

Asymmetrische Hg(II)-Komplexe mit Organothiolo- bzw. Organoselenolato- und Triazenato-Liganden

Paul Peringer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

(Eingegangen 9. Juni 1980. Angenommen 23. Juni 1980)

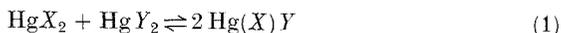
Asymmetric Hg(II)-Complexes with Organothiolo- or Organoselenolato and Triazenato Ligands

The mixed mercury complexes $(2XC_6H_4)_2N_3HgY$ ($X = CH_3, F, Cl, Br, I$; $Y = SC_2H_5, SC_6H_5, SeC_6H_5$) have been prepared. Both the Hg—S and Hg—Se bonds and, in contrast to other mixed triazenato-mercury compounds, the triazenato-mercury bonds have been shown to be kinetically labile on the NMR time scale by means of ^{77}Se and ^{199}Hg NMR spectroscopy. Evidence has been obtained for the presence of $(2XC_6H_4)_2N_3HgY$ together with HgY_2 and $[(2XC_6H_4)_2N_3]_2Hg$ in solution.

(*Keywords: Mercury; Selenolato; Thiolo; Triazenato*)

Einleitung

Quecksilber(II) bildet neben symmetrischen auch asymmetrische Verbindungen $XHgY$, die mit HgX_2 und HgY_2 in einem Synproportionierungsgleichgewicht (1) stehen.



Die Lage des Gleichgewichts ist innerhalb weiter Grenzen von den Liganden X und Y abhängig und kann in Lösung und im festen Zustand verschieden sein.

Während Verbindungen des Typs >N—Hg—Y ($Y = z. B. \text{Halogen}$) i. a. polymer und sehr schwer löslich sind, bilden $THgY$ -Komplexe [$TH = 1,3\text{-Diaryl-1-triazen} = Ar-N=N-N(H)Ar$] diesbezüglich vermutlich infolge der Chelatbindung des Triazenato-Liganden eine Ausnahme und erlauben ihre Untersuchung auch in Lösung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Darstellung und Eigenschaften asymmetrischer Quecksilber(II)-Komplexe mit der Bindungsfolge $THg—S$ bzw. $THg—Se$.

Ergebnisse und Diskussion

Die neuen asymmetrischen Quecksilberverbindungen $(2XC_6H_4)_2N_3HgY$ ($X = CH_3, F, Cl, Br, I; Y = SC_2H_5, SC_6H_5, SeC_6H_5$) wurden durch Synproportionierung der jeweiligen symmetrischen Verbindungen entsprechend Gl. (2) erhalten.

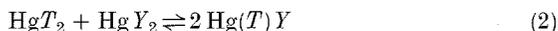


Tabelle 1. Schmelzpunkte und Analysenwerte für $(2XC_6H_4)_2N_3HgER$

X	E	R	Schmp. ^a	C ^b		H ^b		N ^b	
CH ₃	S	C ₂ H ₅	169	39,7	39,5	3,5	3,7	8,7	8,6
F	S	C ₂ H ₅	173	34,0	34,1	2,7	2,6	8,5	8,7
Cl	S	C ₂ H ₅	168	31,9	31,9	2,5	2,4	8,0	8,1
Br	S	C ₂ H ₅	165	27,3	27,5	2,1	2,1	6,8	6,9
I	S	C ₂ H ₅	157	23,7	23,5	1,8	1,9	5,9	5,9
CH ₃	S	C ₆ H ₅	132	45,2	45,4	3,2	3,4	7,9	8,0
F	S	C ₆ H ₅	138	39,9	40,2	2,4	2,6	7,8	7,9
Cl	S	C ₆ H ₅	184	37,6	37,8	2,3	2,0	7,3	7,4
Br	S	C ₆ H ₅	185	32,6	32,5	2,0	2,1	6,3	6,3
I	S	C ₆ H ₅	144	28,5	28,7	1,7	1,7	5,5	5,6
CH ₃	Se	C ₆ H ₅	144	41,5	41,6	3,0	3,2	7,3	7,5
F	Se	C ₆ H ₅	156	36,7	36,8	2,2	2,1	7,1	7,2
Cl	Se	C ₆ H ₅	188	34,8	34,6	2,1	2,0	6,8	6,8
Br	Se	C ₆ H ₅	180	30,4	30,4	1,8	1,8	5,9	6,0
I	Se	C ₆ H ₅	164	26,9	26,8	1,6	1,7	5,2	5,3

