

**Vanadiumkomplexe mit thiofunktionellen Liganden als
Modellverbindungen für die Vanadium-Nitrogenase**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

Von

Henning Nekola

aus Lübeck

Hamburg 2001

Erster Gutachter: Prof. Dr. Dieter Rehder
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Kramolowsky
Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.01

Für Maibe

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden von August 1997 bis Dezember 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Rehder durchgeführt.

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Dieter Rehder gilt mein besonderer Dank sowohl für die Überlassung des Themas als auch die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Ich bedanke mich bei ihm für die ständige Diskussionsbereitschaft, die vielen hilfreichen Anregungen und die Sicherstellung meiner Finanzierung während der Forschungsarbeiten.

Meinem Arbeitskreis möchte ich für die freundliche Aufnahme und die durchweg gute Arbeitsatmosphäre danken. Sven, Hauke, Ronald und Cerstin danke ich besonders für die fachliche und freundschaftliche Unterstützung sowie die netten außeruniversitären Aktivitäten.

Hauke und Cerstin danke ich auch für die Hilfsbereitschaft beim Lösen und Verfeinern der Röntgenstrukturanalysen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens für die zeitintensiven und immer lehrreichen Diskussionen über kristallographische Probleme.

Ferner bin ich den Damen und Herren der Serviceabteilungen zu Dank verpflichtet, die das Entstehen dieser Arbeit ermöglicht haben.

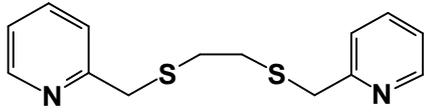
Meiner Familie und vor allem Maïke danke ich für ihre Liebe, die moralische Unterstützung und den Rückhalt. Sie haben entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

Abkürzungsverzeichnis

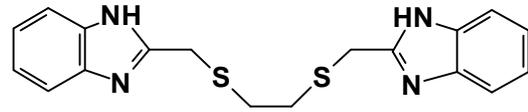
Å	1 Ångström = 10^{-10} m
ADH	Alkohol-Dehydrogenase
äq	äquatorial
ALAD	5-Aminolävulinat-Dehydratase
ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
ax	axial
BM	Bohrsches Magneton
EtOH	Ethanol
d	Dublett
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EHMO	Extended Hückel Molecular Orbital
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
fac	facial
FIR	Fernes Infrarot ($500\text{-}50\text{cm}^{-1}$)
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
Gal4	Hefe-Transkriptionsfaktor
Goof	Goodness of Fit
IR	Infrarotspektroskopie
keV	Kiloelektronenvolt
L	Ligand
Λ	molare Leitfähigkeit
m	Multipllett
MCD	Magnetic Circular Dichroism
Me	Methyl
mer	meridional
MHz	Megahertz

Mo-Nase	Molybdän-Nitrogenase
NAD(P)H	Nicotinamidadenindinucleotid(phosphat) (reduzierte Form)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
R	organischer Rest
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Siemens
t	Triplett
TF	Transkriptionsfaktor
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
V-Nase	Vanadium-Nitrogenase
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XANES	X-Ray-Absorption Near Edge Spectrum

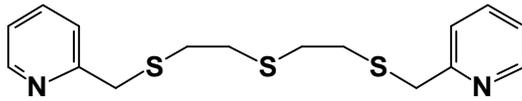
Verwendete Liganden



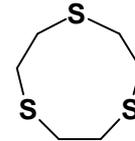
N_2S_2



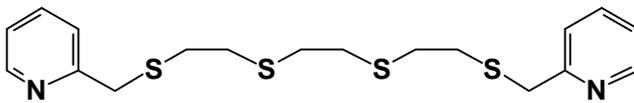
BBDH



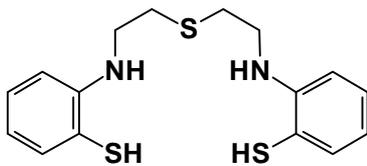
N_2S_3



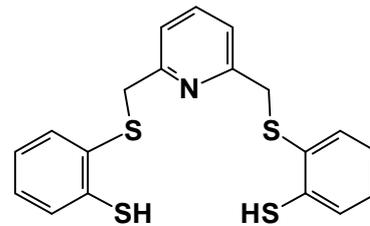
9S3



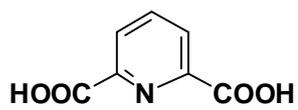
N_2S_4



$N_2H_2S_3H_2$

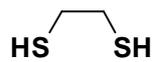


NS_4H_2



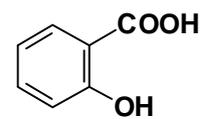
Pyridin-2,6-dicarbonsäure

H_2ONO



1,2-Ethandithiol

H_2SEtS



Salicylsäure

H_2Sali

A. Einleitung	1
1. Biogene Vanadiumverbindungen	1
2. Zielsetzung	3
B. Stand der Forschung	4
1. Die Vanadium-Nitrogenase	4
1.1 Aufbau und Funktionsweise der Vanadium-Nitrogenase	4
1.2 Modellverbindungen der Vanadium-Nitrogenase	6
1.2.1 Modelle mit VFe_3S_4 -Cubangerüst	7
1.2.2 Modelle mit Thiolato-Liganden	7
1.2.3 Modelle mit Thioether- und Thiolat-Koordination	9
1.2.4 Verbindungen mit Thioether-Koordination und Halogenliganden	9
2. Komplexe anderer Metalle mit thiofunktionellen Liganden	11
C. Ergebnisse und Diskussion	13
1. Vanadiumkomplexe mit Thioether-Stickstoff-Donorliganden	13
1.1 Umsetzungen mit N_2S_2	13
1.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $[VBr_2(N_2S_2)]$ und $[VI_2(N_2S_2)]$	14
1.1.2 Darstellung und Charakterisierung der Vanadium(III)- N_2S_2 -Komplexe	15
1.1.3 Darstellung, Röntgenstrukturanalyse und EPR-Spektrum von $[VOCl(N_2S_2)]I$	18
1.2 Umsetzungen mit BBDH	25
1.2.1 Röntgenstrukturanalyse von BBDH	25
1.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $VX_2(BBDH)$ ($X = Cl, Br, I$)	27
1.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $[VX_2(BBDH)]X$ ($X = Cl, Br, I$)	29
1.3 Umsetzungen mit N_2S_3 und N_2S_4	31
1.3.1 Umsetzungen mit V(II)-Ausgangsverbindungen	31
1.3.2 Umsetzungen mit V(III)-Ausgangsverbindungen	32
1.4 Versuche zur Substitution der Halogenfunktionen	35
1.4.1 Darstellung von Komplexen mit 9S3	35
1.4.2 Substitutionsreaktionen mit 1,2-Ethandithiolat	36
1.4.3 Substitutionsreaktionen mit Salicylat	36
1.4.4 Substitutionsreaktionen mit Pyridin-2,6-dicarboxylat	37
2. Komplexe mit Thioether-Thiolat-Stickstoff-Donorliganden	38
2.1 Umsetzungen mit 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin (NS_4-H_2)	38
2.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $[Zn(NS_4)]$	38
Röntgenstrukturanalyse von $[Zn(NS_4)] \cdot x CH_2Cl_2$	39

<i>Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</i>	42
<i>Biogene Zink-Schwefel-Verbindungen</i>	43
<i>2.1.2 Darstellung und Charakterisierung der Vanadiumkomplexe mit NS₄-H₂</i>	44
2.2 Umsetzungen mit 2,2'-Bis(2-mercaptophenylamino)diethylsulfid (N ₂ H ₂ S ₃ -H ₂)	46
3. Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgendiffraktometrie verschiedener Vanadium(II und III)-Komplexe	49
3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie	49
3.1.1 L-Kanten-XANES-Messungen der Verbindungen VBr ₂ (N ₂ S ₂) und [VBr ₂ (N ₂ S ₂)]Br	49
3.1.2 K-Kanten-XAS-Messungen von VBr ₂ (tmeda) ₂ und VBr ₃ (9S3)	52
3.2 Röntgendiffraktometrie	56
3.2.1 Röntgenstrukturanalyse von VBr ₂ (tmeda) ₂	56
3.2.2 Röntgenstrukturanalyse von VBr ₃ (thf) ₃	59
3.3 Vergleich röntgenabsorptionsspektroskopischer und röntgendiffraktometrischer Daten	61
D. A. Zusammenfassung	63
D. B. Summary	68
E. Experimenteller Teil	73
1. Physikalische Messungen	73
1.1 IR-Spektroskopie	73
1.2 NMR-Spektroskopie	73
1.3 Elementaranalysen	73
1.4 ESR-Spektroskopie	74
1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie	74
1.6 Röntgenstrukturanalysen	74
1.7 Röntgenfluoreszenzanalyse	75
1.8 Leitfähigkeitsmessungen	76
2. Allgemeine Arbeitsmethoden, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen	76
3. Spezielle Darstellungsmethoden	77
3.1 Umsetzungen mit 1,6-Bis(2-pyridyl)-2,5-dithiahexan (N ₂ S ₂)	77
3.1.1 Darstellung von VBr ₂ (N ₂ S ₂)	77

3.1.2 Darstellung von $VI_2(N_2S_2)$	77
3.1.3 Darstellung von $[VCl_2(N_2S_2)]Cl$	78
3.1.4 Darstellung von $[VBr_2(N_2S_2)]Br$	78
3.1.5 Darstellung von $[VI_2(N_2S_2)]I$	79
3.1.6 Darstellung von $[VOCl(N_2S_2)]I$ aus verunreinigtem $VI_3(thf)_3$ und N_2S_2	79
3.2 Umsetzungen mit 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (BBDH)	79
3.2.1 Darstellung von $VCl_2(BBDH)$	79
3.2.2 Darstellung von $VBr_2(BBDH)$	80
3.2.3 Darstellung von $VI_2(BBDH)$	80
3.2.4 Darstellung von $[VCl_2(BBDH)]Cl$	81
3.2.5 Darstellung von $[VBr_2(BBDH)]Br$	81
3.2.6 Darstellung von $[VI_2(BBDH)]I$	82
3.3 Umsetzungen mit 1,9-Bis(pyridyl)-2,5,8-trithianonan (N_2S_3)	82
3.3.1 Darstellung von $VI_2(N_2S_3)$	82
3.3.2 Darstellung von $[VCl_2(N_2S_3)]Cl$	82
3.3.3 Darstellung von $[VBr_2(N_2S_3)]Br$	83
3.4 Umsetzungen mit 1,12-Bis(2-pyridyl)-2,5,8,11-tetrathiadodecan (N_2S_4)	83
3.4.1 Darstellung von $[VCl_2(N_2S_4)]Cl$	83
3.4.2 Darstellung von $[VBr_2(N_2S_4)]Br$	84
3.5 Umsetzungen mit 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3)	84
3.5.1 Darstellung von $[V_2(\mu-Cl)_3(9S3)_2]Cl$	84
3.5.2 Darstellung von $VBr_2(9S3)(thf)$	85
3.5.3 Darstellung von $VI_2(9S3)(thf)$	85
3.5.4 Darstellung von $VCl_3(9S3)$	85
3.5.5 Darstellung von $VBr_3(9S3)$	86
3.5.6 Darstellung von $VI_3(9S3)$	86
3.6 Substitution der Halogenfunktionen von in 3.1-3.5 dargestellten Verbindungen	86
3.6.1 Umsetzung von $VCl_3(9S3)$ mit Li_2SEtS	87
3.6.2 Umsetzung von $VI_2(N_2S_2)$ mit Li_2Sali	87
3.6.3 Umsetzung von $[VBr_2(BBDH)]Br$ mit Li_2Sali	87
3.6.4 Umsetzung von $VBr_2(BBDH)$ mit Li_2ONO	88
3.6.5 Umsetzung von $VBr_3(9S3)$ mit Li_2ONO	88
3.7 Umsetzungen mit 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin (NS_4-H_2)	89
3.7.1 Umsetzung mit $VCl_2(tmeda)_2$	89
3.7.2 Umsetzung mit $VI_2(thf)_4$	90
3.7.3 Umsetzung mit $VBr_3(thf)_3$	90
3.7.4 Umsetzung mit $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$	90
3.8 Umsetzungen mit 2,2'-Bis(2-mercaptophenylamino)diethylsulfid($N_2H_2S_3-H_2$)	91
3.8.1 Darstellung von $[V(N_2H_2S_3)(thf)]$ mit $VCl_2(tmeda)_2$	91
3.8.2 Darstellung von $[V(N_2H_2S_3)(thf)]$ mit $VBr_2(tmeda)_2$	91
3.8.3 Darstellung von $[VCl(N_2H_2S_3)]$	92
3.8.4 Darstellung von $[VBr(N_2H_2S_3)]$	92
3.8.5 Umsetzung des freien Liganden $N_2H_2S_3-H_2$ mit $VCl_3(thf)_3$	92

4. Röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen	94
4.1 [VOCl(N ₂ S ₂)]I	94
4.2 <i>BBDH</i>	97
4.3 [Zn(NS ₄)]	100
4.4 VBr ₃ (thf) ₃	103
4.5 VBr ₂ (tmeda) ₂	105
5. Toxizität von Vanadiumverbindungen	108
6. Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes	109
6.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers	109
6.2 Entsorgung	112
6.3 Stoffbilanz	113
F. Literatur	114

A. Einleitung

1. Biogene Vanadiumverbindungen

Schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts wurde erkannt, dass Vanadium eine biologische Bedeutung besitzt: Einige Arten der Seescheiden (*Ascidiae*) entziehen dem Meerwasser Vanadium in Form von H_2VO_4^- (Vanadat), reduzieren es und reichern es als V(III) in speziellen Blutzellen, den Vanadocyten, in Konzentrationen, die bis zu 0,5 M betragen können, an [1].

Später wurde eine biogene Vanadiumverbindung im Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) entdeckt [2]. Das sog. Amavadin enthält Vanadium(IV) umgeben von Carboxylat- und Hydroxylamido-Liganden (s. Abb. A1). Durch *side-on*-Koordination der N-O-Gruppierung liegt die Koordinationszahl bei acht. Die in Vanadium(IV)- und (V)-Verbindungen sehr häufige Vanadylfunktion (VO^{2+}) fehlt; deshalb ist Amavadin ein Beispiel für einen V(IV) „non-oxo“ oder „nackten“ Komplex.

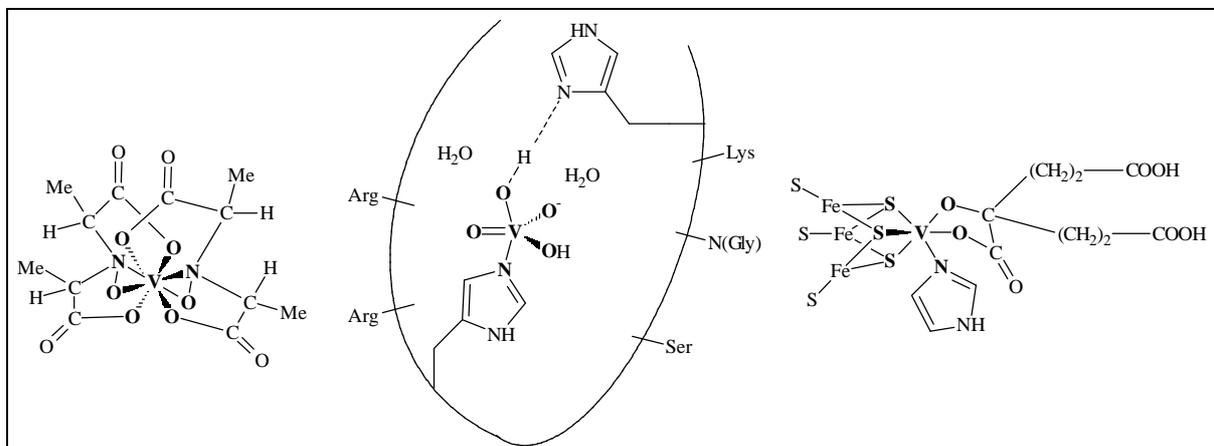


Abbildung A1: links Amavadin aus dem Fliegenpilz *Amanita muscaria*, in der Mitte das aktive Zentrum der Vanadat-abhängigen Chloroperoxidase aus dem Pilz *Curvularia inaequalis* und rechts die Umgebung des Vanadiums im Co-Faktor des Vanadium-Eisen-Proteins der Vanadium-Nitrogenase aus *Azotobacter*

Die Bioanorganische Vanadiumchemie rückte aber erst in den letzten Jahrzehnten nach der Entdeckung zweier Klassen an Vanadium-Enzymen in den Mittelpunkt der Arbeiten zahlreicher Forschungsgruppen [3].

Die erste Enzymgruppe sind Vanadat-abhängige Haloperoxidasen, die mit Hilfe von Peroxid die Oxidation von Halogenid zu unterhalogeniger Säure katalysieren, die dann in einem zweiten Schritt organisches Substrat halogeniert. Solche Haloperoxidasen kommen in roten und braunen Meeresalgen, in Flechten und in niederen Pilzen vor. Im aktiven Zentrum liegt Vanadat in trigonal pyramidalen Umgebung vor. Über den Imidazolstickstoff eines Histidinrestes und über zahlreiche Wasserstoffbrücken ist es mit dem Protein verknüpft (s. Abb. A1) [4].

Eine alternative Nitrogenase enthält statt des sonst üblichen Molybdäns Vanadium und ist zusätzlich zur Molybdän-Nitrogenase in stickstofffixierenden Bakterien wie *Azotobacter* kodiert. Vanadium ist im aktiven Zentrum Bestandteil eines komplexen Eisen-Schwefel-Clusters und zusätzlich an Homocitrat und über den Imidazolstickstoff eines Histidins an das Protein koordiniert. Die Oxidationsstufe des Vanadiums liegt im Verlauf der Reduktion von N_2 zu NH_4^+ zwischen +II und +IV [5] (s. Abb. A1 und auch B. Stand der Forschung). Eine wichtige Rolle spielt Vanadium auch bei der Regulierung des Phosphatmetabolismus. Der Antagonismus zwischen Phosphat und Vanadat (unter physiologischen Bedingungen HPO_4^{2-} und $H_2VO_4^-$) führt zu einer Inhibierung oder seltener auch zu einer Stimulierung von Phosphorylierungsenzymen. Als Beispiele können die Stimulierung von Glycerinaldehyd-phosphatmutasen und die Inhibierung von ATPasen und Ribonukleasen aufgeführt werden, die gut untersucht worden sind [6].

Über diesen Phosphat-Antagonismus muss wohl auch der Insulin-mimetische Effekt von Vanadat zu verstehen sein. Auf dieses Gebiet wurde in den letzten Jahren die Forschung stark konzentriert, so dass eine medizinische Anwendung von Vanadiumkomplexen kurz bevorsteht. Durch das Vanadat wird möglicherweise eine Tyrosinkinase, die integraler (intrazellulärer) Bestandteil des Insulin-Membranrezeptors ist, besetzt und damit der Eintritt von Glucose in die Zelle ermöglicht. Denkbar wäre außerdem die Blockierung einer Tyrosinphosphatase durch Vanadat. Da unter physiologischen Bedingungen Vanadyl (VO^{2+}) leicht zu V(V) oxidiert und umgekehrt V(V) intrazellulär zu V(IV) reduziert werden kann, zeigen eine Reihe von V(IV)- und V(V)-Komplexen Insulin-mimetische Aktivität. Speziell Maltolkomplexe wurden auf diesem Gebiet erfolgreich getestet [7].

Biogene Vanadium-Schwefel-Koordinationen treten neben der Vanadium-Nitrogenase auch im Rahmen der Beeinflussung von Enzymfunktionen häufig auf. Bei der durch Vanadat besetzten Tyrosylphosphatase ist das V(V)-Zentrum an den Schwefel eines Cysteins koordiniert [8].

Andere Enzyme mit Cystein im aktiven Zentrum wie z.B. die Glycerinaldehyd-3-phosphatdehydrogenase werden durch Vanadat redoxinaktiviert [9]. Eine weitere wichtige Rolle spielt die Schwefelkoordination bei der *in vitro* enantioselektiven Katalyse der Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden [10] und schließlich bei der industriellen Erdölraffination. In einigen Rohölen treten bis zu 4% Vanadylverbindungen auf, deren Ligandensysteme neben Porphyrin (aus Chlorophyll) Schwefel-, andere Stickstoff- sowie Sauerstofffunktionen enthalten. Bei der Aufarbeitung (Hydrodemetallierung und Hydrodesulfurierung) des Erdöls entstehen dann polymere V^{III}-Sulfide, die schon in geringen Konzentrationen die bei der Erdölaufarbeitung verwendeten heterogenen Katalysatoren in ihrer Aktivität erheblich einschränken [11].

2. Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, Ligandensysteme, die Stickstoff-, Sauerstoff- und (vorrangig) Schwefeldonorfunktionen enthalten, an Vanadium in den biologisch relevanten Oxidationsstufen +II, +III und auch +IV zu koordinieren. Bei Neutralliganden lag der Schwefel nur in Form von Thioethern vor, während bei den anionischen Liganden zusätzlich Thiolgruppen vorhanden waren, deren Alkalisalze zur Komplexbildung eingesetzt wurden. Die Darstellung der Produkte war vor allem in bezug auf die Umgebung des Vanadiums im FeV-Cofaktor der Vanadium-Nitrogenase von Interesse. Als Ausgangsverbindungen wurden Vanadiumkomplexe mit Halogenfunktionen verwendet. Bei der Bindung von Neutralliganden sollten dabei besonders im Falle von Bromo- und Iodo-Komplexen gute Abgangsgruppen für die Substitution mit Carboxylaten, Hydroxylaten und Thiolaten geschaffen werden. Charakterisiert werden sollten die Produkte außer durch IR, NMR, EPR und Elementaranalyse vorrangig durch Röntgendiffraktometrie und röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen.

B. Stand der Forschung

1. Die Vanadium-Nitrogenase

1.1 Aufbau und Funktionsweise der Vanadium-Nitrogenase

Stickstofffixierende Bakterien wie *Azotobacter vinelandii* oder *chroococcum* sind zur Expression verschiedener Nitrogenasen fähig, mit deren Hilfe sie Stickstoff zu Ammoniak reduzieren [5]. Bevorzugt wird die Molybdän-Nitrogenase (Mo-Nase) synthetisiert. Bei Molybdänmangel können die Bakterien auf die Strukturgene für eine alternative Nitrogenase zurückgreifen, die Vanadium als Heterometall im aktiven Zentrum enthält. In *A. vinelandii* existiert noch eine dritte, „nur Eisen“- Nitrogenase, in der keines der beiden Heterometalle enthalten ist [12].

