

# Untersuchung von Goldfluoriden und ihren Edelgaskomplexen durch Matrixisolationsspektroskopie und quantenchemische Rechnungen\*\*

Xuefang Wang, Lester Andrews, Knut Willmann, Felix Brosi und Sebastian Riedel\*

Goldfluoride sind altbekannte Verbindungen, da Moissan bereits im Jahre 1889, drei Jahre nach der Entdeckung des elementaren Fluors, über die erste Reaktion von Fluor mit Gold berichtete.<sup>[1]</sup> Trotz der relativ frühen Synthese von  $\text{AuF}_3$  ist die Chemie der Goldfluoride über die Jahre weniger erforscht worden als die der schwereren Homologen Chlor, Brom und Iod. Dies ist vermutlich auf Schwierigkeiten bei der Handhabung von elementarem Fluor zurückzuführen.

Die bevorzugte Oxidationsstufe von Gold ist +III, vertreten durch z. B.  $\text{AuF}_3$  oder entsprechende höhere Oligomere wie  $\text{Au}_2\text{F}_6$  oder  $\text{Au}_3\text{F}_9$ , die eingehend sowohl experimentell<sup>[2–5]</sup> als auch theoretisch<sup>[6,7]</sup> untersucht worden sind. Gasphasen-Elektronenbeugungsexperimente (GED) des Monomers zeigten, dass dieses aufgrund eines Jahn-Teller-Effekts erster Ordnung<sup>[2]</sup> eine fast T-förmige Struktur bildet; im Kristall hingegen wurde eine helikale Struktur gefunden.<sup>[3,8]</sup> Die planare Dimerstruktur von  $\text{Au}_2\text{F}_6$  mit zwei verbrückenden Fluoratomen wurde ebenfalls in der Gasphase untersucht.<sup>[2,6]</sup> Eine ähnliche Fluorverbrückung liegt bei der Dimerisierung und Trimerisierung von  $\text{AuF}_5$  zu  $[\text{Au}_2\text{F}_{10}]$ <sup>[9,10]</sup> oder  $[\text{Au}_3\text{F}_{15}]$ <sup>[10,11]</sup> vor. Die im Vergleich zu den leichteren Homologen Silber und Kupfer ungewöhnlich hohe Oxidationsstufe +V ist auf das relativistische Maximum des Goldes zurückzuführen.<sup>[12–14]</sup>

Bislang konnte keine höhere Oxidationsstufe als +V für Gold zweifelsfrei beobachtet werden. Quantenchemische Rechnungen<sup>[11]</sup> konnten zeigen, dass das vermeintliche Auftreten von  $\text{Au}^{\text{VII}}\text{F}_7$ <sup>[15]</sup> auf eine fehlerhafte Zuordnung zurückzuführen ist und es sich eventuell um einen  $\text{AuF}_3 \cdots \text{F}_2$ <sup>[16]</sup>-

Komplex handeln könnte. Solche quantenchemischen Rechnungen, die sowohl relativistische Effekte als auch die Elektronenkorrelation berücksichtigen, sind auf im Zusammenhang mit der Matrixisolationsspektroskopie unerlässlich, da die Aussagekraft der Schwingungsspektroskopie gerade für Goldfluoride eingeschränkt ist, weil Gold ( $^{197}\text{Au}$ ) und Fluor ( $^{19}\text{F}$ ) als Reinelemente vorliegen und somit eine zusätzliche Charakterisierung über entsprechende Isotopenverschiebungen entfällt.

Aufbauend auf quantenchemischen Vorhersagen von Schwerdtfeger und Mitarbeitern<sup>[17,18]</sup> wurde Goldmonofluorid experimentell in der Gasphase durch Massenspektrometrie<sup>[19,20]</sup> und Mikrowellenspektroskopie<sup>[21]</sup> charakterisiert. Letztere Methode wurde ebenfalls erfolgreich eingesetzt bei der Entdeckung der schweren Edelgas-Goldfluoride  $\text{NgAuF}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ).<sup>[22–24]</sup> Quantenchemische Rechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse und bieten einen tieferen Einblick in die Bindungssituation dieser Komplexe.<sup>[25,26]</sup> Die entsprechende analoge Neonverbindung  $\text{NeAuF}$  ist bislang experimentell nicht bekannt. Quantenchemische Rechnungen<sup>[27–29]</sup> zeigen, dass die Eliminierung eines Ne-Atoms mit ca.  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  endotherm ist und die entsprechende Bindung hauptsächlich von elektrostatischer Natur ist.<sup>[29]</sup>