^a Nicht korrigiert, in °C, teilweise verbunden mit geringfügiger Zersetzung unter Gasentwicklung.

^b Berechnet, gefunden.

Das Gleichgewicht liegt im festen Zustand vollständig auf der rechten Seite. Die Substanzen sind gelb bis orange gefärbt, luft- und feuchtigkeitsbeständig, in Pyridin und warmem Toluol gut löslich und zeichnen sich durch eine ausgeprägte Kristallisationstendenz aus.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen und die Ergebnisse der Elementaranalysen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

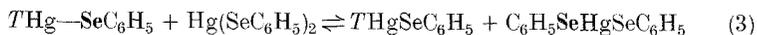
Verbindungen $THgY$ ($Y = SC_2H_5, SC_6H_5, SeC_6H_5$) lassen sich ähnlich wie für $Y = Cl, Br, I, CN$ (Lit.¹) nur für ortho-substituierte Diaryltriazenato-Liganden $(2XC_6H_4)_2N_3$ erhalten. Versuche $(4XC_6H_4)_2N_3HgY$ ($X = H, CH_3, Cl$) herzustellen ergaben stets mit den entsprechenden symmetrischen Edukten vermengte Substanzen. Der Grund hierfür wird in der aus der sehr geringen Löslichkeit ersichtlichen

hohen Gitterstabilität von $[(4XC_6H_4)_2N_3]_2Hg$ gesehen, die vermutlich auf intermolekular Hg—N koordinierte polymere Strukturen zurückzuführen ist. Die von *ortho*-substituierten Triazenato-Liganden abgeleiteten Verbindungen $[(2XC_6H_4)_2N_3]_2Hg$ sind dagegen auffällig leicht löslich¹. Wie eine unlängst durchgeführte Röntgenkristallstrukturanalyse von $(2ClC_6H_4)_2N_3HgMn(CO)_5$ zeigte², hat die Verbindung im Kristall diskret molekularen Aufbau. Die beiden Chloratome befinden sich in einer etwa der Summe der van der Waals-Radien entsprechenden Entfernung vom Quecksilber und verhindern eine intermolekulare Hg—N-Koordination.

Lösungen von $(2XC_6H_4)_2N_3HgY$ ($X = CH_3, F, Cl, Br, I; Y = SC_6H_5, SeC_6H_5$) zeigten bei Raumtemperatur in Pyridin eine breite oder keine ¹⁹⁹Hg-NMR-Absorption. Als Erklärung hierfür kommen entweder skalare Relaxation zweiter Art von ¹⁹⁹Hg durch ¹⁴N (Lit.^{3,4}) oder DNMR-spektroskopisch wirksame Austauschvorgänge in Betracht.

In keinem Falle konnten ¹⁹⁹Hg-NMR-Signale der entsprechenden symmetrischen Quecksilberverbindungen festgestellt werden. Dies bedeutet entweder, daß das Gleichgewicht (2) in Lösung weitgehend auf der (rechten) Seite der asymmetrischen Verbindung liegt, oder daß sowohl die Hg—S bzw. Hg—Se als auch die Triazenato—Quecksilber-Bindung auf der NMR-Zeit-Skala kinetisch labil sind.