Zwischen der Vanadium-Nitrogenase (V-Nase) und ihrem Mo-Analogen bestehen große Ähnlichkeiten sowohl im Aufbau des aktiven Zentrums als auch der Gesamtstruktur und der Funktionsweise. Beide Nitrogenase-Systeme besitzen eine Dinitrogenase-Reduktase („Eisenprotein“), die aus einem Homodimer mit einem Fe_4S_4 -Cluster an der Grenzfläche zwischen den Untereinheiten aufgebaut ist und in einer MgATP-abhängigen Reaktion als Elektronendonorfunktioniert, und eine Dinitrogenase, dem Enzym, an dem die eigentliche Stickstofffixierung abläuft (s. Abb. B1). Die Vanadium-Dinitrogenase hat eine $\alpha_2\beta_2\delta_2$ -Struktur, bei der die FeV-Cofaktoren (M-Cluster) innerhalb der α -Untereinheiten und die P-Cluster ($\text{Fe}_4\text{-S}_4/\text{Fe}_4\text{-S}_3$ -Doppelcubane, die durch Cysteinat und Sulfid verbrückt sind) an der α/β -Grenzfläche liegen.

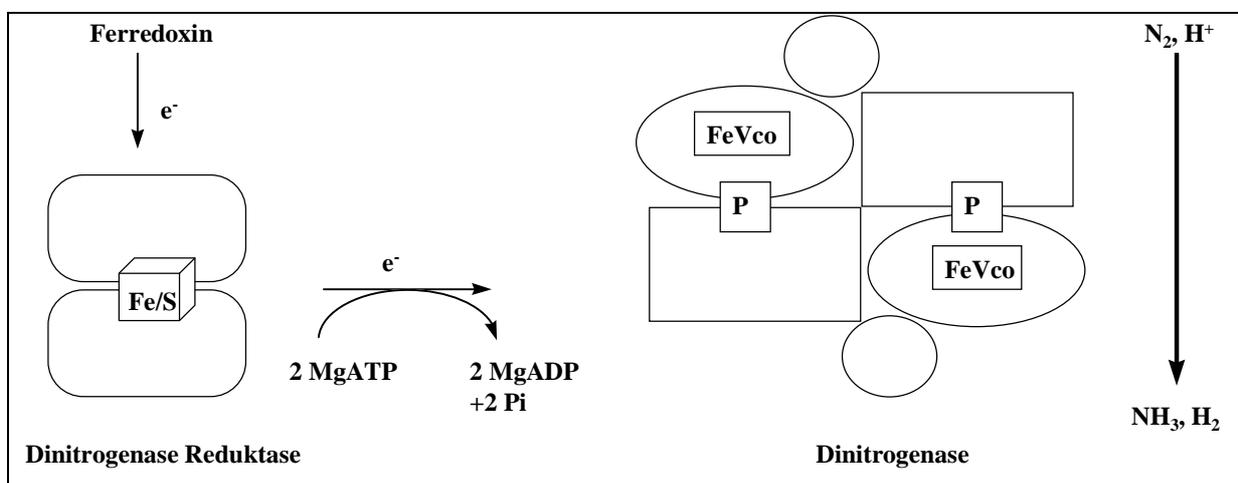


Abb. B1: Schematische Darstellung der Elektronenübertragungen im Verlauf der N_2 -Reduktion

Beim molybdänenthaltenden Äquivalent fehlen die zwei δ -Untereinheiten; die Position der Metallcluster ist jedoch die gleiche. Die Proteinketten sind zu über 30 % homolog [13].

Das Herzstück der V-Nase ist der Eisen-Vanadium-Cofaktor. Dort wird der Stickstoff gebunden und reduziert. EPR, EXAFS, MCD und Mössbauerspektroskopie [14] haben gezeigt, dass die Struktur mit dem FeMo-Cofaktor, dessen Aufbau durch Röntgenstrukturanalyse [15] aufgeklärt werden konnte, in weiten Teilen übereinstimmt. Man nimmt daher an, dass das Vanadium eine Ecke eines komplexen Eisen-Schwefel-Clusters besetzt und dabei an drei verbrückende Schwefel gebunden ist. Zusätzlich ist es über den Imidazolstickstoff eines Histidinrestes mit dem Protein verbunden und an die benachbarten Carboxylat- und Alkoxid-Funktionen eines Homocitrats koordiniert (s. Abb. B2). Durch XANES-Messungen hat man herausgefunden, dass die Oxidationsstufe des Vanadiums zwischen +II und +IV liegen muss [16].

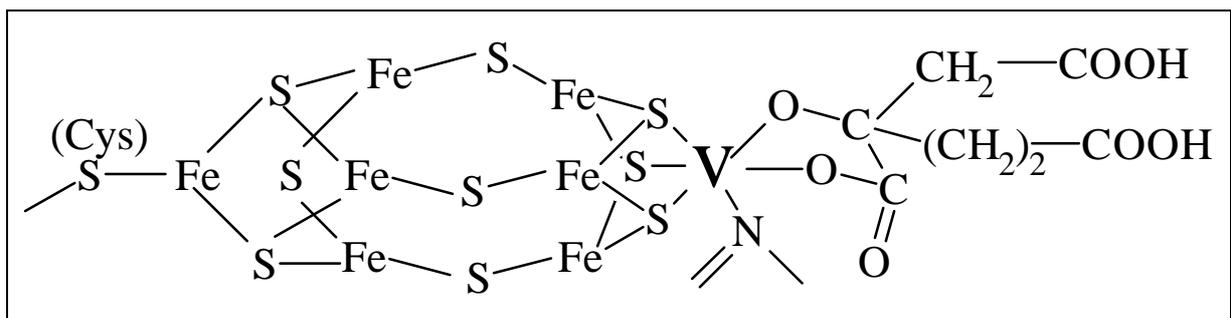


Abb. B2: Mögliche Struktur des FeV-Cofaktors

Neben den offenen Fragen über den Aufbau gibt es bisher nur Theorien über den Ablauf der Stickstofffixierung. Sowohl eine Koordination des Stickstoffs zwischen zwei koordinativ ungesättigten Eisenzentren [17] als auch die Bindung an das Vanadiumzentrum, dessen Ligand Homocitrat währenddessen nur einzähnig gebunden wäre [18], werden diskutiert. Die erste Theorie wird durch EHMO-Rechnungen an einem Cofaktor-Modell unterstützt, während die zweite Theorie von der Tatsache bekräftigt wird, dass Untersuchungen an einem Modell mit VFe_3S_4 -Cubangerüst je nach Art der am Vanadium koordinierten Liganden stark unterschiedliche Katalysatoraktivität zeigen [19]. Die Freigabe einer Koordinationsstelle könnte durch Protonierung der Carboxylatfunktion des Homocitrats bewerkstelligt werden.

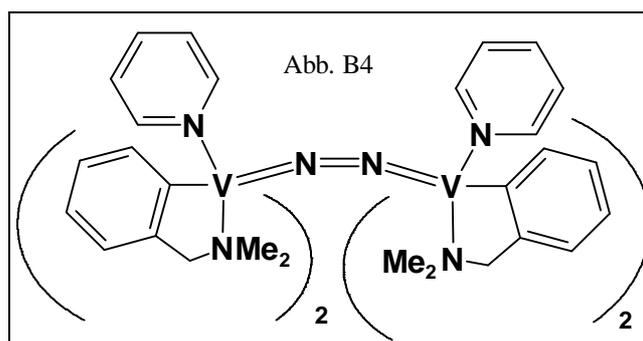
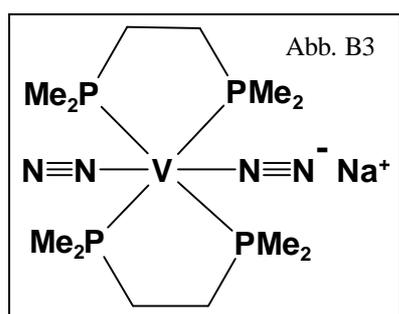
Beim Vergleich der Aktivitäten der Molybdän- und Vanadium-Nitrogenasen werden zwar gleiche Geschwindigkeitskonstanten gemessen, die Effektivität der Stickstoffreduktion ist aber

unterschiedlich. Während bei einem $\text{N}_2/2\text{NH}_4^+$ -Zyklus bei der Mo-Nase nur ein Molekül H_2 (Gl. 1) entsteht, sind es bei der V-Nase drei Moleküle (Gl.2). Bei Temperaturen unter 30°C ist die V-Nase jedoch effektiver, und bei 14°C kann ihre Expression durch Zugabe von Molybdat nicht mehr unterdrückt werden [20].



1.2 Modellverbindungen der Vanadium-Nitrogenase

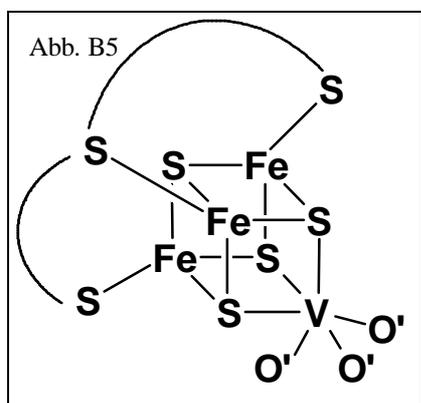
Die Forschung auf dem Gebiet der Modellverbindungen der Vanadium-Nitrogenase läuft in zwei Richtungen: Bei rein funktionellen Modellen steht die Koordination von Stickstoff und dessen Reduktionsprodukten bis zum Ammoniak im Vordergrund. Diese Komplexe sollen nach Möglichkeit auch als Katalysatoren aktiv sein. Die Stützliganden der bekannten Vanadium-Distickstoffkomplexe (Abb. B3 [21] und B4 [22]) enthalten Phosphor- oder Stickstoffdonorfunktionen. Vanadium liegt dabei in sehr niedrigen Oxidationsstufen (z.B. -I, +II) vor und seine strukturelle Umgebung in der V-Nase wird in diesem Forschungsgebiet nicht berücksichtigt.



Von größerer Relevanz für diese Arbeit ist die Synthese struktureller Modelle der Vanadium-Nitrogenase. Diese Komplexe können bisher noch kein N_2 fixieren oder vollständig reduzieren. Vielmehr geht es um Verbindungen, die möglichst exakt die elektronischen und strukturellen Verhältnisse des FeV-Cofaktors, vor allem jedoch die Koordinationssphäre des Vanadiums nachbilden. Die Erkenntnisse aus der Analyse dieser Komplexe dienen zum einen der endgülti-

gen Absicherung der Struktur des FeV-Cofaktors und helfen zum anderen, den Ablauf der Stickstofffixierung im Enzym aufzuklären.

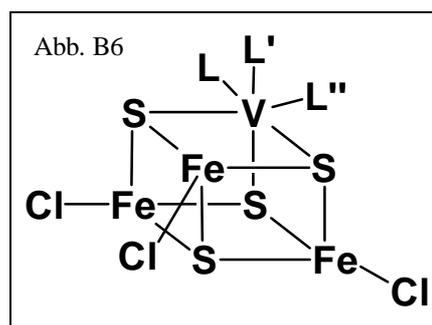
1.2.1 Modelle mit VFe_3S_4 -Cubangerüst



Ciurli und Holm synthetisierten 1989 diesen Cluster (s. Abb. B5), dessen XANES-Daten weitgehend denen des FeV-Cofaktors entsprechen. Das Vanadium ist außer an drei Sulfidfunktionen an drei O-Donoren (DMF, DMSO) oder drei N-Donoren koordiniert. Die drei Eisenatome sind zusätzlich über ein dreizähniges Thio-phenolat verbrückt [23].

Coucovanis et al. [19] haben VFe_3S_4 -Cubancluster dargestellt, die in der Lage sind, die Reduktion von Hydrazin zum Ammoniak zu katalysieren. Sie benötigen hierfür Elektronen- und Protonenquellen in Form von Cobaltocen und 2,6-Lutidin. Die Aktivität der Verbindungen hängt dabei von der Beschaffenheit der Liganden L, L', L'' ab, die an das $[VFe_3S_4]^{2-}$ -

Cubangerüst koordiniert sind (s. Abb. B6). Wenn die Anzahl der labilen Lösungsmittelmoleküle (z.B. DMF) zugunsten fester gebundener Liganden in der Koordinationssphäre des Vanadiums abnimmt, dann sinkt auch die relative Rate der Hydrazinreduktion. Werden durch Hydrotris(pyrazolyl)borat alle Koordinationsstellen L blockiert, so hat das Molekül keine Katalysatoraktivität mehr. Diese Untersuchungen bestärken die Ansicht, dass das Vanadium eine zentrale Rolle in der Substratreduktion spielt und Stickstoff und dessen Reduktionsprodukte direkt bindet.



1.2.2 Modelle mit Thiolato-Liganden

Nanda synthetisierte 1996 den ersten Oxovanadium(V)-thiolat-Komplex [24], der durch die Koordination von Tris(2-thiolatoethyl)amin (NS_3) eine hervorragende Ausgangsverbindung

darstellt, um durch Substitution des Sauerstoffs in axialer Position Zwischenstufen der Stickstofffixierung zu koordinieren (s. Abb. B7).

Diese Produkte sind interessant, weil sie zu den wenigen bisher dargestellten Vanadium-Schwefel-Komplexen gehören, bei denen reduzierte Stickstoffderivate in der Koordinationssphäre vorliegen. Durch Umsetzung dieser Ausgangsverbindung z.B. mit N,N-Dimethylhydrazin, Hydrazin oder Ammoniak (s. Abb. B8) wurden zahlreiche Vanadium(III und V)-Komplexe dargestellt, durch die neue Erkenntnisse über die Rolle des Vanadiums bei der Stickstofffixierung gewonnen werden konnten [25].

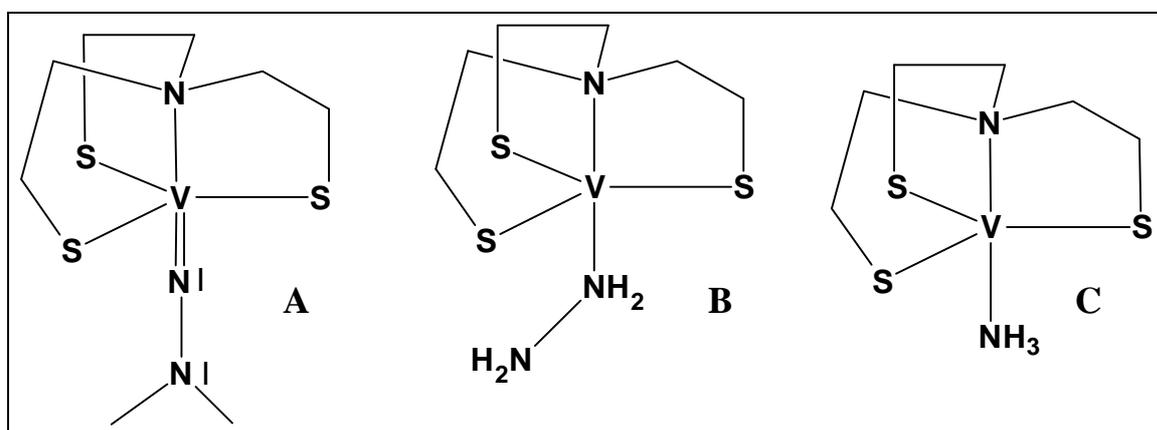
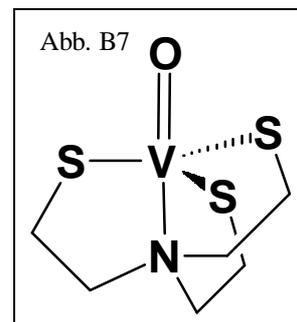
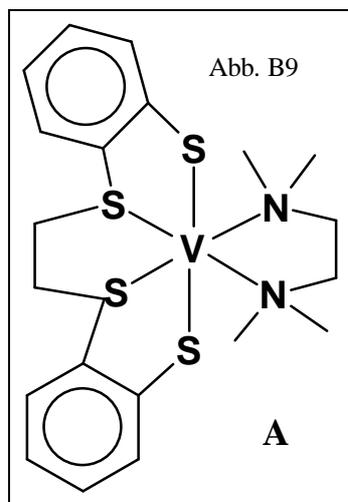


Abb. B8: Modellkomplexe mit dem Liganden Tris(2-thiolatoethyl)amin (NS_3)

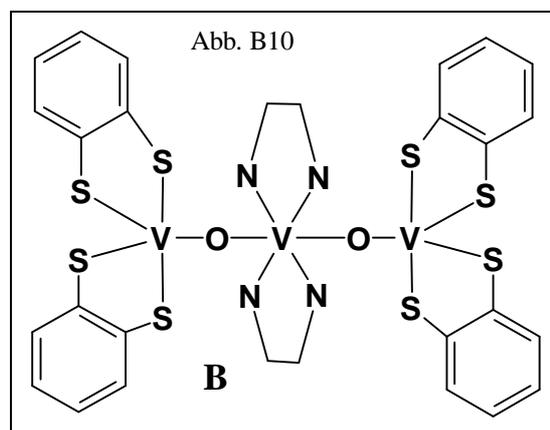
Bei der Umsetzung der Ausgangsverbindung mit N,N-Dimethylhydrazin wird Wasser eliminiert, und es bildet sich der V(V)-Komplex (A) mit einem V-N-Abstand von 1,68 Å, der für die Doppelbindung spricht. Der V-N-N-Winkel beträgt 174°. Die Verbindung $[V(NS_3)(N_2H_4)]$ (B) wird durch Zugabe eines Überschusses an Hydrazin dargestellt. Die Reduktion des Vanadiums wird durch die Oxidation eines Hydrazins zu Stickstoff erreicht. Die postulierte Zwischenstufe $[V(NS_3)(\mu-N_2)V(NS_3)]$ dieser Reaktion, bei der ein N_2 zwei Vanadiumzentren verbrückt, wäre der erste Vanadium(III)-distickstoffkomplex mit thiofunktionellen Liganden. Verbindung C $[V(NS_3)(NH_3)]$ bildet sich aus Verbindung B durch Erhitzen in THF, wobei als Nebenprodukte einer Disproportionierung N_2 und NH_3 freigesetzt werden. Die V-N-Abstände der beiden V(III)-Komplexe betragen ca. 2,14 Å und die Stickstoffe sind tetraedrisch koordiniert.

1.2.3 Modelle mit Thioether- und Thiolat-Koordination



Tsagkalidis stellte zwei Modellverbindungen mit dem Liganden 1,2-Bis(2-mercaptophenylthio)-ethan, der sowohl Thiolato- als auch Thioether-Donorfunktionen enthält, dar [26]. Beim Komplex **A** (Abb. B9) liegt das Vanadium in der Oxidationsstufe +II vor, während Komplex **B** (Abb. B10) das Oxidationsprodukt darstellt, das bei Durchführung der Reaktion in feuchtem THF als Nebenprodukt entsteht. Bei dieser Umsetzung wird durch V^{2+} reduktiv Ethylen eliminiert; hierbei entsteht Dithiocatecholat. Weitere Elektronen, die bei der

Oxidation der beiden äußeren Vanadiumzentren zum V^{5+} freigesetzt werden, werden auf Wasser übertragen, so dass Wasserstoff entsteht. Cyclovoltammetrische Messungen ergaben, dass Komplex **A** in einem Einelektro-nenschritt quasi-reversibel oxidierbar ist. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ liegt bei -0,38V. Damit wird belegt, dass eine schwefelkoordinierte V(II)-Verbindung eine Elektronentransportfunktion übernehmen kann.



1.2.4 Verbindungen mit Thioether-Koordination und Halogenliganden

Eine Reihe von V(II und III)-Komplexen mit dem Liganden 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3) wurde durch Umsetzung mit Vanadium-Vorläufer-Komplexen, die Halogenliganden enthalten, dargestellt [27]. In den zum Thioether facialen Positionen sind folglich Halogene koordiniert (s. Abb. B11, A und B). Besonders die Bromo- und Iodokomplexe bieten sich für Substitutionen am Vanadiumzentrum durch Sauerstoff- und Stickstofffunktionen an, um zu neuen Modellkomplexen für die Vanadium-Nitrogenase zu gelangen. Eine der wenigen weiteren Verbindungen, bei denen Schwefel nur als Thioether am Vanadium koordiniert, ist der V(II)-Komplex

mit dem vierzähligen Neutralliganden 1,6-Bis(2-pyridyl)-2,5-dithiahexan (N_2S_2) (s. Abb. B11,C) [28]. Aus dieser Ausgangsverbindung sollten ebenfalls durch Substitutionen Modell-Komplexe zugänglich sein.

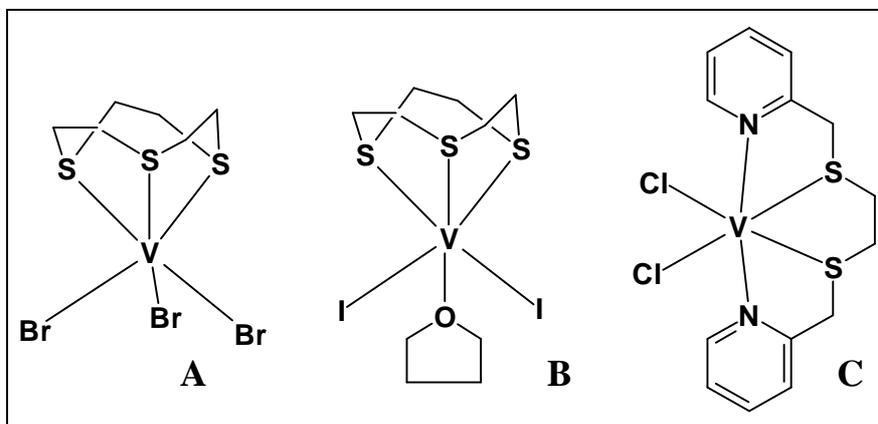


Abb. B11: 9S3- und N_2S_2 -Komplexe des Vanadiums

Die Reaktion des Komplexes $[V(\text{tmeda})(\text{DCTP})_2]$ (DCTP =2,6-Dichlorothiophenolat) mit Azobenzol verläuft unter Spaltung einer V-Cl-Bindung und Koordination der Stickstoffverbindung am Vanadium (Abb. B12) [29]. Einer der relativ labil gebundenen Chlorsubstituenten wird verdrängt. Prinzipiell lässt diese Reaktion die Überlegung zu, dass am FeV-Cofaktor die relativ schwach gebundene Carboxylatfunktion des Homocitrats am Vanadium durch Stickstoff oder eine reduzierte Zwischenstufe substituiert werden könnte.