Die zuvor genannten Goldfluoride  $\text{AuF}$ ,  $\text{AuF}_3$  und  $\text{AuF}_5$  sind geschlossenschalige Verbindungen, zu denen Pyykkö<sup>[30–32]</sup> und Mohr<sup>[33]</sup> eine detaillierte Übersicht liefern. Unseres Wissens sind noch keine binären offenschaligen Goldfluoride wie  $\text{AuF}_2$ ,  $\text{AuF}_4$  oder sogar  $\text{AuF}_6$  experimentell beobachtet worden. Die Oxidationsstufe  $\text{Au}^{\text{II}}$  tritt nur in Verbindung mit stabilisierenden Liganden wie  $\text{SbF}_6^-$  in  $[\text{Au}(\text{SbF}_6)_2]$ <sup>[34]</sup> oder in den polymeren gemischtvalenten  $\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Verbindungen  $[\text{Au}_3\text{F}_8](\text{SbF}_5)_2$  und  $[\text{Au}_3\text{F}_7](\text{SbF}_5)_3$ <sup>[35]</sup> auf. Eine entsprechende Hydridverbindung  $\text{AuH}_2$  wurde jedoch in reinen Wasserstoffmatrizen mithilfe von Matrixisolationsspektroskopie und quantenmechanischen Rechnungen charakterisiert.<sup>[36]</sup>

Wir berichten hier über Infrarotspektren von Goldfluoriden und über quantenchemische Rechnungen. Diese Verbindungen wurden durch Laserablation von Gold mit Fluor in einem Überschuss von Argon oder Neon bei 4 K<sup>[37–39]</sup> auf einem CsI-Fenster in Virginia und Freiburg ausgefroren.

Infrarotspektren im Bereich der Au-F-Streckschwingungsfrequenz mit 3, 6, 12 und 24 %  $\text{F}_2$  in Argon sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Spektren zeigen sieben Hauptbanden im Bereich von 730 bis  $470 \text{ cm}^{-1}$ . Die neuen Banden bei 575.1 und  $640.1 \text{ cm}^{-1}$  nehmen beim Erwärmen der Probe auf 40 K ab, während eine Bande bei  $646 \text{ cm}^{-1}$  zugunsten einer wachsenden Nebenbande bei  $655 \text{ cm}^{-1}$  und einer ebenfalls beim Erwärmen wachsenden Bande bei  $489 \text{ cm}^{-1}$  abnimmt.

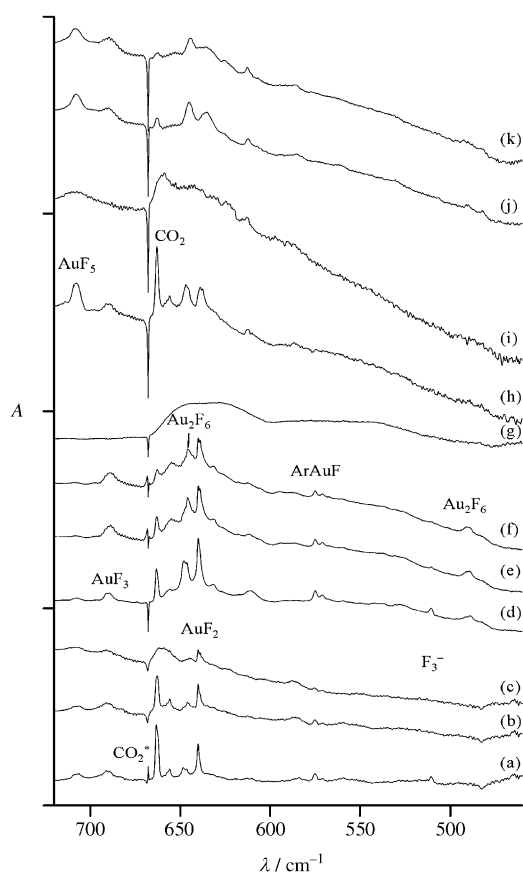
[\*] Prof. X. Wang  
Department of Chemistry  
Tongji University, Shanghai 200092 (China)

Prof. X. Wang, Prof. Dr. L. Andrews  
Department of Chemistry, University of Virginia  
Charlottesville, Virginia 22904-4319 (USA)

Prof. Dr. L. Andrews, K. Willmann, Dipl.-Chem. F. Brosi, Dr. S. Riedel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg im Breisgau (Deutschland)  
E-Mail: sebastian.riedel@psichem.de  
Homepage: www.psichem.de

[\*\*] L.A. dankt der NSF (CHE 03-52487) für finanzielle Unterstützung und dem DAAD für die Finanzierung des Forschungsaufenthaltes in Freiburg. X.W. dankt der NSFC für finanzielle Unterstützung (Grant 20973126). S.R. dankt der DFG (Projekt HA 5639/3-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, dem BWGrid cluster für Rechenkapazität und den Professoren I. Krossing und H. Hillebrecht für ihre großzügige und andauernde Unterstützung.

