ -Elektronenkonfiguration erreicht.

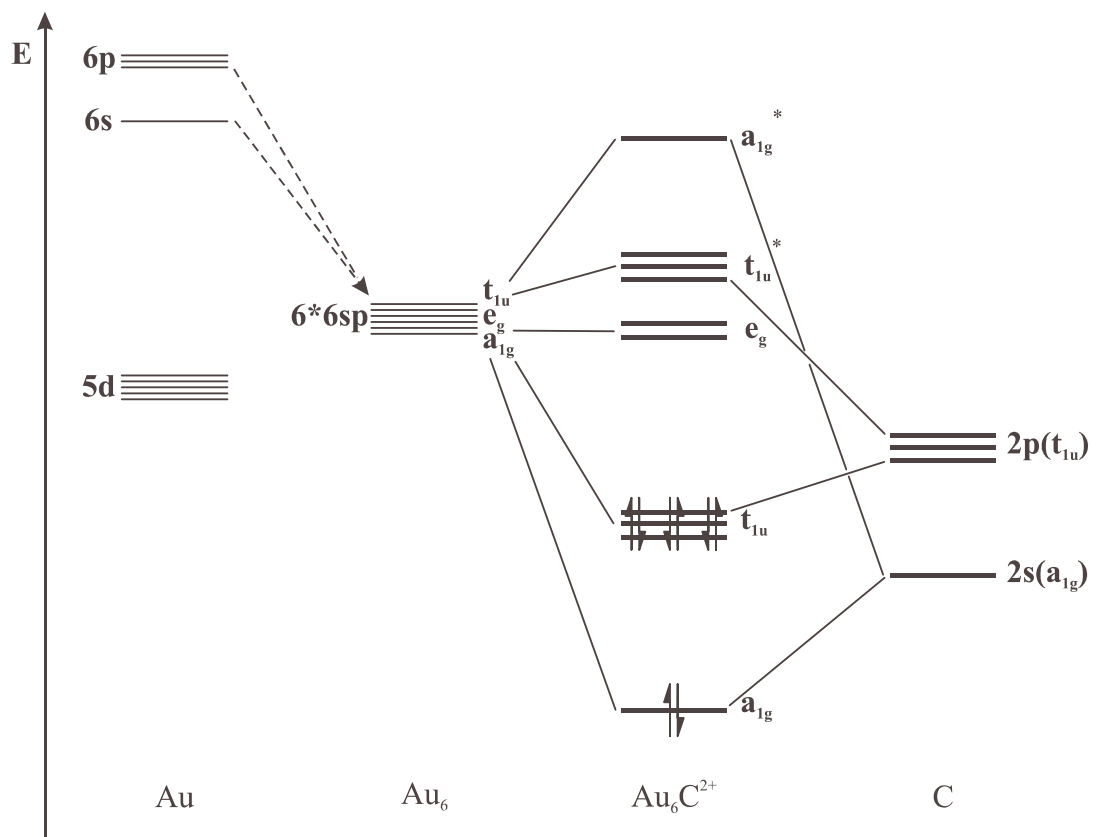


Abb. 57: MO-Diagramm für den C-zentrierten Cluster $[\text{C}(\text{AuPPH}_3)_6]^{2+}$ nach [154].

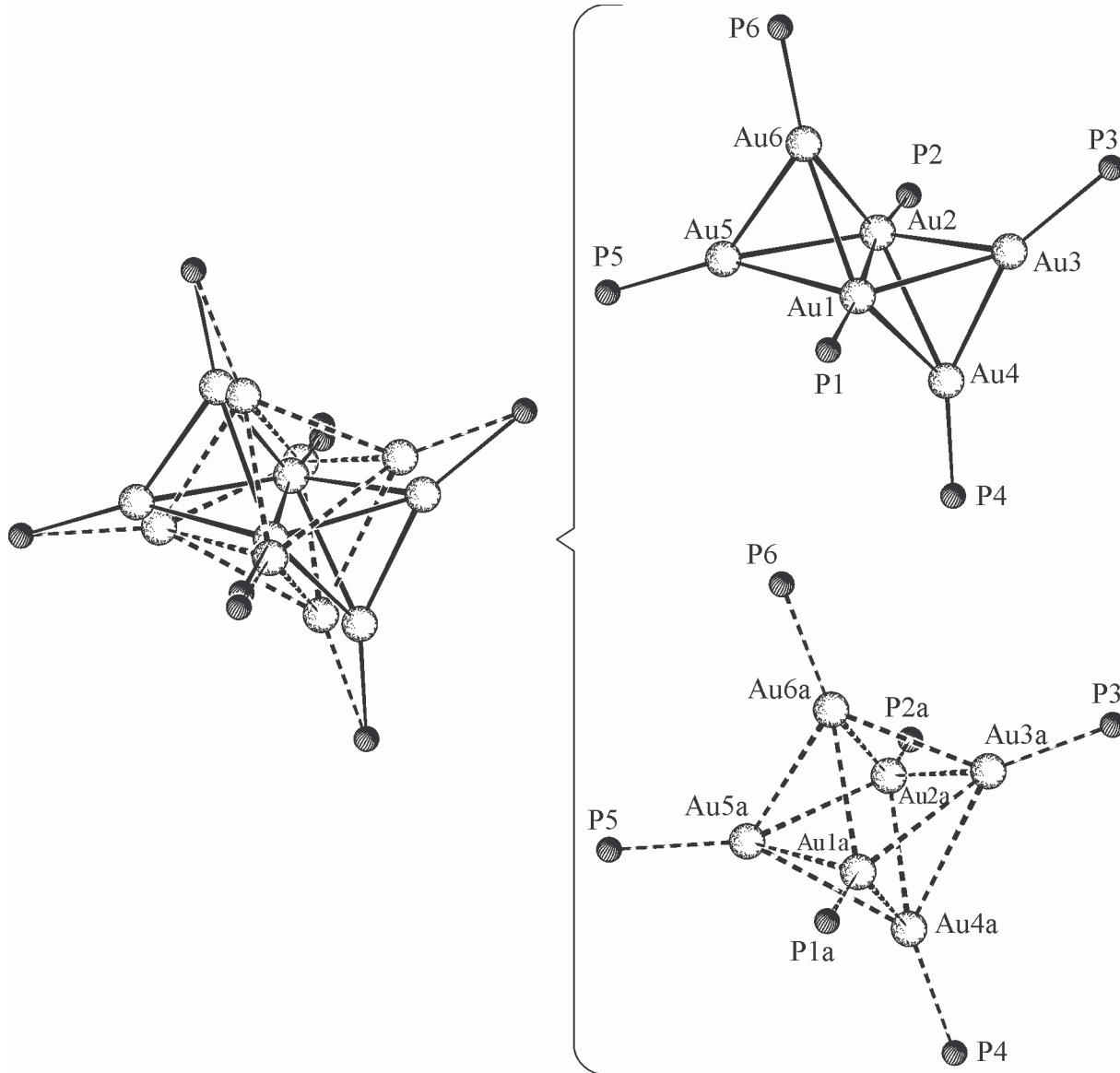


Abb. 58: Ansicht des Fehlordnungsmodells für „ $[Au_6(PPh_3)_6](PF_6)_2$ “ und Zerlegung in die beiden sich überlagernden Cluster-Anteile.

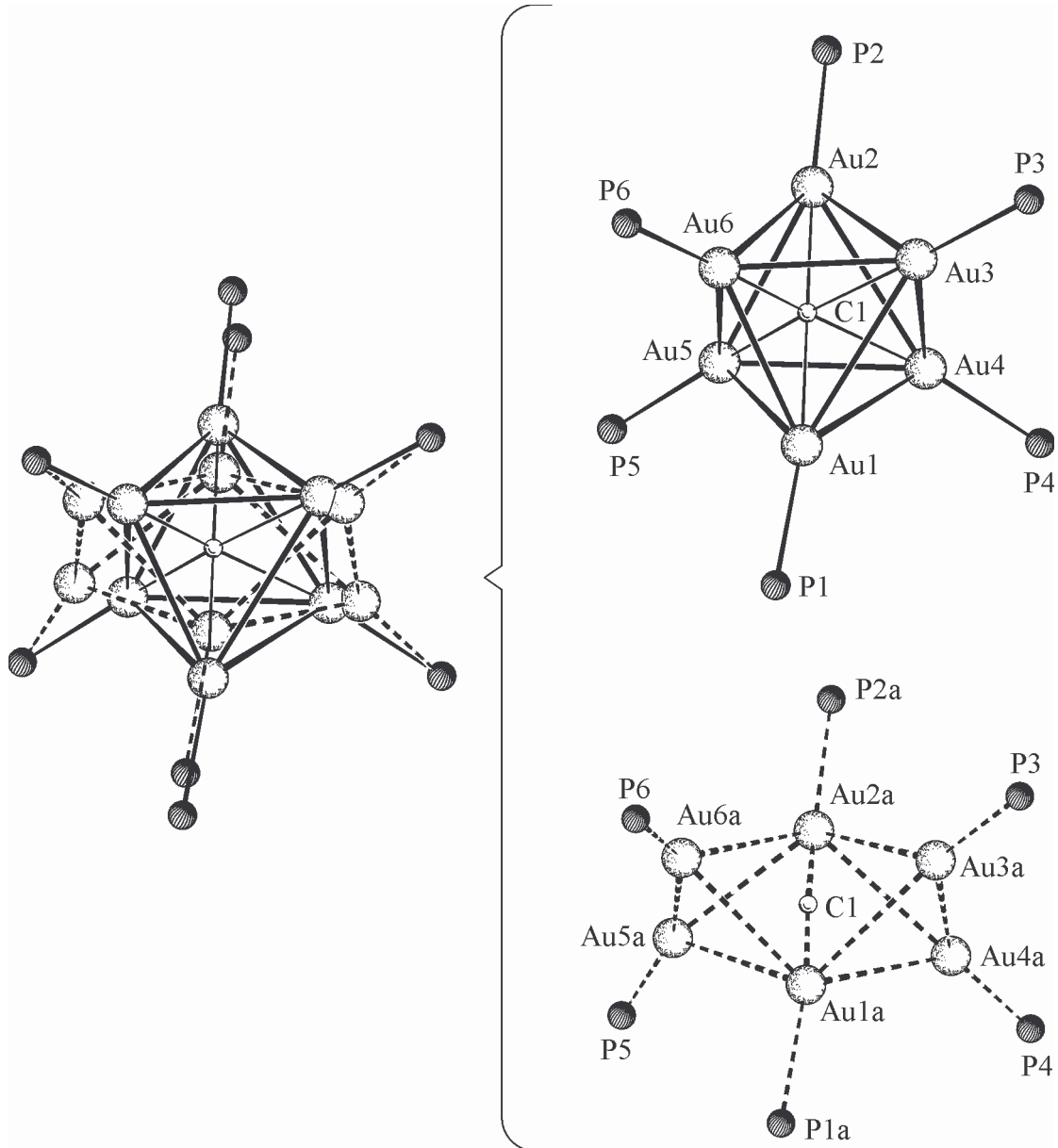


Abb. 59: Ansicht des Fehlordnungsmodells für „ $[C(AuPPh_3)_6]^+(BF_4)_2^-$ “ und Auftrennung in die beiden übereinanderfallenden Cluster-Bestandteile.

Die Möglichkeit, daß zwei Substanzen Mischkristalle bilden können, wird in erster Linie durch geometrische und weniger durch chemische Faktoren bestimmt. Wenn beide Substanzen in der gleichen Struktur kristallisieren und sich ihre Moleküle in ihrem räumlichen Anspruch nicht groß unterscheiden, kann man damit rechnen, daß schon bei Normaltemperatur Mischkristallbildung über einen größeren Bereich möglich ist [159].

Tab. 64: Daten bisheriger Strukturbestimmungen

Strukturuntersuchung von $[C_y(AuPPh_3)_6]X_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ (X = Monoanion, y = 0 bis 1)	
Verbindung	$[C(AuPPh_3)_6](BF_4)_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ [154]
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 2745,4(2) b = 1571,5(2) $\beta = 93,39(1)$ c = 2516,4(2)
Zellvolumen [pm ³] / Formeleinheiten	V = $10837,7 \cdot 10^6$ Z = 4
Reflexe mit $I \geq 5\sigma(I)$ / Gütefaktor	13503 $R_1 = 0,0526$
Verbindung	„ $[C(AuPPh_3)_6]^{+}(BF_4)_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ [diese Arbeit]
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 2718,2(1) b = 1570,26(5) $\beta = 92,758(7)$ c = 2524,5(2)
Zellvolumen [pm ³] / Formeleinheiten	V = $10762,7(9) \cdot 10^6$ Z = 4
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ / Gütefaktor	11876 $R_1 = 0,0660$
Verbindung	„ $[Au_6(PPh_3)_6]^{+}(PF_6)_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ [diese Arbeit]
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 2678,5(1) b = 1614,28(7) $\beta = 90,775(5)$ c = 2572,2(1)
Zellvolumen [pm ³] / Formeleinheiten	V = $11120,6(9) \cdot 10^6$ Z = 4
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ / Gütefaktor	15372 $R_1 = 0,0376$
Verbindung	$[Au_6(PPh_3)_6](NO_3)_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ [152]
Raumgruppe	$P2_1/a$ (a- und c-Achse vertauscht)
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 2567,4(5) b = 1584,3(10) $\beta = 91,76(2)$ c = 2636,8(4)
Zellvolumen [pm ³] / Formeleinheiten	V = $10635,6 \cdot 10^6$ Z = 4
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ / Gütefaktor	4430 $R_1 = 0,0490$

In diesem Zusammenhang werden in Tabelle 64 die Angaben für die früheren Strukturbestimmungen der „reinen Verbindungen“ $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ sowie die in dieser Arbeit ermittelten Daten für „ $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}(\text{PF}_6)_2$ “ und „ $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}(\text{BF}_4)_2$ “ wiedergegeben. Wie man unschwer erkennt, sind sich die Gitterkonstanten der Elementarzellen sehr ähnlich. Für alle Verbindungen wurde dieselbe Raumgruppe ermittelt und selbst die Anzahl der eingelagerten Lösemittelmoleküle ist identisch. Die Variation der Gegenionen scheint kaum Einfluß auf den Kristallverband auszuüben. Aufgrund dieser Gegebenheiten scheint eine Mischkristallbildung zwischen $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ und $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ durchaus wahrscheinlich zu sein.

Fraglich ist nur, ob es sich bei den früher untersuchten „reinen Verbindungen“ nicht auch um Mischkristalle handelte, da z. B. bei der Strukturbestimmung von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ in der Nähe aller Goldatome hohe Restelektronendichten verblieben, die nicht zugeordnet werden konnten.

3B.3 Reduktion von Ph₃AsAuCl

3B.3.1 Darstellung von Ph₃AsAuCl

Die Darstellung der Verbindung erfolgt entsprechend der Synthese des homologen Ph₃PAuCl durch Umsetzung einer ethanolschen Lösung der Tetrachlorogoldsäure HAuCl₄ mit der doppelten Stoffmenge des Liganden [160, 161, 162]. Hierbei reagiert nur die Hälfte der AsPh₃-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 können aus CH₂Cl₂/¹Pr₂O bzw. THF/n-Hexan nach einigen Tagen im Dunkeln erhalten werden. Es bilden sich dabei große, farblose Prismen.

3B.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von Ph₃AsAuCl

Im IR-Spektrum erscheint die Valenzschwingung $\nu(\text{Au-Cl})$ bei 328(st) cm⁻¹ (Literaturangaben 319 – 331 cm⁻¹ [160, 161, 162]). Alle übrigen Banden sind dem AsPh₃-Liganden zuzuordnen.

Im FD-MS (CH₂Cl₂) findet sich neben den Signalen für die hauptsächlich entstehenden Fragmente [(Ph₃As)₂Au]⁺ (m/z = 808,9) und [Ph₃AsCl]⁺ (m/z = 341,1) der Molekülionenpeak [Ph₃AsAuCl]⁺ bei m/z = 538,2. Der Peak zeigt bei Hochauflösung des Spektrums die für das Isotopenverhältnis der Atome charakteristische Aufspaltung.

3B.3.3 Strukturbestimmung von Ph₃AsAuCl

Für die Strukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall der Größe 0,35 · 0,30 · 0,20 mm³ mit Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und in den

–65°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Anhand von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 7,1 - 14,0^\circ$ wurden über eine Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten bestimmt. Bei der folgenden Messung mit MoK_α -Strahlung konnten 5266 Reflexe im Winkelbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ registriert werden. Von diesen wiesen 3724 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ auf. Eine Intensitätsabnahme von 3% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Tab. 65: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von Ph_3AsAuCl

Verbindung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsAuCl}$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsAuCl}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 538,64$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1024,7(2)$ $b = 1227,1(1)$ $c = 1329,7(2)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 1671,9(4) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 2,140$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 10,913$
Meßtemperatur [K]	$T = 208(2)$
F(000)	1008
Kristallgröße [mm^3]	$0,35 \cdot 0,30 \cdot 0,20$
Kristallhabitus	farbloser Block
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich[°]	$\theta = 3,00 - 27,89$ $hkl = -1 \rightarrow 13; -1 \rightarrow 16; -17 \rightarrow 17$
Anzahl gemessener Reflexe	5266
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	4005 / 0,0484
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	3724
Absorptionskorrektur	ψ -Scans
Max. / Min. Transmission	0,9486 / 0,4334
Daten / Verfeinerte Parameter	4005 / 191
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0481P)^2 + 2,9132P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0315$ $wR_2 = 0,0804$
Goof	$S = 1,042$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0,0051(3)$
Flack-Parameter	$x = -0,02(1)$

Aufgrund der serialen Auslöschungen fand sich die Raumgruppe $P2_12_12_1$, 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 0,0315 ergab.

3B.3.4 Diskussion der Struktur von Ph_3AsAuCl

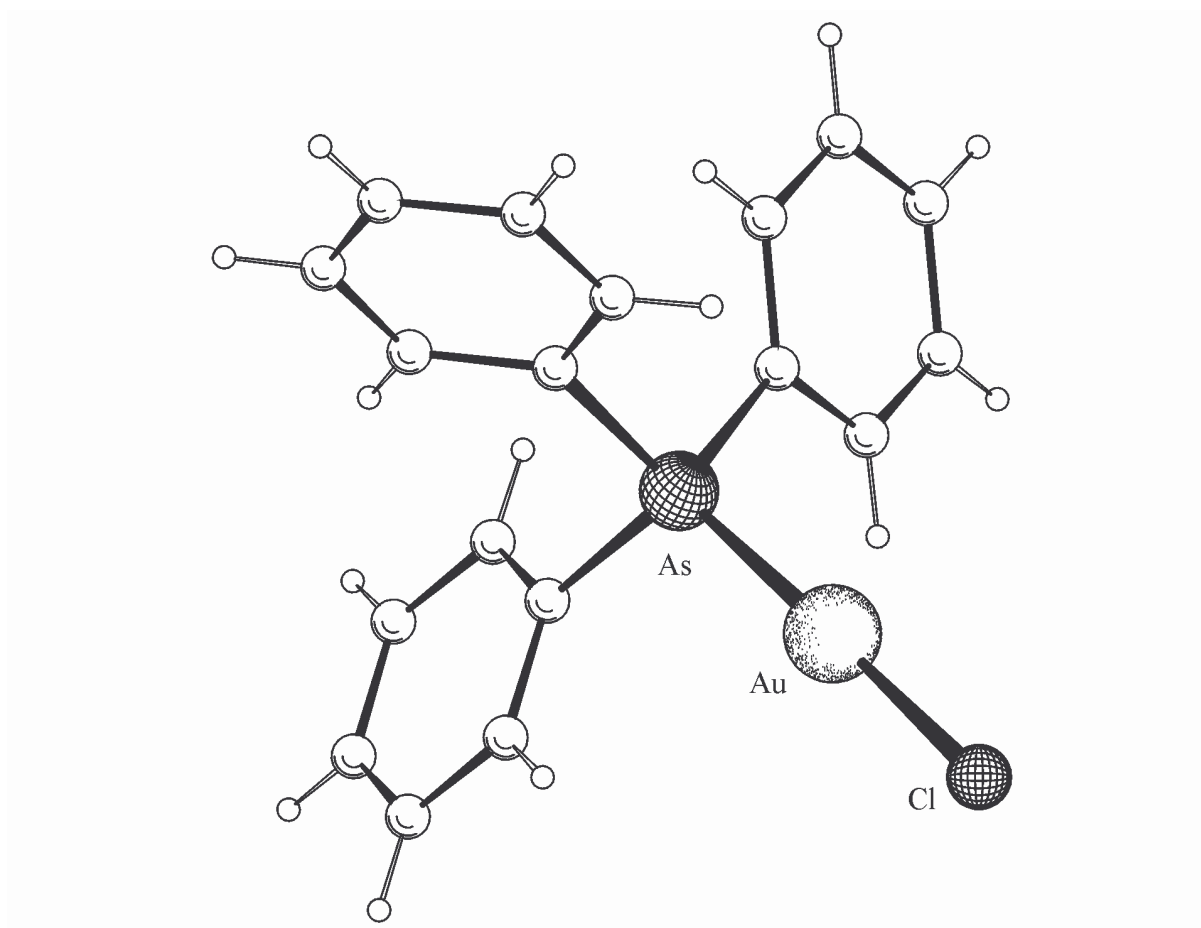


Abb. 60: Molekülstruktur von Ph_3AsAuCl .

Chloro(triphenylarsan)gold(I) Ph_3AsAuCl 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 $\text{Cl}-\text{Au}-\text{As}$ von $178,8^\circ$. Die Abstände $\text{Au}-\text{Cl}$ und $\text{Au}-\text{As}$ betragen 227,5 und 233,4 pm und sind damit beide auffallend kürzer als die jeweilige Summe der Kovalenzradien ($\text{Au}-\text{Cl} = 233$ pm; $\text{Au}-\text{As} = 255$ pm), was sich entweder durch den größeren s-Charakter der an der Bindung beteiligten Orbitale [145] bzw. durch einen $d\pi-d\pi$ -Bindungsanteil [161] erklären läßt. Die $\text{Au}-\text{As}-\text{C}$ -Winkel sind mit $112,6$ bis $114,5^\circ$ alle etwas größer als der exakte Tetraederwinkel. Komplementär dazu weisen alle Bindungswinkel $\text{C}-\text{As}-\text{C}$ etwas geringere Werte auf ($103,0$ bis $107,1^\circ$).

Tab. 66: Ausgewählte Abstände und Winkel von Ph_3AsAuCl
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
$\text{Au}(1)-\text{Cl}(1)$	227,5(2)	$\text{As}(1)-\text{C}(21)$	192,3(7)
$\text{Au}(1)-\text{As}(1)$	233,4(1)	$\text{As}(1)-\text{C}(31)$	192,4(7)
$\text{As}(1)-\text{C}(11)$	193,0(7)		
Winkel in $^\circ$			
$\text{Cl}(1)-\text{Au}(1)-\text{As}(1)$	178,8(1)	$\text{C}(11)-\text{As}(1)-\text{C}(21)$	103,0(3)
$\text{Au}(1)-\text{As}(1)-\text{C}(11)$	114,1(2)	$\text{C}(11)-\text{As}(1)-\text{C}(31)$	104,5(3)
$\text{Au}(1)-\text{As}(1)-\text{C}(21)$	114,5(2)	$\text{C}(21)-\text{As}(1)-\text{C}(31)$	107,1(3)
$\text{Au}(1)-\text{As}(1)-\text{C}(31)$	112,6(2)		

Die Struktur von Ph_3AsAuCl wurde schon 1995 bestimmt. Es konnten damals zwei kristalline Formen der Verbindung gefunden werden, die zwar beide die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ besaßen, sich aber aufgrund ihres Habitus - Nadeln gegenüber Prismen - und ihrer Gitterkonstanten unterschieden. Tabelle 67 gibt die wichtigsten Daten dieser Strukturbestimmung wieder.

Tab. 67: Kristalldaten der beiden Formen von Ph_3AsAuCl nach [163]

Kristallhabitus		Nadeln	Prismen
Kristallsystem / Raumgruppe		orthorhombisch / $P2_12_12_1$	
Formeleinheiten		$Z = 4$	
Strahlung		$\lambda = \text{MoK}_\alpha$	
Meßtemperatur [K]		$T = 130$	
Gitterkonstanten [pm]	a =	1020,3(4)	1097,4(2)
	b =	1218,6(4)	1191,9(2)
	c =	1322,8(5)	1262,2(2)
Zellvolumen [pm ³]	V =	$1644,7(10) \cdot 10^6$	$1650,9(4) \cdot 10^6$
Gütefaktor	$R_1 =$	0,054	0,043
Abstand [pm]	Au–Cl	228,0(8)	228,8(3)
	Au–As	233,4(3)	233,1(1)
Winkel [°]	Cl–Au–As	178,9(2)	179,3(1)

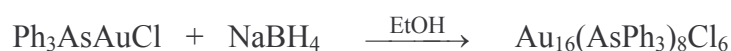
Interessanterweise sind die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristalle rein äußerlich als Prismen zu beschreiben, während sie bezüglich Gitterkonstanten, Atompositionen und infolgedessen auch der interatomaren Abstände und Winkel den für die Nadel-Modifikation bestimmten Werten gleichkommen.

3B.3.5 Zwischenbemerkung

Wie schon im einleitenden Text von Kapitel 3B ausgeführt, sind aus der Literatur keinerlei Angaben über Versuche zur Darstellung von Clustern über die Reduktion von Ph_3AsAuCl erhältlich. Die Reaktionsführung wurde daher den zahlreichen Darstellungsvorschriften zur Synthese von Goldphosphanclustern $\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_7\text{X}_3$ (R = Arylreste, X = (Pseudo-)Halogenligand) [15, 24] mit NaBH_4 als Reduktionsmittel angeglichen. Für die Umsetzungen wurde dem-zufolge ein Verhältnis von Goldkomplex zu Reduktionsmittel von ca. 1:1 gewählt.

3B.3.6 Darstellung von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

Die Ausgangsverbindung Ph_3AsAuCl wird in Ethanol suspendiert und mit der äquimolaren Menge des Reduktionsmittels im selben Lösemittel langsam versetzt. Man rührt noch eine Stunde bevor man das Lösemittel entfernt.



Um entstandene Borate und elementares Gold abzutrennen, wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösemittel abermals entfernt. Da bei der Aufarbeitung immer noch geringe Mengen an Gold freigesetzt werden können, sollte diese Prozedur so lange wiederholt werden, bis man eine klare Dichlormethanolösung erhält. Diese wird mit der ca. dreifachen Menge an Diisopropylether überschichtet und unter Lichtausschluß der Kristallisation überlassen, worauf sich nach Verlauf einer Woche luftstabile, dunkelrote Kristallblöckchen von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ bilden.

Die Reduktion von Ph_3AsAuCl mit Natriumborhydrid führte völlig unerwartet zu $\text{Au}_{16}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_6$, das mit seinen 16 Goldatomen deutlich größer ist, als der bei entsprechender Reaktion mit Ph_3PAuCl zugängliche Cluster $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$. Als Vorgriff auf Abschnitt 3B.4 sei angemerkt, daß eine gleichartige Umsetzung von Ph_3SbAuCl immerhin noch den tetradecanuklearen Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ liefert. Es stellt sich mithin die Frage, wodurch sich die Entstehung dieser unterschiedlichen Produkte begründen läßt.

Die Größe von Goldclustern wird hauptsächlich durch die Art der zur Verfügung stehenden Liganden bestimmt. Neben elektronischen Einflüssen (Basizität des σ -Donor-Elektronenpaares, π -Acidität für mögliche Rückbindungen) spielen sterische Faktoren hierbei die dominierende Rolle. Zur Erfassung der sterischen Effekte bezieht man sich häufig auf den sogenannten Tolman- oder Kegelöffnungswinkel Θ . Es handelt sich dabei um den Winkel eines Kegels mit dem Metallatom an der Spitze, der gerade die van der Waals-Oberflächen aller Ligandenatome einschließt [164]. (Der Winkel hängt natürlich vom Abstand des Donoratoms zum Metallatom ab. Im Fall der zuerst betrachteten Komplexe von Nickel mit diversen Phosphanen wurde z. B. ein Standardwert für Ni-P von 228 ppm festgelegt.)

Dieser sterische Parameter gilt als Maß für die „Größe“ eines Liganden. Zum Vergleich werden in Tab. 68 die Beträge für die Kegelwinkel der Triphenyl-Derivate EPh_3 der 5. Hauptgruppe aufgeführt.

Tab. 68: Tolman-Winkel für EPh₃ [164, 165]

Ligand EPh ₃	PPh ₃	AsPh ₃	SbPh ₃	BiPh ₃
Kegelwinkel Θ	145°	147°	143°	141°

Die Werte spiegeln die allgemeine Tendenz wider, daß beim Übergang von tertiären Phosphanen zu den korrespondierenden Arsenverbindungen zuerst ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist, während beim Übergang zu den schweren Atomen Antimon und Bismut eine stetige Abnahme erfolgt. Insgesamt ist aber festzuhalten, daß keine sonderlich signifikanten Differenzen zwischen den Kegelwinkeln Θ und damit auch dem sterischen Anspruch der Liganden bestehen.

Die Frage, warum mit PPh₃ (neben Cl⁻) nur Goldcluster bis zu einer maximalen Anzahl von elf Metallatomen und der Gerüststruktur eines unvollständigen Ikosaeders möglich sind, bei Verwendung der homologen Liganden SbPh₃ bzw. AsPh₃ aber vollständige Ikosaeder oder noch größere Aggregate entstehen, läßt sich also nicht allein durch sterische Einflüsse erklären.

3B.3.7 Spektroskopische Eigenschaften von Au₁₆(AsPh₃)₈Cl₆

Im IR-Spektrum findet sich neben den zahlreichen Banden des Liganden AsPh₃ die Valenzschwingung $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ bei einer Wellenzahl von 327 cm⁻¹.

Wegen der Beschränkung der Meßgrenze auf $m/z = 5000$ kann der Molekülionenpeak von Au₁₆(AsPh₃)₈Cl₆ im FAB(5000)-Massenspektrum nicht beobachtet werden. Es ist zudem fraglich, ob die Verbindung unter den Meßbedingungen bestehen bleibt, da gerade Neutralcluster sich selten unfragmentiert detektieren lassen. Es können aber mehrere höhermolekulare Fragmente registriert werden, die durch Abspaltung von einzelnen Liganden oder ganzen AuAsPh₃- bzw. AuCl-Einheiten aus Au₁₆(AsPh₃)₈Cl₆ entstehen.

Tab. 69: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

m/z	Zuordnung	=	
4551,4	$[\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_4\text{Cl}_5]^+$	=	$\text{M}^+ - 4 \text{AsPh}_3 - \text{Cl}$
4266,2	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_5\text{Cl}_5]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{Au} - 3 \text{AsPh}_3 - \text{Cl}$
4229,7	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_5\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{Au} - 3 \text{AsPh}_3 - 2 \text{Cl}$
4013,7	$[\text{Au}_{15}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 5 \text{AsPh}_3 - 2 \text{Cl}$
3927,4	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_4\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{Au} - 4 \text{AsPh}_3 - 2 \text{Cl}$
3516,7	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{Au} - 5 \text{AsPh}_3 - 5 \text{Cl}$
3284,6	$[\text{Au}_{12}(\text{AsPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 4 \text{Au} - 5 \text{AsPh}_3 - 6 \text{Cl}$
2778,7	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 5 \text{Au} - 6 \text{AsPh}_3 - 6 \text{Cl}$

3B.3.8 Strukturbestimmung von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

Ein Kristall mit den genauen Maßen $0,12 \cdot 0,12 \cdot 0,08 \text{ mm}^3$ wurde für das Beugungsexperiment ausgewählt und auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte mit einem Flächendetektor (IPDS) bei -73°C unter Stickstoff. 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 $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ erfaßten 80995 Reflexen zeigten nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters 11230 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$. Während der Messung wurde eine leichte Intensitätsabnahme (ca. 3%) festgestellt, welche bei der Datenreduktion nicht korrigiert wurde.

Die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ bot sich aufgrund der systematischen Auslöschungen an. Die Verwendung Direkter Methoden ergab die Lagen der Goldatome und einiger Arsen- bzw. Chloratome. Die übrigen Schweratome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe konnten durch nachfolgende Differenzfouriersynthesen gefunden werden. Für eine Absorptionskorrektur wurde DIFABS benutzt. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparametern für Au-, As-, und Cl-Atome ließen sich die H-Atome auf idealisierten Lagen berechnet und so ebenfalls in die Strukturbestimmung einbringen. Nach einer abschließenden Verfeinerung ergab sich ein R_1 -Wert von 0,0419.

Tab. 70: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

Verbindung	$\text{Au}_{16}\{\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_8\text{Cl}_6$		
Summenformel	$\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{As}_8\text{Au}_{16}\text{Cl}_6$		
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	5813,92	
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)		
Gitterkonstanten [pm bzw. $^\circ$]	a =	1777,68(8)	
	b =	3372,7(2)	$\beta = 94,166(6)$
	c =	2696,2(2)	
Zellvolumen [pm^3]	V =	$16123(1) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z =	4	
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,395	
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	16,264	
Meßtemperatur [K]	T =	200(2)	
F(000)	10456		
Kristallgröße [mm^3]	0,12 · 0,12 · 0,08		
Kristallhabitus	dunkelroter Block		
Meßmethode	φ -Scans		
Meßbereich [$^\circ$]	$\theta =$	2,20 – 24,91	
	hkl =	–20 → 21; –39 → 39; –30 → 31	
Anzahl gemessener Reflexe	80995		
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	25501 / 0,0880		
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	11230		
Absorptionskorrektur	DIFABS		
Max. / Min. Transmission	0,750 / 0,316		
Daten / Verfeinerte Parameter	25501 / 847		
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0273\text{P})^2 + 0,0000\text{P}]$	
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$	
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$\text{R}_1 =$	0,0419	
	w $\text{R}_2 =$	0,0720	
GooF	S =	0,761	

3B.3.9 Diskussion der Struktur von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

Durch Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / {}^1\text{Pr}_2\text{O}$ kann der homonukleare Goldcluster $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ in Form monokliner, solvatfreier Kristalle mit der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ erhalten werden. Die Struktur des Neutralclusters ist in den Abb. 61 und 62 zu sehen, ausgewählte Bindungslängen und einige Winkel werden in Tab. 71 aufgeführt.

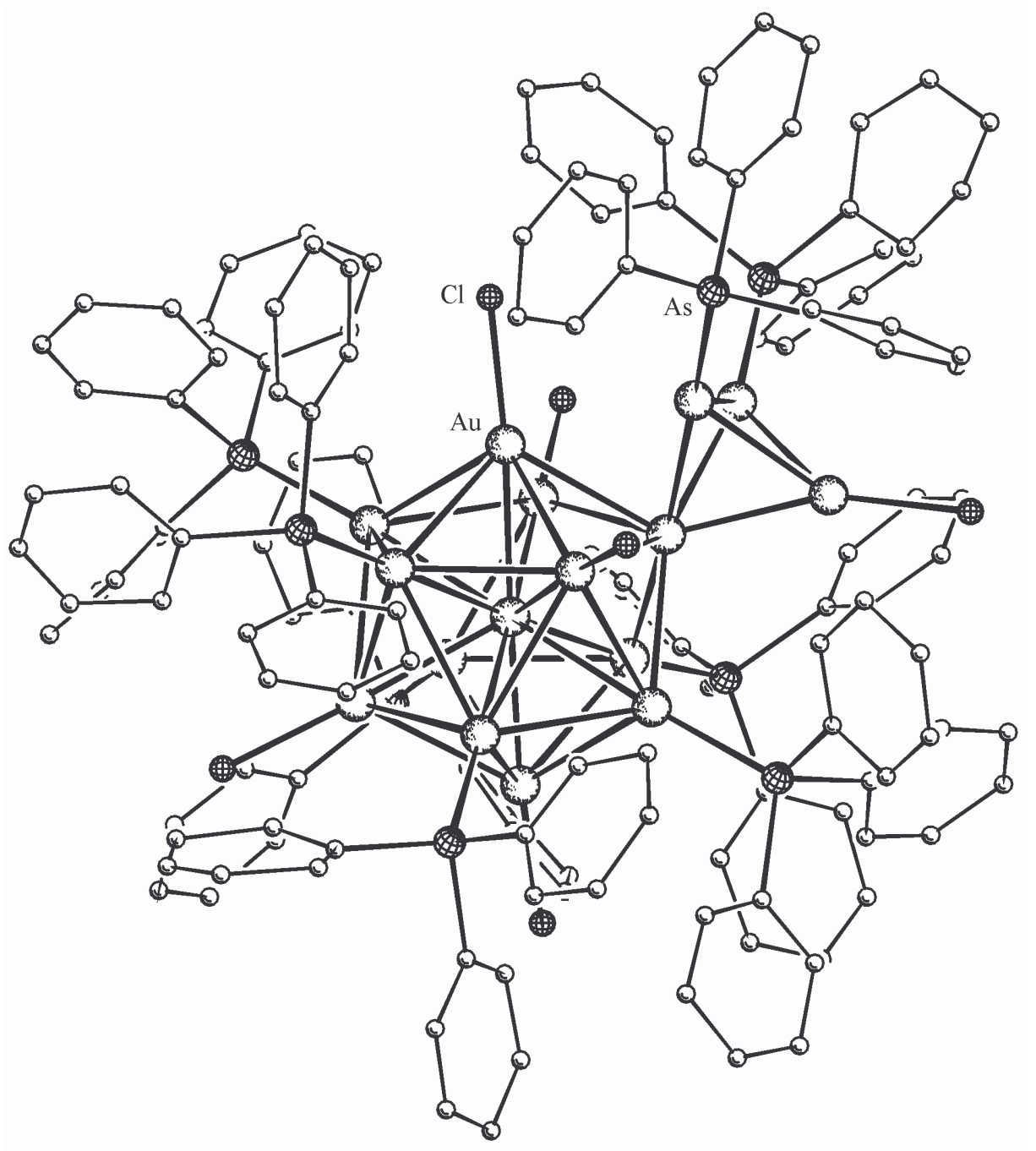


Abb. 61: Molekülstruktur von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ (ohne Wasserstoffatome).

Die Kristallstruktur ist aus isolierten Clustern von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ aufgebaut. Das innere Gerüst der 16 Au-Atome besteht aus einem zentrierten Ikosaeder, von dem ein peripheres Atom noch drei zusätzliche Goldatome bindet, die mit diesem zusammen ein Au_4 -Tetraeder

bilden. Man kann den Cluster als eine Zwischenstufe bei der Bildung eines Au_{55} -Clusters ansehen. Bei diesem ist ein zentrales Au-Atom in einer ersten Schale von zwölf Goldatomen und in einer zweiten, äußeren Schale von weiteren 42 Goldatomen umgeben. Die drei an der Oberfläche des zentrierten Ikosaeders von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ gebundenen Au-Atome wären demnach als die ersten drei Atome der äußeren Schicht aus 42 Goldatomen anzusehen. (Für den von G. Schmid et al. [5] dargestellten Cluster $\text{Au}_{55}(\text{AsPh}_3)_{12}\text{Cl}_8$ wird insgesamt allerdings keine ikosaedrische sondern eine kuboktaedrische Gestalt angenommen.) Vereinfacht kann $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ auch nur als ein kondensiertes Clusterpaar mit einem großen, ikosaedrischen und einem kleineren Tetraederanteil interpretiert werden.

Das zentrierte Ikosaeder von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ entspricht in seiner Struktur dem Au_{13} -Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ [7] sowie den PdAu_{12} -Clustern $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8(\text{AuCl})_4]$ [166] und $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{Au}_2\text{dppe})(\text{AuCl})_4]$ [167]. Auch für isolierte Tetraeder gibt es mit $[\text{Au}_4(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]^{2+}$ [168] und $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{mesityl})_3\}_4]^{2+}$ [169] bereits Beispiele. Ikosaedrische Au_{13} -Cluster verfügen über vier bindende Cluster-MO [48], während bei einem tetraedrischen Au_4 -Cluster nur ein bindendes MO vorliegt [47]. Bei einer unabhängigen Betrachtung von zentriertem Ikosaeder und Tetraeder im $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ würde man demzufolge erwarten, daß 8 + 2 Elektronen für die Au–Au-Bindungen aufgebracht werden müssen, so wie sie in der $[\text{Au}_{16}]^{6+}$ -Einheit auch vorhanden sind.

In den größeren Goldclustern mit einem zentralen Goldatom wie beispielsweise im $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ [7] sind die Au–Au-Abstände zwischen den peripheren Goldatomen stets länger als die Abstände zum Zentralatom, da die stärkeren Gold–Gold-Bindungen vom zentrierenden Au ausgehen. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch bei den entsprechenden Abständen im ikosaedrischen Au_{13} -Fragment von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ wider. Hier liegen die Au–Au-Abstände zum zentralen Atom Au(1) in einem Bereich zwischen 273,0 und 279,1 pm, während sich die Distanzen zwischen den peripheren Atomen Au(2) bis Au(13) auf 283,6 bis 299,0 pm belaufen. Interessanterweise findet man die kürzesten Au–Au-Abstände zwischen dem verknüpfenden Atom Au(2) und den drei daran gebundenen Atomen Au(14), Au(15) und Au(16) der zweiten Schale, welche gemeinsam das externe Tetraeder bilden. Sie betragen 264,3 bis 266,6 und sind damit unerheblich kleiner als die Werte für die isolierten Goldtetraeder $[\text{Au}_4(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]^{2+}$ (270,3(1) – 273,0(1) pm) und $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{mesityl})_3\}_4]^{2+}$ (273,4(1) pm). Da die Au–Au-Bindungslängen innerhalb ihrer Bereiche stark variieren, ist die Annahme einer tetraedrischen und v. a. allem einer ikosaedrischen Geometrie für die beiden Teilcluster eine eher vereinfachte Beschreibung. Aufgrund des im Vergleich zum Cl^- -Liganden sehr sperrigen AsPh_3 liegen unverkennbare Verzerrungen dieser idealisierten Geometrien vor.

Die Au–As- (Durchschnitt 239,8 pm) und Au–Cl- Abstände (Durchschnitt 232,6 pm) liegen im erwarteten Bereich für kovalente Einfachbindungen. Sie sind nur unbedeutend größer als die Werte für Au–As = 233 pm und Au–Cl = 228 pm in Ph_3AsAuCl (siehe Abschnitt 3B.3.4). Die AsPh_3 bzw. Cl^- -Liganden des Icosaederteils von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ zeigen mit ihren Bindungen As–Au bzw. Cl–Au auf das zentrale Goldatom, die Bindungswinkel Au(1)–Au–As bzw. Au(1)–Au–Cl sind mit Werten zwischen $172,6$ und $179,3^\circ$ nahe an der Linearität. Im ankondensierten Tetraeder sind die Bindungen As–Au und Cl–Au ungefähr auf das verknüpfende Atom Au(2) ausgerichtet (Bindungswinkel rund 166° .)

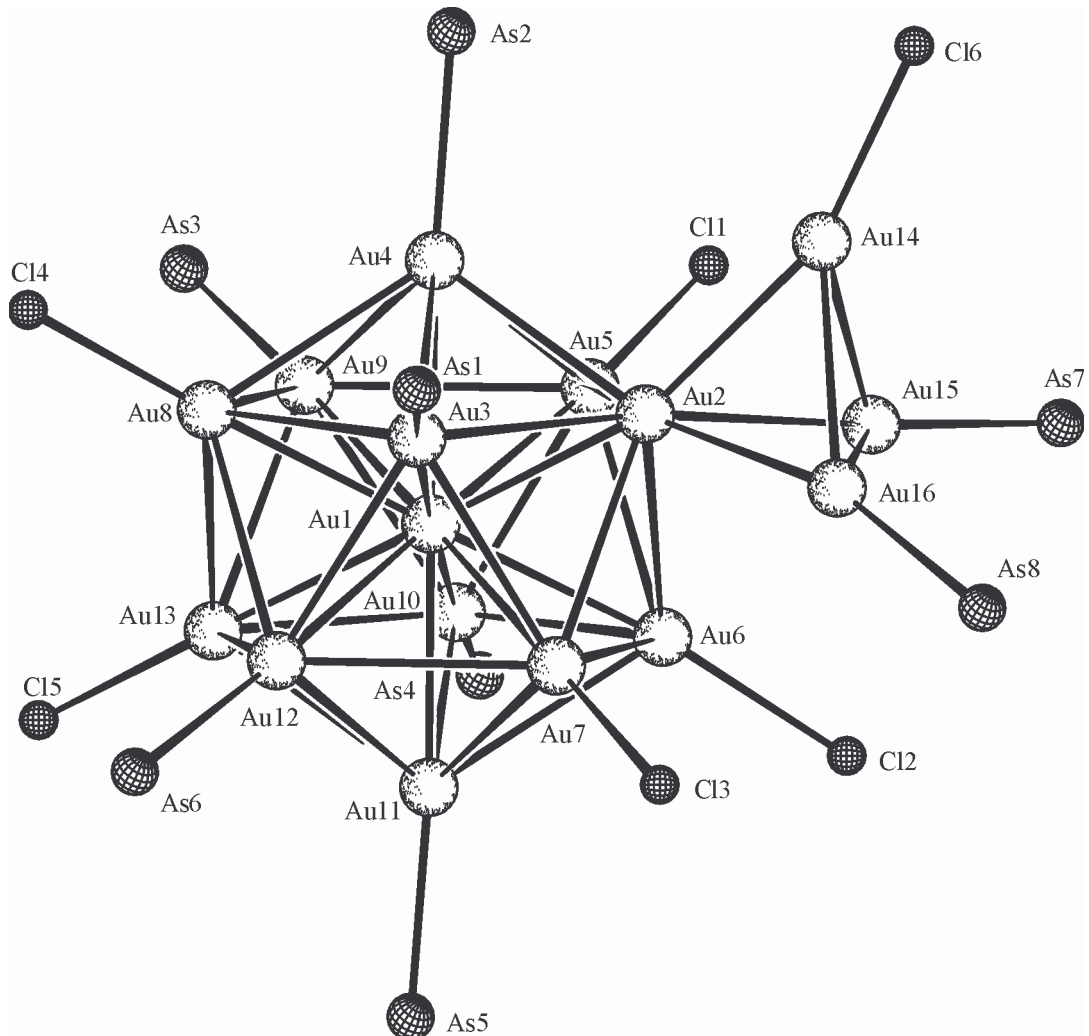


Abb. 62: Gerüststruktur des Clusters $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$.

Tab. 71: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	274,7(1)	Au(6)–Au(10)	287,8(1)
Au(1)–Au(3)	279,1(1)	Au(6)–Au(11)	291,9(1)
Au(1)–Au(4)	276,3(1)	Au(7)–Au(11)	289,9(1)
Au(1)–Au(5)	277,8(1)	Au(7)–Au(12)	292,5(1)
Au(1)–Au(6)	277,2(1)	Au(8)–Au(9)	290,0(1)
Au(1)–Au(7)	277,0(1)	Au(8)–Au(12)	287,4(1)
Au(1)–Au(8)	273,0(1)	Au(8)–Au(13)	296,3(1)
Au(1)–Au(9)	275,2(1)	Au(9)–Au(10)	291,9(1)
Au(1)–Au(10)	275,3(1)	Au(9)–Au(13)	285,7(1)
Au(1)–Au(11)	276,1(1)	Au(10)–Au(11)	293,2(1)
Au(1)–Au(12)	274,8(1)	Au(10)–Au(13)	293,9(1)
Au(1)–Au(13)	275,3(1)	Au(11)–Au(12)	288,4(1)
Au(2)–Au(3)	283,7(1)	Au(11)–Au(13)	288,8(1)
Au(2)–Au(4)	283,6(1)	Au(12)–Au(13)	290,5(1)
Au(2)–Au(5)	290,3(1)	Au(14)–Au(15)	275,4(1)
Au(2)–Au(6)	294,4(1)	Au(14)–Au(16)	270,8(1)
Au(2)–Au(7)	290,3(1)	Au(15)–Au(16)	286,3(1)
Au(2)–Au(14)	266,6(1)	Au(3)–As(1)	240,9(2)
Au(2)–Au(15)	265,2(1)	Au(4)–As(2)	240,6(2)
Au(2)–Au(16)	264,3(1)	Au(9)–As(3)	241,0(2)
Au(3)–Au(4)	299,0(1)	Au(10)–As(4)	239,3(2)
Au(3)–Au(7)	286,8(1)	Au(11)–As(5)	240,8(2)
Au(3)–Au(8)	289,8(1)	Au(12)–As(6)	239,6(2)
Au(3)–Au(12)	289,6(1)	Au(15)–As(7)	238,4(2)
Au(4)–Au(5)	290,8(1)	Au(16)–As(8)	238,1(2)
Au(4)–Au(8)	287,9(1)	Au(5)–Cl(1)	233,8(6)
Au(4)–Au(9)	291,9(1)	Au(6)–Cl(2)	232,9(4)
Au(5)–Au(6)	289,4(1)	Au(7)–Cl(3)	233,1(5)
Au(5)–Au(9)	298,3(1)	Au(8)–Cl(4)	232,1(4)
Au(5)–Au(10)	285,6(1)	Au(13)–Cl(5)	232,4(4)
Au(6)–Au(7)	286,6(1)	Au(14)–Cl(6)	231,3(6)
Winkel in °			
Au(1)–Au(3)–As(1)	172,64(7)	Au(1)–Au(10)–As(4)	176,34(7)
Au(1)–Au(4)–As(2)	176,60(5)	Au(1)–Au(11)–As(5)	175,71(5)
Au(1)–Au(5)–Cl(1)	175,2(2)	Au(1)–Au(12)–As(6)	177,31(6)

Fortsetzung von Tab. 71:

Au(1)–Au(6)–Cl(2)	172,8(2)	Au(1)–Au(13)–Cl(5)	175,0(1)
Au(1)–Au(7)–Cl(3)	179,3(1)	Au(2)–Au(14)–Cl(6)	160,6(1)
Au(1)–Au(8)–Cl(4)	172,7(1)	Au(2)–Au(15)–As(7)	172,60(7)
Au(1)–Au(9)–As(3)	177,09(7)	Au(2)–Au(16)–As(8)	164,81(7)

3B.4 Reduktion von Ph_3SbAuCl

3B.4.1 Darstellung von Ph_3SbAuCl

Die Verbindung wurde entsprechend den P- und As-Derivaten hergestellt [161]. Zu einer Lösung der Tetrachlorogoldsäure HAuCl_4 in Ethanol wird das doppelte Äquivalent an SbPh_3 gegeben, da dieses gleichzeitig als Ligand und Reduktionsmittel fungiert. Auf ein Arbeiten in abgedunkelten Glasgeräten, wie in der Literatur [162] empfohlen, wurde verzichtet.



Der ausfallende Niederschlag aus feinen, weißen Nadeln ist an Luft stabil. Allerdings ist eine deutliche Steigerung der Lichtempfindlichkeit im Vergleich zu den leichteren Homologen festzustellen. Die Substanz sollte im Dunkeln aufbewahrt und alsbald weiter umgesetzt werden.

Einkristalle der Verbindung werden am besten durch Übersichten von CH_2Cl_2 -Lösungen mit $^1\text{Pr}_2\text{O}$ erhalten. Nach einigen Tagen im Dunkeln haben sich farblose Prismen gebildet.

3B.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von Ph_3SbAuCl

Im IR-Spektrum zeigt sich die Valenzschwingung $\nu(\text{Au-Cl})$ bei $331(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ (Literaturangabe 333 cm^{-1} [161]). Alle übrigen Banden sind dem SbPh_3 -Liganden zuzuordnen.

Weder im FAB- noch im FD-MS (CH_2Cl_2) kann der Molekülionenpeak gefunden werden. Es lassen sich stattdessen nur die Signale der einfachen Zerfallsprodukte $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Au}]^+$ ($m/z = 903,3$) und $[\text{Ph}_3\text{SbAu}]^+$ ($m/z = 548,8$) detektieren.

3B.4.3 Strukturbestimmung von Ph_3SbAuCl

Für die röntgenographische Untersuchung wurde eine Kristall mit der Größe $0,40 \cdot 0,30 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt und in den -65°C kalten Stickstoffstrom eines automatischen Vierkreisdiffraktometer gebracht. Die Elementarzelle konnte mittels 25

Reflexen im Beugungswinkelbereich $\theta = 8,6 - 14,0^\circ$ durch eine Ausgleichsrechnung ermittelt werden.

Tab. 72: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von Ph_3SbAuCl

Verbindung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbAuCl}$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AuClSb}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 585,47$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1111,17(9)$ $b = 1209,58(5)$ $c = 1265,9(1)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 1701,5(2) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 2,286$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 10,347$
Meßtemperatur [K]	$T = 208(2)$
F(000)	1080
Kristallgröße [mm^3]	$0,40 \cdot 0,30 \cdot 0,10$
Kristallhabitus	farblose Platte
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich[$^\circ$]	$\theta = 3,21 - 27,96$ $hkl = -1 \rightarrow 14; -15 \rightarrow 15; -16 \rightarrow 16$
Anzahl gemessener Reflexe	9413
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	4111 / 0,0347
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	3761
Absorptionskorrektur	ψ -Scans
Max. / Min. Transmission	0,9515 / 0,4899
Daten / Verfeinerte Parameter	4111 / 191
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0336P)^2 + 0,0000P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0248$ $wR_2 = 0,0592$
Goof	$S = 1,049$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0,0027(1)$
Flack-Parameter	$x = -0,004(6)$

Von den 9413 Reflexen, die im Winkelbereichbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ mit MoK_α -Strahlung meßbar waren, verblieben nach Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des rezipro-

ken Gitters 3761 unabhängige Reflexe mit einer Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Eine Abnahme der Intensität von 4% wurde bei der Reduktion der Daten korrigiert.

Die Raumgruppe wurde aufgrund der serialen Auslöschungen als $P2_12_12_1$ bestimmt. Die Lagen der schwereren Atome und einiger Kohlenstoffatome ergaben sich aus Direkten Methoden. Die fehlenden Atome konnten über Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter und einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans wurden die Wasserstoffpositionen berechnet. Der R_1 -Wert betrug abschließend 0,0248.

3B.4.4 Diskussion der Struktur von Ph_3SbAuCl

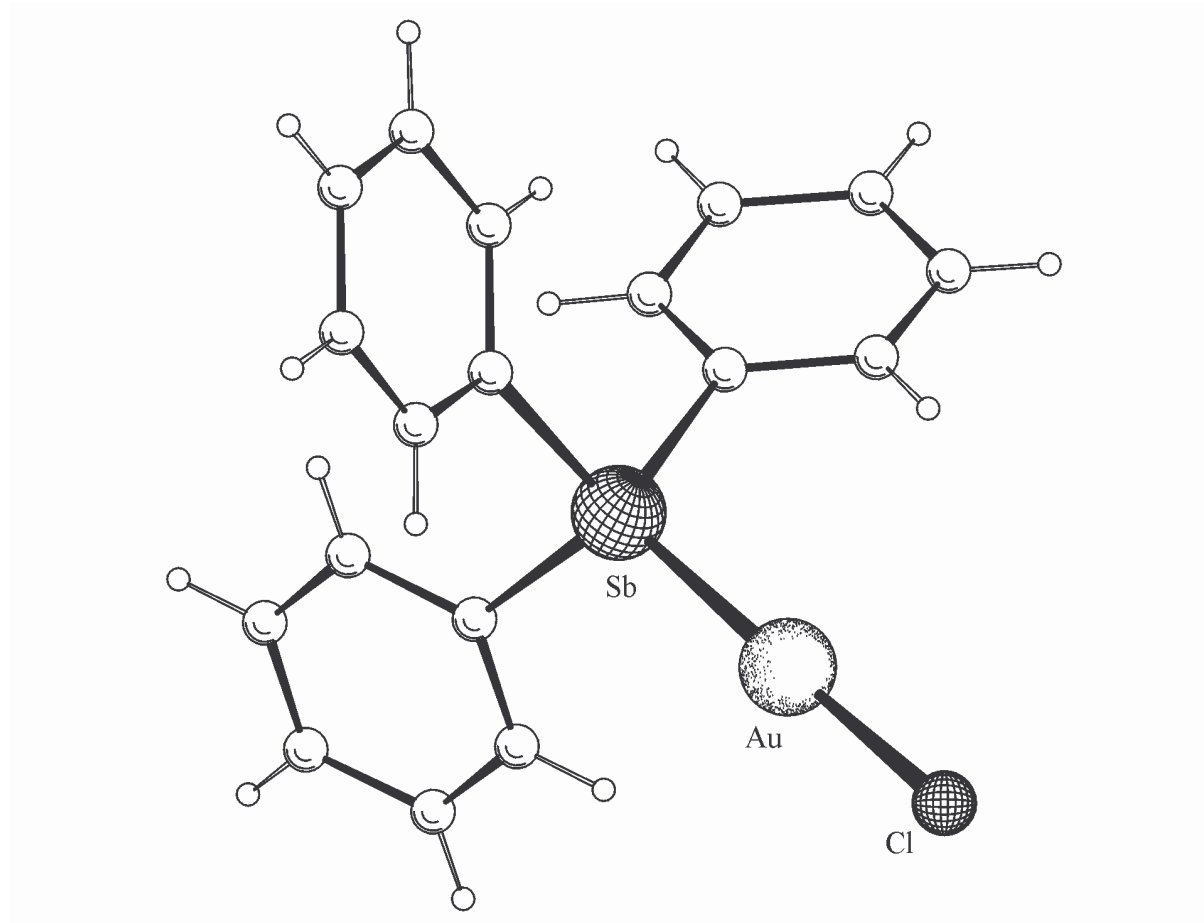


Abb. 63: Molekülstruktur von Ph_3SbAuCl .

Triphenylstibangold(I)chlorid Ph_3SbAuCl kristallisiert isotyp zu den homologen Ph_3PAuCl und Ph_3AsAuCl in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Die Elementarzelle besteht gleichsam aus 4 monomeren Komplexen, welche die für Au(I)-Verbindungen charakteristische, lineare Koordination am Goldatom besitzen (Bindungswinkel $\text{Cl-Au-Sb} = 178,2^\circ$). Während die Bindungslänge Au-Cl von 228,6 pm im Vergleich zu den analogen Verbindungen keine Änderung erfährt, ist der Au-Sb -Abstand mit 248,4 pm erwartungsgemäß deutlich größer als die entsprechenden Beträge. Die Koordination am Antimon ist als nahezu tetraedrisch zu betrachten, wobei alle C-As-C -Winkel (durchschnittlich $103,4^\circ$) kleiner, die Au-As-C -Winkel (durchschnittlich $115,0^\circ$) hingegen alle größer als der reguläre Tetraederwinkel sind. Es stehen in der Literatur keine Vergleichsdaten zur Verfügung.

Tab. 73: Ausgewählte Abstände und Winkel von Ph_3SbAuCl
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
$\text{Au}(1)\text{-Cl}(1)$	228,6(1)	$\text{Sb}(1)\text{-C}(21)$	212,6(6)
$\text{Au}(1)\text{-Sb}(1)$	248,4(1)	$\text{Sb}(1)\text{-C}(31)$	211,5(5)
$\text{Sb}(1)\text{-C}(11)$	211,6(5)		
Winkel in °			
$\text{Cl}(1)\text{-Au}(1)\text{-Sb}(1)$	178,2(1)	$\text{C}(11)\text{-Sb}(1)\text{-C}(21)$	106,0(2)
$\text{Au}(1)\text{-Sb}(1)\text{-C}(11)$	115,1(1)	$\text{C}(11)\text{-Sb}(1)\text{-C}(31)$	102,7(2)
$\text{Au}(1)\text{-Sb}(1)\text{-C}(21)$	116,9(1)	$\text{C}(21)\text{-Sb}(1)\text{-C}(31)$	101,5(2)
$\text{Au}(1)\text{-Sb}(1)\text{-C}(31)$	112,9(2)		

Der Großteil der neutralen Gold(I)-Komplexe des Typs Ph_3EAuX mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ und $\text{X} =$ (Pseudo)Halogenide bildet im allgemeinen Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abb. 64 zeigt die Lage der monomeren Au(I)-Komplexe in der Elementarzelle für das Beispiel Ph_3SbAuCl . Ausnahmen davon können allerdings bei Dimerisierung der Komplexe im Festkörper aufgrund von starken Au-Au -Wechselwirkungen (vgl. Ph_3AsAuI) auftreten.

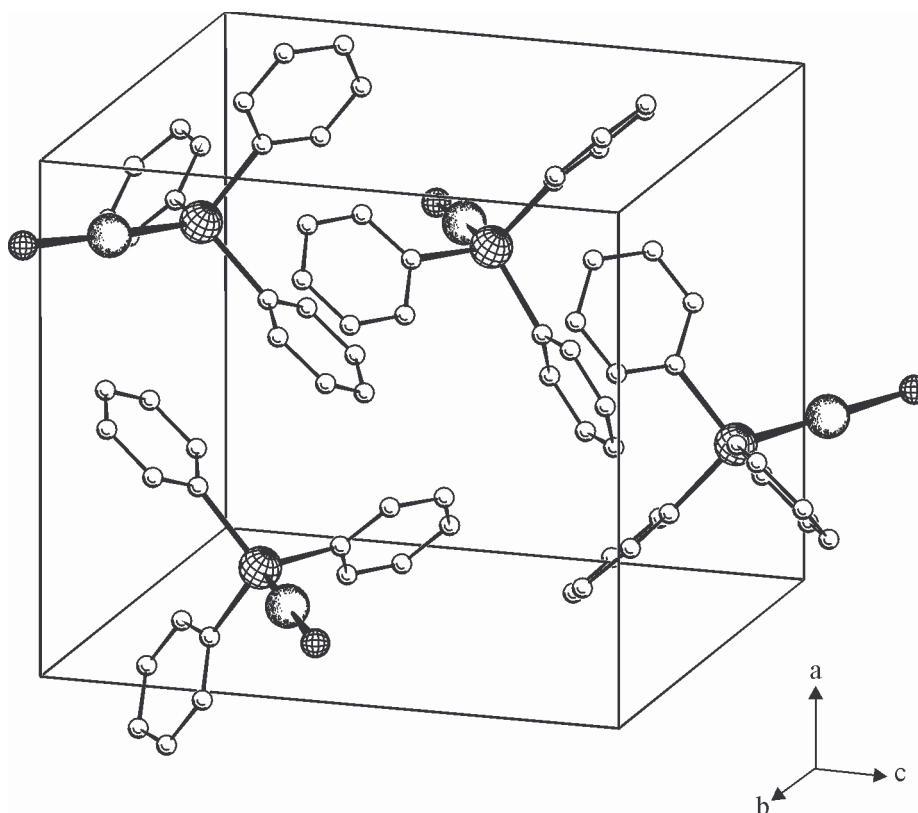


Abb. 64: Elementarzelle von Ph_3SbAuCl .

3B.4.5 Zwischenbemerkung

Mit dem Ziel der Darstellung eines zu $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ analogen, homonuklearen Goldclusters mit dem Liganden SbPh_3 sollte die Ausgangsverbindung Ph_3SbAuCl ebenfalls der Reduktion durch NaBH_4 ausgesetzt werden. Für die Umsetzungen wurde ebenfalls ein Verhältnis von 1:1 gewählt, wobei das Reduktionsmittel entweder als ethanolische Lösung oder vereinfacht sogar als Feststoff eingesetzt wurde.

3B.4.6 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

Das in Ethanol vorgelegte Edukt Ph_3SbAuCl wird unter Rühren langsam mit dem Reduktionsmittel versetzt und nach beendeter Zugabe noch $\frac{1}{2}$ Stunde weitergerührt. Nach Zugabe eines Überschusses an KPF_6 läßt man eine weitere $\frac{1}{2}$ Stunde rühren und zieht dann das Lösemittel ab.



Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und von Unlöslichem befreit. Nach Ausfällung durch Überschichten mit n-Hexan wird der Niederschlag gründlich gewaschen (mit n-Hexan und Toluol). Dunkelrote, fast schwarze Kristallblöckchen der Verbindung $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ können aus Dichlormethanolösung durch Überschichten mit Diisopropylether im Lauf einer Woche bei Lichtausschluß erhalten werden.

