



## Doctoral Thesis

# Mechanistische Studien an Mischkomplexen von Hg(II) und Ag(I) und über den Computereinsatz für Relaxations- und stopped-flow-kinetische Untersuchungen

**Author(s):**

Gross, Hugo

**Publication Date:**

1984

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000342510> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7482

**MECHANISTISCHE STUDIEN AN MISCHKOMPLEXEN  
VON Hg(II) UND Ag(I) UND ÜBER DEN  
COMPUTEREINSATZ FÜR RELAXATIONS- UND  
STOPPED-FLOW-KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
HUGO GROSS  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 23. Januar 1953  
von Tifers und Freiburg (FR)

angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. G. Geier, Referent  
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Korreferent

Zürich 1984

## ZUSAMMENFASSUNG

=====

Mittels der Temperatursprungmethode wurden Proton- sowie  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Transferreaktionen zwischen Nitrothiophenolat-Ionen (NTPS und NTB) und anderen Basen resp. Liganden untersucht. Für die Proton-Transfer-Experimente wurden u.a. Imidazol,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ , p-Anisidin und Wasser eingesetzt, während die  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Transfer-Reaktionen u.a. mit den Liganden Bromid, Imidazol, Sulfit, Iodid, Hydroxid,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{-SO}_3^-)$ , Thiosulfat, Cyanid, und Mercaptoethanol durchgeführt wurden. Die beiden Reaktionstypen werden anhand von Eigen-Brønsted-Diagrammen ( $\log k - \log K$ -Relationen) diskutiert. Durchwegs wird für die hinreichend exergonische Reaktionsrichtung die diffusionskontrollierte Maximalgeschwindigkeit ( $\log k \geq 9.5$ ) erreicht. Während im isergonischen Bereich die Protonenübertragung um 1-2 Größenordnungen langsamer ist, verläuft die  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Übertragung auch hier mit maximaler Geschwindigkeit. Dies beweist, dass die Störung der Wasserstoffbrückenstruktur der wässrigen Lösung in der Umgebung des S-Atoms verantwortlich ist für die Herabsetzung der Protontransfergeschwindigkeitskonstanten.

Bei den  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Transferreaktionen in stark saurer Lösung (T-Sprung und stopped-flow Experimente) erweisen sich auch protonierte Thiolate als reaktiv. Ihre Reaktivität ist vergleichbar mit derjenigen von Thioetherliganden. Beim Austausch von NTPS gegen Mercaptoethanol tritt eine um 3 Größenordnungen verstärkte Reaktivität des Thiols auf, was auf eine besonders günstige Übertragung des Protons von Mercaptoethanol auf NTPS im  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -verbrückten Übergangszustand zurückgeführt wird.

pH-metrische und spektrophotometrische Titrations zur Aufklärung der Ligandaustauschgleichgewichte zwischen  $\text{Hg}(\text{II})/\text{N-N}$ -Chelatkomplexen (N-N = Phen, Bipy, 2-PADA) und  $\text{OH}^-$ -Ionen können sowohl mit als auch ohne Annahme von (1-1)-Mischkomplexen sinnvoll interpretiert werden. Die kinetischen Untersuchungen ergaben jedoch eindeutige Beweise für die Existenz von Mischkomplexen.

T-Sprungmessungen im pH-Bereich 1-10 ermöglichten die detaillierte Aufklärung der verschiedenen Ligandaustauschreaktionen von N-N gegen Hydroxid-Ion wie auch, im sauren Bereich, der 1:2-Chelatkomplexbildungsreaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten für die exergonische Richtung entsprechen i.a. diffusionskontrollierten Prozessen. In stark sauren Lösungen verläuft die 1:2-Komplexbildung grösstenteils über die protonierten Liganden. Entsprechend der grösseren Flexibilität von Bipy ist die Reaktion von HBipy<sup>+</sup> ( $\log k = 8.29 [M^{-1}s^{-1}]$ ) schneller als diejenige von HPhen<sup>+</sup> ( $\log k = 6.76 [M^{-1}s^{-1}]$ ).

Während die Lösungen mit Bipy sowie mit 2-PADA im gesamten Konzentrationsbereich nur jeweils eine auflösbare Relaxationszeit zeigten, ergaben Lösungen mit Phen ausser der entsprechenden schnellen i.a. auch eine langsame Relaxation. Letztere kann auf die Koexistenz von zwei verschiedenen 1:2-Komplexen zurückgeführt werden (vermutlich tetraedrisch und oktaedrisch). Die "Isomerisierung" verläuft dabei über den 1:3-Komplex. Ueberraschenderweise ist die Bildung des 1:3-Komplexes, ausgehend vom weniger reaktiven 1:2-Komplex, zweiter Ordnung in Phen. Es werden mögliche Mechanismen diskutiert, wobei offensichtlich der robustere 1:2-Komplex durch Stacking-Wechselwirkungen mit einem nicht-koordinierten Phen aktiviert wird.