Rascher Ligandenaustausch unter Lösung der Hg—Se-Bindung entsprechend Gl. (3) konnte ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch bewiesen werden:



In Gemischen von HgT_2 und $Hg(SeC_6H_5)_2$ war nur ein scharfes ⁷⁷Se-NMR-Signal festzustellen, dessen Lage sich entsprechend den Konzentrationen von HgT_2 und $Hg(SeC_6H_5)_2$ veränderte.

Dies erlaubte zusätzlich eine Abschätzung der Lage des Synproportionierungsgleichgewichtes (2) in Lösung: Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit von $\delta(^{77}Se)$ eines Gemisches $HgT_2/Hg(SeC_6H_5)_2$ von der Konzentration HgT_2 .

Dieser Kurve entsprechend befinden sich in Lösung neben $THgSeC_6H_5$ auch die entsprechenden symmetrischen Verbindungen. Dies ist auch in Lösungen von $THgY$ ($Y = Cl, Br, I, CN$) der Fall¹, während für $Y = C_6H_5$ ^{1,5} und $Mn(CO)_5$ ² das Gleichgewicht ganz auf der Seite der asymmetrischen Verbindung liegt.

Auch im System $Hg(SCF_3)_2/HgY_2$ /Methanol ($Y = Cl, Br, I, CN$) wurde *Ramanspektroskopisch* die Anwesenheit der symmetrischen Verbindungen neben CF_3SHgY beobachtet⁶.

Die kinetische Labilität der Hg—Se-Bindung ergibt sich weiters aus der Abwesenheit eines ⁷⁷Se—¹⁹⁹Hg-Spin—Spin-Kopplungsmusters

(^{77}Se : $I = 1/2$, natürliche Häufigkeit 7,58%, ^{199}Hg : $I = 1/2$, 16,84%). Im Vergleich dazu weist die Hg—S-Bindung in $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bei einer beobachteten $^3J(^{19}\text{F}\text{—}^{199}\text{Hg})$ von 258 Hz beträchtliche kinetische Stabilität auf⁷. Die Hg—S-Bindung in Methylquecksilbermerkaptiden ist dagegen kinetisch labil⁸. In Trifluormethylselenolato—Quecksilber-Verbindungen wurde ebenfalls die Abwesenheit von $^{19}\text{F}\text{—}^{199}\text{Hg}$ und $^{77}\text{Se}\text{—}^{199}\text{Hg}$ -Kopplung festgestellt⁹. In Anbetracht der Kovalenz von Hg—Se-Bindungen ist ein dissoziativer Austauschmechanismus auszuschließen. Anzunehmen ist dagegen ein 4 Zentren Mechanismus, wie er auch für $M_e\text{HgSR}$ wahrscheinlich gemacht wurde⁸.

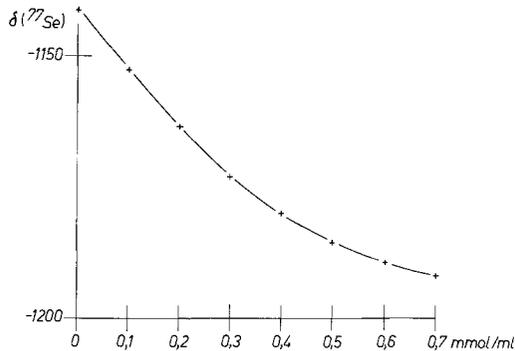
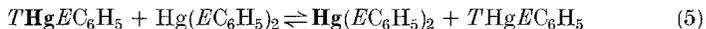


Abb. 1. $\delta(^{77}\text{Se})$ einer 0,5 mmol $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2/\text{ml}$ Pyridin beinhaltenden Lösung nach Zugabe verschiedener Mengen von $[(2\text{FC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3]_2\text{Hg}$