Trotz zahlreicher Ansätze und Abänderung der Reaktionsbedingungen (Arbeiten unter Kühlung, Variation der Reaktionszeit und des Stoffmengenverhältnisses der Edukte) konnte kein zu $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ analoger Goldcluster durch Reduktion von Ph_3SbAuCl erhalten werden. Erst nach Zugabe von PF_6^- war es überhaupt möglich, das Clusterkation $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ zur Bildung von Kristallen zu bewegen, welche für eine Strukturanalyse tauglich waren. Alle vorherigen Kristallisationsversuche führten aufgrund des Fehlens einer geeigneten, anionischen Komponente zu Kristallen, die dafür unzureichend waren.

Eine schlüssige Erklärung für dieses abweichende Reaktionsverhalten kann nicht gegeben werden. Aufgrund von sterischen Faktoren wäre zu erwarten, daß mit SbPh_3 als Ligand mindestens Cluster derselben Größe zu erhalten sind, wie mit dem korrespondierende Arsan.

Wie unter 3B.3.6 beschrieben, weist SbPh_3 einen um 4° geringeren Tolman-Winkel auf als AsPh_3 und sollte daher als Ligand mit dem etwas geringeren sterischen Anspruch sogar noch eher die Bildung größerer Clustergerüste ermöglichen.

3B.4.7 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

Im Schwingungsspektrum findet man neben den Banden des Triphenylantimons eine gut erkennbare Absorption durch die Au–Cl-Valenzschwingung bei $\nu(\text{Au}-\text{Cl}) = 283(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$. Im

Vergleich zum Edukt Ph_3SbAuCl liegt sie also um fast 50 cm^{-1} tiefer. Eine ähnliche starke Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen ist auch beim Phosphangoldcluster $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ festzustellen (3B.1.3)

Dem PF_6^- -Gegenion entsprechen die beiden Banden mit $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst})$ und $\delta(\text{F-P-F}) = 557(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

Der Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ liegt mit einem m/z -Verhältnis von 5526,0 ebenfalls über der Meßgrenze der zur Verfügung stehenden Geräte und ist deshalb im FAB(5000)-Massenspektrum nicht sichtbar. Es lassen sich jedoch die beiden Fragmente $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_5\text{Cl}_3]^+$ und $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_4\text{Cl}_3]^+$ mit jeweils 13 Au-Atomen detektieren, daneben können weitere, höhermolekulare Bruchstücke nachgewiesen werden.

Tab. 74: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

m/z	Zuordnung		
4432,9	$[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_5\text{Cl}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{ SbPh}_3 - \text{Cl}$
4081,2	$[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_4\text{Cl}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 4 \text{ SbPh}_3 - \text{Cl}$
3806,3	$[\text{Au}_{10}(\text{SbPh}_3)_5\text{Cl}_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{ Au} - 3 \text{ SbPh}_3 - 2 \text{ Cl}$
3530,9	$[\text{Au}_{12}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 5 \text{ SbPh}_3 - \text{Cl}$
3495,3	$[\text{Au}_{12}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_2]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{Au} - 5 \text{ SbPh}_3 - 2 \text{ Cl}$
3451,2	$[\text{Au}_{10}(\text{SbPh}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{ Au} - 4 \text{ SbPh}_3 - 2 \text{ Cl}$
3030,5	$[\text{Au}_{10}(\text{SbPh}_3)_3]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{ Au} - 5 \text{ SbPh}_3 - 4 \text{ Cl}$
2874,6	$[\text{Au}_{11}(\text{SbPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{ Au} - 6 \text{ SbPh}_3 - 4 \text{ Cl}$

3B.4.8 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Röntgenanalyse wurde ein Kristall der ungefähren Größe $0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$ ausgelesen und mit Vakuumfett auf einem Glasfaden angebracht. Mit einem Flächendetektor (IPDS) konnte unter Stickstoff bei -63°C ein Intensitätsdatensatz aufgenommen werden. Für die Bestimmung der Elementarzelle dienten 8000 Reflexen aus dem gesamten Winkelbereich der Messung.

Mit MoK_α -Strahlung waren insgesamt 177793 Reflexe bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ meßbar, von denen nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile

des reziproken Gitters 19492 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ übrig blieben. Bei der Datensammlung wurde kein Intensitätsabfall festgestellt.

Tab. 75: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	[Au ₁₃ {Sb(C ₆ H ₅) ₃ } ₈ Cl ₄]PF ₆ · 0,5CH ₂ Cl ₂	
Summenformel	C _{144,5} H ₁₂₁ Au ₁₃ Cl ₅ F ₆ PSb ₈	
Molmasse [g · mol ⁻¹]	M =	5714,20
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	4421,3(2)
	b =	3134,02(8)
	c =	2943,2(1)
	β =	130,459(4)
Zellvolumen [pm ³]	V =	31029(2) · 10 ⁶
Formeleinheiten	Z =	8
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	ρ _x =	2,446
Strahlung	λ =	MoK _α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	μ =	13,750
Meßtemperatur [K]	T =	210(2)
F(000)	20616	
Kristallgröße [mm ³]	0,30 · 0,20 · 0,15	
Kristallhabitus	dunkelroter Block	
Meßmethode	φ-Scans	
Meßbereich[°]	θ =	2,66 – 28,01
	hkl =	-58 → 58; -41 → 41; -38 → 38
Anzahl gemessener Reflexe	177793	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	35262 / 0,0983	
Anzahl beobachteter Reflexe, I ≥ 2σ(I)	19492	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,619 / 0,147	
Daten / Verfeinerte Parameter	35262 / 841	
Gewichtsschema	w =	1/[σ ² (F _o ²) + (0,0404P) ² + 0,0000P]
	P =	(F _o ² + 2F _c ²)/3
Gütefaktoren, I ≥ 2σ(I)	R ₁ =	0,0381
	wR ₂ =	0,0785
Goof	S =	0,847

Die systematischen Auslöschungen führten auf die möglichen Raumgruppen Cc und C2/c, wovon sich die zentrosymmetrische als richtig herausstellte. Ein vorläufiges Strukturmodell bestehend aus den Positionen der Goldatomen und den meisten Antimon- und Chloratomen

ergab sich aus Direkten Methoden. Durch eine nachfolgende Differenzfouriersynthese konnte es um die noch fehlenden Sb-, P- und Cl-Atome vervollständigt werden. Fortgesetzte Differenzfouriersynthesen lieferten schließlich auch alle Kohlenstoffatome der Liganden und des eingelagerten Dichlormethans, sowie die Fluoratom des PF_6^- -Anions. Nach einer Absorptionskorrektur mit DIFABS erfolgte die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome des Clusters und das Phosphoratom des Gegenions, alle anderen Atome verblieben isotrop. Nach Einfügung der berechneten Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige R_1 -Wert zu 0,0381.

3.B.4.9 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Der homonukleare, einfach positiv geladene Goldcluster $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ kristallisiert nach Zugabe von KPF_6 aus Dichlormethan / Diisopropylether in Form solvathaltiger Kristalle mit der Zusammensetzung $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aus. In der monoklinen Elementarzelle befinden sich $Z = 8$ diskrete Clustereinheiten bzw. PF_6^- -Gegenionen. Das nicht koordinierte CH_2Cl_2 liegt mit dem Kohlenstoffatom auf der zweizähligen Drehachse $0, y, \frac{1}{4}$ der Raumgruppe $C2/c$.

Abb. 66 zeigt das Gerüst des Clusters $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$, Abb. 65 das vollständige Clusterkation. Die Au-Atome sind in Gestalt eines zentrierten Ikosaeders angeordnet, was MO-Rechnungen von D. M. P. Mingos zufolge bei phosphananalogenen Clustern des Typs $[\text{Au}_{13}\text{X}_x(\text{PR}_3)_{12-x}]^{(5-x)+}$ eine ausnehmend hohe Stabilität gewährleisten soll [49]. Die Struktur weicht daher erheblich von der Anordnung in z. B. $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{5-n}]^{n-}$ [170] 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 Au-Atome in Form von Polyedern an, in denen sie die maximale Zahl nächster Nachbarn besitzen [1]. Dies ist bei den Polyedern, welche wie das Ikosaeder nur von Dreiecksflächen begrenzt werden, am besten erfüllt.

Wie in anderen, größeren Goldclustern mit einem zentralen Goldatom sind daher auch in $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ die radialen Bindungen zwischen dem im Ikosaeder sitzenden Au(1) und den peripheren Atomen Au(2) bis Au(13) wesentlich stärker. Mit Abständen von 273,3 bis 277,4 pm sind sie um durchschnittlich ca. 15 pm kürzer als die Bindungen zwischen den

peripheren Au-Atomen mit Werten zwischen 284,0 und 299,1 pm. Insgesamt zeigt das Gerüst der 13 Goldatome eine beachtliche Verzerrung der idealisierten Ikosaedergeometrie, welche von den sehr unterschiedlichen elektronischen Gegebenheiten und sterischen Ansprüchen der Liganden Cl^- und SbPh_3 herrührt. Auch die Bindungswinkel $\text{Au}(1)\text{-Au-Cl}$ bzw. $\text{Au}(1)\text{-Au-Sb}$ unter denen die Liganden gebunden sind weichen, wenn auch unwesentlich, mit durchschnittlich $171,1^\circ$ bzw. $175,9^\circ$ von der Linearität ab. Die durchschnittlichen Abstände $\text{Au-Sb} = 254,0$ und $\text{Au-Cl} = 233,4$ pm sind etwas größer als im Edukt Ph_3SbAuCl mit 248,4 und 228,6 pm, liegen aber noch im Bereich von kovalenten Einfachbindungen.

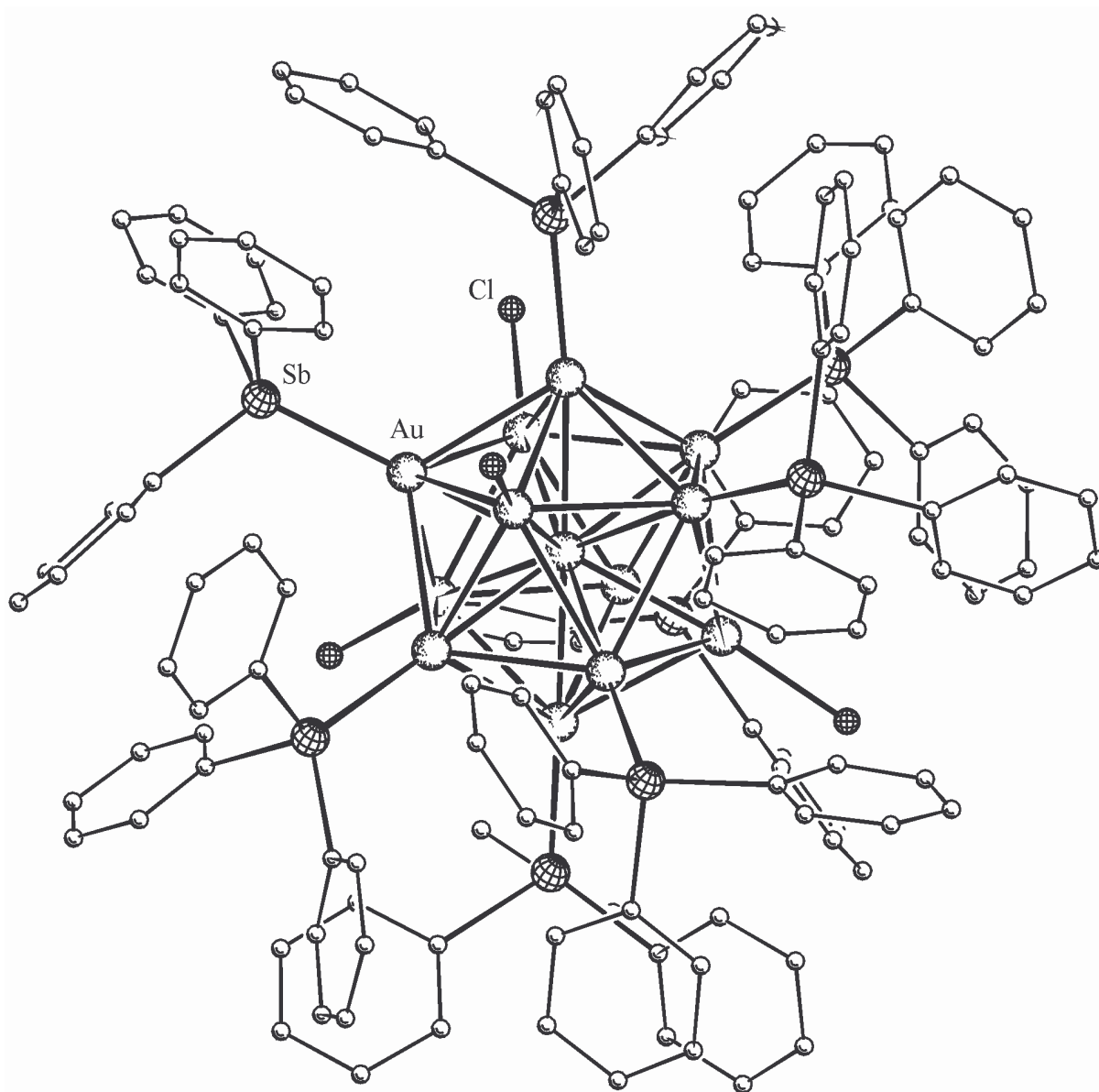


Abb. 65: Struktur des Clusters $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Ikosaedrische Au_{13} -Cluster gehören zur Gruppe der sphärischen Cluster und verfügen über vier bindenden Clusterorbitale mit den Bezeichnungen S^σ , P_x^σ , P_y^σ und P_z^σ (siehe 2.1.3). Für die Clusterbindung sollten daher acht Elektronen zur Verfügung stehen, was bei $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ unter Berücksichtigung der Ladungen der Chloridliganden, mit einer $[\text{Au}_{13}]^{5+}$ -Einheit gegeben ist.

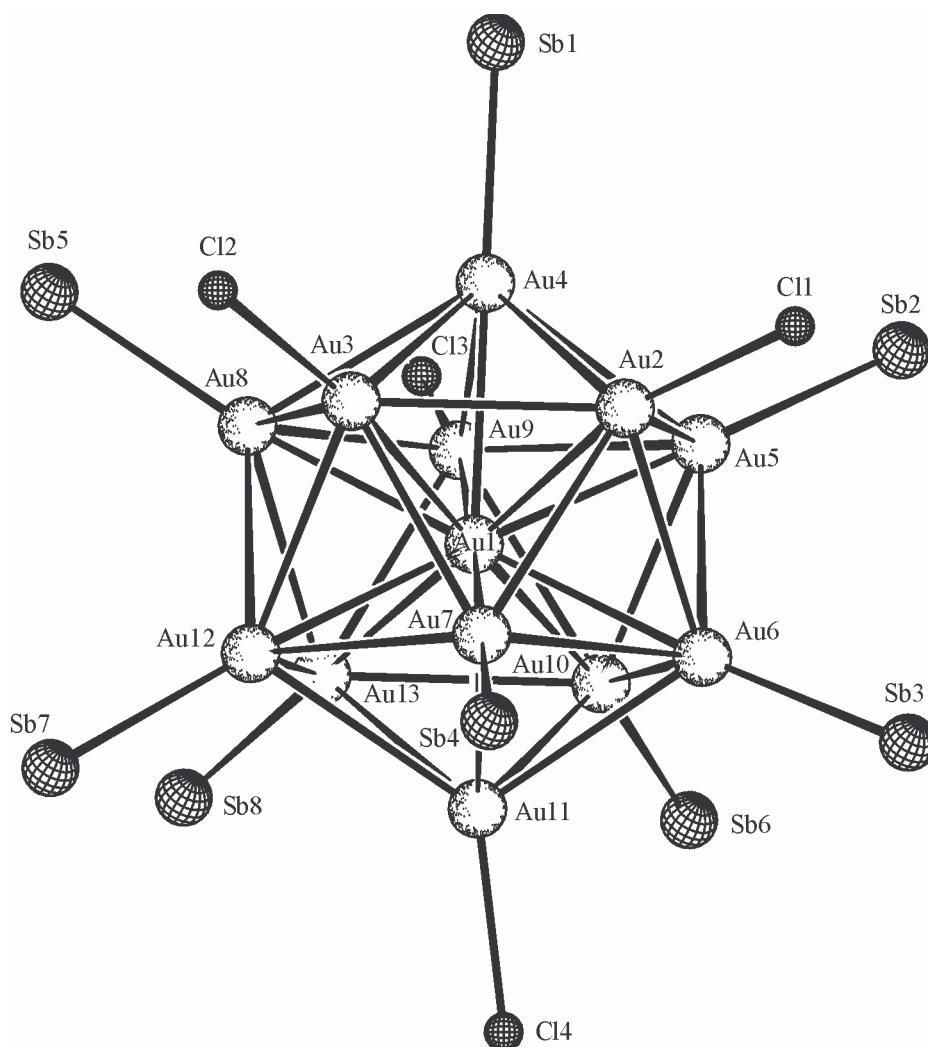


Abb. 66: Gerüststruktur des Clusterkations $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$.

Tab. 76: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	275,4(1)	Au(6)–Au(7)	289,9(1)
Au(1)–Au(3)	276,9(1)	Au(6)–Au(10)	293,7(1)
Au(1)–Au(4)	273,8(1)	Au(6)–Au(11)	287,2(1)
Au(1)–Au(5)	277,4(1)	Au(7)–Au(11)	291,3(1)
Au(1)–Au(6)	277,3(1)	Au(7)–Au(12)	289,0(1)
Au(1)–Au(7)	273,5(1)	Au(8)–Au(9)	289,6(1)
Au(1)–Au(8)	275,5(1)	Au(8)–Au(12)	290,7(1)
Au(1)–Au(9)	276,5(1)	Au(8)–Au(13)	290,4(1)
Au(1)–Au(10)	274,1(1)	Au(9)–Au(10)	292,5(1)
Au(1)–Au(11)	277,1(1)	Au(9)–Au(13)	286,5(1)
Au(1)–Au(12)	276,9(1)	Au(10)–Au(11)	286,2(1)
Au(1)–Au(13)	273,3(1)	Au(10)–Au(13)	291,3(1)
Au(2)–Au(3)	285,9(1)	Au(11)–Au(12)	294,5(1)
Au(2)–Au(4)	284,6(1)	Au(11)–Au(13)	295,3(1)
Au(2)–Au(5)	292,2(1)	Au(12)–Au(13)	284,0(1)
Au(2)–Au(6)	287,6(1)	Au(4)–Sb(1)	253,2(1)
Au(2)–Au(7)	290,4(1)	Au(5)–Sb(2)	255,2(1)
Au(3)–Au(4)	292,6(1)	Au(6)–Sb(3)	254,3(1)
Au(3)–Au(7)	285,2(1)	Au(7)–Sb(4)	253,3(1)
Au(3)–Au(8)	288,4(1)	Au(8)–Sb(5)	254,1(1)
Au(3)–Au(12)	299,1(1)	Au(10)–Sb(6)	253,5(1)
Au(4)–Au(5)	288,9(1)	Au(12)–Sb(7)	255,6(1)
Au(4)–Au(8)	292,0(1)	Au(13)–Sb(8)	252,9(1)
Au(4)–Au(9)	287,8(1)	Au(2)–Cl(1)	230,8(3)
Au(5)–Au(6)	288,2(1)	Au(3)–Cl(2)	233,7(4)
Au(5)–Au(9)	296,4(1)	Au(9)–Cl(3)	234,8(3)
Au(5)–Au(10)	284,4(1)	Au(11)–Cl(4)	234,2(3)
Winkel in °			
Au(1)–Au(2)–Cl(1)	164,5(1)	Au(1)–Au(8)–Sb(5)	172,68(3)
Au(1)–Au(3)–Cl(2)	171,1(1)	Au(1)–Au(9)–Cl(3)	173,9(1)
Au(1)–Au(4)–Sb(1)	179,26(3)	Au(1)–Au(10)–Sb(6)	172,43(2)
Au(1)–Au(5)–Sb(2)	176,26(3)	Au(1)–Au(11)–Cl(4)	171,0(1)
Au(1)–Au(6)–Sb(3)	172,08(3)	Au(1)–Au(12)–Sb(7)	176,41(3)
Au(1)–Au(7)–Sb(4)	179,32(3)	Au(1)–Au(13)–Sb(8)	179,09(3)

Obwohl zentrierte Au_{13} -Ikosaeder besonders stabil sein sollen, wurden bisher nur relativ wenige Vertreter vollständig charakterisiert. Für $[\text{Au}_{13}\text{X}_2(\text{dppe})_5]\text{Y}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- ; $\text{Y} = \text{Br}^-$, PF_6^-), $[\text{Au}_{13}\text{X}_3(\text{PMePh}_2)_9]\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$; $\text{Y} = \text{BF}_4^-$, PF_6^-) und $[\text{Au}_{13}\text{X}_4(\text{PMePh}_2)_8]\text{Y}$ ($\text{X} = \text{SCN}^-$, Br^- , I^- ; $\text{Y} = \text{Br}^-$, I^- , SCN^- , PF_6^- , BPh_4^-) existieren bedauerlicherweise nur NMR-Daten [171]. Vor allem ein Vergleich mit letzterem Strukturtyp wäre aufschlußreich, da bei ihm aufgrund der äquivalenten Zusammensetzung und der Ergebnisse von ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren eine zu $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ analoge Struktur vermutet wurde. Wie auch immer, es konnten keine für eine Kristallstrukturanalyse brauchbaren Kristalle erhalten werden.

Für die Verbindung $[\text{Au}_{13}(\text{dppm})_6](\text{NO}_3)_4$ liegt eine solche zwar vor [172], allerdings sind die Ergebnisse angesichts einer Fehlordnung, der ungeklärten Ionenladung und dem Vorliegen eines weiteren, nicht identifizierbaren Clusters in der Elementarzelle nicht eindeutig. Die angegebenen Au–Au-Bindungslängen für den Cluster belaufen sich auf 275(2) – 281(2) pm (radiale Bindungen) und 290(1) – 298(1) pm (periphere Bindungen).

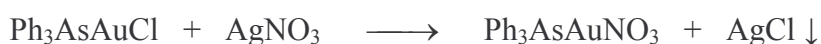
Als einzig gesichertes Beispiel kann darum nur $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ für einen Vergleich herangezogen werden. Dieser Cluster wurde erstmals von Mingos et al. aus $[\text{Au}_{11}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}]^{3+}$ durch Clusteraufbau, induziert mittels NEt_4Cl -Zugabe, dargestellt [7]. Die für $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$ (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$) gefundenen Abstände von 271,6(2) – 278,9(2) pm zwischen dem zentralen Au–Atom und den peripheren Atomen und die Distanzen von 285,2(3) – 294,9(3) pm zwischen den peripheren Atomen untereinander sind den Werten für $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ sehr ähnlich.

Entsprechende Angaben (274,7(3) – 277,2(4) pm für radiale Bindungen und 285,6(7) – 293,6(5) pm für periphere Bindungen) für den Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ werden auch von G. Beuter gemacht, der ihn als Verbindung $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{OH})_2\text{PF}_6 \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Raumgruppe $\text{C}2/\text{m}$, $Z = 2$) durch Photolysereaktionen von $\text{Me}_2\text{PhPAuN}_3$ erhielt [34].

3B.5 Reduktion von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$

3B.5.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$

Durch Umsetzung von Ph_3AsAuCl mit einem Überschuß Silbernitrat in Ethanol/ CH_2Cl_2 wird $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ erhalten (analog [173]). Das nach Abtrennung von ausfallendem AgCl und unverbrauchtem AgNO_3 erhaltene Pulver erweist sich als sehr lichtempfindlich. Der beginnende Zerfall des Feststoffs wird durch Annehmen eines violetten Farbtons belegt. $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ kann selbst unter Schutzgas und verringerter Temperatur nicht lange gelagert werden. Lösungen der Verbindung zersetzen sich an Licht ebenfalls unter Abscheidung von elementarem Gold.



Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle konnten nur aus THF-Lösungen der Substanz durch Überschichtung mit n-Hexan erhalten werden. Die Ansätze wurden für einige Tage bei 0°C im Dunkeln aufbewahrt, was zur Bildung brüchiger, verwachsener Plättchen führte. Die Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösemittel führte zur völligen Zersetzung unter Bildung von Goldspiegeln.

3B.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$

Die für Nitrat typischen Valenzschwingungen beobachtet man im IR-Spektrum bei $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1384(\text{sst})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1268(\text{st}), 983(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$. Die weiteren Banden werden durch den Liganden AsPh_3 verursacht.

Der Molekülionenpeak der Verbindung erscheint im FAB-MS nicht. Stattdessen sind nur die Bruchstücke $[\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$ mit $m/z = 502,9$ und $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$ mit $m/z = 808,9$ nachweisbar.

3B.5.3 Strukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur diente ein Kristall mit den Maßen $0,30 \cdot 0,25 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$, welcher an einem Glasfaden mit Vakuumsfett festgemacht und im Stickstoffstrom auf -65°C gekühlt wurde. Die Gitterkonstanten wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mittels Vermessen von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 7,3 - 14,8^\circ$ und einer Ausgleichsrechnung bestimmt.

Tab. 77: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$

Verbindung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{AsAuNO}_{3,5}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M = 601,25$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1392,7(4)$ $b = 1761,0(4)$ $c = 3216(2)$
Zellvolumen [pm^3]	$V = 7886(5) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 16$
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x = 2,026$
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu = 9,149$
Meßtemperatur [K]	$T = 208(2)$
F(000)	4576
Kristallgröße [mm^3]	$0,30 \cdot 0,25 \cdot 0,05$
Kristallhabitus	farblose Platte
Meßmethode	ω -Scans
Meßbereich[$^\circ$]	$\theta = 2,99 - 27,91$ $hkl = -1 \rightarrow 18; 0 \rightarrow 23; -42 \rightarrow 42$
Anzahl gemessener Reflexe	20262
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	9467 / 0,1328
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	3435
Absorptionskorrektur	ψ -Scans
Max. / Min. Transmission	0,424 / 0,032
Daten / Verfeinerte Parameter	9467 / 479
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0716P)^2 + 0,0000P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0583$ $wR_2 = 0,1241$
Goof	$S = 0,927$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0,00006(2)$

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit MoK_α -Strahlung in einem Bereich von $\theta = 3 - 28^\circ$. Von 20262 Reflexen blieben nach Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters nur 3435 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ übrig. Der Zerfall des Kristalls wurde anhand der drei Kontrollreflexe zu ca. 30% bestimmt, was bei der Datenreduktion korrigiert wurde.

Die systematischen Auslöschungen führten eindeutig zur orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$, in welcher die Struktur mit Direkten Methoden gelöst wurde. Die ermittelten Schweratomlagen konnten durch folgende Differenzfouriersynthesen um die Positionen der leichteren Atome ergänzt werden. Die Absorptionskorrektur wurde mithilfe von DIFABS durchgeführt. Alle Atome (auch die des eingelagerten Lösemittels) ließen sich anisotrop verfeinern. Sämtliche Wasserstoffpositionen wurden berechnet und bei der endgültigen Verfeinerung des Modells berücksichtigt. Die aufgrund der (zu) langen Meßzeit aufgetretene Zersetzung des Kristalls im Röntgenlicht schlägt sich deutlich im mäßigen R_1 -Wert von 0,0583 nieder.

3B.5.4 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$

Die Verbindung Triphenylarsangold(I)nitrat kristallisiert aus THF-Lösungen unter Einlagerung von Lösemittel als $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$ in Form orthorhombischer Kristalle mit der Raumgruppe $Pbca$ aus. Da sich in der Elementarzelle $Z = 16$ Formeleinheiten befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei unabhängigen $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ -Komplexen und einem THF-Molekül. Die beiden Goldkomplexe sind hierin über eine aurophile Wechselwirkung paarweise zu Dimeren verknüpft, der Au–Au-Abstand beträgt dabei 306,5 pm. Das analoge $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ zeigt im Unterschied hierzu keine derartige Bindungsbildung (siehe 3B.5.8).

Die Au-Atome werden darüber hinaus vom As-Atom des Liganden und einem O-Atom des Nitrats koordiniert. Die Au–As-Abstände von 232,5 und 233,8 pm sind im Vergleich mit anderen Gold(I)triphenylarsan-Komplexen nicht signifikant verkürzt, es kann also kaum von einem Transeinfluß (wie für $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ behauptet wird) gesprochen werden. Die Abstände Au–O entsprechen mit durchschnittlich 207,5 pm den Au(I)–O-Bindungslängen bekannter Verbindungen (siehe ebenfalls 3B.8.5). Die Abweichung der Bindungswinkel O–Au–As von der Linearität ist im Fall des einen $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ -Komplexes mit $178,6^\circ$ gering, wohingegen der zweite Komplex mit $170,6^\circ$ eine größere Differenz hierzu aufweist, die sich nicht durch Meßungenauigkeiten erklären läßt. Die Winkel an den koordinierenden O-Atomen betragen

$\text{Au}(1)\text{--O}(11)\text{--N}(1) = 116^\circ$ und $\text{Au}(2)\text{--O}(21)\text{--N}(2) = 118^\circ$. Die tetraedrische Umgebung am Arsen ist wiederum geringfügig verzerrt und auch das Nitrat zeigt kleine Abweichungen von der idealen, planar-trigonalen Geometrie, v.a. die Winkel $\text{O}(12)\text{--N}(1)\text{--O}(13) = 127^\circ$ und $\text{O}(22)\text{--N}(2)\text{--O}(23) = 124^\circ$ zwischen den nicht ans Gold gebundenen Sauerstoffatomen sind merklich aufgeweitet.

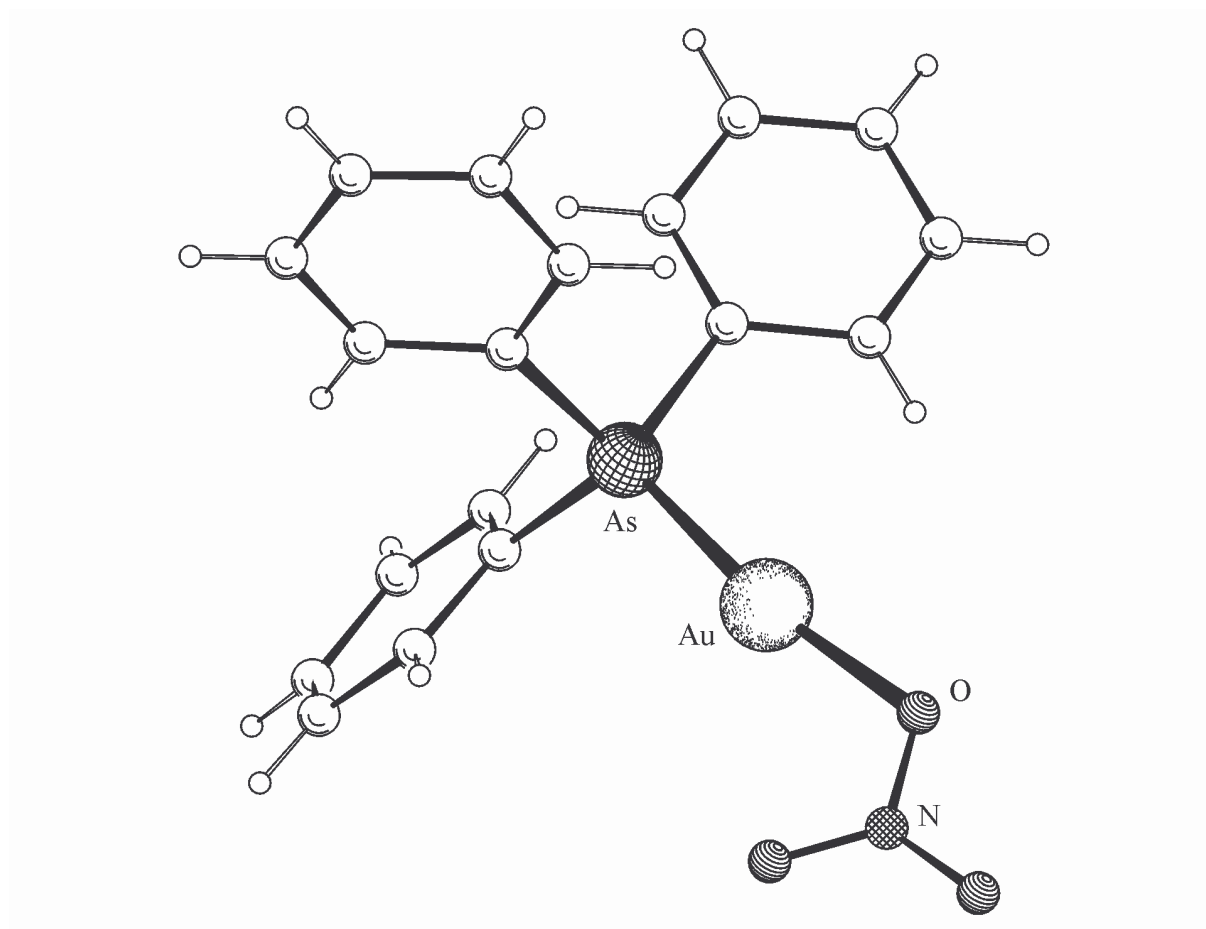


Abb. 67: Molekülstruktur von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$.

Tab. 78: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–O(11)	208(1)	Au(2)–O(21)	207(1)
Au(1)–As(1)	232,5(2)	Au(2)–As(2)	233,8(2)
As(1)–C(111)	192(1)	As(2)–C(211)	191(2)
As(1)–C(121)	194(1)	As(2)–C(221)	193(2)
As(1)–C(131)	192(2)	As(2)–C(231)	192(2)
N(1)–O(11)	127(2)	N(2)–O(21)	128(2)
N(1)–O(12)	120(2)	N(2)–O(22)	118(2)
N(1)–O(13)	119(2)	N(2)–O(23)	124(2)
Au(1)–Au(2)	306,5(2)		
Winkel in °			
O(11)–Au(1)–As(1)	178,6(3)	O(21)–Au(2)–As(2)	170,6(4)
Au(1)–O(11)–N(1)	116(1)	Au(2)–O(21)–N(2)	118(1)
Au(1)–As(1)–C(111)	113,3(4)	Au(2)–As(2)–C(211)	112,7(4)
Au(1)–As(1)–C(121)	112,7(5)	Au(2)–As(2)–C(221)	116,0(5)
Au(1)–As(1)–C(131)	112,3(4)	Au(2)–As(2)–C(231)	112,4(5)
C(111)–As(1)–C(121)	105,2(6)	C(211)–As(2)–C(221)	103,9(7)
C(111)–As(1)–C(131)	103,8(6)	C(211)–As(2)–C(231)	108,9(7)
C(121)–As(1)–C(131)	108,9(6)	C(221)–As(2)–C(231)	101,8(7)
O(11)–N(1)–O(12)	115(2)	O(21)–N(2)–O(22)	117(2)
O(11)–N(1)–O(13)	118(2)	O(21)–N(2)–O(23)	118(2)
O(12)–N(1)–O(13)	127(2)	O(22)–N(2)–O(23)	124(2)

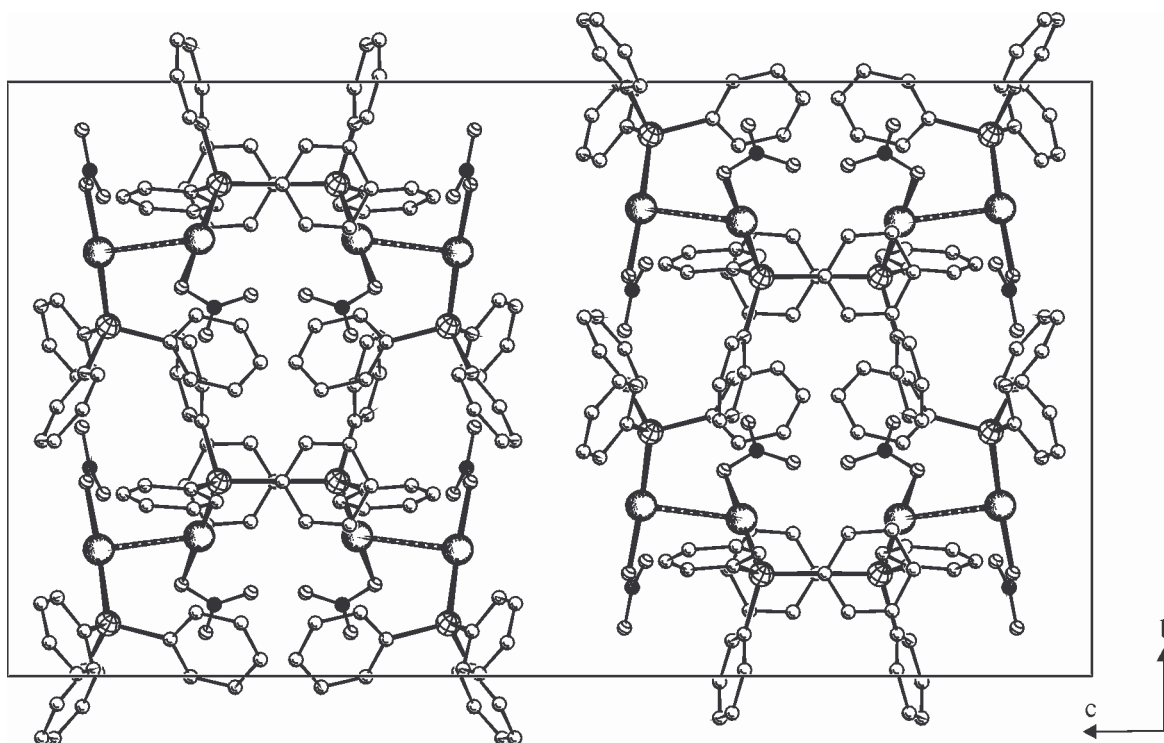
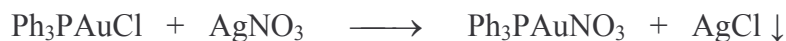


Abb. 68: Anordnung der $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ -Dimere in der Elementarzelle mit Blick auf die b,c -Ebene. Die eingelagerten THF-Moleküle sind nicht wiedergegeben.

3B.5.5 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Die Darstellung [173] erfolgt über den Austausch des Chloridliganden durch das schwächer koordinierende Nitrat mit überschüssigem Silbernitrat in Ethanol/ CH_2Cl_2 . Nach Abtrennung von entstandenem AgCl und noch vorhandenem AgNO_3 erhält man meist ein schwach lila verfärbtes Rohprodukt, das aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit im Dunkeln verwahrt werden sollte.



$\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ dient seit langem als Ausgangsmaterial für Clustersynthesen und zur Freisetzung von elektrophilen Ph_3PAu^+ -Kationen. Obwohl schon Strukturanalysen existieren [174, 175],

wurde die Struktur nochmals bestimmt um einen Vergleich zur Kristallstruktur des homologen $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ anzustellen. Da bei diesem THF ins Kristallgitter einlagert ist, wurden die Kristallisationsversuche gleichfalls aus THF mit n-Hexan als Überschichtungsmittel durchgeföhrt. Nach wenigen Tagen bei 0°C in der Dunkelheit hatten sich farblose, transparente Blöckchen gebildet. Für die früheren Strukturanalyse wurden die Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ gewonnen, die Darstellung erfolgte mit TINO_3 .

3B.5.6 Spektroskopische Eigenschaften

Im IR-Spektrum findet man die Valenzschwingungen des Nitrats bei $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1384(\text{sst})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1272(\text{st}), 984(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$. Alle übrigen Banden sind dem Liganden PPh_3 zuzuschreiben.

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

3B.5.7 Strukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Zur Strukturanalyse auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall der Größe $0,75 \cdot 0,50 \cdot 0,25 \text{ mm}^3$ mit Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und in den -65°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Anhand von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 7,8 - 13,6^\circ$ wurden mithilfe einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten bestimmt.

Mit MoK_α -Strahlung konnten 6495 Reflexe im Winkelbereich $\theta = 3 - 30^\circ$ registriert werden. Davon wiesen 4154 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ auf. Ein Intensitätsverlust von 3% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen fand sich die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, in welcher die Struktur bestimmt werden konnte. Die Lagen der schwereren Atome und einiger Leichtatome ergaben sich aus Direkten Methoden. Alle restlichen Atome ließen sich über eine anschließende Differenzfouriersynthese auffinden. Nach Durchführung einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome ließen sich

daraufhin ebenfalls durch weitere Differenzfouriersynthese lokalisieren und wurden isotrop verfeinert, woraufhin sich ein R_1 -Wert von 0,0299 ergab.

Tab. 79: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Verbindung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuNO}_3$	
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AuNO}_3\text{P}$	
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M =	521,25
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14)	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	889,0(2)
	b =	999,2(2)
	c =	1952,9(4)
	$\beta =$	97,57(2)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$1719,7(7) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	4
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,013
Strahlung	$\lambda =$	MoK_α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	8,663
Meßtemperatur [K]	T =	208(2)
F(000)	992	
Kristallgröße [mm^3]	0,75 · 0,50 · 0,25	
Kristallhabitus	farbloser Block	
Meßmethode	ω -Scans	
Meßbereich[°]	$\theta =$	3,08 – 29,91
	hkl =	-1 → 12; -1 → 14; -27 → 27
Anzahl gemessener Reflexe	6495	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	5001 / 0,0321	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	4154	
Absorptionskorrektur	ψ -Scans	
Max. / Min. Transmission	0,9644 / 0,3972	
Daten / Verfeinerte Parameter	5001 / 278	
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0427\text{P})^2 + 2,2351\text{P}]$
	P =	$(\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0299
	w $R_2 =$	0,0717
Goof	S =	1,018
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon =$	0,0005(2)

3B.5.8 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Wie oben erwähnt, sollte überprüft werden, ob die Ausbildung von intermolekularen Au–Au-Bindungen bei Au(I)-Komplexen wie im Fall der Verbindung $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ in einem Zusammenhang mit der Einlagerung von THF-Molekülen ins Kristallgitter steht. Deshalb wurde auch $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ aus Lösungen in THF kristallisiert, wodurch monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten wurden. Der Vergleich mit Literaturangaben [174, 175] zeigte jedoch, daß die ermittelten Gitterkonstanten denjenigen von solvatreien Kristallen entsprechen, welche schon früher aus CH_2Cl_2 -Lösungen erhalten worden waren; ein Einbau von THF fand also nicht statt. Obwohl die Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ schon mehrfach untersucht worden war, wurde trotzdem eine Messung durchgeführt.

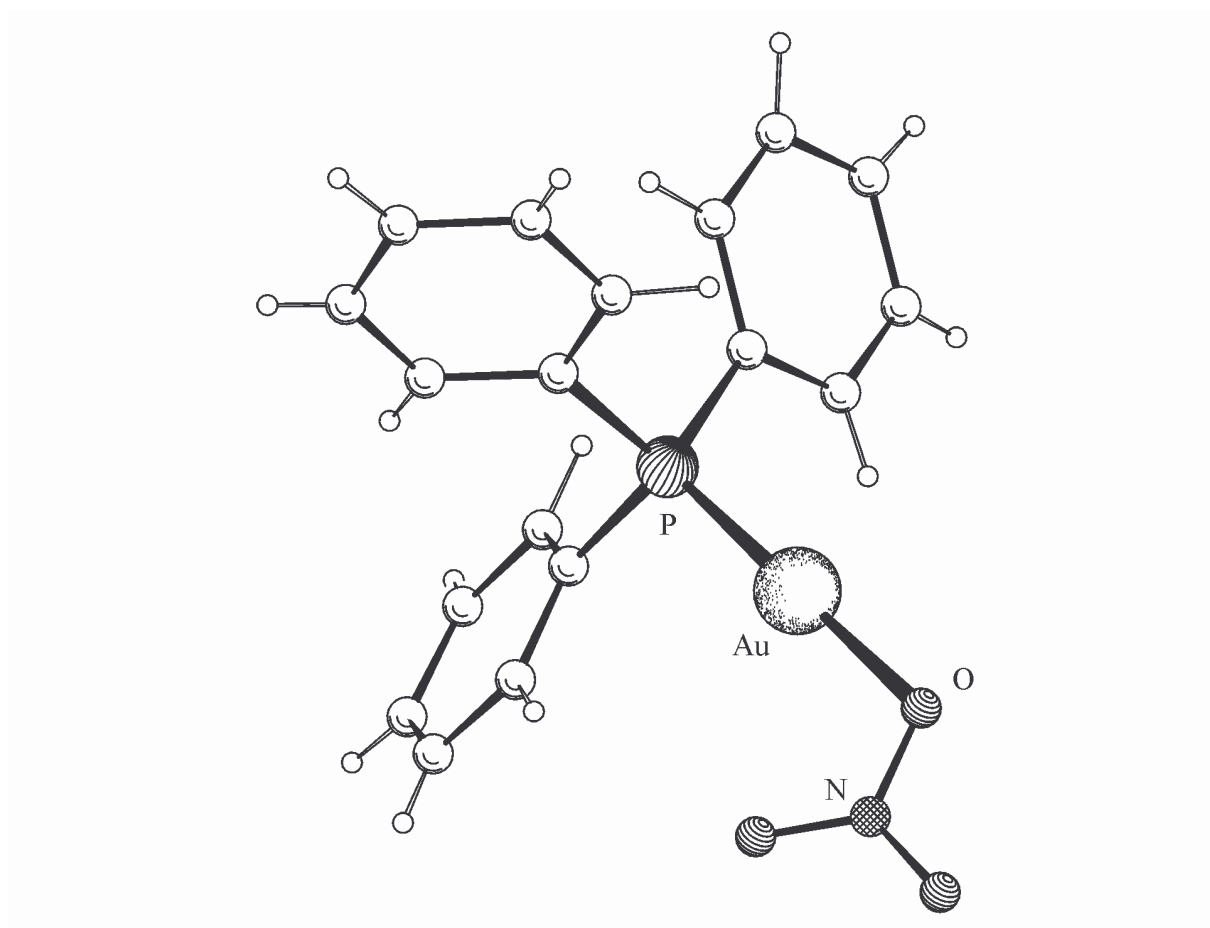


Abb. 69: Molekülstruktur von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$.

Die Elementarzelle besteht aus 4 monomeren, diskreten $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ ohne direkte Au–Au-Kontakte. Der Abstand zwischen zwei (symmetrieverknüpften) Goldatomen wurde zu 711,3 pm bestimmt. Die Koordination am Au ist im Grunde linear mit einem O(1)–Au(1)–P(1)-Winkel von $179,2^\circ$. Die Au–P-Bindungslänge von 220,9 pm ist relativ kurz im Vergleich zu anderen Verbindungen Ph_3PAuX [175, 176]. Diese Verkürzung ist aber normal für Au(I)-Phosphanverbindungen mit Sauerstoff in Transposition und wird oftmals sogar als Transeinfluß gedeutet.

Das Nitrat ist als einzähniger Ligand über eines seiner O-Atome mit einem Abstand Au(1)–O(1) von 207,8 kovalent gebunden, während die beiden anderen Atome O(2) und O(3) bzw. das N(1)-Atom keine bindende Wirkung ausüben. Der Winkel am bindenden Sauerstoff beläuft sich auf Au(1)–O(1)–N(1) = $114,5(3)^\circ$. Die trigonale Planarität des Nitrats wird durch die Koordination an das Au-Atom etwas gestört, was sich an den von 120° abweichenden Winkeln O–N–O und dem vergrößerten Abstand des bindenden O(1)-Atoms zu N(1) mit 130 pm zeigt. Ähnliche Effekte sind auch beim Komplex $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ zu beobachten

Tab. 80: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–O(1)	207,8(3)	N(1)–O(1)	130,0(5)
Au(1)–P(1)	220,9(1)	N(1)–O(2)	122,4(5)
P(1)–C(11)	180,9(4)	N(1)–O(3)	122,1(5)
P(1)–C(21)	180,8(4)	Au(1)–Au(1) [#]	711,3(1)
P(1)–C(31)	181,1(4)		
Winkel in °			
O(1)–Au(1)–P(1)	179,2(1)	C(11)–P(1)–C(31)	106,4(2)
Au(1)–O(1)–N(1)	114,5(3)	C(21)–P(1)–C(31)	105,2(2)
Au(1)–P(1)–C(11)	109,9(1)	O(1)–N(1)–O(2)	118,8(4)
Au(1)–P(1)–C(21)	112,3(1)	O(1)–N(1)–O(3)	117,5(4)
Au(1)–P(1)–C(31)	115,6(1)	O(2)–N(1)–O(3)	123,6(4)
C(11)–P(1)–C(21)	107,0(2)		

Symmetriecode: # = $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$

Ergänzend sind in Tabelle 81 einige Daten der von Fackler et al. früher durchgeführten Strukturanalyse zusammengestellt, die weitgehende Übereinstimmung zeigen.

Tab. 81: Vergleichswerte für $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Kristalldaten für $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ nach [175]		
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin / $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a = 892,2(6)	
	b = 1013,1(8)	$\beta = 97,33(6)$
	c = 1959,2(15)	
Zellvolumen [pm^3]	V = $1756,4(22) \cdot 10^6$	
Formeleinheiten	Z = 4	
Strahlung	$\lambda = \text{MoK}_\alpha$	
Meßtemperatur [K]	T = 295	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 3\sigma(I)$	1603	
Gütefaktor	$R_1 = 0,0336$	
Abstand [pm]	Au–O	207,4(8)
	Au–P	220,8(3)
Winkel [°]	O–Au–P	179,2(2)
	Au–O–N	115,4(7)

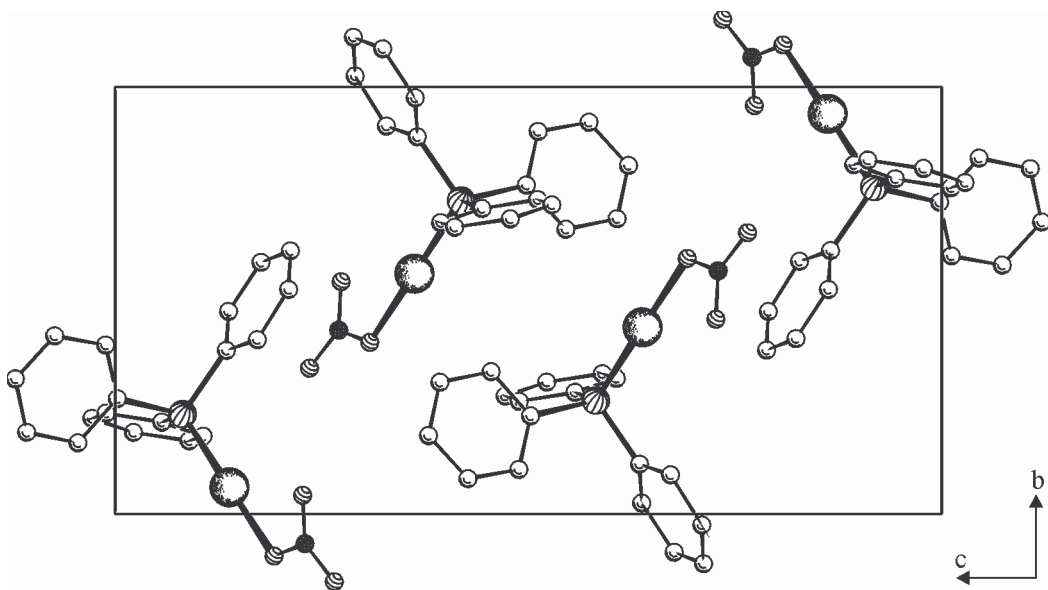


Abb. 70: Isolierten Anordnung der monomeren $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ -Komplexe in der Elementarzelle, ebenfalls mit Blick auf die b,c-Ebene.

3B.5.9 Zwischenbemerkung

Durch Reduktion der Gold(I)-Verbindung $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ sollten Goldarsan-Cluster ohne zusätzlich Chloroliganden hergestellt werden. Für die NaBH_4 -Reduktion von Gold(I)-phosphankomplexen mit schwach oder nicht koordinierenden, anionischen Liganden wie NO_3^- wird normalerweise ein Verhältnis von vier Moläquivalenten des Goldedukts auf ein Moläquivalent des Reduktionsmittels eingesetzt. Für die Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ wurden entsprechende Stoffmengenrelationen gewählt.

Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ mit NaBH_4 führt bekanntermaßen zum Goldcluster $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ [25] der bei Vorhandensein von überschüssigem PPh_3 unter $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Eliminierung leicht zum $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ weiterreagiert [28]. Es wurde erwartet, daß durch die Reduktion des homologen $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ ähnliche wenn nicht sogar gleichartige Cluster zu erhalten seien.

3B.5.10 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

Das in Ethanol vorgelegte $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ wird langsam unter Rühren mit einer ebenfalls ethanolischen Lösung von NaBH_4 versetzt. Nach einer Stunde wird das Lösemittel entfernt und der dunkelbraune Rückstand durch Aufnehmen in CH_2Cl_2 und Filtrieren dieser Lösung von entstandenen Boraten und elementarem Gold abgetrennt.



Mit diesem Rohprodukt wurden etliche Kristallisationsansätze in diversen Lösemittelsystemen durchgeführt. Als Lösemittel dienten THF, MeOH, EtOH bzw. MeCN, zum Übersichten kamen n-Hexan, Et_2O , $i\text{Pr}_2\text{O}$ und Toluol zum Einsatz. Die Ansätze wurden teils bei Raumtemperatur, teils bei 0°C im Dunkel aufbewahrt. In keinem der Fälle konnte das als „ $[\text{Au}_x(\text{AsPh}_3)_y]^{z+}$ “ bezeichnete Primärprodukt der Reduktion zur Bildung von Einkristallen bewegt werden, die für eine Strukturbestimmung tauglich waren. Bei schneller Abscheidung des Feststoffes aus der Lösung konnten nur Pulver der Substanz erhalten werden, beim Versuch einer möglichst langsamen Kristallisation zersetzte sich die Verbindung unter Abscheidung von Goldspiegeln.

Obwohl bekannt ist, daß Au(I) eine hohe Affinität zu Chlorid besitzt und viele Gold(I)-Komplexe bzw. Goldcluster in der Lage sind chlorierten Lösemittel Cl^- zu entziehen, wurden daraufhin Kristallisationsversuch mit CH_2Cl_2 durchgeführt. Dichlormethan ist für die genannten Verbindungen das mit Abstand beste Lösemittel und seine Verwendung führt häufig zur Bildung von Kristallen guter Qualität. Nachteilig wirkt sich dabei neben der oftmaligen Einlagerung von Solvatmolekülen ins Kristallgitter v. a. bei längerem Stehen der Ansätze die Möglichkeit der Cl^- -Aufnahme seitens der Goldverbindungen aus.

Auch in diesem Fall kam es bedingt durch mehmaliges Umkristallisieren mit CH_2Cl_2 zur Bildung eines chlorierten Clusters aus dem eigentlichen Produkt „ $[\text{Au}_x(\text{AsPh}_3)_y]^{z+}$ “.



Wie neueste Ergebnisse von G. Pivoriunas [177] belegen, handelt es sich bei „ $[\text{Au}_x(\text{AsPh}_3)_y]^{z+}$ “ in Wirklichkeit um den chloridfreien, octanuklearen Cluster $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$. Ein Blick auf Untersuchungen zur Reaktivität des phosphoranalogen Clusters $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ belegt, daß auch dieser bei Vorhandensein von Cl^- bzw. SCN^- in Lösungen leicht in die (pseudo)halogenhaltigen Cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ und $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8(\text{SCN})_2]^+$ umgewandelt wird [31].

3B.5.11 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

Im IR-Spektrum zeigt sich die Valenzschwingung $\nu(\text{Au}-\text{Cl}) = 280(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ wieder bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als dies beim einkernigen Ph_3AsAuCl der Fall ist. Es sind daneben vor allem die Banden von AsPh_3 und darüber hinaus die beiden Schwingungen des Anions mit $\nu(\text{P}-\text{F}) = 839(\text{sst})$ bzw. $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ zu sehen.

Auch der Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ liegt mit einem m/z -Verhältnis von 5152,3 noch etwas über der gerätebedingten Meßgrenze von 5000 und kann deswegen nicht im FAB-Massenspektrum beobachtet werden. Stattdessen können jedoch fünf Fragmente nachgewiesen werden, die aus dem Clusterkation durch sukzessive Abspaltung von bis zu fünf AsPh_3 -Einheiten unter Erhalt des Au_{13} -Gerüsts gebildet werden. Daneben erscheinen weiter Signale für Bruchstücke mit elf Goldatomen.

Tab. 82: Zuordnung der Molekülfragmente im FAB(5000)-MS von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

m/z	Zuordnung	=	
4847,4	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - \text{AsPh}_3$
4540,1	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_6\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{AsPh}_3$
4308,5	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_7]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - \text{AsPh}_3 - 4 \text{Cl}$
4234,7	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_5\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 3 \text{AsPh}_3$
4003,1	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_6]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 2 \text{AsPh}_3 - 4 \text{Cl}$
3929,4	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_4\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 4 \text{AsPh}_3$
3696,0	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_5]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 3 \text{AsPh}_3 - 4 \text{Cl}$
3621,7	$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 5 \text{AsPh}_3$
3387,2	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_4]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 4 \text{AsPh}_3 - 4 \text{Cl}$
3156,1	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 5 \text{AsPh}_3 - 2 \text{Cl}$
2780,4	$[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_2]^+$	=	$\text{M}^+ - 2 \text{Au} - 6 \text{AsPh}_3 - 4 \text{Cl}$

3B.5.12 Strukturbestimmung von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall der ungefähren Größe $0,40 \cdot 0,25 \cdot 0,20 \text{ mm}^3$ ausgewählt und mit Vakuumpfett auf einen Glasfaden aufgebracht. Für die Aufnahme eines Intensitätsdatensatz bei -73°C unter Stickstoff stand ein Flächendetektor (IPDS) zur Verfügung. Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden 8000 Reflexen aus dem gesamten Winkelbereich der Messung verwendet.

Mit MoK_α -Strahlung konnten insgesamt 169470 Reflexe bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ vermessen werden, wovon nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters 23441 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ verblieben. Bei der Datensammlung wurde kein Intensitätsverlust festgestellt.

Aus den systematischen Auslöschungen wurden die möglichen Raumgruppen Cc und C2/c ermittelt, von denen sich die zentrosymmetrische als richtig erwies. Das rohe Strukturmodell bestehend aus den Lagen der Goldatomen und den meisten Arsen- und Chloratomen wurde mit Direkten Methoden erhalten. Durch eine anschließende Differenzfouriersynthese konnte es um die noch fehlende As-, P- und Cl-Atome vervollständigt werden. Fortgeführte Differenzfouriersynthesen erbrachten schließlich auch alle Kohlenstoffatome der Liganden und des eingelagerten Dichlormethans, sowie die Fluoratome des PF_6^- -Anions. Nach einer Absorptionskorrektur mit DIFABS folgte die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter

für die Schweratome des Clusters und das Phosphoratom des Anions, alle anderen Atome wurden isotrop belassen. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung belief sich der resultierende R_1 -Wert auf 0,0365.

Tab. 83: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von



Verbindung	[Au ₁₃ {As(C ₆ H ₅) ₃ } ₈ Cl ₄]PF ₆ · 0,5CH ₂ Cl ₂	
Summenformel	C _{144,5} H ₁₂₁ As ₈ Au ₁₃ Cl ₅ F ₆ P	
Molmasse [g · mol ⁻¹]	M =	5339,56
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	a =	4372,8(2)
	b =	3063,9(1)
	c =	2917,2(1)
	β =	131,131(4)
Zellvolumen [pm ³]	V =	29438(2) · 10 ⁶
Formeleinheiten	Z =	8
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	ρ _x =	2,410
Strahlung	λ =	MoK _α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	μ =	14,841
Meßtemperatur [K]	T =	200(2)
F(000)	19464	
Kristallgröße [mm ³]	0,40 · 0,25 · 0,20	
Kristallhabitus	dunkelroter Block	
Meßmethode	φ-Scans	
Meßbereich[°]	θ =	2,65 – 28,00
	hkl =	-57 → 57; -40 → 40; -38 → 38
Anzahl gemessener Reflexe	169470	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	35344 / 0,0825	
Anzahl beobachteter Reflexe, I ≥ 2σ(I)	23441	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,626 / 0,154	
Daten / Verfeinerte Parameter	35344 / 841	
Gewichtsschema	w =	1/[σ ² (F _o ²) + (0,0499P) ² + 0,0000P]
	P =	(F _o ² + 2F _c ²)/3
Gütefaktoren, I ≥ 2σ(I)	R ₁ =	0,0365
	wR ₂ =	0,0858
Goof	S =	0,930

3B.5.13 Diskussion der Struktur von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert isotyp zu $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. In den monoklinen Kristallen mit der Raumgruppe $C2/c$ liegen folglich in der Elementarzelle $Z = 8$ isolierte $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ -Kationen bzw. PF_6^- -Anionen vor. Durch das C-Atom des eingelagerten Dichlormethans verläuft ebenfalls eine zweizählige Symmetrieachse. Das Skelett des homonuklearen Clusters ist in Abb. 72 dargestellt, Abb. 71 zeigt die vollständige Molekülstruktur von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$.

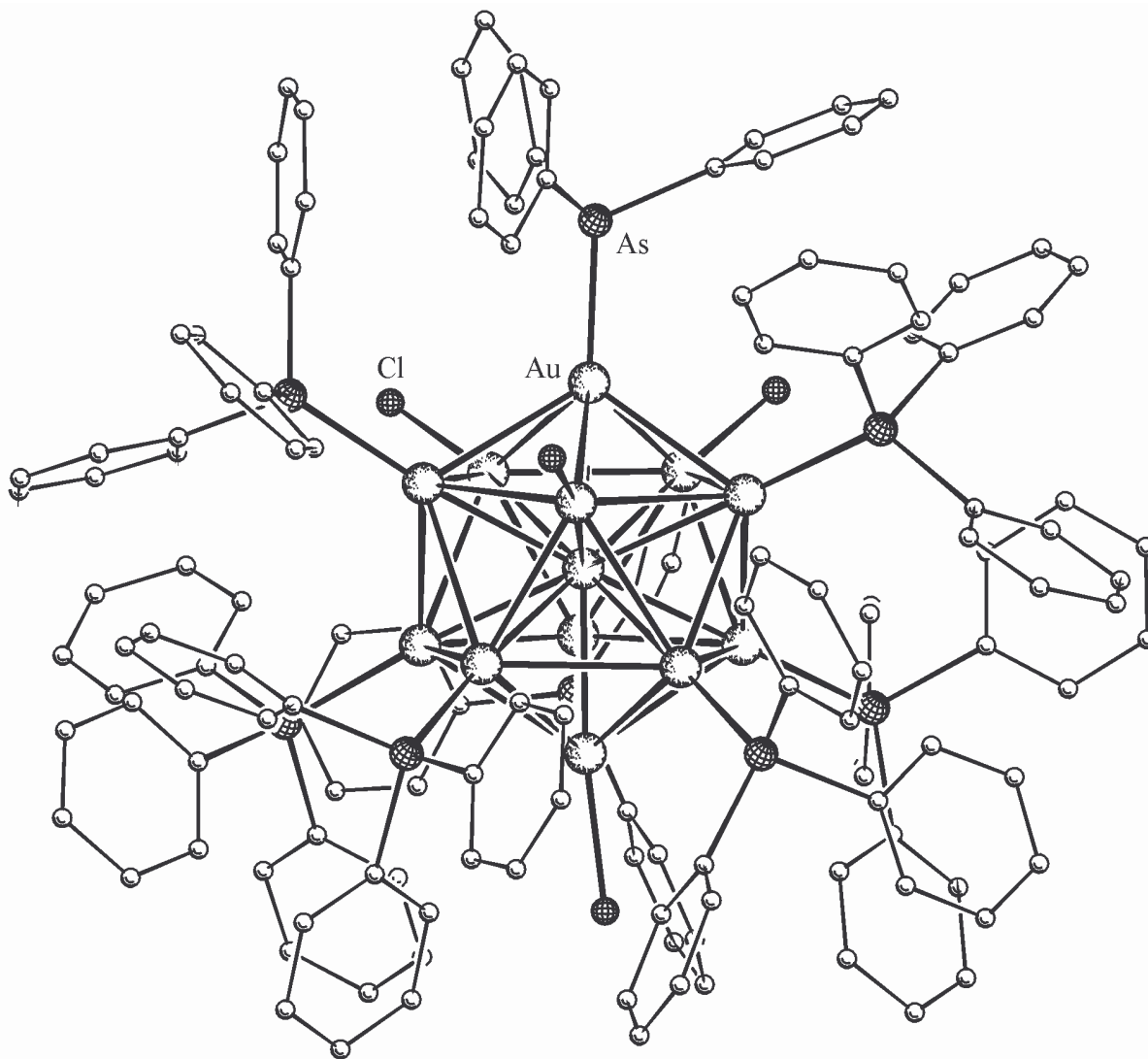


Abb. 71: Struktur des Clusters $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ (ohne Wasserstoffatome).