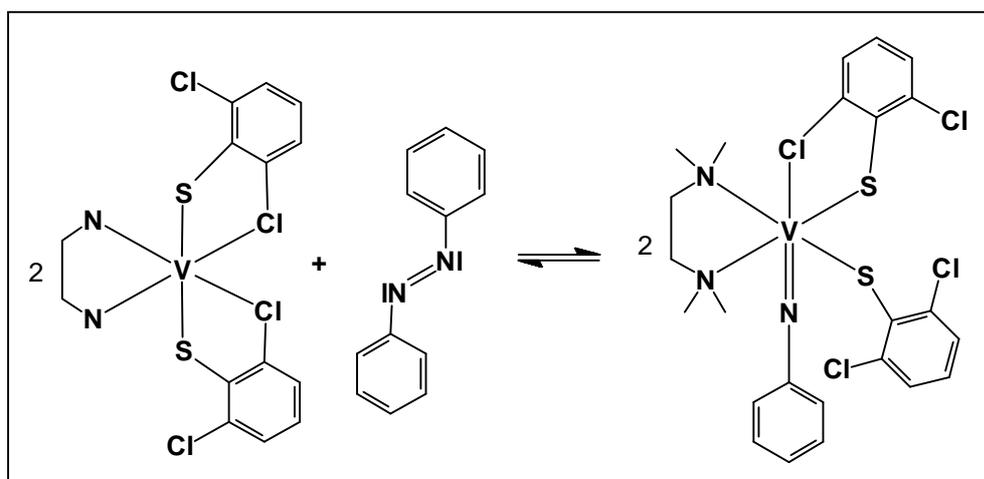


Abb. B12: Substitution eines Chloroliganden durch Azobenzol

2. Komplexe anderer Metalle mit thiofunktionellen Liganden

Alle in dieser Arbeit dargestellten und umgesetzten Liganden sind bereits an andere Übergangsmetalle koordiniert worden.

Die Liganden N_2S_2 , N_2S_3 und N_2S_4 wurden bereits an Kupfer-, Nickel-, Cobalt-, und auch Palladiumzentren koordiniert. Bei jeweils vollständiger Koordination füllen je nach Art der Gegenionen entweder Halogene, Thiocyanate oder Lösungsmittelmoleküle die oktaedrische (nur im Falle von $[Cu(N_2S_3)](ClO_4)_2$ [30] tetragonal pyramidale) Koordinationssphäre auf. Während bei dem an Vanadium oder Nickel [31] gebundenen, vierzähligen N_2S_2 die Pyridinstickstoffatome *trans* zueinander stehen (s. Abb. B11C), liegen sie bei den größeren Liganden, um vollständige Koordination zu ermöglichen, in benachbarten Positionen (s. Abb. B13).

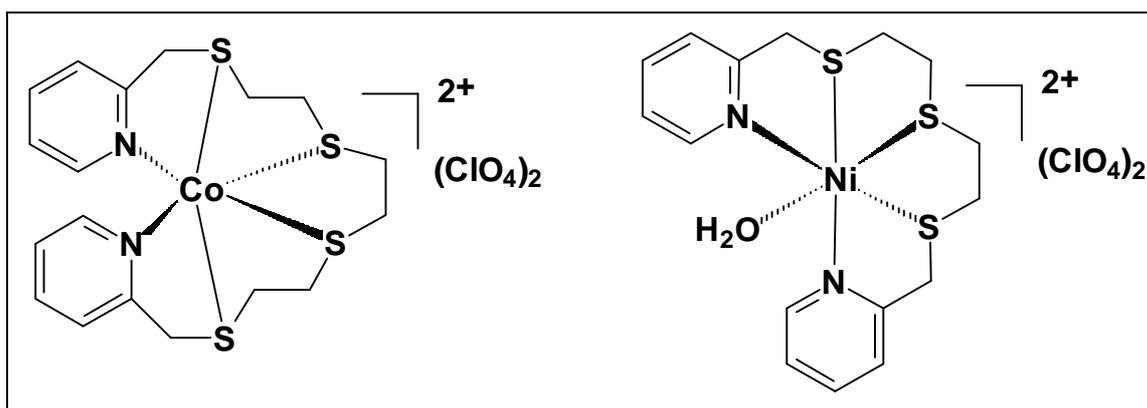


Abb. B13: Strukturen der Komplexe $[Co(N_2S_4)](ClO_4)_2$ [32] und $[Ni(N_2S_3)(H_2O)](ClO_4)_2$ [31]

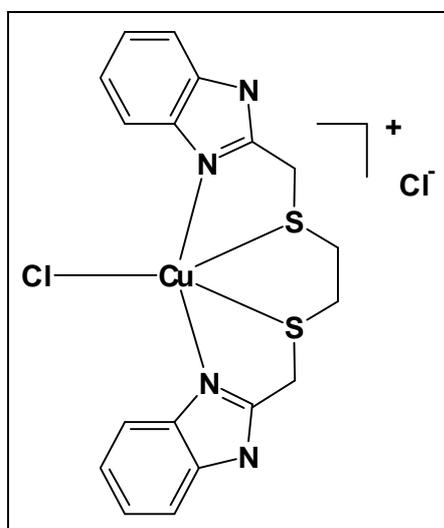
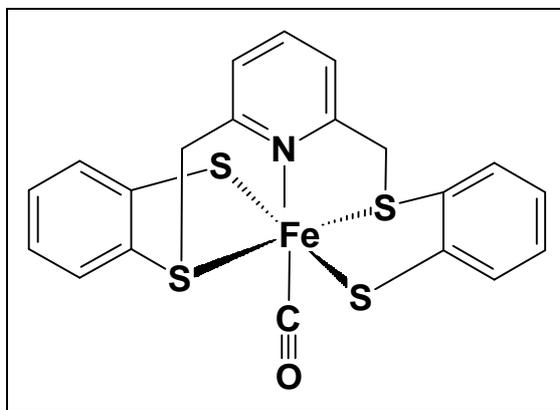


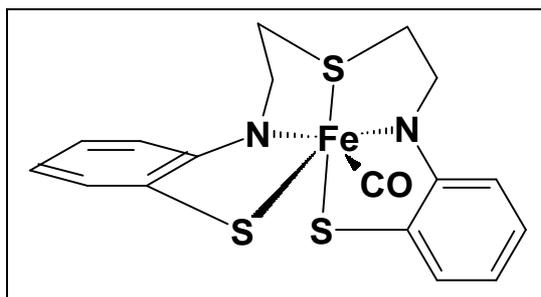
Abb. B14: $[Cu(II)Cl(BBDH)]Cl$

1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (*BBDH*) reagiert mit Kupfer(II)chlorid zu einem trigonal-bipyramidalen Komplex $[CuCl(BBDH)]Cl$ [33], bei dem die Imidazolstickstoffatome die axialen Positionen besetzen und die Thioetherfunktionen mit dem Chloroliganden die trigonale Ebene bilden (s. Abb. B14). An Quecksilber(II) koordiniert *BBDH* über die N-Donoren nur zweizählig. Die tetraedrische Umgebung wird durch zwei Chloroliganden vervollständigt [34].

Sellmann et al. [35] setzten 1999 Eisen(II)-chlorid in Gegenwart von Kohlenmonoxid mit dem Dilithiumsalz des fünfzähligen Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin (NS_4H_2) um und erhielten einen Eisenkomplex, der durch die jeweils transständigen Thiolat- und Thioetherfunktionen C_2 -Symmetrie aufweist. Pyridinstickstoff und Kohlenmonoxid besetzen die axialen Koordinationsstellen (s. Abb. B15).

Abb. B15: $[Fe(CO)(NS_4)]$ [35]

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von Eisen(II)-chlorid mit dem Dilithiumsalz des ebenfalls fünfzähligen Thioether-Thiolat-Liganden 2,2'-Bis(2-mercaptophenyl-amino)diethylsulfid ($N_2H_2S_3-H_2$) zunächst zum zweikernigen, zweifach thiolatverbrückten Komplex $[Fe(N_2H_2S_3)]_2$, aus dem beim Einleiten von Kohlenmonoxid die Verbindung $[Fe(CO)(N_2H_2S_3)]$ wird [36]. Sowohl die Aminstickstoffatome als auch die Thiolatfunktionen besetzen cis-Stellungen, und die Verbindung weist nur C_1 -Symmetrie auf. Gegenüber dem NS_4 -Komplex tauschen außerdem das Kohlenmonoxid und ein Thiolatschwefel die Positionen (s. Abb. B16).

Abb. B16: $[Fe(CO)(N_2H_2S_3)]$ [36]

C. Ergebnisse und Diskussion

1. Vanadiumkomplexe mit Thioether-Stickstoff-Donorliganden

Die verwendeten Liganden enthalten zwei, drei oder vier Thioetherfunktionen, und die jeweils zwei Stickstofffunktionen sind entweder Teil eines Pyridins oder eines Benzimidazols. Diese Neutralliganden wurden mit den in dieser Arbeit verwendeten Vanadiumausgangsverbindungen $V(II)Cl_2(tmeda)_2$ [37], $V(II)Br_2(tmeda)_2$ [38], $V(II)I_2(thf)_4$ [39], $V(III)Cl_3(thf)_3$ [40], $V(III)Br_3(thf)_3$ [41] und $V(III)I_3(thf)_3$ [27] umgesetzt und die entstehenden Komplexe charakterisiert.

Im zweiten Schritt wurden die Produkte mit Thiolaten, Carboxylaten und OH-funktionellen Liganden umgesetzt, und es wurde versucht, die noch vorhandenen Halogenfunktionen zu substituieren, um auf diesem Wege eine Reihe neuer Modellkomplexe der Vanadium-Nitrogenase zugänglich zu machen. Die Vanadiumausgangsverbindungen mit Bromo- und Iodofunktionen wurden für diese Reaktionen bevorzugt eingesetzt, da Br^- und I^- bessere Abgangsgruppen als die Chloroliganden darstellen.

1.1 Umsetzungen mit N_2S_2

Bei der Umsetzung von $VCl_2(tmeda)_2$ mit dem vierzähligen Neutralliganden 1,6-Bis(2-pyridyl)-2,5-dithiahexan (N_2S_2) (s. Abb. C1) [42] wurden im Rahmen der eigenen Diplomarbeit Kristalle der Verbindung $VCl_2(N_2S_2)$ (s. Abb. C2) [28] erhalten. Das zweiwertige Vanadium ist in diesem Komplex in leicht verzerrt oktaedrischer Umgebung an jeweils zwei cis-ständige Chloro- und Thioetherliganden in den äquatorialen Positionen und an die beiden Stickstoffatome des Pyridins in axialer Position koordiniert. Die N-V-N-Bindungsachse ist mit $172,3(1)^\circ$ leicht zu den Schwefelatomen hin abgewinkelt.

Dieser Komplex zeigt, dass der Ligand N_2S_2 gut an Vanadium ko-

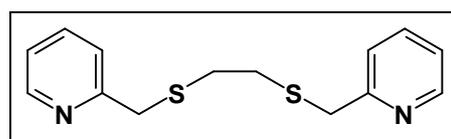


Abb. C1: Ligand N_2S_2

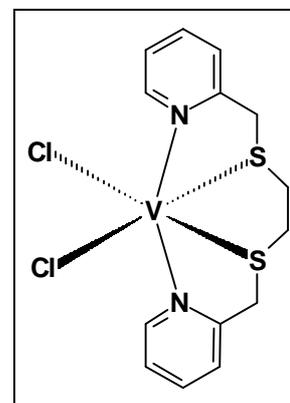


Abb. C2: $VCl_2(N_2S_2)$

ordiniert und eine Möglichkeit bietet, durch Substitution der Halogene Modelle der Vanadium-Nitrogenase zu synthetisieren.

1.1.1 Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von $[VBr_2(N_2S_2)]$ und $[VI_2(N_2S_2)]$

Aus Lösungen von $VBr_2(tmeda)_2$ bzw. $VI_2(thf)_4$ in THF fallen direkt nach der Zugabe des Liganden rote Niederschläge aus. Nach wenigen Minuten Rühren bei Raumtemperatur sind die Reaktionen abgeschlossen und es werden nach dem Filtrieren mit 60-70%iger Ausbeute die in THF nur sehr schwach löslichen Produkte erhalten. Sie sind an der Luft nur wenige Minuten stabil und extrem feuchtigkeitsempfindlich. Wird die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt, erreicht man eine bessere Löslichkeit, und es können (analog zur Darstellung von $VCl_2(N_2S_2)$) aus dem Filtrat der Synthese des Iodokomplexes nach einigen Wochen bei 0° Kristalle gezüchtet werden. Die Größe der Kristalle aus zwei unterschiedlichen Ansätzen reichte jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht aus.

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen weisen die charakteristischen Banden des Liganden auf. Sie sind im Bereich der aromatischen C=C- und C=N-Valenzschwingungen (1600 cm^{-1}) und der CH_2-S-CH_2 -Deformationsschwingungen ($1500-1400\text{ cm}^{-1}$) um ca. $3-5\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

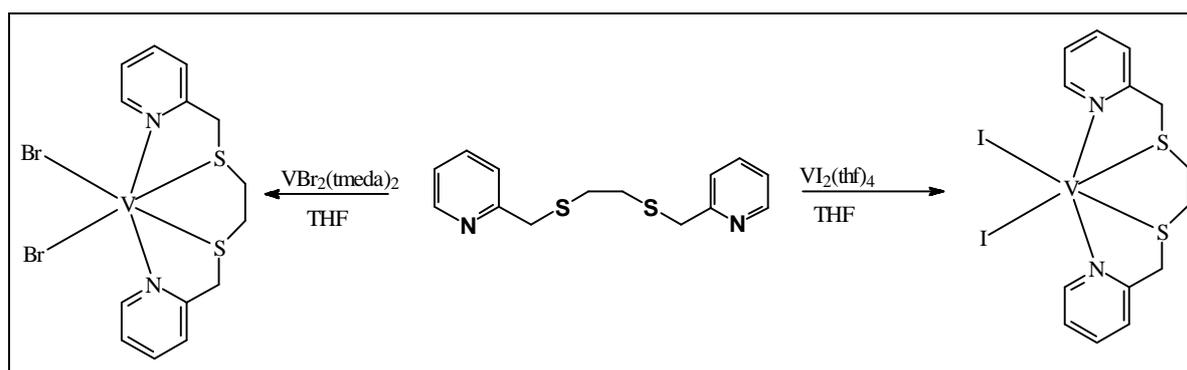


Abb. C3: Darstellung der V(II)-Komplexe $VBr_2(N_2S_2)$ und $VI_2(N_2S_2)$

Im Bereich des fernen IR finden sich bei 380 , 360 und um 300 cm^{-1} drei Banden, die charakteristisch sind für die V-S- und V-Halogen-Valenzschwingungen, deren genaue Zuordnung aber nicht möglich ist, zumal keine signifikanten Unterschiede zwischen V-Br-, V-I- und auch V-Cl-Schwingungen zu erkennen sind.

Das in DMSO- d_6 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Iodo-Komplexes weist exakt die gleichen Verschiebungen auf wie der im gleichen Lösungsmittel gemessene freie Ligand. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass der Komplex in DMSO in hohem Maße dissoziiert und dadurch der elektronische Einfluss des V(II)-Zentrums zu gering ist, um signifikante Verschiebungen zu erzeugen. Der Paramagnetismus des Vanadiumions (d^3) führt trotzdem zu einer Linienverbreiterung der Peaks, so dass das Aufspaltungsmuster nicht mehr zu identifizieren ist.

CHN-Analysen der beiden Verbindungen stimmen gut mit den errechneten Werten überein und untermauern die Annahme, dass diese die gleiche Struktur aufweisen wie der durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherte Komplex $\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)$ (s. Abb. C3). Bedingt durch die schwereren Halogenatome ist von einer stärkeren Verzerrung der Oktaedergeometrie hin zu einem kleineren N-V-N-Winkel auszugehen. Analytische und spektroskopische Daten sind in Tabelle C1 (S. 17) zusammengefasst.

1.1.2 Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften der Vanadium(III)- N_2S_2 -Komplexe

Lösungen der V(III)-Ausgangsverbindungen $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$, $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ und $\text{VI}_3(\text{thf})_3$ in Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Acetonitril zeigen bei Zugabe des Liganden N_2S_2 nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur Blaufärbungen. Im Laufe einer Stunde fallen die in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslichen Produkte aus und können in hohen Ausbeuten abfiltriert werden. Die Filtrate sind nahezu farblos und enthalten nur wenig Produktreste. Die Verbindungen sind an Luft bis zu einer Stunde stabil, bis Braunfärbung eintritt.

Aufgrund der Eigenschaften und der Charakterisierung der Komplexe sowie dem Vergleich mit den V(II)-Komplexen des gleichen Liganden wird auf eine vollständige Koordination des Liganden geschlossen. Dabei wird eines der drei Halogene der Ausgangsverbindung substituiert, das die positive Ladung des entstehenden Komplexes als Halogenidion ausgleicht (s. Abb. C4).

Bestätigt wird der Aufbau durch XANES-Messungen der Verbindungen $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$ und $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Br}$ an der L-Kante des Vanadiums, nach denen das Zentralatom bei beiden Komplexen die gleiche Koordinationssphäre aufweist. Diese Messungen werden im Abschnitt C. 3.1 (S. 49) ausführlich diskutiert.

Infrarotmessungen zeigen für alle drei Komplexe ähnliche Spektren. Durch die Koordination des Pyridinstickstoffatoms an das Vanadium liegt die erste Bande der C=C- und C=N-Valenzschwingungen im Bereich von $1615\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ und ist gegenüber der gleichen Schwingung des freien Liganden (1592 cm^{-1}) um $10\text{-}20$ Wellenzahlen verschoben. Die Tatsache, dass im Bereich der anderen charakteristischen Ligandschwingungen ebenfalls Verschiebungen bis zu 10 cm^{-1} zu beobachten sind, spricht für eine vollständige Koordination des Liganden an das Vanadiumzentrum.

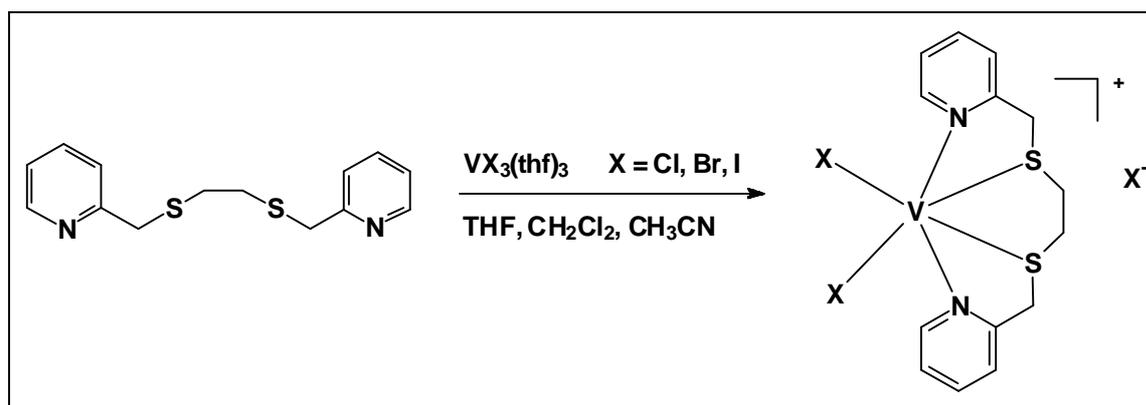


Abb. C4: Darstellung der Vanadium(III)-Komplexe $[\text{VX}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{X}$

Das ferne IR weist für alle drei Komplexe eine Doppelbande bei ca. 375 und 355 Wellenzahlen auf, die den V-S-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Zusätzlich lässt sich beim Chlorokomplex eine Bande bei 325 cm^{-1} [$\nu(\text{V-Cl})$], beim Bromokomplex eine Bande bei ca. 300 cm^{-1} [$\nu(\text{V-Br})$] und beim Iodokomplex bei ca. 280 cm^{-1} [$\nu(\text{V-I})$] beobachten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO-d_6 zeigt neben den Protonen des Liganden nur Reste der Lösungsmittel, in denen die jeweilige Reaktion durchgeführt worden ist. Die aromatischen Wasserstoffe sind um $0,05\text{-}0,13$ ppm tieffeldverschoben. Bei den Protonen der Methylengruppe tritt diese Koordinationsverschiebung schwächer auf (ca. $0,04$ ppm), während bei der Ethylenbrücke keine Verschiebung erkennbar ist. Bei Koordination an ein Vanadium(III)-Zentrum sollte die Verschiebung jedoch im Bereich von $0,3\text{-}0,6$ ppm liegen. Daher muss ein großer Teil der Komplexe in DMSO dissoziiert vorliegen. Die schwachen Effekte begründen sich aus der Verringerung der Elektronendichte im Liganden bei im Gleichgewicht vorhandenen Komplexmolekülen durch das Vanadium(III)-Zentralatom. Gemessen wird ein Mittelwert aus koordiniertem und frei vorliegendem Liganden.

Beim Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums des Chlorokomplexes mit dem Spektrum des Liganden N_2S_3 , der gegenüber N_2S_2 nur über eine weitere S-CH₂-CH₂-Einheit verfügt, ist festzustellen, dass die dem koordinierten Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome um 0,5 ppm zu höherem Feld verschoben sind, während die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome um 0,2 bzw. 0,7 ppm tieffeldverschoben sind. Auch hier sind die Koordinationsverschiebungen viel zu gering, so dass von einer weit fortgeschrittenen Zersetzung der Komplexe auszugehen ist.

Die Elementaranalysen stimmen mit der erwarteten Zusammensetzung der Komplexe gut überein. Lediglich beim Chlorokomplex ist aufgrund zu niedriger Stickstoff- und Kohlenstoffwerte fraglich, ob die Koordination des Liganden vollständig gelungen ist. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, dass Chlor gegenüber Brom und Iod fester am Vanadiumzentrum gebunden ist und daher eine deutlich schlechtere Abgangsgruppe darstellt. Um den ionischen Aufbau der Komplexe zu bestätigen, wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. In DMSO wurde für $[\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Cl}$ ein Wert von $\Lambda = 6,96 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ ($c = 2,30 \text{ mmol/l}$) und für $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Br}$ ein Wert von $8,3 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ ($c = 2,52 \text{ mmol/l}$) gemessen. Die Ergebnisse sind für ionische Komplexe zu klein, was im Sinne enger Kontakt-Ionenpaar-Wechselwirkungen erklärt werden könnte, und lassen wegen des Einflusses des DMSO keine genauen Rückschlüsse zu [43].