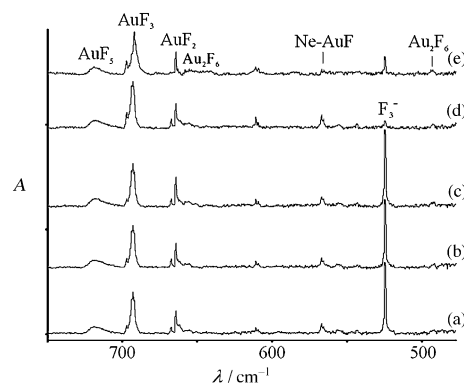
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205072> zu finden.



**Abbildung 1.** IR-Spektren von Goldfluoriden, die durch Laserablation von Gold mit Fluor in einem Überschuss an Argon in Freiburg erzeugt wurden (1 h bei 4 K). a) Au + F<sub>2</sub> (3 %) in Ar; b) nach Erwärmen auf 20 K; c) nach Erwärmen auf 30 K. – d) Au + F<sub>2</sub> (6 %); e) nach Erwärmen auf 30 K, f) nach Erwärmen auf 40 K; g) Spektrum bei 150 K. – h) Au + F<sub>2</sub> (12 %); i) nach Erwärmen auf 40 K. – j) Au + F<sub>2</sub> (24 %) und k) nach Erwärmen auf 30 K.

Breite Banden bei 690 und 708 cm<sup>-1</sup> gewinnen ebenfalls beim Erwärmen an Intensität. Die Spektren in Abbildung 1 zeigen deutlich die Intensitätszunahme der höherfrequenten Banden mit steigenden Konzentrationen an F<sub>2</sub> sowie beim Tempern der Matrix. Eine weitere Matrix mit 6 % F<sub>2</sub> wurde bei doppelter Laserenergie abgeschieden, wobei die Banden bei 655 und 489 cm<sup>-1</sup> stärker waren als die anderen Absorptionen der Produkte. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Goldanteil in dieser Verbindung erhöht ist. Matrixisolationsexperimente in Argon (Abbildung S1) welche in Virginia aufgenommen wurden, sind bis auf eine breite Bande bei 720 cm<sup>-1</sup> identisch mit denen aus Freiburg.

Analoge Spektren wurden nach Probenabscheidung in Neon aufgenommen (Abbildung 2). Wie für Matrizen aus Neon üblich, weisen diese Spektren schärfere Banden auf. Beim Vergleich der Spektren in Ne mit Ar fallen zwei bemerkenswerte Unterschiede auf: Zum einen eine sehr intensive, scharfe Bande bei 524.7 cm<sup>-1</sup> in Neon (Abbildung 2), die zu einer schwächeren Absorption bei 510.6 cm<sup>-1</sup> in Argon (Abbildung 1) gehört. Diese Banden sind kürzlich dem isolierten Trifluorid-Monoanion [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> zugeordnet worden.<sup>[40]</sup> Zum anderen die Tatsache, dass die Banden bei 655 und



**Abbildung 2.** IR-Spektren von Goldfluoriden, die durch Laserablation von Gold mit Fluor in einem Überschuss an Neon in Virginia erzeugt wurden (1 h bei 4 K). a) Au + F<sub>2</sub> (0.4 %); b) nach 15 min, > 530 nm Bestrahlung; c) nach 15 min, > 380 nm Bestrahlung; d) nach 15 min 240–380 nm Bestrahlung; e) nach Erwärmen auf 10 K.

489 cm<sup>-1</sup> in Argon, deren Intensität beim Erwärmen zunimmt, in Neon aber wesentlich schwächer sind und bei 655 und 494 cm<sup>-1</sup> liegen. Darüber hinaus nimmt die Intensität der Banden in Neon beim Erwärmen nicht zu, was darauf zurückzuführen ist, dass in Neon tiefere Temperaturen vorherrschen, die keine ausreichende Diffusion der isolierten Spezies ermöglichen. Neon-Matrizen können nicht wesentlich über 12 K erwärmt werden, während festes Argon bis über 40 K erwärmt werden kann. Zusätzliche Matrixisolationsspektren in Neon sind in den Abbildungen SI1 und SI2 gezeigt. Wiederum sind die Spektren aus Freiburg und Virginia im Grunde genommen gleich, mit Ausnahme der Bande über 700 cm<sup>-1</sup>.