Die Atome des Au_{13} -Grundgerüsts bauen wieder ein zentriertes Ikosader auf. Abweichungen von der exakten Symmetrie sind auf die sterischen Bedürfnisse der ausladenden AsPh_3 -Liganden im Vergleich zum kleineren Chlorid zurückzuführen. Wie für alle zentrierten Goldcluster kennzeichnend, sind die radialen Au–Au-Bindungen an denen das im Zentrum sitzende Au(1)-Atom beteiligt ist um 10 – 20 pm kürzer als die Bindungen zwischen den peripheren Au-Atomen Au(2) bis Au(13). Für $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ liegen die Werte im Bereich von 273,7 bis 279,1 pm für die radialen und zwischen 282,8 und 298,3 pm für die peripheren Bindungen. Fast übereinstimmende Grenzen wurden für $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ und auch $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$ ermittelt.

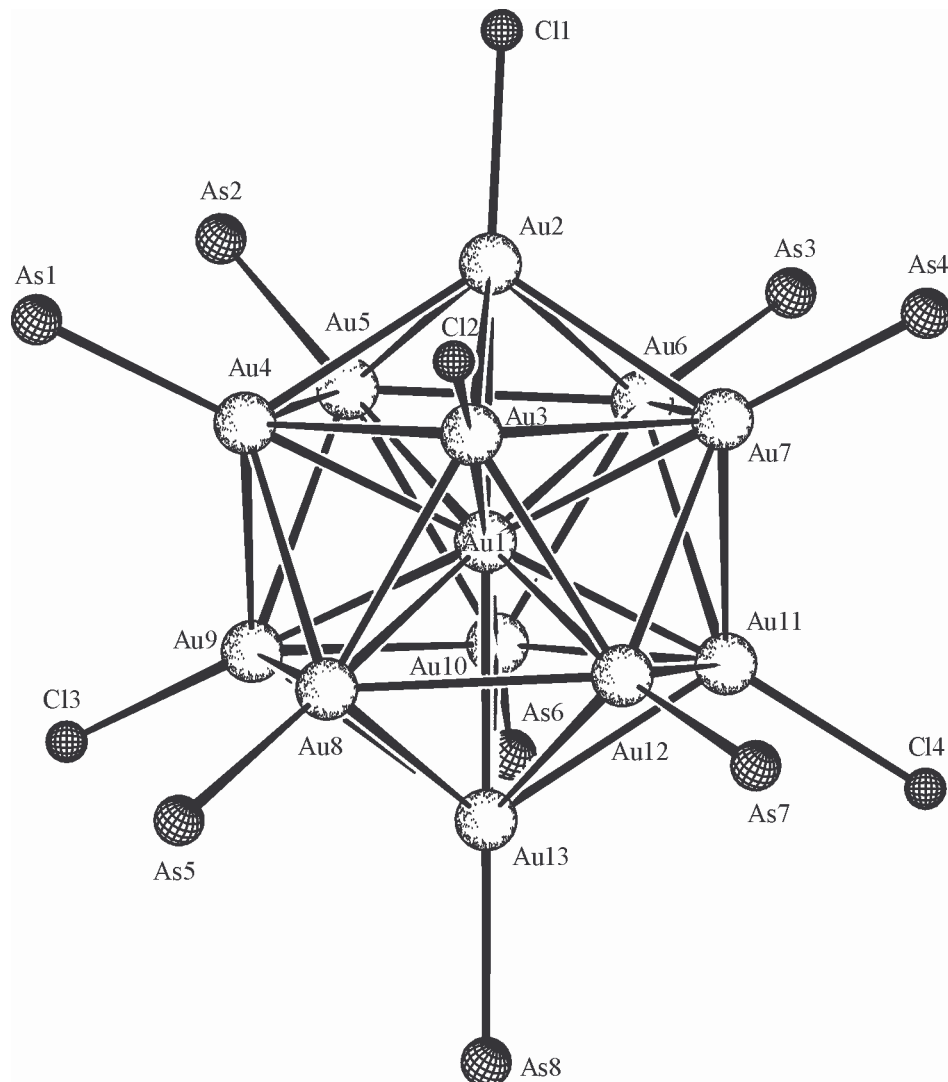


Abb. 72: Gerüststruktur des Clusterkations $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$.

Die As–Au bzw. Cl–Au-Bindungen sind alle auf das zentrale Atom Au(1) ausgerichtet mit Durchschnittswerten von $\text{Au}(1)\text{–Au–As} = 176,2$ und $\text{Au}(1)\text{–Au–Cl} = 173,2^\circ$. Die Bindungslängen sind gegenüber dem Eduktkomplex Ph_3AsAuCl mit im Schnitt $\text{Au–As} = 240,5$ und $\text{Au–Cl} = 233,2$ pm gegenüber 233 und 228 pm aufgeweitet.

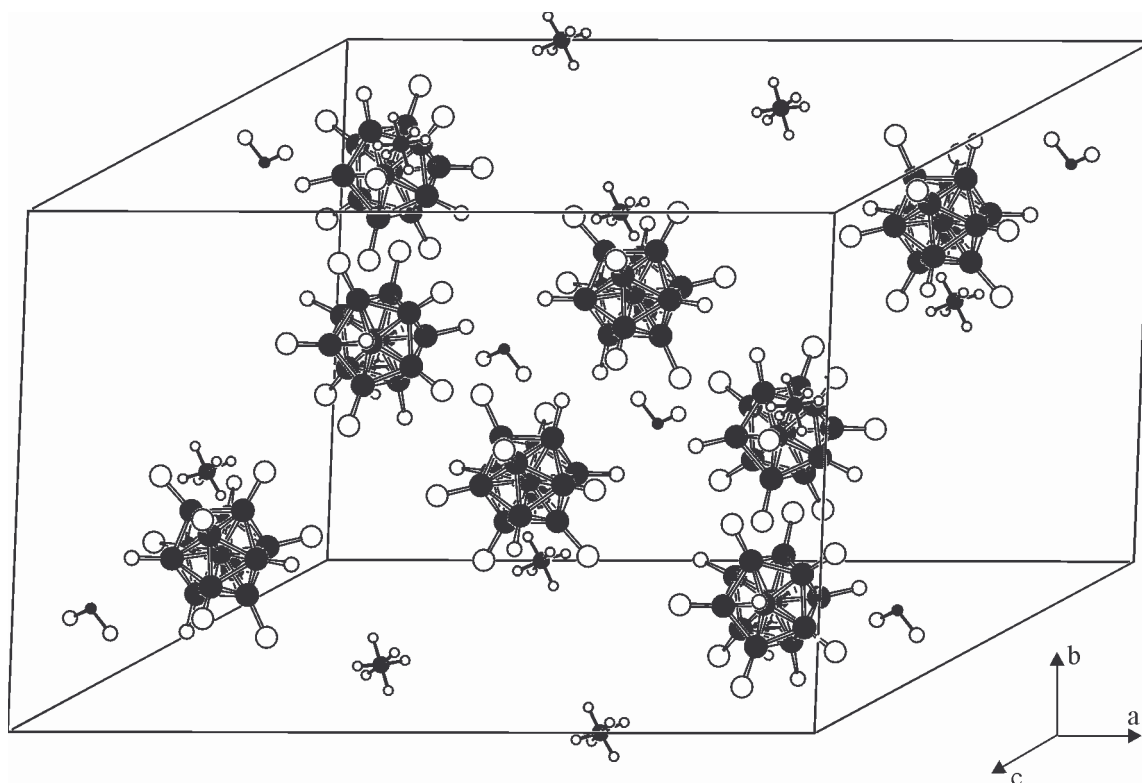


Abb. 73: Allgemeine Ansicht der Elementarzelle für die isotypen kristallisierenden Verbindungen $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

In der formal zugrunde liegende $[\text{Au}_{13}]^{5+}$ -Einheit des Clusters sind, wie für sphärische, zentrierte Goldcluster erforderlich, acht Elektronen für die Besetzung der vier bindenden Cluster-MO vorhanden. Ein Vergleich der Struktur mit $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$, dem einzigen, komplett charakterisierten Phosphan-Goldcluster mit 13 Au-Atomen [7] erfolgte schon unter 3B.4.9 für den isostrukturellen Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$. Weitere Beispiele für tridecannukleare Cluster mit Phosphanliganden sind kristallographisch nicht oder nur unzureichend untersucht. Wie schon mehrfach ausgeführt, werden mit dem am häufigsten als Ligand verwendeten Triphenylphosphan PPh_3 ja nur Cluster mit bis zu elf Goldatomen gebildet.

Tab. 84: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Au(2)	273,9(1)	Au(6)–Au(7)	290,4(1)
Au(1)–Au(3)	275,6(1)	Au(6)–Au(10)	285,8(1)
Au(1)–Au(4)	275,5(1)	Au(6)–Au(11)	296,4(1)
Au(1)–Au(5)	278,5(1)	Au(7)–Au(11)	287,8(1)
Au(1)–Au(6)	279,1(1)	Au(7)–Au(12)	292,5(1)
Au(1)–Au(7)	277,4(1)	Au(8)–Au(9)	296,1(1)
Au(1)–Au(8)	278,8(1)	Au(8)–Au(12)	292,0(1)
Au(1)–Au(9)	274,5(1)	Au(8)–Au(13)	284,2(1)
Au(1)–Au(10)	275,1(1)	Au(9)–Au(10)	284,8(1)
Au(1)–Au(11)	273,7(1)	Au(9)–Au(13)	296,0(1)
Au(1)–Au(12)	276,8(1)	Au(10)–Au(11)	293,7(1)
Au(1)–Au(13)	274,4(1)	Au(10)–Au(13)	293,0(1)
Au(2)–Au(3)	285,7(1)	Au(11)–Au(12)	289,1(1)
Au(2)–Au(4)	293,1(1)	Au(11)–Au(13)	285,5(1)
Au(2)–Au(5)	284,4(1)	Au(12)–Au(13)	295,7(1)
Au(2)–Au(6)	292,0(1)	Au(4)–As(1)	239,6(1)
Au(2)–Au(7)	282,8(1)	Au(5)–As(2)	240,7(1)
Au(3)–Au(4)	283,5(1)	Au(6)–As(3)	241,4(1)
Au(3)–Au(7)	296,2(1)	Au(7)–As(4)	240,1(1)
Au(3)–Au(8)	297,5(1)	Au(8)–As(5)	242,4(1)
Au(3)–Au(12)	284,4(1)	Au(10)–As(6)	239,8(1)
Au(4)–Au(5)	291,0(1)	Au(12)–As(7)	240,6(1)
Au(4)–Au(8)	291,3(1)	Au(13)–As(8)	239,5(1)
Au(4)–Au(9)	290,5(1)	Au(2)–Cl(1)	230,4(3)
Au(5)–Au(6)	289,8(1)	Au(3)–Cl(2)	232,6(2)
Au(5)–Au(9)	288,3(1)	Au(9)–Cl(3)	234,8(2)
Au(5)–Au(10)	298,3(1)	Au(11)–Cl(4)	234,8(2)
Winkel in °			
Au(1)–Au(2)–Cl(1)	171,74(8)	Au(1)–Au(8)–As(5)	176,44(3)
Au(1)–Au(3)–Cl(2)	175,39(8)	Au(1)–Au(9)–Cl(3)	172,20(6)
Au(1)–Au(4)–As(1)	179,43(3)	Au(1)–Au(10)–As(6)	174,45(3)
Au(1)–Au(5)–As(2)	173,30(3)	Au(1)–Au(11)–Cl(4)	173,36(7)
Au(1)–Au(6)–As(3)	175,63(3)	Au(1)–Au(12)–As(7)	172,78(3)
Au(1)–Au(7)–As(4)	179,52(3)	Au(1)–Au(13)–As(8)	178,22(3)

3B.6 Reduktion von Ph₃AsAuSCN

3B.6.1 Darstellung von Ph₃AsAuSCN

Die Darstellung von Gold(I)rhodanid-Komplexen Ph₃EAuSCN mit Phosphan- bzw. Arsanliganden wird in der Literatur schon mehrfach beschrieben. Eine Lösung von NaAuCl₄ kann mit einem 4-fachen Überschuß an Alkalirhodanid versetzt werden, bevor man den Liganden ER₃ (E = P, As) zugibt [162]. Bei einer weiteren Methode werden die entsprechenden Chlorokomplexe R₃EAuCl mit AgSCN umgesetzt [160].

Der hier gewählte Reaktionsweg verläuft über das Zwischenprodukt Ph₃AsAuNO₃, welches mit einer gesättigten Lösung von NaSCN in Ethanol behandelt wird. Nach Abtrennung der vorhandenen Natriumsalze erhält man das Rohprodukt, welches durch Auswaschen mit Ethanol bzw. Umkristallisieren gereinigt wird.



Durch Überschichten von Lösungen der Substanz in CH₂Cl₂ mit ¹Pr₂O ließen sich nach einigen Tagen im Dunkeln farblose Prismen gewinnen, die für eine Kristallstrukturanalyse tauglich waren.

3B.6.2 Spektroskopische Eigenschaften

Im IR-Spektrum lassen sich die Valenzschwingungen $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2132(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{Au}-\text{S}) = 301(\text{sch}) \text{ cm}^{-1}$ zuordnen. Die bei ca. 740 cm^{-1} auftretende Schwingung $\nu(\text{C}-\text{S})$ wird von der sehr starken Bande der C-H-Deformationsschwingung des Arsanliganden verdeckt (Literaturangaben [162] $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2119$; $\nu(\text{C}-\text{S}) = 736$; $\nu(\text{Au}-\text{S}) = 302 \text{ cm}^{-1}$)

Neben dem Molekülionenpeak $[\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}]^+$ bei $m/z = 561,9$ findet man im FAB-MS die üblichen Goldarsanfragmente und ein weiteres Signal für $[(\text{Ph}_3\text{AsAu})_2\text{SCN}]^+$ mit $m/z = 1064,0$.

3B.6.3 Strukturbestimmung von Ph₃AsAuSCNTab. 85: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von Ph₃AsAuSCN

Verbindung	(C ₆ H ₅) ₃ AsAuSCN
Summenformel	C ₁₉ H ₁₅ AsAuNS
Molmasse [g · mol ⁻¹]	M = 561,27
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1093,73(6) b = 1198,0(2) c = 1384,5(2)
Zellvolumen [pm ³]	V = 1814,2(4) · 10 ⁶
Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	ρ _x = 2,055
Strahlung	λ = MoK _α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	μ = 10,032
Meßtemperatur [K]	T = 208(2)
F(000)	1056
Kristallgröße [mm ³]	0,35 · 0,25 · 0,15
Kristallhabitus	farbloser Block
Meßmethode	ω-Scans
Meßbereich[°]	θ = 3,39 – 27,95 hkl = -1 → 14; -1 → 15; -18 → 18
Anzahl gemessener Reflexe	5702
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	4367 / 0,0446
Anzahl beobachteter Reflexe, I ≥ 2σ(I)	3470
Absorptionskorrektur	DIFABS
Max. / Min. Transmission	0,572 / 0,107
Daten / Verfeinerte Parameter	4367 / 208
Gewichtsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0484P) ² + 0,9772P] P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Gütefaktoren, I ≥ 2σ(I)	R ₁ = 0,0395 wR ₂ = 0,0864
GooF	S = 1,014
Flack-Parameter	x = -0,02(2)

Ein für die Kristallstrukturbestimmung geeigneter Kristall mit den Ausmaßen 0,35 · 0,25 · 0,15 mm³ wurde auf einem Glasfaden mit Vakuumsfett fixiert. Die Messung erfolgte bei -65°C im Stickstoffstrom auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer. Die Gitter-

konstanten ergaben sich nach Vermessen von 25 Reflexen im Beugungswinkelbereich von $\theta = 8,2 - 13,6^\circ$ aus einer Ausgleichsrechnung.

Mit MoK_α -Strahlung konnten im Meßbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ insgesamt 5702 Reflexe erfaßt werden, von denen 3470 unabhängige Reflexe eine Intensität $I \geq 2\sigma(I)$ besaßen. Die dabei festgestellte Intensitätsabnahme von 2% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Aufgrund von serialen Auslöschungen ließ sich die Raumgruppe $P2_12_12_1$ ermitteln, in welcher die Struktur gelöst werden konnte. Direkte Methoden lieferten die Lagen der Schweratome. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen erbrachten die Positionen der übrigen Atome außer den H-Atomen, welche daher geometrisch bestimmt und in der Rechnung berücksichtigt wurden. Für die Absorptionskorrektur wurde DIFABS verwendet. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte die Verfeinerung bei einem R_1 -Wert von 0,0395.

3B.6.4 Diskussion der Struktur von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$

Der Thiocyanatokomplex $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ bildet orthorhombische Kristalle mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$ und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Komplexe sind monomer aufgebaut und die Goldatome besitzen die für die Oxidationsstufe +I typische zweifache Koordination mit einem annähernd linearen Winkel $\text{S}(1)\text{--Au}(1)\text{--As}(1)$ von $175,7^\circ$. Der Au–As-Abstand weist mit 236,2 pm keine Besonderheit auf, die Konfiguration am Arsenatom ist ungefähr tetraedrisch. Die SCN-Gruppe bildet zum Goldatom eine Einfachbindung aus, der Au–S-Abstand beträgt dabei 230,5 pm. Der Bindungswinkel am Schwefelatom ist mit $\text{Au}(1)\text{--S}(1)\text{--C}(1) = 103,3^\circ$ erstaunlich spitz, während der Winkel $\text{S}(1)\text{--C}(1)\text{--N}(1)$ am Kohlenstoffatom des Thiocyanatliganden mit $178,0^\circ$ wieder linear ist.

Da für $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ bisher keine Kristallstruktur veröffentlicht wurde, können zum Vergleich nur die Daten von zwei Strukturbestimmungen für das Phosphorhomologe Ph_3PAuSCN herangezogen werden.

Für die isotyp in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisierende Modifikation [174] werden zwar mit einem Abstand Au–S von 230,4 pm und einem Winkel Au–S–C von 103° fast identische Werte zu den hier gefundenen angegeben, jedoch weicht der Winkel S–C–N mit 161° stark von der Linearität ab. (Es muß hierzu allerdings angemerkt werden, daß diese Strukturbestimmung nicht sonderlich präzise war, da u. a. der Abstand S–C zu nur 136 pm bestimmt wurde.)

Bei einer monoklinen Kristallmodifikation von Ph_3PAuSCN in der Raumgruppe $P2_1/c$ [178] wurden für den Au–S-Abstand mit 233,1 pm und den S–C–N-Winkel mit $177,9^\circ$ zwar vergleichbare Werte erhalten, der Bindungswinkel Au–S–C am Schwefelatom ist dagegen mit $95,4^\circ$ noch kleiner als im $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$.

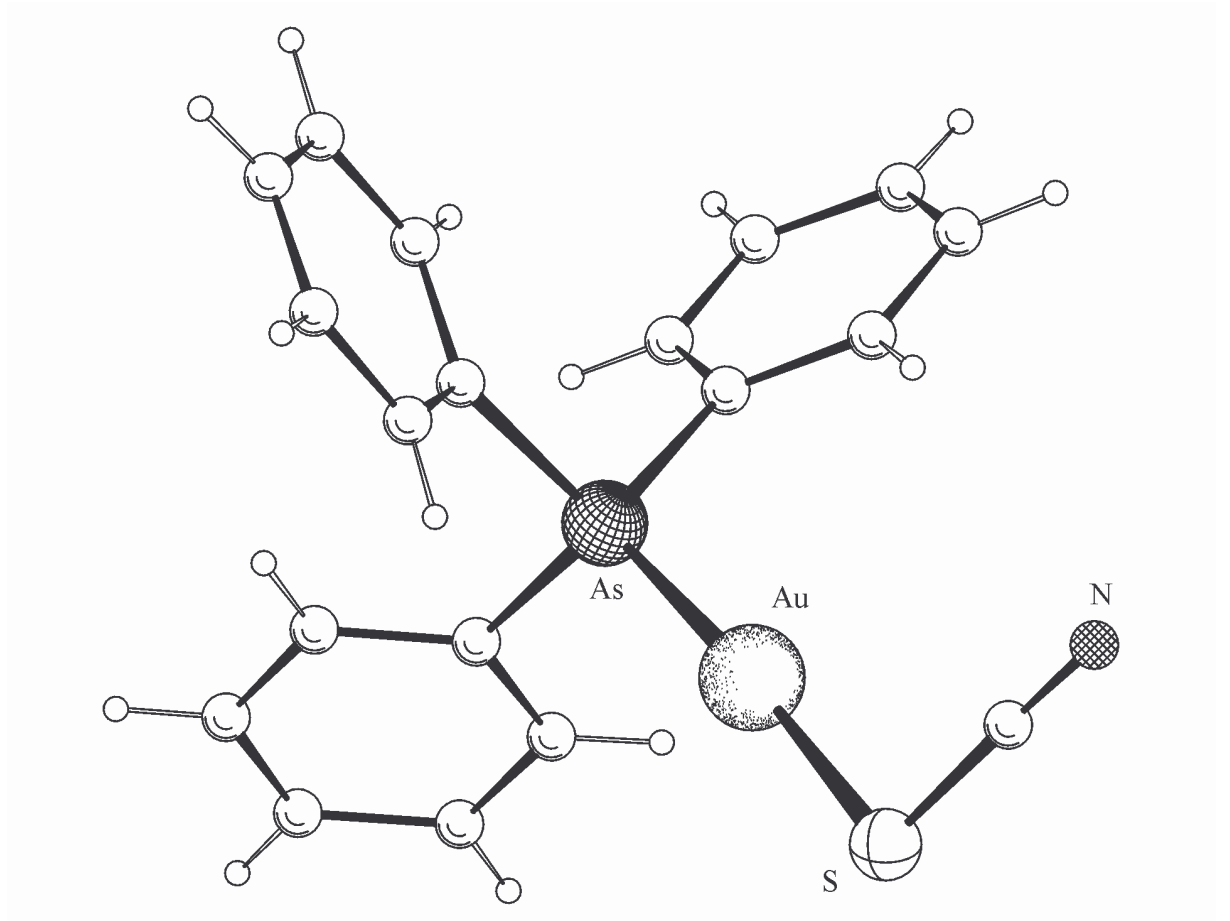


Abb. 74: Molekülstruktur von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$.

Tab. 86: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–S(1)	230,5(2)	As(1)–C(31)	190,6(9)
Au(1)–As(1)	236,2(1)	S(1)–C(1)	167(1)
As(1)–C(11)	193,1(9)	C(1)–N(1)	116(1)
As(1)–C(21)	193,2(8)		
Winkel in °			
S(1)–Au(1)–As(1)	175,7(1)	S(1)–C(1)–N(1)	178,0(9)
Au(1)–S(1)–C(1)	103,3(3)	C(11)–As(1)–C(21)	105,1(4)
Au(1)–As(1)–C(11)	112,5(3)	C(11)–As(1)–C(31)	104,7(3)
Au(1)–As(1)–C(21)	114,8(2)	C(21)–As(1)–C(31)	103,4(4)
Au(1)–As(1)–C(31)	115,2(3)		

3B.6.5 Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ mit Reduktionsmitteln

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Gold(I)-Verbindung $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ durch Reduktion in eine Clusterverbindung zu überführen. Als Reduktionsmittel kamen neben dem altbewährten NaBH_4 auch die Alkali-Trialkylborhydride $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ und $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ in Form ihrer 1,0-molaren Lösungen in THF (N-Selectride® und K-Selectride®) zum Einsatz. Das für die Umsetzungen gewählte Verhältnis der Reaktanden lag wie bei den Umsetzungen der Chlorokomplexe Ph_3AsAuCl und Ph_3SbAuCl bei 1:1. Als Lösemittel dienten Ethanol bei der Verwendung von NaBH_4 , ansonsten THF. Die Reaktionszeiten variierten zwischen einer und drei Stunden, wobei teilweise bei verminderter Temperatur gearbeitet wurde.

Verallgemeinert läßt sich festhalten, daß sowohl die Anwendung von NaBH_4 als auch das Einsetzen von N-Selectride® bzw. K-Selectride® zur Reduktion der Ausgangsverbindung führte und die üblichen dunkelbraune Reaktionsprodukte erhalten werden konnten. Das Problem bei der Verwendung von $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ bzw. $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ bestand dabei eher darin, die Reduktion bis zum Metall zu verhindern. Durch Kühlung (Eisbad oder Ausfrieren der $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ -Lösung vor der Zugabe des Reduktionsmittels mit flüssi-

gem Stickstoff) konnte die Freisetzung von elementarem Au jedoch größtenteils zurückgedrängt werden. Auch die Beschränkung der Reaktionszeit auf maximal eine Stunde wirkte sich hier positiv aus. Die Aufarbeitung des Rohprodukts orientierte sich an den Umsetzungen von Ph_3AsAuCl und Ph_3SbAuCl .

Von dem erhaltenen Reaktionsprodukt war es bisher nicht möglich Einkristalle zu erhalten. Die Kristallisationsansätze neigen sehr stark zur Freisetzung des elementaren Metalls als schwarzes Pulver oder in Form von Goldspiegeln. Der Informationsgehalt der aufgenommenen IR-Spektren ist relativ gering. Es finden sich darin die Banden von AsPh_3 neben denjenigen des SCN-Liganden, was natürlich keine Rückschlüsse auf die Konstitution des Reaktionsprodukts ermöglicht.

Im Massenspektrum sind neben den dominierenden Signalen für $[\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$ viele Peaks bis zur Meßgrenze von $m/z = 5000$ festzustellen, was zwar die Bildung von höhernuklearen Verbindungen belegt aber ansonsten nicht sehr zur Erleuchtung des Reaktionshergangs beiträgt. Wie so oft bei hochmolekularen Goldverbindungen kann nur die Einkristallstrukturanalyse letztendliche Klarheit über Beschaffenheit und Struktur einer neuen Verbindung erbringen. Diese Feststellung wurde auch schon von anderen Arbeitsgruppen, die sich mit dieser Thematik befassen getroffen [18, 31].

3B.7 Reduktion von Ph₃AsAuBr

3B.7.1 Darstellung von Ph₃AsAuBr

Für eine Darstellung von Bromokomplexen R₃E AuBr sind mehrere Methoden anwendbar. So lassen sie sich durch Behandlung der Chloride R₃E AuCl (E = P, As, Sb) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gewinnen [161]. Man kann ebenso von KAuBr₄ ausgehen, welches in Lösung durch Einleiten von SO₂ reduziert und danach mit ER₃ vereinigt wird [179]. Eine zur Darstellung von Thiocyanato-Komplexen analoge Synthese verläuft über die Zugabe von Alkylbromid zu Lösungen des AuCl₄⁻-Ions und nachfolgender Addition des Liganden [162]. Außerdem wird ein Cl/Br-Austausch durch Kochen von PPh₃AuCl mit NEt₄Br in Ethanol beschrieben [180].

Auch hier wurde abermals der Umweg über die Zwischenstufe Ph₃AsAuNO₃ vorgezogen. Durch Versetzen des Edukts in CH₂Cl₂ mit einer ethanolschen Lösung von LiBr in großem Überschuß und nachfolgender Aufarbeitung wird ein sauberes Produkt erhalten.



Einkristalle gewinnt man durch Überschichten von CH₂Cl₂-Lösungen der Substanz mit ¹Pr₂O. Innerhalb weniger Tage in Dunkelheit haben sich farblose Prismen gebildet.

3B.7.2 Spektroskopische Eigenschaften

Im Grenzbereich des IR-Spektrums der Substanz in KBr läßt sich die Valenzschwingung ν(Au-Br) bei 234(st) cm⁻¹ erkennen (Literaturwerte 229 bzw. 235 cm⁻¹ [161, 162]).

Während im FAB-MS kein Molekülionenpeak auffindbar war, zeigt ein FD-MS (CH₂Cl₂) Doppelpeaks für [Ph₃AsAuBr]⁺ und [Ph₃AsBr]⁺ (m/z = 581,6 / 583,7 und 384,6 / 386,8) aufgrund der für Brom charakteristischen Isotopenaufspaltung.

3B.7.3 Strukturbestimmung von Ph₃AsAuBrTab. 87: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von Ph₃AsAuBr

Verbindung	(C ₆ H ₅) ₃ AsAuBr
Summenformel	C ₁₈ H ₁₅ AsAuBr
Molmasse [g · mol ⁻¹]	M = 583,10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1014,2(7) b = 1235,9(2) c = 1357,0(5)
Zellvolumen [pm ³]	V = 1701(1) · 10 ⁶
Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	ρ _x = 2,277
Strahlung	λ = MoK _α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	μ = 12,920
Meßtemperatur [K]	T = 208(2)
F(000)	1080
Kristallgröße [mm ³]	0,70 · 0,45 · 0,20
Kristallhabitus	farbloser Block
Meßmethode	ω-Scans
Meßbereich[°]	θ = 2,99 – 27,89 hkl = -1 → 13; -1 → 16; -17 → 17
Anzahl gemessener Reflexe	5383
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	4095 / 0,0350
Anzahl beobachteter Reflexe, I ≥ 2σ(I)	3807
Absorptionskorrektur	DIFABS
Max. / Min. Transmission	0,612 / 0,140
Daten / Verfeinerte Parameter	4095 / 191
Gewichtsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0469P) ² + 2,4727P] P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Gütefaktoren, I ≥ 2σ(I)	R ₁ = 0,0300 wR ₂ = 0,0772
Goof	S = 1,081
Extinktionskoeffizient	ε = 0,0006(2)
Flack-Parameter	x = -0,01(1)

Ein Kristall mit den Ausmaßen $0,70 \cdot 0,45 \cdot 0,20 \text{ mm}^3$ wurde für die Strukturbestimmung auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Messung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer bei -65°C unter Stickstoff. Die Elementarzelle wurde anhand von 25 Reflexen im Winkelbereich $\theta = 8,4 - 13,6^\circ$ durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt.

Zur Registrierung der Reflexe wurde MoK_α -Strahlung eingesetzt. Von den im Winkelbereich $\theta = 3 - 28^\circ$ erfaßten 5383 Reflexen zeigten 3807 unabhängige Reflexe eine Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Bei der Datenreduktion mußte ein Intensitätsverlust von 4% korrigiert werden.

Die Raumgruppe $P2_12_12_1$ ergab sich angesichts der serialen Auslöschungen. Die zur Strukturlösung eingesetzten Direkten Methoden erbrachten neben den Positionen der schwereren Atome auch die einiger Kohlenstoffatome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die übrigen Atome zugeordnet werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit DIFABS. Die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen. Eine Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle Atome (außer Wasserstoff) führte danach zu einem R_1 -Wert von 0,0300.

3B.7.4 Diskussion der Struktur von Ph_3AsAuBr

Bromo(triphenylarsan)gold(I) kristallisiert ebenfalls in der für Gold(I)-Komplexe gängigen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Elementarzelle beinhaltet vier diskrete Moleküle Ph_3AsAuBr mit zweifach koordinierten Au-Atomen. Die jeweiligen Abstände Au–As bzw. Au–Br betragen 233,9 und 239,4 pm, der Bindungswinkel Br–Au–As ist mit $179,3^\circ$ als linear anzusehen. Die Au–As–C-Winkel sind gegenüber dem Tetraederstandard wiederum etwas aufgeweitet, während die Bindungswinkel C–As–C leicht darunter liegen.

Die Struktur von Ph_3AsAuBr wurde schon 1975 als erstes Beispiel für einen Au(I)-Arsan-Komplex röntgenographisch untersucht [181]. In Tabelle 89 sind die damals ermittelten Daten wiedergegeben, geringfügige Abweichungen sind auf die höhere Meßtemperatur zurückzuführen. Es werden ergänzend die beiden Abstände und der Bindungswinkel am Au-Atom aufgeführt. Da ansonsten keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Bindungslängen und -winkel bestehen, wird auf eine vergleichende Diskussion verzichtet.

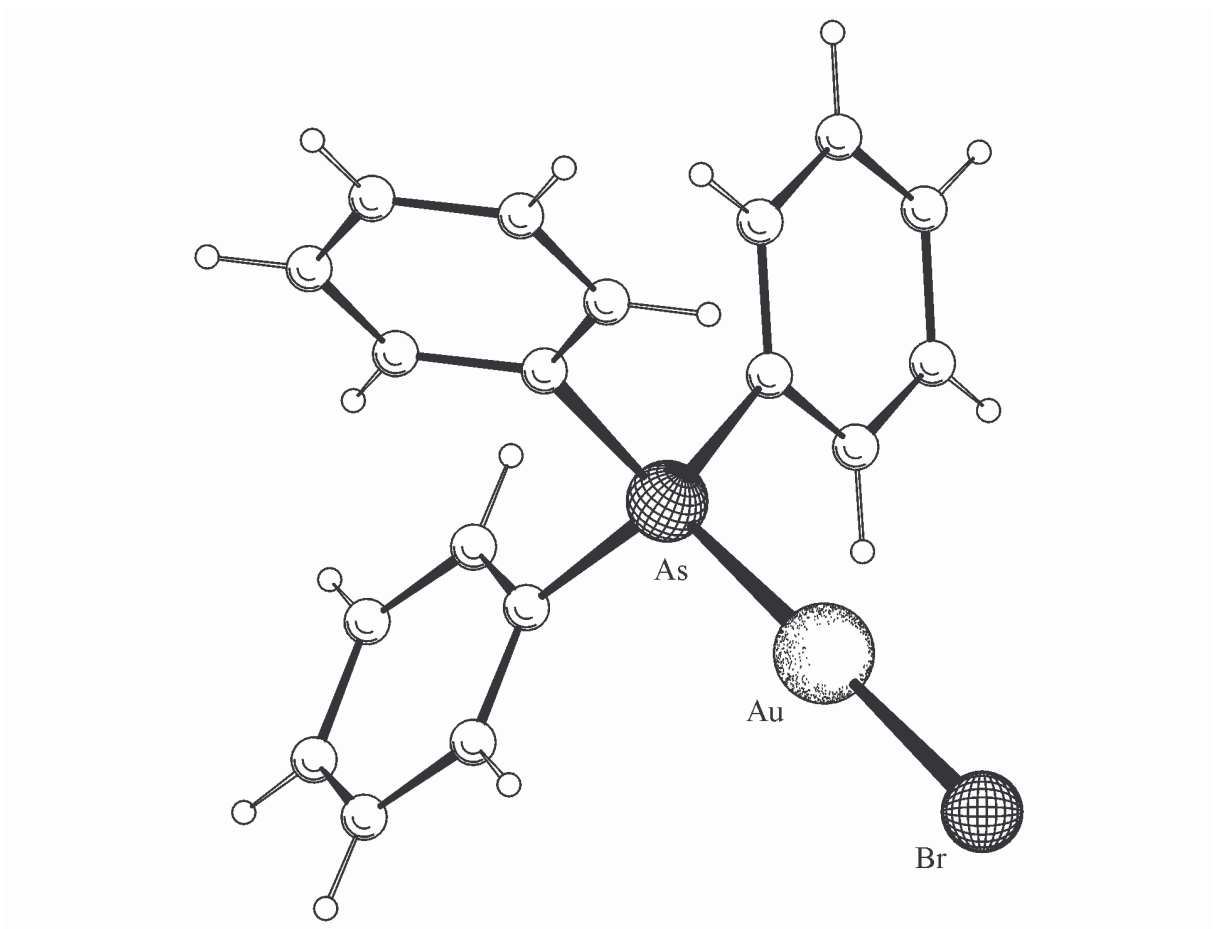


Abb. 75: Molekülstruktur von Ph₃AsAuBr.

Tab. 88: Ausgewählte Abstände und Winkel von Ph₃AsAuBr

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–Br(1)	239,4(2)	As(1)–C(21)	193,7(6)
Au(1)–As(1)	233,9(2)	As(1)–C(31)	191,6(7)
As(1)–C(11)	194,0(7)		
Winkel in °			
Br(1)–Au(1)–As(1)	179,3(1)	C(11)–As(1)–C(21)	106,7(3)
Au(1)–As(1)–C(11)	112,8(2)	C(11)–As(1)–C(31)	104,0(3)
Au(1)–As(1)–C(21)	114,5(2)	C(21)–As(1)–C(31)	103,4(3)
Au(1)–As(1)–C(31)	114,4(2)		

Tab. 89: Vergleichswerte für Ph₃AsAuBr (Achsen zyklisch vertauscht)

Kristalldaten für Ph ₃ AsAuBr nach [181]		
Kristallsystem / Raumgruppe	orthorhombisch / P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterkonstanten [pm]	a =	1243,8(1)
	b =	1363,7(1)
	c =	1019,1(1)
Zellvolumen [pm ³]	V =	1728,6 · 10 ⁶
Formeleinheiten	Z =	4
Strahlung	λ =	MoK _α
Meßtemperatur [K]	T =	293(1)
Anzahl gemessener Reflexe		959
Anzahl beobachteter Reflexe, I ≥ 1,8σ(I)		546
Gütefaktor	R ₁ =	0,059
Abstand [pm]	Au–Br	237,7(6)
	Au–As	234,2(5)
Winkel [°]	Br–Au–As	179(1)

3B.7.5 Umsetzungen von Ph_3AsAuBr mit Reduktionsmitteln

Die Reduktionsversuche von Ph_3AsAuBr erfolgten entsprechend den Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ mit den Reduktionsmitteln NaBH_4 sowie N-Selectride® bzw. K-Selectride® in ethanolischer oder THF-Lösung. Beide Ausgangsverbindungen verhalten sich dabei sehr ähnlich. So führte die Verwendung der 1,0-molaren Lösungen von $\text{NaB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ und $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ in THF bei Raumtemperatur und längerer Reaktionszeit hauptsächlich zur Freisetzung von elementarem Gold. Beim Arbeiten unter Kühlung und Begrenzung der Reaktionsdauer auf eine Stunde wurden jedoch dunkelbraune Feststoffe erhalten. Auch beim Einsatz von NaBH_4 (in Lösung oder als Feststoff) konnte durch Kühlung und Herabsetzen der Reaktionszeit die Abscheidung von metallischem Au zugunsten höhere Ausbeuten des Rohprodukts eingeschränkt werden.

Versuche dieses zur Bildung von Einkristallen zu bewegen waren ähnlich erfolglos wie beim Reduktionsprodukt von $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$. Auch bei Lagerung der Ansätze im Dunkeln und bei 0°C zersetzten sich die Lösungen unter Abscheidung von Goldspiegeln oder Ausfällung schwarzer, unlöslicher Pulver. Wie schon ausgeführt, ist es nahezu unmöglich, ohne eine Einkristallstrukturanalyse Aussagen über die Identität höhermolekularer Goldverbindungen zu machen. Auch im hiesigen Fall ist das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts von einem der Ausgangsverbindung Ph_3AsAuBr nicht zu unterscheiden. Im FAB(5000)-Massenspektrum lassen sich mit hoher Intensität nur die einfachen Fragmente $[\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$ registrieren. Daneben findet sich eine Vielzahl von Signalen, die bis an die gerätebedingte Meßgrenze von $m/z = 5000$ heranreichen. Damit kann zwar die Entstehung höhernuklearer Spezies bestätigt werden, ob es sich dabei jedoch um eine einheitliche Substanz oder ein Gemisch von Verbindungen handelt ist schon nicht mehr zu klären.

3B.8 Reduktion von Ph₃AsAuI

3B.8.1 Darstellung von Ph₃AsAuI

Gold(I)iodokomplexe Ph₃EAuI (E = P, As) können analog den Rhodanidderivaten hergestellt werden. Man versetzt Lösungen der Tetrachlorogoldsäure oder ihrer Salze mit einem Alkaliiodid und gibt nach einer kurzen Reaktionszeit den Liganden ER₃ zu [162]. Durch Kochen von PPh₃AuCl in Ethanol mit NEt₄I kann ebenfalls ein Halogenaustausch erreicht werden [180].

Da diese Darstellungsweisen meist nur für Phosphankomplexe exakt beschrieben sind, wurde wiederum der sichere Umweg über Ph₃AsAuNO₃ gegangen. Einer Zugabe von überschüssigem NaI in Ethanol zu einer Lösung des Nitrats in CH₂Cl₂ folgte das Herauslösen des Produkts aus dem Reaktionsgemisch und gründliches Waschen mit EtOH.



Für die Strukturanalyse brauchbare Einkristalle lassen sich durch Überschichten von CH₂Cl₂-Lösungen der Substanz mit ⁱPr₂O erhalten. Nach wenigen Tagen im Dunkeln haben sich farblose Prismen abgeschieden.

3B.8.2. Spektroskopische Eigenschaften

Die Valenzschwingung $\nu(\text{Au-I})$ ist in einem IR-Spektrum der Substanz in KBr nicht mehr zu beobachten.

Weder im FAB-MS noch im FD-MS läßt sich die Substanz unzersetzt detektieren. Außer den gängigen Goldarsanfragmenten [(Ph₃As)₂Au]⁺ und [Ph₃AsAu]⁺ findet sich als einziges Indiz für Ph₃AsAuI nur ein Signal bei $m/z = 253,7$ das für die Freisetzung von [I₂]⁺ steht.

3B.8.3 Strukturbestimmung von Ph₃AsAuI

Für die Röntgenbeugungsuntersuchung wurde ein Kristall mit den Abmessungen 0,30 · 0,10 · 0,10 mm³ auf einen Glasfaden mit Vakuumsfett montiert Die Messung auf einem automati-

schen Vierkreisdiffraktometer erfolgte bei -60°C unter Stickstoff. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten durch eine Ausgleichsrechnung wurden 25 Reflexe in einem Beugungswinkelbereich von $\theta = 18,5 - 25,6^{\circ}$ verwendet.

Tab. 90: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von Ph_3AsAuI

Verbindung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsAuI}$	
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsAuI}$	
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M =$	630,09
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten [pm bzw. $^{\circ}$]	$a =$	1849,7(3)
	$b =$	1025,7(2)
	$c =$	1966,2(4)
	$\beta =$	109,04(2)
Zellvolumen [pm^3]	$V =$	$3526(1) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z =$	8
Berechnete Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$\rho_x =$	2,374
Strahlung	$\lambda =$	CuK_α
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	$\mu =$	31,426
Meßtemperatur [K]	$T =$	213(2)
F(000)	2304	
Kristallgröße [mm^3]	0,30 · 0,10 · 0,10	
Kristallhabitus	farblose Nadel	
Meßmethode	ω -Scans	
Meßbereich [$^{\circ}$]	$\theta =$	4,99 – 64,81
	$hkl =$	$-1 \rightarrow 21; 0 \rightarrow 12; -23 \rightarrow 22$
Anzahl gemessener Reflexe	6068	
Anzahl unabhängiger Reflexe / R(int)	5462 / 0,0340	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	3913	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Max. / Min. Transmission	0,416 / 0,030	
Daten / Verfeinerte Parameter	5462 / 380	
Gewichtsschema	$w =$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0704P)^2 + 15,2487P]$
	$P =$	$(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 =$	0,0474
	$wR_2 =$	0,1204
Goof	$S =$	1,044
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon =$	0,00006(1)

Von den mit CuK_α -Strahlung gemessenen 6068 Reflexen im Beugungswinkelbereich $\theta = 5 - 65^\circ$ wurden 3913 unabhängige Reflexe mit einer Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$ registriert. Bei der Datenreduktion mußte ein Intensitätsverlust von 6% korrigiert werden.

Die systematischen Auslöschungen führten zur Raumgruppe $P2_1/c$, in welcher sich die Struktur mit Direkten Methoden lösen ließ. Die dabei erhaltenen Schweratomlagen konnten durch anschließende Differenzfouriersynthesen um die Positionen der Kohlenstoffatome ergänzt werden. Eine Absorptionskorrektur wurde mit DIFABS ausgeführt. Nach Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Auslenkungsparametern wurden die H-Atome auf idealisierten Lagen berechnet, was einen R_1 -Wert von 0,0474 zum Ergebnis hatte.

3B.8.4 Diskussion der Struktur von Ph_3AsAuI

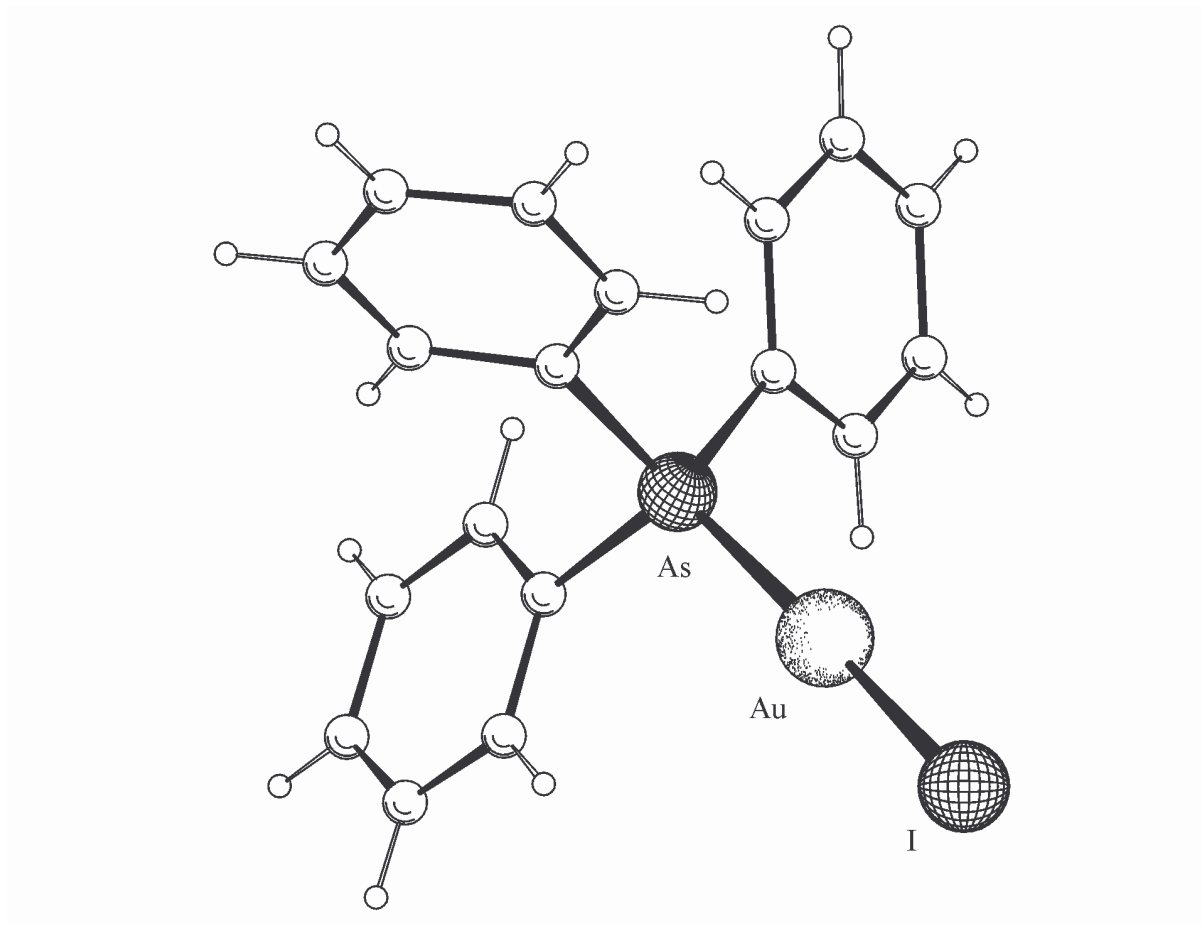


Abb. 76: Molekülstruktur von Ph_3AsAuI .

Iodo(triphenylarsan)gold(I) kristallisiert nicht isotyp zu den vergleichbaren Verbindungen der leichteren Halogenide Chlorid und Bromid bzw. dem Pseudohalogenid Rhodanid in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, sondern monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält somit zwei symmetrieunabhängige Einheiten Ph_3AsAuI , die sich strukturell jedoch nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Bemerkenswert ist hingegen der sehr kurze Abstand zwischen den jeweiligen Goldatomen der beiden Moleküle mit $\text{Au}(1)\text{--Au}(2) = 300,2 \text{ pm}$. Dies muß als Ausbildung einer vergleichsweise starken, aurophilen Wechselwirkung gedeutet werden, durch welche die beiden Ph_3AsAuI -Einheiten zu einem dimeren Komplex assoziieren.

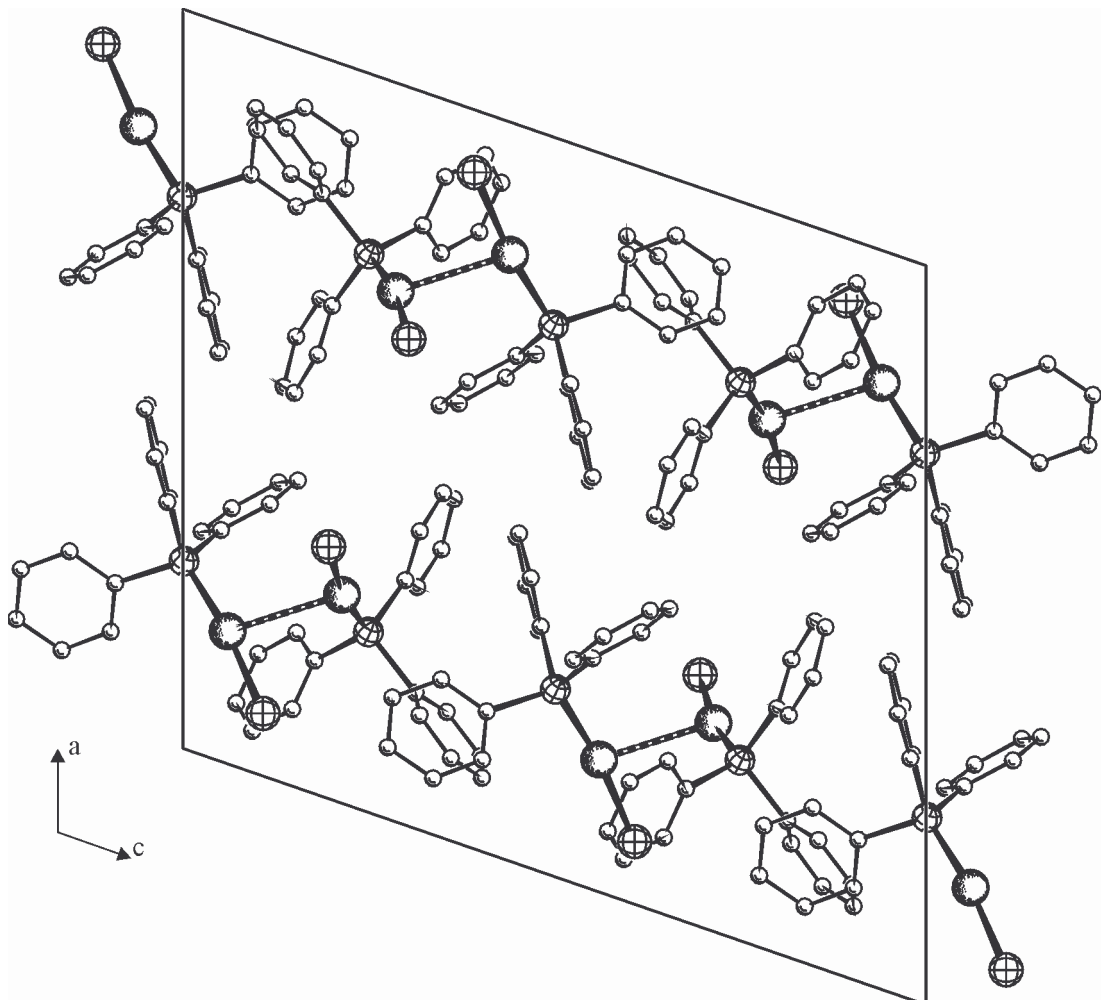


Abb. 77: Anordnung der zu Paaren verknüpften Ph_3AsAuI -Komplexe in der a,c -Ebene der Elementarzelle.

Der Begriff aurophile oder Au-Au-Wechselwirkung ist nur sehr unklar umrissen. Im Allgemeinen werden damit die bindenden Wechselwirkungen zwischen Goldatomen mit Abständen in einem Bereich von 300 ± 25 pm bezeichnet, denen eine Bindungsenergie von 5 bis 15 kcal/mol zugeschrieben wird, was im Bereich von Wasserstoffbrücken-Bindungen liegt [182]. Die notwendigen Bedingungen für das Zustandekommen solcher Au–Au-Kontakte bei Gold(I)-Komplexen sind bis heute nicht völlig verstanden. Es scheinen sowohl die sterischen Ansprüche als auch die elektronischen Gegebenheiten der Liganden eine Rolle zu spielen [137].

Die Bindungen Au–As in den beiden Ph_3AsAuI -Einheiten zeigen mit ca. 236 pm die gewöhnliche Länge, die Au–I-Abstände betragen durchschnittlich 255 pm. Am Arsen findet man die übliche, leicht verzerrte tetraedrische Umgebung mit allen Bindungswinkeln C–As–C unter sowie allen Au–As–C-Winkeln über dem Tetraederstandard. Die Winkel As–Au–I weichen mit rund 171° leicht von der Linearität ab, wobei die Liganden von der Au–Au-Verbindungsline nach außen hin abgekippt sind.

Tab. 91: Ausgewählte Abstände und Winkel von Ph_3AsAuI

(Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm			
Au(1)–I(1)	255,3(1)	Au(2)–I(2)	254,8(1)
Au(1)–As(1)	235,5(2)	Au(2)–As(2)	236,2(2)
As(1)–C(111)	193(1)	As(2)–C(211)	195(1)
As(1)–C(121)	193(1)	As(2)–C(221)	191(1)
As(1)–C(131)	191(2)	As(2)–C(231)	193(2)
Au(1)–Au(2)	300,2(1)		
Winkel in $^\circ$			
I(1)–Au(1)–As(1)	172,6(1)	I(2)–Au(2)–As(2)	170,3(1)
Au(1)–As(1)–C(111)	115,6(4)	Au(2)–As(2)–C(211)	111,3(4)
Au(1)–As(1)–C(121)	111,2(4)	Au(2)–As(2)–C(221)	110,6(5)
Au(1)–As(1)–C(131)	116,8(4)	Au(2)–As(2)–C(231)	119,0(4)
C(111)–As(1)–C(121)	104,5(6)	C(211)–As(2)–C(221)	108,1(6)
C(111)–As(1)–C(131)	100,9(6)	C(211)–As(2)–C(231)	102,4(6)
C(121)–As(1)–C(131)	106,4(6)	C(221)–As(2)–C(231)	104,7(7)

3B.8.5 Umsetzungen von Ph_3AsAuI mit Reduktionsmitteln

Auch der Komplex Ph_3AsAuI wurde parallel zu Ph_3AsAuBr und $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ unter gleichen Reaktionsbedingungen und Verwendung derselben Solventien mit den Reduktionsmitteln NaBH_4 , N-Selectride® und K-Selectride® umgesetzt. Prinzipiell verlaufen die Reaktionen gleichartig, allerdings zeigen die dabei erhaltenen, rotbraunen Lösungen der Ph_3AsAuI -Reduktion eine noch höhere Zersetzlichkeit. In den meisten Fällen bildete sich schon beim Abziehen des Lösemittels nach der Reaktion bzw. beim Ausfällen durch Zugabe von n-Hexan elementares Gold. Nur in einem Fall konnte ein fast schwarzer Feststoff gewonnen werden. Beim Wiederaufnehmen in THF bzw. CH_2Cl_2 mit dem Ziel, die Substanz zum Kristallisieren anzusetzen, war jedoch ein rascher Zerfall zu beobachten. Innerhalb weniger Minuten schied sich an der Wand des Reaktionsgefäßes ein Goldspiegel ab.

Die im Vergleich zu den Reaktionsprodukten von Ph_3AsAuBr und $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ geringere Stabilität des Rohprodukts der Ph_3AsAuI -Reduktion zeigte sich auch bei der Anfertigung eines Massenspektrums. Neben den üblichen Signalen der Bruchstücke $[\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$ konnten nur wenige höhermolekulare Fragmente bis zur Meßgrenze von $m/z = 5000$ detektiert werden. Das IR-Spektrum des Feststoffes zeigt die Banden des AsPh_3 , ist aber ansonsten ohne Aussagekraft.

Am Rand soll noch erwähnt werden, daß bei Zugabe von freiem AsPh_3 zu Lösungen des Reduktionsprodukts von Ph_3AsAuI eine deutliche Verlangsamung der Goldabscheidung zu erkennen war, ohne die Zersetzung jedoch gänzlich aufhalten zu können. Diese Erscheinung wurde auch schon von G. Schmid [5] beschrieben. Bei den Versuchen den bisher größten, bekannten Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ zu kristallisieren, konnte durch Zusetzen von freiem PPh_3 die sonst übliche, schnelle Zersetzung stark verlangsamt werden. Dies wurde auf ein teilweises Abdissoziieren des Liganden zurückgeführt, welches in PPh_3 -haltigen Lösungen weitgehend unterbunden wird.

Auch andere Autoren berichteten schon über die Stabilisierung von Clustern in Lösungen durch Zugabe von überschüssigem Ligand oder Halogenid-Ionen [15]. Möglicherweise liegt darin ein Ansatzpunkt, die durch Reduktion von Ph_3AsAuI , Ph_3AsAuBr und $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ erhaltbaren Produkte doch noch kristallisieren und strukturell charakterisieren zu können.

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

N-Selectride® (NaB[CH(CH₃)C₂H₅]₃H; 1,0-molare Lösung in THF) und K-Selectride® (KB[CH(CH₃)C₂H₅]₃H; 1,0-molare Lösung in THF) wurden käuflich erworben (Aldrich), ebenso die Carbonyle Co₂(CO)₈ (Fluka) und Re₂(CO)₁₀ (Strem). Mn₂(CO)₁₀ wurde nach Literaturvorschriften gewonnen und freundlicherweise von Hr. Dr. J. Pethe zur Verfügung gestellt. Die Cyclopentadienylverbindungen [CpFe(CO)₂]₂ und [CpMo(CO)₃]₂ wurden von Hr. Dr. S. Fuchs ebenfalls nach Literaturmethoden dargestellt und freundlicherweise überlassen. Die Liganden wurden von den Firmen Merck (PPh₃) und Aldrich (AsPh₃, SbPh₃) 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 Ph₃PAuCl [183]

7,19 g (36,5 mmol) Gold werden in 30 ml Königswasser gelöst. Man engt bis fast zur Trockene ein und raucht zum Vertreiben der überschüssigen Salpetersäure so lange mit konz. Salzsäure ab, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln. Man dampft nochmals bis zur beginnenden Abscheidung von Kristallen der Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄ · 4H₂O) ein und nimmt in 100 ml Ethanol auf. Zu dieser Lösung gibt man langsam unter Rühren 19,5g (74,3

mmol) PPh_3 , gelöst in 400 ml warmem Ethanol. Fast augenblicklich bildet sich ein weißer Niederschlag, der nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt, mit Ethanol und Et_2O gewaschen und am Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 17,61 g (97,5%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AuClP}$ (494,7 g/mol)

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

gef. C: 43,61% H: 3,03% Cl: 7,17%

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

4.2.2 $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ [173]

8,50 g (17,2 mmol) Ph_3PAuCl werden in 150 ml Dichlormethan gelöst. Hinzu gibt man 5,25 g (30,9 mmol) feinpulverisiertes AgNO_3 in 200 ml heißem Ethanol und läßt noch $\frac{1}{2}$ Stunde rühren. Der entstandene Niederschlag an AgCl wird abfiltriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. 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 Dichlormethan / Ethanol umzukristallisieren.

Ausbeute: 8,83 g (98,6%)

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

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

gef. C: 41,26% H: 2,89% N: 2,65%

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1384(\text{sst})$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1272(\text{st})$, $984(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{Kein } M^+$; 721,1 [$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}$] $^+$; [459,0 Ph_3PAu] $^+$

4.2.3 $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

5,0 g $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ (9,6 mmol) werden in einer Mischung aus 100 ml Methanol und 50 ml Acetonitril gelöst und mit einer Aufschlämmung der etwa 4-fachen Menge an KPF_6 in Methanol (ca. 7 g in 100 ml) versetzt und gerührt. Die Ausfällung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ kann durch Kühlen oder Einengen der Lösung beschleunigt werden. Der Niederschlag wird

abgetrennt und zur Entfernung von überschüssigem KPF_6 in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Filtration wird das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,15 g (83,1%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{AuF}_6\text{NP}_2$ (645,28 g/mol)

ber. C: 37,23% H: 2,81% F: 17,61% N: 2,17%

gef. C: 37,21% H: 2,51% F: 18,04% N: 2,18%

IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2333(\text{sch}), 2306(\text{sch})$; $\nu(\text{P}-\text{F}) = 836(\text{sst})$; $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{Kein M}^+$; 721,0 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$; $[459,0 \text{ Ph}_3\text{PAu}]^+$

Durch Verwendung von nicht vorbehandeltem Dichlormethan des Herstellers Brenntag für die Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes entsteht $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$, da das Lösemittel eine geringe Menge an N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) enthält. Beim Einengen wird dieses aufgrund seines hohen Siedepunkts von 202°C aufkonzentriert, und bewirkt einen Austausch der Liganden.

Ausbeute: 5,34 g (79,1%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AuF}_6\text{NOP}_2$ (703,35 g/mol)

ber. C: 39,28% H: 3,44% F: 16,21% N: 1,99%

gef. C: 39,36% H: 3,42% F: 16,93% N: 1,98%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1676(\text{m}), 1634(\text{st})$; $\nu(\text{P}-\text{F}) = 838(\text{sst})$; $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 559(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = 721,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$; $558,1 [\text{PPh}_3\text{AuNMP}]^+ = \text{M}^+$; $459,0 [\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$

4.2.4 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ [79]

8,80 g (16,9 mmol) $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ werden in 200 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man langsam unter Rühren 160 mg (4,2 mmol) NaBH_4 in ebenfalls 200 ml Ethanol, woraufhin die Lösung unverzüglich dunkelrot wird. Nach 2 Stunden wird das Lösemittel abgezogen. Um vorhandene Borate abzutrennen, löst man in 100 ml Dichlormethan, filtriert und entfernt abermals das Lösemittel. Der Rückstand wird nun in THF suspendiert, wobei sich schnell ein grünes Pulver abzuschneiden beginnt. Innerhalb eines Tages wird die überstehende Lösung fast farblos und die Verbindung kann durch Abfiltrieren und Waschen mit THF und n-Hexan gewonnen werden. Nach Trocknen am Vakuum wird sie ohne zusätzliche Reinigung direkt weiterverwendet.

Ausbeute: 5,24 g (68,9%)

Elementaranalyse für $C_{144}H_{120}Au_9N_3O_9P_8$ (4057,04 g/mol)

ber. C: 42,63% H: 2,96% N: 1,04%

gef. C: 43,21% H: 3,05% N: 1,17%

IR: $\nu_{as}(NO_2) = 1384$ (sst) cm^{-1}

4.2.5 $[Au_8(PPh_3)_8](NO_3)_2$ [79]

5,22 g (1,3 mmol) $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ und ein 10-facher Überschuß an PPh_3 - 3,40 g (13,0 mmol) - werden in 50 ml Dichlormethan gemischt, 1 Stunde gerührt und mit 500 ml Toluol versetzt. Das ausfallende, rostrote Rohprodukt wird abgetrennt, mit Toluol und n-Hexan gründlich gewaschen und getrocknet. Um Reste von PPh_3 bzw. $Au(PPh_3)_2NO_3$ zu entfernen, wird aus Dichlormethan/Toluol umkristallisiert. Anschließend wird die nun dunkelrote Substanz am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,39 g (89,8%)

Elementaranalyse für $C_{144}H_{120}Au_8N_2O_6P_8$ (3798,06 g/mol)

ber. C: 45,54% H: 3,18% N: 0,74%

gef. C: 45,25% H: 3,09% N: 0,88%

IR: $\nu_{as}(NO_2) = 1384$ (sst) cm^{-1}

4.2.6 $Ph_3AsAuCl$

3,94 g (20,0 mmol) Gold werden in 20 ml Königswasser gelöst. Man engt bis fast zur Trockene ein und raucht zum Vertreiben der überschüssigen Salpetersäure so lange mit konz. Salzsäure ab, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln. Man reduziert auf das halbe Ausgangsvolumen und nimmt in 80 ml Ethanol auf. Dann gibt man langsam unter Rühren 12,5 g (40,8 mmol) $AsPh_3$ hinzu, die in 300 ml Ethanol unter geringer Erwärmung gelöst wurden. Den sofort ausfallenden, weißen Niederschlag saugt man nach $\frac{1}{2}$ Stunde ab, wäscht mit Ethanol und Et_2O und trocknet ihn am Vakuum.