Tabelle C1: Spektroskopische und analytische Daten der V- N_2S_2 -Komplexe.

	IR (cm ⁻¹)	FIR (cm ⁻¹)	Elementaranalyse	¹ H-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (ppm)
	v(C=C, C=N); δ(CH ₂ -S)	v(V-S, V-Hal)	gefunden (erwartet) in %	aromatische H; Ar-CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -	aromatische C; Ar-CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -
N_2S_2	1592, 1565; 1474, 1434, 1414			8,46, 7,75, 7,39, 7,26; 3,82; 2,66	N_2S_3 : 158,6, 148,7, 136,8, 123,0, 121,9; 36,5; 30,7
$\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)$	1600, 1561; 1477, 1436	377, 363, 301	N 5,51 (5,78); C 32,02 (34,65); H 3,67 (3,33)		
$\text{VI}_2(\text{N}_2\text{S}_2)$	1599, 1561; 1476, 1435	380, 362, 311	N 4,69 (4,82), C 28,70 (28,93), H 2,94 (2,77)	8,45, 7,74, 7,40, 7,24; 3,83; 2,67	
$[\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Cl}$	1615, 1566; 1467, 1439	376, 356, 325	N 5,14 (6,46) C 34,97 (38,77) H 4,21 (3,71) V 11,48 (11,75)	8,49, 7,81, 7,44, 7,31; 3,85; 2,66	158,2, 148,1, 137,6, 123,3, 122,2; 36,1; 30,6
$[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Br}$	1613, 1534; 1463, 1415	376, 356, 295	N 4,24 (4,94) C 29,59 (29,65) H 3,30 (2,84)	8,49, 7,83, 7,46, 7,32; 3,85; 2,65	
$[\text{VI}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}^*$	1602, 1564, 1534; 1481, 1438	373, 353, 303	N 4,06 (3,76) C 25,81 (25,83) H 2,79 (2,71)	8,53, 7,88, 7,50, 7,36; 3,88; 2,67	

*Bei den erwarteten Werten der Elementaranalyse von $[\text{VI}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ ist pro Molekül $\frac{1}{2}$ THF dazugerechnet.

1.1.3 Darstellung, Röntgenstrukturanalyse und EPR-Spektrum von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$

Darstellungsweg

Bei der Darstellung von $[\text{VI}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ aus $\text{VI}_3(\text{thf})_3$ und N_2S_2 bildeten sich im Filtrat, das bei 0° ca. 1 Woche aufbewahrt wurde, grüne, nadelförmige Kristalle eines Vanadium(IV)-Komplexes der Zusammensetzung $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$. Mit Hilfe des folgenden Schemas (Abb. C5) soll der Reaktionsweg, der zur Darstellung dieses Nebenproduktes geführt hat, erläutert werden.

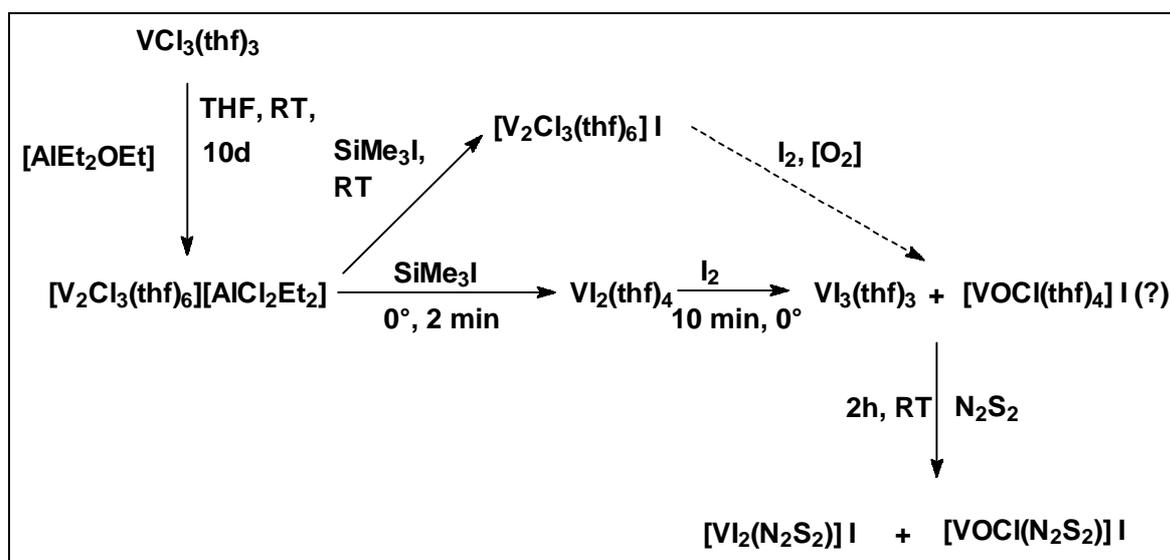


Abb. C5: Möglicher Reaktionsweg zur Darstellung von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$

Der erste Schritt bei der Darstellung von $\text{VI}_3(\text{thf})_3$ ist die Reduktion der Ausgangsverbindung $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ mit Hilfe von Diethyl-ethoxy-aluminium zum zweikernigen, dreifach durch Chlor verbrückten Vanadium(II)-Komplex [44]. Darauf folgt die Umsetzung mit Trimethylsilyliodid. Dabei kann es neben dem gewünschten Produkt $\text{VI}_2(\text{thf})_4$ zu einem Nebenprodukt $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]\text{I}$ [39] kommen, bei dem das Iodid, anstatt die Chloridionen zu substituieren, das Gegenion ersetzt. Wird das Produktgemisch dann mit Iod oxidiert, kann sich in diesem Fall eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{VOCl}(\text{thf})_4]\text{I}$ gebildet haben, die dann als Nebenprodukt bei der Umsetzung mit N_2S_2 die analysierten Kristalle geliefert hat. Sauerstoff kann z. B. durch ungenügend getrocknetes Iod oder undichte Schiffe am Aufbewahrungsgefäß in den Reaktionsansatz gelangt sein.

Röntgenstrukturanalyse

Das Vanadium liegt in diesem Kristall im Zentrum eines stark verzerrten Oktaeders, bei dem die beiden Pyridinstickstoffatome des vierzähligen Liganden N_2S_2 die axialen Positionen besetzen. In den äquatorialen Stellungen stehen sowohl die beiden Thioetherfunktionen als auch Chlor und Sauerstoff in cis-Position zueinander. Die positive Ladung des Komplexkations wird durch ein Iodidion ausgeglichen. Pro Formeleinheit ist ein Molekül des Lösungsmittels Tetrahydrofuran mit auskristallisiert.

Auffallend bei dieser Struktur ist die starke Fehlordnung zwischen dem Chloroliganden und dem doppelt gebundenen Sauerstoff der Vanadylgruppe. Der ermittelte Abstand an der Position V-O1/Cl1 (vgl. Abb.C7) beträgt $2,18 \text{ \AA}$, während der V-O2/Cl2-Abstand bei $1,93 \text{ \AA}$ liegt. Die prozentuale Besetzung der beiden Positionen hängt voneinander ab, weil pro Molekül immer nur ein Chlor und ein Sauerstoff vorliegen können. Wird für den Sauerstoff der für V(IV)-Verbindungen typische V=O-Abstand von $1,63 \text{ \AA}$ angenommen, so resultiert ein V-Cl-Abstand von $2,48 \text{ \AA}$ entsprechend einer 35%igen Fehlordnung auf beiden Lagen. Bei einem V=O-Abstand von $1,70 \text{ \AA}$ resultiert ein V-Cl-Abstand von $2,41 \text{ \AA}$ und eine Fehlordnung von 32%. Der vergleichbare V(IV)-Komplex $[\text{VOCl}_2(\text{[9]aneN}_2\text{S})]$ weist einen V=O-Abstand von $1,63 \text{ \AA}$ und einen V-Cl-Abstand von $2,34 \text{ \AA}$ auf [45]. Die in der Summe längeren Abstände im $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]^+$ können durch Wechselwirkungen zwischen den beiden stark elektronegativen Liganden erklärt werden.

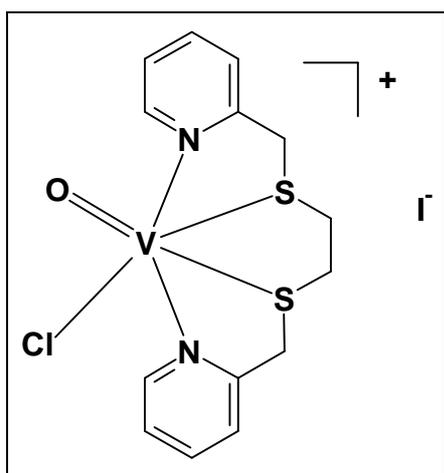


Abb. C6: Strukturformel von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]^+$

Vergleicht man die N-V-N-Winkel der Verbindungen $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ mit $155,2(2)^\circ$ und $\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)$ [28] mit $172,3(1)^\circ$, so zeigt sich, dass die Stickstoffatome beim hier untersuchten Komplex um 17° stärker zum Liganden hin abgewinkelt sind. Der Grund hierfür ist unklar. Ein weiterer Vergleich macht deutlich, dass das V(IV)-Zentrum die Stickstoffatome des Pyridins fester ($2,124(5)$ bzw. $2,146(5) \text{ \AA}$ gegenüber $2,188(2) \text{ \AA}$) und die Schwefelatome schwächer ($2,530(2)$ bzw. $2,597(2) \text{ \AA}$ gegenüber $2,506(1) \text{ \AA}$) als das V(II)-Zentralatom bindet. Das relativ elektronenarme „harte“ V(IV)-Ion hat eine geringere Affinität zum „weichen“ Thioether und koordiniert besser an

„harte“ V(IV)-Ion hat eine geringere Affinität zum „weichen“ Thioether und koordiniert besser an

den „harten“, basischen Stickstoff des Pyridins als das elektronenreichere V(II)-Ion. Ebenso kann die starke Verzerrung durch den kleinen N-V-N-Winkel und dadurch entstehende Spannungen im Liganden sowie der *trans*-Effekt des Oxoliganden für die großen V-S-Abstände verantwortlich sein.

Tabelle C2: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I} \times \text{THF}$

V(1)-O/Cl(1)	2.183(3)	V(1)-O/Cl(2)	1.931(4)
V(1)-N(1)	2.124(5)	V(1)-N(2)	2.146(5)
V(1)-S(1)	2.530(2)	V(1)-S(2)	2.597(2)
N(1)-V(1)-N(2)	155.2(2)	S(1)-V(1)-S(2)	81.32(7)
O/Cl(2)-V(1)-O/Cl(1)	105.10(12)	O/Cl(2)-V(1)-S(2)	169.36(12)
O/Cl(1)-V(1)-S(1)	166.78(9)	N(1)-V(1)-S(1)	81.24(15)
O/Cl(2)-V(1)-N(1)	97.12(17)	N(1)-V(1)-O/Cl(1)	97.45(16)
O/Cl(2)-V(1)-N(2)	100.82(18)	O/Cl(1)-V(1)-S(2)	85.49(9)
O/Cl(2)-V(1)-S(1)	88.10(12)		

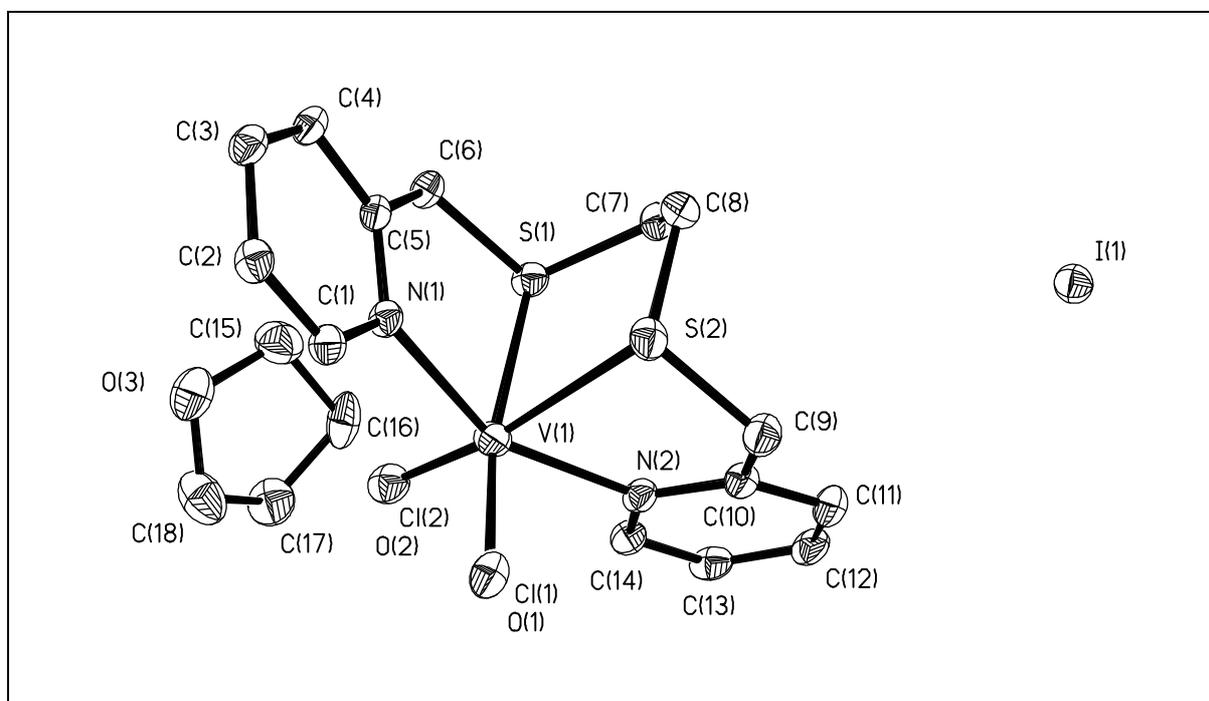


Abbildung C7: Molekülstruktur von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I} \times \text{THF}$. Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Pro Elementarzelle liegen zwei Formeleinheiten vor (s. Abb. C8). Das Komplexkation besitzt eine Spiegelebene, die in der äquatorialen Ebene liegt, in der sich das Vanadium, die beiden Thioetherfunktionen, der Chloro- und der Oxoligand befinden (Punktgruppe C_s).

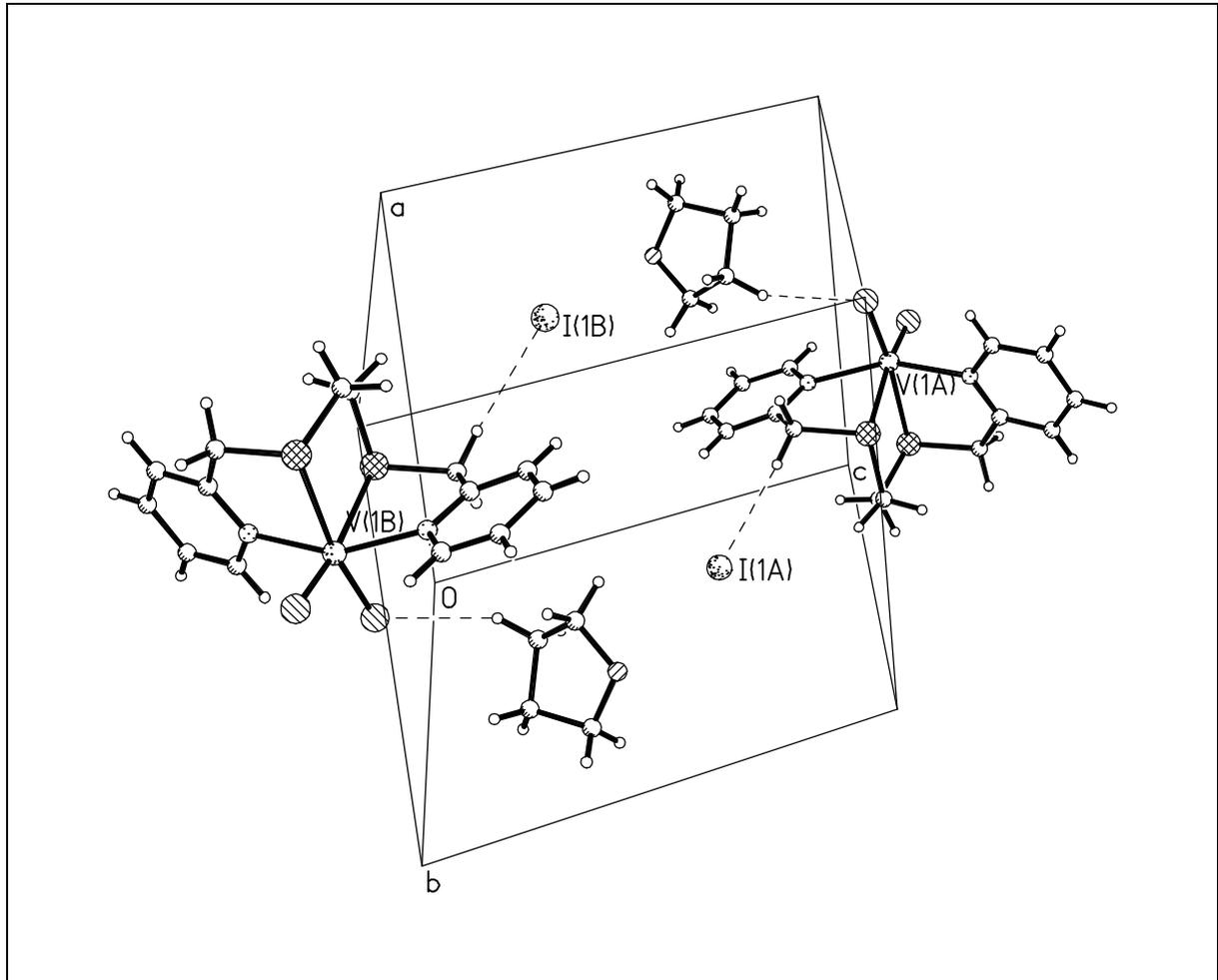


Abb. C8: Elementarzelle von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I} \cdot \text{x THF}$. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

EPR-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz- (Electron Paramagnetic Resonance- (EPR)) Spektroskopie ist eine Hochfrequenz-Spektroskopie, die sich mit der Untersuchung der Eigenschaften paramagnetischer Stoffe befasst. Substanzen wie der untersuchte Vanadium(IV)-Komplex weisen ein permanentes magnetisches Moment auf, weil das Vanadiumzentrum als d^1 -System ein ungepaartes Elektron besitzt.

Für das Elektron sind aufgrund der Quantelung des magnetischen Dipolmomentes in Feldrichtung (μ_z) nur bestimmte Energiezustände erlaubt. Durch Zufuhr elektromagnetischer Strahlung kann ein Übergang aus dem energieärmeren in den energiereicheren Zustand und somit Resonanz bewirkt werden. Herkömmliche Spektrometer arbeiten bei einer Frequenz von 9-10 GHz und bei einem Feld von 300-400 mT. Es gilt die Resonanzbedingung:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0$$

mit ΔE = Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand

h = Plancksches Wirkungsquantum

ν = Frequenz der elektromagnetischen Strahlung

g = g-Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor

μ_B = Bohrsches Magneton

B_0 = magnetische Feldstärke

Bei konstanter Frequenz wird gewöhnlich die magnetische Feldstärke so lange variiert, bis die Resonanzbedingung erfüllt und somit Absorption nachweisbar ist. Wenn im Molekül weitere permanente magnetische Dipole (ungepaarte Elektronen oder Kernspins) vorliegen, spalten die beiden Energieniveaus, die sog. Zeeman-Niveaus, zwischen denen sich das Elektron bewegt, weiter auf. Daraus resultiert eine Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum, die durch die Hyperfeinkopplungskonstante A charakterisiert wird.

Verbindungen des vierwertigen Vanadiums, bei denen das ungepaarte Elektron im Grundzustand für gewöhnlich das $3d_{xy}$ -Orbital besetzt, sind dieser Untersuchungsmethode sehr gut zugänglich. Aufgrund eines weit genug von anderen Bahnzuständen separierten Bahngrundzustands sind oktaedrische, pyramidale und trigonal-prismatische VO^{2+} -Komplexe recht

umfangreich untersucht worden [46]. Durch die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment des Vanadiumkernes, dessen Kernspin $I = 7/2$ beträgt, resultieren in isotropen Spektren $2I+1$, also acht Linien. Die Spektren werden zum einen charakterisiert durch den g-Faktor, dem Pendant zur chemischen Verschiebung im NMR, der bei konstanter Frequenz in erster Näherung den Spektrenschwerpunkt im Feld darstellt und zum anderen durch die Kopplungskonstante A, deren Größe unabhängig vom äußeren Feld ist und die die Stärke der magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern quantifiziert. Bei anisotropen Spektren (z. B. von gefrorenen Lösungen) werden die Signale noch weiter aufgespalten. Wechselwirkungen parallel bzw. senkrecht zum äußeren Feld werden dabei von je zwei g-Faktoren (g_{\parallel} und g_{\perp}) und Kopplungskonstanten (A_{\parallel} und A_{\perp}) bestimmt. Die Richtung parallel zum äußeren Magnetfeld ist die z-Achse. Sie fällt mit der Vorzugsrichtung des Vanadiumkomplexes, der Achse der Oxovanadiumeinheit, zusammen (Abb. C9).