Die Banden unterhalb von 500 cm<sup>-1</sup> deuten auf verbrückende Fluoratome hin, was in Übereinstimmung mit unseren quantenchemischen Rechnungen ist. Für die asymmetrische Streckschwingung der verbrückenden Fluoratome in Au<sub>2</sub>F<sub>6</sub> wurden auf SCS-MP2- und SCS-CC2-Niveau Bandenlagen bei 508.7 bzw. 493.5 cm<sup>-1</sup> berechnet, wobei letzterer Wert in exzellenter Übereinstimmung mit der bei 494, 489 cm<sup>-1</sup> beobachteten Bande in Neon- und Argon-Matrizen ist. Für die terminalen Au-F-Streckschwingungen wurden 688.9 und 683.9 cm<sup>-1</sup> auf SCS-MP2-Niveau und 651.8, 642.7 cm<sup>-1</sup> auf SCS-CC2-Niveau berechnet, was ebenfalls gut zum experimentellen Wert von 655 cm<sup>-1</sup> passt (siehe Tabelle 2 und die Hintergrundinformationen). Einen zusätzlichen Beleg für diese Zuordnung liefert die breite Absorption bei 640 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 1 g), die aus dem Rückstand der Goldfluoride auf dem Matrixfenster nach Abdampfen des Argons resultiert. Diese Bande stammt wahrscheinlich von einer terminalen Streckschwingung in polymerem AuF<sub>3</sub>, die als solche noch nicht beobachtet wurde. Diese Beobachtung wird durch das Auftreten vergleichbarer Banden beim Verdampfen von polymerem AuF<sub>3</sub> bei 550 °C und anschließendem Abscheiden des Dampfes bei 4 K in Ne- und Ar-Matrizen gestützt (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Edelgase Neon und Argon zeigen unterschiedliche Matrixeffekte, was auf eine Wechselwirkung des Edelgases mit den isolierten Gastmolekülen zurückzuführen ist, insbesondere wenn es sich dabei um solch elektrophile Spezies wie

die Goldfluoride handelt. Die Banden bei  $567.2\text{ cm}^{-1}$  in Neon und  $575.1\text{ cm}^{-1}$  in Argon rühren von der Au-F-Streckschwingung des zweiatomigen AuF-Moleküls in einer festen Matrix her (Abbildung 1 und 2). Zusätzliche Experimente in Neon-Matrizen, die 1 %  $\text{F}_2$  und zwischen 0.1 und 1.0 % Ar enthielten, zeigen nur zwei ausgeprägte Absorptionen in dieser Region, die darauf hindeuten, dass ein Edelgasatom stark an der Komplexbildung beteiligt ist.

In der Gasphase weist das zweiatomige AuF-Molekül eine Bande bei  $557.16\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[20]</sup> Quantenchemische Rechnungen auf „Coupled-Cluster“-Niveau sagen die Streckschwingungsfrequenz in einem Bereich zwischen 555 und  $541\text{ cm}^{-1}$  voraus (siehe Tabelle 2 und die Hintergrundinformationen). Da jedoch die von uns untersuchten Moleküle entweder in festem Neon oder Argon eingeschlossen sind, kann das isolierte AuF-Molekül aufgrund seiner verhältnismäßig hohen Wechselwirkungsenergien von  $46.0\text{ kJ mol}^{-1}$  mit Argon und  $8.6\text{ kJ mol}^{-1}$  mit Neon (Energien der Reaktionen  $\text{Ng-AuF} \rightarrow \text{Ng} + \text{AuF}$  auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau, siehe Tabelle 1) nicht beobachtet werden. Thermochemische Rechnungen der Metathesereaktion zwischen Ar und Ne zeigen ein-

**Tabelle 1:** Berechnete thermochemische Stabilität von  $\text{AuF}_2$  und  $\text{NgAuF}$  (Ng = Ne, Ar) in  $\text{kJ mol}^{-1}$ <sup>[a]</sup>

Reaktion	CCSD(T) <sup>[b]</sup>	SCS-CC2 <sup>[c]</sup>	SCS-MP2 <sup>[c]</sup>
$\text{AuF}_2 \rightarrow \text{AuF} + \text{F}^{[d]}$	233.9 (−5.5)	228.6 (−6.6)	225.3
	237.9 (−6.7)	241.6 (−6.4)	237.8
$2\text{AuF}_2 \rightarrow \text{AuF} + \text{AuF}_3$	43.3 (−0.2)	3.6 (−2.2)	33.6
		3.8 (−1.9)	32.8
$\text{NeAuF} \rightarrow \text{Ne} + \text{AuF}^{[e]}$	8.6 (−0.1)	5.1 (−1.3)	6.8
	8.9 (−0.1)	6.3 (−1.6)	8.3
$\text{ArAuF} \rightarrow \text{Ar} + \text{AuF}^{[f,g]}$	46.0 (−1.4)	40.2 (−2.7)	47.3
	48.8 (−1.4)	48.5 (−2.9)	54.7
$\text{NeAuF} + \text{Ar} \rightarrow \text{ArAuF} + \text{Ne}$	−37.4 (1.3)	−35.1 (1.5)	−40.5
	−39.9 (1.3)	−42.2 (1.2)	−46.5