Im weitem erweisen sich auch die Ligandaustauschreaktionen an Hg(CN)<sub>2</sub> und Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> mit NTPS als diffusionskontrolliert. Diese enorme Labilität ist nur verträglich mit einem assoziativen Austausch der stabile Komplexe bildenden Liganden. Bei Hg(II) kann nebst dem (1-1)-Mischkomplex auch der durch koordinative Erweiterung entstandene Komplex Hg(CN)<sub>2</sub>(NTPS) in den Gleichgewichtslösungen mittels spektrophotometrischen Titrationen nachgewiesen werden.

Der Einsatz eines Laborcomputersystems sowohl für die T-Sprung und stopped-flow Experimente bewirkt eine bedeutende Verbesserung der Messgenauigkeit. Es ermöglicht zudem eine speditive und objektive Diskriminierung zwischen verschiedenen kinetischen Modellen.

SUMMARY

=====

Proton and  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -transfer reactions between the anions of 4-nitro-3-sulfonato-benzenethiolate (NTPS), 4-nitro-2-carboxylato-benzenethiolate (NTB) or other donors were investigated by the temperature-jump method. For the proton transfer experiments the bases imidazole  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ , *p*-anisidine and water were used, whereas the  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -transfer reactions were studied with the ligands bromide, imidazole, sulfite, iodide, hydroxide,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{-SO}_3^-)$ , thiosulfate, cyanide and mercaptoethanol. These two reactions were discussed using Eigen-Brønsted-type diagrams ( $\log k - \log K$  - relationship). For sufficient exergonic reactions always diffusion-controlled maximum rates ( $\log k \geq 9.5$ ) were found. The proton transfer rates in the isergonic region are 1-2 orders of magnitude slower than the transfer rates of  $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{II})$ , which still proceed with maximum speed. This shows that the disorder of the hydrogen-bonded structure in aqueous solution in the neighbourhood of the sulfuratom is responsible for the reduced rate constants of the proton transfer.

T-jump and stopped-flow experiments of the  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -transfer in strong acidic solutions showed that even protonated thiolates may replace other ligands. Their reactivity is comparable to those of thioether ligands. A comparative study of the reaction of  $\text{CH}_3\text{HgNTPS}^-$ , on one hand, and  $\text{CH}_3\text{HgX}$  on the other shows rate differences of the order of  $10^{+3}$ . This shows that the  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -bridged transition state is formed by a concerted mechanism involving fast proton exchange from mercaptoethanol to NTPS.

The investigation of the ligand exchange equilibria between  $\text{Hg}(\text{II})/\text{N-N}$  chelate complexes ( $\text{N-N} = \text{Phen, Bipy, 2-PADA}$ ) and hydroxide ion by pH-measurements and spectrophotometric titrations can be interpreted with or without the assumption that (1-1) mixed ligand complexes are formed. On the other hand kinetic studies definitely show the existence of mixed ligand species.

T-jump investigations in the pH-range 1-10 allow detailed elucidation of the ligand exchange reaction of N-N against hydroxide ion and of the 1:2 chelate complexation in acidic solutions. In the exergonic direction these processes correspond to diffusion-controlled reactions. In acidic solution 1:2 chelate complexation is mainly achieved by direct reaction with the protonated ligands. As expected from the more pronounced flexibility of Bipy, the reaction with HBipy<sup>+</sup> ( $\log k = 8.29 \text{ [M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{]}$ ) is faster than with HPhen<sup>+</sup> ( $\log k = 6.76 \text{ [M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{]}$ ).

In all measurements with Bipy and 2-PADA and in concentration ranges used one can resolve only one relaxation time, whereas with Phen also a slow relaxation is detected. This slow process is reduced to the coexistence of two different 1:2 complexes of Hg(Phen)<sub>2</sub><sup>2+</sup> (probably with tetrahedrally and octahedrally, coordinated Hg(II)). The "isomerisation" process proceeds via 1:3 complex. Surprisingly the formation of the 1:3 complex starting from the less reactive 1:2 complex is second order in Phen. Possible reaction mechanisms are discussed. Apparently an activated intermediate of the less reactive 1:2 complex is formed by stacking-interactions with a non-coordinated Phen.

Ligand exchange reactions of Hg(CN)<sub>2</sub> and Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> with NTPS are also diffusion controlled. This extreme lability is only consistent with an associative exchange process. Solutions containing Hg(II) and the above ligands, beside Hg(CN)(NTPS)<sup>-</sup> also contain the complex Hg(CN)<sub>2</sub>(NTPS)<sub>2</sub><sup>-</sup>, formed by an increase of coordination number of Hg(II). These species can be detected by spectrophotometric titration.

The introduction of a laboratory computer system for T-jump and stopped-flow experiments results in an extensive enhancement of the goodness of measurements. Moreover it makes it possible to discriminate promptly and objectively between several different kinetic models.