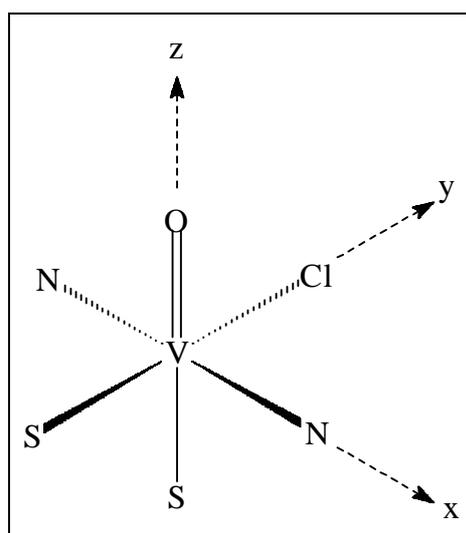


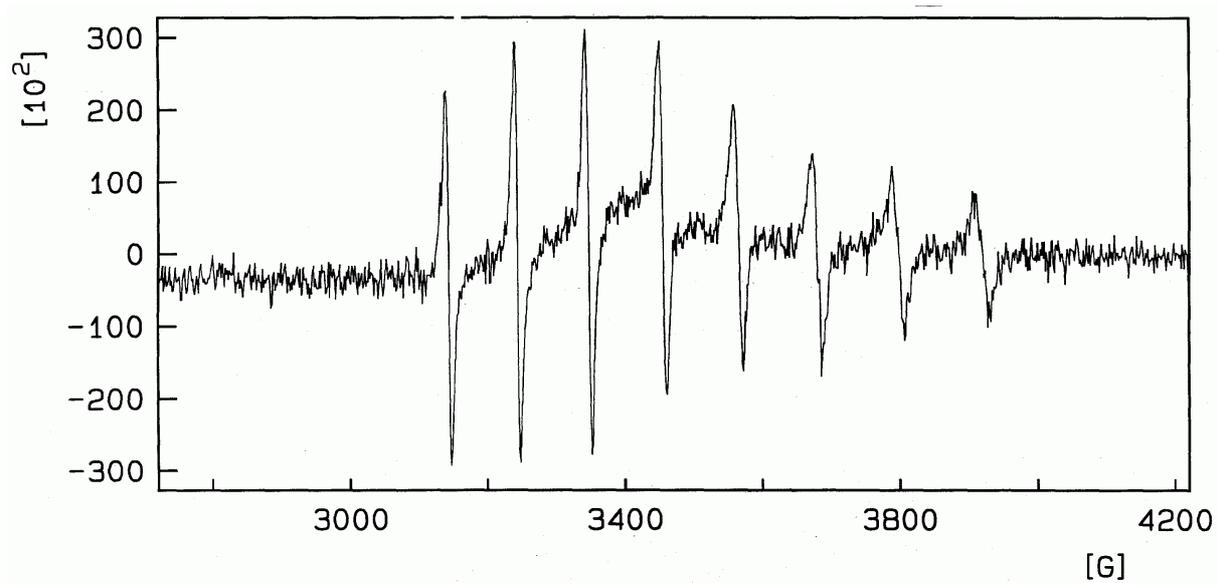
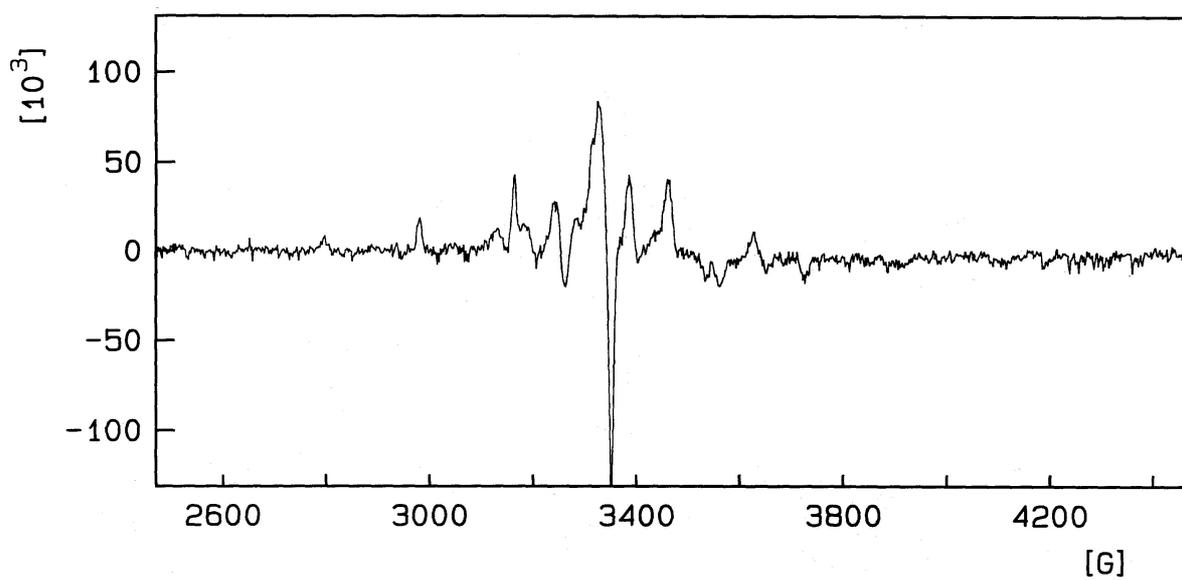
Abb. C9: Lage des Molekülkoordinatensystems in $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]^+$

Die Ergebnisse der Auswertung der isotropen und anisotropen EPR-Spektren von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ (s. Abb. C10a, b) sind in Tabelle C3 zusammengefasst.

Tabelle C3:

isotrop (RT)		anisotrop (100K)	
g_0	A_0 (G)	A_{\parallel} (G)	A_{\perp} (G)
2,0062	111,4	178,3	78,3

Während der g-Wert, der für ein freies Elektron 2,002319 beträgt, relativ wenig Aussagekraft besitzt, stellt die Kopplungskonstante ein Maß für die Delokalisierung des freien Elektrons vom Vanadium in die koordinierenden Liganden dar. Die hohen Werte für A zeigen, dass diese Delokalisierung eher gering ist. Werden zur rechnerischen Bestimmung der Kopplungskonstante A die literaturbekannten [47] Einzelbeiträge der äquatorialen Liganden addiert, so wird ein Wert von nur 160 G erhalten. Daraus ist zu schließen, dass der zusätzlich zu addierende Beitrag der axialen Thioetherfunktion groß und der Schwefel damit sehr schwach gebunden ist.

Abb. C 10a: Raumtemperatur-ESR-Spektrum von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ Abb. C 10b: Tieftemperatur-ESR-Spektrum von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$

1.2 Umsetzungen mit *BBDH*

1.2.1 Röntgenstrukturanalyse von *BBDH*

Der vierzählige Neutralligand 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (s. Abb. C11) [33] kann mit zwei Thioetherfunktionen und zwei aromatischen Stickstoffatomen des Benzimidazols koordinieren. Die Achse N-S-S-N hat die gleiche Geometrie wie der oben beschriebene Ligand N_2S_2 , so dass ebenfalls eine erfolgreiche Koordination an Vanadium erwartet wurde. Speziell im Hinblick auf die Tatsache, dass Vanadium im FeV-Cofaktor über den Imidazolstickstoff eines Histidins an die Proteinkette gebunden ist, gewinnt die Komplexierung dieses Liganden an Interesse.

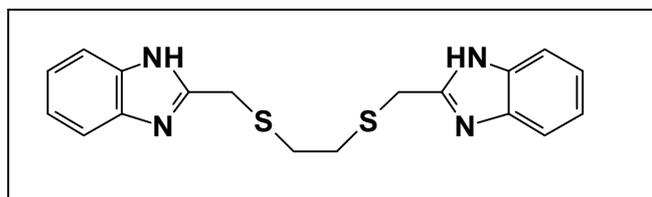


Abb. C11: Ligand *BBDH*

Beim Versuch, die Bromoliganden des aus $VBr_2(tmeda)_2$ und *BBDH* hergestellten Komplexes $VBr_2(BBDH)$ durch Ethandithiolat zu substituieren, fielen aus dem Filtrat der Reaktion, das mit Pentan überschichtet worden war, nach einigen Wochen bei Raumtemperatur hellbraune, rhombische Kristalle der Zusammensetzung $BBDH \times THF$ (s. Abb. C12) aus.

Durch Vergleich der Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den Kohlenstoffatomen im Benzimidazol ist festzustellen, dass sich die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen N2 und N3 befinden müssen. Zwischen N3 und N1 liegt über das dazwischenliegende Proton eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vor. Der idealisierte Abstand $N3-H_{N3}$ liegt bei $0,86 \text{ \AA}$, und die Distanz $H_{N3}-N1$ bei $1,92 \text{ \AA}$. Auf der Höhe dieser beiden Stickstoffatome kommen sich die um ca. 90° gegeneinander verdrehten Benzimidazolringe am nächsten.

Alle nach außen gewandten Stickstoffatome des Liganden bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei liegen die $N \cdots H$ -Abstände ungefähr im Bereich von $1,92 - 2,0 \text{ \AA}$. Die H-Brücken sind auch ein Grund für die geringe Löslichkeit des Liganden in organischen, unpolaren Lösungsmitteln.

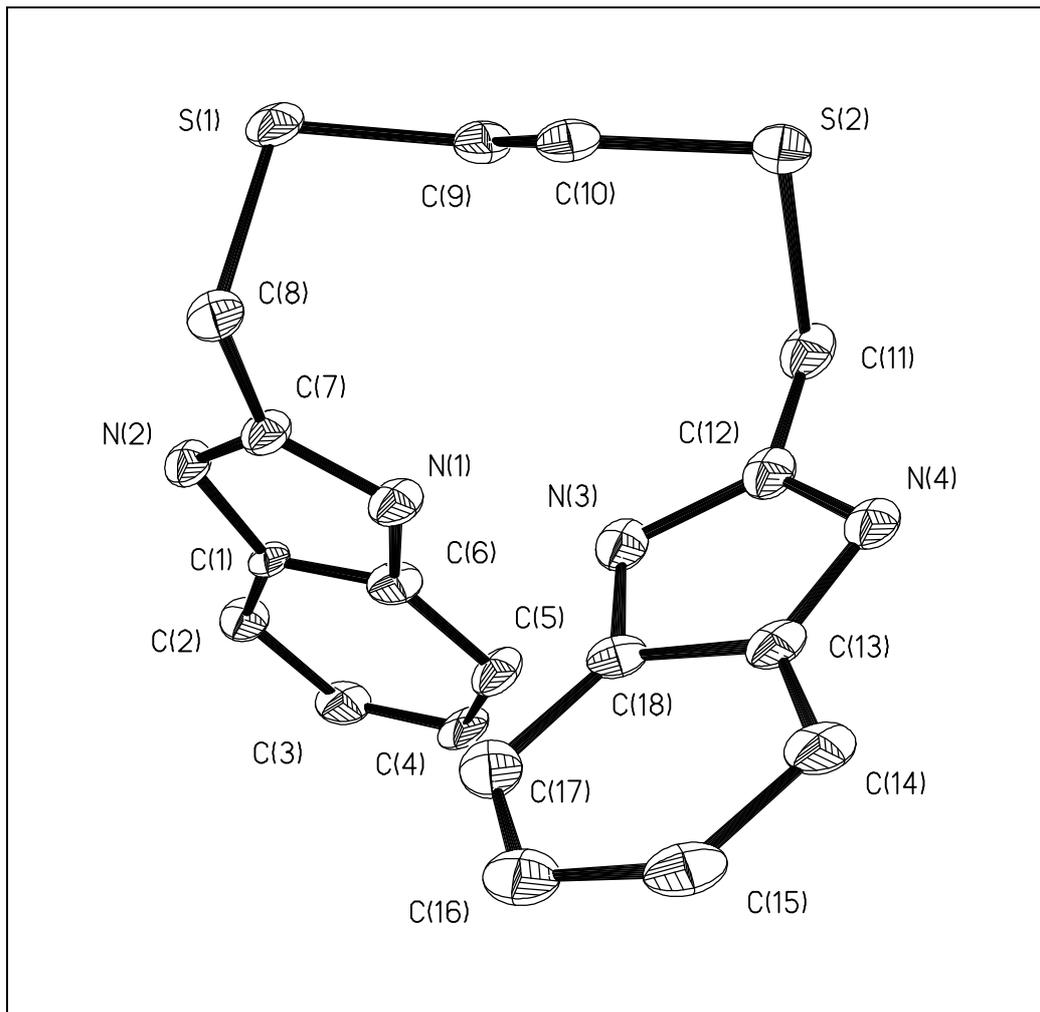


Abb. C12: Molekülstruktur von *BBDH*. Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das mitkristallisierte THF ist nicht dargestellt.

Tabelle C4: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan

S(1)-C(9)	1.815(6)	S(1)-C(8)	1.823(6)
S(2)-C(10)	1.797(6)	S(2)-C(11)	1.815(5)
N(1)-C(7)	1.313(7)	N(2)-C(7)	1.355(7)
N(3)-C(12)	1.355(7)	N(4)-C(12)	1.331(7)
C(9)-S(1)-C(8)	102.1(3)	C(7)-N(1)-C(6)	104.5(4)
C(7)-N(2)-C(1)	106.5(4)		

Pro Elementarzelle sind drei Moleküle *BBDH* und drei Moleküle THF enthalten. Zur Hervorhebung der intramolekularen Wechselwirkungen sind die Wasserstoffatome ebenfalls dargestellt.

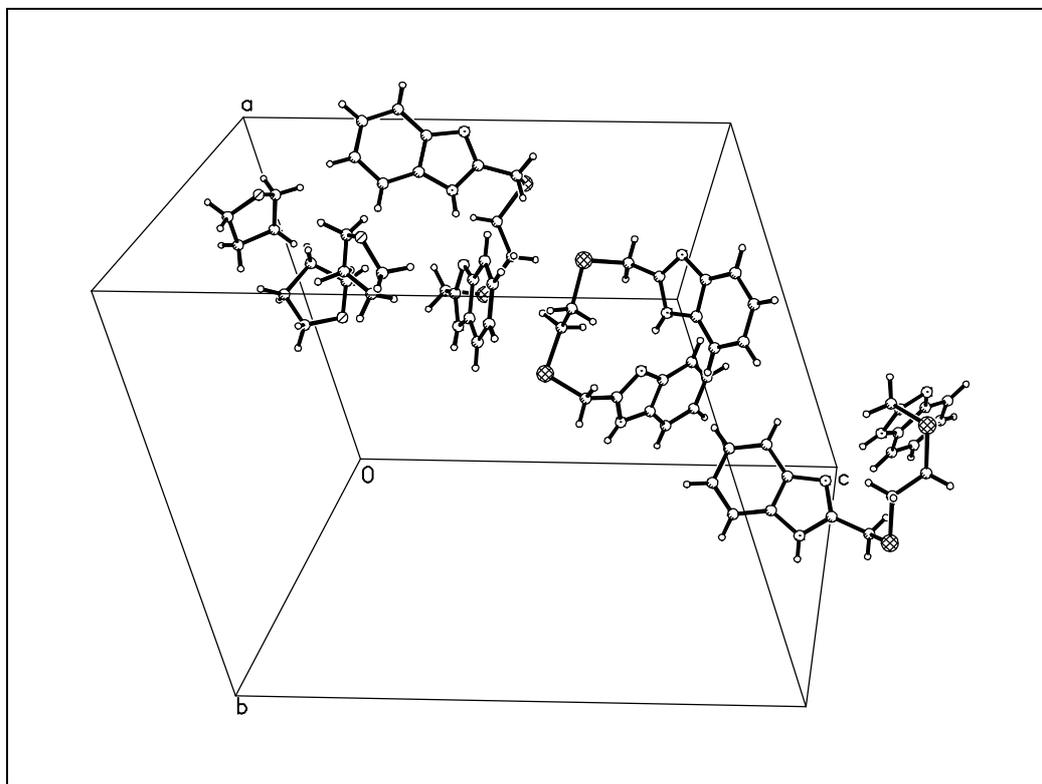


Abb. C13: Elementarzelle von *BBDH*

1.2.2 Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von $VX_2(BBDH)$ ($X = Cl, Br, I$)

Nach einstündigem Kochen eines Gemisches aus der jeweiligen Vanadium(II)-Ausgangsverbindung ($VCl_2(tmeda)_2$, $VBr_2(tmeda)_2$ oder $VI_2(thf)_4$) und einer äquivalenten Menge *BBDH* in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan fällt ein hellbrauner Niederschlag der Zusammensetzung $VX_2(BBDH)$ aus.

Die Produkte sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln, die unter Schlenk-Bedingungen gut gehandhabt werden können, unlöslich. Nur in DMSO ist die Löslichkeit hoch; die Lösung zersetzt sich jedoch nach einigen Stunden unter Grünfärbung, wobei der freie Ligand ausfällt. Es konnten daher keine Kristalle für eine röntgenstrukturanalytische Untersu-

chung erhalten werden, und die Charakterisierung stützt sich hauptsächlich auf IR-, NMR- und elementaranalytische Daten.

Die infrarotspektroskopischen Daten sprechen für eine vollständige Koordination des Liganden. Die Banden der charakteristischen C=C- und C=N-Valenzschwingungen sowie der CH₂-S-Deformationsschwingungen sind gegenüber dem freien Liganden um 3-15 cm⁻¹ verschoben.

Im fernen IR sind häufig nur relativ schwache Absorptionen zu erkennen. Sofern vorhanden, lassen sich Banden bei 370 und 340 cm⁻¹ den V-S-Valenzschwingungen zuordnen, während Banden der Vanadium-Halogen-Schwingungen im Bereich zwischen 320 und 290 cm⁻¹ zu finden sind.

Genau wie bei dem Iodokomplex mit N₂S₂ treten bei Koordination des Liganden *BBDH* an VI₂(thf)₄ keine Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum auf. Eine starke Linienverbreiterung weist auch hier auf den Paramagnetismus des V(d³)-Zentrums hin. Aufspaltungen der Peaks lassen sich nicht mehr erkennen. Auch bei den *BBDH*-Komplexen wird von einer Dissoziation in DMSO ausgegangen, so dass lediglich Aussagen über die Zusammensetzung der Probe getroffen werden können, jedoch nicht über Koordinationsverschiebungen für die intakten Komplexe. Neben den Peaks des Liganden lassen sich dabei nur Signale von Lösungsmittelresten zuordnen, die nicht auf ein stöchiometrisches Verhältnis zum Vanadiumkomplex hinweisen.

Die C-, H-, N- und auch Br-Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit der Annahme überein, dass pro Vanadiumzentrum ein Ligand *BBDH* gebunden wird und keine Verbrückungen oder gar Oligomerisierung vorliegen. Beim Iodokomplex werden ca. 10% freier Ligand als Verunreinigung im Produkt vermutet, um die Abweichungen zwischen erwarteten und gemessenen Werten zu erklären.

Eine Leitfähigkeitsmessung der Verbindung VBr₂(*BBDH*) in DMSO ergibt einen für einen ungeladenen, nichtleitenden Komplex zu erwartenden Wert (5,88 Scm²/mol bei einer Konzentration von 2,21 mmol/l). Die schon bei den NMR-Messungen nachgewiesenen Dissoziationsprozesse erschweren die Einordnung dieses Wertes.

Bei der Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit dem Liganden bildet sich ein fünffach koordinierter Komplex der Zusammensetzung $[\text{CuCl}(\text{BBDH})]\text{Cl}$ mit einer trigonal bipyramidalen Struktur, bei der die beiden Benzimidazolstickstoffe die axialen Positionen besetzen [33]. Da das Cu^{2+} -Zentrum ($d^9 (S^1)$) im Gegensatz zum V^{2+} -Zentralatom ($d^3 (S^{3/2})$) deutlich elektronenreicher ist und daher die Koordinationszahlen vier und fünf bevorzugt, wird angenommen, dass das Vanadium wie auch in den Komplexen mit N_2S_2 sechsfach koordiniert vorliegt. Beide Halogenoliganden liegen damit wahrscheinlich wie die beiden Thioetherdonoren in *cis*-Positionen in der äquatorialen Ebene.

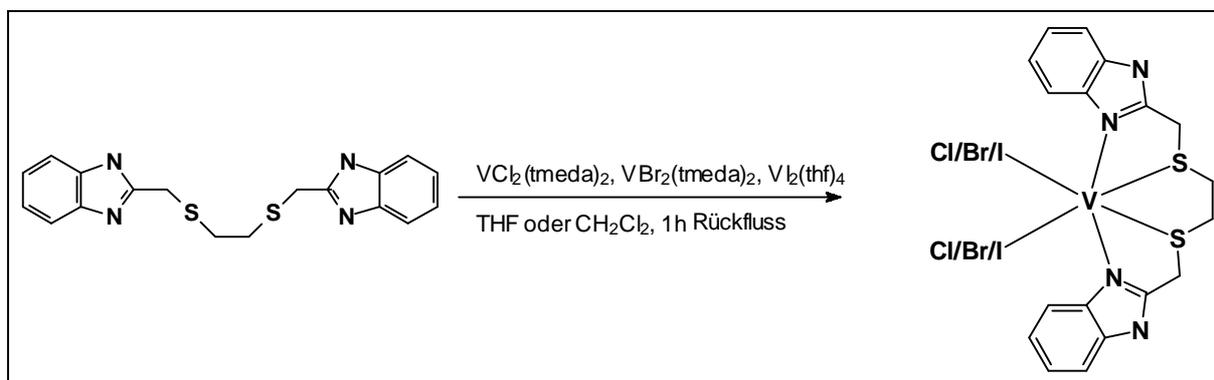


Abb. C14: Umsetzungen der Vanadium(II)-Ausgangsverbindungen mit *BBDH*

Spektroskopische und analytische Daten sind in Tabelle C5 zusammengefasst.

1.2.3 Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von $[\text{VX}_2(\text{BBDH})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Beim Kochen des Liganden zusammen mit einer der drei Vanadium(III)-Ausgangsverbindungen in THF oder Dichlormethan fällt jeweils ein violetter Niederschlag der Zusammensetzung $\text{VX}_3(\text{BBDH})$ aus. Wie auch die Vanadium(II)-Produkte sind sie in organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Kristalle konnten nicht erhalten werden.

IR-Spektren zeigen ausschließlich die Banden des Liganden, und im Fernen IR lassen sich schwache Absorptionen den V-S- und V-Halogen-Valenzschwingungen zuordnen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Tendenz des elektronenarmen Vanadium(III)-Zentrums, Elektronendichte vor allem aus dem Benzimidazolring abzuziehen. Im ^1H -NMR sind die aromatischen Protonen genauso wie die Wasserstoffatome der angrenzenden Methylengruppe um ca. 0,1 ppm tieffeldverschoben. Auf die Ethylenbrücke zwischen den beiden Schwefeldonoren wirkt sich dieser Effekt schwächer (0,03 ppm) aus. Die für Koordinationsverschiebungen zu niedrigen Werte weisen auch im ^{13}C -NMR auf einen hohen Grad an Dissoziation der Komplexe in DMSO hin.