Ausbeute: 10,43 g (96,8%)

Elementaranalyse für $C_{18}H_{15}AsAuCl$ (538,66 g/mol)

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

gef. C: 40,15% H: 2,39% Cl: 6,45%

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

FD-MS (CH_2Cl_2): $m/z = 808,9 [(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$; $[538,2 \text{ Ph}_3\text{AsAuCl}]^+ = \text{M}^+$; $[341,6 \text{ Ph}_3\text{AsCl}]^+$

4.2.7 Ph_3SbAuCl

1,97 g (10,0 mmol) Gold werden in 10 ml Königswasser gelöst. Man engt bis fast zur Trockene ein und raucht zum Vertreiben der überschüssigen Salpetersäure so lange mit konz. Salzsäure ab, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln. Man reduziert auf das halbe Ausgangsvolumen und nimmt in 40 ml Ethanol auf. Man gibt langsam unter Rühren 7,2 g (20,4 mmol) SbPh_3 hinzu, die in 150 ml Ethanol unter möglichst geringer Erwärmung gelöst wurden. Den sofort ausfallenden, weißen Niederschlag saugt man nach $\frac{1}{2}$ Stunde ab, wäscht mit Ethanol und Et_2O und trocknet ihn am Vakuum.

Ausbeute: 5,39 g (92,1%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SbAuCl}$ (585,47 g/mol)

ber. C: 36,93% H: 2,58% Cl: 6,06%

gef. C: 36,92% H: 2,39% Cl: 5,79%

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 331(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{Kein M}^+$; 903,0 $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Au}]^+$; 548,8 $[\text{Ph}_3\text{SbAu}]^+$

4.2.8 $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$

Man löst 5,0 g (29,4 mmol) feinpulverisiertes AgNO_3 unter Erwärmung in 200 ml heißem Ethanol und läßt etwas abkühlen. Diese Lösung wird unter Eisbadkühlung in kleinen Portionen zu 8,62 g (16,0 mmol) Ph_3AsAuCl in 150 ml Dichlormethan gegeben und insgesamt 1 Stunde gerührt. Der entstandene Niederschlag an AgCl wird abfiltriert, mit Dichlormethan ausgewaschen und die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. 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 sollte dieser Vorgang einmal wiederholt werden.

Ausbeute: 7,92 g (87,6%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsAuNO}_3$ (565,22 g/mol)

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

gef. C: 39,16% H: 2,71% N: 2,65%

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1384(\text{sst})$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1268(\text{st})$, $983(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{Kein M}^+$; $808,9 [(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$; $502,9 [\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$

4.2.9 $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$

2,26 g (4,0 mmol) $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ werden in 50 ml Dichlormethan vorgelegt. Man gibt eine Lösung von 1,6 g (20 mmol) NaSCN in 50 ml Ethanol hinzu, läßt 2 Stunden rühren und filtriert durch einen Faltenfilter. Der zurückbleibende Rückstand wird gründlich mit Dichlormethan nachgewaschen und das gesamte Filtrat bis zur Trockene eingengt. Zur Abtrennung von überschüssigem NaSCN wird erneut in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösemittel entfernt. Man wäscht das Produkt mit Ethanol und Et_2O und trocknet am Vakuum.

Ausbeute : 1,81 g (80,6%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{AsAuNS}$ (561,29 g/mol)

ber. C: 40,66% H: 2,69% N: 2,50% S: 5,71%

gef. C: 40,75% H: 2,06% N: 2,49% S: 5,52%

IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2132 (\text{st})$; $\nu(\text{C}-\text{S}) = \text{ca. } 740 (\text{verdeckt})$; $\nu(\text{Au}-\text{S}) = 301(\text{sch}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = 1064,0 [(\text{Ph}_3\text{AsAu})_2\text{SCN}]^+$; $808,8 [(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$; $561,9 [\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}]^+ = \text{M}^+$; $502,9 [\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$

4.2.10 Ph_3AsAuBr

2,26 g (4,0 mmol) $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ werden in 50 ml Dichlormethan vorgelegt. Man gibt eine Lösung von 1,75 g (20 mmol) LiBr in 50 ml Ethanol hinzu, läßt 2 Stunden rühren und filtriert durch einen Faltenfilter. Der zurückbleibende Rückstand wird gründlich mit Dichlormethan nachgewaschen und das gesamte Filtrat bis zur Trockene eingengt. Zur Abtrennung von überschüssigem LiBr wird erneut in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösemittel entfernt. Nach Waschen des Produkts mit Ethanol und Et_2O wird am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,02 g (86,6%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsAuBr}$ (583,11 g/mol)

ber. C: 37,08% H: 2,59% Br: 13,70%

gef. C: 37,10% H: 1,73% Br: 13,93%

IR: $\nu(\text{Au-Br}) = 234(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FD-MS (CH_2Cl_2): $m/z = 808,7 [(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$; $581,6 [\text{Ph}_3\text{AsAuBr}]^+ = \text{M}^+$; $384,6 [\text{Ph}_3\text{AsBr}]^+$
 Br-Isotopenaufspaltung: 583,7 386,8

4.2.11 Ph_3AsAuI

2,26 g (4,0 mmol) $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ werden in 50 ml Dichlormethan vorgelegt. Man gibt eine Lösung von 3,0 g (20 mmol) NaI in 50 ml Ethanol hinzu, läßt 2 Stunden rühren und filtriert durch einen Faltenfilter. Der zurückbleibende Rückstand wird gründlich mit Dichlormethan nachgewaschen und das gesamte Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Zur Abtrennung von überschüssigem NaI wird erneut in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösemittel entfernt. Es wird mit Ethanol und Et_2O gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,23 g (88,5%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsAuI}$ (630,11 g/mol)

ber. C: 34,31% H: 2,40% I: 20,14%

gef. C: 34,28% H: 1,86% I: 20,19%

IR: $\nu(\text{Au-I})$ nicht beobachtbar

FD(CH_2Cl_2)/FAB-MS: $m/z = \text{Kein M}^+$; $808,9 [(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Au}]^+$; $502,9 [\text{Ph}_3\text{AsAu}]^+$; $253,7 [\text{I}_2]^+$

4.3 Umsetzungen

4.3.1 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$

Zu 102 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,30 mmol) gelöst in 15 ml THF werden unter Rühren mittels einer gasfesten Einwegspritze 0,65 ml (0,65 mmol) N- bzw. K-Selectride® gegeben. Nach ½ Stunde wird die Reaktionsmischung direkt weiterverwendet und zu einer Suspension von 760 mg $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (0,20 mmol) in 10 ml THF zugetropft. Es bildet sich eine rotbraune Lösung, die noch 2 Stunden gerührt wird, ehe man von einem geringen Anteil an Unlöslichem abtrennt und ca. das 3-fache Volumen an n-Hexan zusetzt. Zur Vervollständigung der Ausfällung läßt man den Ansatz einen Tag bei 0°C im Kühlschrank stehen. Anschließend wird

filtriert, der Niederschlag mit n-Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Toluol ausgelaugt und danach in THF aufgenommen. Beide Lösungen werden mit n-Hexan überschichtet und zur Kristallisation bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Nach 1 Woche haben sich aus der THF-Lösung dunkelrote, quaderförmige Kristalle von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ abgeschieden, während sich in der Toluollösung gelb bis orange verfärbte Kristallplatten von $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ gebildet haben.

$\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$:

Elementaranalyse für $\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Au}_6\text{Co}_2\text{O}_8\text{P}_4$ (2572,94 g/mol)

ber. C: 37,25% H: 2,35%

gef. C: 38,92% H: 2,73%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2020(\text{m}), 1942(\text{st}), 1884(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = \text{kein } \text{M}^+$; 2289,6 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4\text{Co}]^+$; 2230,7 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2027,5 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_3\text{Co}]^+$; 1979,3 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$; 1951,9 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4\text{Co}(\text{CO})_2]^+$; 1632,5 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Co}]^+$; 1370,5 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_2\text{Co}]^+$

$\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$:

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1981(\text{m}), 1910(\text{sst}), 1901(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{kein } \text{M}^+$; 1323,1 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$; 1239,0 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{CoPPh}_3]^+$; 976,9 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Co}]^+$; 780,2 $[\text{Ph}_3\text{PAuCoPPh}_3]^+$

4.3.2 Darstellung von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$

Zu 117 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (0,30 mmol) gelöst in 15 ml THF werden unter Rühren mittels einer gasfesten Einwegspritze 0,65 ml (0,65 mmol) N- bzw. K-Selectride® gegeben. Nach ½ Stunde wird die Reaktionsmischung direkt weiterverwendet und zu einer Suspension von 760 mg $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (0,20 mmol) in 10 ml THF getropft. Es bildet sich eine rotbraune Lösung, die noch 2 Stunden gerührt wird, ehe man von einem geringen Anteil an Unlöslichem abfiltriert und mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt. Zur Vervollständigung der Ausfällung läßt man den Ansatz einen Tag bei 0°C im Kühlschrank stehen. Anschließend wird filtriert, der Niederschlag mit n-Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Toluol ausgelaugt und danach in THF aufgenommen. Beide Lösungen werden mit n-Hexan überschichtet und zur Kristallisation bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Nach 1 Woche haben sich aus der THF-Lösung dunkelrote, quaderförmige

Kristalle von $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$ abgeschieden, während sich in der Toluollösung neben etwas schwarzem Bodensatz gelbe Kristalle von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ gebildet haben.

$\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$:

Elementaranalyse für $\text{C}_{82}\text{H}_{60}\text{Au}_6\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{P}_4$ (2620,97 g/mol)

ber. C: 37,58% H: 2,31%

gef. C: 38,42% H: 2,38%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2037(\text{st}), 1944(\text{sst}), 1927(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = 3078,2 [\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_5\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^+$; $2816,6 [\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_4\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^+$; $2620,0 [\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^+ = \text{M}^+$; $2424,3 [\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$; $2274,3 [\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_3\text{Mn}_2(\text{CO})_7]^+$; $2022,3 [\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_3\text{Mn}_2(\text{CO})_5]^+$; $2002,6 [\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$; $1750,2 [\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$; $1628,7 [\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Mn}]^+$

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Mn}(\text{CO})_4$:

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1946(\text{st}), 1871(\text{sst}, \text{br}), 1958(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = 2002,7 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$; $1628,7 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Mn}]^+$; $1543,8 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Mn}(\text{CO})_4]^+ = \text{M}^+$; $1432,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Mn}]^+$; $1376,8 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$; $1170,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3\text{Mn}]^+$; $1115,3 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$

4.3.3 Darstellung von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

Zu 135 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0,21 mmol) in 10 ml THF werden mit einer gasfesten Einwegspritze 0,45 ml (0,45 mmol) K-Selectride® gegeben. Anschließend läßt man bei Raumtemperatur 3 Stunden rühren, bis sich die Lösung orangerot färbt. Dann tropft man sie zu einer Suspension von 760 mg $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (0,20 mmol) in ebenfalls 10 ml THF und rührt noch 1 Stunde. Nach Abtrennen einer geringen Menge an Unlöslichem wird mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt und die Mischung zur Vervollständigung der Fällung für 1 Tag im Kühlschrank belassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Produktgemisch extrahiert man mit Toluol und überschichtet diese Lösung mit n-Hexan. Nach einigen Tagen im Dunkeln haben sich gelbe, luftstabile Kristallprismen von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4 \cdot \text{Toluol}$ gebildet. Aus dem in Toluol ungelösten Anteil kann $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$ mit THF aufgenommen und nach Überschichtung mit n-Hexan in Form von dunkelroten, blöckchenförmige Kristallen isoliert werden.

$[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{NO}_3$:

Elementaranalyse für $\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Au}_7\text{NO}_3\text{P}_7$ (3276,83 g/mol)

ber. C: 46,19% H: 3,23% N: 0,43%

gef. C: 45,25% H: 3,09% N: 0,88%

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1384 \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z =$ kein M^+ ; 3344,5 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_6]^+$; 3081,7 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_5]^+$; 3016,8 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_7]^+$; 2950,5 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_6]^+$; 2819,1 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2753,2 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^+$; 2557,5 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_6]^+$; 2491,1 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_5]^+$; 2295,2 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_5]^+$; 2229,7 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2032,2 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4]^+$; 1966,9 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1902,3 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1770,4 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1704,4 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1508,5 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1376,8 $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1115,0 $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_2]^+$

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$:

Elementaranalyse für $\text{C}_{58}\text{H}_{45}\text{Au}_3\text{O}_4\text{P}_3\text{Re}$ (1676,03 g/mol)

ber. C: 41,56% H: 2,71%

gef. C: 41,85% H: 2,88%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1990(\text{m}), 1911(\text{sst}), 1900(\text{sst}), 1871(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z =$ 2134,3 $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$; 1844,3 $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; 1675,4 $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+ = M^+$; 1582,6 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; 1376,6 $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$; 1115,0 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$

4.3.4 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]$

Zu 260 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0,40 mmol) gelöst in 10 ml THF gibt man mit einer gasfesten Einwegspritze 1,0 ml (1,0 mmol) K-Selectride® und läßt 2 Stunden rühren wobei die Lösung eine orangefarbene Farbe annimmt. Man versetzt die Lösung mit 670 mg PPh_4Br (1,6 mmol), läßt noch 1 weitere Stunde rühren und zieht das Lösemittel ab. Der Rückstand wird einige Male mit n-Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Danach nimmt man in THF auf und überschichtet mit dem doppelten Volumen an Cyclohexan. Nach 2 Wochen haben sich rote, prismenförmige Kristalle gebildet.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1990(\text{st}), 1941(\text{sst}), 1898(\text{st}), 1855(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = -17,8 \text{ ppm}$ (Singulett); $\delta = 7,7 \text{ ppm}$ (Multipllett)

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

Zu 330 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0,51 mmol) gelöst in 15 ml THF werden mit einer gasfesten Einwegspritze 1,1 ml (1,1 mmol) K-Selectride® zugegeben. Man läßt 3 Stunden rühren und friert die Lösung mit flüssigem Stickstoff aus. 650 mg Ph_3PAuCl (1,31 mmol) werden in 15 ml THF aufgenommen und portionsweise zugegeben. Nach Entfernung der Kühlung läßt man die Lösung unter Rühren Raumtemperatur annehmen und zieht dann das Lösemittel ab. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, filtriert, mit einem Überschuß an KPF_6 (ca. 0,5 g) versetzt und $\frac{1}{4}$ Stunde gerührt. Dann überschichtet man mit dem 3-fachen Volumen an Hexan und beläßt den Ansatz für mehrere Tage bei 0°C im Kühlschrank. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und mit Toluol und Et_2O gründlich gewaschen und getrocknet. Um überschüssiges KPF_6 abzutrennen löst man ihn erneut in Dichlormethan, filtriert und überschichtet mit der 3-fachen Menge an ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$. Man läßt 1 Woche unter Lichtausschluß auskristallisieren und erhält dabei gelbe, relativ große Kristallblöcke und -quader.

Elementaranalyse für $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{Au}_4\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_5\text{Re}$ (2280,26 g/mol)

ber. C: 40,03% H: 2,65% F: 5,0%

gef. C: 38,99% H: 1,76% F: 7,32%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2020(\text{st}), 1953(\text{m}), 1929(\text{ss}, \text{br}); \nu(\text{P}-\text{F}) = 838(\text{sst}), \delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = 2135,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+ = \text{M}^+; 1845,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+; 1582,8 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+; 1115,2 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$

4.3.6 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4$

270 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0,41 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und mittels einer gasfesten Einwegspritze mit 0,9 ml (0,9 mmol) K-Selectride® versetzt und 3 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit einer Eis / Kochsalz-Mischung auf -20°C gekühlt. Man tropft eine gleichfalls vorgekühlte Lösung von 400 mg Ph_3PAuCl (0,81 mmol) in 10 ml THF zu und rührt weitere 2 Stunden. Man gibt das 5-fache Volumen an n-Hexan zu und läßt den Ansatz einen Tag im Dunkeln stehen. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt, getrocknet und anschließend mit Toluol extrahiert. (Im verbleibenden Rückstand befindet sich v. a. der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$). Durch langsames Eindiffundieren von n-Hexan über die Gasphase (Dampfdruckausgleichsmethode) kann das Rohprodukt als hellbraunes Pulver erhalten werden. Nach Aufnehmen in Dichlormethan und Überschichten mit dem 3-fachen

Volumen an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ können nach 1 Woche unter Lichtausschluß wenige, orangene, verwachsene Plättchen von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1998(\text{st}), 1914(\text{sst}, \text{br}); \nu(\text{Re}-\text{O}) = 905(\text{st}) \delta(\text{O}-\text{Re}-\text{O}) = 323(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(negativ)-MS: $m/z = 251,4 / 249,5 [\text{ReO}_4]^-$

4.3.7 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$

180 mg $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ (0,08 mmol) werden zusammen mit 150 mg PPh_4Cl (0,40 mmol) in 25 ml Dichlormethan gelöst und 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Danach entfernt man das Lösemittel und wäscht, um überschüssiges PPh_4Cl zu entfernen, den Rückstand mit destilliertem H_2O gründlich aus. Nach Trocknen am Vakuum nimmt man in Dichlormethan auf, überschichtet mit dem 3-fachen Volumen an Et_2O und läßt für einige Tage bei 0°C im Dunkeln stehen. Neben $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und Ph_3PAuCl kristallisiert dabei auch etwas $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ aus. Die Hauptmenge verbleibt allerdings in der überstehenden Lösung welche dekantiert und zur Trockene eingengt wird. Einkristalle dieser Verbindung werden durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan gewonnen.

$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$:

Elementaranalyse für $\text{C}_{58}\text{H}_{45}\text{Au}_3\text{O}_4\text{P}_3\text{Re}$ (1676,03 g/mol)

ber. C: 41,56% H: 2,71%

gef. C: 42,94% H: 2,92%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1994(\text{m}), 1913(\text{sst}), 1904(\text{sst}) 1876(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = 2136,3 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$; $1846,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $1677,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+ = \text{M}^+$; $1377,7 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$; $1115,9 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_3]^+$

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$:

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1998(\text{st}), 1910(\text{sst}, \text{br}) \text{ cm}^{-1}$.

FAB(5000)-MS: $m/z = 3548,8 [(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_8]^+ = \text{M}^+$; $3026,6 [(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $2969,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_6]^+$; $2763,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_5\text{Au}_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $2706,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_6]^+$; $2499,9 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $2238,9 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_6\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $2135,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$; $1845,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $1676,2 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+$; $1583,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+$; $1377,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$

4.3.8 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6$

Zum Anionenaustausch werden 70 mg $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl}$ (0,02 mmol) mit einem Überschuß an KPF_6 (ca. 40 mg) in 20 ml THF $\frac{1}{4}$ Stunde gerührt. Danach engt man langsam bis zur Trockene ein, nimmt in 5 ml Dichlormethan auf, filtriert und überschichtet mit dem 3-fachen Volumen an $^i\text{Pr}_2\text{O}$. Nach 1 Woche im Dunkeln haben sich orange Blöckchen von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gebildet.

Elementaranalyse für $\text{C}_{116}\text{H}_{90}\text{Au}_7\text{F}_6\text{O}_8\text{P}_7\text{Re}_2$ (3693,99 g/mol)

ber. C: 37,72% H: 2,46%

gef. C: 36,98% H: 2,77%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1998(\text{st}), 1916(\text{sst}, \text{br}); \nu(\text{P}-\text{F}) = 839(\text{sst}); \delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = 3551,7 [(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_8]^+ = \text{M}^+; 3286,7 [(\text{Ph}_3\text{P})_5\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_8]^+; 2970,8 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_6]^+; 2706,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_7\text{Re}_2(\text{CO})_6]^+; 2304,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_5\text{Re}(\text{CO})_3]^+; 2136,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+; 1844,0 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_4\text{Re}(\text{CO})_3]^+; 1678,1 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_4]^+; 1648,9 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3\text{Re}(\text{CO})_3]^+; 1377,8 [(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3]^+$

4.3.9 Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$, $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$

Zu 106 mg $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0,30 mmol) gelöst in 15 ml THF werden mittels einer gasfesten Einwegspritze 0,75 ml (0,75 mmol) K-Selectride® gegeben. Man läßt wegen der langsamer verlaufenden Reduktion 3 Stunden rühren und tropft die Reaktionsmischung ohne weitere Aufarbeitung zu einer Suspension von 760 mg $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (0,20 mmol) in 10 ml THF. Die resultierende dunkelbraune Lösung wird anschließend für weitere 2 Stunden gerührt, vom Unlöslichen abgetrennt und mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt. Man läßt für einen Tag im Kühlschrank (0°C) stehen, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit n-Hexan. Das Filtrat wird mit der Waschlösung vereinigt und nochmals kühl gestellt. Nach einigen Wochen bei 0°C haben sich wenige, orange Kristalle von $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$ gebildet.

Das getrocknete Rohprodukt wird mit Toluol ausgelaugt und nachfolgend in THF aufgenommen. Beide Lösungen werden mit n-Hexan überschichtet und im Dunkeln der Kristallisation überlassen. Aus dem Toluol/n-Hexan-Ansatz scheidet sich nach einigen Tagen ein hellbrauner Feststoff ab, der hauptsächlich aus $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ besteht. (Da keine für eine Strukturanalyse tauglichen Kristalle gewonnen werden konnten, erfolgte die Identifizierung

nur über das IR-Spektrum.) In den THF/n-Hexan-Ansätzen haben sich nach 1 Woche Kristalle von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ (dunkelrote Blöckchen) und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ (dunkelrote Nadeln bzw. Säulen) gebildet.

$\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$:

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1850(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{kein } \text{M}^+$; 1330,2 $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_2]^+$; 721,0 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$; 459,0 $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$

4.3.10 Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$

140 mg $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ (0,65 mmol) werden in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkrohr vorgelegt. Dazu gibt man eine vorgekühlte Lösung von 320 mg Ph_3PAuCl (0,65 mmol) in 20 ml THF, läßt nach Wegnahme der Kühlung 1 Stunde lang rühren und zieht dann das Lösemittel ab. Man extrahiert den Rückstand mit Et_2O , filtriert vom Unlöslichen und überschichtet mit dem 5-fachen Volumen an Cyclohexan und überläßt der Kristallisation bei Raumtemperatur. Nach 3 Tagen haben sich fahlgelbe Plättchen bzw. orangefarbene Blöckchen von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ abgeschieden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{AuFeO}_2\text{P}$ (636,28 g/mol)

ber. C: 47,20% H: 3,17%

gef. C: 49,42% H: 3,50%

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1937(\text{sst}), 1879(\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{kein } \text{M}^+$; 1094,9 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$; 917,0 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_2]^+$; 721,0 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$; 459,0 $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$

4.3.11 Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Man legt 110 mg $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ (0,51 mmol) in einem Schlenkrohr vor, gibt eine Lösung von 720 mg $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$ (1,02 mmol) in 25 ml THF hinzu und läßt $\frac{1}{2}$ h rühren. Danach wird langsam bis zur Trockene eingeeengt. Man nimmt den Rückstand erneut in 15 ml THF auf, filtriert und überschichtet mit dem 4-fachen Volumen an n-Hexan. Nach mehreren Wochen bei 0°C im Dunkeln haben sich gelbe Blöckchen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$ gebildet.

Elementaranalyse für $C_{43}H_{35}Au_2F_6FeO_2P_3$ (1204,45 g/mol)

ber. C: 41,65% H: 2,84%

gef. C: 43,61% H: 3,14%

IR: $\nu(C=O) = 1975(st), 1927(st), 1884(m)$; $\nu(P-F) = 839(ss)$; $\delta(F-P-F) = 558(m) \text{ cm}^{-1}$

FAB-MS: $m/z = \text{kein } M^+$; 1094,8 $[CpFe(CO)_2(AuPPh_3)_2]^+$; 916,9 $[(Ph_3P)_2Au_2]^+$; 721,0 $[(Ph_3P)_2Au]^+$; 458,9 $[Ph_3PAu]^+$

4.3.12 Darstellung von $CpMo(CO)_3AuPPh_3$, $[Au_7(PPh_3)_7]OH$ und $[Au_9(PPh_3)_8]PF_6$

Zu 148 mg $[CpMo(CO)_3]_2$ (0,30 mmol) gelöst in 15 ml THF werden mittels einer gasfesten Einwegspritze 0,65 ml (0,65 mmol) K-Selectride® gegeben. Man läßt ½ Stunde rühren und tropft die Reaktionsmischung ohne weitere Aufarbeitung zu einer Suspension von 760 mg $[Au_8(PPh_3)_8](NO_3)_2$ (0,20 mmol) in 10 ml THF. Die entstehende dunkelbraune Lösung wird danach für weitere 2 Stunden gerührt. Man filtriert vom Unlöslichen ab und versetzt mit dem ungefähr 3-fachen Volumen an n-Hexan. Nach Stehenlassen im Kühlschrank (0°C) für 1 Tag wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird anschließend mit Toluol ausgelaugt und hinterher in THF aufgenommen. Beide Lösungen werden mit n-Hexan überschichtet und im Dunkeln der Kristallisation überlassen. Aus dem Toluol/n-Hexan-Ansatz scheidet sich nach einigen Tagen ein hellbrauner Feststoff ab, der zum Großteil aus $CpMo(CO)_3AuPPh_3$ besteht. (Die Identifizierung erfolgte nur über das IR-Spektrum.) In den THF/n-Hexan-Ansätzen haben sich nach 1 Woche dunkelrote Kristallblöckchen von $[Au_7(PPh_3)_7]OH$ gebildet die manuell separiert werden. Durch Wiederaufnehmen des verbliebenen Niederschlags in Dichlormethan und Zugabe von KPF_6 konnten nach Überschichten mit iPr_2O nach 1 weiteren Woche grüne Kristalle von $[Au_9(PPh_3)_8]PF_6$ erhalten werden.

$CpMo(CO)_3AuPPh_3$:

IR: $\nu(C=O) = 1943(ss), 1833(ss) \text{ cm}^{-1}$

$[Au_9(PPh_3)_8]PF_6$:

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

FAB(5000)-MS: $m/z = \text{kein } M^+$; 1377,1 $[Au_3(PPh_3)_3]^+$; 1115,0 $[Au_3(PPh_3)_2]^+$; 918,1 $[(Ph_3P)_2Au_2]^+$; 721,2 $[(Ph_3P)_2Au]^+$; 459,0 $[Ph_3PAu]^+$

4.3.13 Darstellung von $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$

500 mg (1,01 mmol) Ph_3PAuCl werden unter Rühren in 25 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man im Verlauf einer $\frac{1}{4}$ Stunde 40 mg (1,06 mmol) festes NaBH_4 . Die resultierende, rotbraune Lösung wird noch 1 Stunde gerührt, ehe man das Lösemittel entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abgetrennt und mit Toluol und Hexan gewaschen. Man nimmt in Dichlormethan auf, überschichtet mit dem doppelten Volumen an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ und überläßt der Kristallisation im Dunkeln. Nach gut 1 Monat haben sich schmale, zu Büscheln verwachsene, rote Plättchen gebildet.

Elementaranalyse für $\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Au}_{11}\text{Cl}_3\text{P}_7$ (4109,06 g/mol)

ber. C: 36,83% H: 2,58% Cl: 2,59%

gef. C: 38,59% H: 2,71% Cl: 2,80%

IR: $\nu(\text{Au}-\text{Cl}) = 285 \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z =$ kein M^+ ; 4567,5 $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$; 4073,6 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_2]^+$; 3811,7 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}_2]^+$; 3578,9 $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}]^+$; 3316,4 $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}]^+$; 3053,1 $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}]^+$; 2820,5 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2791,1 $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]^+$; 2558,7 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_3]^+$

4.3.14 Darstellung von $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$

500 mg (1,01 mmol) Ph_3PAuCl werden in 10 ml THF gerührt. Mit einer gasfesten Einwegspritze wird 1 ml (1,0 mmol) K-Selectride® abgemessen und tropfenweise zugegeben. Die kaffeefarbene Mischung wird $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt und mit einer gesättigten Lösung von KPF_6 in 10 ml THF/2 ml H_2O versetzt. Man rührt noch $\frac{1}{4}$ Stunde und engt bis zur Trockene ein. Danach wird in Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man den Ansatz einige Stunden im Kühlschrank (0°C) ruhen. Anschließend wird filtriert, mit n-Hexan und Et_2O gewaschen und getrocknet. Durch Lösen in Dichlormethan und Überschichten mit 2,5-fachen Volumen an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ können nach einigen Tagen dunkelbraune Kristallblöckchen erhalten werden.

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

FAB(5000)-MS: $m/z =$ 3558,0 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7\text{PF}_6]^+$; 3411,3 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^+$; 3294,7 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_6\text{PF}_6]^+$; 3148,6 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$; 2887,5 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_5]^+$; 2625,0 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2493,7 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_5]^+$; 2427,1 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2231,6 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2164,9 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_3]^+$; 2034,6

$[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4]^+$; 1902,9 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1771,3 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1705,9 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1574,4 $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1509,3 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1377,3 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+} = \text{M}^{2+}$ bzw $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1247,9 $[\text{Au}_5\text{PPh}_3]^+$

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 58,2$ ppm (Singulett); $\delta = 28,7$ ppm (Singulett)

4.3.15 Darstellung von $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$

500 mg (1,01 mmol) Ph_3PAuCl werden in 10 ml THF gerührt. Mit einer gasfesten Einwegspritze wird 1 ml (1,0 mmol) N-Selectride® abgemessen und tropfenweise zugegeben. Die kaffeebraune Mischung wird $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt und mit einer gesättigten Lösung von NaBF_4 in 10ml THF / 2ml H_2O versetzt. Man rührt noch $\frac{1}{4}$ Stunde und engt bis zur Trockene ein. Danach wird in Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert, mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt und für einige Stunden kühl gestellt (0°C). Das anfallende Öl wird durch Dekantieren vom überstehenden Lösemittel getrennt, erneut in Dichlormethan gelöst und mit n-Hexan gefällt. Dieser Vorgang muß mindestens ein weiteres Mal wiederholt werden, bevor das nun entstandene braune Pulver abfiltriert, mit n-Hexan und Et_2O gewaschen und getrocknet wird. Durch Lösen in Dichlormethan und Übersichten mit 2,5-fachen Volumen an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ können nach ca. 1 Woche gelbbraune Kristallblöckchen erhalten werden.

IR: $\nu(\text{B-F}) = \nu(\text{B-F}) = 1083(\text{Sch}, ^{10}\text{B}), 1056(\text{sst}, ^{11}\text{B}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = 2854,0 [\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6\text{BF}_4]^+$; 2767,3 $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^+ = \text{M}^+$; 2504,0 $[\text{CAu}_6(\text{PPh}_3)_5]^+$; 2308,0 $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_5]^+$; 2230,0 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4]^+$; 2045,0 $[\text{CAu}_5(\text{PPh}_3)_4]^+$; 1783,0 $[\text{CAu}_5(\text{PPh}_3)_3]^+$; 1509,1 $[\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_2]^+$; 1383,6 $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+} = \text{M}^{2+}$; 1246,9 $[\text{Au}_5\text{PPh}_3]^+$

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 58,2$ ppm (Singulett); $\delta = 28,7$ ppm (Singulett)

4.3.16 Darstellung von $\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6$

550 mg Ph_3AsAuCl (1,02 mmol) werden in 10 ml Ethanol suspendiert. Dazu tropft man unter Rühren langsam 40 mg (1,06 mmol) NaBH_4 in ebenfalls 10 ml Ethanol. Die Lösung färbt sich dabei sofort dunkelbraun. Man rührt noch 1 Stunde und zieht dann das Lösemittel ab. Um vorhandene Borate und geringe Mengen an entstandenem, elementarem Gold abzutrennen, wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösemittel erneut entfernt. Dieser Vorgang wird mindestens einmal wiederholt, ehe man die

klare Dichlormethanolösung mit der ca. 3-fachen Menge an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ überschichtet und unter Lichtausschluß der Kristallisation überläßt. Nach etwa 1 Woche haben sich hierbei dunkelrote Kristallblöckchen gebildet.

Elementaranalyse für $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{As}_8\text{Au}_{16}\text{Cl}_6$ (5814,15 g/mol)

ber. C: 29,75% H: 2,08% Cl: 3,66%

gef. C: 36,92% H: 2,46% Cl: 5,73%

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 327 \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = \text{kein } M^+$ wegen Überschreitung der Meßgrenze;

4551,4 $[\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_4\text{Cl}_5]^+$; 4266,2 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_5\text{Cl}_5]^+$; 4229,7 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_5\text{Cl}_4]^+$; 4013,7 $[\text{Au}_{15}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}_4]^+$; 3927,4 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_4\text{Cl}_4]^+$; 3516,7 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}]^+$; 3284,6 $[\text{Au}_{12}(\text{AsPh}_3)_3]^+$; 2778,7 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_2]^+$

4.3.17 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

Zu einer Suspension von 600 mg Ph_3SbAuCl (1,02 mmol) in 10 ml Ethanol tropft man unter Rühren langsam eine Lösung von 40 mg NaBH_4 (1,06 mmol) in ebenfalls 10 ml Ethanol. (Vereinfacht kann man das Ph_3SbAuCl auch in insgesamt 20 ml Ethanol suspendieren und die Menge an NaBH_4 „körnchenweise“ als Feststoff zugeben.) Man läßt $\frac{1}{2}$ Stunde weiterrühren und versetzt mit einem Überschuß an KPF_6 (ca. 0,5 g). Nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stunde wird das Lösemittel abgezogen. (Alternativ kann mit gut 60 ml n-Hexan versetzt und zur Ausfällung über Nacht in den Kühlschrank (0°C) gestellt werden.) Der verbleibende dunkelbraune Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und vom Unlöslichen (Borate bzw. geringe Mengen elementares Gold) abfiltriert und mit dem 3-fachen Volumen an n-Hexan versetzt. Das ausfallende Rohprodukt wird abgetrennt und mit Toluol und n-Hexan gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wird zur Kristallisation in Dichlormethan aufgenommen und mit der 3-fache Menge an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ überschichtet. Nach 1 Woche bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß haben sich dunkelrote, fast schwarze Kristallblöckchen gebildet.

Elementaranalyse für $\text{C}_{144,5}\text{H}_{121}\text{Au}_{13}\text{Cl}_5\text{F}_6\text{PSb}_8$ (5714,38 g/mol)

ber. C: 30,37% H: 2,13% Cl: 3,10% F: 1,99%

gef. C: 30,41% H: 1,78% Cl: 4,97% F: 3,23%

IR: $\nu(\text{Au-Cl}) = 283(\text{st})$; $\nu(\text{P-F}) = 839(\text{sst})$; $\delta(\text{F-P-F}) = 557(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = \text{kein } M^+$ wegen Überschreitung der Meßgrenze;

4432,9 $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_5\text{Cl}_3]^+$; 4081,2 $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_4\text{Cl}_3]^+$; 3806,3 $[\text{Au}_{10}(\text{SbPh}_3)_5\text{Cl}_2]^+$; 3530,9 $[\text{Au}_{12}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]^+$; 3495,3 $[\text{Au}_{12}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_2]^+$; 3451,2 $[\text{Au}_{10}(\text{SbPh}_3)_4\text{Cl}_2]^+$; 3030,5 $[\text{Au}_{10}(\text{SbPh}_3)_3]^+$; 2874,6 $[\text{Au}_{11}(\text{SbPh}_3)_2]^+$

4.3.18 Darstellung von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6$

Man tropft eine Lösung von 40 mg NaBH_4 (1,06 mmol) in 40 ml Ethanol langsam unter Rühren zu einer Suspension von 2,30 g $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ (4,07 mmol) in gleichfalls 40 ml Ethanol. Nach 1 Stunde entfernt man das Lösemittel, nimmt in Dichlormethan auf und filtriert vom Unlöslichen (v. a. elementares Gold) ab. Das Filtrat wird anschließend mit festem KPF_6 versetzt und für 10 Minuten gerührt, bevor man langsam bis zur Trockene einengt. Nach erneutem Aufnehmen in Dichlormethan wird nochmals filtriert, die klare Lösung mit ca. dem 3-fachen Volumen an $^i\text{Pr}_2\text{O}$ überschichtet und bei 0° im Dunkeln der Kristallisation überlassen. Da sich in deren Verlauf immer geringe Menge an elementarem Gold abscheiden, muß der ausfallende Feststoff eventuell wiederholt gelöst und nach Abfiltrieren erneut zur Kristallisation angesetzt werden. Nach 1 bis 2 Wochen bilden sich dabei dunkelrote, fast schwarze Kristallblöckchen.

Elementaranalyse für $\text{C}_{144,5}\text{H}_{121}\text{As}_8\text{Au}_{13}\text{Cl}_5\text{F}_6\text{P}$ (5339,76 g/mol)

ber. C: 32,50% H: 2,28% Cl: 3,32% F: 2,13%

gef. C: 32,41% H: 1,91% Cl: 3,98% F: 3,70%

IR: $\nu(\text{Au}-\text{Cl}) = 280(\text{m})$; $\nu(\text{P}-\text{F}) = 839(\text{sst})$; $\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F}) = 558(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

FAB(5000)-MS: $m/z = \text{kein } \text{M}^+$ wegen Überschreitung der Meßgrenze;

4847,4 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_7\text{Cl}_4]^+$; 4540,1, $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_6\text{Cl}_4]^+$; 4308,5 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_7]^+$; 4234,7 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_5\text{Cl}_4]^+$; 4003,1 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_6]^+$; 3929,4 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_4\text{Cl}_4]^+$; 3696,0 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_5]^+$; 3621,7 $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}_4]^+$; 3387,2 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_4]^+$; 3156,1 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}_2]^+$; 2780,4 $[\text{Au}_{11}(\text{AsPh}_3)_2]^+$

4.4 Analysemethoden

4.4.1 Elementaranalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff und Schwefelgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse in einem ELEMENTAL ANALYSER Modell 1104 oder 1106 der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

Zur Ermittlung des Chlor-, Brom- und Iodanteils wurde nach Schöniger [184] aufgeschlossen. Chlor und Brom wurden mit $\text{Hg}(\text{ClO})_4$ gegen Diphenylcarbazon titriert [185]. Iod wurde nach Leipert mit Thiosulfat gegen Stärke titriert [186].

Der Fluorgehalt wurde durch Titration mit Cer(III)Chlorid-Lösung gegen Murexid ermittelt [187].

4.4.2 Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer SPECTRUM 1000 der Firma PERKIN ELMER (Meßbereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Proben wurden hierzu mit KBr verrieben und zu Tabletten gepreßt.

4.4.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer DRX-250 der Firma BRUCKER (Probenkopf QNP, 5 mm) aufgenommen. Als Primärstandard dienten 85%ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR-Spektren) und Tetramethylsilan (^1H -NMR-Spektren). Als Lösemittel wurde CDCl_3 , Aceton- d^6 oder DMSO- d^6 verwendet.

4.4.4 Massenspektrometrie

Zur Registrierung der Massenspektren wurden folgende Geräte verwendet:

FD, FAB(5000), 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)

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

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

4.5 Kristallstrukturanalysen

4.5.1 Geräte

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 wurden MoK α - oder CuK α -Strahlung verwendet. Die Kristalle wurden dazu mit dem Vakuumfett VOLTALEFF auf Glasfäden befestigt. Das hochviskose Fett erstarrt bei tiefen Temperaturen.

4.5.2 Verwendete Software und Rechenprogramme

Zur Datenreduktion der Messungen an Einkristallen wurde das Programm HELENA [188] benutzt, Strukturösungen und -verfeinerungen wurden mit den Programmen SHELXS97 [189] und SHELXL97 [190] durchgeführt. Zur Bestimmung der Raumgruppen wurde das Programm CHECKHKL [191] eingesetzt. Die Absorptionskorrekturen fanden mit den PLATON-Unterprogrammen PSI-SCAN [192], DIFABS [193] bzw. Programmen der Firma Stoe (X-RED, X-SHAPE (184)) statt. Das Unterprogramm SQUEEZE (BYPASS-procedure) [195] des Programmpakets PLATON [196] wurde zur Behandlung von Kristallstrukturen mit Bereichen von fehlgeordneten Lösemitteln verwendet. Simulierte Buergerpräzessionsaufnahmen wurden mit BUERGER [197] erzeugt. Für graphische Darstellungen wurden PLUTON [198] und COREL DRAW [199] verwendet.

4.6 Hinterlegung der F_o - F_c -Listen und weiterer Tabellen

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen können folgende Tabellen angefordert werden:

- Ortsparameter aller Atome
- Auslenkungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome
- Interatomare Abstände und Winkel aller Atome
- beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren

Den Strukturformfaktoren liegen die Atomformfaktoren nach Cromer und Mann zugrunde [200].

Die Tabellen sind bei Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle
Universität Tübingen
Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort angefordert 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.

4.7 Publikationsliste

- Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{Au})_4[\text{AuMn}(\text{CO})_5]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$
M. Richter, D. Fenske, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 907.
- Synthese und Kristallstruktur des Goldclusters $[\text{Au}_{16}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_6]$
M. Richter, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 918.
- $[\{(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2)\text{AlCl}\}_2\text{O}]$: Ein zweikerniger Vinamidin-Komplex des Aluminiums mit linearer Sauerstoffbrücke
N. Kuhn, S. Fuchs, E. Niquet, M. Richter, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 717.
- Synthese und Struktur von Mo_2NCl_7
Q. T. Dinh, M. Richter, E. Niquet, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 1255.
- Synthese und Struktur von Mo_2NCl_8 und $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Cl}_{11}$
Q. T. Dinh, M. Richter, E. Niquet, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 1921.
- Crystal structure of nonafluoro- $\{N-[(E)-2-(4\text{-hydroxyphenyl})\text{diazenyl}]\text{-phenyl}\}$ -1-butanesulfonamide, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
X. Álvarez Micó, M. Richter, S. Schwarz, J. Strähle, T. Ziegler, L. R. Subramanian, *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**, *218*, 547
- Crystal structure of nonafluoro- $\{N-[(E)-2-(2\text{-hydroxyphenyl})\text{diazenyl}]\text{-phenyl}\}$ -1-butanesulfonamide, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
X. Álvarez Micó, M. Richter, S. Schwarz, J. Strähle, T. Ziegler, L. R. Subramanian, *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**, *218*, 549
- Regioselective Conversion of Anhydro Sugars into Halohydrins and X-Ray Study
S. T. A. Shah, R. J. Abdel-Jalil, K. M. Khan, A. M. Heinrich, M. Richter, W. Voelter, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 337.
- Synthese und Struktur von Meldrums Olefin
N. Kuhn, Ahmed Al-Sheikh, H.-J. Kolb, M. Richter, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 525.

5 Zusammenfassung

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle konnte in den letzten Jahren eine große Anzahl von Goldclustern synthetisiert werden, wobei man sich hauptsächlich der photolytisch induzierten, reduktiven Eliminierung der Azido- bzw. Isocyanogruppe von Gold(I)-Komplexen im Beisein von Übergangsmetallverbindungen bediente.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Goldclustern, die bisher nicht oder nur in geringen Ausbeuten über derartige Photolysereaktionen zugänglich waren.

Im ersten Teil werden die Ergebnisse von Umsetzungen beschrieben, welche die Darstellung von heteronuklearen Clustern zum Ziel hatten. Grundlage dieser Versuche ist die Umsetzung von Carbonylmetallaten mit dem homonuklearen Goldcluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$. Darüberhinaus wurden die Resultate mehrerer, sich davon ableitender Reaktionen und die strukturelle Charakterisierung einiger Ausgangsverbindungen aufgenommen.

Der zweite Teil dreht sich um die Möglichkeit, die gebräuchliche Darstellung von homonuklearen Goldclustern durch Reduktion von Gold(I)-Komplexen R_3PAuX mit Phosphanliganden auch auf entsprechende Verbindungen mit den Liganden AsPh_3 bzw. SbPh_3 auszuweiten. Ergänzend wurden die eingesetzten Edukte ebenfalls strukturell untersucht.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht zweifellos die Einkristallstrukturanalyse der verschiedenen Reaktionsprodukte und ihrer Ausgangsverbindungen. Als weitere, analytische Methoden fanden die IR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie Verwendung, während die Kernspinresonanzspektroskopie nur eine untergeordnete Rolle spielte.

Ausgangspunkt der Experimente war die bekannte Darstellung des Mischmetallclusters $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ durch Reaktion des homonuklearen Goldclusters $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ mit dem Metallat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ als Beispiel für die Synthese von Heteroclustern durch Umsetzung von kationischen Goldclustern mit anionischen Übergangsmetallverbindungen durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen.

In einer leicht abgeänderten Synthese konnte die Verbindung $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ durch Umsetzung des Goldclusterkations $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ als mehrkernigem Precursor mit dem Carbonylmetallat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ reproduziert werden. Bei der Strukturanalyse mit einem Flächendetektor ergab sich gegenüber den Literaturangaben für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ aufgrund von Überstruktureffekten eine vervierfachte Elementarzelle ($a = 2118,5(2)$ pm, $b =$

2136,8(2) pm, $c = 2187,3(2)$ pm; $\alpha = 113,269(8)^\circ$, $\beta = 113,618(8)^\circ$, $\gamma = 96,506(9)^\circ$; $P\bar{1}$). Die Struktur des Au_6 -Gerüsts des Clusters läßt sich am besten als ein kantenverknüpftes Tetraederpaar beschreiben, die beiden $Co(CO)_4$ -Einheiten sind ligandenartig gebunden.

Als Nebenprodukt der Reaktion ließ sich die zweikernige Verbindung $Ph_3PAuCo(CO)_3PPh_3$ identifizieren.

Die Übertragung dieser Reaktion auf das Carbonylmetallat $[Mn(CO)_5]^-$ führte zu Kristallen des analogen Heterogoldclusters $Au_6(PPh_3)_4[Mn(CO)_5]_2 \cdot THF$ ($a = 1391,0(1)$ pm, $b = 1426,7(1)$ pm, $c = 2308,3(2)$ pm; $\alpha = 92,872(9)^\circ$, $\beta = 97,541(8)^\circ$, $\gamma = 96,431(9)^\circ$; $P\bar{1}$). Auch er besitzt ein Gerüst aus sechs Au-Atomen in Form eines kantenverknüpften Tetraederpaars mit den $Mn(CO)_5$ -Einheiten als Ligandenfunktionen.

Als Nebenprodukt der Umsetzung konnte der schon bekannte, heteronukleare Cluster $(Ph_3PAu)_3Mn(CO)_4$ ausgemacht werden.

Der Versuch, eine entsprechende Reaktionen mit $[Re(CO)_5]^-$ durchzuführen, scheiterte schon an dessen Darstellbarkeit aus $Re_2(CO)_{10}$ durch Reduktion mit den ansonsten verwendeten THF-Lösungen von $NaB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$ (N-Selectride®) bzw. $KB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$ (K-Selectride®). Diese führt stattdessen zum dreikernigen Rheniumcluster $[HRe_3(CO)_{12}]^{2-}$ und nicht wie ehemals angenommen zu $Re_2(CO)_9^{2-}$, was durch die Strukturuntersuchung von $(PPh_4)_2[HRe_3(CO)_{12}] \cdot C_6H_{12}$ ($a = 1100,7(3)$ pm, $b = 1309,4(4)$ pm, $c = 2327,4(6)$ pm; $\beta = 118,34(2)^\circ$; $P2/c$) belegt werden konnte.

Bei der Umsetzung von $[HRe_3(CO)_{12}]^{2-}$ mit $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ konnte nur die Abspaltung einer $AuPPh_3^+$ -Einheit des Eduktclusters unter Bildung von $[Au_7(PPh_3)_7]^+$ und des kleinen, heteronuklearen Clusters $(Ph_3PAu)_3Re(CO)_4$ beobachtet werden.

Der schon bekannte, homonukleare Goldcluster $[Au_7(PPh_3)_7]^+$ wurde als Nitrat isoliert ($a = 2096,5(4)$ pm, $b = 1904,8(2)$ pm, $c = 3278,6(5)$ pm; $\beta = 99,96(2)^\circ$; $P2_1/c$) und besitzt die seltene Struktur einer pentagonalen Bipramide.

Das als Toluol-Solvat erhaltene $(Ph_3PAu)_3Re(CO)_4$ ($a = 1758,7(3)$ pm, $b = 1648,7(5)$ pm, $c = 2049,3(5)$ pm; $Pna2_1$) wurde ebenfalls schon früher dargestellt (unter anderem im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle), allerdings konnten bisher nie Einkristalle der Verbindung gewonnen werden. Ihre Struktur entspricht der analogen Manganverbindung $(Ph_3PAu)_3Mn(CO)_4$ und besteht aus einer planaren Au_3Re -Raute mit der $Re(CO)_4$ -Gruppe in einer äquatorialen Position.

Die Umsetzung des Hydridocarbonylmetallats $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Ph_3PAuCl sollte ursprünglich zu dessen Strukturaufklärung beitragen und gegebenenfalls zum Nachweis eines Zwischenprodukts bei der Reduktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit K-Selectride® dienen. Die Reaktion führt allerdings direkt zu einem Gemisch der Rhenium-Goldclustern $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$, wovon letzterer nur IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Obwohl $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ in der Literatur schon erwähnt wurde, konnten er bisher nie in Form von Einkristallen erhalten werden. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 1196,2(3)$ pm, $b = 1711,1(6)$ pm, $c = 2030(2)$ pm; $\alpha = 72,52(5)^\circ$, $\beta = 72,72(4)^\circ$, $\gamma = 81,91(3)^\circ$; $P\bar{1}$) 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 Au_4Re -Grundgerüst, in dem das Rheniumatom eine Ecke der Basisfläche belegt.

Bei der Charakterisierung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{ReO}_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 1252,8(3)$ pm, $b = 1573,7(3)$ pm, $c = 1714,2(3)$ pm; $\alpha = 84,23(2)^\circ$, $\beta = 72,51(2)^\circ$, $\gamma = 73,31(2)^\circ$; $P\bar{1}$) gestaltete sich die Identifizierung des Gegenions ReO_4^- schwieriger als die eigentliche Strukturanalyse des Clusters. Sein Metallpolyeder besteht aus zwei stark verzerrten, trigonal bipyramidalen Au_4Re -Einheiten, welche über ein gemeinsames Goldatom verknüpft sind. Die $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen nehmen in den trigonalen Bipyramiden äquatoriale Positionen ein. Eine ähnliche Struktur des Metallgerüsts wurde bisher nur für den Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuCo}_2(\text{CO})_6]^+$ gefunden.

Da der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$ nur in geringen Ausbeuten gewonnen werden konnte, stellte sich die Frage nach einer alternativen Darstellung. Diese ist durch Zugabe von Chloridionen zu $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ möglich, wobei über AuPPh_3^+ -Abspaltung (unter Ph_3PAuCl -Bildung) zuerst der Neutralcluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ entsteht. In einer Folge-reaktion bildet sich aus $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ in einer Art Kondensation der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]^+$. Die drei Cluster stehen in einem Gleichgewicht miteinander, das durch Cl^- bzw. AuPPh_3^+ vermittelt wird. Ein entsprechendes Verhalten wurden schon bei den Cobalt-Goldclustern $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$, $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Co}(\text{CO})_3$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuCo}_2(\text{CO})_6]^+$ beobachtet.

Im Lauf der Untersuchungen wurde von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{Re}(\text{CO})_4$ ($a = 1033,47(6)$ pm, $b = 3154,6(1)$ pm, $c = 3363,4(5)$ pm; $\beta = 98,30(1)^\circ$; $P2_1/c$) eine solvatreie Kristallmodifikation gefunden, bei der sich wie in der isotypen Manganverbindung zwei symmetrieunabhängige Cluster innerhalb der asymmetrischen Einheit befinden.

Vom kondensierten Cluster fielen Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ an ($a = 1256,7(2)$ pm, $b = 1574,1(2)$ pm, $c = 1706,8(5)$ pm; $\alpha = 84,81(2)^\circ$, $\beta = 72,94(2)^\circ$, $\gamma = 71,52(1)^\circ$; $\text{P}\bar{1}$), die eine zusätzliche Charakterisierung über Einkristalldiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ermöglichten.

Ein Anionenaustausch des unerwünschten Cl^- -Ions durch KPF_6 erlaubte eine weitere Einkristalluntersuchung an $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 1256,7(2)$ pm, $b = 1574,1(2)$ pm, $c = 1706,8(5)$ pm; $\alpha = 84,81(2)^\circ$, $\beta = 72,94(2)^\circ$, $\gamma = 71,52(1)^\circ$; $\text{P}\bar{1}$). Ein Vergleich der Elementarzellen der drei Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{AuRe}_2(\text{CO})_8]\text{X} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (mit $\text{X}^- = \text{ReO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{PF}_6^-$) zeigt den geringen Einfluß des anionischen Bestandteils auf die Packung der Clustereinheiten im Festkörper.

Am Beispiel von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ sollte überprüft werden, ob durch Reaktion von Cyclopentadienylcarbonylmetallaten mit $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ebenfalls heteronukleare Cluster darstellbar sind. Die Umsetzung führte jedoch nur zu den homonuklearen Clustern $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$.

Vom pentagonal bipyramidalen Clusterkation $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ konnten in diesem Zusammenhang Einkristalle mit OH^- als Gegenion erhalten werden ($a = 135,36(8)$ pm, $b = 445,30(6)$ pm, $c = 573,2(1)$ pm; $\beta = 91,232(4)^\circ$; $\text{P}2_1/\text{c}$), die sich bezüglich ihrer Gitterkonstanten von den vorhandenen Literaturangaben deutlich unterschieden.

Die Entstehung des Clusters $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ ($a = 4212,5(2)$ pm, $b = 2211,8(1)$ pm, $c = 3289,6(1)$ pm; $\beta = 144,820(3)^\circ$; $\text{C}2/\text{c}$) ist auf eine Reduktion der Ausgangsverbindung zurückzuführen. Im Gegensatz zu vorherigen röntgenographischen Untersuchungen war es möglich, seine Struktur ohne Annahme eines Fehlordnungsmodells und mit annehmbaren Gütefaktoren zu bestimmen. Bedauerlicherweise blieb die Beschaffenheit des Gegenion ungeklärt. Im Au_9 -Gerüst dieses Clusters nehmen acht periphere Goldatome die Ecken eines Würfels ein, dessen Zentrum von einem weiteren Goldatom besetzt wird.

Als heteronukleares Reaktionsprodukt konnte nur $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ identifiziert werden, welches mit dem während der Reaktion freiwerdenden PPh_3 zu $\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3$ ($a = 2152,3(3)$ pm, $b = 924,2(1)$ pm, $c = 1783,8(2)$ pm; $\text{Pna}2_1$) weiterreagieren kann. Die Struktur dieses bimetallischen Komplexes läßt sich direkt vom $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ durch Austausch eines C=O- gegen einen PPh_3 -Liganden ableiten.

Da $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ nicht in einkristalliner Form separiert werden konnte, wurde die bis dahin unbekannte Verbindung durch Umsetzung von $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ mit Ph_3PAuCl hergestellt. Sie bildet zwei lösemittelfreie Kristallisomere in den Raumgruppen $\text{P}2_1/\text{c}$ ($a =$

1337,9(2) pm, $b = 905,1(1)$ pm, $c = 1920,2(4)$ pm; $\beta = 104,95(1)^\circ$) und C2/c ($a = 2393,5(4)$ pm, $b = 1267,7(1)$ pm, $c = 1653,1(2)$ pm; $\beta = 117,40(1)^\circ$). Man findet am Eisenatom eine stark verzerrte, tetraedrische Koordination, so daß eine Beschreibung der Struktur als gestreckte, trigonale Pyramide mit dem Au-Atom und den C-Atomen der Carbonylliganden in der Basisfläche und dem Cp-Ring an der Spitze angebracht ist.

Da sich im FAB-Massenspektrum von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3$ als einziges Fe-haltiges Fragment nur $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ detektieren läßt, scheint diesem eine besondere Stabilität zuzukommen. Der Versuch dieses AuPPh_3^+ -Addukt als Substanz zu fassen war erfolgreich. In $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ($a = 1071,14(6)$ pm, $b = 2843,5(2)$ pm, $c = 1652,2(1)$ pm; $\beta = 107,688(6)^\circ$; $\text{P}2_1/\text{c}$) bilden die drei Metallatome ein gleichschenkliges FeAu_2 -Dreieck, das Eisenatom selbst besitzt eine verzerrte, quadratisch pyramidale Umgebung, bei der die Pyramidenbasis aus den zwei C=O-Liganden und den beiden AuPPh_3 -Liganden gebildet wird.

Als weiteres Cyclopentadienylcarbonylmetallat wurde $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ mit $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ umgesetzt. Entsprechend der Reaktion von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ konnten jedoch keine größeren, heteonuklearen Cluster erhalten werden. Es bildet sich durch eine AuPPh_3^+ -Abstraktion von der Ausgangsverbindung nur der schon bekannte und strukturell charakterisierte, zweikernige Komplex $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$.

Die weiteren Produkte sind wiederum $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$, was durch Bestimmung der Gitterkonstanten bestätigt wurde und der zentrierte Au-Würfel $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$. Die Strukturbestimmung an Kristallen von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ ($a = 1911,06(8)$ pm; $\text{Pn}\bar{3}\text{n}$) hinterließ einige Unklarheiten. So konnte zum einen die Raumgruppe nicht sicher ermittelt werden, zum anderen ließ sich die Strukturberechnung nur durch Einführung eines vagen Fehlordnungsmodells zu passablen Gütefaktoren führen. Bei vorausgegangenen, in der Literatur beschriebenen Einkristalluntersuchungen an $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$ traten jedoch schon ähnlich geartete Probleme auf.

Da für mehrere der Experimente Verbindungen benötigt wurden, die leicht AuPPh_3^+ -Kationen freisetzen, wurden die linear koordinierten Gold(I)-Komplexe $[\text{PPh}_3\text{Au}(\text{NCMe})]^+$ und $[\text{PPh}_3\text{Au}(\text{NMP})]^+$ dargestellt und charakterisiert. Der ungewöhnliche Ligand NMP wurde über nicht vorbehandeltes Dichlormethan eingeschleppt. Interessantester Aspekt der beiden Kristallstrukturen ist die paarweise Assoziierung der kationischen Komplexe in $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$ ($a = 1301,3(2)$ pm, $b = 1311,4(5)$ pm, $c = 1648,3(2)$ pm; $\alpha = 105,37(2)^\circ$, $\beta = 90,53(1)^\circ$, $\gamma = 113,24(2)^\circ$; $\text{P}\bar{1}$) durch aurophile Au–Au-Wechselwirkungen, während in

$[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ ($a = 1133,7(3)$ pm, $b = 1214,3(3)$ pm, $c = 1629,4(4)$ pm; $\alpha = 88,72(2)^\circ$, $\beta = 76,93(2)^\circ$, $\gamma = 88,81(2)^\circ$; $P\bar{1}$) diskrete Monomere vorliegen.

Bei vielen Umsetzungen mit dem Ziel der Darstellung heteronuklearer Goldcluster entstanden die schon bekannten, homonuklearen Vertreter $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$. Bei der Sichtung der zugehörigen Veröffentlichungen und begleitender Literaturstellen stach eine Auffälligkeit ins Auge. Obwohl sich die bisher erforschte Chemie der homonuklearen Goldcluster durch einen großen Variantenreichtum in bezug auf verwendete Ausgangsverbindungen und Reaktionsführung auszeichnet, wurden als Neutralliganden ausschließlich Phosphane benutzt. Angaben über die Verwendung von Arsanen oder Stibanen fehlen in der Literatur fast völlig. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden nunmehr die Ergebnisse von Versuchen zur Darstellung homonuklearer Goldcluster mit den Liganden AsPh_3 und SbPh_3 abgehandelt.

Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung homonuklearer Goldcluster ist die Reduktion einkerniger Gold(I)phosphan-Komplexe. Als Einstieg in das Gebiet wurde die erste bekannte Darstellung eines homonuklearen Goldclusters durch Reduktion von Ph_3PAuCl mit Natriumborhydrid wiederholt. Da für den entstehenden „Urcluster“ $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ ($a = 1789,2(2)$ pm, $b = 2612,3(2)$ pm, $c = 2696,1(1)$ pm; $\beta = 91,777(6)^\circ$; $P2_1/n$) keine Daten zur Kristallstruktur auffindbar waren, wurde die Verbindung einer Strukturbestimmung unterzogen. Man findet das für undecanukleare Cluster typische Au_{11} -Gerüst, welches sich auf mehrere Arten beschreiben läßt (Kombination einer pentagonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide; zentrierter Sechsring-Sessel mit einem einzelnen Goldatom darüber und einem Gold-Dreieck darunter; zentrierter Würfels dessen eine Ecke durch ein Dreieck aus drei Goldatomen eingenommen wird).

Auf der Suche nach alternativen Reduktionsmitteln zu NaBH_4 wurden N- bzw. K-Selectride® mit Ph_3PAuCl umgesetzt. Bei den dabei erhaltenen Substanzen, formuliert als $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 2718,2(1)$ pm, $b = 1570,26(5)$ pm, $c = 2524,5(2)$ pm; $\beta = 92,758(7)^\circ$; $P2_1/c$) bzw. $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 2678,5(1)$ pm, $b = 1614,28(7)$ pm, $c = 2572,2(1)$ pm; $\beta = 90,775(5)^\circ$; $P2_1/c$), handelt es sich um Mischkristalle mit verschiedenen großen Anteilen des kohlenstoffzentrierten Dikations $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ und des homonuklearen Goldclusters $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$. Beide Strukturtypen sind schon seit längerem bekannt. $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ besteht aus einem unregelmäßigen Oktaeder von Goldatomen, dessen Zen-

trum von einem Kohlenstoffatom eingenommen wird. $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ besitzt die Struktur eines Bitetraeders mit gemeinsamer Au–Au-Kante.

Für die eigentlichen Versuche zur Darstellung homonuklearer Goldcluster durch Reduktion von Gold(I)-Komplexen mit den Liganden AsPh_3 bzw. SbPh_3 wurden mehrere Ausgangsverbindungen dargestellt und charakterisiert. Die Triphenylarsan-Gold(I)-Komplexe Ph_3AsAuCl ($a = 1024,7(2)$ pm, $b = 1227,1(1)$ pm, $c = 1329,7(2)$ pm), $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$ ($a = 1093,73(6)$ pm, $b = 1198,0(2)$ pm, $c = 1384,5(2)$ pm), Ph_3AsAuBr ($a = 1014,2(7)$ pm, $b = 1235,9(2)$ pm, $c = 1357,0(5)$ pm) sowie die Triphenylstiban-Gold(I)-Verbindung Ph_3SbAuCl ($a = 1111,17(9)$ pm, $b = 1209,58(5)$ pm, $c = 1265,9(1)$ pm) kristallisieren alle in der Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$. In den Elementarzellen befinden sich jeweils vier monomere Komplexe, welche die für Au(I)-Verbindungen charakteristische, lineare Koordination am Goldatom aufweisen.

Der Iodokomplex Ph_3AsAuI ($a = 1849,7(3)$ pm, $b = 1025,7(2)$ pm, $c = 1966,2(4)$ pm; $\beta = 109,04(2)^\circ$; $\text{P2}_1/\text{c}$) kristallisiert hingegen nicht isotyp. Die beiden in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Ph_3AsAuI -Einheiten sind über starke, aurophilen Wechselwirkung zu Dimeren verknüpft.

Eine ähnliche Paarbildung tritt auch im Kristallgitter von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$ ($a = 1392,7(4)$ pm, $b = 1761,0(4)$ pm, $c = 3216(2)$ pm; Pbca) auf. In der asymmetrischen Einheit finden sich neben dem eingelagerten Solvatmolekül zwei lineare Goldkomplexe, die ebenfalls über eine starke Au–Au-Wechselwirkung zu Dimeren assoziiert sind.