Die Triazenato—Quecksilber-Bindung ist in den Organomercurio-triazenen $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgT}$, in THgY ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) und in Verbindungen T_2Hg bzw. THgT' auf verschiedenen NMR-Zeit-Skalen stabil^{1, 3, 10}: dies wurde an Hand von $^{19}\text{F}\text{—}^{199}\text{Hg}$ -Kopplungsmustern in $(2\text{FC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{HgY}$ -Komplexen, von $^{15}\text{N}\text{—}^{199}\text{Hg}$ -Kopplung in ^{15}N -markierten Triazenato-Verbindungen und durch das gleichzeitige Vorhandensein der ^{199}Hg -NMR-Signale von HgT_2 , THgY und HgY_2 gezeigt. Überraschenderweise erwies sich dagegen die Triazenato—Quecksilber-Bindung in THgY ($Y = \text{SC}_6\text{H}_5, \text{SeC}_6\text{H}_5$) als kinetisch labil. ^{199}Hg -DNMR-spektroskopisch waren folgende [Gl. (4—5)] Ligandenaustauschprozesse festzustellen:



In diesem Zusammenhang erscheint interessant, daß die Triazenato—Quecksilber-Bindung zwar in $(\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{HgC}_6\text{H}_5$ kine-

tisch stabil ist, mit Phenylmercurio-[1-Aryl-3-(2-pyridinyl)-1-triazen] dagegen intermolekularer C_6H_5Hg -Austausch von erheblicher Geschwindigkeit stattfindet³. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß der Pyridinstickstoff in einem ersten Reaktionsschritt an das Quecksilberatom eines anderen Moleküls koordiniert und so den Ligandenaustausch induziert³.

Ein analoger Mechanismus (als erster Schritt intermolekulare Koordination von S bzw. Se an Hg) erscheint auch für obige Verbindungen in Anbetracht der Polarisierbarkeit bzw. Brückenbildungsmöglichkeiten von Schwefel bzw. Selen plausibel.

Tabelle 2. ¹⁹⁹Hg-chemische Verschiebungen von $(2XC_6H_4)_2N_3HgSCN^a$

X	$\delta(^{199}Hg)^b$
CH ₃	1027
F	1004
Cl	1026
Br	1040
I	1062

^a In Lösungen von jeweils 0,5 mmol $[(2XC_6H_4)_2N_3]_2Hg$ und $Hg(SCN)_2/ml$ Pyridin, 300 K.

^b Standard: 2 mmol HgO/ml 60% HClO₄.

Im Einklang mit der kinetischen Labilität der Triazenato—Quecksilber-Bindung steht weiters, daß in Verbindungen $(2CH_3C_6H_4)_2N_3HgEC_6H_5$ ($E = Se, S$) nur ein Methyl-PMR-Signal und in $(2FC_6H_4)_2N_3HgEC_6H_5$ keine ¹⁹F—¹⁹⁹Hg-Kopplung aufgefunden wurde.

Dagegen bewirkt eine *trans*ständige SeC_6H_5 -Gruppe (ebenso wie SC_6H_5 und SC_2H_5)¹¹ keine kinetische Labilität der Hg—C-Bindung von $NCHgSeC_6H_5$: Eine Lösung äquimolarer Mengen von $Hg(CN)_2$ und $Hg(SeC_6H_5)_2$ zeigt 3 Linien die den symmetrischen und der asymmetrischen Verbindung zuzuordnen sind [$\delta(^{199}Hg)$ von $NCHgSeC_6H_5$: 1256 ppm, $K = [NCHgSeC_6H_5]^2 / ([Hg(CN)_2][Hg(SeC_6H_5)_2)] = 0,28$].

Auch bewirkt die SCN-Gruppe keine kinetische Labilität der Triazenato—Quecksilber-Bindung: Gemische von $Hg(SCN)_2$ und $[(2XC_6H_4)_2N_3]_2Hg$ in Pyridin (Tabelle 2) zeigen an Hand dreier ¹⁹⁹Hg-NMR-Resonanzen das Vorliegen von $(2XC_6H_4)_2N_3HgSCN$ zusammen mit den entsprechenden symmetrischen Verbindungen in Lösung und die kinetische Stabilität dieser Spezies. (Die Hg—S-Bindung dieser Verbindungen ist dagegen kinetisch labil.)