Tabelle C5: Spektroskopische und analytische Daten der V-BBDH-Komplexe

	IR (cm^{-1})	FIR (cm^{-1})	Elementaranalyse	^1H -NMR (ppm) dmsO-d ₆	^{13}C -NMR (ppm) dmsO-d ₆
	$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N});$ $\delta(\text{CH}_2\text{-S})$	$\nu(\text{V-S},$ $\text{V-Hal})$	gefunden (erwartet) in %	aromatische H; Ar-CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -	aromatische C; Ar-CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -
BBDH	1622, 1589, 1534, 1456, 1446, 1437, 1413, 1276			7,55-7,42; 7,19- 7,11; 3,96; 2,79	151,9, 121,5, 121,2, 114,5; 30,7; 27,7
VCl₂(BBDH)	1620, 1594, 1519, 1448, 1398, 1276	374, 341, 316, 306	N 11,78 (11,76) C 44,90 (45,39) H 4,10 (3,81)		
VBr₂(BBDH)	1620, 1593 1522, 1449, 1396, 1276	345, 293	N 10,02 (9,95) C 37,96 (38,37) H 3,74 (3,29) Br 27,20 (28,27)		
VI₂(BBDH)	1618, 1593, 1519, 1446, 1412, 1398, 1276	372, 321, 291	N 8,95 (8,50) C 34,51 (32,80) H 3,15 (2,75)	7,47, 7,13; 3,95; 2,78	
[VCl₂(BBDH)]Cl	1622, 1592, 1532, 1455, 1447, 1437, 1276	375, 329, 273	N 10,54 (10,23) C 44,40 (43,85) H 4,29 (4,04)	7,57-7,54, 7,26- 7,23; 4,06; 2,81	
[VBr₂(BBDH)]Br*	1621, 1595, 1530, 1452, 1273	342, 301, 280	N 11,18 (11,55) C 36,87 (36,33) H 3,45 (3,33) V 7,37 (7,48)	7,59, 7,29; 4,10; 2,82	151,9, 137,1, 122,3, 114,5; 30,5; 27,1
[VI₂(BBDH)]I	1622, 1561, 1452, 1391, 1274	372, 330	N 7,74 (7,13) C 34,03 (27,50) H 3,47 (2,31)	7,56, 7,24; 4,06; 2,82	

*Bei den erwarteten Werten der Elementaranalyse von [VBr₂(BBDH)]Br sind pro Molekül 2 CH₃CN dazuge-rechnet.

1.3 Umsetzungen mit N_2S_3 und N_2S_4

Die Verbindung 1,9-Bis(2-pyridyl)-2,5,8-trithianonan (N_2S_3) [30] kann als fünfzähliger Neutralligand mit drei Thioetherfunktionen und den beiden Stickstoffatomen der Pyridine an ein Zentralatom koordinieren, während das 1,12-Bis(2-pyridyl)-2,5,8,11-tetrathiadodecan (N_2S_4) [31] bei gleichem

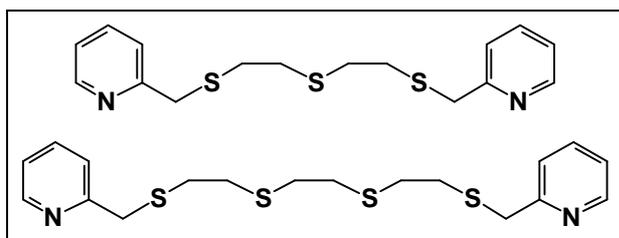


Abb. C15: Liganden N_2S_3 (oben) und N_2S_4 (unten)

Aufbau eine Kette von vier Thioetherfunktionen und damit insgesamt sechs Koordinationsstellen enthält.

Bei Umsetzungen mit Nickel(II)- und Cobalt(II)-halogeniden werden bei N_2S_3 sechsfach koordinierte Komplexe mit

einem Halogenliganden erhalten. Mit den Perchloraten der gleichen Metalle und N_2S_4 bilden sich oktaedrische Komplexe der Zusammensetzung $[M(N_2S_4)](ClO_4)_2$. Im Gegensatz zu diesen Metallsalzen sind in den Vanadiumausgangsverbindungen die Halogenliganden relativ fest koordiniert, was deren Substitution erschwert. Aufgrund der Ergebnisse der Umsetzungen wird bei V- N_2S_3 - und V- N_2S_4 -Komplexen eine vollständige Koordination ausgeschlossen.

1.3.1 Umsetzungen mit V(II)-Ausgangsverbindungen

Bei der Reaktion zwischen N_2S_3 und $VI_2(thf)_4$ in THF oder Dichlormethan konnte aus der Reaktionslösung jeweils nur eine geringe Ausbeute (ca. 20%) an rotem Produkt abfiltriert werden. Selbst bei Zugabe von Pentan änderte sich die Löslichkeit kaum. Wären durch Substitution Iodid-Ionen entstanden, hätte das Produkt nahezu quantitativ ausfallen sollen.

Die IR-Daten belegen durch Verschiebungen der charakteristischen Absorptionen gegenüber dem freien Liganden und durch die V-S-Valenzschwingungen ($377, 352\text{ cm}^{-1}$) eine Koordination. Im NMR lassen sich ohne Verschiebung die Peaks des Liganden sowie Lösungsmittelreste detektieren. Die Elementaranalyse zeigt, dass das Produkt mit freiem Liganden verunreinigt ist, da es aufgrund seiner hohen Löslichkeit nach der Filtration nicht gewaschen werden konnte.

Nach den vorliegenden Daten muss bei der Umsetzung der Liganden N_2S_3 und N_2S_4 mit V(II)-Verbindungen (weder mit $VCl_2(tmeda)_2$ und $VBr_2(tmeda)_2$ noch bei allen Reaktionen mit N_2S_4

wurden reine Produkte erhalten) von einer Vierfachkoordination des Liganden ausgegangen werden. Der Vergleich (besonders im Fernen IR) mit den Komplexen des Liganden N_2S_2 legt nahe, dass die N-Donoren die axialen und zwei der drei Schwefel die äquatorialen Positionen transständig zu den Iodoliganden besetzen (s. Abb. C18 für Strukturvorschläge).

1.3.2 Umsetzungen mit V(III)-Ausgangsverbindungen

Die violetten bzw. dunkelblauen Verbindungen, die sich bei der Umsetzung von $VCl_3(thf)_3$ und $VBr_3(thf)_3$ mit N_2S_3 oder N_2S_4 in THF beim Kochen bilden, fallen nahezu quantitativ aus und sind in THF, Dichlormethan oder Acetonitril nicht wieder zu lösen. Lediglich in Dimethylsulfoxid ließen sich NMR-Untersuchungen durchführen.

Verschiebungen der wichtigen IR-Banden und V-S-Absorptionen sowie aufgrund der bereits diskutierten Dissoziationsprozesse sehr schwache Tieffeld-Verschiebungen der aromatischen Protonen im NMR lassen auf eine Koordination schließen. Dass eine Substitution der Halogenliganden stattgefunden hat, lässt sich lediglich anhand der geringen Löslichkeit und dem Vergleich mit N_2S_2 -Komplexen vermuten.

Verbrückungen zwischen zwei Vanadiumzentren über freie Thioetherfunktionen und damit nur unvollständig umgesetztes $VCl_3(thf)_3$ könnten erklären, warum die Elementaranalyse zu niedrige C- und N- und zu hohen V- bzw. Cl-Werte lieferte. Ein Ligand/THF-Verhältnis von 3:2 (im 1H -NMR von $[VCl_2(N_2S_3)]Cl$) bzw. 1:1 (im 1H -NMR von $[VCl_2(N_2S_4)]Cl$) unterstreicht diese Annahme.

Beim Vergleich der ^{13}C -Spektren von N_2S_4 (Abb. C16) und $[VCl_2(N_2S_4)]Cl$ (Abb. C17) ist, wie auch schon bei der gleichen Untersuchung mit N_2S_2 -Komplexen, festzustellen, dass die dem koordinierten Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome um ca. 0,5 ppm zu höherem Feld verschoben sind, während die übrigen aromatischen Kohlenstoffe um 0,3 bis 0,8 ppm tieffeldverschoben sind. Im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffe zwischen den Thiofunktionen sind keine Verschiebungen zu erkennen. Daher lassen sich aus dieser Messung keine Rückschlüsse auf den Koordinationsmodus der Thioether ziehen. Bei einer Koordination eines Vanadiumzentrums an N_2S_3 und N_2S_4 sind Koordinationsverschiebungen von 3 - 5 ppm zu erwarten.

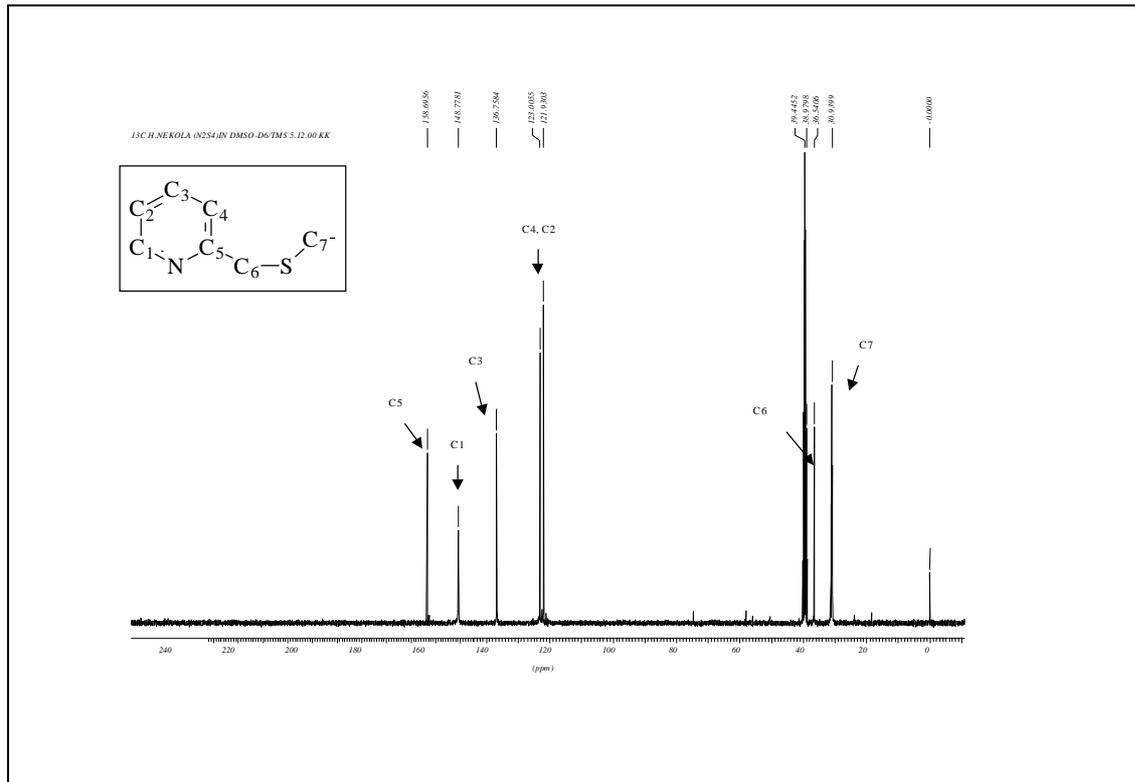


Abb. C16: ¹³C-NMR von N_2S_4 . C₇ steht für sämtliche Kohlenstoffatome der Ethenbrücke.

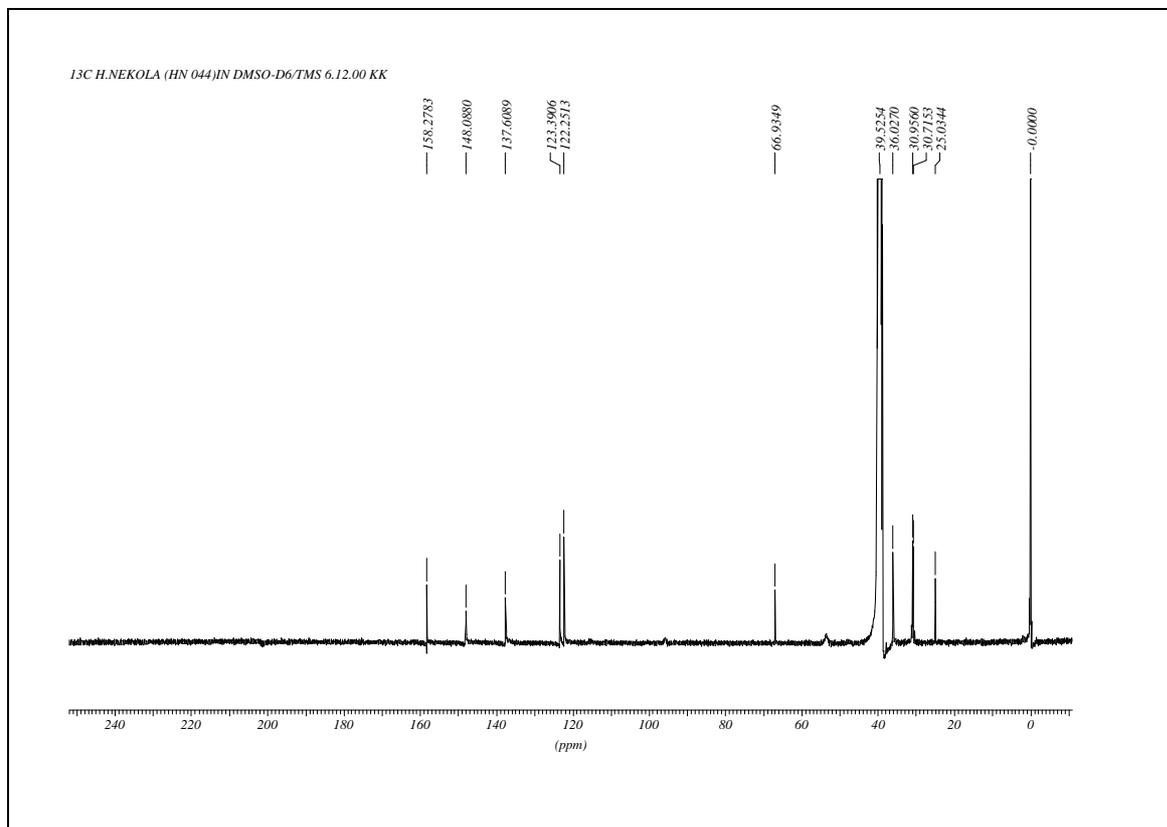


Abb. C17: ¹³C-NMR von $[VCl_2(N_2S_4)]Cl$

Tabelle C6: Übersicht aller wichtigen spektroskopischen und analytischen Daten

	IR (cm ⁻¹)	FIR (cm ⁻¹)	Elementaranalyse	¹ H-NMR(ppm)	¹³ C-NMR (ppm)
	$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N});$ $\delta(\text{CH}_2\text{-S});$ $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$	$\nu(\text{V-S},$ $\text{V-Hal})$	gefunden (erwartet) in %	aromatische H; Ar-CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -	aromatische C; Ar- CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -
N_2S_3	1591, 1568; 1471, 1434; 790, 748			8,47, 7,77, 7,41, 7,26; 3,85; 2,67	158,6, 148,7, 136,8 123,0, 121,9; 36,5; 30,7
N_2S_4	1590, 1568; 1471, 1434; 791, 748			8,47, 7,77, 7,41, 7,26; 3,85; 2,67	158,7, 148,8, 136,8 123,0, 121,9; 36,5; 30,9, 30,7
$\text{Vl}_2(\text{N}_2\text{S}_3)$	1602, 1565, 1535; 1478, 1437; 770, 754	404, 377, 352, 288	N 5,07 (4,37) C 33,82 (29,97) H 3,98 (3,14)	8,47, 7,75, 7,42, 7,25; 3,85; 2,67	
$[\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_3)] \text{Cl}$	1616, 1539; 1466, 1422; 781, 750	432, 380, 360, 330	N 4,91 (5,69) C 37,76 (39,03) H 4,56 (4,10) V 23,66 (21,53)	8,50, 7,82, 7,45, 7,31; 3,86; 2,67; THF: 3,60, 1,76	
$[\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_4)] \text{Cl}$	1615, 1604, 1566, 1537; 1466, 1439, 1423; 775, 757	431, 375, 355, 332	N 4,30 (5,07) C 36,98 (39,14) H 4,38 (4,71) Cl 22,78 (19,01)	8,47, 7,79, 7,43, 7,27; 3,85; 2,66; THF: 3,60, 1,75	158,3, 148,1, 137,6, 123,4, 122,2, 36,0, 30,9, 30,7
$[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_3)]\text{Br}$	1604, 1565, 1537; 1465, 1420; 774, 756	377, 352, 280	N 3,75 (4,49) C 28,50 (30,78) H 3,50 (3,23)		
$[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_4)]\text{Br}$	1614, 1604, 1565, 1537; 1465, 1420; 774, 749	430, 376, 352, 275	N 3,46 (4,10) C 29,14 (31,59) H 3,68 (3,54)		

Der Aufbau der Komplexe kann anhand der Daten nur vermutet werden (s. Abb. C18). Vor allem die Frage, welche Thioether koordinieren, kann nur eine Röntgenstrukturanalyse aufklären.

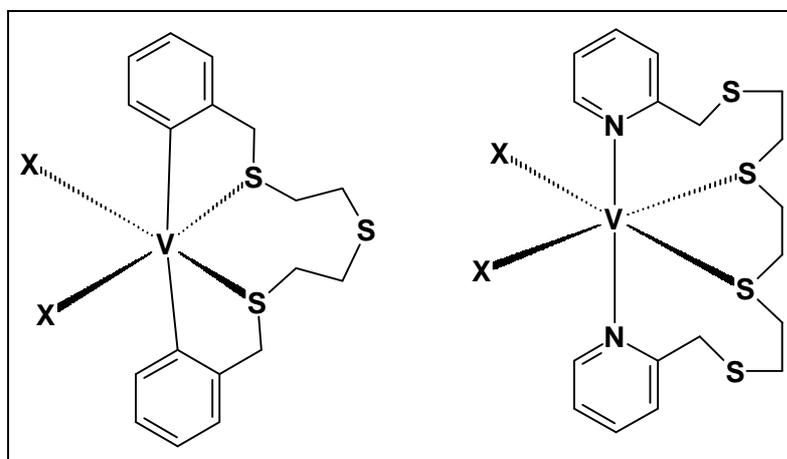


Abb. C18: Vorgeschlagene Strukturen der Komplexe $\text{V}(\text{N}_2\text{S}_3)$ und $\text{V}(\text{N}_2\text{S}_4)$ unabhängig von der Oxidationsstufe des Vanadiums

An Anlehnung an die XANES-Messungen der Verbindungen $\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)$ und $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Br}$ wird für beide Oxidationsstufen des Vanadiums eine gleiche Struktur angenommen (s. C. 3.1). Beim V^{3+} -Komplex wird die Ladung durch ein Halogenidion ausgeglichen.

1.4 Versuche zur Substitution der Halogenfunktionen

Alle im oberen Teil dargestellten Vanadiumkomplexe enthalten Halogenfunktionen. Diese sollten durch Umsetzung mit geeigneten Sauerstoff- oder Schwefelfunktionen durch Salz-Metathese ersetzt werden. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen wurden literaturbekannte Komplexe [27] mit dem Liganden 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3) [49] synthetisiert und ebenfalls Substitutionsreaktionen unterworfen. Die Produkte wurden mit Hilfe von IR, NMR und Elementaranalyse untersucht. Die Auswertungen zeigen, dass die erwarteten Reaktionen nur teilweise ablaufen und häufig durch Redoxreaktionen oder Zersetzungen gestört werden.

1.4.1 Darstellung von Komplexen mit 9S3

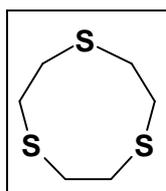


Abb C 19: 9S3

Mit Vanadium(II)-Ausgangsverbindungen reichte es aus, ein Äquivalent des Liganden 9S3 zuzugeben und das Gemisch in THF oder Dichlormethan eine Stunde bei RT zu rühren. Danach konnten jeweils blaue Niederschläge abfiltriert werden. 9S3 koordiniert allerdings so schwach, dass mit TMEDA-Komplexen keine Reaktion abläuft. Stattdessen müssen die V(II)-

Zwischenstufen $[V_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6][\text{AlCl}_2\text{Et}_2]$ [44] und $[V_2(\mu\text{-Br})_3(\text{thf})_6][\text{AlBr}_2\text{Et}_2]$ [50] neben

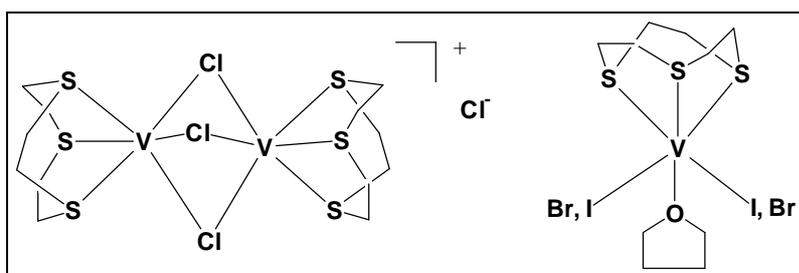


Abb. C20 : V(II)-9S3-Komplexe

$V\text{I}_2(\text{thf})_4$ umgesetzt werden. Beim Chlorokomplex bleibt das V_2Cl_3 -Gerüst bestehen. Bromokomplex und Iodokomplex haben den gleichen Aufbau (s. Abb. C20).

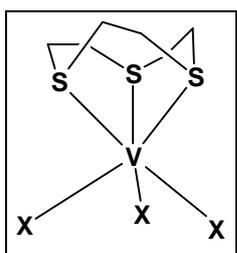


Abb. C21: V(III)-9S3-Komplexe

Die Vanadium(III)-Komplexe lassen sich durch zweistündiges Kochen der Vanadiumausgangsverbindungen $VCl_3(\text{thf})_3$, $VBr_3(\text{thf})_3$ oder $VI_3(\text{thf})_3$ mit dem Liganden darstellen. Bei den schwerlöslichen roten Produkten stehen die Thioetherfunktionen facial zu den verbleibenden Halogenen (s. Abb. C21). Über Röntgenabsorptionsmessungen an $VBr_3(9S3)$ wird in C. 3.1 berichtet.