Eine zum Vergleich durchgeführte Neubestimmung der Struktur des homologen $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ ($a = 889,0(2)$ pm, $b = 999,2(2)$ pm, $c = 1952,9(4)$ pm; $\beta = 97,57(2)^\circ$; $\text{P2}_1/\text{c}$) zeigt im Unterschied hierzu keine derartige Bindungsbildung. Die Elementarzelle besteht aus vier isolierten $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ -Einheiten ohne direkte Au–Au-Kontakte.

Die Reduktion von Ph_3AsAuCl mit Natriumborhydrid führte völlig unerwartet zum homonuklearen Neutralcluster $\text{Au}_{16}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_6$ ($a = 1777,68(8)$ pm, $b = 3372,7(2)$ pm, $c = 2696,2(2)$ pm; $\beta = 94,166(6)^\circ$; $\text{P2}_1/\text{n}$). Die Kristallstruktur ist aus isolierten Au_{16} -Einheiten aufgebaut. Das innere Metallskelett besteht aus einem zentrierten Au_{13} -Ikosaeder, von dem ein peripheres Atom noch drei zusätzliche Goldatome bindet, die mit diesem zusammen ein Au_4 -Tetraeder bilden. Man kann dieses kondensierte Clusterpaar als eine Zwischenstufe bei der Bildung eines Au_{55} -Clusters interpretieren.

Die gleichartige Reduktion von Ph_3SbAuCl führte nicht zu einem analogen Au_{16} -Cluster, sondern erbrachte den tridecanuklearen Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$. Die Goldatome der isolierten Clusterkationen in $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 4421,3(2)$ pm, $b = 3134,02(8)$ pm, $c = 2943,2(1)$ pm; $\beta = 130,459(4)^\circ$; C2/c) bilden ein vollständiges, zentriertes Ikosaeder. Eine überzeugende Erklärung für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten kann nicht allein auf Grundlage sterischer Ligandeneffekte erfolgen.

Das bei der Reduktion von $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3$ mit NaBH_4 erhaltene Primärprodukt ließ sich nicht in Form von Einkristallen gewinnen und daher nicht identifizieren. Es stellte sich zwischenzeitlich als $[\text{Au}_8(\text{AsPh}_3)_8]^{2+}$ heraus. Durch Aufnahme von Chlorid beim mehrfachen Umkristallisieren aus Dichlormethan bildete sich daraus der Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$. Er kristallisiert isotyp zu $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4]^+$ in Form von $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($a = 4372,8(2)$ pm, $b = 3063,9(1)$ pm, $c = 2917,2(1)$ pm; $\beta = 131,131(4)^\circ$; C2/c) und besitzt ebenfalls ein zentriertes, ikosaedrisches Grundgerüst aus 13 Goldatomen.

Alle weiteren Versuche die Arsan-Gold(I)-Komplexe $\text{Ph}_3\text{AsAuSCN}$, Ph_3AsAuBr und Ph_3AsAuI durch Reduktionsreaktionen in Goldcluster zu überführen waren bisher nicht von Erfolg gekrönt. Die bei den Reaktionen erhaltenen Rohprodukte beinhalten zweifelsohne höhernukleare Komponenten. Versuche zur Gewinnung von Einkristallen als unabdingbare Voraussetzung einer Identifizierung endeten allerdings bislang ausnahmslos mit der Zersetzung der Ansätze unter Abscheidung metallischen Goldes.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

AO	Atomorbital(e)
äq	äquatorial
ax	axial
ber.	berechnet
br	breit
Bu	Butyl
^t Bu	tertiär-Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
dppe	1,2- Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppp	1,3- Bis(diphenylphosphino)propan
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
ETOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardement (Standardmeßbereich)
FAB(5000)	Fast Atom Bombardement (Meßbereich m/Z = 450 – 5000)
FAB(negativ)	Fast Atom Bombardement (negative Ionen)
FD	Felddesorption
gef.	gefunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Übergangsmetall
m	Masse bzw. mittel
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl

MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
mesityl	1,3,5-Trimethylphenyl
MO	Molekülorbital(e)
MS	Massenspektrum
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
ⁱ Pr ₂ O	Diisopropylether
R	organischer Rest
Sch	Schulter
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
v	Valenzschwingung
v _{as}	antisymmetrische Valenzschwingung
v _s	symmetrische Valenzschwingung

6.2 Definitionen

6.2.1 R-Werte

Der Grad an Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden der Reflexe wird durch einen Gütefaktor, den R-Wert beschrieben. Er ergibt sich als Summe über die Abweichungen von gemessenen und berechneten Strukturamplituden über alle Reflexe und ermöglicht eine Aussage über die Zuverlässigkeit des berechneten Strukturmodells. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Rechenprogramm SHELXL97 unterscheidet zwischen zwei verschiedenen R-Werten [190]:

$$R_1 \equiv \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

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

Für den wR_2 -Gütefaktor wird das folgende Gewichtungsschema verwendet. Dabei werden die Parameter a und b so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird:

$$w_{hkl} = \frac{1}{[\sigma^2 F_o^2(hkl) + (aP)^2 + bP]} \quad \text{mit} \quad P = \frac{1}{3} \cdot \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} \cdot F_c^2$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung und -verfeinerung ist der Faktor S, „Goodness of fit“:

$$S \equiv Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{n - p}} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} n = \text{Zahl der Reflexe} \\ p = \text{Zahl der Parameter} \end{array}$$

Über die Differenz $n - p$ geht hier der Grad der Überbestimmung der Strukturparameter ein. Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte S Werte um 1 annehmen.

6.2.2 äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter

Die äquivalenten, isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} , auch Temperaturfaktoren genannt, sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors [201]:

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

6.3 Tabellen der Orts- und Auslenkungsparameter

Tabellen der Atomkoordinaten x, y, z und der äquivalenten, isotropen Auslenkungsparameter (Temperaturfaktoren) U_{eq} [$10 \cdot \text{pm}^2$] der Atome (Standardabweichungen in Klammern).

Tab. 92: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{(eq)}}$ für $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

Atom	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Au(1)	0,2059(1)	0,2133(1)	0,0151(1)	30(1)
Au(2)	0,3047(1)	0,2963(1)	0,0115(1)	30(1)
Au(3)	0,3446(1)	0,2008(1)	0,0671(1)	36(1)
Au(4)	0,1661(1)	0,3110(1)	-0,0362(1)	35(1)
Au(9)	0,3259(1)	0,3155(1)	0,1557(1)	33(1)
Au(10)	0,1807(1)	0,1952(1)	-0,1289(1)	37(1)
Au(5)	0,0483(1)	0,5452(1)	-0,5003(1)	62(1)
Au(6)	0,0922(1)	0,4476(1)	-0,4482(1)	73(1)
Au(11)	-0,0712(1)	0,4418(1)	0,6415(1)	69(1)
Au(7)	0,4498(1)	-0,0377(1)	0,5048(1)	65(1)
Au(8)	0,4133(1)	0,0572(1)	0,4448(1)	75(1)
Au(12)	0,4253(1)	-0,0623(1)	0,3584(1)	73(1)
Co(1)	0,3871(2)	0,4254(2)	0,2909(2)	52(1)
C(11)	0,3115(16)	0,3880(16)	0,2884(17)	70(7)*
O(11)	0,2579(10)	0,3681(10)	0,2918(11)	72(5)*
C(12)	0,3754(14)	0,4642(14)	0,2317(15)	58(6)*
O(12)	0,3721(14)	0,4913(14)	0,1966(15)	99(7)*
C(13)	0,4339(13)	0,4973(13)	0,3809(14)	54(5)*
O(13)	0,4641(12)	0,5492(12)	0,4430(13)	84(6)*
C(14)	0,4476(15)	0,3728(15)	0,2951(16)	65(7)*
O(14)	0,4898(14)	0,3436(14)	0,3020(15)	100(7)*
Co(2)	0,1224(2)	0,1042(2)	0,2706(2)	55(1)
C(21)	0,2147(13)	0,1455(12)	-0,2418(13)	51(5)*
O(21)	0,2676(13)	0,1682(13)	0,2341(14)	91(6)*
C(22)	0,0884(14)	0,0330(14)	-0,3648(16)	60(6)*
O(22)	0,0691(13)	-0,0046(13)	-0,4298(14)	91(6)*
C(23)	0,0613(17)	0,1527(18)	-0,2780(19)	77(8)*
O(23)	0,0246(19)	0,190(2)	-0,291(2)	145(12)*
C(24)	0,1037(13)	0,0525(13)	-0,2317(15)	55(6)*
O(24)	0,0905(12)	0,0143(12)	-0,2106(13)	87(6)*
Co(3)	-0,1267(2)	0,3450(3)	-0,7795(3)	80(1)

Fortsetzung von Tab. 92:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(31)	-0,183(2)	0,404(2)	-0,792(2)	105(12)*
O(31)	-0,2222(19)	0,4339(19)	-0,800(2)	139(11)*
C(32)	-0,154(4)	0,280(5)	-0,873(5)	190(3)*
O(32)	-0,191(3)	0,228(3)	-0,926(4)	220(2)*
C(33)	-0,043(4)	0,373(4)	-0,774(4)	160(2)*
O(33)	0,023(4)	0,404(4)	-0,738(4)	270(3)*
C(34)	-0,134(3)	0,301(3)	-0,734(3)	122(15)*
O(34)	-0,134(2)	0,263(2)	-0,700(3)	176(15)*
Co(4)	0,3632(2)	-0,1614(3)	0,2213(3)	74(1)
C(41)	0,298(3)	-0,113(3)	0,211(3)	123(15)*
O(41)	0,2606(19)	-0,0807(19)	0,209(2)	136(11)*
C(42)	0,444(3)	-0,130(3)	0,225(3)	140(18)*
O(42)	0,501(3)	-0,095(3)	0,236(3)	210(2)*
C(43)	0,364(2)	-0,205(2)	0,274(2)	93(10)*
O(43)	0,3616(19)	-0,2374(19)	0,310(2)	139(11)*
C(44)	0,328(4)	-0,232(5)	0,132(5)	200(3)*
O(44)	0,295(3)	-0,286(3)	0,070(3)	188(17)*
P(1)	0,1163(3)	0,1310(3)	0,0039(4)	39(1)
P(2)	0,3900(3)	0,3707(4)	0,0107(3)	44(1)
P(3)	0,4032(3)	0,1197(3)	0,0376(4)	46(2)
P(4)	0,1049(3)	0,3918(3)	0,0184(3)	44(1)
P(5)	0,1343(3)	0,6290(3)	-0,4926(4)	51(2)
P(6)	0,1550(4)	0,3695(4)	-0,4735(5)	57(2)
P(7)	0,3619(4)	-0,1109(3)	0,5059(4)	50(2)
P(8)	0,3534(4)	0,1385(4)	0,4644(5)	58(2)
C(111)	0,0330(7)	0,0856(8)	-0,0882(8)	46(5)*
C(112)	-0,0069(10)	0,0136(8)	-0,1217(10)	67(7)*
C(113)	-0,0728(10)	-0,0169(8)	-0,1890(11)	96(10)*
C(114)	-0,0989(9)	0,0245(12)	-0,2228(9)	92(10)*
C(115)	-0,0591(11)	0,0964(12)	-0,1892(11)	121(14)*
C(116)	0,0069(10)	0,1269(7)	-0,1219(11)	67(7)*
C(121)	0,1483(8)	0,0590(7)	0,0179(8)	42(4)*
C(122)	0,1492(8)	0,0441(8)	0,0746(8)	48(5)*
C(123)	0,1763(10)	-0,0095(9)	0,0844(8)	79(8)*
C(124)	0,2026(9)	-0,0482(8)	0,0376(10)	62(6)*
C(125)	0,2017(8)	-0,0333(7)	-0,0190(8)	56(5)*
C(126)	0,1746(8)	0,0203(8)	-0,0289(7)	55(5)*
C(131)	0,0838(8)	0,1678(8)	0,0739(8)	44(5)*
C(132)	0,0166(7)	0,1310(7)	0,0593(8)	50(5)*
C(133)	-0,0104(7)	0,1618(9)	0,1085(10)	69(7)*
C(134)	0,0298(10)	0,2293(9)	0,1722(10)	78(8)*
C(135)	0,0970(9)	0,2661(8)	0,1867(9)	81(8)*

Fortsetzung von Tab. 92:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(136)	0,1240(7)	0,2354(8)	0,1376(9)	61(6)*
C(211)	0,4822(5)	0,4148(7)	0,0915(6)	45(5)*
C(212)	0,4927(5)	0,4129(6)	0,1575(7)	32(3)*
C(213)	0,5617(6)	0,4441(7)	0,2211(6)	46(5)*
C(214)	0,6202(5)	0,4774(7)	0,2185(6)	49(5)*
C(215)	0,6097(6)	0,4793(7)	0,1524(7)	48(5)*
C(216)	0,5407(7)	0,4480(8)	0,0889(6)	49(5)*
C(221)	0,4214(10)	0,2599(9)	-0,0804(10)	60(6)*
C(222)	0,4083(9)	0,3246(8)	-0,0707(9)	55(6)*
C(223)	0,4165(9)	0,3544(8)	-0,1142(10)	61(6)*
C(224)	0,4379(10)	0,3196(10)	-0,1676(10)	67(6)*
C(225)	0,4510(11)	0,2550(10)	-0,1774(10)	92(10)*
C(226)	0,4428(11)	0,2251(8)	-0,1338(11)	86(9)*
C(231)	0,3542(9)	0,4426(8)	-0,0048(10)	67(7)*
C(232)	0,3939(7)	0,5149(9)	0,0459(8)	56(5)*
C(233)	0,3658(9)	0,5676(6)	0,0348(9)	66(6)*
C(234)	0,2979(10)	0,5478(8)	0,0272(11)	79(8)*
C(235)	0,2582(7)	0,4755(10)	-0,0780(9)	76(8)*
C(236)	0,2863(9)	0,4229(7)	-0,0668(9)	64(6)*
C(311)	0,4389(9)	0,0927(10)	0,1110(10)	53(5)*
C(312)	0,5062(9)	0,0819(11)	0,1339(11)	72(7)*
C(313)	0,5307(10)	0,0587(12)	0,1878(12)	99(11)*
C(314)	0,4879(13)	0,0464(13)	0,2188(12)	103(11)*
C(315)	0,4206(12)	0,0573(13)	0,1959(13)	124(14)*
C(316)	0,3961(9)	0,0804(12)	0,1420(12)	84(8)*
C(321)	0,3468(7)	0,0357(7)	-0,0525(7)	53(5)*
C(322)	0,2933(8)	0,0377(6)	-0,1140(8)	47(5)*
C(323)	0,2502(7)	-0,0254(8)	-0,1828(7)	49(5)*
C(324)	0,2607(8)	-0,0905(6)	-0,1901(7)	55(5)*
C(325)	0,3143(9)	-0,0925(7)	-0,1286(9)	67(7)*
C(326)	0,3574(7)	-0,0294(9)	-0,0598(8)	64(6)*
C(331)	0,4820(8)	0,1582(8)	0,0321(10)	58(6)*
C(332)	0,5036(9)	0,1169(6)	-0,0183(9)	58(6)*
C(333)	0,5634(9)	0,1486(8)	-0,0202(9)	68(7)*
C(334)	0,6016(8)	0,2216(8)	0,0284(10)	68(7)*
C(335)	0,5799(8)	0,2629(6)	0,0788(9)	62(6)*
C(336)	0,5202(8)	0,2312(7)	0,0807(9)	52(5)*
C(411)	0,0202(6)	0,3514(8)	-0,0241(9)	44(4)*
C(412)	-0,0471(8)	0,3532(8)	-0,0699(8)	48(5)*
C(413)	-0,1093(6)	0,3205(9)	-0,0724(9)	59(6)*
C(414)	-0,1043(8)	0,2861(9)	-0,0292(11)	77(8)*
C(415)	-0,0370(10)	0,2843(10)	0,0166(11)	88(9)*

Fortsetzung von Tab. 92:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(416)	0,0252(8)	0,3170(10)	0,0191(10)	83(8)*
C(421)	0,0794(8)	0,4187(7)	-0,0939(7)	48(5)*
C(422)	0,0602(8)	0,3663(6)	-0,1669(8)	45(4)*
C(423)	0,0413(8)	0,3833(7)	-0,2256(6)	57(5)*
C(424)	0,0416(9)	0,4528(9)	-0,2113(8)	72(7)*
C(425)	0,0608(10)	0,5053(6)	-0,1383(10)	69(7)*
C(426)	0,0797(9)	0,4882(7)	-0,0796(7)	61(6)*
C(431)	0,1491(7)	0,4731(6)	0,0690(7)	52(5)*
C(432)	0,2205(7)	0,5112(7)	0,0952(8)	46(5)*
C(433)	0,2556(6)	0,5776(7)	0,1612(8)	51(5)*
C(434)	0,2195(8)	0,6060(7)	0,2009(8)	72(7)*
C(435)	0,1482(8)	0,5679(8)	0,1747(9)	69(7)*
C(436)	0,1130(6)	0,5015(8)	0,1088(9)	52(5)*
C(511)	0,1687(10)	0,5932(10)	-0,5635(10)	50**
C(512)	0,1268(9)	0,5289(10)	-0,6312(12)	100**
C(513)	0,1530(12)	0,5020(11)	-0,6820(11)	100**
C(514)	0,2211(13)	0,5394(13)	-0,6650(13)	100**
C(515)	0,2630(10)	0,6037(13)	-0,5972(14)	100**
C(516)	0,2367(10)	0,6306(10)	-0,5465(11)	100**
C(521)	0,1022(10)	0,7025(9)	-0,4984(11)	50**
C(522)	0,0338(10)	0,6827(9)	-0,5597(10)	100**
C(523)	0,0026(9)	0,7350(13)	-0,5669(11)	100**
C(524)	0,0398(13)	0,8071(11)	-0,5128(14)	100**
C(525)	0,1082(12)	0,8269(8)	-0,4515(13)	100**
C(526)	0,1394(9)	0,7746(10)	-0,4443(10)	100**
C(531)	0,2214(8)	0,6731(10)	-0,4053(9)	50**
C(532)	0,2599(11)	0,7446(10)	-0,3760(12)	100**
C(533)	0,3262(11)	0,7781(9)	-0,3089(13)	100**
C(534)	0,3541(9)	0,7403(13)	-0,2711(10)	100**
C(535)	0,3157(12)	0,6688(13)	-0,3005(12)	100**
C(536)	0,2493(11)	0,6352(9)	-0,3676(12)	100**
C(611)	0,1899(10)	0,3419(10)	-0,3994(10)	50**
C(612)	0,2571(10)	0,3309(12)	-0,3748(12)	100**
C(613)	0,2807(10)	0,3098(13)	-0,3192(13)	100**
C(614)	0,2372(13)	0,2997(13)	-0,2881(12)	100**
C(615)	0,1700(12)	0,3106(13)	-0,3127(13)	100**
C(616)	0,1463(9)	0,3317(12)	-0,3683(12)	100**
C(621)	0,1014(9)	0,2874(9)	-0,5589(10)	50**
C(622)	0,0451(11)	0,2905(10)	-0,6176(13)	100**
C(623)	-0,0018(10)	0,2278(14)	-0,6855(11)	100**
C(624)	0,0076(11)	0,1619(11)	-0,6947(11)	100**
C(625)	0,0638(13)	0,1588(9)	-0,6360(14)	100**

Fortsetzung von Tab. 92:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(626)	0,1107(10)	0,2215(11)	-0,5681(11)	100**
C(631)	0,2388(9)	0,4105(10)	-0,4757(11)	50**
C(632)	0,3073(11)	0,4080(11)	-0,4342(11)	100**
C(633)	0,3663(8)	0,4381(13)	-0,4381(13)	100**
C(634)	0,3568(11)	0,4706(12)	-0,4836(14)	100**
C(635)	0,2883(13)	0,4731(12)	-0,5252(13)	100**
C(636)	0,2293(9)	0,4430(12)	-0,5212(12)	100**
C(711)	0,2789(9)	-0,1555(10)	0,4194(9)	50**
C(712)	0,2355(11)	-0,2253(10)	0,3892(12)	100**
C(713)	0,1722(11)	-0,2573(9)	0,3191(13)	100**
C(714)	0,1523(10)	-0,2195(13)	0,2792(10)	100**
C(715)	0,1957(13)	-0,1497(13)	0,3094(12)	100**
C(716)	0,2590(11)	-0,1176(9)	0,3795(12)	100**
C(721)	0,3881(10)	-0,1818(9)	0,5189(11)	50**
C(722)	0,4558(10)	-0,1593(9)	0,5821(10)	100**
C(723)	0,4875(10)	-0,2098(13)	0,5943(11)	100**
C(724)	0,4514(13)	0,2828(11)	0,5432(14)	100**
C(725)	0,3836(13)	-0,3052(8)	0,4800(13)	100**
C(726)	0,3520(9)	-0,2548(10)	0,4678(10)	100**
C(731)	0,3355(10)	-0,0672(10)	0,5768(10)	50**
C(732)	0,2778(11)	-0,1051(9)	0,5770(12)	100**
C(733)	0,2546(12)	-0,0699(12)	0,6285(14)	100**
C(734)	0,2891(13)	0,0032(12)	0,6798(13)	100**
C(735)	0,3468(13)	0,0411(9)	0,6796(12)	100**
C(736)	0,3699(11)	0,0059(10)	0,6281(13)	100**
C(811)	0,2705(9)	0,1022(10)	0,4642(11)	50**
C(812)	0,2464(11)	0,1464(8)	0,5102(12)	100**
C(813)	0,1840(12)	0,1175(12)	0,5097(14)	100**
C(814)	0,1456(11)	0,0443(13)	0,4633(15)	100**
C(815)	0,1696(12)	0,0001(9)	0,4173(14)	100**
C(816)	0,2321(11)	0,0291(9)	0,4178(12)	100**
C(821)	0,3180(10)	0,1627(10)	0,3875(10)	50**
C(822)	0,3606(9)	0,1683(12)	0,3541(12)	100**
C(823)	0,3386(12)	0,1900(13)	0,2989(13)	100**
C(824)	0,2740(13)	0,2061(13)	0,2771(12)	100**
C(825)	0,2314(10)	0,2005(13)	0,3104(13)	100**
C(826)	0,2534(10)	0,1787(12)	0,3656(12)	100**
C(831)	0,4018(9)	0,2212(9)	0,5514(10)	50**
C(832)	0,4513(11)	0,2168(10)	0,6134(13)	100**
C(833)	0,4954(11)	0,2790(14)	0,6829(10)	100**
C(834)	0,4899(12)	0,3456(11)	0,6903(11)	100**
C(835)	0,4404(13)	0,3500(9)	0,6284(14)	100**

Fortsetzung von Tab. 92:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(836)	0,3963(11)	0,2878(11)	0,5589(11)	100**

Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert

Mit ** gekennzeichnete Atome wurden mit festgehaltenem Auslenkungsparameter verfeinert

Tab. 93: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $Au_6(PPh_3)_4[Mn(CO)_5]_2 \cdot THF$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,6800(1)	0,1731(1)	0,2514(1)	34(1)
Au(2)	0,8051(1)	0,3248(1)	0,2477(1)	34(1)
Au(3)	0,6404(1)	0,3426(1)	0,3027(1)	40(1)
Au(4)	0,8456(1)	0,1518(1)	0,1993(1)	42(1)
Au(5)	0,6172(1)	0,3228(1)	0,1867(1)	37(1)
Au(6)	0,8662(1)	0,1808(1)	0,3144(1)	42(1)
Au(3A)	0,6980(2)	0,3086(3)	0,3447(1)	55(1)
Au(4A)	0,7929(2)	0,1791(3)	0,1633(1)	50(1)
Au(5A)	0,6482(2)	0,2862(3)	0,1626(2)	49(1)
Au(6A)	0,8452(2)	0,2027(3)	0,3416(2)	51(1)
P(1)	0,5746(2)	0,0393(3)	0,2537(1)	38(1)
C(111)	0,4444(7)	0,0480(11)	0,2367(6)	47(3)
C(112)	0,3791(8)	-0,0285(12)	0,2178(7)	76(5)
C(113)	0,2816(9)	-0,0200(16)	0,2069(9)	102(8)
C(114)	0,2482(10)	0,0603(18)	0,2134(9)	98(7)
C(115)	0,3118(9)	0,1426(13)	0,2336(7)	78(5)
C(116)	0,4084(8)	0,1346(11)	0,2431(6)	60(3)
C(121)	0,5952(7)	-0,0548(10)	0,2029(6)	46(3)
C(122)	0,6063(10)	-0,1460(10)	0,2186(8)	76(4)
C(123)	0,6194(14)	-0,2177(16)	0,1794(10)	103(6)
C(124)	0,6226(12)	-0,1943(16)	0,1226(12)	110(9)
C(125)	0,6096(10)	-0,1056(14)	0,1042(8)	84(5)
C(126)	0,5968(8)	-0,0353(12)	0,1450(6)	66(4)
C(131)	0,5846(7)	-0,0066(10)	0,3256(6)	45(3)
C(132)	0,5096(11)	-0,0232(14)	0,3556(7)	82(5)
C(133)	0,5266(13)	-0,0530(15)	0,4149(8)	94(6)
C(134)	0,6147(13)	-0,0615(15)	0,4390(8)	91(6)
C(135)	0,6906(11)	0,0541(14)	0,4067(8)	90(6)
C(136)	0,6756(10)	-0,0229(16)	0,3524(7)	94(7)
P(2)	0,9063(2)	0,4596(3)	0,2411(2)	41(1)
C(211)	0,8763(7)	0,5581(10)	0,2846(6)	53(3)
C(212)	0,9421(10)	0,6115(14)	0,3283(10)	113(9)
C(213)	0,9133(13)	0,6834(18)	0,3637(13)	159(14)
C(214)	0,8187(13)	0,7031(15)	0,3550(11)	127(10)
C(215)	0,7534(10)	0,6520(11)	0,3110(8)	75(5)
C(216)	0,7802(9)	0,5791(11)	0,2801(7)	73(4)
C(221)	0,8978(7)	0,4953(10)	0,1657(6)	46(3)
C(222)	0,8595(9)	0,5728(13)	0,1478(7)	76(5)
C(223)	0,8536(12)	0,5946(13)	0,0868(8)	84(5)
C(224)	0,8860(11)	0,5331(16)	0,0468(8)	86(6)

Fortsetzung von Tab. 93:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(225)	0,9214(11)	0,4549(16)	0,0654(7)	86(5)
C(226)	0,9267(10)	0,4322(12)	0,1244(6)	74(4)
C(231)	1,0366(7)	0,4551(11)	0,2615(5)	48(3)
C(232)	1,0719(8)	0,3784(11)	0,2838(6)	60(4)
C(233)	1,1715(8)	0,3766(12)	0,2982(6)	69(4)
C(234)	1,2368(9)	0,4498(18)	0,2862(8)	92(7)
C(235)	1,2036(9)	0,5271(14)	0,2628(7)	82(6)
C(236)	1,1063(9)	0,5307(13)	0,2483(7)	74(5)
P(3)	0,5907(2)	0,4037(3)	0,3852(2)	50(1)
C(311)	0,4838(8)	0,3309(12)	0,4049(6)	54(4)
C(312)	0,4797(10)	0,2349(11)	0,4004(7)	71(4)
C(313)	0,3978(12)	0,1831(13)	0,4127(8)	92(6)
C(314)	0,3206(10)	0,2168(14)	0,4301(7)	72(5)
C(315)	0,3246(8)	0,3168(12)	0,4343(6)	66(4)
C(316)	0,4046(8)	0,3747(10)	0,4213(5)	57(3)
C(321)	0,5527(8)	0,5168(12)	0,3714(7)	55(4)
C(322)	0,5109(9)	0,5320(13)	0,3151(7)	75(4)
C(323)	0,4797(10)	0,6216(16)	0,3035(8)	88(5)
C(324)	0,4957(11)	0,6945(15)	0,3445(11)	92(7)
C(325)	0,5409(12)	0,6815(14)	0,3994(8)	84(5)
C(326)	0,5663(10)	0,5943(12)	0,4120(7)	74(4)
C(331)	0,6748(8)	0,4209(12)	0,4526(7)	60(4)
C(332)	0,6529(9)	0,3977(12)	0,5068(6)	66(4)
C(333)	0,7230(11)	0,4172(12)	0,5550(7)	78(4)
C(334)	0,8130(13)	0,4540(18)	0,5537(11)	103(8)
C(335)	0,8385(11)	0,4825(17)	0,4990(11)	110(8)
C(336)	0,7705(8)	0,4646(13)	0,4471(7)	83(5)
P(4)	0,8953(2)	0,0916(3)	0,1165(2)	45(1)
C(411)	0,8090(7)	0,0673(11)	0,0496(6)	48(3)
C(412)	0,8091(7)	-0,0083(10)	0,0106(6)	59(4)
C(413)	0,7434(9)	-0,0208(13)	-0,0404(6)	80(5)
C(414)	0,6759(11)	0,0424(17)	-0,0478(8)	93(7)
C(415)	0,6713(12)	0,1144(15)	-0,0094(10)	112(8)
C(416)	0,7368(10)	0,1275(12)	0,0397(7)	79(4)
C(421)	0,9400(8)	0,0201(12)	0,1336(6)	53(4)
C(422)	0,8928(10)	-0,0783(15)	0,1681(8)	90(6)
C(423)	0,9281(16)	-0,1629(15)	0,1806(10)	119(7)
C(424)	1,0064(11)	-0,1914(16)	0,1588(10)	91(7)
C(425)	1,0525(10)	-0,1348(13)	0,1269(7)	71(4)
C(426)	1,0214(8)	-0,0493(10)	0,1114(5)	57(3)
C(431)	0,9985(8)	0,1655(10)	0,0972(5)	43(3)
C(432)	1,0139(8)	0,1760(11)	0,0400(6)	61(4)

Fortsetzung von Tab. 93:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(433)	1,0936(11)	0,2366(12)	0,0258(7)	81(5)
C(434)	1,1574(10)	0,2808(14)	0,0706(9)	76(5)
C(435)	1,1420(10)	0,2738(14)	0,1273(8)	86(5)
C(436)	1,0628(8)	0,2152(10)	0,1404(6)	61(3)
Mn(1)	0,5111(1)	0,3653(2)	0,0944(1)	45(1)
C(1)	0,6160(9)	0,3614(12)	0,0569(9)	78(5)
O(1)	0,6839(9)	0,3564(10)	0,0319(7)	117(5)
C(2)	0,5673(10)	0,4781(11)	0,1231(6)	65(4)
O(2)	0,6047(8)	0,5544(9)	0,1449(6)	95(4)
C(3)	0,4282(8)	0,3647(12)	0,1507(6)	64(4)
O(3)	0,3760(7)	0,3696(10)	0,1840(5)	89(4)
C(4)	0,4882(10)	0,2398(13)	0,0854(9)	74(5)
O(4)	0,4741(9)	0,1587(10)	0,0805(8)	116(6)
C(5)	0,4290(8)	0,3941(12)	0,0329(7)	65(4)
O(5)	0,3734(7)	0,4134(11)	-0,0051(6)	108(5)
Mn(2)	0,9737(2)	0,1610(3)	0,4111(1)	95(1)
C(6)	1,0493(17)	0,153(3)	0,4762(11)	192(17)
O(6)	1,1093(14)	0,147(2)	0,5172(8)	292(18)
C(7)	1,0528(12)	0,1586(18)	0,3569(9)	109(8)
O(7)	1,1026(9)	0,1529(11)	0,3215(8)	130(6)
C(8)	0,8628(14)	0,1704(19)	0,4385(10)	131(10)
O(8)	0,7835(12)	0,1810(13)	0,4529(10)	193(10)
C(9)	0,947(3)	0,054(4)	0,387(4)	420(6)
O(9)	0,9218(15)	-0,0272(19)	0,3746(16)	247(18)
C(10)	0,9881(14)	0,292(2)	0,4125(9)	116(10)
O(10)	0,9973(13)	0,3748(15)	0,4134(9)	176(10)
O(50)	0,2284(17)	0,7024(14)	0,1486(8)	162(8)
C(51)	0,1877(16)	0,632(2)	0,1075(11)	143(10)
C(52)	0,2557(19)	0,5698(15)	0,1050(11)	129(8)
C(53)	0,3488(14)	0,6227(18)	0,1319(11)	147(12)
C(54)	0,3265(15)	0,7055(16)	0,1545(14)	162(14)

Tab. 94: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[Au_7(PPH_3)_7]NO_3$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,2240(1)	0,2424(1)	0,3387(1)	35(1)
Au(2)	0,3173(1)	0,2776(1)	0,3020(1)	34(1)
Au(3)	0,2388(1)	0,1633(1)	0,2702(1)	41(1)
Au(4)	0,3350(1)	0,1560(1)	0,3495(1)	45(1)
Au(5)	0,1903(1)	0,3099(1)	0,2633(1)	42(1)
Au(6)	0,3318(1)	0,2893(1)	0,3917(1)	46(1)
Au(7)	0,2559(1)	0,3873(1)	0,3354(1)	44(1)
P(1)	0,1437(2)	0,2131(2)	0,3737(1)	43(1)
P(2)	0,3954(2)	0,3118(2)	0,2667(1)	38(1)
P(3)	0,2271(2)	0,0704(2)	0,2244(1)	40(1)
P(4)	0,3977(2)	0,0648(2)	0,3806(1)	46(1)
P(5)	0,1195(2)	0,3554(2)	0,2084(1)	46(1)
P(6)	0,3922(2)	0,3173(2)	0,4550(1)	40(1)
P(7)	0,2475(2)	0,5068(2)	0,3463(2)	50(1)
C(111)	0,0612(9)	0,2446(10)	0,3533(5)	55(5)
C(112)	0,0482(10)	0,2591(11)	0,3125(7)	72(6)
C(113)	-0,0112(11)	0,2836(13)	0,2934(6)	89(8)
C(114)	-0,0577(10)	0,2931(15)	0,3165(7)	99(9)
C(115)	-0,0525(11)	0,274(2)	0,3567(8)	166(17)
C(116)	0,0118(13)	0,2527(17)	0,3740(7)	131(12)
C(121)	0,1293(9)	0,1206(11)	0,3794(6)	63(6)
C(122)	0,1585(9)	0,0679(10)	0,3626(6)	57(5)
C(123)	0,1537(13)	-0,0002(13)	0,3696(6)	88(8)
C(124)	0,1090(16)	-0,0176(16)	0,3950(9)	113(11)
C(125)	0,0791(18)	0,028(2)	0,4118(12)	156(16)
C(126)	0,0862(15)	0,0958(13)	0,4049(9)	126(12)
C(131)	0,1584(9)	0,2438(10)	0,4264(6)	52(5)
C(132)	0,1891(10)	0,2030(14)	0,4574(6)	85(8)
C(133)	0,2042(13)	0,2276(18)	0,4987(8)	108(10)
C(134)	0,1887(15)	0,300(2)	0,5045(10)	136(16)
C(135)	0,1546(15)	0,3430(18)	0,4754(10)	134(13)
C(136)	0,1453(13)	0,3111(14)	0,4353(7)	100(9)
C(211)	0,4759(8)	0,2844(8)	0,2890(4)	38(4)
C(212)	0,4868(11)	0,2150(11)	0,3034(5)	66(6)
C(213)	0,5488(11)	0,1906(11)	0,3151(6)	68(6)
C(214)	0,6010(10)	0,2348(11)	0,3195(6)	60(5)
C(215)	0,5931(9)	0,3016(10)	0,3078(6)	60(5)
C(216)	0,5323(8)	0,3269(9)	0,2933(5)	46(5)
C(221)	0,3873(9)	0,2807(9)	0,2128(5)	51(5)
C(222)	0,4441(10)	0,2755(11)	0,1943(6)	72(6)

Fortsetzung von Tab. 94:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(223)	0,4345(13)	0,2608(12)	0,1523(6)	95(9)
C(224)	0,3730(13)	0,2487(14)	0,1297(6)	99(9)
C(225)	0,3244(12)	0,2463(12)	0,1486(6)	82(8)
C(226)	0,3292(9)	0,2624(10)	0,1915(6)	65(6)
C(231)	0,4020(8)	0,4076(8)	0,2607(5)	39(4)
C(232)	0,3988(9)	0,4403(11)	0,2231(6)	65(6)
C(233)	0,4040(11)	0,5125(11)	0,2179(6)	75(7)
C(234)	0,4095(9)	0,5516(9)	0,2528(6)	59(5)
C(235)	0,4121(9)	0,5220(8)	0,2913(5)	53(5)
C(236)	0,4089(9)	0,4499(8)	0,2950(5)	51(5)
C(311)	0,2008(9)	-0,0106(8)	0,2461(5)	45(5)
C(312)	0,1380(10)	-0,0107(11)	0,2574(6)	78(7)
C(313)	0,1195(12)	-0,0741(13)	0,2733(6)	90(8)
C(314)	0,1571(14)	-0,1319(11)	0,2799(7)	89(9)
C(315)	0,2176(13)	-0,1291(13)	0,2679(8)	101(9)
C(316)	0,2387(10)	-0,0694(9)	0,2516(6)	67(6)
C(321)	0,3007(8)	0,0481(9)	0,2057(5)	42(4)
C(322)	0,3555(9)	0,0879(11)	0,2205(6)	62(6)
C(323)	0,4133(10)	0,0758(11)	0,2051(7)	73(6)
C(324)	0,4093(14)	0,0246(13)	0,1735(7)	92(8)
C(325)	0,3559(12)	-0,0114(13)	0,1594(7)	81(7)
C(326)	0,3022(10)	0,0024(10)	0,1758(6)	77(7)
C(331)	0,1734(9)	0,0791(11)	0,1758(5)	55(5)
C(332)	0,1712(9)	0,1421(13)	0,1533(6)	76(7)
C(333)	0,1360(11)	0,1499(13)	0,1136(6)	90(8)
C(334)	0,1022(12)	0,0900(18)	0,0969(7)	104(10)
C(335)	0,0969(13)	0,0331(16)	0,1163(7)	110(10)
C(336)	0,1350(9)	0,0250(11)	0,1564(6)	67(6)
C(411)	0,4819(9)	0,0879(9)	0,3953(5)	49(5)
C(412)	0,5341(11)	0,0413(10)	0,3888(5)	61(6)
C(413)	0,5985(11)	0,0593(12)	0,4012(5)	68(6)
C(414)	0,6132(10)	0,1256(12)	0,4183(5)	62(6)
C(415)	0,5637(12)	0,1690(12)	0,4230(5)	74(7)
C(416)	0,4989(11)	0,1522(10)	0,4114(5)	60(5)
C(421)	0,3978(8)	-0,0165(9)	0,3497(5)	49(5)
C(422)	0,3802(10)	-0,0812(9)	0,3626(5)	64(6)
C(423)	0,3786(10)	-0,1374(9)	0,3372(7)	71(6)
C(424)	0,3948(10)	-0,1379(12)	0,2992(7)	76(6)
C(425)	0,4123(9)	-0,0696(12)	0,2859(6)	71(6)
C(426)	0,4152(10)	-0,0067(10)	0,3106(5)	62(6)
C(431)	0,3748(9)	0,0350(9)	0,4286(5)	51(5)
C(432)	0,4139(10)	-0,0042(10)	0,4586(5)	59(5)

Fortsetzung von Tab. 94:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(433)	0,3902(10)	-0,0347(10)	0,4892(5)	61(6)
C(434)	0,3267(11)	-0,0288(10)	0,4937(5)	62(6)
C(435)	0,2874(11)	0,0110(11)	0,4662(7)	79(7)
C(436)	0,3109(11)	0,0421(10)	0,4315(6)	67(6)
C(511)	0,0513(8)	0,2946(8)	0,1896(4)	40(4)
C(512)	-0,0072(9)	0,3195(11)	0,1651(6)	65(6)
C(513)	-0,0520(13)	0,2727(13)	0,1504(7)	97(8)
C(514)	-0,0434(11)	0,2051(14)	0,1550(7)	86(7)
C(515)	0,0132(12)	0,1790(11)	0,1782(7)	82(8)
C(516)	0,0590(10)	0,2262(11)	0,1949(6)	70(6)
C(521)	0,0810(8)	0,4388(9)	0,2169(6)	52(5)
C(522)	0,0726(10)	0,4535(10)	0,2567(6)	64(6)
C(523)	0,0416(12)	0,5153(11)	0,2635(7)	82(7)
C(524)	0,0221(11)	0,5620(11)	0,2334(9)	88(8)
C(525)	0,0307(11)	0,5483(12)	0,1926(9)	93(8)
C(526)	0,0601(11)	0,4850(11)	0,1853(7)	81(7)
C(531)	0,1579(10)	0,3705(11)	0,1641(5)	60(5)
C(532)	0,1349(11)	0,3489(12)	0,1253(6)	79(7)
C(533)	0,1700(14)	0,3636(15)	0,0938(6)	109(10)
C(534)	0,2265(13)	0,3943(17)	0,0996(8)	117(11)
C(535)	0,2530(11)	0,4181(13)	0,1384(8)	101(9)
C(536)	0,2177(12)	0,4065(12)	0,1706(6)	80(7)
C(611)	0,4669(8)	0,3628(8)	0,4493(5)	40(4)
C(612)	0,5022(10)	0,4051(9)	0,4798(5)	58(6)
C(613)	0,5632(10)	0,4292(9)	0,4744(5)	55(5)
C(614)	0,5870(9)	0,4173(10)	0,4405(6)	59(5)
C(615)	0,5518(10)	0,3755(10)	0,4099(5)	60(6)
C(616)	0,4921(10)	0,3473(10)	0,4133(5)	55(5)
C(621)	0,3528(9)	0,3739(9)	0,4876(5)	45(5)
C(622)	0,3073(9)	0,4217(10)	0,4703(6)	61(5)
C(623)	0,2754(10)	0,4633(9)	0,4952(6)	69(6)
C(624)	0,2891(11)	0,4569(12)	0,5380(6)	71(6)
C(625)	0,3319(11)	0,4089(12)	0,5553(6)	76(7)
C(626)	0,3651(10)	0,3683(10)	0,5316(5)	58(5)
C(631)	0,4226(10)	0,2430(8)	0,4896(5)	45(5)
C(632)	0,4845(11)	0,2402(10)	0,5112(5)	65(6)
C(633)	0,4989(11)	0,1856(10)	0,5385(6)	72(6)
C(634)	0,4508(15)	0,1419(9)	0,5460(6)	82(8)
C(635)	0,3889(13)	0,1415(12)	0,5248(6)	84(7)
C(636)	0,3761(10)	0,1942(9)	0,4957(5)	56(5)
C(711)	0,2212(9)	0,5592(8)	0,3017(5)	47(5)
C(712)	0,1829(10)	0,6182(12)	0,3010(7)	84(7)

Fortsetzung von Tab. 94:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(713)	0,1671(13)	0,6577(10)	0,2638(8)	101(10)
C(714)	0,1904(13)	0,6413(15)	0,2280(8)	96(8)
C(715)	0,2240(14)	0,5807(14)	0,2295(8)	107(9)
C(716)	0,2435(10)	0,5392(9)	0,2658(6)	67(6)
C(721)	0,3215(8)	0,5510(11)	0,3700(5)	57(5)
C(722)	0,3734(10)	0,5100(9)	0,3907(5)	58(5)
C(723)	0,4302(9)	0,5417(9)	0,4082(5)	49(5)
C(724)	0,4394(10)	0,6102(11)	0,4021(6)	68(6)
C(725)	0,3928(11)	0,6526(10)	0,3844(8)	89(8)
C(726)	0,3327(11)	0,6247(9)	0,3659(6)	81(7)
C(731)	0,1877(9)	0,5237(9)	0,3800(5)	52(5)
C(732)	0,1936(11)	0,5801(11)	0,4067(6)	72(6)
C(733)	0,1443(13)	0,5880(13)	0,4302(6)	87(8)
C(734)	0,0895(13)	0,5449(15)	0,4253(7)	98(9)
C(735)	0,0873(11)	0,4969(13)	0,3982(6)	87(8)
C(736)	0,1320(6)	0,4881(7)	0,3736(3)	71(6)
N(1)	0,1677(6)	0,6426(7)	0,0487(3)	250**
O(1)	0,2215(6)	0,6753(7)	0,0314(3)	250**
O(2)	0,1180(6)	0,6908(7)	0,0388(3)	250**
O(3)	0,1800(6)	0,5759(7)	0,0653(3)	250**

Mit ** gekennzeichnete Atome wurden mit festgehaltenem Auslenkungsparameter verfeinert

Tab. 95: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $(AuPPh_3)_3Re(CO)_4 \cdot Toluol$, (Pna₂₁-Modifikation)

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Re(1)	0,8675(1)	0,4410(1)	0,6529(1)	36(1)
Au(1)	0,9482(1)	0,5748(1)	0,6908(1)	43(1)
Au(2)	0,9657(1)	0,4267(1)	0,7542(1)	38(1)
Au(3)	0,8804(1)	0,2937(1)	0,7136(1)	43(1)
P(1)	0,9817(2)	0,7076(3)	0,7141(3)	42(1)
P(2)	1,0349(3)	0,4125(3)	0,8486(2)	37(1)
P(3)	0,8815(3)	0,1582(3)	0,7404(2)	41(1)
C(1)	0,8374(12)	0,5230(12)	0,5947(10)	57(6)
O(1)	0,8118(11)	0,5726(9)	0,5567(8)	90(5)
C(2)	0,9568(11)	0,4047(13)	0,6024(9)	51(5)
O(2)	1,0103(10)	0,3866(12)	0,5743(7)	87(5)
C(3)	0,7992(12)	0,4704(11)	0,7238(11)	57(5)
O(3)	0,7648(9)	0,4890(9)	0,7712(7)	71(5)
C(4)	0,7936(11)	0,3686(12)	0,6134(9)	55(5)
O(4)	0,7510(9)	0,3302(10)	0,5846(8)	83(5)
C(111)	1,0785(11)	0,7395(12)	0,7268(10)	54(5)
C(112)	1,1033(10)	0,7901(12)	0,7741(9)	52(5)
C(113)	1,1761(13)	0,8164(13)	0,7774(12)	69(7)
C(114)	1,2267(14)	0,7962(15)	0,7349(14)	88(9)
C(115)	1,2089(16)	0,739(2)	0,6880(19)	149(15)
C(116)	1,1310(12)	0,7097(17)	0,6826(11)	104(10)
C(121)	0,9381(11)	0,7384(11)	0,7906(9)	45(5)
C(122)	0,9009(14)	0,8128(13)	0,8007(11)	69(6)
C(123)	0,8702(13)	0,8299(14)	0,8598(12)	70(7)
C(124)	0,8785(16)	0,778(2)	0,9109(14)	98(9)
C(125)	0,9151(16)	0,707(2)	0,9007(14)	109(10)
C(126)	0,9428(15)	0,6851(15)	0,8413(11)	87(8)
C(131)	0,9473(11)	0,7777(11)	0,6497(9)	50(5)
C(132)	0,8880(12)	0,7518(12)	0,6105(10)	57(5)
C(133)	0,8612(15)	0,7977(14)	0,5593(10)	74(7)
C(134)	0,8959(19)	0,8740(14)	0,5515(12)	88(10)
C(135)	0,9552(17)	0,8988(16)	0,5909(12)	83(8)
C(136)	0,9784(15)	0,8503(12)	0,6391(10)	76(7)
C(211)	1,1039(10)	0,3340(11)	0,8500(8)	41(4)
C(212)	1,0942(11)	0,2667(11)	0,8045(8)	46(5)
C(213)	1,1477(13)	0,2030(11)	0,8016(11)	64(6)
C(214)	1,2066(13)	0,2022(12)	0,8462(10)	62(6)
C(215)	1,2168(11)	0,2648(11)	0,8885(9)	49(5)
C(216)	1,1658(10)	0,3282(11)	0,8912(8)	44(5)
C(221)	1,0885(10)	0,5033(10)	0,8700(7)	40(4)

Fortsetzung von Tab. 95:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(222)	1,1373(12)	0,5331(12)	0,8248(9)	55(5)
C(223)	1,1761(12)	0,6047(11)	0,8363(10)	52(5)
C(224)	1,1716(13)	0,6426(13)	0,8948(11)	70(7)
C(225)	1,1228(14)	0,6124(13)	0,9416(11)	68(6)
C(226)	1,0813(10)	0,5403(12)	0,9299(9)	51(5)
C(231)	0,9718(10)	0,3944(11)	0,9162(9)	43(4)
C(232)	0,9959(13)	0,3605(14)	0,9731(11)	75(7)
C(233)	0,9446(15)	0,3462(19)	1,0237(12)	100(10)
C(234)	0,8686(14)	0,3669(15)	1,0172(10)	70(7)
C(235)	0,8457(13)	0,3990(14)	0,9596(10)	69(7)
C(236)	0,8966(12)	0,4127(12)	0,9119(10)	59(5)
C(311)	0,8769(11)	0,1303(12)	0,8250(9)	51(5)
C(312)	0,8278(11)	0,0673(11)	0,8493(10)	53(5)
C(313)	0,8245(13)	0,0455(13)	0,9149(11)	67(6)
C(314)	0,8725(16)	0,0908(15)	0,9581(10)	79(7)
C(315)	0,9175(13)	0,1501(16)	0,9344(10)	76(7)
C(316)	0,9194(14)	0,1720(14)	0,8705(10)	71(7)
C(321)	0,8054(10)	0,1036(9)	0,7005(8)	39(4)
C(322)	0,7325(10)	0,1420(11)	0,6975(10)	55(5)
C(323)	0,6725(13)	0,1051(13)	0,6689(9)	65(6)
C(324)	0,6789(12)	0,0301(14)	0,6444(14)	84(8)
C(325)	0,7443(16)	-0,0085(14)	0,6457(16)	106(10)
C(326)	0,8101(11)	0,0273(12)	0,6757(10)	66(7)
C(331)	0,9677(9)	0,1115(10)	0,7101(8)	39(4)
C(332)	1,0031(11)	0,0467(11)	0,7387(9)	51(5)
C(333)	1,0717(11)	0,0141(12)	0,7171(14)	70(6)
C(334)	1,1031(12)	0,0454(14)	0,6616(12)	71(7)
C(335)	1,0705(13)	0,1156(15)	0,6313(12)	79(7)
C(336)	1,0055(11)	0,1466(13)	0,6579(11)	65(6)
C(51)	1,168(3)	-0,0999(19)	0,9664(16)	182(16)
C(52)	1,112(3)	-0,135(2)	0,9923(17)	185(16)
C(53)	1,050(2)	-0,097(2)	0,961(2)	197(17)
C(54)	1,046(3)	-0,035(2)	0,9156(18)	169(14)
C(55)	1,120(2)	-0,015(2)	0,8992(19)	189(15)
C(56)	1,188(2)	-0,049(2)	0,9245(16)	138(12)
C(57)	1,232(3)	-0,131(3)	0,996(2)	280(3)

Tab. 96: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $(PPh_4)_2[HR_e_3(CO)_{12}] \cdot C_6H_{12}$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Re(1)	0,5473(1)	0,8078(1)	0,3249(1)	35(1)
Re(2)	0,5000	0,6124(1)	0,2500	50(1)
P(1)	0,6981(1)	0,7613(1)	0,6192(1)	37(1)
O(1)	0,8578(5)	0,7884(4)	0,3608(2)	76(1)
O(2)	0,5994(4)	0,6604(3)	0,4372(2)	60(1)
O(3)	0,2387(5)	0,8429(4)	0,2906(2)	80(1)
O(4)	0,6311(5)	0,9987(3)	0,4108(2)	63(1)
O(5)	0,7947(6)	0,6223(4)	0,2619(3)	103(2)
O(6)	0,5791(7)	0,4521(4)	0,3561(3)	111(2)
C(1)	0,7402(6)	0,7936(4)	0,3440(3)	49(1)
C(2)	0,5789(5)	0,7147(4)	0,3941(2)	45(1)
C(3)	0,3497(6)	0,8260(4)	0,3018(3)	51(1)
C(4)	0,5967(6)	0,9283(4)	0,3762(2)	43(1)
C(5)	0,6863(8)	0,6212(4)	0,2579(3)	66(2)
C(6)	0,5515(9)	0,5139(5)	0,3167(3)	80(2)
C(11)	0,8217(5)	0,8425(4)	0,6111(2)	41(1)
C(12)	0,8477(7)	0,8255(6)	0,5591(3)	62(2)
C(13)	0,9416(7)	0,8839(6)	0,5506(4)	69(2)
C(14)	1,0083(7)	0,9615(6)	0,5940(4)	67(2)
C(15)	0,9850(6)	0,9788(5)	0,6459(3)	59(2)
C(16)	0,8907(6)	0,9204(4)	0,6546(3)	47(1)
C(21)	0,7011(5)	0,7819(4)	0,6964(2)	38(1)
C(22)	0,6625(6)	0,8768(4)	0,7090(3)	47(1)
C(23)	0,6644(7)	0,8942(6)	0,7675(3)	57(2)
C(24)	0,7024(6)	0,8194(5)	0,8133(3)	58(2)
C(25)	0,7385(7)	0,7262(6)	0,8017(3)	65(2)
C(26)	0,7391(6)	0,7066(4)	0,7426(3)	53(1)
C(31)	0,7472(5)	0,6323(4)	0,6163(2)	42(1)
C(32)	0,8865(7)	0,6088(5)	0,6526(4)	75(2)
C(33)	0,9285(9)	0,5088(7)	0,6576(5)	101(3)
C(34)	0,8358(8)	0,4322(5)	0,6277(4)	75(2)
C(35)	0,7006(8)	0,4551(5)	0,5917(4)	61(2)
C(36)	0,6543(6)	0,5546(4)	0,5858(3)	47(1)
C(41)	0,5274(5)	0,7894(3)	0,5565(2)	36(1)
C(42)	0,4167(5)	0,7455(4)	0,5609(3)	43(1)
C(43)	0,2835(6)	0,7638(4)	0,5127(3)	54(1)
C(44)	0,2605(7)	0,8267(5)	0,4611(3)	56(2)
C(45)	0,3681(6)	0,8722(4)	0,4567(2)	51(1)
C(46)	0,5009(6)	0,8537(4)	0,5037(3)	43(1)
C(51)	0,039(2)	0,4103(13)	0,5145(10)	199(7)*

Fortsetzung von Tab. 96:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(52)	-0,055(2)	0,4193(16)	0,4599(10)	231(8)*
C(53)	-0,110(2)	0,508(2)	0,4613(11)	269(10)*

Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert

Tab. 97: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[(AuPPh_3)_4Re(CO)_4]PF_6 \cdot CH_2Cl_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,6363(1)	0,0132(1)	0,1606(1)	30(1)
Au(2)	0,7142(1)	-0,1425(1)	0,2404(1)	31(1)
Au(3)	0,5475(1)	-0,1398(1)	0,1678(1)	28(1)
Au(4)	0,7359(1)	-0,2589(1)	0,1531(1)	32(1)
Re(1)	0,7751(1)	-0,0962(1)	0,0903(1)	24(1)
P(1)	0,5458(2)	0,1245(2)	0,2025(1)	33(1)
P(2)	0,7429(2)	-0,1797(2)	0,3528(1)	34(1)
P(3)	0,3533(2)	-0,1638(2)	0,2019(1)	33(1)
P(4)	0,7485(3)	-0,3997(2)	0,1838(2)	38(1)
O(1)	0,8835(7)	0,0699(5)	0,0095(5)	59(2)
O(2)	0,6087(7)	-0,0490(5)	-0,0117(4)	51(2)
O(3)	0,9323(8)	-0,1917(5)	-0,0149(4)	61(2)
O(4)	0,9867(8)	-0,1349(8)	0,1599(5)	87(4)
C(1)	0,8398(9)	0,0095(6)	0,0404(6)	37(2)
C(2)	0,6617(8)	-0,0662(6)	0,0299(5)	33(2)
C(3)	0,8721(10)	-0,1590(7)	0,0253(6)	41(2)
C(4)	0,9043(9)	-0,1220(8)	0,1382(6)	49(3)
C(111)	0,6547(9)	0,1855(6)	0,2043(5)	31(2)
C(112)	0,7610(9)	0,1898(6)	0,1511(5)	39(2)
C(113)	0,8492(11)	0,2348(8)	0,1525(7)	55(3)
C(114)	0,8348(11)	0,2717(7)	0,2048(7)	51(3)
C(115)	0,7298(12)	0,2663(7)	0,2575(6)	49(3)
C(116)	0,6433(10)	0,2244(6)	0,2566(6)	41(3)
C(121)	0,4519(9)	0,1962(6)	0,1498(5)	37(2)
C(122)	0,3948(11)	0,1653(7)	0,1151(6)	50(3)
C(123)	0,3225(13)	0,2148(8)	0,0770(7)	62(4)
C(124)	0,3029(12)	0,2962(8)	0,0748(8)	69(4)
C(125)	0,3565(13)	0,3284(8)	0,1109(9)	72(4)
C(126)	0,4344(11)	0,2782(7)	0,1471(7)	52(3)
C(131)	0,4495(9)	0,0973(6)	0,2930(5)	35(2)
C(132)	0,3566(11)	0,1475(7)	0,3193(6)	48(3)
C(133)	0,2861(11)	0,1223(9)	0,3866(7)	60(4)
C(134)	0,3103(13)	0,0472(9)	0,4295(7)	71(4)
C(135)	0,4010(15)	-0,0032(8)	0,4048(7)	82(6)
C(136)	0,4712(12)	0,0217(8)	0,3369(7)	63(4)
C(211)	0,6060(10)	-0,1913(6)	0,4233(5)	39(2)
C(212)	0,5124(10)	-0,2190(7)	0,4129(7)	52(3)
C(213)	0,4067(12)	-0,2271(9)	0,4667(8)	67(4)
C(214)	0,3951(11)	-0,2076(8)	0,5283(7)	62(4)
C(215)	0,4900(14)	-0,1798(10)	0,5382(6)	77(5)

Fortsetzung von Tab. 97:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(216)	0,5911(12)	-0,1695(9)	0,4866(6)	63(4)
C(221)	0,8274(10)	-0,2783(6)	0,3739(6)	42(3)
C(222)	0,8142(13)	-0,3267(8)	0,4430(7)	62(4)
C(223)	0,8788(14)	-0,4009(9)	0,4569(9)	76(5)
C(224)	0,9527(14)	-0,4303(8)	0,3997(10)	74(4)
C(225)	0,9681(11)	-0,3799(8)	0,3313(8)	61(4)
C(226)	0,9066(11)	-0,3046(7)	0,3179(7)	48(3)
C(231)	0,8204(9)	-0,1058(6)	0,3669(5)	36(2)
C(232)	0,8944(10)	-0,1296(7)	0,4119(6)	45(3)
C(233)	0,9482(11)	-0,0696(9)	0,4234(7)	60(4)
C(234)	0,9262(13)	0,0127(9)	0,3920(7)	65(4)
C(235)	0,8534(14)	0,0345(8)	0,3486(8)	69(4)
C(236)	0,7994(11)	-0,0216(7)	0,3351(6)	51(3)
C(311)	0,2571(8)	-0,0717(7)	0,2050(5)	39(3)
C(312)	0,2577(11)	-0,0285(8)	0,2530(7)	57(3)
C(313)	0,1874(12)	0,0433(9)	0,2548(9)	73(4)
C(314)	0,1148(13)	0,0724(9)	0,2111(9)	76(5)
C(315)	0,1123(13)	0,0305(9)	0,1640(8)	70(4)
C(316)	0,1826(10)	-0,0402(8)	0,1607(6)	52(3)
C(321)	0,3077(9)	-0,2363(7)	0,2890(5)	37(2)
C(322)	0,3802(10)	-0,3056(8)	0,3071(6)	51(3)
C(323)	0,3453(11)	-0,3653(8)	0,3696(7)	56(3)
C(324)	0,2363(11)	-0,3570(8)	0,4156(6)	56(3)
C(325)	0,1651(10)	-0,2894(8)	0,3993(6)	55(3)
C(326)	0,1962(11)	-0,2258(8)	0,3362(6)	52(3)
C(331)	0,3097(9)	-0,2080(6)	0,1434(5)	36(2)
C(332)	0,2202(11)	-0,2600(8)	0,1683(7)	60(4)
C(333)	0,1853(13)	-0,2902(10)	0,1213(7)	74(4)
C(334)	0,2415(13)	-0,2702(9)	0,0489(7)	67(4)
C(335)	0,3310(14)	-0,2195(10)	0,0252(7)	74(4)
C(336)	0,3671(11)	-0,1897(9)	0,0702(6)	61(4)
C(411)	0,6664(12)	-0,4403(7)	0,1416(6)	53(3)
C(412)	0,7005(14)	-0,5170(8)	0,1267(7)	67(4)
C(413)	0,636(2)	-0,5477(14)	0,0969(9)	114(9)
C(414)	0,535(2)	-0,5030(17)	0,0806(11)	122(10)
C(415)	0,503(2)	-0,4297(17)	0,0914(13)	132(10)
C(416)	0,5695(17)	-0,3962(11)	0,1247(9)	94(6)
C(421)	0,6982(10)	-0,4507(7)	0,2782(5)	42(3)
C(422)	0,6734(10)	-0,4032(7)	0,3271(6)	48(3)
C(423)	0,6352(10)	-0,4404(9)	0,3996(6)	54(3)
C(424)	0,6260(12)	-0,5216(10)	0,4256(7)	68(4)
C(425)	0,648(2)	-0,5673(9)	0,3765(9)	126(9)

Fortsetzung von Tab. 97:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(426)	0,684(2)	-0,5329(8)	0,3050(8)	118(9)
C(431)	0,8982(11)	-0,4396(6)	0,1498(6)	46(3)
C(432)	0,9508(11)	-0,4085(7)	0,0773(6)	49(3)
C(433)	1,0616(12)	-0,4361(8)	0,0453(8)	65(4)
C(434)	1,1217(13)	-0,4946(9)	0,0875(9)	72(4)
C(435)	1,0731(13)	-0,5258(9)	0,1586(8)	77(5)
C(436)	0,9609(13)	-0,4983(8)	0,1929(7)	63(4)
P(5)	0,9888(3)	0,2898(2)	0,3784(2)	59(1)
F(75)	0,9937(16)	0,3790(9)	0,3722(13)	221(10)
F(87)	0,9916(17)	0,2027(8)	0,3853(14)	252(12)
F(88)	1,0638(14)	0,2716(11)	0,4331(7)	176(7)
F(89)	1,1030(12)	0,2893(10)	0,3215(7)	163(6)
F(96)	0,8738(13)	0,2949(15)	0,4357(8)	237(11)
F(97)	0,9162(13)	0,3167(10)	0,3239(8)	166(6)
Cl(1)	0,3863(10)	0,3691(7)	0,3542(7)	267(6)
Cl(2)	0,2955(13)	0,4981(7)	0,2591(8)	325(9)
C(12)	0,288(3)	0,4225(18)	0,3142(19)	250(2)

Tab. 98: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[(AuPPh_3)_6AuRe_2(CO)_8]ReO_4 \cdot 4CH_2Cl_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,4145(1)	0,0687(1)	0,3689(1)	36(1)
Au(2)	0,5716(1)	0,1476(1)	0,3960(1)	33(1)
Au(3)	0,6653(1)	0,1155(1)	0,2306(1)	49(1)
Au(4)	0,5000	0,0000	0,5000	31(1)
Re(1)	0,6508(1)	-0,0248(1)	0,3388(1)	30(1)
P(1)	0,2394(2)	0,1304(2)	0,3431(2)	38(1)
P(2)	0,5499(2)	0,2847(2)	0,4421(2)	35(1)
P(3)	0,7117(3)	0,1942(2)	0,1112(2)	57(1)
C(1)	0,6551(9)	-0,1426(6)	0,3862(6)	42(2)
C(2)	0,5678(8)	-0,0451(6)	0,2638(6)	38(2)
C(3)	0,7439(9)	-0,0012(7)	0,4064(6)	44(2)
C(4)	0,7932(10)	-0,0672(8)	0,2539(7)	56(3)
O(1)	0,6640(7)	-0,2141(5)	0,4080(5)	60(2)
O(2)	0,5311(7)	-0,0607(5)	0,2141(5)	59(2)
O(3)	0,8032(7)	0,0073(5)	0,4423(5)	65(2)
O(4)	0,8759(7)	-0,0953(7)	0,2035(6)	86(3)
C(111)	0,1284(9)	0,1953(6)	0,4259(6)	41(2)
C(112)	0,1624(10)	0,2272(7)	0,4844(7)	53(3)
C(113)	0,0768(11)	0,2762(7)	0,5495(8)	59(3)
C(114)	-0,0361(12)	0,2943(7)	0,5551(8)	64(3)
C(115)	-0,0722(10)	0,2638(8)	0,4972(8)	67(4)
C(116)	0,0084(10)	0,2127(8)	0,4351(7)	60(3)
C(121)	0,2520(9)	0,2039(7)	0,2547(6)	46(2)
C(122)	0,1758(10)	0,2866(7)	0,2522(8)	60(3)
C(123)	0,1888(12)	0,3388(8)	0,1811(8)	68(4)
C(124)	0,2746(13)	0,3049(10)	0,1113(9)	79(4)
C(125)	0,3532(13)	0,2247(9)	0,1117(8)	77(4)
C(126)	0,3421(10)	0,1750(8)	0,1829(7)	60(3)
C(131)	0,1695(9)	0,0515(7)	0,3204(7)	46(3)
C(132)	0,1266(17)	0,0622(12)	0,2565(10)	112(6)
C(133)	0,069(2)	-0,0003(17)	0,2447(13)	157(10)
C(134)	0,0647(14)	-0,0709(11)	0,2965(12)	97(5)
C(135)	0,1063(18)	-0,0767(10)	0,3561(14)	133(9)
C(136)	0,1586(16)	-0,0176(10)	0,3708(11)	108(6)
C(211)	0,5838(8)	0,2879(6)	0,5361(6)	36(2)
C(212)	0,5921(9)	0,2148(7)	0,5880(7)	52(3)
C(213)	0,6158(14)	0,2167(9)	0,6609(8)	80(4)
C(214)	0,6329(12)	0,2925(9)	0,6831(7)	69(4)
C(215)	0,6295(10)	0,3664(7)	0,6308(7)	54(3)
C(216)	0,6046(10)	0,3642(6)	0,5595(6)	45(3)