[a] Normale Schrift: Werte für Tripel- $\zeta$ -Basissätze; kursive Schrift: Werte für Quadrupel- $\zeta$ -Basissätze; Werte in Klammern: ZPE-Korrektur. [b] aug-cc-pVXZ. [c] def2-XZVPP. [d]  $210\text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet auf MP2-Niveau.<sup>[17]</sup> [e]  $8.9\text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet mit CCSD/aug-cc-pVQZ<sup>[29]</sup> und  $8.6\text{ kJ mol}^{-1}$  mit CP-korrigierter CCSD(T)/CBS.<sup>[27]</sup> [f]  $50.4\text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet mit CCSD/aug-cc-pVQZ.<sup>[29]</sup> [g]  $54.3\text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet mit CCSD/CBS.<sup>[29]</sup>

deutig, dass das bevorzugte Produkt Ar-AuF ist und zwar mit  $37.4\text{ kJ mol}^{-1}$ . Darüber hinaus ist diese Wechselwirkungsenergie in Übereinstimmung mit den beobachteten Matrixverschiebungen der entsprechenden Banden beim Übergang von der Gasphase zu Neon- und Argon-Matrizen, die durch zunehmend höhere Bindungsenergien basierend auf ioneninduzierten Dipolwechselwirkungen zwischen AuF und den Edelgasatomen Ne bzw. Ar hervorgerufen werden. Unsere Beobachtung wird außerdem durch frühere „Coupled-Cluster“-Rechnungen gestützt, die diesen Trend bereits vorhergesagt haben (siehe Tabelle 2).<sup>[26,27,29]</sup> Die Diskrepanz zwischen dem experimentellen Unterschied der Bandenlage in Argon- und Neon-Matrizen von  $8\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem berechneten Unterschied von  $22\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Tatsache, dass die Argonmatrix für den Ar-AuF-Komplex eine größere Rotverschiebung verursacht als die Neonmatrix für den Ne-AuF-Komplex. Dieser Effekt wird nicht durch unsere quanten-

**Tabelle 2:** Experimentelle und berechnete Frequenzen der Goldfluoride und NgAuF-Verbindungen (Ng = Ne, Ar) im Bereich der Au-F-Streckschwingung.<sup>[a]</sup>

	Exp. (Ar)	Exp. (Ne)	CCSD(T)/aug-cc-pVXZ <sup>[b]</sup>	SCS-CC2/def2-XZVPP <sup>[b]</sup>	SCS-MP2/def2-XZVPP <sup>[b]</sup>
$\text{AuF}^{[c]}$	–	–	545.8 541.3	547.3 (29) 554.8 (35)	577.1 (58) 578.5 (63)
$\text{NeAuF}^{[d]}$	–	567.2	558.5 563.9	559.9 (33) 571.3 (40)	594.1 (59) 600.5 (64)
$\text{ArAuF}^{[e]}$	575.1	–	580.7 585.4	588.9 (45) 591.4 (50)	614.8 (62) 614.4 (65)
$\text{AuF}_2^{[f]}$	640.1	664.8	647.0 650.7	648.1 (179) 640.6 (184)	662.3 (206) 654.6 (207)
$\text{AuF}_3$	690.1	692.4	669.5 672.7	656.9 (129) 650.4 (134)	680.8 (183) 673.6 (185)
$\text{Au}_2\text{F}_6$	655 489	655 494		651–643 493.5 (272)	688–684 508.7 (334)
$\text{AuF}_5^{[g]}$	720 <sup>[h]</sup> 708 <sup>[i]</sup>	720 <sup>[h]</sup> 711 <sup>[i]</sup>	685.5 (104)	635.5 (43)	689.0 (98) 682.4 (100)

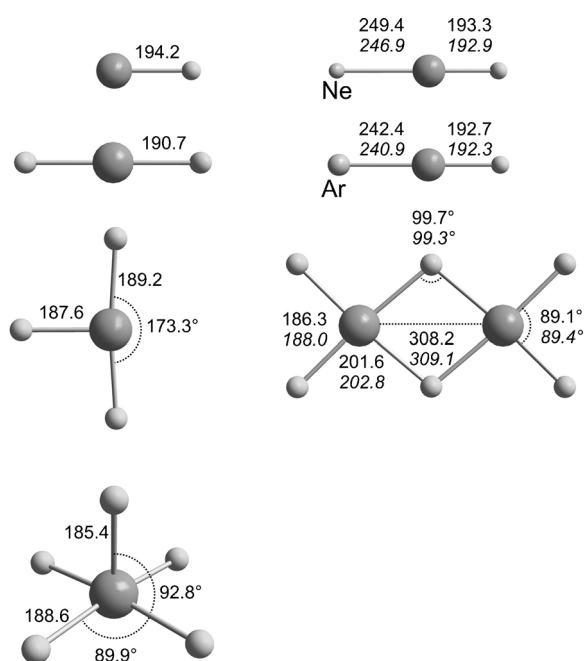
[a] Eine komplette Übersicht über die berechneten Frequenzen geben die Hintergrundinformationen. Werte in Klammern sind Intensitäten in  $[\text{km mol}^{-1}]$ . [b] Normale Schrift: Werte für Tripel- $\zeta$ -Basissätze; kursive Schrift: Werte für Quadrupel- $\zeta$ -Basissätze. [c] Experimenteller Wert für die Gasphase  $563.7\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[20]</sup> Werte aus anderen Rechnungen auf DC-CCSD(T)-Niveau:  $575\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[26]</sup>  $555\text{ cm}^{-1}$ <sup>[41]</sup> und  $560\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[42]</sup> [d] CCSD/aug-cc-pVQZ  $579.5\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[29]</sup> CCSD(T)/V5Z  $577\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[27]</sup> [e] CCSD/aug-cc-pVQZ  $597.6\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[29]</sup> [f] SOS-MP2/def2-TZVPP  $644.4\text{ cm}^{-1}$ , SOS-MP2/def2-QZVPP  $636.9\text{ cm}^{-1}$ . [g] Werte auf MP2/def2-TZVPP-Niveau; siehe die Hintergrundinformationen. [h] Gemessen in Virginia. [i] Gemessen in Freiburg.