1.4.2 Substitutionsreaktionen mit 1,2-Ethandithiolat

Bei der Umsetzung von Vanadium - N_2S_2 , - $BBDH$ oder - $9S3$ -Komplexen mit Ethandithiolat werden unabhängig von der Art der Halogenoliganden meistens dunkle Niederschläge erhalten, deren Charakterisierung auf eine unvollständige Substitution oder sogar auf Zersetzungsreaktionen hinweist. Beispielhaft soll die Reaktion von $VCl_3(9S3)$ beschrieben werden, das nach 12 h Kochen unter Rückfluss mit dem Dilithiumsalz von 1,2-Ethandithiol (Li_2SEtS) in Dichlormethan einen braunen Niederschlag ergibt. Das 1H -NMR des Produktes zeigt, dass Dithiolat (2,33 ppm) gegenüber $9S3$ (3,07 ppm) in deutlichem Überschuss (ca. 4:1) vorliegt. Sehr niedrige Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte bei der Elementaranalyse deuten darauf hin, dass statt der Chloroliganden auch Thioetherfunktionen substituiert wurden. Im IR und FIR finden

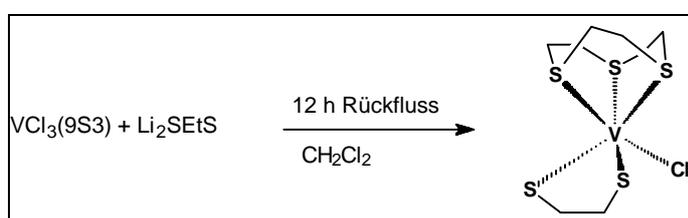


Abb. C22: Umsetzung von $VCl_3(9S3)$ mit Dithiolat

sich entsprechend Banden von Dithiolat und $9S3$ mit Verschiebungen gegenüber den Edukten (vgl. E. 3.6.1). Genaue Aussagen über die Koordination am Vanadium lassen sich aber nicht treffen. Vielmehr wird von einem Produktgemisch ausgegangen, an dem die erwartete Zielverbindung (Abb. C22) nur einen geringen Anteil hat.

Als klarer Hinweis auf die Substitution des Neutralliganden dient die Reaktion von $VBr_2(BBDH)$ mit Ethandithiolat, aus deren Filtrat Kristalle von $BBDH$ gezüchtet werden konnten (s. C. 1.2.1).

1.4.3 Substitutionsreaktionen mit Salicylat

Bei den umfangreichen Untersuchungen zur Koordination von Salicylat an Vanadiumkomplexe mit Neutralliganden und Bromo- bzw. Iodofunktionen wurde festgestellt, dass Umsetzungen stattfinden, die sich durch Farbänderungen und Charakterisierung der Produkte belegen lassen. Bei Chlorokomplexen wurde dagegen häufig nur das Edukt reisoliert. Generell verliefen die Reaktionen jedoch unvollständig und es wurden Produktgemische erhalten, die einen hohen Anteil an Lithiumhalogeniden oder koordinierten Halogenatomen enthalten.

Die Umsetzung von $VI_2(N_2S_2)$ mit Salicylat führt zu einem braunen Produkt, dessen IR neben Banden des Thioetherliganden auch zwei starke Banden bei 1524 und 1236 cm^{-1} aufweist, die

vom Salicylat, das Banden bei 1534 und 1258 cm^{-1} hat, stammen könnten. Die Elementaranalyse weist mit sehr niedrigen CH - Werten auf einen hohen Anteil an Lithiumiodid hin. Im NMR lässt sich nur N_2S_2 und kein Salicylat finden (vgl. E. 3.6.2), so dass wahrscheinlich die Vanadiumausgangsverbindung neben Oxidationsprodukten erhalten wurde.

Beim Produkt aus $VBr_3(BBDH)$ und Salicylat finden sich im IR neben mehreren leicht gegen-

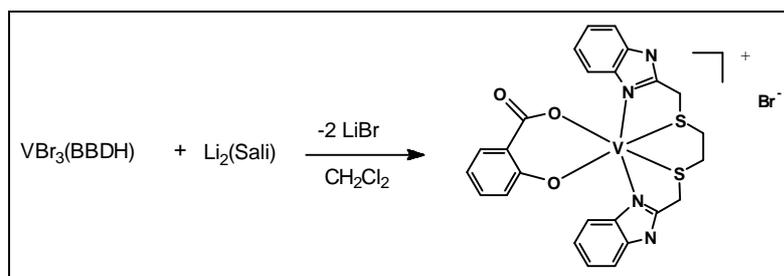


Abb. C23: Umsetzung von $VBr_2(BBDH)$ mit Salicylat

über freiem Salicylat verschobenen Banden im Bereich von 1550 und 1200 cm^{-1} (C=C- bzw. C-O-Valenzschw.) auch Peaks im $^1\text{H-NMR}$, die auf ein $BBDH/\text{Salicylat}$ -Verhältnis von 2:1 hinweisen (vgl.

E. 3.6.3). Die Bildung größerer Mengen des gewünschten Produkts kann jedoch nur vermutet werden (s. Abb. C23).

1.4.4 Substitutionsreaktionen mit Pyridin-2,6-dicarboxylat

Bei der Umsetzung von $VBr_2(BBDH)$ mit dem Dilithiumsalz der Pyridin-2,6-dicarbonsäure (Li_2ONO) wird ein brauner Niederschlag erhalten, dessen Infrarotspektrum eine breite Carboxylat-Bande bei 1622 cm^{-1} und eine weitere Bande bei 1384 cm^{-1} aufweist, die nicht vom Vanadiumausgangskomplex stammen. Im $^1\text{H-NMR}$ deutet ein breiter Peak bei $8,21\text{ ppm}$ möglicherweise auf Protonen des Pyridinringes hin. Die Integrale geben ein Verhältnis $BBDH$ zu Dicarboxylat von 2:1 an. Die Elementaranalyse ergibt zu niedrige CHN-Werte, da das gebildete Lithiumbromid sich nicht vollständig aus dem Produktgemisch entfernen ließ.

Beim Versuch, die Bromoliganden von $VBr_3(9S3)$ mit Li_2ONO zu substituieren, wird ein braunes Produkt gebildet, dessen spektroskopische Daten auf die Anwesenheit von Dicarboxylat neben $9S3$ deuten. Während im IR-Spektrum breite Banden bei 1615 und 1338 cm^{-1} auftreten, können im $^1\text{H-NMR}$ nur geringe Mengen an aromatischen Protonen detektiert werden. Laut Elementaranalyse kommt ein Produkt der Zusammensetzung $[VBr(9S3)(ONO)]$ (Abb. C24) in Frage.

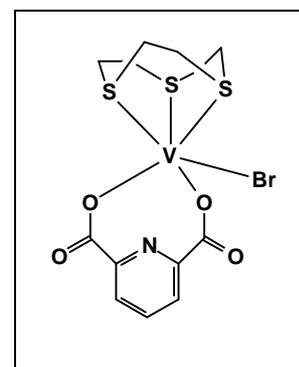


Abb. C24: $VBr(9S3)(ONO)$

2. Komplexe mit Thioether-Thiolat-Stickstoff-Donorliganden

Eine Alternative zur Koordination von Neutralliganden mit Thioetherfunktionen an Vanadium und nachfolgender Substitution der Halogenliganden ist die Umsetzung mit den fünfzähligen Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin (NS_4-H_2) [35] und 2,2'-Bis(2-mercaptophenylamino)diethylsulfid ($N_2H_2S_3-H_2$) [36] (Abb. C25). Hier liegen die Schwefeldonoren neben Thioethern auch als Thiole vor. Diese werden mit Hilfe von Butyllithium oder Natrium deprotoniert und ersetzen bei der Reaktion die Halogene der Vanadium - Precursor - Komplexe.

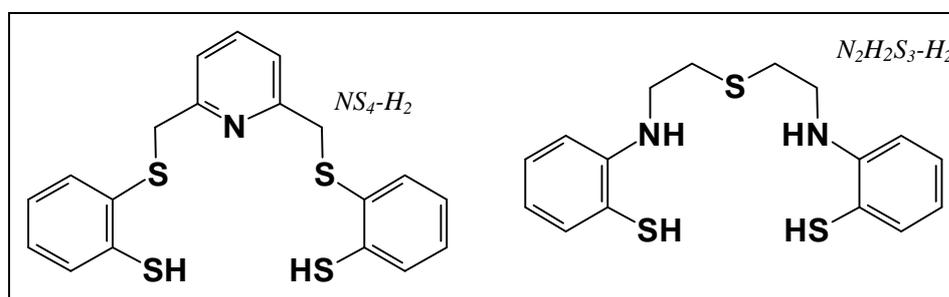


Abb. C25

2.1 Umsetzungen mit 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin (NS_4-H_2)

Dieser Ligand wurde entweder als Dilithium- oder als Dinatriumsalz eingesetzt. Alternativ zu den üblichen Ausgangsverbindungen wurde auch eine Reaktion mit $[V(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ [51] durchgeführt, das als Zwischenprodukt bei der Darstellung von $VCl_2(tmeda)_2$ anfällt. Dabei bildeten sich Kristalle, die wider Erwarten nicht Vanadium, sondern Zink als Zentralatom enthielten. Dieser Komplex konnte im Gegensatz zu den Vanadiumkomplexen dieses Liganden röntgenstrukturanalytisch untersucht werden und soll deshalb zuerst vorgestellt werden, bevor die gewonnenen Erkenntnisse auf die Koordinationschemie des Vanadiums übertragen werden.

2.1.1 Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von $[Zn(NS_4)]$

Eine hellgrüne Lösung von $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ in Dichlormethan wurde mit der dem Vanadium äquivalenten Menge des Natriumsalzes von NS_4Na_2 versetzt und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Danach wurde ein dunkelgrüner Niederschlag abfiltriert, der sich aber noch vor der Charakterisierung braun färbte und zersetzte, was auf eine luftempfindliche V(II)-Verbindung hinweist. Im Filtrat bildeten sich nach einigen Wochen schwarze Kristalle

der Zusammensetzung $[Zn(NS_4)] \times CH_2Cl_2$ neben weiterem schwarzen Niederschlag (s. Abb. C26). Nach Entnahme einiger Kristalle wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet.

Ein 1H -NMR des aufgearbeiteten Niederschlags zeigt Verschiebungen der aromatischen Wasserstoffatome des Liganden bei 6,8-8,0 ppm gegenüber NS_4-H_2 (7,0-7,7 ppm). Eine sehr deutliche Verschiebung erfahren die Protonen der Methylengruppe, deren Singulett bei 4,71 ppm gegenüber 4,39 ppm im freien Liganden NS_4-H_2 liegt. Außerdem enthält das Spektrum einen Peak von einem Äquivalent Dichlormethan neben Resten an THF, die aus dem Vanadium(II)-Edukt stammen müssen.

Zusätzlich wurde von dem gleichen Niederschlag ein Röntgenfluoreszenzspektrum aufgenommen, das aussagt, dass das Zn/V-Verhältnis bei ca. 9:1 liegt (s. Abb. C29).

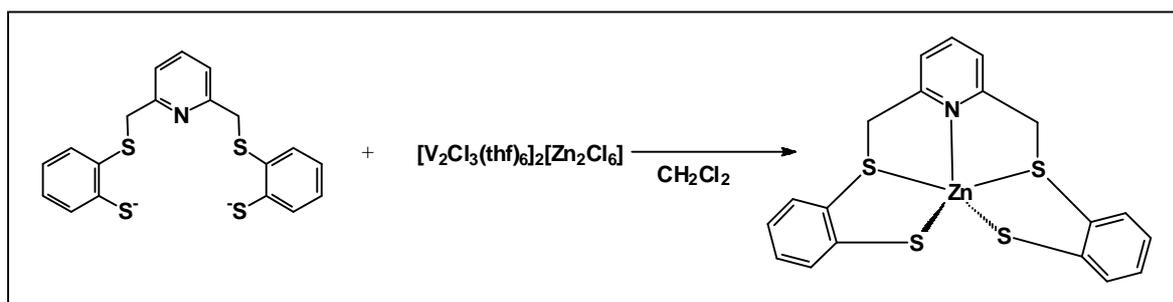


Abb. C26: Darstellung von $[Zn(NS_4)]$

Röntgenstrukturanalyse von $[Zn(NS_4)] \times CH_2Cl_2$

Zink liegt im Zentrum einer stark verzerrten trigonal bipyramidalen Anordnung. Die beiden Thioetherfunktionen besetzen die axialen Positionen. Coplanar zum Metall befinden sich die Thiolatsubstituenten und der Pyridinstickstoff.

Der mit 158° um 22° von der idealen Geometrie abweichende Winkel $S(1)-Zn-S(2)$ ist deutlich zum Pyridinring hin abgewinkelt. Folglich sind die Winkel $N(1)-Zn-S(1)$ mit $78,5^\circ$ und $N(1)-Zn-S(2)$ mit $79,7^\circ$ sehr klein, so dass der Ligand stark unter Spannung steht. Die beiden Thiolatschwefelatome und der Stickstoff liegen hingegen ziemlich genau in einer Ebene mit dem Zentralatom. Die dazugehörigen Winkel betragen für $N(1)-Zn(1)-S(3)$ und $N(1)-Zn(1)-S(4)$ $110,5^\circ$ bzw. $115,5^\circ$, der Winkel $S(3)-Zn(1)-S(4)$ ist auf $133,7^\circ$ aufgeweitet (s. Abb. C27). Das

Molekül hat näherungsweise C_{2v} -Symmetrie. Die Drehachse liegt entlang der Zn-N-Bindungsachse.

Die Zink-Thiolat- (2,28 Å) und Zink-Thioether-Abstände (2,59 bzw. 2,64 Å) lassen sich beim Vergleich mit anderen Zink-Schwefel-Komplexen gut einordnen. Zn-S-Abstände liegen bei tetraedrischer und trigonal-bipyramidaler Koordination im Falle des Thiolats im Bereich von 2,22-2,29 Å. Zink-Thioether-Abstände variieren stärker. Sie liegen im Falle tetraedrischer Koordination bei 2,39 Å, bei trigonal-bipyramidaler bei 2,56 Å, und im Falle oktaedrischer Koordination bei 2,62 Å [52]. Gründe für die großen Differenzen zwischen Zn-Thiolat- und Zn-Thioether-Abständen sind in den sehr schwachen Donoreigenschaften der Thioetherfunktionen zu suchen. Beim Vergleich mit dem Vanadium-Thioether-Thiolat-Komplex $[V(S_4)(tmeda)]$ von Tsagkalidis (s. Abb. B7) ist im Gegensatz dazu festzustellen, dass dort die Abstände des Vanadiums zu den unterschiedlichen Schwefelfunktionen nahezu identisch sind. Allerdings sind gegenüber dem Zinkkomplex die Thioether- und Thiolat-Positionen vertauscht.

Während im vorliegenden Komplex der Abstand des Zinks zum Pyridinstickstoff 2,08 Å beträgt, liegen die Werte bei vergleichbaren Verbindungen bei tetraedrischer Koordination bei 2,07 Å (Pyridin) bzw. im Bereich von 2,00-2,08 Å (Pyrazol). Bei sechsfach koordinierten Komplexen verlängern sich die Abstände Zink-Pyrazolstickstoff auf 2,10-2,18 Å [52]. Zur Übersicht sind alle wichtigen Bindungsabstände und Winkel in Tabelle C8 dargestellt.

Tabelle C8: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$) von $[Zn(NS_4)]$

Zn(1)-N(1)	2.080(3)	Zn(1)-S(3)	2.2845(9)
Zn(1)-S(4)	2.2893(9)	Zn(1)-S(2)	2.5905(10)
Zn(1)-S(1)	2.6447(10)		
N(1)-Zn(1)-S(3)	110.49(8)	N(1)-Zn(1)-S(4)	115.54(8)
S(3)-Zn(1)-S(4)	133.68(4)	N(1)-Zn(1)-S(2)	79.71(8)
S(3)-Zn(1)-S(2)	85.88(3)	S(4)-Zn(1)-S(2)	106.62(4)
N(1)-Zn(1)-S(1)	78.48(8)	S(3)-Zn(1)-S(1)	99.64(3)
S(4)-Zn(1)-S(1)	84.97(3)	S(2)-Zn(1)-S(1)	158.07(3)

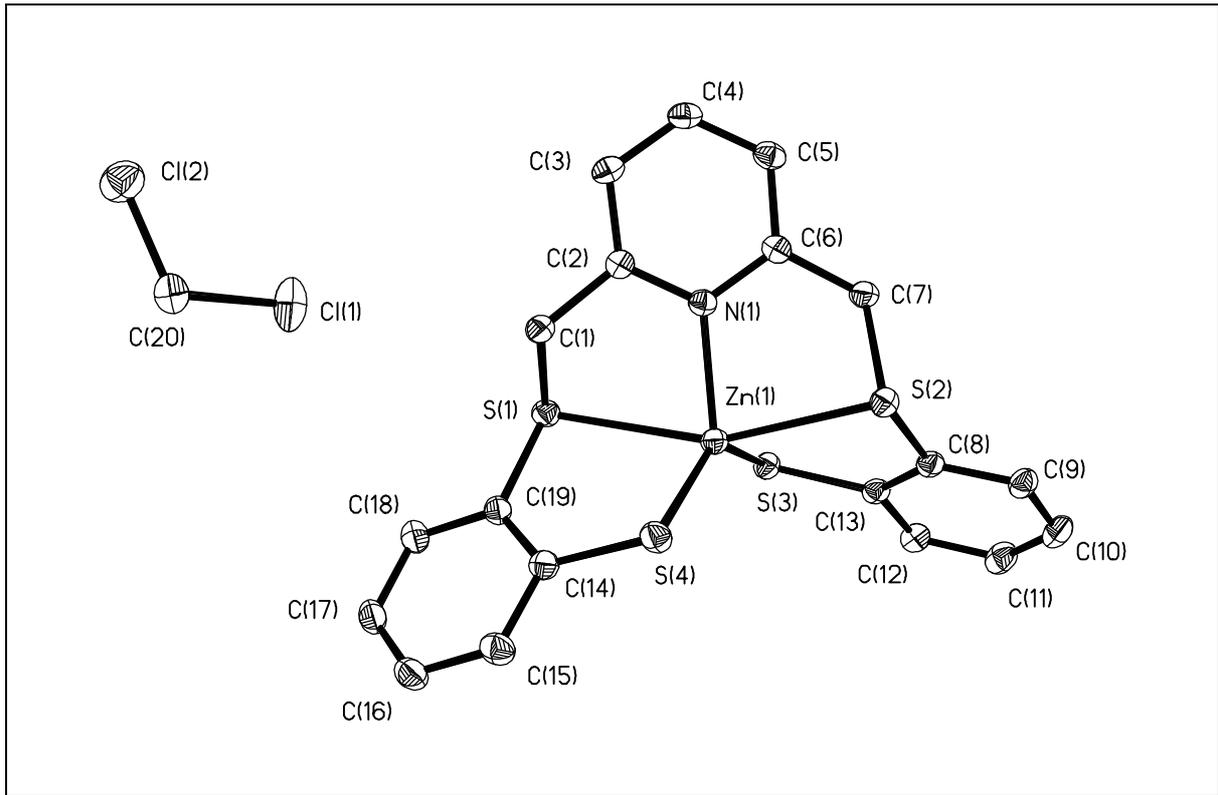
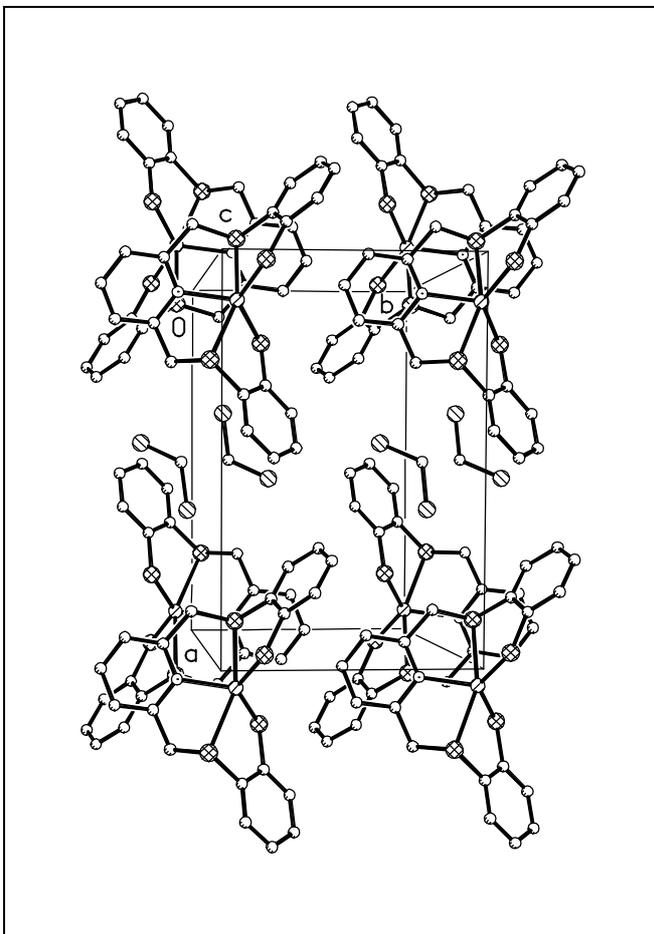


Abbildung C27: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{NS}_4)] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die in idealisierten Positionen angerechneten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.



Im Kristall liegen vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. In der Abbildung C28 ist eine Wechselwirkung zwischen mitkristallisiertem Dichlormethan und den Phenylringen des Komplexes zu erkennen. Die $\text{Cl} \cdots \text{C}_{\text{ar}}$ -Abstände liegen dabei im Bereich von ca. 2,6 Å.

Abb. C28: Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{NS}_4)] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Der Niederschlag des Filtrates, in dem sich die Kristalle des untersuchten Zinkkomplexes befanden, wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann einer Röntgenfluoreszenzanalyse zugeführt, um das Zink/Vanadium-Verhältnis zu bestimmen.

Trifft Röntgenstrahlung auf ein Atom, so werden Elektronen der unteren Schalen in höhere Schalen oder ins Kontinuum emittiert. Die entstehende Elektronenkonfiguration ist instabil, so dass das Atom das Bestreben hat, die Elektronenvakanz wieder zu besetzen. Als Folgeprozess kann deshalb ein Elektron aus einer höheren Schale unter Emission von Röntgenstrahlung die Vakanz besetzen. Wenn Anregung und Emission der Strahlung im Röntgenbereich liegen, bezeichnet man den Vorgang als Röntgenfluoreszenz [53].

Die V_{α} - und Zn_{α} -Strahlung entspricht Übergängen von der L-Schale auf die K-Schale, die V_{β} - und Zn_{β} -Strahlung stammt von Elektronen aus der M-Schale.

Für diese qualitative bzw. halbquantitative Analyse wurde das Spektrum im Bereich des Palladium-Compton-Streupeaks zwischen 20 und 21 keV normiert (s. Abb. C29) [54].

