

Abstract

In this work, nine new crystal structures of complexes of monovalent mercury with crown ether ligands and different weakly coordinating anions as well as two crystal structures of previously unknown Hg(I) salts are presented. Another Hg(I) salt and another Hg(I) crown ether complex compound could be detected by vibrational spectroscopy. Furthermore, the crystal structures of six crown ether complexes with various cations and the boranate anions $(B_{12}Cl_{12})^{2-}$ and $(B_{12}I_{12})^{2-}$ are presented.

In the structural analysis of the Hg(I) crown ether compounds factors are revealed that can affect the stability of Hg(I) complexes. This analysis is done on the basis of the crystal structures of the compounds presented in this work and other compounds known from the literature.

With the results of quantum mechanical calculations the electronic structure of some of Hg(I) crown ether complexes is under investigation. Furthermore, the structures of some experimentally undetectable Cd(I) and Zn(I) crown ether complex compounds were optimized by quantum mechanical calculations. In the analysis of the electronic structure these complexes are compared with analogous Hg(I) compounds. Using the results of quantum mechanical calculations, the influence of the ligands on the stability of the complexes is investigated. It can be shown that the tested monovalent zinc and cadmium crown ether complexes tend to disproportionate.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden neun neue Kristallstrukturen von Komplexverbindungen des einwertigen Quecksilbers mit Kronenethern als Liganden mit unterschiedlichen schwach koordinierenden Anionen sowie zwei Kristallstrukturen von bisher unbekanntem Hg(I)-Salzen präsentiert. Ein weiteres Hg(I)-Salz so wie eine weitere Hg(I)-Kronenether-Komplexverbindung können schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Des Weiteren werden die Kristallstrukturen von sechs Kronenether-Komplexverbindungen mit unterschiedlichen Kationen und den Boranat-Anionen $(B_{12}Cl_{12})^{2-}$ und $(B_{12}I_{12})^{2-}$ präsentiert.

In der strukturellen Analyse von Hg(I)-Kronenether-Verbindungen werden anhand der Kristallstrukturen der in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen sowie weiterer aus der Literatur bekannter Verbindungen Faktoren aufgezeigt, die die Stabilität von Hg(I)-Komplexverbindungen beeinflussen können.

Mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen wird die elektronische Struktur einiger Hg(I)-Kronenether-Komplexverbindungen untersucht. Weiterhin wurden die Strukturen einiger experimentell nicht nachweisbarer Cd(I)- und Zn(I)-Kronenether-Komplexverbindungen mit quantenmechanischen Rechnungen optimiert; in der Analyse wird die elektronische Struktur dieser Komplexe mit der analoger Hg(I)-Verbindungen verglichen. Mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen wird der Einfluss der Liganden auf die Komplexstabilität deutlich. Dabei kann gezeigt werden, dass die untersuchten einwertigen Zink- und Cadmium-Kronenether-Komplexe zur Disproportionierung neigen.