Fortsetzung von Tab. 98:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(221)	0,4048(9)	0,3590(6)	0,4534(6)	40(2)
C(222)	0,3580(11)	0,3622(7)	0,3896(8)	60(3)
C(223)	0,2458(12)	0,4197(8)	0,3941(9)	72(4)
C(224)	0,1854(12)	0,4713(8)	0,4607(10)	72(4)
C(225)	0,2309(10)	0,4669(7)	0,5228(8)	62(3)
C(226)	0,3420(10)	0,4102(6)	0,5209(7)	50(3)
C(231)	0,6480(10)	0,3405(6)	0,3690(7)	47(3)
C(232)	0,6100(13)	0,4267(7)	0,3423(8)	73(4)
C(233)	0,6896(16)	0,4658(9)	0,2883(9)	88(5)
C(234)	0,8071(14)	0,4185(11)	0,2601(8)	78(4)
C(235)	0,8394(13)	0,3350(12)	0,2854(10)	98(5)
C(236)	0,7605(11)	0,2938(9)	0,3396(8)	71(4)
C(311)	0,6804(12)	0,1503(9)	0,0285(7)	63(3)
C(312)	0,6543(12)	0,0720(10)	0,0386(9)	81(4)
C(313)	0,6340(15)	0,0350(12)	-0,0241(12)	100(6)
C(314)	0,6389(19)	0,0777(17)	-0,0924(14)	136(9)
C(315)	0,668(3)	0,1539(18)	-0,1053(15)	210(16)
C(316)	0,685(2)	0,1919(14)	-0,0447(10)	157(11)
C(321)	0,6400(13)	0,3125(8)	0,1136(8)	68(4)
C(322)	0,5313(16)	0,3423(10)	0,1634(10)	93(5)
C(323)	0,474(2)	0,4281(13)	0,1655(12)	122(7)
C(324)	0,517(2)	0,4890(13)	0,1195(15)	124(7)
C(325)	0,628(3)	0,4628(13)	0,0683(18)	75(12)
C(326)	0,694(2)	0,3726(11)	0,0646(12)	136(8)
C(331)	0,8658(13)	0,1836(9)	0,0750(7)	66(3)
C(332)	0,9406(19)	0,1206(16)	0,028(2)	196(14)
C(333)	1,065(2)	0,114(3)	0,004(2)	250(2)
C(334)	1,102(2)	0,165(2)	0,0347(15)	145(11)
C(335)	1,035(3)	0,215(3)	0,088(3)	240(2)
C(336)	0,922(2)	0,225(2)	0,104(2)	237(18)
Re(2)	0,0000	0,5000	0,0000	74(1)
O(21)	0,015(6)	0,409(5)	0,071(4)	170(2)*
O(22)	0,031(5)	0,602(4)	0,036(4)	132(19)*
O(23)	-0,129(4)	0,487(3)	0,067(3)	105(14)*
O(24)	-0,149(6)	0,559(4)	0,037(4)	150(2)*
O(25)	0,126(5)	0,483(4)	0,032(4)	140(2)*
O(26)	-0,001(4)	0,481(4)	0,095(3)	93(13)*
O(27)	0,030(5)	0,374(4)	-0,009(4)	129(19)*
O(28)	-0,054(6)	0,529(4)	0,095(4)	130(2)*
Cl(1)	0,0073(6)	0,5616(4)	0,2806(4)	166(3)
Cl(2)	0,1775(8)	0,6434(8)	0,1953(5)	256(5)
C(12)	0,0658(5)	0,6241(3)	0,2017(3)	139(9)

Fortsetzung von Tab. 98:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Cl(3)	0,7275(5)	0,7043(3)	0,2310(3)	173(3)
Cl(4)	0,6084(5)	0,7286(3)	0,1120(3)	223(4)
C(34)	0,7354(5)	0,6907(3)	0,1336(3)	40(4)

Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert

Tab. 99: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $(AuPPh_3)_3Re(CO)_4$, (P2₁/c-Modifikation)

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,0146(1)	0,2193(1)	-0,0195(1)	35(1)
Au(2)	0,0799(1)	0,3009(1)	0,0093(1)	34(1)
Au(3)	0,3131(1)	0,3128(1)	0,0604(1)	40(1)
Re(1)	0,2254(1)	0,2331(1)	0,0379(1)	30(1)
P(1)	-0,1556(3)	0,1848(1)	-0,0588(1)	35(1)
P(2)	-0,0349(3)	0,3623(1)	-0,0067(1)	34(1)
P(3)	0,4349(3)	0,3646(1)	0,0965(1)	41(1)
C(1)	0,2170(11)	0,1715(3)	0,0292(3)	40(3)
O(1)	0,2199(8)	0,1361(2)	0,0260(2)	51(2)
C(2)	0,3316(11)	0,2430(3)	-0,0056(3)	41(3)
O(2)	0,3928(9)	0,2485(3)	-0,0307(2)	58(2)
C(3)	0,3698(12)	0,2271(3)	0,0805(3)	46(3)
O(3)	0,4578(8)	0,2212(3)	0,1061(2)	59(2)
C(4)	0,0981(12)	0,2366(3)	0,0759(3)	45(3)
O(4)	0,0240(10)	0,2397(3)	0,0984(3)	78(3)
C(111)	-0,1031(11)	0,1370(3)	-0,0814(3)	41(2)
C(112)	-0,0027(12)	0,1132(3)	-0,0607(4)	53(3)
C(113)	0,0397(13)	0,0758(4)	-0,0765(4)	57(3)
C(114)	-0,0157(12)	0,0632(4)	-0,1141(4)	58(3)
C(115)	-0,1117(13)	0,0870(4)	-0,1359(4)	60(3)
C(116)	-0,1559(12)	0,1234(3)	-0,1199(3)	47(3)
C(121)	-0,2557(11)	0,2118(3)	-0,1002(3)	39(2)
C(122)	-0,3922(12)	0,2088(3)	-0,1068(3)	47(3)
C(123)	-0,4621(13)	0,2284(4)	-0,1394(4)	57(3)
C(124)	-0,4016(14)	0,2502(4)	-0,1663(4)	64(4)
C(125)	-0,2669(16)	0,2533(4)	-0,1597(4)	73(4)
C(126)	-0,1937(13)	0,2346(3)	-0,1266(3)	56(3)
C(131)	-0,2689(11)	0,1671(4)	-0,0271(3)	47(3)
C(132)	-0,3048(15)	0,1955(5)	0,0022(4)	80(5)
C(133)	-0,3943(19)	0,1823(9)	0,0271(5)	128(10)
C(134)	-0,4461(18)	0,1425(10)	0,0242(6)	134(12)
C(135)	-0,4165(17)	0,1158(7)	-0,0036(5)	107(8)
C(136)	-0,3254(14)	0,1269(5)	-0,0296(4)	71(4)
C(211)	-0,2094(11)	0,3564(3)	-0,0209(3)	40(2)
C(212)	-0,2536(13)	0,3239(4)	-0,0471(4)	73(4)
C(213)	-0,3877(13)	0,3186(5)	-0,0594(5)	89(6)
C(214)	-0,4765(14)	0,3438(4)	-0,0441(5)	75(4)
C(215)	-0,4351(11)	0,3752(4)	-0,0178(4)	58(3)
C(216)	-0,3019(11)	0,3817(4)	-0,0065(3)	50(3)
C(221)	0,0244(11)	0,3900(3)	-0,0475(3)	36(2)

Fortsetzung von Tab. 99:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(222)	-0,0554(12)	0,4098(3)	-0,0791(3)	45(3)
C(223)	-0,0037(15)	0,4308(3)	-0,1094(3)	57(3)
C(224)	0,1290(16)	0,4316(4)	-0,1082(4)	63(4)
C(225)	0,2104(14)	0,4136(4)	-0,0764(4)	62(3)
C(226)	0,1588(11)	0,3926(3)	-0,0468(3)	46(3)
C(231)	-0,0188(10)	0,4002(3)	0,0341(3)	33(2)
C(232)	-0,0386(12)	0,4437(3)	0,0269(3)	46(3)
C(233)	-0,0370(14)	0,4716(3)	0,0589(3)	59(3)
C(234)	-0,0132(14)	0,4570(4)	0,0975(4)	62(4)
C(235)	0,0069(14)	0,4149(4)	0,1048(3)	61(4)
C(236)	0,0039(12)	0,3861(4)	0,0734(3)	50(3)
C(311)	0,4525(12)	0,4174(3)	0,0767(3)	49(3)
C(312)	0,3397(14)	0,4377(4)	0,0578(4)	78(5)
C(313)	0,344(2)	0,4791(6)	0,0448(6)	114(7)
C(314)	0,459(2)	0,5001(5)	0,0485(7)	133(9)
C(315)	0,5714(19)	0,4801(5)	0,0657(6)	108(6)
C(316)	0,5702(14)	0,4389(4)	0,0804(4)	72(4)
C(321)	0,3708(13)	0,3761(4)	0,1427(4)	57(3)
C(322)	0,2928(18)	0,3473(5)	0,1565(4)	91(5)
C(323)	0,240(2)	0,3535(6)	0,1923(6)	109(6)
C(324)	0,271(2)	0,3894(8)	0,2136(6)	114(8)
C(325)	0,339(2)	0,4186(8)	0,1991(6)	121(9)
C(326)	0,3899(16)	0,4137(5)	0,1631(4)	83(5)
C(331)	0,6016(11)	0,3456(3)	0,1121(3)	44(3)
C(332)	0,6520(12)	0,3173(4)	0,0873(4)	57(3)
C(333)	0,7753(15)	0,3006(4)	0,0981(5)	79(5)
C(334)	0,8489(15)	0,3123(5)	0,1342(4)	74(4)
C(335)	0,8001(13)	0,3405(5)	0,1588(4)	73(4)
C(336)	0,6770(13)	0,3566(4)	0,1475(4)	62(4)
Au(4)	-0,8102(1)	0,0276(1)	-0,2048(1)	39(1)
Au(6)	-1,1222(1)	-0,0713(1)	-0,2711(1)	38(1)
Au(5)	-0,8822(1)	-0,0572(1)	-0,2237(1)	38(1)
Re(2)	-1,0219(1)	0,0085(1)	-0,2602(1)	33(1)
P(4)	-0,6456(3)	0,0616(1)	-0,1632(1)	40(1)
P(5)	-0,7715(3)	-0,1073(1)	-0,1826(1)	43(1)
P(6)	-1,2466(3)	-0,1310(1)	-0,2857(1)	36(1)
C(5)	-1,0140(12)	0,0702(4)	-0,2567(3)	47(3)
O(5)	-1,0193(9)	0,1066(2)	-0,2558(3)	65(3)
C(6)	-1,1109(10)	0,0022(3)	-0,2126(4)	45(3)
O(6)	-1,1559(9)	-0,0022(3)	-0,1833(3)	61(2)
C(7)	-1,1732(12)	0,0114(3)	-0,3023(3)	44(3)
O(7)	-1,2609(9)	0,0159(3)	-0,3270(2)	71(3)

Fortsetzung von Tab. 99:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(8)	-0,8946(12)	0,0002(3)	-0,2974(3)	43(3)
O(8)	-0,8189(9)	-0,0049(3)	-0,3191(3)	66(2)
C(411)	-0,7028(12)	0,1081(3)	-0,1392(3)	47(3)
C(412)	-0,7998(12)	0,1323(4)	-0,1598(4)	56(3)
C(413)	-0,8436(14)	0,1690(4)	-0,1418(4)	63(4)
C(414)	-0,7911(15)	0,1800(4)	-0,1046(4)	66(4)
C(415)	-0,6938(15)	0,1564(4)	-0,0830(4)	64(4)
C(416)	-0,6493(12)	0,1211(4)	-0,1012(3)	52(3)
C(421)	-0,5239(11)	0,0820(4)	-0,1916(3)	48(3)
C(422)	-0,4878(14)	0,1237(5)	-0,1911(4)	75(4)
C(423)	-0,3961(18)	0,1396(6)	-0,2141(5)	102(7)
C(424)	-0,3438(17)	0,1130(7)	-0,2381(5)	99(6)
C(425)	-0,3718(17)	0,0703(8)	-0,2390(5)	109(7)
C(426)	-0,4629(15)	0,0546(5)	-0,2153(4)	80(5)
C(431)	-0,5565(12)	0,0320(3)	-0,1222(3)	48(3)
C(432)	-0,4202(14)	0,0340(4)	-0,1108(4)	68(4)
C(433)	-0,3618(18)	0,0127(5)	-0,0768(5)	94(6)
C(434)	-0,439(2)	-0,0111(5)	-0,0535(5)	96(6)
C(435)	-0,568(2)	-0,0131(5)	-0,0641(5)	96(6)
C(436)	-0,6301(16)	0,0071(4)	-0,0983(4)	75(4)
C(511)	-0,8443(12)	-0,1083(4)	-0,1365(3)	52(3)
C(512)	-0,8907(17)	-0,0698(5)	-0,1241(4)	80(5)
C(513)	-0,947(2)	-0,0661(6)	-0,0887(5)	108(7)
C(514)	-0,9534(17)	-0,1026(6)	-0,0656(5)	93(5)
C(515)	-0,9077(18)	-0,1403(6)	-0,0774(5)	91(5)
C(516)	-0,8516(14)	-0,1422(4)	-0,1125(4)	69(4)
C(521)	-0,5998(11)	-0,0950(3)	-0,1677(3)	44(3)
C(522)	-0,5337(12)	-0,0744(3)	-0,1959(3)	49(3)
C(523)	-0,4019(11)	-0,0656(4)	-0,1866(4)	61(3)
C(524)	-0,3320(13)	-0,0756(4)	-0,1500(4)	55(3)
C(525)	-0,3981(13)	-0,0953(4)	-0,1224(4)	70(4)
C(526)	-0,5291(14)	-0,1048(5)	-0,1310(4)	72(4)
C(531)	-0,7722(12)	-0,1619(3)	-0,1990(3)	48(3)
C(532)	-0,6664(15)	-0,1896(4)	-0,1892(5)	91(6)
C(533)	-0,6735(18)	-0,2310(5)	-0,2025(5)	103(6)
C(534)	-0,7825(19)	-0,2449(4)	-0,2262(5)	88(5)
C(535)	-0,8911(16)	-0,2180(4)	-0,2372(4)	78(4)
C(536)	-0,8790(13)	-0,1768(4)	-0,2232(4)	61(3)
C(611)	-1,2413(11)	-0,1707(3)	-0,2464(3)	47(3)
C(612)	-1,2171(14)	-0,1576(4)	-0,2064(3)	64(4)
C(613)	-1,2208(18)	-0,1864(5)	-0,1760(4)	88(5)
C(614)	-1,245(2)	-0,2284(6)	-0,1844(5)	124(8)

Fortsetzung von Tab. 99:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(615)	-1,270(2)	-0,2414(5)	-0,2240(5)	113(7)
C(616)	-1,2651(16)	-0,2136(4)	-0,2549(4)	76(5)
C(621)	-1,2013(11)	-0,1592(3)	-0,3277(3)	35(2)
C(622)	-1,0740(12)	-0,1586(3)	-0,3348(3)	44(3)
C(623)	-1,0324(13)	-0,1798(3)	-0,3672(4)	55(3)
C(624)	-1,1240(18)	-0,2014(4)	-0,3938(4)	71(5)
C(625)	-1,2525(15)	-0,2022(4)	-0,3880(4)	62(4)
C(626)	-1,2907(13)	-0,1818(3)	-0,3555(3)	48(3)
C(631)	-1,4217(10)	-0,1207(3)	-0,2988(3)	41(2)
C(632)	-1,5146(13)	-0,1428(4)	-0,2837(4)	54(3)
C(633)	-1,6466(14)	-0,1328(5)	-0,2935(4)	69(4)
C(634)	-1,6814(15)	-0,0996(5)	-0,3194(6)	99(6)
C(635)	-1,5888(15)	-0,0764(6)	-0,3346(6)	106(7)
C(636)	-1,4574(15)	-0,0868(5)	-0,3234(5)	93(6)

Tab. 100: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[(AuPPh_3)_6AuRe_2(CO)_8]Cl \cdot 4CH_2Cl_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	-0,0833(1)	0,0723(1)	0,3663(1)	33(1)
Au(2)	0,0806(1)	0,1397(1)	0,3976(1)	29(1)
Au(3)	0,1558(1)	0,1090(1)	0,2297(1)	36(1)
Au(4)	0,0000	0,0000	0,5000	28(1)
Re(1)	0,1520(1)	-0,0332(1)	0,3371(1)	26(1)
P(1)	-0,2621(2)	0,1351(1)	0,3422(1)	33(1)
P(2)	0,0640(2)	0,2783(1)	0,4389(1)	30(1)
P(3)	0,1938(2)	0,1915(1)	0,1116(1)	38(1)
C(1)	0,1570(7)	-0,1518(5)	0,3816(5)	39(2)
C(2)	0,0675(8)	-0,0504(5)	0,2607(5)	38(2)
C(3)	0,2471(7)	-0,0161(5)	0,4054(5)	33(2)
C(4)	0,2941(7)	-0,0768(6)	0,2506(5)	42(2)
O(1)	0,1654(7)	-0,2240(4)	0,4047(5)	60(2)
O(2)	0,0281(7)	-0,0667(4)	0,2129(4)	56(2)
O(3)	0,3067(6)	-0,0116(4)	0,4431(4)	53(2)
O(4)	0,3795(6)	-0,1045(5)	0,1995(5)	67(2)
C(111)	-0,2574(7)	0,2041(5)	0,2507(5)	35(2)
C(112)	-0,1715(8)	0,1695(6)	0,1788(6)	51(2)
C(113)	-0,1670(10)	0,2159(7)	0,1055(7)	65(3)
C(114)	-0,2464(10)	0,2963(7)	0,1033(7)	66(3)
C(115)	-0,3315(10)	0,3350(7)	0,1747(7)	57(3)
C(116)	-0,3375(8)	0,2867(6)	0,2482(6)	44(2)
C(121)	-0,3305(8)	0,0548(6)	0,3258(5)	40(2)
C(122)	-0,3981(8)	0,0690(6)	0,2717(6)	47(2)
C(123)	-0,4532(10)	0,0089(8)	0,2662(7)	64(3)
C(124)	-0,4422(10)	-0,0690(8)	0,3147(7)	64(3)
C(125)	-0,3755(12)	-0,0824(8)	0,3672(7)	72(3)
C(126)	-0,3190(9)	-0,0226(6)	0,3729(6)	52(2)
C(131)	-0,3737(7)	0,2033(5)	0,4258(5)	36(2)
C(132)	-0,3388(8)	0,2355(6)	0,4840(6)	45(2)
C(133)	-0,4233(10)	0,2857(6)	0,5504(7)	59(3)
C(134)	-0,5387(10)	0,3025(6)	0,5576(6)	57(3)
C(135)	-0,5749(8)	0,2728(6)	0,4992(6)	56(3)
C(136)	-0,4918(8)	0,2219(6)	0,4339(6)	48(2)
C(211)	0,0851(7)	0,2910(5)	0,5377(5)	30(2)
C(212)	0,1018(8)	0,3686(5)	0,5592(5)	39(2)
C(213)	0,1159(8)	0,3765(6)	0,6343(6)	45(2)
C(214)	0,1143(9)	0,3091(6)	0,6904(6)	52(2)
C(215)	0,0974(11)	0,2317(7)	0,6702(6)	65(3)
C(216)	0,0845(8)	0,2226(6)	0,5950(6)	44(2)

Fortsetzung von Tab. 100:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(221)	-0,0779(7)	0,3559(5)	0,4374(5)	37(2)
C(222)	-0,1555(8)	0,4066(5)	0,5046(6)	43(2)
C(223)	-0,2653(9)	0,4604(6)	0,5015(8)	59(3)
C(224)	-0,3001(10)	0,4625(6)	0,4319(9)	68(3)
C(225)	-0,2225(11)	0,4108(7)	0,3633(8)	66(3)
C(226)	-0,1114(9)	0,3565(6)	0,3671(7)	54(2)
C(231)	0,1691(8)	0,3256(5)	0,3655(5)	35(2)
C(232)	0,2759(7)	0,2684(6)	0,3221(5)	41(2)
C(233)	0,3582(8)	0,3015(7)	0,2659(6)	49(2)
C(234)	0,3343(10)	0,3942(7)	0,2557(6)	57(3)
C(235)	0,2311(11)	0,4512(7)	0,2998(6)	60(3)
C(236)	0,1474(9)	0,4178(5)	0,3543(5)	46(2)
C(311)	0,3462(8)	0,1893(6)	0,0803(5)	43(2)
C(312)	0,3821(10)	0,2643(7)	0,0550(7)	65(3)
C(313)	0,5020(12)	0,2545(10)	0,0313(9)	84(4)
C(314)	0,5811(11)	0,1733(10)	0,0322(9)	86(4)
C(315)	0,5455(11)	0,1008(9)	0,0587(8)	74(3)
C(316)	0,4288(9)	0,1081(7)	0,0824(7)	60(3)
C(321)	0,1030(8)	0,3086(6)	0,1155(5)	43(2)
C(322)	0,0218(11)	0,3410(8)	0,0717(9)	77(4)
C(323)	-0,0490(14)	0,4271(8)	0,0802(13)	108(6)
C(324)	-0,0407(12)	0,4847(8)	0,1314(9)	87(4)
C(325)	0,0384(13)	0,4548(8)	0,1755(8)	85(4)
C(326)	0,1091(11)	0,3669(7)	0,1669(6)	68(3)
C(331)	0,1821(8)	0,1443(7)	0,0224(5)	48(2)
C(332)	0,1412(9)	0,0713(7)	0,0317(7)	60(3)
C(333)	0,1350(10)	0,0340(9)	-0,0393(9)	82(4)
C(334)	0,1698(12)	0,0712(11)	-0,1155(8)	88(5)
C(335)	0,2132(14)	0,1425(11)	-0,1242(8)	90(4)
C(336)	0,2131(3)	0,1843(2)	-0,0542(2)	78(4)
Cl(5)	0,5000(3)	0,5000(2)	0,0000(2)	302(10)
Cl(1)	-0,4994(3)	0,4417(2)	0,7254(2)	143(2)
Cl(2)	-0,6464(3)	0,3272(2)	0,7924(2)	193(3)
C(12)	-0,5385(3)	0,3731(2)	0,8104(2)	200(13)
Cl(3)	0,0847(3)	0,7177(2)	0,1129(2)	191(3)
Cl(4)	0,2226(3)	0,7003(2)	0,2280(2)	260(5)
C(34)	0,2152(3)	0,6712(2)	0,1366(2)	450(4)

Tab. 101: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[(AuPPh_3)_6AuRe_2(CO)_8]PF_6 \cdot 4CH_2Cl_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,4152(1)	0,0672(1)	0,3688(1)	35(1)
Au(2)	0,5710(1)	0,1473(1)	0,3970(1)	32(1)
Au(3)	0,6660(1)	0,1145(1)	0,2317(1)	47(1)
Au(4)	0,5000	0,0000	0,5000	29(1)
Re(1)	0,6515(1)	-0,0254(1)	0,3392(1)	29(1)
P(1)	0,2403(2)	0,1285(2)	0,3428(2)	37(1)
P(2)	0,5480(2)	0,2846(2)	0,4437(2)	33(1)
P(3)	0,7129(3)	0,1930(2)	0,1120(2)	51(1)
C(1)	0,6571(9)	-0,1432(6)	0,3858(6)	41(2)
C(2)	0,5707(9)	-0,0467(6)	0,2616(6)	39(2)
C(3)	0,7440(9)	-0,0008(6)	0,4064(6)	40(2)
C(4)	0,7958(10)	-0,0696(8)	0,2547(7)	58(3)
O(1)	0,6650(8)	-0,2152(5)	0,4096(5)	61(2)
O(2)	0,5356(7)	-0,0637(5)	0,2131(5)	61(2)
O(3)	0,8033(7)	0,0097(6)	0,4422(5)	63(2)
O(4)	0,8765(8)	-0,0973(8)	0,2039(6)	92(3)
C(111)	0,1282(8)	0,1928(6)	0,4265(6)	36(2)
C(112)	0,1612(10)	0,2259(7)	0,4841(6)	51(3)
C(113)	0,0799(10)	0,2739(7)	0,5487(7)	53(3)
C(114)	-0,0362(11)	0,2929(7)	0,5550(7)	56(3)
C(115)	-0,0713(10)	0,2613(9)	0,4986(7)	65(3)
C(116)	0,0109(10)	0,2100(8)	0,4336(7)	60(3)
C(121)	0,2530(9)	0,2025(7)	0,2550(6)	40(2)
C(122)	0,1751(10)	0,2853(7)	0,2535(7)	51(3)
C(123)	0,1901(12)	0,3361(8)	0,1818(8)	69(4)
C(124)	0,2746(11)	0,3033(9)	0,1113(8)	70(4)
C(125)	0,3545(11)	0,2220(9)	0,1152(7)	64(3)
C(126)	0,3411(10)	0,1724(8)	0,1849(7)	55(3)
C(131)	0,1736(9)	0,0484(7)	0,3186(7)	46(2)
C(132)	0,1317(17)	0,0586(13)	0,2554(10)	114(7)
C(133)	0,075(2)	0,0013(16)	0,2400(11)	138(9)
C(134)	0,0691(15)	-0,0714(11)	0,2912(12)	96(5)
C(135)	0,103(2)	-0,0782(11)	0,3553(15)	139(9)
C(136)	0,1619(18)	-0,0200(10)	0,3693(11)	116(7)
C(211)	0,5807(8)	0,2900(6)	0,5382(5)	33(2)
C(212)	0,5866(10)	0,2167(7)	0,5908(7)	54(3)
C(213)	0,6139(15)	0,2201(10)	0,6618(8)	86(5)
C(214)	0,6334(11)	0,2958(9)	0,6842(7)	65(3)
C(215)	0,6276(11)	0,3668(8)	0,6321(7)	56(3)
C(216)	0,6038(9)	0,3632(6)	0,5615(6)	42(2)

Fortsetzung von Tab. 101:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(221)	0,4053(9)	0,3589(6)	0,4552(5)	37(2)
C(222)	0,3572(11)	0,3626(7)	0,3906(7)	53(3)
C(223)	0,2452(12)	0,4193(8)	0,3950(9)	68(4)
C(224)	0,1849(12)	0,4701(8)	0,4619(9)	69(4)
C(225)	0,2294(10)	0,4678(7)	0,5246(8)	54(3)
C(226)	0,3392(9)	0,4121(7)	0,5219(6)	46(2)
C(231)	0,6454(9)	0,3405(6)	0,3717(5)	38(2)
C(232)	0,6086(11)	0,4254(7)	0,3427(7)	57(3)
C(233)	0,6881(14)	0,4652(9)	0,2901(8)	71(4)
C(234)	0,8007(15)	0,4211(11)	0,2628(8)	81(5)
C(235)	0,8397(13)	0,3352(12)	0,2913(9)	91(5)
C(236)	0,7615(11)	0,2968(9)	0,3447(7)	64(3)
C(311)	0,6791(11)	0,1495(9)	0,0290(7)	62(3)
C(312)	0,6570(12)	0,0665(9)	0,0396(8)	73(4)
C(313)	0,6334(12)	0,0340(12)	-0,0202(11)	90(5)
C(314)	0,6327(17)	0,0806(16)	-0,0941(13)	118(7)
C(315)	0,654(2)	0,159(2)	-0,1026(12)	170(12)
C(316)	0,677(2)	0,1945(13)	-0,0410(9)	128(8)
C(321)	0,6413(12)	0,3113(8)	0,1150(7)	62(3)
C(322)	0,5291(13)	0,3408(9)	0,1628(8)	74(4)
C(323)	0,4704(17)	0,4286(11)	0,1626(11)	107(6)
C(324)	0,5222(17)	0,4889(10)	0,1171(11)	96(5)
C(325)	0,6359(18)	0,4604(11)	0,0693(12)	118(7)
C(326)	0,6945(15)	0,3725(9)	0,0695(10)	91(5)
C(331)	0,8685(12)	0,1798(8)	0,0770(7)	56(3)
C(332)	0,9397(19)	0,131(2)	0,0179(15)	190(13)
C(333)	1,062(2)	0,122(2)	-0,0037(17)	191(13)
C(334)	1,1054(19)	0,1641(19)	0,0321(16)	129(9)
C(335)	1,033(3)	0,205(3)	0,0904(19)	209(18)
C(336)	0,9182(18)	0,2182(17)	0,1128(13)1	39(9)
P(4)	0,0000	0,5000	0,0000	47(1)
F(41)	0,0564(11)	0,5065(8)	-0,0913(6)	155(5)
F(42)	0,0075(12)	0,5929(7)	0,0136(8)	150(4)
F(43)	0,1182(10)	0,4581(9)	0,0150(8)	151(4)
Cl(1)	0,0126(6)	0,5586(4)	0,2810(3)	141(2)
Cl(2)	0,1785(8)	0,6466(8)	0,1933(5)	240(5)
C(12)	0,063(2)	0,6174(16)	0,1922(11)	145(9)
Cl(3)	0,7327(6)	0,7025(4)	0,2317(4)	142(2)
Cl(4)	0,6134(7)	0,7277(5)	0,1111(4)	181(3)
C(34)	0,734(2)	0,688(2)	0,1397(13)	270(2)

Tab. 102: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $CpFe(CO)PPh_3AuPPh_3$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,0329(1)	0,5329(1)	0,2258(1)	61(1)
P(1)	-0,0629(1)	0,6374(3)	0,2327(2)	60(1)
C(111)	-0,1284(6)	0,5358(11)	0,2012(6)	62(3)
C(112)	-0,1892(4)	0,5607(11)	0,2249(12)	69(3)
C(113)	-0,2385(7)	0,4889(14)	0,1926(10)	84(5)
C(114)	-0,2281(6)	0,3886(16)	0,1359(9)	81(4)
C(115)	-0,1691(7)	0,3589(17)	0,1119(8)	85(4)
C(116)	-0,1187(5)	0,4300(15)	0,1452(8)	71(3)
C(121)	-0,0642(5)	0,7979(14)	0,1743(7)	64(3)
C(122)	-0,1153(8)	0,8319(18)	0,1273(8)	66(4)
C(123)	-0,1119(7)	0,9528(16)	0,0804(8)	76(4)
C(124)	-0,0606(8)	1,0479(18)	0,0822(9)	90(4)
C(125)	-0,0114(7)	1,0118(18)	0,1287(10)	87(4)
C(126)	-0,0142(7)	0,8935(16)	0,1730(8)	78(4)
C(131)	-0,0833(5)	0,7073(13)	0,3250(7)	60(3)
C(132)	-0,0695(6)	0,6242(15)	0,3884(7)	71(3)
C(133)	-0,0813(6)	0,674(2)	0,4590(8)	87(4)
C(134)	-0,1083(6)	0,8102(17)	0,4701(8)	78(4)
C(135)	-0,1229(6)	0,8915(17)	0,4087(8)	77(4)
C(136)	-0,1099(7)	0,8446(18)	0,3369(9)	69(4)
Fe(1)	0,1449(1)	0,4702(2)	0,2129(1)	54(1)
P(2)	0,1435(1)	0,4650(3)	0,3350(2)	52(1)
C(211)	0,0780(5)	0,3873(13)	0,3893(6)	55(2)
C(212)	0,0632(6)	0,4326(15)	0,4608(7)	67(3)
C(213)	0,0173(6)	0,3675(19)	0,5021(8)	81(4)
C(214)	-0,0153(6)	0,2532(18)	0,4714(9)	84(4)
C(215)	-0,0032(6)	0,2086(15)	0,3986(9)	79(4)
C(216)	0,0449(5)	0,2734(13)	0,3581(8)	66(3)
C(221)	0,2089(5)	0,3675(12)	0,3793(6)	56(2)
C(222)	0,2525(5)	0,3004(13)	0,3333(7)	64(3)
C(223)	0,3027(5)	0,2250(14)	0,3651(7)	68(3)
C(224)	0,3089(6)	0,2148(14)	0,4407(8)	74(3)
C(225)	0,2665(6)	0,2809(16)	0,4870(7)	73(3)
C(226)	0,2174(6)	0,3558(15)	0,4561(7)	68(3)
C(231)	0,1527(5)	0,6477(12)	0,3735(6)	57(3)
C(232)	0,1019(7)	0,7433(15)	0,3713(7)	77(3)
C(233)	0,1120(9)	0,8903(18)	0,3856(9)	94(4)
C(234)	0,1714(9)	0,9390(15)	0,4034(9)	89(5)
C(235)	0,2205(8)	0,8462(16)	0,4102(8)	82(4)
C(236)	0,2097(6)	0,7041(14)	0,3948(7)	69(3)

Fortsetzung von Tab. 102:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(1)	0,1268(5)	0,2890(16)	0,2017(6)	69(3)
O(1)	0,1166(4)	0,1677(11)	0,1892(6)	85(3)
C(11)	0,2233(6)	0,6070(16)	0,2085(7)	77(4)
C(12)	0,2292(7)	0,4957(15)	0,1559(8)	75(4)
C(13)	0,1782(7)	0,5027(19)	0,1050(8)	84(5)
C(14)	0,1421(6)	0,6182(19)	0,1248(8)	81(4)
C(15)	0,1679(7)	0,6829(15)	0,1889(8)	78(4)

Tab. 103: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[Au_7(PPH_3)_7]OH$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,2613(1)	0,8553(1)	0,1391(1)	44(1)
Au(2)	0,2606(1)	1,0331(1)	0,1403(1)	45(1)
Au(3)	0,3676(1)	0,9444(1)	0,1630(1)	49(1)
Au(4)	0,2431(1)	0,9470(1)	0,1934(1)	54(1)
Au(5)	0,3389(1)	0,9489(1)	0,0999(1)	54(1)
Au(6)	0,1457(1)	0,9374(1)	0,1485(1)	58(1)
Au(7)	0,2030(1)	0,9535(1)	0,0915(1)	60(1)
P(1)	0,2624(2)	0,6974(2)	0,1400(1)	57(1)
P(2)	0,2621(2)	1,1904(2)	0,1404(1)	57(1)
P(3)	0,4694(1)	0,9175(2)	0,1796(1)	50(1)
P(4)	0,2412(2)	0,9748(2)	0,2433(1)	60(1)
P(5)	0,4029(2)	0,9610(2)	0,0599(1)	64(1)
P(6)	0,0429(2)	0,9117(3)	0,1609(1)	71(1)
P(7)	0,1340(2)	0,9677(2)	0,0517(1)	65(1)
C(111)	0,2802(6)	0,6387(7)	0,1048(2)	55(3)
C(112)	0,2533(8)	0,5544(9)	0,0966(3)	94(5)
C(113)	0,2700(10)	0,5136(10)	0,0717(4)	112(7)
C(114)	0,3165(11)	0,5534(14)	0,0546(3)	126(7)
C(115)	0,3447(9)	0,6344(11)	0,0633(3)	114(6)
C(116)	0,3247(7)	0,6781(8)	0,0886(3)	77(4)
C(121)	0,3215(5)	0,6453(7)	0,1653(3)	56(3)
C(122)	0,3453(6)	0,5595(8)	0,1610(3)	76(4)
C(123)	0,3884(6)	0,5214(9)	0,1812(3)	83(4)
C(124)	0,4078(7)	0,5701(9)	0,2048(3)	88(4)
C(125)	0,3837(6)	0,6563(8)	0,2095(3)	73(4)
C(126)	0,3413(6)	0,6931(8)	0,1900(2)	65(4)
C(131)	0,1893(6)	0,6422(9)	0,1507(3)	78(4)
C(132)	0,1350(7)	0,6609(10)	0,1342(4)	102(5)
C(133)	0,0780(10)	0,6240(13)	0,1417(5)	152(9)
C(134)	0,0755(8)	0,5632(13)	0,1625(6)	154(9)
C(135)	0,1271(10)	0,5455(14)	0,1805(5)	161(9)
C(136)	0,1868(8)	0,5794(14)	0,1733(4)	152(9)
C(211)	0,3379(5)	1,2437(7)	0,1346(2)	53(3)
C(212)	0,3438(6)	1,3281(8)	0,1196(2)	58(3)
C(213)	0,4035(7)	1,3650(8)	0,1164(3)	80(4)
C(214)	0,4546(7)	1,3216(12)	0,1279(4)	120(7)
C(215)	0,4494(7)	1,2390(11)	0,1417(4)	108(6)
C(216)	0,3895(6)	1,1997(8)	0,1455(3)	86(5)
C(221)	0,2130(7)	1,2460(10)	0,1134(4)	83(4)
C(222)	0,2214(8)	1,2164(9)	0,0837(4)	98(5)

Fortsetzung von Tab. 103:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(223)	0,1884(10)	1,2603(11)	0,0603(4)	127(8)
C(224)	0,1436(11)	1,3256(16)	0,0676(6)	165(12)
C(225)	0,1341(9)	1,3580(13)	0,0976(6)	137(8)
C(226)	0,1716(7)	1,3158(12)	0,1198(4)	113(6)
C(231)	0,2378(8)	1,2430(9)	0,1740(3)	85(5)
C(232)	0,2670(10)	1,3242(13)	0,1846(4)	129(7)
C(233)	0,2460(12)	1,3628(12)	0,2107(5)	158(9)
C(234)	0,1939(14)	1,3213(16)	0,2260(5)	182(13)
C(235)	0,1681(11)	1,2455(15)	0,2145(4)	146(9)
C(236)	0,1903(8)	1,2071(10)	0,1894(4)	113(6)
C(311)	0,5257(5)	1,0083(7)	0,1740(3)	54(3)
C(312)	0,5448(6)	1,0683(8)	0,1965(3)	66(3)
C(313)	0,5870(6)	1,1401(8)	0,1909(4)	80(4)
C(314)	0,6117(7)	1,1490(9)	0,1631(4)	86(4)
C(315)	0,5943(7)	1,0926(10)	0,1413(4)	94(5)
C(316)	0,5517(6)	1,0206(9)	0,1465(3)	76(4)
C(321)	0,5017(6)	0,8175(7)	0,1605(2)	53(3)
C(322)	0,4619(6)	0,7599(8)	0,1453(3)	64(3)
C(323)	0,4847(7)	0,6814(9)	0,1325(3)	76(4)
C(324)	0,5469(8)	0,6581(10)	0,1339(3)	81(4)
C(325)	0,5878(7)	0,7179(10)	0,1487(3)	80(4)
C(326)	0,5645(7)	0,7961(9)	0,1627(3)	72(4)
C(331)	0,4786(6)	0,8896(7)	0,2181(3)	60(3)
C(332)	0,4257(6)	0,8790(7)	0,2348(3)	60(3)
C(333)	0,4333(7)	0,8543(8)	0,2648(3)	68(3)
C(334)	0,4900(8)	0,8452(8)	0,2778(3)	72(4)
C(335)	0,5426(7)	0,8566(8)	0,2621(3)	76(4)
C(336)	0,5378(6)	0,8806(7)	0,2321(3)	63(3)
C(411)	0,2399(5)	0,8723(9)	0,2655(3)	61(3)
C(412)	0,2573(7)	0,7892(10)	0,2543(3)	83(4)
C(413)	0,2563(7)	0,7092(11)	0,2705(4)	103(6)
C(414)	0,2402(9)	0,7101(14)	0,2990(5)	117(7)
C(415)	0,2221(8)	0,7902(16)	0,3099(4)	115(6)
C(416)	0,2196(8)	0,8730(11)	0,2944(3)	98(5)
C(421)	0,3109(6)	1,0376(8)	0,2534(3)	66(3)
C(422)	0,3408(8)	1,0317(10)	0,2804(3)	91(5)
C(423)	0,3986(9)	1,0797(12)	0,2876(4)	107(6)
C(424)	0,4220(8)	1,1318(12)	0,2650(5)	109(6)
C(425)	0,3936(8)	1,1416(10)	0,2388(4)	106(6)
C(426)	0,3387(7)	1,0935(9)	0,2318(3)	78(4)
C(431)	0,1784(6)	1,0446(10)	0,2577(3)	74(4)
C(432)	0,0677(8)	1,0768(13)	0,2583(4)	121(6)

Fortsetzung von Tab. 103:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(434)	0,0768(9)	1,1386(13)	0,2800(4)	111(6)
C(435)	0,1355(8)	1,1606(13)	0,2902(4)	119(6)
C(436)	0,1860(8)	1,1109(12)	0,2794(3)	103(5)
C(511)	0,4862(6)	0,9497(10)	0,0655(2)	71(3)
C(512)	0,5082(8)	0,8676(12)	0,0769(3)	92(5)
C(513)	0,5728(9)	0,8535(14)	0,0818(3)	108(6)
C(514)	0,6139(8)	0,9235(16)	0,0751(3)	111(6)
C(515)	0,5921(8)	1,0090(14)	0,0641(3)	110(6)
C(516)	0,5274(7)	1,0219(11)	0,0596(3)	91(5)
C(521)	0,3942(6)	1,0734(9)	0,0422(3)	67(3)
C(522)	0,3986(7)	1,0871(10)	0,0122(3)	85(5)
C(523)	0,3931(8)	1,1709(11)	0,0005(3)	107(6)
C(524)	0,3854(8)	1,2479(11)	0,0177(4)	101(5)
C(525)	0,3755(12)	1,2378(11)	0,0462(4)	170(11)
C(526)	0,3856(9)	1,1475(10)	0,0594(3)	116(7)
C(531)	0,3836(7)	0,8765(9)	0,0321(3)	74(4)
C(532)	0,3220(8)	0,8434(10)	0,0296(3)	86(4)
C(533)	0,3045(8)	0,7856(12)	0,0077(3)	100(5)
C(534)	0,3501(12)	0,7526(12)	-0,0114(3)	120(7)
C(535)	0,4125(10)	0,7809(12)	-0,0088(4)	103(6)
C(536)	0,4286(8)	0,8452(10)	0,0122(3)	90(5)
C(611)	-0,0020(6)	1,0134(12)	0,1627(3)	78(4)
C(612)	0,0259(8)	1,0946(14)	0,1712(3)	100(5)
C(613)	-0,0032(12)	1,1807(14)	0,1747(4)	125(7)
C(614)	-0,0633(12)	1,179(2)	0,1687(5)	153(10)
C(615)	-0,0971(11)	1,103(2)	0,1592(6)	166(11)
C(616)	-0,0650(9)	1,0212(14)	0,1567(4)	119(6)
C(621)	-0,0033(7)	0,8320(11)	0,1379(3)	88(4)
C(622)	-0,0536(7)	0,7836(12)	0,1483(4)	102(5)
C(623)	-0,0872(9)	0,7280(14)	0,1295(5)	132(7)
C(624)	-0,0715(10)	0,7211(13)	0,1005(5)	129(7)
C(625)	-0,0192(10)	0,7706(12)	0,0898(4)	120(6)
C(626)	0,0129(8)	0,8290(11)	0,1098(4)	103(5)
C(631)	0,0363(7)	0,8609(11)	0,1983(4)	99(6)
C(632)	-0,0068(7)	0,8846(14)	0,2173(3)	122(7)
C(633)	-0,0015(11)	0,8460(16)	0,2444(4)	151(9)
C(634)	0,0449(14)	0,7820(19)	0,2533(5)	175(12)
C(635)	0,0879(10)	0,7615(16)	0,2336(5)	165(11)
C(636)	0,0866(8)	0,7994(12)	0,2052(3)	115(6)
C(711)	0,1524(7)	1,0426(10)	0,0202(3)	79(4)
C(712)	0,1099(7)	1,1041(11)	0,0080(3)	96(5)
C(713)	0,1260(10)	1,1590(13)	-0,0161(4)	115(6)

Fortsetzung von Tab. 103:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(714)	0,1850(12)	1,1464(16)	-0,0257(4)	46(9)
C(715)	0,2301(10)	1,0923(17)	-0,0130(6)	182(12)
C(716)	0,2117(8)	1,0412(13)	0,0102(4)	125(7)
C(721)	0,0615(6)	1,0156(9)	0,0637(3)	70(4)
C(722)	0,0644(7)	1,0835(9)	0,0841(3)	70(4)
C(723)	0,0130(9)	1,1284(12)	0,0928(4)	106(6)
C(724)	-0,0441(12)	1,1009(17)	0,0831(4)	142(8)
C(725)	-0,0523(8)	1,0270(13)	0,0633(4)	101(5)
C(726)	0,0014(8)	0,9837(11)	0,0530(3)	93(5)
C(731)	0,1169(7)	0,8567(9)	0,0350(3)	84(4)
C(732)	0,1357(8)	0,7745(11)	0,0491(4)	111(6)
C(733)	0,1258(13)	0,6878(13)	0,0369(5)	176(11)
C(734)	0,0942(17)	0,6847(16)	0,0101(6)	247(18)
C(735)	0,0726(13)	0,7661(19)	-0,0052(5)	177(10)
C(736)	0,0834(10)	0,8520(13)	0,0076(4)	134(7)
O(1)	0,1833(9)	0,8902(13)	0,3899(3)	106(8)
O(2)	0,2578(8)	0,9436(16)	0,4269(4)	119(8)

Tab. 104: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[Au_9(PPh_3)_8]^+$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,0489(1)	0,1010(1)	0,8302(1)	33(1)
Au(2)	0,1023(1)	0,0067(1)	0,8323(1)	35(1)
Au(3)	0,0502(1)	-0,0928(1)	0,8291(1)	34(1)
Au(4)	-0,0039(1)	0,0027(1)	0,8249(1)	37(1)
Au(5)	0,0000	0,0045(1)	0,7500	24(1)
P(1)	0,0923(1)	0,1859(1)	0,8997(2)	36(1)
P(2)	0,1917(1)	0,0059(1)	0,9034(1)	40(1)
P(3)	0,0943(1)	-0,1776(1)	0,8995(2)	40(1)
P(4)	-0,0051(1)	0,0022(1)	0,8925(1)	39(1)
C(111)	0,1431(4)	0,1732(4)	0,9917(6)	39(3)
C(112)	0,1319(5)	0,1276(5)	1,0089(7)	60(3)
C(113)	0,1705(5)	0,1172(5)	1,0801(7)	67(3)
C(114)	0,2180(5)	0,1506(5)	1,1330(6)	62(3)
C(115)	0,2291(5)	0,1936(5)	1,1170(7)	58(4)
C(116)	0,1923(5)	0,2059(4)	1,0464(7)	51(3)
C(121)	0,0467(4)	0,2414(4)	0,8755(6)	40(3)
C(122)	0,0636(6)	0,2786(5)	0,9242(8)	58(4)
C(123)	0,0270(7)	0,3225(5)	0,9022(9)	65(4)
C(124)	-0,0262(7)	0,3269(6)	0,8291(10)	92(5)
C(125)	-0,0420(6)	0,2895(6)	0,7809(8)	89(5)
C(126)	-0,0055(5)	0,2466(5)	0,8036(7)	66(3)
C(131)	0,1305(4)	0,2280(4)	0,9008(5)	33(2)
C(132)	0,1519(4)	0,1954(4)	0,8917(6)	47(3)
C(133)	0,1837(5)	0,2248(5)	0,8951(7)	70(4)
C(134)	0,1924(5)	0,2864(5)	0,9064(7)	69(4)
C(135)	0,1702(6)	0,3182(5)	0,9141(8)	57(4)
C(136)	0,1386(5)	0,2889(4)	0,9113(6)	51(3)
C(211)	0,2422(4)	0,0179(4)	0,9954(5)	45(3)
C(212)	0,2954(3)	-0,0015(6)	1,0490(5)	62(3)
C(213)	0,3331(5)	0,0101(6)	1,1209(7)	76(4)
C(214)	0,3153(6)	0,0446(6)	1,1371(7)	87(5)
C(215)	0,2614(5)	0,0625(5)	1,0815(8)	74(4)
C(216)	0,2252(4)	0,0497(4)	1,0108(6)	54(3)
C(221)	0,2080(4)	0,0602(4)	0,8821(7)	45(3)
C(222)	0,2589(5)	0,0881(5)	0,9285(8)	57(4)
C(223)	0,2699(6)	0,1258(5)	0,9097(9)	61(4)
C(224)	0,2282(6)	0,1375(5)	0,8361(8)	79(4)
C(225)	0,1762(6)	0,1119(5)	0,7860(8)	74(4)
C(226)	0,1677(5)	0,0736(5)	0,8097(7)	67(4)
C(231)	0,2113(5)	-0,0663(4)	0,9013(7)	52(3)

Fortsetzung von Tab. 104:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(232)	0,2545(6)	-0,0702(6)	0,9185(8)	69(4)
C(233)	0,2668(7)	-0,1267(8)	0,9144(9)	90(6)
C(234)	0,2370(6)	-0,1773(6)	0,8945(7)	81(5)
C(235)	0,1956(6)	-0,1731(5)	0,8794(8)	79(4)
C(236)	0,1824(5)	-0,1168(4)	0,8816(6)	57(3)
C(311)	0,1582(4)	-0,1623(4)	0,9906(6)	44(3)
C(312)	0,1767(5)	-0,1923(5)	1,0446(6)	56(3)
C(313)	0,2274(6)	-0,1789(5)	1,1161(8)	61(4)
C(314)	0,2618(4)	-0,1364(5)	1,1355(6)	63(3)
C(315)	0,2434(5)	-0,1050(6)	1,0816(6)	64(3)
C(316)	0,1928(5)	-0,1162(5)	1,0105(7)	62(3)
C(321)	0,1110(4)	-0,2329(4)	0,8781(6)	44(3)
C(322)	0,1591(6)	-0,2673(5)	0,9315(7)	70(4)
C(323)	0,1674(8)	-0,3142(6)	0,9101(10)	96(7)
C(324)	0,1293(6)	-0,3239(5)	0,8397(8)	83(4)
C(325)	0,0840(5)	-0,2894(6)	0,7904(7)	84(5)
C(326)	0,0745(5)	-0,2429(5)	0,8084(7)	68(4)
C(331)	0,0561(4)	-0,2191(4)	0,8973(5)	41(3)
C(332)	0,0619(6)	-0,2806(5)	0,9087(7)	54(4)
C(333)	0,0340(7)	-0,3087(6)	0,9132(9)	91(6)
C(334)	0,0003(6)	-0,2759(6)	0,9029(8)	77(4)
C(335)	-0,0051(6)	-0,2161(6)	0,8916(9)	81(4)
C(336)	0,0238(5)	-0,1879(5)	0,8905(8)	69(4)
C(411)	-0,0684(4)	-0,0255(4)	0,8496(5)	42(2)
C(412)	-0,0915(3)	-0,0002(6)	0,8598(5)	47(2)
C(413)	-0,1397(5)	-0,0244(5)	0,8251(7)	65(3)
C(414)	-0,1625(5)	-0,0737(6)	0,7843(7)	78(4)
C(415)	-0,1402(6)	-0,1006(6)	0,7751(7)	74(4)
C(416)	-0,0935(5)	-0,0758(5)	0,8058(6)	58(3)
C(421)	0,0498(4)	-0,0424(4)	0,9710(6)	45(3)
C(422)	0,1018(4)	-0,0370(4)	1,0093(6)	54(3)
C(423)	0,1460(5)	-0,0685(5)	1,0715(7)	63(3)
C(424)	0,1377(5)	-0,1077(6)	1,0932(7)	71(4)
C(425)	0,0854(5)	-0,1149(5)	1,0564(7)	65(3)
C(426)	0,0422(6)	-0,0820(5)	0,9958(8)	55(4)
C(431)	0,0049(4)	0,0773(4)	0,9252(6)	39(2)
C(432)	0,0367(5)	0,0872(5)	0,9930(7)	46(3)
C(433)	0,0421(5)	0,1456(5)	1,0131(7)	65(3)
C(434)	0,0151(6)	0,1928(5)	0,9646(9)	86(5)
C(435)	-0,0182(6)	0,1827(5)	0,8987(8)	66(4)
C(436)	-0,0222(5)	0,1266(4)	0,8786(6)	57(3)

Tab. 105: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $CpFe(CO)_2AuPPh_3$, ($P2_1/c$ -Modifikation)

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,2259(1)	0,3959(1)	0,4775(1)	35(1)
Fe(1)	0,1783(1)	0,3341(1)	0,5909(1)	32(1)
P(1)	0,2726(1)	0,4935(1)	0,3816(1)	29(1)
C(111)	0,3061(3)	0,6879(4)	0,3988(2)	32(1)
C(112)	0,3961(4)	0,7504(5)	0,3903(3)	44(1)
C(113)	0,4147(5)	0,9006(6)	0,4045(3)	62(1)
C(114)	0,3456(5)	0,9854(6)	0,4278(3)	63(2)
C(115)	0,2562(4)	0,9235(5)	0,4377(3)	55(1)
C(116)	0,2363(4)	0,7752(5)	0,4234(2)	41(1)
C(121)	0,1729(3)	0,4989(4)	0,2969(2)	28(1)
C(122)	0,0903(3)	0,4015(5)	0,2864(2)	36(1)
C(123)	0,0129(4)	0,4055(6)	0,2230(3)	47(1)
C(124)	0,0183(4)	0,5019(6)	0,1693(3)	48(1)
C(125)	0,1001(4)	0,5976(6)	0,1783(2)	46(1)
C(126)	0,1771(4)	0,5989(5)	0,2432(2)	39(1)
C(131)	0,3845(3)	0,4055(4)	0,3612(2)	28(1)
C(132)	0,4619(3)	0,3505(5)	0,4182(2)	39(1)
C(133)	0,5443(3)	0,2726(5)	0,4060(3)	46(1)
C(134)	0,5500(3)	0,2472(5)	0,3363(3)	44(1)
C(135)	0,4738(4)	0,3007(6)	0,2795(3)	52(1)
C(136)	0,3914(4)	0,3801(5)	0,2918(2)	42(1)
C(11)	0,1975(5)	0,3946(6)	0,6991(2)	51(1)
C(12)	0,0963(5)	0,4204(5)	0,6608(3)	50(1)
C(13)	0,0972(4)	0,5240(5)	0,6051(3)	48(1)
C(14)	0,2013(5)	0,5632(5)	0,6108(3)	51(1)
C(15)	0,2643(5)	0,4806(6)	0,6681(3)	54(1)
C(1)	0,0773(4)	0,2356(5)	0,5350(2)	45(1)
C(2)	0,2661(4)	0,1914(5)	0,5968(2)	45(1)
O(1)	0,0069(3)	0,1727(4)	0,4998(2)	73(1)
O(2)	0,3242(4)	0,0940(5)	0,6036(2)	79(1)

Tab. 106: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $CpFe(CO)_2AuPPh_3$, (C2/c-Modifikation)

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,1374(1)	0,2595(1)	0,1556(1)	37(1)
Fe(1)	0,1930(1)	0,2815(1)	0,3248(1)	38(1)
P(1)	0,0872(1)	0,2596(1)	0,0004(1)	36(1)
C(111)	0,0568(3)	0,3903(4)	-0,0439(3)	38(1)
C(112)	0,0015(3)	0,4050(6)	-0,1229(5)	61(2)
C(113)	-0,0172(4)	0,5078(7)	-0,1549(6)	73(2)
C(114)	0,0173(4)	0,5923(6)	-0,1112(6)	71(2)
C(115)	0,0715(4)	0,5781(5)	-0,0327(6)	69(2)
C(116)	0,0907(3)	0,4770(5)	0,0009(4)	54(2)
C(121)	0,1363(2)	0,2258(4)	-0,0539(3)	35(1)
C(122)	0,1782(3)	0,1429(5)	-0,0194(4)	56(2)
C(123)	0,2153(3)	0,1165(5)	-0,0593(5)	63(2)
C(124)	0,2116(3)	0,1692(5)	-0,1335(5)	56(2)
C(125)	0,1707(3)	0,2523(5)	-0,1681(4)	59(2)
C(126)	0,1329(3)	0,2811(5)	-0,1290(4)	49(1)
C(131)	0,0201(2)	0,1719(4)	-0,0515(3)	41(1)
C(132)	-0,0153(3)	0,1513(5)	-0,0066(4)	46(1)
C(133)	-0,0680(3)	0,0854(5)	-0,0452(5)	57(2)
C(134)	-0,0830(3)	0,0391(5)	-0,1268(5)	64(2)
C(135)	-0,0479(3)	0,0552(6)	-0,1723(5)	68(2)
C(136)	0,0040(3)	0,1234(5)	-0,1350(4)	55(2)
C(11)	0,2193(3)	0,3773(5)	0,4402(4)	54(2)
C(12)	0,2718(3)	0,3595(5)	0,4259(4)	62(2)
C(13)	0,2565(3)	0,4031(5)	0,3376(5)	59(2)
C(14)	0,1961(3)	0,4453(5)	0,2989(4)	52(2)
C(15)	0,1710(3)	0,4296(4)	0,3605(4)	54(2)
C(1)	0,2309(3)	0,1690(5)	0,3160(4)	55(2)
C(2)	0,1298(3)	0,2136(5)	0,3208(4)	59(2)
O(1)	0,2587(3)	0,0944(4)	0,3155(3)	93(2)
O(2)	0,0873(3)	0,1698(5)	0,3229(4)	94(2)

Tab. 107: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{AuPPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,4781(1)	0,0858(1)	0,3433(1)	50(1)
Au(2)	0,5903(1)	0,0737(1)	0,2167(1)	50(1)
Fe(1)	0,6702(1)	0,0269(1)	0,3580(1)	45(1)
C(1)	0,5354(8)	0,0009(3)	0,3813(5)	58(2)
O(1)	0,4563(6)	-0,0195(2)	0,4002(4)	81(2)
C(2)	0,6474(8)	-0,0096(3)	0,2683(5)	57(2)
O(2)	0,6417(8)	-0,0364(2)	0,2159(4)	91(2)
C(11)	0,7880(9)	0,0800(3)	0,4334(6)	72(2)
C(12)	0,8506(8)	0,0600(4)	0,3801(6)	79(3)
C(13)	0,8703(8)	0,0123(4)	0,4002(7)	85(3)
C(14)	0,8153(10)	0,0033(4)	0,4639(6)	84(3)
C(15)	0,7647(9)	0,0442(4)	0,4835(5)	74(3)
P(1)	0,3001(2)	0,1261(1)	0,3539(1)	52(1)
P(2)	0,5288(2)	0,1112(1)	0,0891(1)	50(1)
C(111)	0,2815(8)	0,1235(2)	0,4597(5)	53(2)
C(112)	0,3929(9)	0,1198(3)	0,5291(5)	60(2)
C(113)	0,3809(11)	0,1185(3)	0,6110(5)	74(3)
C(114)	0,2580(12)	0,1210(3)	0,6217(6)	78(3)
C(115)	0,1464(11)	0,1250(3)	0,5531(7)	83(3)
C(116)	0,1582(9)	0,1269(3)	0,4713(5)	65(2)
C(121)	0,2934(10)	0,1871(3)	0,3255(6)	72(2)
C(122)	0,2105(11)	0,2186(3)	0,3478(7)	93(3)
C(123)	0,2071(18)	0,2662(4)	0,3228(9)	145(6)
C(124)	0,286(3)	0,2805(5)	0,2759(13)	214(11)
C(125)	0,362(2)	0,2501(5)	0,2556(13)	189(9)
C(126)	0,3701(13)	0,2036(4)	0,2789(8)	118(5)
C(131)	0,1522(7)	0,0981(3)	0,2862(5)	55(2)
C(132)	0,0452(9)	0,1229(3)	0,2348(5)	65(2)
C(133)	-0,0632(9)	0,0978(4)	0,1824(6)	79(3)
C(134)	-0,0629(9)	0,0505(4)	0,1827(6)	82(3)
C(135)	0,0415(9)	0,0266(4)	0,2328(6)	79(3)
C(136)	0,1486(8)	0,0496(3)	0,2839(6)	67(2)
C(211)	0,5505(9)	0,1744(3)	0,0969(5)	62(2)
C(212)	0,6557(10)	0,1922(3)	0,1577(7)	85(3)
C(213)	0,6805(12)	0,2407(4)	0,1624(9)	108(4)
C(214)	0,5935(14)	0,2699(4)	0,1070(10)	113(4)
C(215)	0,4885(15)	0,2532(4)	0,0487(9)	118(4)
C(216)	0,4633(11)	0,2049(4)	0,0427(7)	92(3)
C(221)	0,3574(7)	0,1018(3)	0,0358(4)	53(2)
C(222)	0,2710(9)	0,1018(4)	0,0836(5)	79(3)

Fortsetzung von Tab. 107:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(223)	0,1372(10)	0,0941(5)	0,0443(7)	114(5)
C(224)	0,0930(10)	0,0869(5)	-0,0413(7)	107(4)
C(225)	0,1775(9)	0,0862(4)	-0,0905(6)	89(3)
C(226)	0,3074(8)	0,0937(3)	-0,0517(5)	66(2)
C(231)	0,6081(7)	0,0912(3)	0,0125(5)	52(2)
C(232)	0,6364(9)	0,1209(3)	-0,0458(5)	70(2)
C(233)	0,6898(10)	0,1036(4)	-0,1068(6)	86(3)
C(234)	0,7121(10)	0,0572(4)	-0,1098(6)	84(3)
C(235)	0,6854(9)	0,0268(4)	-0,0526(6)	76(3)
C(236)	0,6331(8)	0,0439(3)	0,0091(5)	63(2)
P(3)	0,8701(3)	0,1225(1)	-0,3061(1)	75(1)
F(1)	0,8928(7)	0,0922(3)	-0,2234(4)	116(2)
F(2)	0,9351(8)	0,0826(3)	-0,3471(5)	131(3)
F(3)	0,7380(8)	0,1014(5)	-0,3435(7)	212(5)
F(4)	0,8076(14)	0,1609(3)	-0,2669(5)	226(6)
F(5)	1,0162(10)	0,1396(4)	-0,2698(6)	187(4)
F(6)	0,8535(11)	0,1502(4)	-0,3882(5)	193(5)