chemischen Rechnungen berücksichtigt und führt somit zu der beobachteten Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment. Matrixisolationsexperimente in Neon, bei denen Spuren an Argon zugesetzt wurden, zeigen eine Bande bei  $585.9\text{ cm}^{-1}$ , die einem Ar-AuF-Komplex in Neon zugeordnet werden kann. Dieser Wert liegt  $19\text{ cm}^{-1}$  über dem entsprechenden Wert von Ne-AuF in festem Neon. Da bei diesem Experiment der zuvor beschriebene Matrixeffekt fast komplett eliminiert werden konnte, sind die theoretischen ( $\Delta\tilde{\nu} = 22\text{ cm}^{-1}$ ) und experimentellen Werte ( $\Delta\tilde{\nu} = 19\text{ cm}^{-1}$ ) in sehr guter Übereinstimmung.

Die scharfen, intensiven Banden bei  $640.1\text{ cm}^{-1}$  in Argon und  $664.8\text{ cm}^{-1}$  in Neon begrenzen unsere berechnete Frequenz auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau von  $647\text{ cm}^{-1}$  für das lineare  $\text{AuF}_2$ -Molekül. Rechnungen auf weiteren Niveaus wie SCS-MP2 und SCS-CC2 (in  $C_{2v}$ -Symmetrie, SOMO  $A_{1g}$ ) weisen einen Bereich für die asymmetrische Streckschwingung von  $640\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  aus (siehe Tabelle 2 und die Hintergrundinformationen). Zusätzlich nimmt das Intensitätsverhältnis der beobachteten Banden in der Reihenfolge Ar-AuF,  $\text{AuF}_2$ ,  $\text{AuF}_3$  und  $\text{AuF}_5$  mit zunehmender Fluorkonzentration von 0.4 bis 4 % (in Virginia) und von 3 bis 24 % (in Freiburg) zu. Die starke Absorption von  $\text{AuF}_2$  korreliert gut mit der von  $\text{AgF}_2$  und  $\text{CuF}_2$ , die für die Metalle eine aufgelöste Isotopenaufspaltung gemäß der natürlichen Häufigkeit zeigen (Abbildung S13). Die Bildung der neuartigen Verbindung  $\text{Au}^{\text{II}}\text{F}_2$  erscheint angesichts ihrer berechneten thermochemischen Stabilität plausibel: Auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau wurde ein mit  $233.9\text{ kJ mol}^{-1}$  endothermer homolytischer Bindungsbruch ermittelt, und die Disproportionierung

$2\text{AuF}_2 \rightarrow \text{AuF} + \text{AuF}_3$  ist auf demselben Niveau mit  $43.3\text{ kJ mol}^{-1}$  ebenfalls endotherm. Die von uns berechneten thermochemischen Stabilitäten sind ausreichend, um ein entsprechendes  $\text{AuF}_2$ -Molekül unter Bedingungen, wie sie bei Edelgasmatrizen (ca. 4 K) vorliegen, isolieren zu können.

Eine weitere beobachtete Absorption, deren Intensität mit steigender Fluorkonzentration wächst, ist die Bande bei  $690.1\text{ cm}^{-1}$  in Ar und  $692.4\text{ cm}^{-1}$  in Ne; sie kann monomeren  $\text{AuF}_3$  zugeordnet werden. Unsere CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Rechnungen zeigen, dass  $\text{AuF}_3$  aufgrund eines Jahn-Teller-Effekts erster Ordnung<sup>[2]</sup> eine T-förmige Struktur einnimmt (Abbildung 3), die zum Auftreten von zwei entsprechenden Au-F-Schwingungsmoden führt: einer F-Au-F-Mode bei  $669.5\text{ cm}^{-1}$  und einer sehr schwachen Au-F-Mode bei



