

**Zur Koordinationschemie von Thioäthern
und verwandten Verbindungen**

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

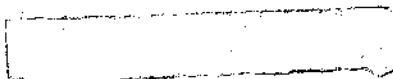
vorgelegt der

**Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel**

von

**Volker M. Rheinberger
aus Vaduz/FL**

1975



INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1. Thioäther- und Disulfid-Gruppierungen in biologischen Systemen	1
1.2. Allgemeines zum Koordinationsverhalten von Metallionen	3
1.2.1. Beispiele für Thioäther-Komplexe mit "weichen" Metallionen	3
1.2.2. Beispiele für Thioäther-Komplexe mit "borderline" und "harten" Metallionen	5
1.3. Detaillierte Problemstellung	9
1.3.1. Komplexe mit Carboxymethyl-alkyl- bzw. -aryl-sulfiden	9
1.3.2. Komplexe mit Carboxymethyl-phenyl-sulfid resp. mit 2, 2'-Thiodiäthanol, Tetrahydrothiophen und Dimethyldisulfid	14
2. RESULTATE	17
2.1. Charge-Transfer-Komplexe von 2, 2'-Bipyridyl, $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ und $\text{Zn}(\text{Bipy})^{2+}$ mit Carboxymethyl-phenyl-sulfid (Cmps)	17
2.1.1. Charge-Transfer-Addukt zwischen $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ und Carboxymethyl-phenyl-sulfid (Cmps)	18
2.1.2. Charge-Transfer-Addukt zwischen $\text{Zn}(\text{Bipy})^{2+}$ und Carboxymethyl-phenyl-sulfid (Cmps)	23
2.1.3. Charge-Transfer-Addukt zwischen 2, 2'-Bipyridyl und Carboxymethyl-phenyl-sulfid (Cmps)	26

	<u>Seite</u>
2.2. Metallionen-Komplexe mit 2,2'-Thiodiäthanol	28
2.2.1. Cu^{2+} -1:1-Komplex mit 2,2'-Thiodiäthanol in Perchlorat-haltiger Lösung	30
2.2.2. Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Zn^{2+} - und Ag^+ -1:1-Kom- plexe mit 2,2'-Thiodiäthanol in Perchlorat-halti- ger Lösung	34
2.2.3. Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} - und Ba^{2+} -1:1-Komplexe mit 2,2'-Thiodiäthanol in Perchlorat-haltiger Lösung	36
2.2.4. Cu^{2+} -1:1-Komplex mit 2,2'-Thiodiäthanol in Nitrat-haltiger Lösung	37
2.2.5. Ag^+ -, Cd^{2+} - und Hg^{2+} -1:1-Komplexe mit 2,2'- Thiodiäthanol in Nitrat-haltiger Lösung	37
2.2.6. Aciditätskonstante pK_A von 2,2'-Thiodiäthanol	40
2.3. Stabilität des Cu^{2+} -2,2'-Thiodiäthanol-1:1-Komplexes in Aethanol-Wasser- und Dioxan-Wasser-Gemischen	42
2.4. Metallionen-Komplexe mit Tetrahydrothiophen (THT)	45
2.4.1. Cu^{2+} -1:1-Komplexe mit Tetrahydrothiophen (THT) in Perchlorat-haltiger 50 proz. Aethanol-Lösung	46
2.4.2. Ca^{2+} -, Mn^{2+} - und Zn^{2+} -1:1-Komplexe mit Tetra- hydrothiophen (THT) in Perchlorat-haltiger 50 proz. Aethanol-Lösung	49
2.4.3. Ag^+ - und Hg^{2+} -Komplexe mit Tetrahydrothiophen (THT) in Nitrat-haltiger 50 proz. Aethanol-Lösung	50
2.5. Metallionen-Komplexe mit Dimethyldisulfid	52
2.5.1. Der Cu^{2+} -1:1-Komplex mit Dimethyldisulfid (Dm ₂ S) in 50 proz. Aethanol	52