Tab. 108: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,5518(1)	0,3646(1)	0,2283(1)	44(1)
P(1)	0,3645(2)	0,3063(2)	0,2809(1)	39(1)
C(111)	0,3042(6)	0,2235(5)	0,2100(4)	37(1)
C(112)	0,3820(7)	0,1499(6)	0,1584(4)	47(2)
C(113)	0,3335(9)	0,0800(7)	0,1078(5)	57(2)
C(114)	0,2131(9)	0,0857(7)	0,1078(5)	60(2)
C(115)	0,1370(8)	0,1580(7)	0,1583(5)	59(2)
C(116)	0,1826(7)	0,2265(7)	0,2105(5)	51(2)
C(121)	0,3569(6)	0,2211(6)	0,3741(4)	44(2)
C(122)	0,4430(7)	0,2310(6)	0,4214(4)	46(2)
C(123)	0,4400(8)	0,1629(7)	0,4914(5)	58(2)
C(124)	0,3557(8)	0,0834(7)	0,5118(5)	61(2)
C(125)	0,2700(9)	0,0723(8)	0,4652(6)	72(3)
C(126)	0,2703(8)	0,1413(7)	0,3966(5)	60(2)
C(131)	0,2606(7)	0,4219(6)	0,3099(4)	45(2)
C(132)	0,2416(8)	0,4969(7)	0,2471(5)	54(2)
C(133)	0,1684(8)	0,5886(7)	0,2665(6)	63(2)
C(134)	0,1141(8)	0,6070(7)	0,3484(7)	71(3)
C(135)	0,1319(8)	0,5349(8)	0,4121(7)	73(3)
C(136)	0,2052(7)	0,4417(6)	0,3922(5)	55(2)
N(1)	0,7254(6)	0,4140(5)	0,1835(4)	51(2)
C(11)	0,8263(8)	0,4254(6)	0,1705(5)	50(2)
C(12)	0,9558(8)	0,4390(7)	0,1555(7)	73(3)
Au(2)	0,2983(1)	0,8555(1)	0,2706(1)	50(1)
P(2)	0,4910(2)	0,8051(2)	0,2216(1)	38(1)
C(211)	0,5860(6)	0,9251(5)	0,2031(4)	35(1)
C(212)	0,5801(6)	0,9967(6)	0,2681(4)	42(2)
C(213)	0,6489(7)	1,0885(6)	0,2581(5)	46(2)
C(214)	0,7259(7)	1,1109(6)	0,1814(5)	50(2)
C(215)	0,7315(8)	1,0409(7)	0,1159(5)	58(2)
C(216)	0,6621(7)	0,9474(6)	0,1259(4)	48(2)
C(221)	0,5529(6)	0,7124(5)	0,2899(4)	40(2)
C(222)	0,4766(7)	0,6418(6)	0,3452(4)	49(2)
C(223)	0,5232(9)	0,5659(6)	0,3931(5)	58(2)
C(224)	0,6462(9)	0,5594(7)	0,3881(5)	63(2)
C(225)	0,7219(8)	0,6301(7)	0,3349(5)	60(2)
C(226)	0,6770(7)	0,7070(6)	0,2857(5)	46(2)
C(231)	0,5098(6)	0,7347(5)	0,1230(4)	40(2)
C(232)	0,4150(7)	0,7367(6)	0,0810(4)	47(2)
C(233)	0,4294(8)	0,6811(7)	0,0062(5)	58(2)

Fortsetzung von Tab. 108:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(234)	0,5348(9)	0,6271(7)	-0,0268(5)	57(2)
C(235)	0,6301(8)	0,6244(7)	0,0134(5)	56(2)
C(236)	0,6167(7)	0,6783(6)	0,0881(5)	50(2)
N(2)	0,1201(6)	0,9031(6)	0,2997(5)	60(2)
C(21)	0,0261(8)	0,9186(7)	0,2961(6)	59(2)
C(22)	-0,1004(8)	0,9418(9)	0,2906(8)	94(4)
P(3)	1,0225(2)	-0,2505(2)	0,0661(1)	56(1)
F(31)	1,1106(5)	-0,3542(4)	0,0634(4)	84(2)
F(32)	0,9709(6)	-0,2750(5)	0,1636(3)	92(2)
F(33)	0,9244(6)	-0,3299(6)	0,0455(4)	99(2)
F(34)	1,0734(7)	-0,2279(6)	-0,0311(4)	114(2)
F(35)	1,1236(6)	-0,1760(5)	0,0869(4)	96(2)
F(36)	0,9345(8)	-0,1503(6)	0,0699(6)	140(3)
P(4)	0,8492(2)	0,2494(2)	0,4044(2)	74(1)
F(41)	0,7716(6)	0,1422(5)	0,4166(4)	91(2)
F(42)	0,9425(14)	0,1837(17)	0,3563(15)	431(19)
F(43)	0,8817(17)	0,2292(9)	0,4856(10)	274(9)
F(44)	0,7485(9)	0,3144(8)	0,4480(12)	272(10)
F(45)	0,823(2)	0,2622(13)	0,3222(9)	383(16)
F(46)	0,9230(11)	0,3555(10)	0,3890(6)	231(7)

Tab. 109: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NMP})]\text{PF}_6$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,7478(1)	0,7284(1)	0,8364(1)	28(1)
P(1)	0,7854(1)	0,5799(1)	0,8456(1)	27(1)
C(111)	0,8114(3)	0,5835(3)	0,9549(3)	31(1)
C(112)	0,8565(4)	0,5110(4)	0,9737(3)	40(1)
C(113)	0,8718(4)	0,5099(5)	1,0567(3)	48(1)
C(114)	0,8425(4)	0,5824(5)	1,1213(3)	50(1)
C(115)	0,7962(4)	0,6521(5)	1,1031(3)	49(1)
C(116)	0,7815(4)	0,6544(4)	1,0204(3)	39(1)
C(121)	0,9064(3)	0,5741(3)	0,7956(2)	28(1)
C(122)	0,9128(3)	0,4695(3)	0,7530(3)	33(1)
C(123)	1,0075(4)	0,4711(4)	0,7161(3)	36(1)
C(124)	1,0977(4)	0,5753(4)	0,7213(3)	40(1)
C(125)	1,0942(4)	0,6791(4)	0,7651(3)	44(1)
C(126)	0,9979(4)	0,6782(4)	0,8011(3)	37(1)
C(131)	0,6680(3)	0,4407(3)	0,7986(3)	31(1)
C(132)	0,6453(4)	0,3909(4)	0,7106(3)	36(1)
C(133)	0,5507(4)	0,2887(4)	0,6766(4)	50(1)
C(134)	0,4783(5)	0,2365(5)	0,7291(4)	65(2)
C(135)	0,5017(5)	0,2856(5)	0,8149(4)	64(2)
C(136)	0,5960(4)	0,3867(5)	0,8509(3)	46(1)
O(1)	0,7058(2)	0,8633(2)	0,8304(2)	35(1)
N(1)	0,7262(4)	1,0496(3)	0,8767(2)	45(1)
C(11)	0,7665(4)	0,9703(4)	0,8635(3)	36(1)
C(12)	0,8115(7)	1,1684(5)	0,9131(4)	66(2)
C(13)	0,9163(7)	1,1533(6)	0,9307(6)	85(2)
C(14)	0,8914(5)	1,0254(5)	0,8890(4)	61(2)
C(15)	0,6090(6)	1,0258(6)	0,8576(6)	67(2)
Au(2)	0,6456(1)	0,6165(1)	0,6479(1)	28(1)
P(2)	0,4683(1)	0,5879(1)	0,6668(1)	26(1)
C(211)	0,4455(3)	0,6325(3)	0,7762(2)	29(1)
C(212)	0,4754(4)	0,5837(4)	0,8326(3)	37(1)
C(213)	0,4647(4)	0,6188(5)	0,9178(3)	46(1)
C(214)	0,4213(4)	0,7010(4)	0,9471(3)	46(1)
C(215)	0,3881(4)	0,7464(4)	0,8913(3)	46(1)
C(216)	0,4007(4)	0,7137(4)	0,8064(3)	37(1)
C(221)	0,3695(3)	0,4379(3)	0,6252(2)	29(1)
C(222)	0,3911(4)	0,3628(4)	0,5570(3)	34(1)
C(223)	0,3140(4)	0,2484(4)	0,5243(3)	43(1)
C(224)	0,2145(4)	0,2068(4)	0,5588(3)	48(1)
C(225)	0,1924(4)	0,2809(4)	0,6255(4)	51(1)

Fortsetzung von Tab. 109:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(226)	0,2686(4)	0,3952(4)	0,6594(3)	42(1)
C(231)	0,4251(3)	0,6716(3)	0,6133(2)	28(1)
C(232)	0,3292(3)	0,6211(4)	0,5539(3)	37(1)
C(233)	0,3009(4)	0,6909(5)	0,5157(3)	50(1)
C(234)	0,3646(5)	0,8085(6)	0,5385(4)	58(1)
C(235)	0,4605(5)	0,8588(5)	0,5975(4)	53(1)
C(236)	0,4925(4)	0,7907(4)	0,6337(3)	39(1)
O(2)	0,8037(2)	0,6323(2)	0,6136(2)	34(1)
N(2)	0,9796(3)	0,7308(3)	0,5858(2)	36(1)
C(21)	0,8890(3)	0,7262(3)	0,6219(2)	30(1)
C(22)	1,0707(4)	0,8472(5)	0,6078(3)	48(1)
C(23)	1,0162(5)	0,9254(5)	0,6515(4)	55(1)
C(24)	0,9076(4)	0,8453(4)	0,6750(3)	44(1)
C(25)	0,9920(5)	0,6293(6)	0,5334(5)	55(2)
P(3)	1,2508(1)	1,0218(1)	0,8832(1)	51(1)
F(31)	1,2425(4)	0,9225(3)	0,9244(2)	84(1)
F(32)	1,2559(3)	1,1189(3)	0,8410(3)	85(1)
F(33)	1,2867(4)	0,9570(4)	0,8020(3)	101(1)
F(34)	1,1236(3)	0,9469(3)	0,8433(3)	104(2)
F(35)	1,3787(4)	1,0922(5)	0,9176(4)	149(2)
F(36)	1,2157(7)	1,0846(4)	0,9652(3)	165(3)
P(4)	0,8102(1)	1,1131(1)	0,6402(1)	43(1)
F(41)	0,8456(3)	1,2188(2)	0,6001(2)	62(1)
F(42)	0,7735(3)	1,0071(3)	0,6793(2)	73(1)
F(43)	0,9096(4)	1,1884(4)	0,7146(2)	93(1)
F(44)	0,7157(3)	1,0358(3)	0,5619(3)	97(1)
F(45)	0,7288(4)	1,1567(4)	0,6910(3)	118(2)
F(46)	0,8936(4)	1,0681(4)	0,5865(3)	93(1)

Tab. 110: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PF}_6$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(2)	0,0000	0,0000	0,0000	37(1)
Au(1A)	0,0825(1)	0,0825(1)	0,0825(1)	69(1)
Au(1B)	0,0535(2)	0,0499(2)	0,1208(2)	54(1)
P(1)	0,1494(3)	0,1494(3)	0,1494(3)	166(6)
C(11)	0,235(2)	0,172(3)	0,1050(17)	190(15)
C(12)	0,260(2)	0,2405(18)	0,1101(18)	163(12)
C(13)	0,334(2)	0,252(4)	0,074(2)	300(4)
C(14)	0,375(3)	0,0204(5)	0,048(3)	280(4)
C(15)	0,324(5)	0,138(3)	0,050(3)	240(3)
C(16)	0,271(3)	0,120(4)	0,072(4)	310(5)

Tab. 111: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $Au_{11}(PPh_3)_7Cl_3 \cdot CH_2Cl_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,0294(1)	0,2561(1)	0,8706(1)	57(1)
Au(2)	0,0572(1)	0,1989(1)	0,7910(1)	63(1)
Au(3)	0,1752(1)	0,2575(1)	0,8515(1)	65(1)
Au(4)	0,1073(1)	0,1708(1)	0,8958(1)	69(1)
Au(5)	-0,0493(1)	0,1693(1)	0,8749(1)	66(1)
Au(6)	-0,0835(1)	0,2499(1)	0,8026(1)	69(1)
Au(7)	0,0594(1)	0,3141(1)	0,7920(1)	62(1)
Au(8)	0,1077(1)	0,2623(1)	0,9564(1)	67(1)
Au(9)	-0,0553(1)	0,2521(1)	0,9477(1)	68(1)
Au(10)	-0,0681(1)	0,3334(1)	0,8705(1)	65(1)
Au(11)	0,0902(1)	0,3483(1)	0,8928(1)	68(1)
P(1)	0,0693(2)	0,1443(2)	0,7256(2)	64(1)
P(2)	0,3011(2)	0,2568(2)	0,8417(2)	66(1)
P(3)	-0,1104(3)	0,0935(2)	0,8791(2)	72(1)
P(4)	0,0739(2)	0,3720(2)	0,7296(2)	62(1)
P(5)	0,1793(3)	0,2713(2)	1,0267(2)	74(1)
P(6)	-0,1227(3)	0,2514(2)	1,0177(2)	67(1)
P(7)	-0,1537(2)	0,3980(2)	0,8656(2)	66(1)
Cl(1)	0,1746(3)	0,0955(2)	0,9145(2)	88(1)
Cl(2)	-0,1836(3)	0,2475(2)	0,7432(2)	88(1)
Cl(3)	0,1503(3)	0,4257(2)	0,9159(2)	92(1)
C(111)	0,1463(10)	0,0995(6)	0,7327(6)	67(4)
C(112)	0,1757(10)	0,0720(6)	0,6940(7)	77(5)
C(113)	0,2367(12)	0,0422(7)	0,7024(7)	86(5)
C(114)	0,2689(11)	0,0363(7)	0,7474(8)	90(6)
C(115)	0,2401(12)	0,0626(8)	0,7868(8)	96(6)
C(116)	0,1794(11)	0,0946(6)	0,7789(7)	81(5)
C(121)	-0,0151(9)	0,1079(6)	0,7100(6)	65(4)
C(122)	0,2791(11)	0,2087(6)	0,7498(7)	81(5)
C(123)	0,2982(11)	0,1812(6)	0,7089(7)	80(5)
C(124)	0,3668(13)	0,1614(7)	0,7076(8)	92(6)
C(125)	0,4207(15)	0,1664(10)	0,7461(11)	131(9)
C(126)	0,4006(12)	0,1968(8)	0,7874(8)	103(7)
C(131)	0,0820(10)	0,1761(6)	0,6672(6)	69(4)
C(132)	0,1083(10)	0,2275(6)	0,6659(6)	73(5)
C(133)	0,1190(11)	0,2524(7)	0,6239(8)	86(6)
C(134)	0,1095(12)	0,2286(8)	0,5771(8)	92(6)
C(135)	0,0847(11)	0,1787(8)	0,5783(7)	86(5)
C(136)	0,0689(11)	0,1543(7)	0,6213(7)	78(5)
C(211)	0,3397(10)	0,3193(6)	0,8298(7)	73(4)

Fortsetzung von Tab. 111:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(212)	-0,0776(13)	0,1352(9)	0,7053(10)	119(8)
C(213)	-0,1444(13)	0,1112(11)	0,6914(8)	118(8)
C(214)	-0,1404(16)	0,0559(11)	0,6802(11)	137(10)
C(215)	-0,0771(15)	0,0307(10)	0,6881(11)	131(10)
C(216)	-0,0128(12)	0,0550(8)	0,7013(7)	92(6)
C(221)	0,3289(11)	0,2176(7)	0,7882(6)	77(5)
C(222)	0,4094(10)	0,3259(8)	0,8086(7)	87(5)
C(223)	0,4335(14)	0,3753(9)	0,8014(8)	103(7)
C(224)	0,3939(16)	0,4164(8)	0,8119(10)	123(10)
C(225)	0,3269(16)	0,4111(7)	0,8327(9)	113(8)
C(226)	0,3016(13)	0,3618(7)	0,8427(7)	89(6)
C(231)	0,3562(11)	0,2312(7)	0,8931(7)	82(5)
C(232)	0,4236(14)	0,2520(9)	0,9106(9)	115(8)
C(233)	0,4666(16)	0,2215(15)	0,9441(10)	155(12)
C(234)	0,4460(18)	0,1809(15)	0,9667(10)	165(16)
C(235)	0,380(3)	0,1620(11)	0,9481(13)	190(18)
C(236)	0,3330(14)	0,1850(9)	0,9138(10)	128(10)
C(311)	-0,1113(10)	0,0645(6)	0,9408(6)	72(4)
C(312)	-0,0993(14)	0,0126(7)	0,9471(8)	103(7)
C(313)	-0,0974(17)	-0,0077(8)	0,9967(9)	132(10)
C(314)	-0,1147(13)	0,0250(7)	1,0355(8)	100(7)
C(315)	-0,1239(17)	0,0743(8)	1,0272(8)	124(10)
C(316)	-0,1245(14)	0,0943(7)	0,9817(8)	101(7)
C(321)	-0,0700(12)	0,0426(7)	0,8425(8)	87(6)
C(322)	0,0058(11)	0,0401(6)	0,8405(6)	73(5)
C(323)	0,0372(15)	-0,0016(8)	0,8199(9)	110(7)
C(324)	-0,0037(19)	-0,0415(10)	0,8001(11)	128(10)
C(325)	-0,078(2)	-0,0384(9)	0,7994(10)	136(11)
C(326)	-0,1152(13)	0,0048(7)	0,8172(7)	97(6)
C(331)	-0,2115(11)	0,0977(7)	0,8590(8)	85(5)
C(332)	-0,2642(11)	0,0736(8)	0,8825(9)	96(7)
C(333)	-0,3378(19)	0,0801(11)	0,8647(12)	142(12)
C(334)	-0,3539(16)	0,1126(9)	0,8278(15)	147(13)
C(335)	-0,2969(16)	0,1362(9)	0,8030(12)	144(12)
C(336)	-0,2258(11)	0,1279(7)	0,8193(9)	93(6)
C(411)	0,0157(10)	0,3567(6)	0,6748(6)	70(4)
C(412)	-0,0375(9)	0,3208(7)	0,6791(6)	76(5)
C(413)	0,0836(13)	0,3095(9)	0,6380(9)	113(8)
C(414)	-0,0814(13)	0,3378(9)	0,5962(8)	111(8)
C(415)	-0,0240(16)	0,3722(10)	0,5914(8)	138(11)
C(416)	0,0240(12)	0,3825(9)	0,6298(8)	105(7)
C(421)	0,0506(10)	0,4356(6)	0,7490(7)	74(4)

Fortsetzung von Tab. 111:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(422)	0,0769(13)	0,4513(6)	0,7944(7)	96(7)
C(423)	0,0658(16)	0,5000(9)	0,8120(11)	133(11)
C(424)	0,0305(18)	0,5363(10)	0,7828(16)	160(15)
C(425)	0,0020(15)	0,5221(9)	0,7404(16)	173(17)
C(426)	0,0137(13)	0,4720(7)	0,7187(10)	112(7)
C(431)	0,1697(10)	0,3785(6)	0,7069(6)	69(4)
C(432)	0,1926(11)	0,4211(7)	0,6820(7)	82(5)
C(433)	0,2622(11)	0,4225(7)	0,6631(7)	83(5)
C(434)	0,3125(12)	0,3832(8)	0,6716(8)	94(6)
C(435)	0,2891(11)	0,3383(8)	0,6966(8)	91(6)
C(436)	0,2197(10)	0,3375(7)	0,7155(7)	75(5)
C(511)	0,1949(10)	0,2115(7)	1,0581(7)	74(4)
C(512)	0,2023(12)	0,2061(9)	1,1110(8)	102(7)
C(513)	0,2150(16)	0,1592(10)	1,1308(8)	120(9)
C(514)	0,2211(13)	0,1189(9)	1,1051(10)	113(8)
C(515)	0,2144(13)	0,1217(8)	1,0535(10)	114(8)
C(516)	0,2007(11)	0,1682(7)	1,0297(8)	95(6)
C(521)	0,2695(10)	0,2993(7)	1,0169(6)	71(4)
C(522)	0,2754(11)	0,3362(8)	0,9821(9)	100(7)
C(523)	0,3403(15)	0,3621(10)	0,9743(9)	124(8)
C(524)	0,4040(18)	0,3486(10)	1,0053(10)	135(10)
C(525)	0,4001(13)	0,3130(12)	1,0399(11)	150(12)
C(526)	0,3345(14)	0,2869(9)	1,0441(10)	120(8)
C(531)	0,1432(11)	0,3135(7)	1,0747(7)	84(5)
C(532)	0,1887(14)	0,3418(10)	1,1052(10)	138(10)
C(533)	0,1556(19)	0,3774(11)	1,1395(11)	157(12)
C(534)	0,0827(14)	0,3756(12)	1,1478(12)	148(12)
C(535)	0,0436(16)	0,3498(12)	1,1142(13)	170(15)
C(536)	0,0702(11)	0,3203(8)	1,0763(10)	118(9)
C(611)	-0,1492(9)	0,3157(5)	1,0372(5)	60(4)
C(612)	-0,1081(10)	0,3560(7)	1,0199(6)	76(5)
C(613)	-0,1289(12)	0,4067(7)	1,0310(8)	92(6)
C(614)	-0,1883(14)	0,4161(7)	1,0608(7)	94(7)
C(615)	-0,2271(13)	0,3749(7)	1,0784(8)	96(6)
C(616)	-0,2104(10)	0,3262(7)	1,0650(8)	88(6)
C(621)	-0,0707(10)	0,2232(6)	1,0708(7)	75(5)
C(622)	-0,0244(11)	0,1840(7)	1,0605(6)	79(5)
C(623)	0,0148(14)	0,1598(8)	1,0974(11)	114(8)
C(624)	0,0078(14)	0,1767(10)	1,1473(10)	113(8)
C(625)	-0,0390(13)	0,2192(9)	1,1568(8)	99(6)
C(626)	-0,0809(12)	0,2409(7)	1,1198(7)	84(5)
C(631)	-0,2089(9)	0,2151(6)	1,0118(6)	63(4)

Fortsetzung von Tab. 111:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(632)	-0,2470(10)	0,2128(7)	0,9672(8)	89(6)
C(633)	-0,3109(12)	0,1834(8)	0,9579(7)	90(6)
C(634)	-0,3357(12)	0,1552(8)	0,9965(9)	99(7)
C(635)	-0,2989(11)	0,1549(7)	1,0411(10)	102(8)
C(636)	-0,2360(10)	0,1857(6)	1,0500(7)	79(5)
C(711)	-0,1287(11)	0,4531(5)	0,9048(6)	72(5)
C(712)	-0,0585(11)	0,4652(7)	0,9130(7)	82(5)
C(713)	-0,0378(15)	0,5070(9)	0,9373(8)	111(8)
C(714)	-0,0888(17)	0,5345(8)	0,9611(9)	110(8)
C(715)	-0,1595(15)	0,5228(8)	0,9551(8)	99(6)
C(716)	-0,1825(13)	0,4815(6)	0,9269(8)	96(6)
C(721)	-0,2491(11)	0,3817(7)	0,8824(7)	82(5)
C(722)	-0,2597(11)	0,3510(8)	0,9239(8)	95(6)
C(723)	-0,3243(12)	0,3382(9)	0,9422(9)	108(8)
C(724)	-0,3878(15)	0,3559(10)	0,9183(11)	130(10)
C(725)	-0,3816(14)	0,3881(10)	0,8773(11)	128(9)
C(726)	-0,3091(13)	0,4020(9)	0,8619(9)	108(7)
C(731)	-0,1649(9)	0,4254(6)	0,8047(6)	72(4)
C(732)	-0,1598(12)	0,3919(6)	0,7641(7)	89(6)
C(733)	-0,1692(13)	0,4104(8)	0,7171(8)	102(7)
C(734)	-0,1840(11)	0,4629(7)	0,7092(8)	92(6)
C(735)	-0,1886(14)	0,4949(8)	0,7482(7)	109(8)
C(736)	-0,1752(4)	0,4749(3)	0,7954(3)	91(6)
Cl(11)	0,0900(4)	0,2542(3)	0,3412(3)	114(4)
Cl(12)	0,1123(4)	0,1976(3)	0,2546(3)	248(13)
C(1)	0,1601(4)	0,2213(3)	0,3079(3)	61(8)
Cl(21)	0,1496(4)	0,5236(3)	0,4681(3)	236(12)
Cl(22)	0,1223(4)	0,5073(3)	0,5863(3)	295(16)
C(2)	0,1775(4)	0,5122(3)	0,5278(3)	240(4)

Tab. 112: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,2171(1)	0,1971(1)	0,2282(1)	23(1)
Au(2)	0,3007(1)	0,1891(1)	0,2830(1)	26(1)
Au(3)	0,2975(1)	0,1113(1)	0,1860(1)	29(1)
Au(4)	0,2994(1)	0,2770(1)	0,1877(1)	31(1)
Au(5)	0,2181(1)	0,2583(1)	0,3317(1)	33(1)
Au(6)	0,2181(1)	0,0951(1)	0,3147(1)	30(1)
P(1)	0,1405(1)	0,2085(2)	0,1868(1)	27(1)
P(2)	0,3800(1)	0,1944(2)	0,3195(1)	28(1)
Au(1A)	0,1971(4)	0,1996(3)	0,2114(4)	41(2)
Au(2A)	0,3220(5)	0,1861(4)	0,2932(3)	47(2)
Au(3A)	0,2887(2)	0,0860(6)	0,2085(3)	42(2)
Au(4A)	0,2895(4)	0,2882(8)	0,2111(5)	70(3)
Au(5A)	0,2300(3)	0,2751(6)	0,3151(3)	55(2)
Au(6A)	0,2231(5)	0,0888(7)	0,2973(3)	41(2)
P(1A)	0,1204(13)	0,208(3)	0,173(2)	45(10)
P(2A)	0,399(2)	0,197(4)	0,3344(15)	77(18)
P(3)	0,3232(1)	-0,0179(1)	0,1592(1)	32(1)
P(4)	0,3311(1)	0,4031(1)	0,1637(1)	34(1)
P(5)	0,2051(1)	0,3606(1)	0,3914(1)	36(1)
P(6)	0,1851(1)	-0,0219(1)	0,3498(1)	32(1)
C(111)	0,1363(4)	0,2755(5)	0,1298(3)	38(2)
C(112)	0,1750(4)	0,2767(6)	0,0956(4)	52(2)
C(113)	0,1744(5)	0,3221(8)	0,0496(4)	71(3)
C(114)	0,1317(6)	0,3700(8)	0,0382(4)	79(4)
C(115)	0,0915(5)	0,3709(9)	0,0718(5)	82(4)
C(116)	0,0934(5)	0,3204(7)	0,1180(4)	65(3)
C(121)	0,1164(3)	0,1093(5)	0,1634(4)	42(2)
C(122)	0,0965(4)	0,0972(6)	0,1144(4)	59(3)
C(123)	0,0769(5)	0,0218(7)	0,0997(5)	70(3)
C(124)	0,0766(5)	-0,0409(7)	0,1342(5)	65(3)
C(125)	0,0958(4)	-0,0322(6)	0,1831(5)	63(3)
C(126)	0,1160(4)	0,0428(6)	0,1981(5)	62(3)
C(131)	0,0928(3)	0,2471(6)	0,2304(3)	40(2)
C(132)	0,0483(4)	0,2069(7)	0,2403(5)	60(3)
C(133)	0,0168(5)	0,2395(9)	0,2779(6)	83(4)
C(134)	0,0284(6)	0,3084(8)	0,3049(5)	75(4)
C(135)	0,0724(5)	0,3482(9)	0,2952(4)	73(4)
C(136)	0,1041(5)	0,3174(7)	0,2591(4)	64(3)
C(211)	0,3880(3)	0,2724(5)	0,3699(3)	36(2)
C(212)	0,4198(4)	0,2621(5)	0,4119(4)	47(2)

Fortsetzung von Tab. 112:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(213)	0,4246(5)	0,3248(6)	0,4493(4)	58(3)
C(214)	0,3993(4)	0,3989(5)	0,4436(4)	49(2)
C(215)	0,3692(4)	0,4108(6)	0,4005(4)	53(2)
C(216)	0,3626(4)	0,3473(5)	0,3636(4)	51(2)
C(221)	0,3995(3)	0,0985(5)	0,3516(3)	37(2)
C(222)	0,3654(4)	0,0540(6)	0,3793(4)	49(2)
C(223)	0,3793(5)	-0,0151(6)	0,4071(4)	60(3)
C(224)	0,4284(5)	-0,0418(6)	0,4058(4)	62(3)
C(225)	0,4622(5)	0,0002(6)	0,3782(4)	63(3)
C(226)	0,4486(4)	0,0713(6)	0,3517(4)	52(2)
C(231)	0,4293(3)	0,2159(5)	0,2735(3)	37(2)
C(232)	0,4619(4)	0,2835(7)	0,2792(4)	55(3)
C(233)	0,5003(4)	0,2948(8)	0,2436(4)	65(3)
C(234)	0,5074(4)	0,2392(7)	0,2029(4)	58(3)
C(235)	0,4748(4)	0,1728(7)	0,1972(4)	53(3)
C(236)	0,4361(4)	0,1622(6)	0,2318(3)	45(2)
C(311)	0,2840(3)	-0,0623(5)	0,1092(3)	35(2)
C(312)	0,2324(4)	-0,0620(7)	0,1162(4)	54(3)
C(313)	0,2013(4)	-0,0988(8)	0,0787(5)	69(3)
C(314)	0,2206(5)	-0,1374(7)	0,0364(4)	66(3)
C(315)	0,2712(4)	-0,1371(7)	0,0292(4)	58(3)
C(316)	0,3027(4)	-0,0996(6)	0,0644(3)	47(2)
C(321)	0,3281(3)	-0,0980(5)	0,2086(3)	36(2)
C(322)	0,3419(4)	-0,0768(6)	0,2588(3)	51(2)
C(323)	0,3487(5)	-0,1386(7)	0,2963(4)	67(3)
C(324)	0,3420(5)	-0,2202(7)	0,2841(4)	59(3)
C(325)	0,3281(5)	-0,2407(6)	0,2351(4)	61(3)
C(326)	0,3203(4)	-0,1806(5)	0,1967(4)	48(2)
C(331)	0,3852(3)	-0,0127(5)	0,1321(3)	31(2)
C(332)	0,3975(4)	0,0525(6)	0,1001(4)	45(2)
C(333)	0,4444(4)	0,0564(6)	0,0766(4)	53(2)
C(334)	0,4789(4)	-0,0033(6)	0,0858(4)	52(2)
C(335)	0,4673(4)	-0,0690(7)	0,1192(5)	64(3)
C(336)	0,4209(4)	-0,0735(6)	0,1420(4)	55(3)
C(411)	0,3749(3)	0,3830(5)	0,1116(3)	38(2)
C(412)	0,4089(4)	0,3194(6)	0,1194(4)	46(2)
C(413)	0,4457(4)	0,3024(7)	0,0837(4)	59(3)
C(414)	0,4473(4)	0,3477(7)	0,0381(4)	57(3)
C(415)	0,4144(5)	0,4092(7)	0,0292(4)	63(3)
C(416)	0,3770(4)	0,4279(6)	0,0664(4)	51(2)
C(421)	0,2877(4)	0,4832(5)	0,1421(4)	43(2)
C(422)	0,3045(4)	0,5629(5)	0,1341(4)	53(3)

Fortsetzung von Tab. 112:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(423)	0,2694(6)	0,6263(7)	0,1212(5)	82(4)
C(424)	0,2216(6)	0,6072(9)	0,1142(6)	88(5)
C(425)	0,2041(5)	0,5289(10)	0,1228(6)	91(4)
C(426)	0,2377(4)	0,4651(8)	0,1369(5)	67(3)
C(431)	0,3668(3)	0,4572(5)	0,2145(3)	34(2)
C(432)	0,4185(4)	0,4647(7)	0,2128(4)	58(3)
C(433)	0,4426(5)	0,5100(9)	0,2529(5)	77(4)
C(434)	0,4167(4)	0,5446(6)	0,2928(4)	56(3)
C(435)	0,3665(5)	0,5374(6)	0,2925(4)	57(3)
C(436)	0,3416(4)	0,4943(6)	0,2546(4)	52(2)
C(511)	0,1419(3)	0,3696(5)	0,4149(3)	38(2)
C(512)	0,1165(4)	0,4434(6)	0,4180(5)	61(3)
C(513)	0,0677(5)	0,4463(8)	0,4383(6)	87(4)
C(514)	0,0457(5)	0,3764(9)	0,4543(5)	76(4)
C(515)	0,0699(4)	0,3023(8)	0,4527(5)	70(3)
C(516)	0,1182(4)	0,2986(6)	0,4312(4)	58(3)
C(521)	0,2207(3)	0,4643(5)	0,3669(3)	38(2)
C(522)	0,2055(4)	0,4810(6)	0,3177(4)	54(3)
C(523)	0,2133(5)	0,5600(7)	0,2969(5)	71(3)
C(524)	0,2361(4)	0,6207(6)	0,3260(5)	61(3)
C(525)	0,2532(5)	0,6013(6)	0,3743(5)	66(3)
C(526)	0,2457(4)	0,5232(6)	0,3948(4)	52(2)
C(531)	0,2418(3)	0,3391(5)	0,4501(3)	39(2)
C(532)	0,2763(4)	0,2752(6)	0,4494(4)	50(2)
C(533)	0,3029(4)	0,2539(7)	0,4936(5)	65(3)
C(534)	0,2953(5)	0,2988(8)	0,5401(4)	69(3)
C(535)	0,2608(5)	0,3622(7)	0,5408(4)	67(3)
C(536)	0,2335(4)	0,3837(6)	0,4960(4)	52(2)
C(611)	0,2246(3)	-0,0650(5)	0,4006(3)	35(2)
C(612)	0,2461(4)	-0,1430(6)	0,3971(4)	52(2)
C(613)	0,2766(5)	-0,1708(7)	0,4378(5)	64(3)
C(614)	0,2846(4)	-0,1280(7)	0,4803(4)	62(3)
C(615)	0,2637(5)	-0,0502(8)	0,4845(4)	68(3)
C(616)	0,2338(4)	-0,0183(7)	0,4452(4)	56(3)
C(621)	0,1701(3)	-0,1055(5)	0,3052(3)	36(2)
C(622)	0,1283(5)	-0,1556(8)	0,3116(4)	70(4)
C(623)	0,1187(6)	-0,2202(7)	0,2772(5)	78(4)
C(624)	0,1484(5)	-0,2334(6)	0,2360(4)	60(3)
C(625)	0,1899(5)	-0,1851(7)	0,2295(4)	65(3)
C(626)	0,1996(4)	-0,1201(6)	0,2633(4)	57(3)
C(631)	0,1285(3)	0,0041(5)	0,3828(3)	35(2)
C(632)	0,1110(4)	-0,0438(5)	0,4242(3)	43(2)

Fortsetzung von Tab. 112:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(633)	0,0663(4)	-0,0232(7)	0,4482(4)	58(3)
C(634)	0,0387(4)	0,0459(7)	0,4321(4)	62(3)
C(635)	0,0567(4)	0,0949(6)	0,3926(4)	56(3)
C(636)	0,1009(3)	0,0743(6)	0,3673(4)	43(2)
P(7)	0,4098(1)	0,6804(1)	0,4448(1)	40(1)
F(71)	0,4452(3)	0,6429(6)	0,4020(3)	96(3)
F(72)	0,3746(3)	0,7195(5)	0,4868(3)	78(2)
F(73)	0,4558(3)	0,7197(8)	0,4720(4)	149(5)
F(74)	0,4062(6)	0,7579(7)	0,4116(5)	197(7)
F(75)	0,4176(5)	0,6054(7)	0,4795(5)	168(6)
F(76)	0,3641(4)	0,6462(10)	0,4159(5)	175(6)
P(8)	0,0841(1)	0,7113(2)	0,0663(1)	55(1)
F(81)	0,0818(3)	0,8071(4)	0,0471(3)	75(2)
F(82)	0,0861(3)	0,6180(5)	0,0833(4)	97(3)
F(83)	0,1246(3)	0,6928(5)	0,0242(3)	83(2)
F(84)	0,1265(3)	0,7339(5)	0,1081(3)	90(2)
F(85)	0,0430(3)	0,7306(6)	0,1087(3)	98(3)
F(86)	0,0410(3)	0,6899(4)	0,0250(3)	73(2)
C(10)	0,0764(7)	0,7076(12)	0,4259(7)	117(6)
Cl(11)	0,1337(2)	0,6767(3)	0,4044(2)	129(2)
Cl(12)	0,0300(3)	0,6817(7)	0,3830(4)	243(5)
C(20)	0,5714(8)	0,2105(8)	0,4162(5)	105(6)
Cl(21)	0,5719(2)	0,1984(2)	0,3491(1)	90(1)
Cl(22)	0,5652(2)	0,1171(2)	0,4478(2)	115(2)
C(30)	-0,0520(8)	0,0203(12)	0,3145(8)	138(8)
Cl(31)	0,0021(2)	-0,0380(5)	0,2978(3)	184(3)
Cl(32)	-0,0833(3)	0,0564(3)	0,2635(4)	226(5)

Tab. 113: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[C(AuPPh_3)_6](BF_4)_2 \cdot 3CH_2Cl_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,3228(1)	0,8057(1)	0,1971(1)	43(1)
Au(2)	0,1934(1)	0,8048(1)	0,2828(1)	38(1)
Au(3)	0,2221(2)	0,9118(4)	0,1945(1)	39(1)
Au(4)	0,2253(1)	0,7314(2)	0,1747(1)	42(1)
Au(5)	0,2826(1)	0,7011(1)	0,2783(1)	41(1)
Au(6)	0,2894(1)	0,9043(1)	0,2858(1)	39(1)
P(1)	0,3975(2)	0,7977(4)	0,1615(2)	45(1)
P(2)	0,1216(2)	0,8030(4)	0,3240(3)	41(1)
Au(1A)	0,2980(2)	0,8040(2)	0,2127(1)	39(1)
Au(2A)	0,2153(1)	0,7993(2)	0,2660(1)	38(1)
Au(3A)	0,2169(4)	0,9091(9)	0,1808(3)	33(1)
Au(4A)	0,2163(3)	0,7400(6)	0,1594(3)	45(1)
Au(5A)	0,2963(1)	0,7121(2)	0,3075(2)	45(1)
Au(6A)	0,2969(1)	0,8829(2)	0,3111(2)	46(1)
P(1A)	0,3751(6)	0,7962(11)	0,1753(6)	42(4)
P(2A)	0,1416(6)	0,7958(10)	0,3059(6)	36(3)
P(3)	0,1847(1)	1,0232(2)	0,1481(1)	40(1)
P(4)	0,1997(1)	0,6392(3)	0,1058(2)	53(1)
P(5)	0,3203(1)	0,5843(3)	0,3206(2)	61(1)
P(6)	0,3270(1)	1,0144(3)	0,3316(2)	50(1)
C(1)	0,2574(6)	0,8086(11)	0,2406(7)	58(4)
C(111)	0,4148(9)	0,8985(13)	0,1369(7)	80(6)
C(112)	0,3781(8)	0,9481(14)	0,1120(8)	85(6)
C(113)	0,3922(9)	1,0249(15)	0,0889(7)	82(6)
C(114)	0,4389(12)	1,0509(17)	0,0938(9)	112(9)
C(115)	0,4740(12)	1,0014(18)	0,1200(13)	150(13)
C(116)	0,4627(9)	0,9241(17)	0,1392(10)	116(9)
C(121)	0,4013(8)	0,7222(12)	0,1091(10)	88(7)
C(122)	0,4389(10)	0,7246(17)	0,0744(9)	108(9)
C(123)	0,4413(11)	0,6633(18)	0,0375(10)	122(10)
C(124)	0,4100(10)	0,5940(17)	0,0368(10)	104(8)
C(125)	0,3738(10)	0,5903(16)	0,0698(11)	104(8)
C(126)	0,3680(9)	0,6540(19)	0,1082(10)	108(8)
C(131)	0,4392(9)	0,7653(15)	0,2131(8)	87(6)
C(132)	0,4487(10)	0,8177(19)	0,2574(11)	143(12)
C(133)	0,4852(9)	0,7961(18)	0,2959(10)	108(8)
C(134)	0,5103(8)	0,7223(19)	0,2901(9)	94(7)
C(135)	0,4996(10)	0,667(2)	0,2492(10)	143(13)
C(136)	0,4622(10)	0,6922(18)	0,2102(8)	107(8)
C(211)	0,1202(7)	0,7241(12)	0,3740(7)	69(5)

Fortsetzung von Tab. 113:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(212)	0,1628(8)	0,7040(13)	0,4023(9)	86(6)
C(213)	0,1636(10)	0,6458(18)	0,4435(9)	106(9)
C(214)	0,1204(13)	0,6132(18)	0,4588(10)	125(11)
C(215)	0,0786(11)	0,6316(18)	0,4298(11)	123(10)
C(216)	0,0771(7)	0,6891(15)	0,3866(10)	100(8)
C(221)	0,1073(7)	0,9033(13)	0,3506(9)	78(6)
C(222)	0,0916(8)	0,9140(17)	0,4015(9)	92(7)
C(223)	0,0822(9)	0,9910(17)	0,4194(11)	104(8)
C(224)	0,0848(8)	1,0616(15)	0,3856(12)	100(8)
C(225)	0,0995(8)	1,0514(15)	0,3366(11)	93(7)
C(226)	0,1115(8)	0,9739(16)	0,3194(9)	92(7)
C(231)	0,0744(7)	0,7757(12)	0,2720(7)	67(5)
C(232)	0,0301(7)	0,8170(14)	0,2696(9)	87(6)
C(233)	-0,0052(7)	0,7952(15)	0,2310(8)	81(6)
C(234)	0,0060(7)	0,7347(14)	0,1938(9)	83(6)
C(235)	0,0509(7)	0,6920(15)	0,1948(9)	90(6)
C(236)	0,0854(7)	0,7170(15)	0,2326(7)	82(6)
C(311)	0,1260(5)	0,9954(10)	0,1161(6)	46(4)
C(312)	0,1083(5)	1,0434(12)	0,0726(6)	56(4)
C(313)	0,0603(6)	1,0286(14)	0,0510(7)	73(5)
C(314)	0,0338(6)	0,9627(14)	0,0715(7)	73(6)
C(315)	0,0529(6)	0,9136(13)	0,1124(8)	71(5)
C(316)	0,0989(5)	0,9309(10)	0,1330(6)	54(4)
C(321)	0,1717(5)	1,1127(9)	0,1911(5)	41(3)
C(322)	0,2032(5)	1,1332(11)	0,2307(6)	58(4)
C(323)	0,1941(6)	1,1998(12)	0,2655(6)	57(4)
C(324)	0,1531(7)	1,2457(12)	0,2595(7)	65(5)
C(325)	0,1205(7)	1,2267(13)	0,2176(8)	89(7)
C(326)	0,1290(7)	1,1616(14)	0,1842(7)	78(6)
C(331)	0,2219(4)	1,0637(10)	0,0961(5)	43(3)
C(332)	0,2438(6)	1,1405(11)	0,0965(7)	62(5)
C(333)	0,2726(7)	1,1658(14)	0,0584(8)	85(6)
C(334)	0,2812(7)	1,1134(16)	0,0160(7)	82(6)
C(335)	0,2590(8)	1,0371(19)	0,0135(9)	123(11)
C(336)	0,2295(7)	1,0108(15)	0,0534(8)	87(7)
C(411)	0,2160(6)	0,5325(10)	0,1282(7)	58(4)
C(412)	0,2027(5)	0,5125(11)	0,1807(6)	53(4)
C(413)	0,2128(6)	0,4298(13)	0,1980(8)	73(5)
C(414)	0,2384(7)	0,3729(12)	0,1703(8)	74(5)
C(415)	0,2535(7)	0,3963(12)	0,1219(8)	74(5)
C(416)	0,2434(6)	0,4749(12)	0,1001(8)	69(5)
C(421)	0,1346(6)	0,6333(11)	0,0849(7)	61(4)

Fortsetzung von Tab. 113:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(422)	0,1080(5)	0,5606(13)	0,0876(7)	67(5)
C(423)	0,0586(7)	0,5606(15)	0,0687(8)	84(6)
C(424)	0,0373(7)	0,6343(15)	0,0507(8)	77(6)
C(425)	0,0624(8)	0,7062(16)	0,0490(8)	89(6)
C(426)	0,1128(7)	0,7058(14)	0,0636(8)	83(6)
C(431)	0,2286(6)	0,6585(11)	0,0444(7)	60(4)
C(432)	0,2188(9)	0,6126(15)	-0,0007(9)	95(7)
C(433)	0,2433(9)	0,6288(18)	-0,0457(8)	100(8)
C(434)	0,2770(12)	0,689(2)	-0,0487(12)	144(15)
C(435)	0,2904(8)	0,736(2)	-0,0024(11)	115(10)
C(436)	0,2670(6)	0,7189(13)	0,0432(8)	79(6)
C(511)	0,2783(6)	0,5035(11)	0,3454(7)	60(5)
C(512)	0,2941(6)	0,4223(12)	0,3538(7)	64(5)
C(513)	0,2627(7)	0,3618(12)	0,3717(8)	78(6)
C(514)	0,2126(7)	0,3817(15)	0,3759(8)	81(6)
C(515)	0,1964(6)	0,4625(15)	0,3648(8)	80(6)
C(516)	0,2293(6)	0,5229(13)	0,3469(7)	68(5)
C(521)	0,3624(6)	0,6100(11)	0,3760(7)	63(5)
C(522)	0,4029(7)	0,6612(14)	0,3681(10)	86(6)
C(523)	0,4368(9)	0,6776(17)	0,4060(10)	104(8)
C(524)	0,4308(10)	0,6481(18)	0,4564(10)	107(8)
C(525)	0,3933(13)	0,594(2)	0,4650(11)	148(13)
C(526)	0,3574(9)	0,5798(19)	0,4228(9)	113(9)
C(531)	0,3581(5)	0,5282(10)	0,2749(6)	53(4)
C(532)	0,3395(6)	0,5123(15)	0,2241(9)	90(7)
C(533)	0,3661(6)	0,4701(13)	0,1880(8)	74(5)
C(534)	0,4102(7)	0,4407(13)	0,2014(8)	78(6)
C(535)	0,4299(7)	0,4523(18)	0,2518(8)	112(10)
C(536)	0,4020(6)	0,4963(16)	0,2865(8)	97(8)
C(611)	0,2938(5)	1,0629(10)	0,3841(7)	54(4)
C(612)	0,2445(5)	1,0742(12)	0,3757(6)	61(5)
C(613)	0,2181(6)	1,1165(13)	0,4141(8)	78(6)
C(614)	0,2419(7)	1,1462(13)	0,4592(8)	76(6)
C(615)	0,2917(6)	1,1327(13)	0,4689(8)	75(6)
C(616)	0,3174(5)	1,0914(12)	0,4311(7)	64(5)
C(621)	0,3339(5)	1,0996(10)	0,2836(6)	51(4)
C(622)	0,3444(6)	1,0796(13)	0,2323(7)	66(5)
C(623)	0,3514(7)	1,1442(15)	0,1964(9)	86(6)
C(624)	0,3462(6)	1,2265(13)	0,2091(7)	67(5)
C(625)	0,3350(7)	1,2465(13)	0,2583(8)	77(5)
C(626)	0,3294(6)	1,1831(11)	0,2960(7)	60(4)
C(631)	0,3884(5)	0,9958(10)	0,3591(6)	50(4)

Fortsetzung von Tab. 113:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(632)	0,4002(7)	,9215(13)	0,3830(8)	79(6)
C(633)	0,4460(8)	0,9087(16)	0,4081(9)	97(7)
C(634)	0,4813(7)	0,9667(15)	0,4051(9)	87(7)
C(635)	0,4704(7)	,0410(16)	0,3806(10)	98(8)
C(636)	0,4253(6)	1,0571(13)	0,3565(9)	90(7)
B(1)	0,0873(6)	0,3202(16)	0,4203(10)	65(6)
F(11)	0,0464(4)	0,2897(10)	0,4384(6)	127(6)
F(12)	0,1132(8)	0,2672(14)	0,4029(16)	310(2)
F(13)	0,0828(6)	0,381(2)	0,3905(14)	300(2)
F(14)	0,1164(9)	0,353(2)	0,4563(8)	268(17)
B(2)	0,4101(7)	0,306(2)	0,0584(12)	91(9)
F(21)	0,3823(5)	0,2430(10)	0,0392(7)	133(5)
F(22)	0,4262(10)	0,3505(17)	0,0201(8)	245(15)
F(23)	0,4457(8)	0,2873(14)	0,0880(11)	255(15)
F(24)	0,3817(10)	0,3598(19)	0,0790(11)	265(15)
C(10)	0,0546(10)	0,511(2)	0,3006(13)	143(11)
Cl(11)	-0,0040(3)	0,5476(6)	0,2848(4)	147(3)
Cl(12)	0,0845(3)	0,4770(6)	0,2454(4)	163(4)
C(20)	0,4167(15)	0,286(2)	0,4316(12)	180(16)
Cl(21)	0,4255(4)	0,2876(6)	0,3663(4)	161(3)
Cl(22)	0,4322(8)	0,3889(10)	0,4540(6)	322(10)
C(30)	0,0857(10)	1,296(2)	0,0455(11)	159(14)
Cl(31)	0,1406(3)	1,3246(6)	0,0717(4)	166(4)
Cl(32)	0,0403(3)	1,3081(7)	0,0874(4)	161(3)

Tab. 114: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für Ph_3AsAuCl

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,8194(1)	0,0618(1)	0,7406(1)	32(1)
As(1)	1,0292(1)	0,1222(1)	0,7799(1)	30(1)
Cl(1)	0,6146(2)	0,0056(2)	0,6998(2)	48(1)
C(11)	1,1073(7)	0,2130(6)	0,6778(5)	33(1)
C(12)	1,0268(9)	0,2734(7)	0,6157(6)	40(2)
C(13)	1,0828(9)	0,3414(6)	0,5430(6)	46(2)
C(14)	1,2169(10)	0,3477(7)	0,5349(6)	53(2)
C(15)	1,2942(9)	0,2898(9)	0,5971(7)	55(2)
C(16)	1,2424(8)	0,2196(8)	0,6681(7)	48(2)
C(21)	1,1556(6)	0,0078(6)	0,7971(5)	32(1)
C(22)	1,2253(7)	-0,0083(7)	0,8853(6)	39(2)
C(23)	1,3151(9)	-0,0934(7)	0,8921(7)	50(2)
C(24)	1,3335(9)	-0,1610(7)	0,8130(8)	53(2)
C(25)	1,2664(8)	-0,1462(7)	0,7229(8)	52(2)
C(26)	1,1752(7)	-0,0621(6)	0,7166(6)	42(2)
C(31)	1,0334(7)	0,2099(6)	0,8998(5)	31(1)
C(32)	1,1045(9)	0,3054(7)	0,9049(7)	48(2)
C(33)	1,0990(11)	0,3686(8)	0,9912(8)	60(2)
C(34)	1,0233(9)	0,3382(7)	1,0724(7)	47(2)
C(35)	0,9574(11)	0,2433(8)	1,0671(7)	56(2)
C(36)	0,9598(10)	0,1785(7)	0,9821(6)	48(2)

Tab. 115: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $Au_{16}(AsPh_3)_8Cl_6$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,2548(1)	0,3452(1)	0,6480(1)	30(1)
Au(2)	0,1294(1)	0,3135(1)	0,6868(1)	40(1)
Au(3)	0,2458(1)	0,2630(1)	0,6576(1)	38(1)
Au(4)	0,2688(1)	0,3176(1)	0,7447(1)	38(1)
Au(5)	0,1878(1)	0,3904(1)	0,7188(1)	41(1)
Au(6)	0,1191(1)	0,3818(1)	0,6187(1)	39(1)
Au(7)	0,1552(1)	0,3048(1)	0,5823(1)	37(1)
Au(8)	0,3854(1)	0,3065(1)	0,6773(1)	39(1)
Au(9)	0,3544(1)	0,3856(1)	0,7125(1)	40(1)
Au(10)	0,2563(1)	0,4263(1)	0,6374(1)	38(1)
Au(11)	0,2395(1)	0,3729(1)	0,5515(1)	38(1)
Au(12)	0,3188(1)	0,3003(1)	0,5772(1)	38(1)
Au(13)	0,3820(1)	0,3761(1)	0,6101(1)	40(1)
Au(14)	0,0340(1)	0,2875(1)	0,7515(1)	49(1)
Au(15)	0,0090(1)	0,3575(1)	0,7003(1)	51(1)
Au(16)	0,0000(1)	0,2818(1)	0,6522(1)	51(1)
As(1)	0,2287(1)	0,1921(1)	0,6558(1)	48(1)
As(2)	0,2738(1)	0,2951(1)	0,8296(1)	42(1)
As(3)	0,4467(1)	0,4200(1)	0,7665(1)	54(1)
As(4)	0,2582(1)	0,4972(1)	0,6338(1)	43(1)
As(5)	0,2354(1)	0,3950(1)	0,4664(1)	46(1)
As(6)	0,3794(1)	0,2605(1)	0,5182(1)	43(1)
As(7)	-0,0884(1)	0,4028(1)	0,7184(1)	55(1)
As(8)	-0,1041(1)	0,2576(1)	0,6003(1)	56(1)
Cl(1)	0,1415(3)	0,4293(2)	0,7815(3)	80(2)
Cl(2)	0,0085(2)	0,4105(2)	0,5839(3)	68(2)
Cl(3)	0,0727(2)	0,2701(1)	0,5269(2)	50(1)
Cl(4)	0,4875(2)	0,2662(2)	0,7014(3)	72(2)
Cl(5)	0,4858(3)	0,4076(2)	0,5803(2)	65(2)
Cl(6)	-0,0098(3)	0,2620(2)	0,8236(2)	76(2)
C(111)	0,2259(9)	0,1664(6)	0,5900(8)	48(5)*
C(112)	0,1976(10)	0,1874(6)	0,5497(9)	60(6)*
C(113)	0,1918(11)	0,1707(7)	0,5021(10)	79(7)*
C(114)	0,2102(13)	0,1324(9)	0,4974(12)	102(9)*
C(115)	0,2406(15)	0,1122(10)	0,5379(14)	126(11)*
C(116)	0,2492(13)	0,1297(8)	0,5858(12)	99(9)*
C(121)	0,3034(10)	0,1633(6)	0,6944(8)	58(6)*
C(122)	0,2911(10)	0,1228(6)	0,7111(8)	57(6)*
C(123)	0,3493(11)	0,1029(7)	0,7375(9)	71(7)*
C(124)	0,4142(11)	0,1205(7)	0,7487(9)	73(7)*

Fortsetzung von Tab. 115:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(125)	0,4275(11)	0,1590(6)	0,7350(9)	67(6)*
C(126)	0,3722(9)	0,1813(6)	0,7072(8)	53(5)*
C(131)	0,1330(10)	0,1775(6)	0,6804(9)	55(5)*
C(132)	0,1126(10)	0,1914(6)	0,7218(9)	59(6)*
C(133)	0,0444(12)	0,1821(7)	0,7401(11)	90(8)*
C(134)	-0,0051(13)	0,1586(7)	0,7095(11)	82(7)*
C(135)	0,0143(14)	0,1446(8)	0,6659(11)	98(9)*
C(136)	0,0852(10)	0,1521(6)	0,6490(9)	66(6)*
C(211)	0,2072(10)	0,3228(6)	0,8736(9)	58(6)*
C(212)	0,1470(11)	0,3412(6)	0,8540(10)	72(7)*
C(213)	0,0933(15)	0,3583(9)	0,8844(14)	119(10)*
C(214)	0,1115(15)	0,3521(9)	0,9336(13)	110(10)*
C(215)	0,1738(18)	0,3366(10)	0,9548(15)	138(12)*
C(216)	0,2245(15)	0,3213(8)	0,9258(13)	109(10)*
C(221)	0,3744(10)	0,2968(6)	0,8656(8)	56(6)*
C(222)	0,4048(13)	0,2668(8)	0,8928(10)	93(8)*
C(223)	0,4747(13)	0,2727(8)	0,9190(10)	88(8)*
C(224)	0,4742(17)	0,3421(10)	0,8965(13)	133(12)*
C(226)	0,4065(16)	0,3332(10)	0,8711(12)	123(11)*
C(231)	0,2433(9)	0,2409(5)	0,8362(8)	42(5)*
C(232)	0,1739(10)	0,2317(6)	0,8538(8)	54(6)*
C(233)	0,1533(11)	0,1920(7)	0,8583(9)	70(6)*
C(234)	0,1988(11)	0,1616(7)	0,8437(9)	78(7)*
C(235)	0,2675(10)	0,1714(6)	0,8253(9)	64(6)*
C(236)	0,2918(11)	0,2100(7)	0,8225(9)	76(7)*
C(311)	0,4076(13)	0,4343(7)	0,8269(10)	78(7)*
C(312)	0,3331(14)	0,4311(7)	0,8328(11)	93(8)*
C(313)	0,2938(19)	0,4346(10)	0,8765(15)	143(13)*
C(314)	0,340(2)	0,4495(11)	0,9155(17)	170(15)*
C(315)	0,418(2)	0,4554(11)	0,9146(16)	161(14)*
C(316)	0,4501(19)	0,4485(10)	0,8693(15)	139(12)*
C(321)	0,5339(10)	0,3875(6)	0,7873(8)	55(5)*
C(322)	0,5333(12)	0,3512(7)	0,7811(10)	80(7)*
C(323)	0,5959(16)	0,3283(10)	0,7998(12)	132(11)*
C(324)	0,6612(13)	0,3462(8)	0,8245(11)	90(8)*
C(325)	0,6595(13)	0,3847(8)	0,8265(10)	86(8)*
C(326)	0,5990(13)	0,4057(8)	0,8109(10)	92(8)*
C(331)	0,4953(12)	0,4648(8)	0,7400(11)	81(7)*
C(332)	0,5127(13)	0,4998(9)	0,7711(12)	109(9)*
C(333)	0,5553(16)	0,5321(10)	0,7430(14)	132(12)*
C(334)	0,5720(16)	0,5243(10)	0,6975(14)	120(11)*
C(335)	0,5502(17)	0,4964(11)	0,6652(15)	151(13)*

Fortsetzung von Tab. 115:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(336)	0,5040(15)	0,4671(9)	0,6940(14)	115(10)*
C(411)	0,3122(9)	0,5178(5)	0,5799(8)	47(5)*
C(412)	0,2934(11)	0,5531(7)	0,5567(10)	74(7)*
C(413)	0,3346(13)	0,5653(9)	0,5166(11)	102(9)*
C(414)	0,3855(14)	0,5394(9)	0,5000(12)	105(9)*
C(415)	0,4108(15)	0,5071(9)	0,5209(12)	113(10)*
C(416)	0,3714(12)	0,4946(7)	0,5671(10)	83(7)*
C(421)	0,3032(10)	0,5223(6)	0,6937(9)	55(6)*
C(422)	0,2796(11)	0,5097(7)	0,7379(10)	74(7)*
C(423)	0,3111(12)	0,5274(8)	0,7828(11)	89(8)*
C(424)	0,3588(14)	0,5562(8)	0,7819(12)	100(9)*
C(425)	0,3799(12)	0,5697(8)	0,7398(11)	82(7)*
C(426)	0,3547(11)	0,5522(7)	0,6923(10)	80(7)*
C(431)	0,1597(9)	0,5235(6)	0,6234(8)	47(5)*
C(432)	0,1539(10)	0,5626(6)	0,6344(8)	56(6)*
C(433)	0,0878(10)	0,5816(6)	0,6203(8)	62(6)*
C(434)	0,0249(12)	0,5610(7)	0,6018(9)	74(7)*
C(435)	0,0326(11)	0,5204(7)	0,5929(9)	70(7)*
C(436)	0,1007(11)	0,5010(7)	0,6039(9)	69(6)*
C(511)	0,1559(9)	0,3706(5)	0,4231(8)	48(5)*
C(512)	0,1553(10)	0,3719(6)	0,3718(9)	60(6)*
C(513)	0,0970(10)	0,3529(6)	0,3449(9)	64(6)*
C(514)	0,0432(10)	0,3338(6)	0,3654(8)	51(5)*
C(515)	0,0390(9)	0,3327(5)	0,4166(8)	48(5)*
C(516)	0,0985(9)	0,3518(5)	0,4459(9)	54(5)*
C(521)	0,3244(9)	0,3873(6)	0,4337(8)	45(5)*
C(522)	0,3381(10)	0,3569(6)	0,4026(8)	59(6)*
C(523)	0,4048(11)	0,3511(7)	0,3792(9)	77(7)*
C(524)	0,4620(13)	0,3770(8)	0,3870(10)	89(8)*
C(525)	0,4539(13)	0,4076(8)	0,4192(10)	93(8)*
C(526)	0,3837(12)	0,4103(7)	0,4445(10)	82(7)*
C(531)	0,2139(10)	0,4489(6)	0,4566(9)	61(6)*
C(532)	0,1622(11)	0,4675(7)	0,4869(10)	77(7)*
C(533)	0,1393(11)	0,5064(7)	0,4785(9)	73(7)*
C(534)	0,1693(12)	0,5297(8)	0,4432(10)	83(7)*
C(535)	0,2205(15)	0,5161(9)	0,4175(12)	116(10)*
C(536)	0,2426(13)	0,4745(8)	0,4191(11)	94(8)*
C(611)	0,3207(8)	0,2568(5)	0,4565(7)	38(4)*
C(612)	0,3547(10)	0,2509(5)	0,4116(8)	47(5)*
C(613)	0,3119(11)	0,2501(6)	0,3658(10)	69(7)*
C(614)	0,2326(10)	0,2570(6)	0,3649(9)	60(6)*
C(615)	0,1995(10)	0,2625(5)	0,4106(8)	49(5)*

Fortsetzung von Tab. 115:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(616)	0,2433(9)	0,2637(5)	0,4537(8)	49(5)*
C(621)	0,4042(10)	0,2070(6)	0,5370(9)	53(5)*
C(622)	0,4027(11)	0,1755(7)	0,5053(10)	74(7)*
C(623)	0,4308(12)	0,1365(8)	0,5175(12)	93(8)*
C(624)	0,4538(14)	0,1335(10)	0,5677(13)	117(10)*
C(625)	0,4643(15)	0,1655(10)	0,6031(14)	129(11)*
C(626)	0,4350(13)	0,2036(9)	0,5854(12)	112(10)*
C(631)	0,4761(9)	0,2804(5)	0,5047(7)	40(5)*
C(632)	0,5353(10)	0,2570(7)	0,4890(9)	67(6)*
C(633)	0,6052(12)	0,2724(7)	0,4825(9)	81(7)*
C(634)	0,6170(11)	0,3120(7)	0,4873(9)	71(7)*
C(635)	0,5570(11)	0,3358(7)	0,4974(9)	74(7)*
C(636)	0,4863(10)	0,3200(6)	0,5069(8)	56(6)*
C(711)	-0,1843(10)	0,3917(6)	0,6808(9)	56(6)*
C(712)	-0,1833(10)	0,3777(6)	0,6340(8)	54(5)*
C(713)	-0,2498(11)	0,3715(6)	0,6050(10)	70(7)*
C(714)	-0,3159(12)	0,3777(7)	0,6277(11)	86(8)*
C(715)	-0,3189(15)	0,3914(9)	0,6794(13)	113(10)*
C(716)	-0,2478(15)	0,3987(9)	0,7054(13)	122(11)*
C(721)	-0,1106(10)	0,3987(7)	0,7866(9)	62(6)*
C(722)	-0,1105(11)	0,3604(7)	0,8082(10)	74(7)*
C(723)	-0,1273(13)	0,3565(9)	0,8565(12)	100(9)*
C(724)	-0,1400(13)	0,3874(9)	0,8866(12)	105(9)*
C(725)	-0,1376(16)	0,4237(11)	0,8673(15)	139(12)*
C(726)	-0,1189(15)	0,4321(11)	0,8183(14)	135(12)*
C(731)	-0,0790(10)	0,4582(6)	0,7086(8)	54(5)*
C(732)	-0,0122(13)	0,4753(8)	0,7143(10)	84(8)*
C(733)	0,0007(16)	0,5171(9)	0,7157(12)	119(10)*
C(734)	-0,0665(14)	0,5395(9)	0,7123(11)	103(9)*
C(735)	-0,1386(16)	0,5245(9)	0,7088(12)	116(10)*
C(736)	-0,1446(15)	0,4820(9)	0,7031(11)	108(9)*
C(811)	-0,1273(9)	0,2900(6)	0,5413(8)	47(5)*
C(812)	-0,1748(10)	0,2759(6)	0,5018(9)	62(6)*
C(813)	-0,1888(10)	0,3031(7)	0,4623(9)	66(6)*
C(814)	-0,1612(10)	0,3393(7)	0,4596(9)	67(6)*
C(815)	-0,1134(10)	0,3522(7)	0,4991(9)	64(6)*
C(816)	-0,0935(9)	0,3262(6)	0,5401(8)	50(5)*
C(821)	-0,1941(13)	0,2628(7)	0,6355(12)	83(8)*
C(822)	-0,2658(12)	0,2627(7)	0,6105(11)	83(8)*
C(823)	-0,3287(15)	0,2686(9)	0,6456(13)	110(10)*
C(824)	-0,320(3)	0,2609(16)	0,693(2)	240(2)*
C(825)	-0,257(2)	0,2795(14)	0,7183(19)	212(19)*