**Abbildung 3.** Optimierte Strukturen der Goldfluoride und Edelgas-Goldfluoride auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus.  $\text{AuF}$ ,  $\text{AuF}_2$ ,  $\text{AuF}_3$  und  $\text{NgAuF}$  ( $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}$ ) wurden auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau und auf CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau (*kursive Werte*) berechnet.  $\text{AuF}_5$  und  $\text{Au}_2\text{F}_6$  wurden auf SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau und auf SCS-CC2/def2-TZVPP-Niveau (*kursive Werte*) berechnet.<sup>[45–49]</sup>

$612.2\text{ cm}^{-1}$ , die nicht beobachtet werden kann. Basierend auf diesen Rechnungen und in Verbindung mit der Beobachtung des Dimerisierungsprozesses beim Erwärmen der Matrix, ist eine sichere Zuordnung der Banden zu  $\text{AuF}_3$  und seinem Dimer  $\text{Au}_2\text{F}_6$  möglich.

Über die Laserablation hinaus wurde in Freiburg  $\text{AuF}_3$  in quantitativen Mengen synthetisiert und für weitere Matrixisoliationsstudien verwendet. Das entsprechende Raman-Spektrum identifiziert das Produkt als reines festes  $\text{AuF}_3$  (Abbildung SI4). Wir haben mehrere Versuche unternommen, diese Verbindung über die Gasphase (Verdampfung von  $\text{AuF}_3$ ) als monomeres  $\text{AuF}_3$  in Edelgasmatrizen zu isolieren und IR-spektroskopisch zu charakterisieren. Leider konnten in Neon und Argon nur entsprechende höhere Oligomere der

Zusammensetzung  $\text{Au}_n\text{F}_m$  mit einer terminalen Au-F ( $654, 660\text{ cm}^{-1}$ ) und einer verbrückenden Au-F-Au Bande ( $478, 476\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden (Abbildung SI5). In vorhergehenden massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die Zusammensetzung des Dampfes analysiert und die Existenz von  $\text{AuF}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{F}_6$  und  $\text{Au}_3\text{F}_9$  nachgewiesen; dabei führen höhere Temperaturen zur Bevorzugung von niederen Fluoriden.<sup>[2,43]</sup>

Die Bande mit der höchsten Frequenz in unseren Matrixisolationsexperimenten ist eine breite Bande bei  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $708\text{ cm}^{-1}$  in Freiburg) in Argon und eine schärfere Absorption bei  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $711\text{ cm}^{-1}$  in Freiburg) in Neon, die wir aus den folgenden Gründen dem  $\text{AuF}_5$  zuordnen. Wir haben festgestellt, dass diese Banden nur bei höheren Fluorkonzentrationen und nach vorhergehender Bildung von  $\text{AuF}_2$  und  $\text{AuF}_3$  auftreten. Obwohl  $\text{AuF}_5$  eine bekannte, stabile Spezies ist, existieren bislang keine IR-Spektren des Feststoffes, was vermutlich auf seine hohe Oxidationskraft zurückgeht. Goldpentafluorid wurde bisher nur spektroskopisch mithilfe von Raman-Spektroskopie analysiert, da die Synthese und Charakterisierung in ein und demselben Reaktionsgefäß durchgeführt werden kann.<sup>[9,44]</sup> Zuverlässige IR-Spektren zum Vergleich sind daher nicht verfügbar. Eine frühere Validierung von Frequenzrechnungen auf DFT- und MP2-Niveau auf der Basis der experimentellen Raman-Spektren zeigte jedoch, dass die höchsten Frequenzen auf B3LYP ( $11\text{ cm}^{-1}$ ) und MP2-Niveau ( $6\text{ cm}^{-1}$ ) sehr nahe an den experimentellen Werten liegen.<sup>[11]</sup> Wir glauben daher, dass die von uns berechneten Frequenzen auf SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau von  $689\text{ cm}^{-1}$  und auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau von  $685.5\text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle 2 und die Hintergrundinformationen) die Identifizierung von monomeren  $\text{AuF}_5$  stützen. Unseres Wissens ist bislang kein monomeres  $\text{AuF}_5$  charakterisiert worden, was auf seine Fähigkeit zur Bildung von Dimeren und Trimeren zurückzuführen ist.<sup>[14]</sup>

Zusammenfassend zeigen Matrixisolationsexperimente mit Neon und Argon IR-Absorptionen der Goldfluoride  $\text{AuF}_2$ ,  $\text{AuF}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{F}_6$  und  $\text{AuF}_5$ , sowie der Edelgas-Goldfluoride  $\text{Ne-AuF}$  und  $\text{Ar-AuF}$ . Die Zuordnung der Absorptionen erfolgt aufgrund der Abhängigkeit von der Fluorkonzentration und eines Vergleichs mit auf „Coupled-Cluster“-Niveau berechneten Frequenzen. Laufende Experimente mit Gold und  $\text{OF}_2$  zeigen nur entsprechende Banden von niederen Goldfluoriden. Die Bandenverschiebung bei Wechsel von Argon zu Neon ist im Fall der niederen Fluoride größer, da ein größerer Raum um das Metallzentrum für Wechselwirkungen mit der Matrix zur Verfügung steht. Bemerkenswert ist die Charakterisierung von  $\text{Au}^{\text{II}}\text{F}_2$ , das die erste beobachtete binäre offenschalige Goldfluoridverbindung darstellt. Zusätzlich liefert diese Arbeit erste Hinweise auf die Existenz von monomeren  $\text{AuF}_5$ .

