

Diss. Nr. 6701

Stabilität, Reaktivität und Struktur von Methylquecksilberchelatkomplexen

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

René Steiner

Dipl. Chem. ETH

geboren am 23. Januar 1950

von Liesberg (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. G. Geier, Referent

Prof. Dr. G. Anderegg, Korreferent

Zürich 1980

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturaufklärung zahlreicher  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Chelate wird anhand von thermodynamischen, kinetischen,  $^1\text{H-NMR}$  und roentgenographischen Untersuchungen diskutiert.

Der Stabilitätsvergleich hat ergeben, dass  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Chelate bis zu mehreren Groessenordnungen stabiler sein koennen als  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Komplexe mit aehnlichen unidentaten Liganden. Bei starrer Donoratom-Verknuepfung, wie z.B. in bipy und phen, wird die koordinative Erweiterung erzwungen. Neben dem Stickstoffatom sind zusaetzliche negativ geladene Carboxylatgruppen besonders guenstig fuer die Bildung von Methylquecksilber-Chelaten. So sind z.B. die pic- und dipic-Komplexe wesentlich stabiler als der Pyridin-Komplex. Aber auch flexible Aminosaeuren wie nta und edta vermoegen Chelatkomplexe erheblicher Stabilitaet zu bilden. Aus dem Stabilitaetsvergleich mit den en- und ida-Komplexen wird postuliert, dass nta vierzaehrig und edta mit mindestens vier Ligandatomen koordinieren.

Es wurden zahlreiche Ligandaustauschreaktionen am Methylquecksilber, mit der T-Sprung-Methode, untersucht. Bekanntlich erfolgt die  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Uebertragung von und auf unidentate Liganden assoziativ, d.h. unter Koordinations-erweiterung des Methylquecksilbers. Die Reaktivitaet von  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Chelaten ist stark unterschiedlich. Falls der Chelatligand zwei- oder dreizaehrig koordiniert, kann die  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Uebertragung auf  $\text{OH}^-$  gleich wie bei unidentaten Liganden mit einem assoziativen Mechanismus beschrieben werden. Falls jedoch die Koordination des Methylquecksilbers gesaettigt ist, wie z.B. in  $\text{CH}_3\text{Hgnta}$  und  $\text{CH}_3\text{Hgedta}$ , so muessen zuerst ein oder mehrere Chelatinge geoeffnet werden bevor der Ligandenaustausch assoziativ erfolgen kann. Der Austausch von edta gegen ein und mehrzaehrige Liganden wurde gruendlich untersucht. Solche Reaktionen sind in Richtung Chelatabloesung um 3-4 Groessenordnungen langsamer als entsprechende  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Uebertragungen von und auf unidentate Liganden.

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen haben ergeben, dass die Kopplungskonstanten

$^{210}\text{J}(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$  von  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Komplexen, wertvolle strukturelle Informationen liefern. Bei einzaehningen  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Komplexen besteht eine lineare Korrelation zwischen  $\log K(\text{CH}_3\text{HgX})$  und  $^{210}\text{J}(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ , wobei die Beziehung unabhangig von der Art des Donoratoms gueltig ist.  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Chelate weichen deutlich von dieser Korrelationsgeraden ab. Aus diesem Verhalten ergibt sich ein empirisches Verfahren, das es ermoglicht Chelatstrukturen in Loesung zu erkennen.

Es sind heutzutage zahlreiche Roentgenstrukturen von Organoquecksilber(II)-Chelaten, insbesondere auch von  $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{edta})][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , bekannt und sind in dieser Arbeit aufgezeichnet. Die Praeferenz fuer die lineare Geometrie zeigt sich dadurch, dass die Chelatliganden i.allg. stark asymmetrisch koordiniert sind, d.h. dass die Bindungslaenge zum primaer koordinierten Ligandatom wesentlich kuerzer ist als die Distanzen zu den weiteren koordinierten Donoratomen. Es werden jedoch signifikante Abweichungen von der ansonsten linearen Geometrie von  $\text{Hg}(\text{II})$  gefunden. Dies ist besonders deutlich bei den  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Komplexen mit bipy und edta sowie beim Phenylquecksilberkomplex von 8-Oxychinolin. Sekundaer koordinierte Ligandatome zeigen sich dadurch, dass die Bindungen zum Quecksilber zum Teil wesentlich kuerzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien.

### SUMMARY

The stability constants of methylmercury complexes with a great variety of chelate ligands, e.g. pyridin derivatives and aminocarboxylates have been determined. Such complexes can be many orders of magnitude more stable than complexes with similar unidentate ligands.

The  $\text{CH}_3\text{Hg}$  transfer from bi- and terdentate ligands to  $\text{OH}^-$  follows an associative mechanism. If the chelate ligand coordinates with more than 3 donoratoms, the ligand exchange can be described with a multiple-step mechanism. In a first dissociative step one or more chelate rings have to be opened, before the ligand exchange can proceed by an associative mechanism.

$^1\text{H-NMR}$  investigations of methylmercury complexes have shown that this method can provide very useful structural information. An empirical method describes how to recognize a chelate structure in solution.

Twenty X-ray structures of organomercury complexes with chelate ligands are presented. The crystal structure of  $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{edta})][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  shows that edta coordinates with 5 donoratoms.