

STERISCHE HINDERUNG
BEI DER OXYGENIERUNG
VON KOBALT (II) - CHELATEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Dieter Thöny
aus Schaun / FL

1974



INHALTSUEBERSICHT

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	SYNTHESEN	14
2.1	1,10-substituierte Triäthylentetramine	15
2.1.1	1,1,10,10-Tetraäthyltriäthylentetramin	17
2.1.2	1,1,10,10-Tetramethyltriäthylentetramin	22
2.1.3	1,10-Dimethyltriäthylentetramin	24
2.1.4	1,10-Diäthyltriäthylentetramin	26
2.1.5	1,10-Di-iso-propyltriäthylentetramin	28
2.2	Aethylendiaminpolyessigsäuren	30
2.2.1	Aethylendiamin-N,N'-diessigsäure	30
2.2.2	Aethylendiamin-N,N-diessigsäure	31
3.	MESSUNGEN UND RESULTATE	36
3.1	Reaktionen der 1,10-substituierten Triäthylentetramine	37
3.1.1	Komplexbildung und Hydrolyse unter N_2	37
3.1.1.1	Titrationen unter N_2	37
3.1.1.2	Bestimmung der Dissoziationskonstante von H_2O	43
3.1.1.3	Bestimmung der Hydrolysenkonstante	43
3.1.1.4	Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten der freien Liganden	47
3.1.1.5	Bestimmung der Komplexdissoziationskonstanten	49

3.1.2	Reaktionen mit O_2	51
3.1.2.1	Spektren der O_2 -Addukte	51
3.1.2.2	Das Verhältnis $[Co^{2+}] : [Ligand]$	53
3.1.2.3	Das Verhältnis $[Co^{2+}] : [O_2]$	56
3.1.2.4	Die OH-Verbrückung	58
3.1.2.5	Reversibilität der Oxygenierung bzw. Zerfall zu mononuklearem Co^{III} -Chelat	60
3.1.2.6	Boratabhängigkeit des irreversiblen Redoxzerfalls beim Addukt von $Co(dime)^{2+}$	69
3.1.2.7	pH-Abhängigkeit des irreversiblen Redoxzerfalls beim Addukt von $Co(dime)^{2+}$	70
3.1.2.8	pH-Abhängigkeit der Adduktbildungsge- schwindigkeit von $Co(dime)^{2+}$	72
3.1.2.9	pH-Abhängigkeit der Dissoziationsge- schwindigkeit des Adduktes von $Co(dime)^{2+}$	73
3.2	Reaktionen der Aethylendiaminpolyessigsäuren	77
3.2.1	O_2 -Aufnahme	77
3.2.2	Spektren der Addukte	80
3.2.3	Reversibilität der O_2 -Aufnahme	80
4.	AUSWERTUNG, DISKUSSION UND INTERPRETATION DER RESULTATE	84
4.1	1,10-substituierte Triäthylentetramine	84
4.1.1	Zur Komplexbildung unter N_2	84

4.1.2	Zur Stöchiometrie der untersuchten Addukte	84
4.1.3	Zur Reversibilität der O ₂ -Bindung	87
4.1.4	Zur Bildung der O ₂ -Addukte	89
4.1.5	Zur Dissoziation der O ₂ -Addukte	90
4.2	Aethyldiaminpolyessigsäuren	92
4.2.1	Zur O ₂ -Aufnahme	92
4.2.2	Zur O ₂ -Abgabe	94
5.	ZUSAMMENFASSUNG	95
6.	LITERATURVERZEICHNIS	96
7.	LEBENS LAUF	101