Diese Zuordnungen werden durch quantenchemische Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau gestützt, die die thermochemische Stabilität von  $\text{AuF}_2$  gegenüber dem homolytischen Bindungsbruch und der Disproportionierung zeigen. Darüber hinaus berichten wir über den ersten Ne-AuF-Komplex zusammen mit dem bekannten schwereren Homologen Ar-AuF. Eine Zuordnung erfolgte anhand der entsprechenden Au-F-Streckschwingung und deren Verschiebung durch Matrixef-



fekte, die bereits in früheren theoretischen Arbeiten vorhergesagt wurde.

Wir glauben, dass die neuen Verbindungen und Komplexe sich als gute Kalibrierungspunkte für die weitere quantenchemische Untersuchung von Goldverbindungen und ihren Edelgaskomplexen eignen. Weitere Experimente auf dem Gebiet der Fluorchemie sind derzeit in unseren Gruppen in Arbeit.

Eingegangen am 28. Juni 2012

Online veröffentlicht am 23. September 2012

**Stichwörter:** Edelgasverbindungen · Fluor · Goldfluoride · Hohe Oxidationsstufen · Matrixisolationsspektroskopie

- [1] H. Moissan, *Compt. Rend.* **1889**, 109, 807.
- [2] B. Réffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3127.
- [3] F. W. B. Einstein, R. P. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 478.
- [4] A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2901.
- [5] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 957.
- [6] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3411.
- [7] A. Schulz, M. Hargittai, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3657.
- [8] B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, Jr., A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4192.
- [9] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3690.
- [10] J. Brunvoll, A. A. Ischenko, A. A. Ivanov, G. V. Romanov, V. B. Sokolov, V. P. Spiridonov, T. G. Strand, *Acta Chem. Scand. A* **1982**, 36, 705.
- [11] S. Riedel, M. Kaupp, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1228.
- [12] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276.
- [13] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [14] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 606.
- [15] A. A. Timakov, V. N. Prusakov, Y. V. Drobyshevskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, 291, 125.
- [16] D. Himmel, S. Riedel, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5338.
- [17] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrusak, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 245.
- [18] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 362.
- [19] D. Schröder, J. Hrusak, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 223.
- [20] T. Okabayashi, Y. Nakaoka, E. Yamazaki, M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, 406.
- [21] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1560.
- [22] J. M. Thomas, N. R. Walker, S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1235.
- [23] S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 17000.
- [24] C. J. Evans, D. S. Rubinoff, M. C. L. Gerry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3943.
- [25] S. M. Beyhan, A. W. Goetz, C. R. Jacob, L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 044114.
- [26] L. Belpassi, I. Infante, F. Tarantelli, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1048.
- [27] W. Zou, Y. Liu, J. E. Boggs, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 482, 207.
- [28] T.-Y. Lai, C.-Y. Yang, H.-J. Lin, C.-Y. Yang, W.-P. Hu, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 244110.
- [29] C. J. Evans, T. G. Wright, A. M. Gardner, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 4446.
- [30] P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967.
- [31] P. Pyykkö, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4113.
- [32] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412.
- [33] F. Mohr, *Gold Bull.* **2004**, 37, 164.
- [34] S. H. Elder, G. M. Lucier, F. J. Hollander, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1020.
- [35] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 765.
- [36] L. Andrews, X. Wang, L. Manceron, K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2936.
- [37] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 2293.
- [38] L. Andrews, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 123.
- [39] L. Andrews, A. Citra, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 885.
- [40] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7156.
- [41] M. Iliaš, P. Furdik, M. Urban, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5263.
- [42] C. Puzzarini, K. A. Peterson, *Chem. Phys.* **2005**, 311, 177.
- [43] N. S. Chilingarov, M. V. Korobov, S. V. Rudometkin, A. S. Alikhanyan, L. N. Sidorov, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, 69, 175.
- [44] M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, W. E. Falconer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 351.
- [45] SCS-MP2: S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095.
- [46] SCS-CC2: A. Hellweg, S. A. Gruen, C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4119.
- [47] CC2: C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 7751.
- [48] MP2/CC2: Turbomole 6.2, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, **2011**; <http://www.turbomole.com>.
- [49] CCSD(T): H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, MOLPRO 2006.1, Birmingham, Großbritannien, **2006**.