Die ^{199}Hg -NMR-Resonanzen der symmetrischen Edukte $\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ (Tabelle 3) sind die ersten gemessenen Verschiebungen von Quecksilber mit zwei S- bzw. Se-Liganden.

Die Verschiebung zu höheren Frequenzen von $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ gegenüber $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ kommt nicht unerwartet: Nach bisherigen Erkenntnissen besteht innerhalb homologer Reihen von Quecksilber-Verbindungen ein Trend zu niedrigeren Frequenzen mit zunehmender Ordnungszahl^{12,13} [etwa in HgX_2 : $\delta(^{199}\text{Hg})$ von $\text{HgCl}_2 > \text{HgBr}_2 > \text{HgI}_2$

Tabelle 3. NMR-Parameter einiger Hg-Verbindungen mit zwei Schwefel- bzw. Selen-Liganden

Verbindung ^a	$\delta(^{199}\text{Hg})^b$	$\delta(^{77}\text{Se})^c$
$\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	1536	
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	1413	
$\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$	983	— 1141
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	1392	
$\text{Hg}(\text{Et}_2\text{dtc})_2^d$	1072	

^a Jeweils 0,5 m in Pyridin, 300 K; ^b Standard: 2 mmol HgO/ml 60% HClO_4 ; ^c Standard: gesättigte Lösung von H_2SeO_3 in Wasser; ^d Et_2dtc = Diethylcarbamodithioato.

oder in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MHgX}$: $\delta(^{199}\text{Hg})$ für $M = \text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$]. Dies wurde mit den Auswirkungen des nephelauxetischen Effekts der Liganden auf das Metallatom in Zusammenhang gebracht¹⁴ und auch für andere Metalle beobachtet¹⁵.

Die Reihenfolge $\delta(^{199}\text{Hg})$ von $\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 > \text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ wurde auch für die entsprechenden Diorganoquecksilber-Verbindungen gefunden¹⁶.

Im festen Zustand sind Triazenato-Gruppen als einzähnige¹⁷, chelierende¹⁸ und brückenbildende¹⁹ Liganden bekannt. Für die asymmetrische Triazenato-Quecksilber-Verbindung $(2\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{HgMn}(\text{CO})_5$ wurde ein chelierender Bindungsmodus des Liganden ohne vollständige Elektronendelokalisation festgestellt². Dies ist auch für $(2\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{HgY}$ ($X = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $Y = \text{SC}_2\text{H}_5, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{SeC}_6\text{H}_5$) in Anbetracht von ähnlichen IR-Absorptionen anzunehmen, die als charakteristisch für den Bindungsmodus des Triazenato-Liganden angesehen werden²⁰. Die geringe Löslichkeit von THgSC_2H_5 im Vergleich mit anderen THgY (z. B. $Y = \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) deutet weiters auf intermolekulare Hg—S-kordinierte Strukturen im kristallinen Zustand. Die

THgSC₆H₅-Verbindungen sind vermutlich infolge sterischer Behinderung dieser Koordination verglichen mit THgSC₂H₅ bedeutend leichter löslich und schmelzen deutlich tiefer (Tabelle 1).

Mit dieser intermolekularen Koordination mag auch in Zusammenhang stehen, daß massenspektroskopisch keine Molekülpeaks feststellbar waren.

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden im FT-mode auf einem Bruker WP-80, die Elementaranalysen mit einem Heraeus EA 415 erhalten.

Die Bistriazeno-Quecksilber-Komplexe [(2XC₆H₄)₂N₃]₂Hg (X = CH₃, F, Cl, Br, I) (Lit.^{1,21}) sowie die Bisthiolato-Quecksilber-Verbindungen Hg(SC₂H₅)₂ und Hg(SC₆H₅)₂ (Lit.²²) wurden nach den entsprechenden Vorschriften hergestellt. Hg(SeC₆H₅)₂ wurde durch Insertion von Quecksilber in Diphenyldiselenid erhalten, und entsprach in seinen Eigenschaften der nach anderen Verfahren erhaltenen Verbindung²³. Die neuen Verbindungen (2XC₆H₄)₂N₃HgY (X = CH₃, F, Cl, Br, I; Y = SC₂H₅, SC₆H₅, SeC₆H₅) wurden durch Synproportionierung der entsprechenden symmetrischen Quecksilber-Verbindungen dargestellt.

