

Diss. ETH Nr. 7045

METHYLQUECKSILBERTRANSFER - MECHANISMEN
RELAXATIONSKINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
METHYLQUECKSILBERAMINKOMPLEXEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
RUDOLF ERWIN STREIT
dipl. Chem. ETH
geboren am 6. Oktober 1950
von Englisberg (BE)

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

Zürich 1982

ZUSAMMENFASSUNG

In verdünnter wässriger Lösung erfolgt die Komplexbildung von Methylquecksilber mit einem einzähnigen Liganden X durch eine assoziativ verlaufende Substitution entweder des Wassers in $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$ ($\text{pK} = 4.59$) oder des Hydroxides in CH_3HgOH . Die H_2O -Substitution durch ungeladene Aminliganden X verläuft diffusionskontrolliert mit Geschwindigkeitskonstanten von ca. $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die Substitution von Hydroxid, resp. die CH_3Hg -Übertragung von OH^- auf X existiert eine experimentell sehr gut belegte Stabilitäts-Reaktivitätsbeziehung [4], die eine Vorhersage der Geschwindigkeitskonstanten für einen beliebigen Liganden X erlaubt. Protonenübertragungen auf CH_3HgOH sind extrem schnell, so dass für jeden pH-Wert das Konzentrationsverhältnis $[\text{CH}_3\text{HgOH}]/[\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+]$ (schnell eingestelltes Vorgleichgewicht) und die betreffenden Substitutionsgeschwindigkeitskonstanten unmittelbar Auskunft über die Anteile der beiden Reaktionswege liefern.

Diese Erkenntnis konnte insbesondere mittels relaxationskinetischer Untersuchungen der pH-Abhängigkeit der Methylmercurierungskinetik der Aminliganden Ammoniak, Methylamin und Imidazol erhärtet werden. Diese Liganden sind in der protonierten Form nicht reaktiv (kein freies Elektronenpaar verfügbar). Für Imidazol konnte sowohl die Kinetik der Mono- wie auch der Bismethylmercurierung gemessen werden.

Im Aethylendiaminkomplex wird auch das zweite Stickstoffatom schwach ans Methylquecksilber gebunden. Einen deutlichen Einfluss dieser Chelatform auf die Kinetik beobachtet man bei der Reaktion des einfach protonierten Aethylendiamins mit CH_3HgOH . Hier erfolgt in einem ringförmigen Reaktionskomplex eine Protonenübertragung auf den OH^- -Liganden mit rasch nachfolgendem H_2O -Austritt und Chelatringbildung durch koordinative Erweiterung.

Untersucht man die Kinetik der Methylquecksilberübertragung in Gegenwart eines Puffers (HB, B), so beobachtet man eine un-

erwartete Abhängigkeit von der Pufferkonzentration, und zwar selbst dann, wenn der Gleichgewichtsanteil eines Methylquecksilberkomplexes mit dem Puffer verschwindend klein ist. Sehr ausführlich wurde dieser Effekt untersucht bei der Methylmercurierung von Pyridin-2-azo-4'-(N,N-dimethyl)anilin (2-PADA) in Gegenwart des Puffers p-Chlorphenol im pH-Bereich 8 - 9. Die beobachtete Beschleunigung der CH_3Hg -Uebertragung beruht auf einer intermediären Komplexbildung der basischen Form des Puffers mit Methylquecksilber (nukleophile Katalyse). Da 2-PADA einen viel schwächeren Methylquecksilberkomplex als Hydroxid bildet, erfolgt die Methylquecksilberübertragung in Richtung von Hydroxid auf 2-PADA relativ langsam. Beschleunigt wird diese Reaktion durch einen Methylquecksilbertransfer auf p-Chlorphenolat ausgehend von $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$, das zwar nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegt, aber mit CH_3HgOH über ein schnell eingestelltes protolytisches Gleichgewicht verbunden ist. Die Methylquecksilberübertragung von diesem p-Chlorphenolatkomplex CH_3HgB auf 2-PADA erfolgt dann praktisch diffusionskontrolliert, da hier die Stabilitätsdifferenz sehr klein ist ($K_{\text{CH}_3\text{Hg-2-PADA}} = K_{\text{CH}_3\text{HgB}}$).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Methylquecksilberübertragung zwischen 2-PADA und vier verschiedenen Liganden X und zwischen Imidazol HIm resp. methylmercuriertem Imidazol CH_3HgIm und sieben verschiedenen Liganden X werden im Rahmen eines Reaktivitäts-Stabilitäts-Modells diskutiert.

Bei den Gleichgewichtsstudien konnte man in einer wässrigen Methylquecksilber-Ammoniak-Lösung neben dem bekannten Amminkomplex $\text{CH}_3\text{HgNH}_3^+$, mittels ^{15}N -NMR, auch das Dinukleare $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{NH}_2^+$ nachweisen und einen Schätzwert für seine Stabilität und für den pK-Wert von $\text{CH}_3\text{HgNH}_3^+$ ermitteln. Mit Hilfe von linearen Freie-Enthalpie Beziehungen erhielt man daraus einen Schätzwert für die Acidität von HgNH_3^{2+} (pK = 9).

SUMMARY

The detailed kinetics and mechanisms for the reactions of the methylmercury aquoion $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$ ($\text{pK} = 4.59$) and the methylmercury hydroxide CH_3HgOH with the N-donors ammonia, methylamine, ethylenediamine and imidazole have been studied over a wide pH-range. Only N-atoms with a free electron pair can react directly with the methylmercury species. All these methylmercury transfers follow an associative pathway and reach the limit of diffusion controlled rates in the cases of highly exergonic reactions.

If the reactions are investigated in the presence of a buffer, one observes an unexpected acceleration with increasing buffer concentration. This catalytic effect was studied in detail for the reactions of $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$ and CH_3HgOH respectively, with pyridine-2-azo-4'-(N,N-dimethyl)aniline (2-PADA) between pH 8 and 9 in the presence of p-chlorophenol. It could be shown that the acceleration is due to an intermediate complex formation between methylmercury and the anion of p-chlorophenol (nucleophilic catalysis).

Rate-equilibria correlations for $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -transfers between various N-donors have been evaluated.

Equilibrium studies with ^{15}N -NMR showed the existence of the bis-complex $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{NH}_2^+$ when the ratio $[\text{CH}_3\text{Hg}]_t/[\text{NH}_3]_t$ is large.