

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer Koordinationsverbindungen von Silber und Gold mit Kronenethern und Kryptanden. Dabei lag der Fokus darauf, wie viele Metallkationen in die großen Kronenether hinein passen und welchen Einfluss die Koordinationsfähigkeit der Anionen auf die entstehenden Komplextopologien der Kationenkomplexe hat. Außerdem sollte der Einfluss von zusätzlich enthaltenen Stickstoffatomen in den Liganden auf die Koordinationsfähigkeit untersucht werden.

Es konnten insgesamt 18 neue Verbindungen dargestellt werden. Dabei handelt es sich um sieben neue Silberverbindungen mit Kronenethern, Kryptanden und Methylimidazol als Liganden. In diesen Verbindungen kommt es, je nach eingesetztem Verhältnis des Salzes zum Liganden sowohl zu 1:1-, als auch zu 1:2- und 2:1-Zusammensetzungen. Dadurch ergibt sich eine große Variation der Koordinationszahlen des Silbers. Es treten die Koordinationszahlen 2, 2+2, 4+1, 6 und 2+6 auf. Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden Pulverdiffraktogramme der Silber(I)-Verbindungen aufgenommen. Zur Evaluation der charakteristischen Schwingungsbanden der Liganden und der Anionen wurden zusätzlich MIR-Spektren gemessen.

Die analogen Koordinationsverbindungen sollten auch mit Gold dargestellt werden. Dies gelang jedoch nicht. Stattdessen konnten im Rahmen dieser Arbeit sieben neue Goldverbindungen synthetisiert werden, in denen Gold in quadratisch-planaren oder linearen Komplexen mit den jeweils eingesetzten Halogenid-Liganden vorliegt. Das Tetraphenylphosphonium-Salz, Kronenether-Komplexe und protonierte Kryptanden bilden dabei die Kationen-Teilstrukturen. Die Oxidationsstufen des Goldes variieren zwischen der bevorzugten Stufe +3, bis hin zur nicht so häufigen Oxidationsstufe +1. Es konnten sogar zwei neue Verbindungen dargestellt werden, in denen beide Oxidationsstufen in einer Struktur vorliegen. Durch Einsatz eines Überschusses an Iod enthalten manche Strukturen außerdem Polyiodide als zusätzliche Anionen. Bei der Darstellung von $[\text{Rb}_2(\text{AuI}_4)_2(\text{I}_2)]$ ist durch Einsatz von Succinimid und Iod, N-Iodsuccinimid entstanden, $[\text{Rb}(\text{B15c5})_2]_2[\text{I}_{16}]$ konnte aus Rubidiumiodidoaurat und einem großen Überschuss an Iod erhalten werden. An den Goldverbindungen wurden Pulver-, MIR-, FIR-, Raman-, und UV/Vis-Messungen durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren der quadratisch-planaren Goldhalogenide zeigen gut die Charge-Transfer-Übergänge der Liganden zu den Metallen. Die Lage der Banden nimmt dabei, auf Grund der niedrigeren Ionisierungsenergien, von $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$ zu, was in den gemessenen Spektren sichtbar wird.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Kronenetherverbindungen mit schwefelhaltigen Anionen. Aufgrund der hohen Affinität der Alkalimetalle zu den Kronenethern, wurden bevorzugt Alkalimetalle für die Synthese eingesetzt. Es konnten zwei neue Verbindungen dieses Typs erhalten werden. Mit $[\text{K}(\text{Db}18\text{c}6)(\text{HSO}_4)](\text{CH}_3\text{CN})$ konnte eine neue Verbindung in der Reihe der Kronenether-Hydrogensulfate synthetisiert werden. $[\text{Na}_2(18\text{c}6)_2(\text{S}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ist sogar die erste Verbindung, die Tetrathionat als Anion in einer Struktur mit Kronenethern enthält.

Abstract

The major goal of this thesis was the preparation of new coordination compounds of silver and gold with crown ethers and cryptands. The focus lay on how many metal cations could be coordinated in big crown ethers and what influence has the coordination ability of the anion on the complex topology of the resulting cationic complexes. The influence of the coordination abilities of additional nitrogen atoms in the ligands was of further interest.

Eighteen new compounds were synthesized and characterized. Of these seven are new silver compounds with crown ethers, cryptands and methylimidazole as ligands. In these compounds the metal to ligand ratio is 1:1, 1:2 and 2:1, respectively, depending upon the salt to ligand ratio applied. This leads to various coordination numbers of silver, of 2, 2+2, 4+1, 6 and 2+6. Phase purities of the powder samples, X-ray diffraction patterns were recorded. In addition MIR spectra were measured to represent the characteristic vibration bands of the ligands and the anions.

Analogous coordination compounds were aimed at with gold. However, numerous attempts did not prove successful. Instead, seven new gold compounds were obtained in which forms square-planar or linear complexes with halogenido ligands with tetraphenylphosphonium, protonated crown ethers and cryptands as counter-cations. The oxidation states of gold vary between +3 and +1. There are two new compounds in which both oxidation states are presented in one structure. Through the use of an excess of iodine, some structures also contain polyiodides as additional anions. During the synthesis of $[\text{Rb}_2(\text{AuI}_4)_2(\text{I}_2)]$ succinimide reacted to N-iodosuccinimide, $[\text{Rb}(\text{B15c5})_2]_2(\text{I}_{16})$ was obtained from Rubidiumiodidoaurates with an excess of iodine. The gold compounds were further characterized by powder X-ray diffraction as well as MIR, FIR, Raman and UV/Vis spectroscopy. The UV/Vis-spectra of square-planar gold halides show pronounced charge-transfer transitions from the ligands to the gold. The position of the bands changes from $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$ to higher wavelengths because of the lower ionization energy.

An additional goal of this work was the synthesis of new crown ether compounds with sulfur-containing anions. Because of their high affinity to crown ethers, alkali metal ions were preferably used for synthesis. Two new compound, $[\text{K}(\text{Db18c6})(\text{HSO}_4)](\text{CH}_3\text{CN})$ and $[\text{Na}_2(18\text{c6})_2(\text{S}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]$ were obtained; the latter is the first compound containing tetrathionate as the anion in a structure with a crown ether.