Die folgende Vorgangsweise ist typisch: 648 mg (1 mmol) [(2CH₃C₆H₄)₂N₃]₂Hg und 419 mg (1 mmol) Hg(SC₆H₅)₂ wurden eine Stunde bei Raumtemperatur in 5 ml Toluol gerührt. Das Produkt wird aus Toluol/Petrolether umkristallisiert und fällt in Form orangefarbener Plättchen in quantitativer Ausbeute an.

Dank

Dank gilt den Professoren Dr. A. Engelbrecht und Dr. K. E. Schwarzhanz für die Ermöglichung der Arbeit und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Bereitstellung des NMR-Spektrometers.

Literatur

- ¹ P. Peringer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **16**, 461 (1980).
- ² P. Peringer, P. E. Jaitner, G. Huttner und L. Zsolnai, Transition Met. Chem., im Druck.
- ³ P. Peringer, Inorg. Chim. Acta **42**, 129 (1980).
- ⁴ J. M. Lehn und J. P. Kintzinger, in: Nitrogen NMR (M. Witanowski und G. A. Webb, Hrsg.), New York: Plenum Press, 1973.
- ⁵ P. Peringer, Z. Naturforsch. **33 b**, 1091 (1978).
- ⁶ A. J. Downs, E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeleus, J. Chem. Soc. **1961**, 3187.
- ⁷ E. H. Man, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3575 (1959).
- ⁸ R. D. Bach und A. T. Weibel, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 6241 (1976).
- ⁹ T. Birchall, R. J. Gillespie und S. L. Vekris, Canad. J. Chem. **43**, 1672 (1965).
- ¹⁰ A. N. Nesmeyanov, E. V. Borisov, A. S. Peregodov, D. N. Kravtsov, L. A. Fedorov, E. I. Fedin und S. A. Postovoy, Dokl. Akad. Nauk SSSR **247**, 1154 (1979).
- ¹¹ P. Peringer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **16**, 205 (1980).
- ¹² P. Peringer, Inorg. Chim. Acta **39**, 67 (1980).
- ¹³ M. J. Albright und J. P. Oliver, J. Organomet. Chem. **172**, 99 (1979).

- ¹⁴ *R. G. Kidd* und *D. R. Truax*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6867 (1968).
- ¹⁵ *R. K. Harris* und *B. E. Mann*, *NMR and the Periodic Table*. New York: Academic Press. 1978.
- ¹⁶ *M. A. Sens*, *N. K. Wilson*, *P. D. Ellis* und *J. D. Odom*, *J. Magn. Res.* **19**, 323 (1975).
- ¹⁷ *L. D. Brown* und *J. A. Ibers*, *Inorg. Chem.* **15**, 2794 (1976).
- ¹⁸ *E. Pfeiffer* und *K. Olie*, *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 605 (1975).
- ¹⁹ *M. Corbett*, *B. F. Hoskins*, *N. J. McLeod* und *B. P. O'Day*, *Austral. J. Chem.* **28**, 2377 (1975).
- ²⁰ *E. Pfeiffer*, *A. Oskam* und *K. Vrieze*, *Transition Met. Chem.* **2**, 240 (1977).
- ²¹ *P. Peringer*, *Mh. Chem.* **110**, 1123 (1979).
- ²² *L. G. Makarova* und *A. N. Nesmeyanov*, *The Organic Compounds of Mercury*. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1967.
- ²³ *D. Spinelli* und *C. Dell'Erba*, *Ann. Chim.* **51**, 45 (1961).