	<u>Seite</u>
2.5.2. Ca^{2+} -, Zn^{2+} - und Cd^{2+} -1:1-Komplexe mit Dimethyldisulfid (Dmds)	55
3. DISKUSSION UND AUSBLICK	61
3.1. Charge-Transfer-Komplexe von 2,2'-Bipyridyl, $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ und $\text{Zn}(\text{Bipy})^{2+}$ mit Carboxymethyl-phenyl-sulfid (Cmps)	61
3.2. Metallionen-Komplexe mit 2,2'-Thiodiäthanol, Tetrahydrothiophen (THT) und Dimethyldisulfid (Dmds)	65
4. EXPERIMENTELLER TEIL	73
4.1. Synthese und Reinigung der Substanzen	73
4.1.1. Synthese von 2,2'-Thiodiäthanol-sulfoxid	73
4.1.2. Synthese von Carboxymethyl-phenyl-sulfid	73
4.1.3. Reinigung von 2,2'-Thiodiäthanol, Tetrahydrothiophen und Dimethyldisulfid	74
4.1.4. Reinigung von Dioxan	75
4.1.5. Restliche Reagenzien	75
4.2. Apparaturen	77
4.3. Charge-Transfer-Komplexe von $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$, $\text{Zn}(\text{Bipy})^{2+}$ und 2,2'-Bipyridyl mit Carboxymethyl-phenyl-sulfid (Cmps)	78
4.3.1. Das $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ -Carboxymethyl-phenyl-sulfid-System	78
4.3.2. Das $\text{Zn}(\text{Bipy})^{2+}$ -Carboxymethyl-phenyl-sulfid-System	82
4.3.3. Das 2,2'-Bipyridyl-Carboxymethyl-phenyl-sulfid-System	85

	<u>Seite</u>
4.4. Metallionenkomplexe mit 2, 2'-Thiodiäthanol	87
4.4.1. Cu^{2+} -1:1-Komplex mit 2, 2'-Thiodiäthanol	87
4.4.2. Untersuchungen am Cu^{2+} -2, 2'-Thiodiäthanol-sulfoxid-System	91
4.4.3. Berechnung von $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ basierend auf der Konkurrenzreaktion zwischen CuL und MeL	91
4.4.4. Vereinfachte Ableitung zur Berechnung von $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ unter der Annahme von $[\text{Me}]_{\text{tot}} = [\text{Me}]_{\text{frei}}$ und $[\text{Cu}]_{\text{tot}} = [\text{Cu}]_{\text{frei}}$	95
4.4.5. Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Zn^{2+} -, Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} - und Ba^{2+} -1:1-Komplexe mit 2, 2'-Thiodiäthanol	98
4.4.6. Ag^+ - und Cd^{2+} -1:1-Komplexe mit 2, 2'-Thiodiäthanol	110
4.4.7. Hg^{2+} -1:1-Komplex mit 2, 2'-Thiodiäthanol	113
4.4.8. Messungen am Fe^{2+} -2, 2'-Thiodiäthanol-System	114
4.4.9. Aciditätskonstante pK_A von 2, 2'-Thiodiäthanol	114
4.4.10. Stabilität des Cu^{2+} -2, 2'-Thiodiäthanol-1:1-Komplexes in Äthanol-Wasser- und Dioxan-Wasser-Gemischen	115
4.5. Metallionenkomplexe mit Tetrahydrothiophen	120
4.5.1. Cu^{2+} -1:1-Komplex mit Tetrahydrothiophen (THT)	120
4.5.2. Ca^{2+} -, Mn^{2+} - und Zn^{2+} -1:1-Komplexe mit Tetrahydrothiophen (THT)	122
4.5.3. Ag^+ - und Hg^{2+} -1:1-Komplexe mit Tetrahydrothiophen (THT)	126

	<u>Seite</u>
4. 6. Metallionenkomplexe mit Dimethyldisulfid	129
4. 6. 1. Cu^{2+} -1:1-Komplex mit Dimethyldisulfid (Dm ₂ S)	129
4. 6. 2. Ca^{2+} -, Zn^{2+} - und Cd^{2+} -1:1-Komplexe mit Dimethyldisulfid (Dm ₂ S)	131
5. ZUSAMMENFASSUNG	135
6. LITERATURVERZEICHNIS	139
7. CURRICULUM VITAE	145