Fortsetzung von Tab. 115:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(826)	-0,188(2)	0,2640(11)	0,6873(17)	170(15)*
C(831)	-0,1095(12)	0,2030(7)	0,5767(10)	73(7)*
C(832)	-0,1677(14)	0,1798(9)	0,5889(12)	111(10)*
C(833)	-0,1694(17)	0,1391(10)	0,5696(13)	135(12)*
C(834)	-0,1168(18)	0,1293(11)	0,5387(14)	146(13)*
C(835)	-0,049(2)	0,1479(12)	0,5284(15)	165(14)*
C(836)	-0,0480(18)	0,1919(11)	0,5519(14)	154(13)*

Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert

Tab. 116: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für Ph_3SbAuCl

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,2363(1)	0,1771(1)	0,4839(1)	35(1)
Sb(1)	0,2503(1)	0,0026(1)	0,3811(1)	32(1)
Cl(1)	0,2200(2)	0,3347(1)	0,5826(1)	50(1)
C(11)	0,2590(5)	-0,1434(4)	0,4728(3)	32(1)
C(12)	0,3401(5)	-0,1518(5)	0,5555(5)	41(1)
C(13)	0,3397(7)	-0,2426(5)	0,6204(5)	52(2)
C(14)	0,2593(7)	-0,3268(5)	0,6026(5)	57(2)
C(15)	0,1780(7)	-0,3225(5)	0,5213(5)	56(2)
C(16)	0,1774(6)	-0,2288(5)	0,4567(5)	49(2)
C(21)	0,3925(5)	-0,0090(5)	0,2693(4)	35(1)
C(22)	0,4333(7)	0,0858(6)	0,2219(6)	51(2)
C(23)	0,5168(7)	0,0809(6)	0,1409(6)	58(2)
C(24)	0,5601(5)	-0,0193(6)	0,1066(5)	51(2)
C(25)	0,5185(7)	-0,1133(7)	0,1527(6)	60(2)
C(26)	0,4343(7)	-0,1100(6)	0,2347(6)	52(2)
C(31)	0,0980(5)	-0,0253(5)	0,2845(4)	30(1)
C(32)	-0,0032(5)	0,0446(4)	0,2940(4)	32(1)
C(33)	-0,1007(6)	0,0319(5)	0,2281(4)	38(1)
C(34)	-0,0997(5)	-0,0522(5)	0,1523(5)	40(1)
C(35)	0,0006(5)	-0,1225(4)	0,1443(4)	34(1)
C(36)	0,0988(5)	-0,1067(4)	0,2099(4)	31(1)

Tab. 117: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{Au}_{13}(\text{SbPh}_3)_8\text{Cl}_4](\text{PF}_6) \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,1038(1)	0,7831(1)	0,1118(1)	22(1)
Au(2)	0,0781(1)	0,8617(1)	0,1163(1)	29(1)
Au(3)	0,0562(1)	0,7855(1)	0,1421(1)	30(1)
Au(4)	0,0257(1)	0,8036(1)	0,0213(1)	29(1)
Au(5)	0,0882(1)	0,8430(1)	0,0296(1)	29(1)
Au(6)	0,1563(1)	0,8509(1)	0,1548(1)	28(1)
Au(7)	0,1372(1)	0,8125(1)	0,2231(1)	29(1)
Au(8)	0,0502(1)	0,7175(1)	0,0706(1)	29(1)
Au(9)	0,0688(1)	0,7514(1)	-0,0003(1)	30(1)
Au(10)	0,1507(1)	0,7826(1)	0,0814(1)	30(1)
Au(11)	0,1840(1)	0,7663(1)	0,2016(1)	28(1)
Au(12)	0,1223(1)	0,7226(1)	0,1950(1)	28(1)
Au(13)	0,1281(1)	0,7045(1)	0,1064(1)	29(1)
Sb(1)	-0,0465(1)	0,8221(1)	-0,0634(1)	35(1)
Sb(2)	0,0725(1)	0,8942(1)	-0,0508(1)	34(1)
Sb(3)	0,1993(1)	0,9176(1)	0,1985(1)	35(1)
Sb(4)	0,1689(1)	0,8396(1)	0,3265(1)	39(1)
Sb(5)	-0,0057(1)	0,6643(1)	0,0289(1)	37(1)
Sb(6)	0,1940(1)	0,7715(1)	0,0540(1)	35(1)
Sb(7)	0,1439(1)	0,6670(1)	0,2746(1)	32(1)
Sb(8)	0,1510(1)	0,6323(1)	0,1006(1)	33(1)
C(111)	-0,0768(4)	0,8354(4)	-0,0315(6)	43(3)*
C(112)	-0,1172(5)	0,8457(4)	-0,0681(7)	52(3)*
C(113)	-0,1341(5)	0,8563(4)	-0,0458(8)	60(4)*
C(114)	-0,1121(5)	0,8576(5)	0,0165(8)	63(4)*
C(115)	-0,0720(5)	0,8482(4)	0,0529(8)	61(4)*
C(116)	-0,0548(5)	0,8367(4)	0,0296(7)	49(3)*
C(121)	-0,0788(4)	0,7756(4)	-0,1322(6)	42(3)*
C(122)	-0,0574(4)	0,7426(4)	-0,1317(7)	46(3)*
C(123)	-0,0770(5)	0,7122(4)	-0,1758(7)	53(4)*
C(124)	-0,1161(5)	0,7147(5)	-0,2223(8)	63(4)*
C(125)	-0,1368(6)	0,7471(5)	-0,2234(8)	67(4)*
C(126)	-0,1187(5)	0,7792(4)	-0,1792(7)	55(4)*
C(131)	-0,0617(4)	0,8796(4)	-0,1114(6)	45(3)*
C(132)	-0,0726(6)	0,8803(6)	-0,1664(9)	77(5)*
C(133)	-0,0842(7)	0,9214(7)	-0,1961(12)	102(7)*
C(134)	-0,0815(6)	0,9571(5)	-0,1684(9)	73(5)*
C(135)	-0,0698(6)	0,9560(6)	-0,1130(10)	86(6)*
C(136)	-0,0589(5)	0,9168(5)	-0,0844(9)	70(5)*
C(211)	0,1165(4)	0,9041(3)	-0,0587(6)	35(3)*

Fortsetzung von Tab. 117:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(212)	0,1183(4)	0,8781(4)	-0,0962(6)	41(3)*
C(213)	0,1458(5)	0,8862(4)	-0,1027(7)	55(4)*
C(214)	0,1724(5)	0,9196(4)	-0,0729(7)	57(4)*
C(215)	0,1719(5)	0,9444(4)	-0,0338(7)	50(3)*
C(216)	0,1445(4)	0,9363(4)	-0,0278(7)	52(3)*
C(221)	0,0541(4)	0,9575(4)	-0,0580(6)	42(3)*
C(222)	0,0560(5)	0,9868(4)	-0,0925(7)	57(4)*
C(223)	0,0414(5)	1,0293(5)	-0,0987(8)	68(4)*
C(224)	0,0249(5)	1,0397(5)	-0,0754(8)	68(4)*
C(225)	0,0213(6)	1,0124(5)	-0,0429(9)	72(5)*
C(226)	0,0381(5)	0,9699(4)	-0,0333(7)	56(4)*
C(231)	0,0247(4)	0,8702(4)	-0,1363(7)	48(3)*
C(232)	0,0178(5)	0,8273(4)	-0,1427(7)	53(3)*
C(233)	-0,0145(5)	0,8106(5)	-0,1986(8)	69(5)*
C(234)	-0,0402(6)	0,8370(5)	-0,2459(9)	77(5)*
C(235)	-0,0333(6)	0,8799(5)	-0,2391(9)	70(5)*
C(236)	-0,0011(5)	0,8974(5)	-0,1840(7)	58(4)*
C(311)	0,2589(4)	0,9042(4)	0,2399(6)	40(3)*
C(312)	0,2681(5)	0,8650(4)	0,2332(7)	50(3)*
C(313)	0,3056(5)	0,8533(5)	0,2546(8)	65(4)*
C(314)	0,3351(6)	0,8847(5)	0,2882(8)	70(5)*
C(315)	0,3274(5)	0,9232(5)	0,2968(8)	68(4)*
C(316)	0,2895(5)	0,9344(4)	0,2735(7)	53(4)*
C(321)	0,1839(4)	0,9672(3)	0,1377(6)	39(3)*
C(322)	0,2121(4)	0,9833(4)	0,1337(6)	43(3)*
C(323)	0,2007(4)	1,0166(4)	0,0939(7)	50(3)*
C(324)	0,1638(5)	1,0337(4)	0,0590(7)	52(3)*
C(325)	0,1373(5)	1,0193(4)	0,0627(7)	55(4)*
C(326)	0,1470(5)	0,9850(4)	0,1025(7)	55(4)*
C(331)	0,2049(4)	0,9530(4)	0,2655(6)	41(3)*
C(332)	0,2358(5)	0,9459(5)	0,3232(8)	68(4)*
C(333)	0,2399(7)	0,9684(6)	0,3689(10)	85(6)*
C(334)	0,2122(6)	0,9956(5)	0,3549(9)	71(5)*
C(335)	0,1803(7)	1,0039(7)	0,2944(11)	101(7)*
C(336)	0,1772(6)	0,9803(6)	0,2505(10)	84(6)*
C(411)	0,1645(4)	0,7990(4)	0,3793(6)	46(3)*
C(412)	0,1299(5)	0,8013(5)	0,3728(8)	61(4)*
C(413)	0,1260(6)	0,7714(5)	0,4042(8)	70(5)*
C(414)	0,1547(5)	0,7414(5)	0,4408(8)	62(4)*
C(415)	0,1871(5)	0,7388(5)	0,4455(8)	61(4)*
C(416)	0,1936(5)	0,7679(4)	0,4151(7)	56(4)*
C(421)	0,1461(4)	0,8968(4)	0,3304(7)	50(3)*

Fortsetzung von Tab. 117:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(422)	0,1129(5)	0,9156(5)	0,2772(8)	61(4)*
C(423)	0,0969(7)	0,9527(6)	0,2765(11)	93(6)*
C(424)	0,1121(8)	0,9709(7)	0,3307(12)	108(7)*
C(425)	0,1432(8)	0,9534(7)	0,3842(13)	112(8)*
C(426)	0,1591(6)	0,9147(6)	0,3823(10)	81(5)*
C(431)	0,2315(4)	0,8459(4)	0,3803(7)	49(3)*
C(432)	0,2470(5)	0,8354(4)	0,3545(7)	55(4)*
C(433)	0,2882(6)	0,8386(5)	0,3879(9)	74(5)*
C(434)	0,3128(6)	0,8525(5)	0,4480(9)	80(5)*
C(435)	0,2952(6)	0,8640(6)	0,4705(10)	83(5)*
C(436)	0,2554(5)	0,8601(5)	0,4388(8)	66(4)*
C(511)	-0,0177(4)	0,6241(3)	-0,0392(6)	38(3)*
C(512)	0,0062(5)	0,6304(5)	-0,0529(8)	62(4)*
C(513)	0,0002(7)	0,6077(6)	-0,0987(10)	94(6)*
C(514)	-0,0322(7)	0,5776(6)	-0,1299(10)	91(6)*
C(515)	-0,0556(5)	0,5701(5)	-0,1160(8)	67(4)*
C(516)	-0,0486(5)	0,5943(4)	-0,0690(7)	54(4)*
C(521)	-0,0621(4)	0,6921(3)	-0,0136(6)	37(3)*
C(522)	-0,0645(4)	0,7191(4)	0,0213(7)	49(3)*
C(523)	-0,1026(6)	0,7389(5)	-0,0060(9)	76(5)*
C(524)	-0,1343(5)	0,7332(4)	-0,0653(7)	57(4)*
C(525)	-0,1302(5)	0,7070(4)	-0,0982(8)	62(4)*
C(526)	-0,0944(4)	0,6864(4)	-0,0734(7)	50(3)*
C(531)	0,0009(4)	0,6241(4)	0,0927(6)	42(3)*
C(532)	0,0120(4)	0,6431(4)	0,1450(7)	51(3)*
C(533)	0,0140(5)	0,6189(5)	0,1863(9)	69(4)*
C(534)	0,0058(6)	0,5780(6)	0,1782(10)	86(6)*
C(535)	-0,0024(8)	0,5569(8)	0,1287(12)	108(7)*
C(536)	-0,0056(7)	0,5817(6)	0,0844(11)	97(7)*
C(611)	0,2371(4)	0,8195(3)	0,0815(6)	38(3)*
C(612)	0,2733(4)	0,8092(4)	0,0997(6)	47(3)*
C(613)	0,3011(5)	0,8407(4)	0,1167(8)	61(4)*
C(614)	0,2918(5)	0,8832(5)	0,1147(8)	63(4)*
C(615)	0,2546(5)	0,8940(4)	0,0957(7)	53(4)*
C(616)	0,2263(5)	0,8615(4)	0,0783(7)	52(3)*
C(621)	0,2296(4)	0,7151(4)	0,0859(6)	39(3)*
C(622)	0,2326(4)	0,6922(4)	0,0490(6)	45(3)*
C(623)	0,2585(5)	0,6553(5)	0,0736(8)	64(4)*
C(624)	0,2780(5)	0,6443(4)	0,1316(7)	57(4)*
C(625)	0,2746(5)	0,6670(4)	0,1686(8)	62(4)*
C(626)	0,2506(4)	0,7025(4)	0,1448(7)	49(3)*
C(631)	0,1615(4)	0,7677(4)	-0,0387(6)	40(3)*

Fortsetzung von Tab. 117:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(632)	0,1220(4)	0,7554(4)	-0,0754(7)	50(3)*
C(633)	0,1007(6)	0,7506(5)	-0,1356(8)	69(4)*
C(634)	0,1177(5)	0,7598(5)	-0,1611(8)	65(4)*
C(635)	0,1574(5)	0,7730(5)	-0,1247(8)	63(4)*
C(636)	0,1795(5)	0,7765(4)	-0,0641(7)	53(3)*
C(711)	0,2056(4)	0,6733(3)	0,3512(6)	37(3)*
C(712)	0,2262(4)	0,7067(4)	0,3533(7)	46(3)*
C(713)	0,2667(5)	0,7113(5)	0,4036(8)	63(4)*
C(714)	0,2849(5)	0,6818(5)	0,4473(8)	64(4)*
C(715)	0,2636(5)	0,6471(5)	0,4443(8)	63(4)*
C(716)	0,2238(4)	0,6436(4)	0,3961(7)	50(3)*
C(721)	0,1430(4)	0,6008(3)	0,2600(6)	37(3)*
C(722)	0,1750(5)	0,5816(4)	0,2716(7)	53(4)*
C(723)	0,1750(5)	0,5367(5)	0,2656(8)	64(4)*
C(724)	0,1448(5)	0,5126(5)	0,2513(8)	64(4)*
C(725)	0,1115(5)	0,5321(5)	0,2383(8)	65(4)*
C(726)	0,1113(4)	0,5762(4)	0,2427(7)	49(3)*
C(731)	0,1126(4)	0,6692(3)	0,3059(6)	37(3)*
C(732)	0,0847(4)	0,7016(4)	0,2856(7)	51(3)*
C(733)	0,0614(6)	0,7047(5)	0,3013(8)	72(5)*
C(734)	0,0661(7)	0,6769(6)	0,3399(10)	90(6)*
C(735)	0,0947(6)	0,6424(5)	0,3609(9)	78(5)*
C(736)	0,1174(5)	0,6394(4)	0,3438(7)	52(3)*
C(811)	0,2054(4)	0,6118(4)	0,1820(6)	40(3)*
C(812)	0,2270(4)	0,6419(4)	0,2270(7)	50(3)*
C(813)	0,2634(5)	0,6313(4)	0,2819(8)	59(4)*
C(814)	0,2792(7)	0,5914(6)	0,2901(10)	85(6)*
C(815)	0,2576(6)	0,5605(6)	0,2455(9)	79(5)*
C(816)	0,2201(5)	0,5708(4)	0,1912(7)	57(4)*
C(821)	0,1110(4)	0,5824(4)	0,0751(6)	43(3)*
C(822)	0,0968(6)	0,5773(5)	0,1040(9)	78(5)*
C(823)	0,0687(7)	0,5432(6)	0,0852(11)	100(7)*
C(824)	0,0551(6)	0,5186(6)	0,0359(9)	78(5)*
C(825)	0,0645(8)	0,5284(7)	0,0035(12)	105(7)*
C(826)	0,0925(6)	0,5601(5)	0,0227(9)	80(5)*
C(831)	0,1558(4)	0,6247(4)	0,0341(6)	40(3)*
C(832)	0,1301(5)	0,6477(5)	-0,0172(8)	67(4)*
C(833)	0,1282(7)	0,6387(6)	-0,0658(11)	94(6)*
C(834)	0,1517(6)	0,6096(6)	-0,0622(10)	85(6)*
C(835)	0,1799(6)	0,5880(6)	-0,0086(10)	83(5)*
C(836)	0,1817(5)	0,5948(5)	0,0390(8)	62(4)*
Cl(1)	0,0686(1)	0,9341(1)	0,1174(2)	62(1)

Fortsetzung von Tab. 117:

Atom	x	y	z	U _(eq)
Cl(2)	0,0165(1)	0,7760(1)	0,1676(2)	58(1)
Cl(3)	0,0391(1)	0,7172(1)	-0,0916(2)	48(1)
Cl(4)	0,2528(1)	0,7551(1)	0,2664(2)	44(1)
P(1)	0,2135(1)	0,5175(1)	0,4459(2)	54(1)
F(1)	0,1826(4)	0,4816(3)	0,4075(6)	97(3)*
F(2)	0,1840(4)	0,5505(3)	0,3963(6)	96(3)*
F(3)	0,2435(4)	0,4820(4)	0,4944(6)	115(4)*
F(4)	0,1967(5)	0,5200(5)	0,4790(8)	150(6)*
F(5)	0,2464(6)	0,5505(5)	0,4845(9)	163(6)*
F(6)	0,2293(6)	0,5089(6)	0,4116(10)	183(7)*
Cl(5)	0,0422(3)	0,8790(3)	0,2938(4)	150(3)*
C(5)	0,0000	0,8458(9)	0,2500	102(10)*

Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert

Tab. 118: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $\text{Ph}_3\text{AsAuNO}_3 \cdot 0,5\text{THF}$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	-0,0132(1)	0,2647(1)	0,1771(1)	57(1)
Au(2)	0,0309(1)	0,2869(1)	0,0845(1)	58(1)
As(1)	0,0978(1)	0,1719(1)	0,1955(1)	52(1)
As(2)	0,0868(1)	0,4111(1)	0,0932(1)	52(1)
O(11)	-0,1152(9)	0,3457(6)	0,1608(4)	84(4)
N(1)	-0,1558(11)	0,3796(8)	0,1909(4)	66(4)
O(12)	-0,1293(11)	0,3594(9)	0,2248(4)	116(6)
O(13)	-0,2152(10)	0,4263(7)	0,1833(5)	101(5)
O(21)	0,0035(11)	0,1730(7)	0,0729(4)	88(4)
N(2)	-0,0827(16)	0,1493(10)	0,0763(5)	83(5)
O(22)	-0,1403(11)	0,1927(10)	0,0886(6)	135(7)
O(23)	-0,0992(12)	0,0813(8)	0,0690(4)	106(5)
C(111)	0,2210(10)	0,1857(7)	0,1698(5)	43(3)
C(112)	0,2280(12)	0,1793(8)	0,1273(5)	58(4)
C(113)	0,3142(16)	0,1937(9)	0,1075(7)	79(6)
C(114)	0,3920(16)	0,2130(10)	0,1288(7)	84(6)
C(115)	0,3905(12)	0,2185(10)	0,1722(7)	83(6)
C(116)	0,3018(11)	0,2068(8)	0,1929(6)	62(4)
C(121)	0,0574(11)	0,0705(8)	0,1795(5)	52(4)
C(122)	-0,0379(11)	0,0600(9)	0,1683(5)	64(5)
C(123)	-0,0705(13)	-0,0098(10)	0,1565(6)	72(5)
C(124)	-0,0097(16)	-0,0699(9)	0,1571(5)	75(5)
C(125)	0,0858(16)	-0,0618(10)	0,1684(7)	101(8)
C(126)	0,1189(13)	0,0106(8)	0,1798(6)	78(6)
C(131)	0,1259(11)	0,1727(7)	0,2539(5)	50(4)
C(132)	0,1299(12)	0,2401(9)	0,2755(5)	66(5)
C(133)	0,1603(13)	0,2458(10)	0,3157(6)	74(5)
C(134)	0,1864(13)	0,1796(10)	0,3356(5)	72(5)
C(135)	0,1834(13)	0,1102(9)	0,3158(5)	73(5)
C(136)	0,1547(11)	0,1077(8)	0,2755(5)	58(4)
C(211)	0,1039(11)	0,4378(8)	0,1504(5)	54(4)
C(212)	0,0630(14)	0,5010(10)	0,1693(5)	74(5)
C(213)	0,0801(14)	0,5185(11)	0,2103(7)	87(6)
C(214)	0,1407(13)	0,4719(10)	0,2337(5)	70(5)
C(215)	0,1841(12)	0,4106(10)	0,2158(6)	68(5)
C(216)	0,1643(11)	0,3928(8)	0,1743(5)	58(4)
C(221)	0,0049(13)	0,4905(8)	0,0717(5)	57(4)
C(222)	0,0405(14)	0,5467(8)	0,0461(5)	69(5)
C(223)	-0,0192(18)	0,6035(11)	0,0321(5)	83(6)

Fortsetzung von Tab. 118:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(224)	-0,1163(19)	0,6048(11)	0,0434(7)	88(7)
C(225)	-0,1499(15)	0,5511(13)	0,0694(8)	103(8)
C(226)	-0,0888(15)	0,4927(11)	0,0836(6)	82(6)
C(231)	0,2142(12)	0,4248(8)	0,0714(5)	59(4)
C(232)	0,2532(13)	0,3679(8)	0,0463(4)	59(4)
C(233)	0,3441(16)	0,3784(11)	0,0313(5)	83(6)
C(234)	0,3962(16)	0,4436(13)	0,0390(6)	95(7)
C(235)	0,3564(18)	0,4961(11)	0,0646(7)	102(7)
C(236)	0,2654(13)	0,4883(10)	0,0796(6)	76(6)
O(1)	-0,278(2)	0,3113(12)	0,0013(6)	167(9)
C(1)	-0,377(2)	0,3258(16)	0,0603(9)	147(11)
C(2)	-0,372(2)	0,3195(17)	0,0149(9)	150(12)
C(3)	-0,2921(19)	0,3587(18)	0,0686(8)	141(10)
C(4)	-0,233(3)	0,348(2)	0,0325(10)	240(2)

Tab. 119: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,3205(1)	0,9372(1)	0,1380(1)	32(1)
P(1)	0,4022(1)	0,7660(1)	0,0816(1)	26(1)
N(1)	0,1407(4)	1,0694(4)	0,2296(2)	36(1)
O(1)	0,2468(4)	1,0983(3)	0,1921(2)	46(1)
O(2)	0,0879(5)	0,9561(4)	0,2267(2)	51(1)
O(3)	0,0975(5)	1,1586(4)	0,2650(2)	58(1)
C(11)	0,4081(4)	0,6168(4)	0,1344(2)	28(1)
C(12)	0,5279(5)	0,5258(4)	0,1370(2)	33(1)
C(13)	0,5252(6)	0,4107(5)	0,1763(2)	40(1)
C(14)	0,4049(6)	0,3838(5)	0,2119(2)	38(1)
C(15)	0,2860(6)	0,4743(6)	0,2098(2)	43(1)
C(16)	0,2886(5)	0,5918(5)	0,1719(2)	38(1)
C(21)	0,2790(4)	0,7299(4)	0,0025(2)	27(1)
C(22)	0,2476(5)	0,8333(5)	-0,0453(2)	34(1)
C(23)	0,1559(5)	0,8086(6)	-0,1072(2)	43(1)
C(24)	0,0924(5)	0,6838(6)	-0,1209(2)	44(1)
C(25)	0,1209(6)	0,5828(5)	-0,0733(3)	42(1)
C(26)	0,2154(5)	0,6043(5)	-0,0117(2)	34(1)
C(31)	0,5897(4)	0,7847(4)	0,0562(2)	25(1)
C(32)	0,7090(5)	0,8176(5)	0,1064(2)	35(1)
C(33)	0,8558(5)	0,8286(5)	0,0894(2)	39(1)
C(34)	0,8814(5)	0,8089(5)	0,0220(2)	39(1)
C(35)	0,7646(5)	0,7761(5)	-0,0283(2)	38(1)
C(36)	0,6183(4)	0,7638(4)	0,0112(2)	31(1)

Tab. 120: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $[\text{Au}_{13}(\text{AsPh}_3)_8\text{Cl}_4](\text{PF}_6) \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,1068(1)	0,2814(1)	0,6124(1)	16(1)
Au(2)	0,0811(1)	0,3623(1)	0,6146(1)	22(1)
Au(3)	0,0597(1)	0,2857(1)	0,6439(1)	23(1)
Au(4)	0,1420(1)	0,3127(1)	0,7262(1)	22(1)
Au(5)	0,1603(1)	0,3512(1)	0,6554(1)	22(1)
Au(6)	0,0906(1)	0,3415(1)	0,5269(1)	22(1)
Au(7)	0,0262(1)	0,3036(1)	0,5185(1)	23(1)
Au(8)	0,1255(1)	0,2200(1)	0,6981(1)	22(1)
Au(9)	0,1880(1)	0,2642(1)	0,7036(1)	22(1)
Au(10)	0,1543(1)	0,2786(1)	0,5817(1)	23(1)
Au(11)	0,0699(1)	0,2476(1)	0,4999(1)	23(1)
Au(12)	0,0503(1)	0,2160(1)	0,5711(1)	23(1)
Au(13)	0,1305(1)	0,1997(1)	0,6082(1)	22(1)
As(1)	0,1720(1)	0,3398(1)	0,8250(1)	28(1)
As(2)	0,2035(1)	0,4146(1)	0,6981(1)	29(1)
As(3)	0,0739(1)	0,3891(1)	0,4473(1)	27(1)
As(4)	-0,0437(1)	0,3230(1)	0,4378(1)	26(1)
As(5)	0,1461(1)	0,1671(1)	0,7757(1)	27(1)
As(6)	0,1950(1)	0,2686(1)	0,5545(1)	26(1)
As(7)	-0,0052(1)	0,1663(1)	0,5296(1)	29(1)
As(8)	0,1525(1)	0,1294(1)	0,6040(1)	26(1)
C(111)	0,1659(3)	0,3032(3)	0,8724(5)	32(2)*
C(112)	0,1331(4)	0,3088(4)	0,8691(6)	45(3)*
C(113)	0,1273(4)	0,2815(4)	0,9007(6)	55(3)*
C(114)	0,1544(4)	0,2496(5)	0,9354(6)	56(3)*
C(115)	0,1877(4)	0,2428(5)	0,9404(6)	54(3)*
C(116)	0,1934(4)	0,2705(4)	0,9083(6)	47(3)*
C(121)	0,1496(3)	0,3942(4)	0,8234(5)	38(2)*
C(122)	0,1137(4)	0,4081(4)	0,7687(6)	48(3)*
C(123)	0,0939(5)	0,4460(5)	0,7652(8)	69(4)*
C(124)	0,1120(5)	0,4699(5)	0,8175(7)	68(4)*
C(125)	0,1467(5)	0,4559(6)	0,8717(9)	81(5)*
C(126)	0,1682(5)	0,4184(5)	0,8765(7)	66(4)*
C(131)	0,2299(3)	0,3455(4)	0,8773(5)	37(2)*
C(132)	0,2479(3)	0,3354(3)	0,8530(5)	37(2)*
C(133)	0,2893(4)	0,3373(4)	0,8895(6)	49(3)*
C(134)	0,3128(4)	0,3485(5)	0,9503(7)	59(3)*
C(135)	0,2960(5)	0,3589(5)	0,9743(8)	68(4)*
C(136)	0,2541(4)	0,3571(5)	0,9379(7)	60(3)*
C(211)	0,1875(3)	0,4608(3)	0,6406(5)	32(2)*

Fortsetzung von Tab. 120:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(212)	0,2148(3)	0,4793(3)	0,6361(5)	36(2)*
C(213)	0,2024(4)	0,5136(4)	0,5968(6)	45(3)*
C(214)	0,1626(4)	0,5297(4)	0,5602(6)	49(3)*
C(215)	0,1369(4)	0,5114(4)	0,5642(6)	52(3)*
C(216)	0,1480(3)	0,4760(4)	0,6032(5)	37(2)*
C(221)	0,2585(3)	0,4012(3)	0,7361(5)	33(2)*
C(222)	0,2672(3)	0,3593(4)	0,7287(5)	39(2)*
C(223)	0,3060(4)	0,3487(4)	0,7537(6)	50(3)*
C(224)	0,3366(4)	0,3789(5)	0,7880(6)	57(3)*
C(225)	0,3290(4)	0,4208(5)	0,7975(7)	59(3)*
C(226)	0,2898(4)	0,4322(4)	0,7704(6)	47(3)*
C(231)	0,2084(3)	0,4465(4)	0,7608(5)	37(2)*
C(232)	0,1772(4)	0,4738(4)	0,7447(7)	57(3)*
C(233)	0,1824(5)	0,4962(6)	0,7905(8)	76(4)*
C(234)	0,2157(4)	0,4933(5)	0,8483(7)	56(3)*
C(235)	0,2449(5)	0,4662(6)	0,8642(9)	81(5)*
C(236)	0,2420(5)	0,4420(5)	0,8203(7)	65(4)*
C(311)	0,1142(3)	0,3984(3)	0,4402(4)	28(2)*
C(312)	0,1146(3)	0,3742(3)	0,4004(5)	34(2)*
C(313)	0,1417(3)	0,3841(4)	0,3925(6)	44(3)*
C(314)	0,1695(3)	0,4179(4)	0,4254(5)	43(3)*
C(315)	0,1701(3)	0,4401(4)	0,4667(5)	42(3)*
C(316)	0,1433(3)	0,4304(4)	0,4746(5)	36(2)*
C(321)	0,0567(3)	0,4479(3)	0,4415(5)	34(2)*
C(322)	0,0592(4)	0,4799(4)	0,4092(6)	44(3)*
C(323)	0,0440(4)	0,5213(5)	0,4033(6)	55(3)*
C(324)	0,0264(4)	0,5320(5)	0,4255(6)	59(3)*
C(325)	0,0229(4)	0,5003(4)	0,4568(6)	56(3)*
C(326)	0,0387(3)	0,4582(4)	0,4657(5)	41(2)*
C(331)	0,0284(3)	0,3656(4)	0,3679(5)	36(2)*
C(332)	0,0222(4)	0,3206(4)	0,3625(6)	43(3)*
C(333)	-0,0111(4)	0,3039(5)	0,3062(6)	57(3)*
C(334)	-0,0367(4)	0,3304(5)	0,2576(7)	59(3)*
C(335)	-0,0316(4)	0,3748(5)	0,2622(7)	56(3)*
C(336)	0,0018(4)	0,3926(4)	0,3187(6)	46(3)*
C(411)	-0,0730(3)	0,2806(3)	0,3729(5)	31(2)*
C(412)	-0,0516(3)	0,2452(4)	0,3767(5)	38(2)*
C(413)	-0,0708(4)	0,2145(4)	0,3317(6)	47(3)*
C(414)	-0,1120(4)	0,2173(4)	0,2815(6)	45(3)*
C(415)	-0,1331(4)	0,2526(5)	0,2775(7)	57(3)*
C(416)	-0,1142(4)	0,2847(4)	0,3221(6)	49(3)*
C(421)	-0,0716(3)	0,3337(3)	0,4673(5)	32(2)*

Fortsetzung von Tab. 120:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(422)	-0,0490(4)	0,3368(4)	0,5293(6)	44(3)*
C(423)	-0,0665(4)	0,3501(4)	0,5529(6)	51(3)*
C(424)	-0,1073(4)	0,3582(4)	0,5143(6)	48(3)*
C(425)	-0,1301(4)	0,3554(4)	0,4531(6)	49(3)*
C(426)	-0,1128(4)	0,3430(4)	0,4296(6)	50(3)*
C(431)	-0,0566(3)	0,3772(4)	0,3954(5)	37(2)*
C(432)	-0,0678(4)	0,3794(5)	0,3397(7)	64(4)*
C(433)	-0,0788(5)	0,4201(5)	0,3100(8)	71(4)*
C(434)	-0,0789(4)	0,4568(5)	0,3359(7)	62(4)*
C(435)	-0,0681(5)	0,4550(5)	0,3916(7)	67(4)*
C(436)	-0,0570(4)	0,4154(4)	0,4221(7)	56(3)*
C(511)	0,1169(3)	0,1713(3)	0,8041(5)	30(2)*
C(512)	0,1208(4)	0,1407(4)	0,8427(5)	44(3)*
C(513)	0,0981(4)	0,1455(4)	0,8595(6)	49(3)*
C(514)	0,0709(4)	0,1795(4)	0,8381(6)	54(3)*
C(515)	0,0661(4)	0,2095(4)	0,7994(6)	50(3)*
C(516)	0,0894(3)	0,2055(4)	0,7832(5)	39(2)*
C(521)	0,2030(3)	0,1724(3)	0,8464(5)	32(2)*
C(522)	0,2251(3)	0,2053(4)	0,8485(6)	43(3)*
C(523)	0,2665(4)	0,2085(4)	0,8974(6)	50(3)*
C(524)	0,2857(4)	0,1796(4)	0,9442(6)	52(3)*
C(525)	0,2641(4)	0,1462(4)	0,9423(6)	51(3)*
C(526)	0,2219(4)	0,1428(4)	0,8931(6)	45(3)*
C(531)	0,1429(3)	0,1050(3)	0,7588(5)	33(2)*
C(532)	0,1096(4)	0,0806(4)	0,7409(6)	48(3)*
C(533)	0,1099(5)	0,0354(5)	0,7342(7)	63(4)*
C(534)	0,1421(5)	0,0159(5)	0,7474(7)	67(4)*
C(535)	0,1735(4)	0,0397(5)	0,7613(7)	59(3)*
C(536)	0,1746(3)	0,0846(4)	0,7685(5)	42(2)*
C(611)	0,2289(3)	0,2170(3)	0,5867(4)	25(2)*
C(612)	0,2333(3)	0,1928(3)	0,5507(5)	35(2)*
C(613)	0,2601(4)	0,1571(4)	0,5771(6)	47(3)*
C(614)	0,2812(4)	0,1461(4)	0,6357(6)	46(3)*
C(615)	0,2766(4)	0,1699(4)	0,6716(6)	50(3)*
C(616)	0,2499(3)	0,2057(4)	0,6465(5)	41(2)*
C(621)	0,2343(3)	0,3143(3)	0,5803(4)	27(2)*
C(622)	0,2234(3)	0,3568(4)	0,5777(5)	39(2)*
C(623)	0,2506(4)	0,3903(4)	0,5931(6)	51(3)*
C(624)	0,2874(4)	0,3805(4)	0,6094(6)	45(3)*
C(625)	0,2976(4)	0,3372(4)	0,6115(6)	45(3)*
C(626)	0,2713(3)	0,3045(4)	0,5969(5)	41(2)*
C(631)	0,1634(3)	0,2651(3)	0,4674(4)	28(2)*

Fortsetzung von Tab. 120:

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(632)	0,1792(3)	0,2764(4)	0,4409(5)	36(2)*
C(633)	0,1563(3)	0,2717(4)	0,3791(5)	41(2)*
C(634)	0,1167(4)	0,2549(4)	0,3432(6)	50(3)*
C(635)	0,1005(4)	0,2443(4)	0,3701(6)	47(3)*
C(636)	0,1241(3)	0,2489(4)	0,4323(5)	41(2)*
C(711)	-0,0563(3)	0,1943(3)	0,4931(5)	32(2)*
C(712)	-0,0585(4)	0,2187(4)	0,5310(6)	47(3)*
C(713)	-0,0964(4)	0,2382(5)	0,5058(7)	56(3)*
C(714)	-0,1290(4)	0,2350(4)	0,4451(6)	52(3)*
C(715)	-0,1265(4)	0,2120(4)	0,4072(6)	52(3)*
C(716)	-0,0896(3)	0,1917(4)	0,4312(5)	41(2)*
C(721)	-0,0147(3)	0,1275(4)	0,4687(5)	36(2)*
C(722)	0,0116(3)	0,1291(4)	0,4597(5)	41(2)*
C(723)	0,0074(4)	0,1038(5)	0,4183(7)	60(3)*
C(724)	-0,0259(5)	0,0745(6)	0,3837(8)	76(4)*
C(725)	-0,0529(5)	0,0736(5)	0,3907(7)	64(4)*
C(726)	-0,0484(4)	0,0997(4)	0,4339(6)	53(3)*
C(731)	-0,0001(3)	0,1301(3)	0,5884(5)	35(2)*
C(732)	-0,0112(4)	0,0868(5)	0,5791(7)	58(3)*
C(733)	-0,0094(5)	0,0637(6)	0,6216(7)	72(4)*
C(734)	0,0020(4)	0,0841(5)	0,6723(7)	62(4)*
C(735)	0,0152(4)	0,1265(5)	0,6848(7)	58(3)*
C(736)	0,0141(4)	0,1487(4)	0,6425(6)	46(3)*
C(811)	0,2035(3)	0,1113(3)	0,6809(5)	34(2)*
C(812)	0,2269(3)	0,1421(4)	0,7252(5)	38(2)*
C(813)	0,2646(4)	0,1306(5)	0,7808(6)	54(3)*
C(814)	0,2792(5)	0,0885(5)	0,7899(7)	64(4)*
C(815)	0,2558(4)	0,0577(5)	0,7450(7)	63(4)*
C(816)	0,2171(4)	0,0682(4)	0,6899(6)	48(3)*
C(821)	0,1577(3)	0,1224(3)	0,5439(5)	33(2)*
C(822)	0,1863(4)	0,0959(4)	0,5513(6)	44(3)*
C(823)	0,1844(4)	0,0879(4)	0,5037(6)	50(3)*
C(824)	0,1550(4)	0,1062(4)	0,4486(7)	57(3)*
C(825)	0,1277(5)	0,1345(5)	0,4410(8)	69(4)*
C(826)	0,1280(4)	0,1422(4)	0,4883(6)	51(3)*
C(831)	0,1143(3)	0,0821(4)	0,5802(5)	35(2)*
C(832)	0,0949(4)	0,0824(4)	0,6030(6)	48(3)*
C(833)	0,0673(4)	0,0496(5)	0,5866(7)	60(3)*
C(834)	0,0589(6)	0,0190(6)	0,5462(8)	85(5)*
C(835)	0,0761(6)	0,0201(7)	0,5219(10)	105(6)*
C(836)	0,1050(5)	0,0510(5)	0,5406(8)	72(4)*
Cl(1)	0,0632(1)	0,4339(1)	0,6102(2)	48(1)

Fortsetzung von Tab. 120:

Atom	x	y	z	U _(eq)
Cl(2)	0,0215(1)	0,2837(1)	0,6734(1)	48(1)
Cl(3)	0,2586(1)	0,2535(1)	0,7727(1)	34(1)
Cl(4)	0,0385(1)	0,2107(1)	0,4078(1)	36(1)
P(1)	0,2167(1)	0,0153(1)	0,9493(2)	50(1)
F(1)	0,1825(3)	-0,0211(4)	0,9139(5)	98(3)*
F(2)	0,1856(3)	0,0484(4)	0,8976(5)	100(3)*
F(3)	0,2480(4)	-0,0209(4)	0,9986(6)	109(3)*
F(4)	0,2267(4)	-0,0010(5)	0,9090(7)	135(4)*
F(5)	0,2065(4)	0,0242(5)	0,9874(7)	138(5)*
F(6)	0,2527(5)	0,0475(5)	0,9808(7)	157(5)*
Cl(5)	0,0429(2)	0,3862(2)	0,8018(3)	121(2)*
C(5)	0,0000	0,3536(9)	0,7500	88(7)*

Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert

Tab. 121: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für $PPh_3AsAuSCN$

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,1792(1)	0,0353(1)	0,7574(1)	36(1)
As(1)	-0,0183(1)	0,1127(1)	0,7741(1)	31(1)
S(1)	0,3655(2)	-0,0532(2)	0,7435(3)	57(1)
N(1)	0,5299(8)	0,1203(10)	0,6966(8)	74(3)
C(1)	0,4608(7)	0,0504(9)	0,7155(6)	39(2)
C(11)	-0,0321(8)	0,2081(8)	0,8860(6)	33(2)
C(12)	-0,1142(9)	0,2959(9)	0,8887(6)	42(2)
C(13)	-0,1187(11)	0,3687(10)	0,9661(7)	53(3)
C(14)	-0,0397(11)	0,3505(11)	1,0427(8)	61(3)
C(15)	0,0430(13)	0,2672(13)	1,0413(8)	70(4)
C(16)	0,0472(11)	0,1920(11)	0,9641(7)	58(3)
C(21)	-0,1482(8)	0,0046(7)	0,7878(7)	36(2)
C(22)	-0,1719(9)	-0,0655(8)	0,7108(8)	50(2)
C(23)	-0,2655(9)	-0,1449(9)	0,7201(10)	59(3)
C(24)	-0,3333(10)	-0,1510(9)	0,8039(11)	67(4)
C(25)	-0,3117(9)	-0,0805(10)	0,8774(10)	61(3)
C(26)	-0,2181(9)	-0,0012(8)	0,8707(8)	44(2)
C(31)	-0,0713(8)	0,2030(8)	0,6687(6)	33(2)
C(32)	0,0145(8)	0,2591(9)	0,6122(6)	39(2)
C(33)	-0,0239(10)	0,3295(10)	0,5376(7)	50(3)
C(34)	-0,1462(10)	0,3415(10)	0,5184(6)	48(3)
C(35)	-0,2311(9)	0,2879(9)	0,5752(6)	45(2)
C(36)	-0,1957(8)	0,2186(8)	0,6481(6)	37(2)

Tab. 122: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für Ph_3AsAuBr

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,8178(1)	0,5640(1)	0,2385(1)	28(1)
Br(1)	0,5986(1)	0,5072(1)	0,1983(1)	39(1)
As(1)	1,0316(1)	0,6214(1)	0,2764(1)	26(1)
C(11)	1,0387(7)	0,7111(6)	0,3936(5)	29(1)
C(12)	1,1118(9)	0,8044(7)	0,3949(6)	41(2)
C(13)	1,1100(11)	0,8696(8)	0,4755(8)	56(2)
C(14)	1,0330(10)	0,8417(7)	0,5577(7)	48(2)
C(15)	0,9614(11)	0,7480(8)	0,5556(7)	54(2)
C(16)	0,9631(10)	0,6831(7)	0,4742(6)	46(2)
C(21)	1,1571(6)	0,5052(5)	0,2959(5)	30(1)
C(22)	1,2241(7)	0,4907(6)	0,3832(6)	37(2)
C(23)	1,3124(9)	0,4039(7)	0,3929(7)	48(2)
C(24)	1,3290(8)	0,3351(6)	0,3153(8)	47(2)
C(25)	1,2645(8)	0,3498(6)	0,2262(7)	44(2)
C(26)	1,1752(7)	0,4354(6)	0,2175(5)	38(1)
C(31)	1,1126(7)	0,7086(5)	0,1767(5)	27(1)
C(32)	1,2500(8)	0,7095(7)	0,1644(6)	39(2)
C(33)	1,3066(9)	0,7767(8)	0,0959(6)	51(2)
C(34)	1,2276(10)	0,8423(7)	0,0362(7)	48(2)
C(35)	1,0958(10)	0,8420(7)	0,0486(7)	43(2)
C(36)	1,0361(8)	0,7737(6)	0,1185(6)	34(2)

Tab. 123: Atomkoordinaten x , y , z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter $U_{(eq)}$ für Ph_3AsAuI

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Au(1)	0,1795(1)	0,6859(1)	0,0600(1)	54(1)
I(1)	0,0848(1)	0,8050(1)	0,1078(1)	62(1)
As(1)	0,2542(1)	0,5759(2)	0,0014(1)	53(1)
C(111)	0,3322(8)	0,6795(15)	-0,0187(7)	53(3)
C(112)	0,3931(8)	0,6177(16)	-0,0320(7)	55(4)
C(113)	0,4477(9)	0,6912(17)	-0,0477(8)	67(4)
C(114)	0,4417(9)	0,8260(18)	-0,0511(8)	67(4)
C(115)	0,3811(10)	0,8842(17)	-0,0381(8)	71(4)
C(116)	0,3262(9)	0,8148(16)	-0,0212(8)	62(4)
C(121)	0,1919(8)	0,5114(15)	-0,0913(7)	56(4)
C(122)	0,2138(8)	0,5268(13)	-0,1527(7)	49(3)
C(123)	0,1667(9)	0,4855(17)	-0,2183(8)	67(4)
C(124)	0,0972(9)	0,4246(18)	-0,2246(9)	71(5)
C(125)	0,0764(9)	0,4039(18)	-0,1633(9)	76(5)
C(126)	0,1244(9)	0,4485(15)	-0,0974(8)	62(4)
C(131)	0,3132(8)	0,4315(15)	0,0510(7)	54(4)
C(132)	0,3712(8)	0,4532(17)	0,1169(7)	62(4)
C(133)	0,4160(10)	0,356(2)	0,1546(9)	76(5)
C(134)	0,4046(10)	0,228(2)	0,1288(10)	86(6)
C(135)	0,3477(12)	0,2025(17)	0,0655(11)	84(6)
C(136)	0,3022(11)	0,3035(17)	0,0252(9)	75(5)
Au(2)	0,2821(1)	0,6900(1)	0,2138(1)	54(1)
I(2)	0,3408(1)	0,9068(1)	0,1960(1)	74(1)
As(2)	0,2443(1)	0,4885(2)	0,2496(1)	49(1)
C(211)	0,1839(8)	0,5137(14)	0,3131(7)	52(3)
C(212)	0,1726(9)	0,4155(16)	0,3550(8)	65(4)
C(213)	0,1283(11)	0,437(2)	0,4002(10)	89(6)
C(214)	0,1000(9)	0,559(2)	0,4023(9)	75(5)
C(215)	0,1121(9)	0,6584(19)	0,3605(10)	77(5)
C(216)	0,1554(8)	0,6340(16)	0,3184(8)	57(4)
C(221)	0,3316(9)	0,3858(15)	0,2994(7)	58(4)
C(222)	0,3277(9)	0,2552(17)	0,3152(8)	63(4)
C(223)	0,3901(11)	0,182(2)	0,3478(9)	88(6)
C(224)	0,4639(12)	0,241(2)	0,3645(9)	98(8)
C(225)	0,4669(9)	0,369(2)	0,3502(9)	84(6)
C(226)	0,4044(8)	0,4412(19)	0,3188(8)	70(5)
C(231)	0,1804(7)	0,3734(15)	0,1770(7)	52(3)
C(232)	0,2094(8)	0,2670(16)	0,1527(7)	57(4)
C(233)	0,1631(9)	0,1835(17)	0,1013(7)	64(4)
C(234)	0,0863(9)	0,2131(18)	0,0716(8)	70(5)

Fortsetzung von Tab. 123:

Atom	x	y	z	U _(eq)
C(235)	0,0563(9)	0,3243(17)	0,0932(9)	70(4)
C(236)	0,1043(9)	0,4016(16)	0,1471(8)	66(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.
F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1217.
- [3] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4.Aufl., Verlag Chemie Weinheim, **1982**, 1101ff.
- [4] J. D. Corbett, *Accounts Chem. Res.*, **1981**, *14*, 239.
- [5] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1963**, *105*, 264.
- [6] J. J. Steggerda, J. J. Bour, J. W. A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1982**, *101*, 164.
- [7] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 201.
- [8] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Callis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.*, **1982**, *144*, 3634.
- [9] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [10] R. Chevrel in: *Superconductore Materials Sciences Metallurgy, Fabrication and Applications*, S. Foner, B. B. Schwarz (Eds.), Kap. 10, Plenum Press, New York, **1981**.
- [11] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler Jr., D. W. Goodman, *J. Catal.*, **2002**, *207*, 247.
- [12] P. Braunstein, J. Rose, *Gold Bull.*, **1985**, *18*, 17.
- [13] J. Evans, G. Jingxiang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 39.
- [14] B.C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, (Eds), *Metal Clusters in Catalysis*, Vol. 29, Elsevier Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, **1986**.
- [15] W. Jahn, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 1313 und **2001**, *56b*, 728.
P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5085.
P. A. Frey et al., *Biochemistry* **1984**, *23*, 3849 bzw. 3857 bzw. 3863.
- [16] S. Weinstein, W. Jahn, H. Hansen, H. G. Wittmann, A. Yonath, *J. Biol. Chem.*, **1989**, *264(32)*, 19138.
S. Weinstein, W. Jahn, M. Laschever, T. Arad, W. Tichelaar, M. Haider, C. Glotz, T. Boeckh, Z. Berkovitch-Yellin, et al., *J. Cryst. Growth*, **1992**, *122(1-4)*, 286.
- [17] J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *488*, 15.

- J. Strähle in P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds): Metal Clusters in Chemistry, Vol. 1, Wiley-VCH Weinheim, **1999**, 535.
- [18] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, Progress in Inorg. Chem., **1984**, 32, 237.
- [19] P. J Dyson, D. M. P. Mingos, in Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology, H. Schmidbaur (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., **1999**, 511.
- [20] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, 999, 1012, 1021.
- [21] M. McPartlin, R. Mason, L. Malatesta, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1964**, 334.
- [22] D. M. P. Mingos, Gold Bull., **1984**, 17(1), 5.
- [23] L. Malatesta, Gold Bull., **1975**, 8, 48.
- [24] F. Cariati, L. Naldindi, Inorg. Chim. Acta, **1971**, 5, 172.
- [25] F. Cariati, L. Naldini, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 2286.
- [26] W. Bos, J. J. Bour, J. J. Steggerda, L. H. Pignolet, Inorg. Chem., **1985**, 24, 4298.
- [27] F. A. Vollenbroeck, D. C. P. Bouten, J. M. Trooster, J. P. van Berg, J. J. Bour, Inorg. Chem., **1978**, 17, 1345.
- [28] M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1979**, 385.
- [29] F. Demartin, M. Manassero, L. Naldini, R. Ruggeri, M. Sansoni, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 222.
- [30] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P.T. Beurskens, M. Roseboom, J. N. Noordik, Inorg. Chem., **1982**, 4321.
- [31] F. A. Vollenbroeck, J. J. Bour, J. W. A. van der Velden, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **1980**, 99, 137.
- [32] F. A. Vollenbroeck, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. M. Trooster, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **1981**, 100, 375.
- [33] J. Mielke, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1989**.
- [34] G. Beuter, Dissertation, Universität Tübingen, **1990**.
- [35] J. G. M. van der Linden, M. L. H. Paulissen, J.E. T. Schmitz, J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 1903.
- [36] 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.
- [37] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [38] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, B. G. Teubner, Stuttgart, **1991**, 155ff.
- [39] R. S. Mullikan, J. Chem. Phys., **1935**, 3, 375.
- [40] J. W. Lauther, J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 5305.

- [41] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 1.
- [42] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 2179.
- [43] K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 792.
K. Wade, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, **1972**, *8*, 559.
- [44] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 610.
- [45] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 133.
- [46] D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhengyang, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 383.
- [47] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *232*, 171.
- [48] D. M. P. Mingos, *Polyhedron*, **1984**, *3*, 1289.
- [49] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1163.
- [50] F. A. Vollenbroeck, J. P. van der Berg, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2685.
- [51] J. W. Diesfeld, E. M. Menger, H. T. Edzes, W. S. Veeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7935.
- [52] A. J. Stone, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 563.
- [53] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1996**, 561.
- [54] A. I. Kitaigorodski, "Organic Chemical Crystallography", p. 12 Consultance Bureau N. Y. **1961**.
- [55] D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, *39*, 327.
- [56] a) J. Strähle ; b) A. Laguna; c) H. Schmidbaur in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., **1999**, a) 311; b) 349; c) 633.
- [57] I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.*, **1989**, *29*, 249.
- [58] A. M. Mueting, W. Bos, B. D. Alexander, P.D. Boyle, J. A. Casalnuovo, S. Balaban, L. N. Ito, S. M. Johnson, L. H. Pignolet, *New J. Chem.*, **1988**, *12*, 505.
- [59] A. M. Mueting, B. D. Alexander, P.D. Boyle, A. L. Casalnuovo, L. N. Ito, B. J. Johnson, L. H. Pignolet, *Inorg. Synt.*, **1992**, *29*, 279.
- [60] C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1741.
- [61] J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6106.
- [62] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *215*, C33.
- [63] S. S. D. Brown, I. D. Salter, T. Adatia, M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *332*, C6 und *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 799.
- [64] L. W. Lauther, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7648.

- [65] M. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6825.
- [66] M. I. Bruce, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1141.
- [67] M. I. Bruce, B. K. Nicholson, *Organometallics* **1984**, *3*, 101.
- [68] C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 2889.
- [69] A. J. Layton, R. S. Nyholm, G. A. Pneumaticakis, M. L. Tobe, *Chem. Ind. (London)*, **1967**, 465.
- [70] 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.
- [71] B. R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3489.
- [72] G. Beuter, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 647.
- [73] J. Mielke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 464.
- [74] B. K. Toe, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2221.
- [75] 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.
- [76] G. Beuter, A. Brodbeck, M. Holzer, S. Maier, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *616*, 27.
- [77] T. G. M. M. Kappen, A. C. M. van den Brock, P. P. J. Schlebos, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4075.
- [78] Z. Demidowicz, R. L. Johnson, J. C. Machell, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 1751.
- [79] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, B. F. Otterloo, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 583.
J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1913.
- [80] R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **1982**, *94*, 725.
- [81] T. L. Blundell, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1685.
- [82] J. W. Lauther, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in [18].
- [83] E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6243.
- [84] A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. Sheldrick, K. D. Rouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 723.

- [85] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Taylor, *Polyhedron*, **1982**, *1*, 105.
- [86] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, C. Zuccaro, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1981**, *37*, 1728.
- [87] G. Beuter, J. Mielke, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, *593*, 35.
- [88] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, **1985**.
- [89] R. A. T. Gould, K. L. Craighead, J. S. Wiley, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2902.
- [90] R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1755.
- [91] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1218.
- [92] J. A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tam, D. L. Johnson, D. W. Parker, J. C. Selover, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 553.
- [93] J. Bashkin, C. E. Briant, D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *Trans. Met. Chem.*, **1985**, *10*, 113.
- [94] M. Holzer, Dissertation, Universität Tübingen, **1994**.
- [95] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.*, **1990**, *31*, 1.
- [96] Persönliche Mitteilung von J. E. Ellis an Prof. J. Strähle.
- [97] M. Holzer, J. Strähle, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **1994**, *620*, 786.
- [98] B. K. Nicholson, M. I. Bruce, O. bin Shawkataly, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *440*, 411.
- [99] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1801.
- [100] W. Tam, M. Marsi, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1413.
W. Tam, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2545.
- [101] 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.
- [102] L. M. Bower, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 706.
- [103] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *37*, C39.
C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. Mason, P. B. Hitchcock, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 385.
- [104] V. G. Albano, P. L. Bellon, G. F. Ciani, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 1024.
- [105] K. Wurst, J. Strähle, G. Beuter, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, *Acta. Chem. Scand.*, **1991**, *45*, 844.

- [106] M. Holzer, J. Strähle, G. Baum, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 192.
- [107] B. R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Hufmann, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3489.
- [108] 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.
- [109] J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6106.
- [110] W. Beck, W. Hieber, G. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, *308*, 23.
- [111] G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *157*, 199.
- [112] B. T. Huie, S. W. Kirtley, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *213*, 45.
- [113] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, 256.
- [114] S. W. Kirtley, J. P. Olsen, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4532.
- [115] G. Ciani, V. G. Albano, A. Immirzi, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *121*, 237.
- [116] R. Mason, A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 778.
- [117] H. D. Kaesz, *Chem. Brit.*, **1973**, *9*, 344.
- [118] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Edt., John Wiley & Sons, Inc., **1970**, 111.
- [119] G. Beuter, J. Strähle, *J. Less Common Met.*, **1989**, *156*, 387.
- [120] S. G. Bott, H. Fleischer, M. Leach, D. M. P. Mingos, H. Powell, D. J. Watkin, M. J. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2569.
- [121] F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 387.
- [122] G. Beuter, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *372*, 67.
- [123] P. W. Jolly, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5830.
R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 5121.
- [124] J. D. Pethe, Dissertation, Universität Tübingen, **1998**.
- [125] P. E. Riley, R. E. Davis, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 159.
- [126] R. E. Marsh, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3682.
- [127] F. E. Simon, J. W. Lauther, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2338.
- [128] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 1079.
- [129] L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, J. P. Fackler jr., R. J. Lusk, D. O. Marler, K. A. Youngdahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7218.
- [130] M. W. Esterhuysen, H. G. Raubenheimer, *Acta Cryst.*, **2003**, *C59*, m286.

- [131] R. Galasi, R. Poli, A. E. Quadrelli, J. C. Fettinger., *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3001.
- [132] V. G. Albano, M. Monari, M. C. Iapalucci, G. Longoni, *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, *213*, 183.
- [133] M. Breuer, Dissertation, Universität Tübingen, **1993** bzw. E. Sauter, Dissertation, Universität Tübingen, **1994**.
- [134] A. Brodbeck, Dissertation, Universität Tübingen, **1990**.
- [135] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **2000**, *55b*, 100.
- [136] W. P. Bosman, W. Bos, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens., J. Bour, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2093.
- [137] U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbauer, *Z. Naturforsch.*, **2003**, *58b*, 751.
- [138] D. R. Smyth, B. R. Vincent, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, **2001**, *216*, 298.
- [139] G. Müller, M. Lutz, S. Harder, *Acta Cryst.*, **1996**, *B52*, 1014.
- [140] R. Haines, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 46.
- [141] A. Laguna in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., **1999**, 349 und darin zitierte Literatur.
- [142] F. G. Mann, A. F. Wells, D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1828.
A. K. al-Sa'ady, C. A. McAuliffe, R. V. Parisch, J. A. Sanbank, *Inorg. Synt.*, **1985**, *23*, 191.
- [143] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Chem. Comm.*, **1965**, 212.
- [144] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Inorg. Chim. Acta*, **1967**, *1*, 24.
- [145] N. C. Baenziger, W. E Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 962.
- [146] P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1481.
- [147] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *Chem. Comm.*, **1970**, 1210.
- [148] J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, *J. Crystallogr. Spectros. Res.*, **1983**, *13*, 373.
- [149] 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.
- [150] J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, *J. Crystallogr. Spectros. Res.*, **1983**, *13*, 355.
- [151] R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 479.
- [152] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *254*, C18.
- [153] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 687.

- [154] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1602.
- [155] F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, *130*, 105.
- [156] P. L. Bellon, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1035.
- P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2423.
- [157] P. D. Boyle, B. J. Johnson, B. D. Alexander, J. A. Casalnuovo, P. R. Gannon, S. M. Johnson, E. A. Larka, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1346.
- [158] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Edt., John Wiley & Sons, Inc., **1970**, 110.
- S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, **1972**, 199.
- [159] R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie*, Walter de Gruyter & Co, **1976**.
- [160] N. J. deStefano, J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 999.
- [161] A. D. Westland, *Can. J. Chem.*, **1969**, *47*, 4135.
- [162] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1730.
- [163] B. Weissbart, L. J. Larson, M. M. Olmstead, C. P. Nash, D. S. Tinti, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 393.
- [164] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2956 und *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- [165] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, A. G. Macki, R. G. Pritchard in *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, N. C. Norman, Blackie Academic & Professionals, **1998**, 159.
- [166] M. Laupp, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 1369.
- [167] M. Laupp, J. Strähle, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 210.
- [168] E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3203.
- [169] Y. Yang, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6983.
- [170] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Chiani, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 859.
- [171] K. P. Hall, Part II Thesis, Oxford University, **1981**.
- [172] J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits, W. P. Bosman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1979**, *100*, 148.
- [173] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Inorg. Chem. Rev.*, **1966**, *1*, 255.

- [174] P. F. Barron, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. Oddy, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1987**, *40*, 1545.
- [175] J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler jr, *Acta Cryst.*, **1989**, *C45*, 1008.
- [176] P. G. Jones, *Acta Cryst.*, **1984**, *C40*, 1320 und **1985**, *C41*, 905.
- [177] G. Pivoriunas, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [178] D. Schneider, S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbauer, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *352*, 179.
- [179] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Aufl., **1981**, *Bd. 3*, 2020.
- [180] B. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 276.
- [181] F. W. B. Einstein, R. Restivo, *Acta Cryst.*, **1975**, *B31*, 624.
- [182] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, *23*, 11.
- [183] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Aufl., **1981**, *Bd. 3*, 2019.
C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.*, **1966**, *19*, 547.
- [184] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 123.
- [185] A. Discherl, F. Erne, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 866.
- [186] T. Leipert, *Mikrochem. Pregl-Festschrift*, **1929**, 266.
- [187] G. Brunisholz, J. Michod, *Helv. Chim. Acta*, **1957**, *37*, 598.
- [188] Programm for data reduction of CAD4 data, A. L. Spek, Lab. For Crystal and Structural Chemistry, University of Utrecht, Holland **1993**.
- [189] Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.
- [190] Fortran-Programm zur Kristallstrukturverfeinerung aus Intensitätsdaten, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.
- [191] Programm zur Raumgruppenbestimmung, Teil des Programmpakets SLQS, M. Kretschmer, Universität Tübingen **1998**.
- [192] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **1968**, *A24*, 351.
- [193] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, **1983**, *A39*, 158.
- [194] Stoe & Cie **1999**. IPDS. Version 2.90. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [195] PLATON-subprogram, an effective cure for the disordered solvent syndrome in crystal structure refinement, P. van Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, *A46*, 194.
- [196] A. L. Spek **2003**, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands; A. L. Spek, *J.Appl.Cryst.* **2003**, *36*, 7.

- [197] Programm zur Erzeugung simulierter Buergerpräzessionsaufnahmen, Teil des Programmpakets SLQS, M. Kretschmer, Universität Tübingen **1998**.
- [198] PLATON-subprogram, a molecular graphic tool for the study and display of molecules in their crystallographic environment, **2003**.
- [199] Grafikprogramm CorelDraw Version 9.0, Corel Corporation **1988-1999**.
- [200] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.*, **1968**, *A12*, 321.
- [201] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **1959**, *12*, 609.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M. Baumann, E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, N. Frank, G. Gauglitz, J. Gelinek, F. Gönnerwein, W. Göpel, G. Häfelinger, H. P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffman, G. Jung, J. Ihringer, S. Kemmler-Sack, W. Koch, P. Krauß, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, I.-P. Lorenz, M. E. Maier, H. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, W. Prandl, B. Rieger, A. Rieker, W. Rundel, K.-D. Schierbaum, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, B. Speiser, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, Ch. Ziegler.

Lebenslauf

Markus Ralph Richter

Persönliche Daten:

Geburtsdatum 6. Februar 1967
Geburtsort Sindelfingen
Eltern Ralph Richter
Irmgard Richter, geb. Reichstetter
Familienstand ledig

Schulbildung:

1973 – 1977 Grundschule Eichholz in Sindelfingen
1977 – 1986 Gymnasium in den Pfarrwiesen in Sindelfingen
Juni 1986 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

Oktober 1986 – Grundausbildung bei der 2./ NschBtl 864 in Achern/Baden
Dezember 1987 Nachschubsoldat bei der InstKp 560 in Neuburg an der Donau

Universitätsausbildung:

Oktober 1987 Beginn des Studiums der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Dezember 1989 Vordiplom
Juli 1998 mündliche Diplomprüfung
September 1998 – Diplomarbeit:
Februar 1999 *Umsetzungen des homonuklearen Goldclusters $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ mit Carbonylmetallaten der ersten Übergangsreihe*
März 1999 – Dissertation:
März 2004 *Neue Goldcluster*
Kristallstrukturen und Synthesen
Beide Arbeiten wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle angefertigt
Seit März 1999 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
Assistent in den anorganischen Praktika
Betreuung der Einkristall-Diffraktometer