

Diss. ETH 6456

**Strukturuntersuchung an
Quecksilberkomplexen mittels
NMR-, Röntgenstruktur- und
MO-Methoden**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

ROLAND WERNER KUNZ

dipl. Chem. ETH

geboren am 23. April 1949

von Trub BE

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Referent
PD. Dr. H.B. Bürgi, Korreferent

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur von Komplexen der Form $\text{HgX}_2(\text{PR}_3)_2$ wurde mit Hilfe von NMR-Methoden, Röntgenstrukturanalysen und EHMO Rechnungen untersucht.

Die Kopplungskonstante $J(\text{Hg},\text{P})$ in dieser Substanzklasse variiert zwischen 500 Hz und 6000 Hz. Elektronegative Anionen erzeugen dabei grosse, elektropositive kleine Kopplungskonstanten. Die Abhängigkeit von der Art des Phosphins ist weniger ausgeprägt. Die Kopplungskonstante ist mit anderen physikalischen Daten (Valencestate Ionization Potential des Anionatoms, Gleichgewichtskonstanten u.a.) korrelierbar.

Die Festkörperstrukturen zeigen ebenfalls grosse Unterschiede. Der Winkel PHgP ändert von 80° bis 145° während der Winkel XHgX gleichzeitig von 116° bis 70° variiert. Grosse Winkel PHgP sind mit kurzen Bindungen Hg-P korreliert. Es existieren empirische Zusammenhänge zwischen Strukturparametern und Kopplungskonstanten.

Diese empirischen Zusammenhänge können auf der Basis des EHMO-Modells erklärt werden. Analoge Zusammenhänge scheinen bei anderen d^{10} -Metallen mit tetraedrischer Umgebung zu existieren.

8. ABSTRACT

The structure of the complexes $\text{HgX}_2(\text{PR}_3)_2$ were studied by means of NMR, X-Ray and calculative methods. The coupling constant $J(\text{Hg},\text{P})$ varies from 500 to 6000 Hz, electronegative anions X causing large values of J. It can be related to other physical data. The solid state structures also show large variations with angle distortions of up to 40° from tetrahedral. Structural and NMR parameters can be related. These findings can be rationalized by means of the EHMO model. An extension to other tetrahedral d^{10} -Systems seems possible.