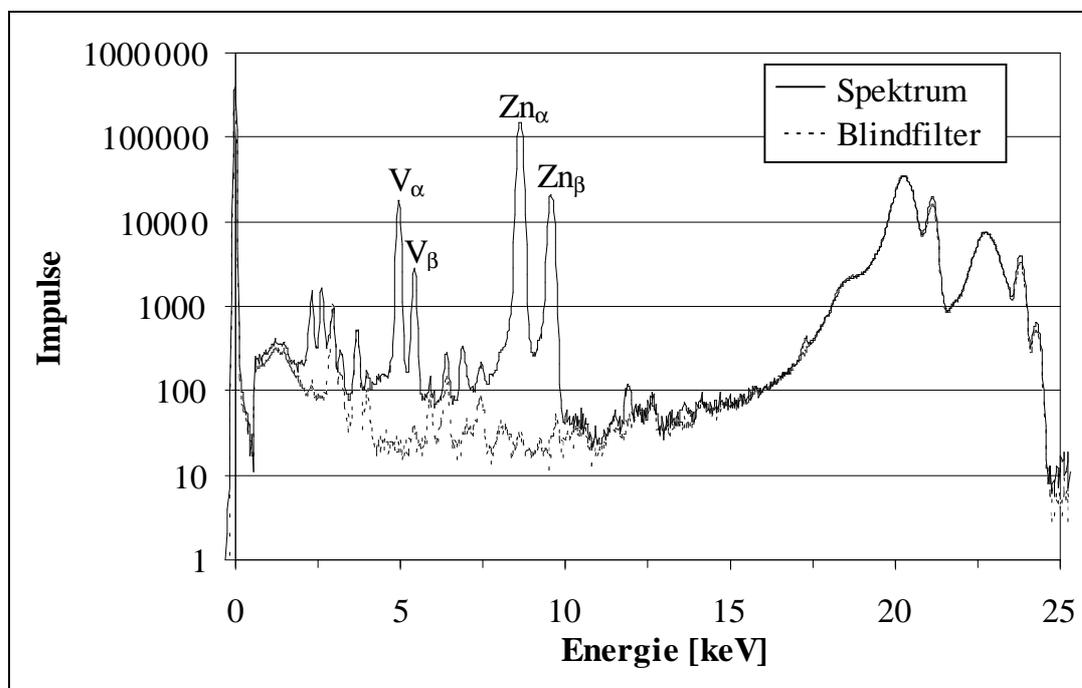


Abb. C29: RFA des Niederschlags im Filtrat der Umsetzung von $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ mit NS_4Na_2

Aus der Messung geht hervor, dass Zink gegenüber Vanadium in deutlichem Überschuss vorliegt. 150.000 Impulsen für Zink stehen 18.000 Impulse für Vanadium gegenüber. Das entspricht einem Vanadiumanteil von ca. 10,7 % im Niederschlag des Filtrates.

Daraufhin wurde versucht, in die röntgenstrukturanalytischen Rechnungen eine Fehlordnung einzurechnen, nach der Vanadium Zink als Zentralatom des Komplexes mit geringem prozentualen Anteil ersetzen sollte. Es ergab sich ein Vanadiumanteil von unter 1%, der innerhalb des Fehlerbereichs bei der Messung lag, auch bedingt durch die geringen Massenunterschiede zwischen beiden Metallen. Folglich wurde eine Fehlordnung ausgeschlossen.

Biogene Zink-Schwefel-Verbindungen

In Organismen spielt Zink als Zentralatom in einer Vielzahl essentieller Enzyme eine wichtige Rolle. Meistens unterstützt es die Katalyse von Auf- und Abbaureaktionen bei Biomolekülen. Zinkenthaltende Enzyme haben aber auch strukturelle und genregulatorische Funktionen [54].

An Schwefel ist das Zink hauptsächlich in Form von Cysteinat gebunden. Wichtige Beispiele sind die Alkohol-Dehydrogenasen (ADH), bei denen das katalytische Zn-Zentrum an zwei Cysteinatreste, den Stickstoff eines Histidins und an Wasser koordiniert ist. Bei dem noch nicht vollständig untersuchten Enzym 5-Aminolävulinat-Dehydratase (ALAD), das dem Aufbau einer essentiellen Vorstufe der Tetrapyrrol-Biosynthese dient, schließt man durch EXAFS-Messungen auf die Koordination dreier Schwefel-Liganden und eines leichteren Atoms (N oder O). In Gen-Transkriptionsfaktoren wie TF IIIA („Zinkfinger“) und GAL4 ist Zink ebenfalls tetraedrisch an Cysteinat- und Histidinreste koordiniert.

Allerdings zeichnet sich das Zink mit seiner typischen Koordinationszahl 4 bei Anlagerung eines Liganden während der Katalyse durch sehr flexible Systeme ohne eindeutige Bevorzugung zwischen tetragonal pyramidalen und trigonal bipyramidalen Geometrie aus.

Vom *Ada*-DNA-Reparaturprotein aus *E.coli.* werden mutagene Formen der DNA-Nucleotide, die durch Methylierung z. B. der Phosphatgruppen entstehen, erkannt und durch Übertragung der Methylgruppen auf ein Cysteinat, das zusammen mit drei weiteren Cysteinatresten an Zink koordiniert ist, repariert. Untersuchungen des Mechanismus dieser Reaktion zeigen, dass das

methylierte Cysteinat als Thioetherdonorfunktion weiterhin an das Zink gebunden bleibt. [52b, 56]. Zink-Thioether-Thiolat-Komplexe wie $[\text{Zn}(\text{NS}_4)]$ rücken in diesem Zusammenhang verstärkt ins Interesse.

2.1.2 Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften der Vanadiumkomplexe mit $\text{NS}_4\text{-H}_2$

Bei der Reaktion des Anions NS_4^{2-} mit $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$, $\text{VI}_2(\text{thf})_4$ oder $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ fallen nach 1-2-stündigem Rühren dunkle Niederschläge aus. Bei der Untersuchung dieser Niederschläge mittels Elementaranalyse wurden große Anteile an Nebenprodukten (hauptsächlich Alkalihalogenide) festgestellt. Aus dem Filtrat der Ansätze konnte durch Kühlen und Einengen saubereres Produkt gewonnen werden, im Falle der V(III)-Verbindung wurden nach mehreren Monaten dunkelgrüne Kristalle erhalten, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse aber nicht ausreichten.

Im IR der Produkte fehlt die S-H-Bande, alle anderen charakteristischen Absorptionen des Liganden treten auf. Im Fernen IR findet sich eine Vielzahl an Banden im Bereich der V-S- und V-Halogen-Valenzschwingungen, eine genaue Zuordnung ist jedoch mangels Referenzdaten nicht möglich.

NMR-Spektren aller Vanadiumprodukte zeigen eine starke Linienverbreiterung der Peaks, die auf den Paramagnetismus des Vanadiumzentrums zurückzuführen ist. Das NMR des Zinkkomplexes hingegen lässt sich aufgrund des sauberen Aufspaltungsmusters sehr gut auswerten.

Die zu niedrigen Werte bei der Elementaranalyse der Vanadiumkomplexe deuten zum einen auf Reste des entsprechenden Alkalihalogenids hin, zum anderen auf Lösungsmittelreste oder nicht umgesetzte Vanadiumedukte.

Der Vergleich mit dem literaturbekannten NS_4 -Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NS}_4)]$ (Abb. B15 und C32) [35] und dem Zinkkomplex $[\text{Zn}(\text{NS}_4)]$ lässt auf eine fünffache Koordination des Liganden an Vanadium schließen. Die Schwefeldonoren liegen dabei auf den äquatorialen Positionen, gleiche Thiofunktionen jeweils in *trans*-Stellungen. Die freie axiale Position besetzt bei V(II)-Komplexen ein THF, bei der Umsetzung mit $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ ein Bromoligand, so dass eine ok-

taedrische Koordinationssphäre resultiert, die für elektronenarme Vanadium(II und III)-Verbindungen deutlich dominiert.

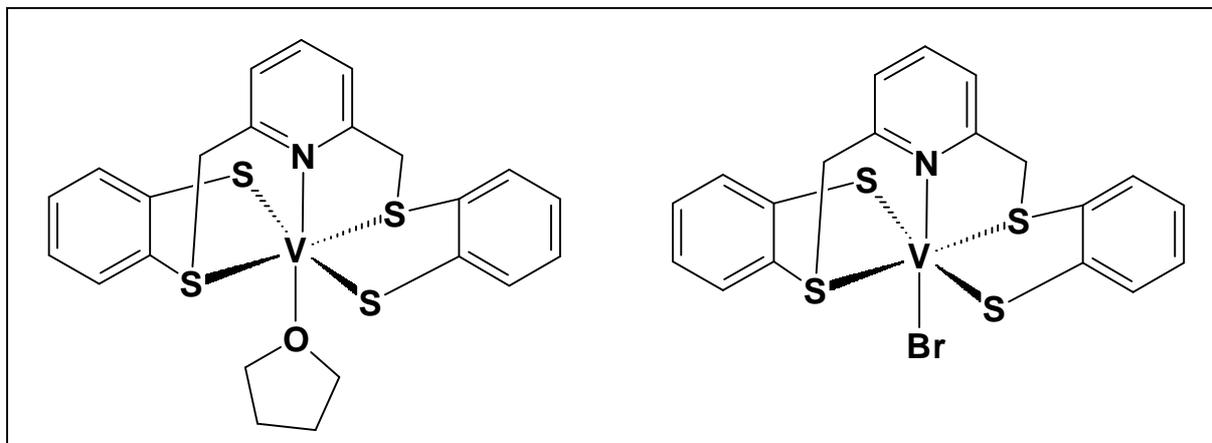


Abb. C30: Strukturvorschläge für $[V(NS_4)(thf)]$ und $[V(Br)(NS_4)]$

Tabelle C9: Spektroskopische und analytische Daten der dargestellten V- NS_4 -Komplexe.

	IR (cm ⁻¹)	FIR (cm ⁻¹)	Elementaranalyse	¹ H-NMR (ppm)
	$\nu(C=C, C=N); \delta(CH_2-S)$	$\nu(V-S, V-Hal)$	gefunden (erwartet) in %	aromatische H; Ar-CH ₂ -S; S-CH ₂ -CH ₂ -
NS_4-HCl	2513 $\nu(S-H)$; 1589, 1570; 1452			7,00-7,70; 4,30
NS_4-NaCl	(1636), 1590, 1561; 1440			6,50-7,70; 4,05
$[V(NS_4)]$ Edukt: $VI_2(thf)_4$	1594, 1572; 1456, 1441, 1421, 1385	384, 370, 353, 327, 286	N 2,49 (3,20) C 44,51 (52,28) H 4,02 (3,46)	7,0-7,8; 4,18- 4,24
$[V(NS_4)]$ Edukt: $VCl_2(tmeda)_2$	1634, 1593, 1571; 1456, 1440, 1422, 1385	353, 326, 287	N 2,41 (3,20) C 37,42 (52,28) H 3,00 (3,46)	6,4-7,8; 4,2
$[V(NS_4)]Br$	1596, 1571; 1457, 1440, 1421, 1389	353, 334, 288	N 2,77 (2,71) C 40,23 (44,19) H 2,98 (2,93)	7,0-7,8; 4,18-4,24

2.2 Umsetzungen mit 2,2'-Bis(2-mercaptophenylamino)diethylsulfid ($N_2H_2S_3-H_2$)

Der fünfzählige Ligand enthält zwei Thiofunktionen und eine Thioetherfunktion sowie zwei Aminostickstoffatome zur Koordination am Zentralatom [36].

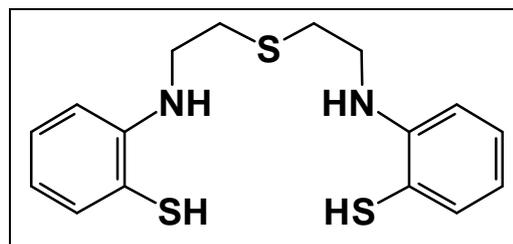


Abb. C31: Ligand $N_2H_2S_3-H_2$

Die Thiofunktionen wurden zuerst mit Hilfe von Butyllithium deprotoniert und dann in THF mit den Vanadium-Vorläufer-Verbindungen umgesetzt. Bei Raumtemperatur bildeten sich nach ca. einer Stunde violette Niederschläge, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden. Aus dem Filtrat ließ sich nach Kühlung weiteres Produkt gewinnen, da die Löslichkeit in THF relativ gut war.

Ohne den Liganden zu aktivieren, wurde mit $VCl_3(thf)_3$ nach Zugabe von etwas Pentan auch ein violetter Niederschlag erhalten, der aber im IR eine breite S-H-Bande aufweist, so dass von unvollständiger Koordination auszugehen ist.

Die anderen Produkte zeigen im IR keine S-H-Valenzschwingung, die im freien Liganden bei 2517 cm^{-1} liegt, wohl aber N-H-Valenz- und Deformationsschwingungen im Bereich von $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ und um 1625 cm^{-1} . Sämtliche anderen charakteristischen Schwingungen des Liganden sind vorhanden und durch Koordination ans Vanadiumzentrum meistens im Bereich von $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Eine genaue Übersicht gibt Tabelle C10.

Im Fernen IR erkennt man beim Produkt der Umsetzung mit $VBr_2(tmeda)_2$ eine Bande bei 376 cm^{-1} , die einer V-S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Beim Vanadium(III)-Produkt aus $VBr_3(thf)_3$ und dem Liganden lässt sich neben V-S-Absorptionen auch eine V-Br-Bande bei ca. 290 cm^{-1} finden.

Dies lässt vermuten, dass bei Vanadium(III)-Produkten die sechste Koordinationsstelle am Vanadium durch einen Chloro- oder Bromoliganden besetzt ist, während bei den V(II)-Produkten entweder koordiniertes THF vorliegt oder der Komplex fünffach koordiniert ist. Obwohl THF-Banden im IR nicht eindeutig zuzuordnen sind, wird diese Annahme von sehr

guten elementaranalytischen Daten unterstützt, die für die entsprechenden Zusammensetzungen berechnet worden sind.

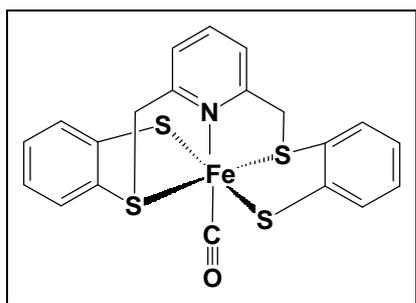
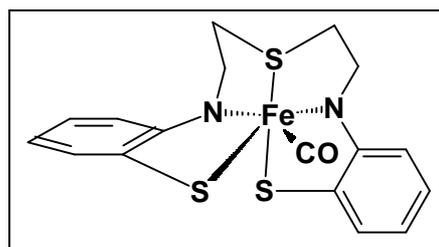
$^1\text{H-NMR}$ -Spektren in DMSO-d_6 zeigen durch den paramagnetischen Einfluss der Vanadiumkomplexe extrem starke Linienverbreiterungen, so dass auch bei hoch konzentrierten Lösungen keine zusätzlichen Informationen zu gewinnen sind.

Tabelle C10: IR- und Elementaranalyse-Daten der Vanadium- $\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3$ -Komplexe

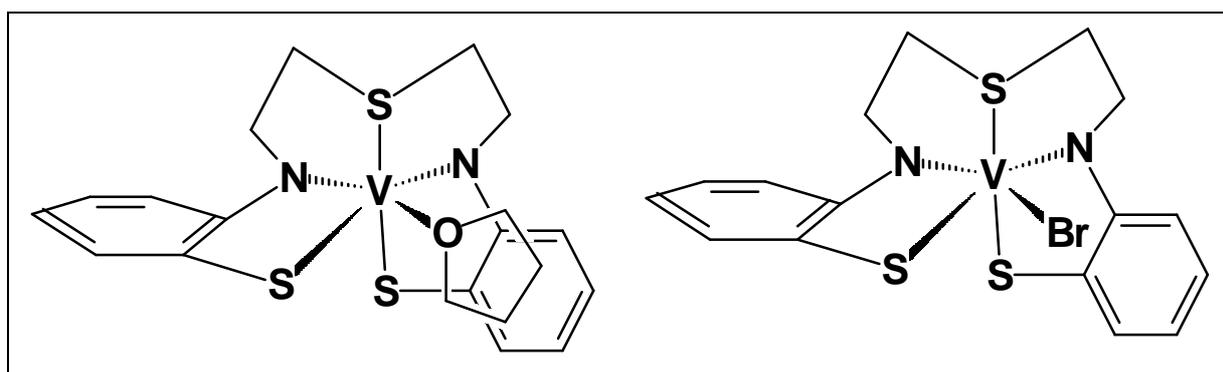
	IR, FIR (cm^{-1})	Elementaranalyse berechnet für angegebene Zusammensetzung
$\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3\text{-H}_2$	3377 $\nu(\text{N-H})$; 3051, 2963, 2919, 2852 $\nu(\text{C-H})$; 2517 $\nu(\text{S-H})$; 1589 $\nu(\text{C=C})$; 1501, 1473, 1451 $\delta(\text{CH-S})$; 746 $\delta(\text{disubst. Aromat})$	
$[\text{V}(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)(\text{thf})]$ Edukt: $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$	3367 $\nu(\text{N-H})$; 3051, 2922, 2867 $\nu(\text{C-H})$; 1625 $\delta(\text{N-H})$; 1581 $\nu(\text{C=C})$; 1498, 1472, 1448 $\delta(\text{CH-S})$; 748 $\delta(\text{disubst. Aromat})$	C 50,32 (52,50) N 6,63 (6,12) H 5,21 (5,72)
$[\text{V}(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)(\text{thf})]$ Edukt: $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$	3400 $\nu(\text{N-H})$; 3051, 2952, 2829 $\nu(\text{C-H})$; 1631 $\delta(\text{N-H})$; 1581 $\nu(\text{C=C})$; 1498, 1472, 1448 $\delta(\text{CH-S})$; 749 $\delta(\text{disubst. Aromat})$; 376 $\nu(\text{V-S})$	C 45,24 (52,50) N 6,04 (6,12) H 5,69 (5,72)
$[\text{V}(\text{Cl})(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)]$	3435 $\nu(\text{N-H})$; 3055, 2872 $\nu(\text{C-H})$; 1624 $\delta(\text{N-H})$; 1580 $\nu(\text{C=C})$; 1466, 1411 $\delta(\text{CH-S})$; 751 $\delta(\text{disubst. Aromat})$	C 45,91 (45,66) N 6,54 (6,66) H 4,83 (4,31)
$[\text{V}(\text{Br})(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)]$	3400 $\nu(\text{N-H})$; 3057, 2960, 2870 $\nu(\text{C-H})$; 1622 $\delta(\text{N-H})$; 1581 $\nu(\text{C=C})$; 1466, 1452 $\delta(\text{CH-S})$; 753 $\delta(\text{disubst. Aromat})$; 381, 371, 354, 299, 287 $\nu(\text{V-S, V-Br})$	C 41,49 (41,29) N 6,05 (6,02) H 4,48 (3,90)
$[\text{VCl}_3(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3\text{-H}_2)]$	3391 $\nu(\text{N-H})$; 3059-2900 $\nu(\text{C-H})$; 2800-2500 $\nu(\text{S-H})$; 1645 $\delta(\text{N-H})$; 1588 $\nu(\text{C=C})$; 1481, 1449, 1413 $\delta(\text{CH-S})$; 755 $\delta(\text{disubst. Aromat})$	C 42,39 (42,44) N 5,48 (4,95) H 4,82 (4,99)

Anhand der analytischen Daten kann nicht auf die genaue Struktur der Produkte geschlossen werden. Aufgrund einer guten Löslichkeit der Verbindungen in THF oder Dichlormethan scheint es jedoch gut möglich, Kristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten und intensivere Kenntnisse über diese interessanten Modellkomplexe der Vanadium-Nitrogenase zu gewinnen. Die sechste Koordinationsstelle am Vanadium bietet sich zudem zur Substitution durch Hydrazinderivate oder Ammoniak an, um Aufschlüsse über den Ablauf der Stickstofffixierung zu erhalten.

Im Gegensatz zum NS_4 -Komplex des Eisens (Abb. C32) ändert sich die Koordinationssphäre beim Komplex $[Fe(CO)(N_2H_2S_3)]$ (Abb. C33) insofern, als eine Thiolatfunktion in die axiale Position rückt; das die sechste Koordinationsstelle besetzende Kohlenmonoxid liegt damit in äquatorialer Position. Ermöglicht wird diese Konstitutionsänderung durch die gegenüber dem Pyridinring flexibleren Ethenbrücken zwischen Thioether- und N-Donorfunktionen.

Abb. C32: $[Fe(CO)(NS_4)]$ Abb. C33: $[Fe(CO)(N_2H_2S_3)]$

In Anlehnung an die Struktur des Eisen- $N_2H_2S_3$ -Komplexes leiten sich die in Abbildung C34 dargestellten Strukturvorschläge für die Vanadium(II und III)-Komplexe ab.

Abb. C34: Strukturvorschläge für $[V(N_2H_2S_3)(thf)]$ und $[V(Br)(N_2H_2S_3)]$

3. Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgendiffraktometrie verschiedener Vanadium(II und III)-Komplexe

3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ist ein Zweig der Röntgenspektroskopie und bietet gegenüber der Röntgenbeugung eine schnellere, wenn auch weniger präzise Bestimmung einiger struktureller Merkmale. Besonders bei (noch) nicht kristallisierten Verbindungen (z.B. Biomolekülen) kommt diese Methode häufig zum Einsatz.

Im Prinzip werden Atomrumpfelektronen eines Moleküls oder Atoms durch Röntgenstrahlung in höhere unbesetzte Orbitale oder ins Kontinuum überführt. Wählt man elementspezifische Röntgenfrequenzen, die nahe bei der Absorptionskante liegen, können die Atome dieses Elementes zur Emission von Photoelektronen angeregt werden. Im Bereich des Beginns dieser Kante wird die Methode **XANES**-Spektroskopie (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) genannt. Mit ihr lassen sich Abschätzungen über Oxidationsstufe des Elementes, Symmetrie des Komplexes und Elektronenstruktur der Ligandensphäre machen.

Der höherenergetische Sektor jenseits der Absorptionskante wird als **EXAFS**-Bereich (**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) bezeichnet. Diese Feinstruktur kommt durch Rückstreuungseffekte der Photoelektronen mit der Elektronenhülle der nächsten Nachbarn rund um den absorbierenden Kern zustande. Die Größe dieser Effekte ist proportional zu der Anzahl und der Art der Atome in der Koordinationssphäre und umgekehrt proportional zu deren Entfernung vom untersuchten Atom. Deshalb lassen sich durch Fourier-Analyse dieser Feinstruktur relativ gut Koordinationszahl, Bindungsabstände und mit gewissen Ungenauigkeiten auch die Art der koordinierenden Liganden feststellen [57].

3.1.1 L-Kanten-XANES-Messungen der Verbindungen $VBr_2(N_2S_2)$ und $[VBr_2(N_2S_2)]Br$

Im Rahmen einer Untersuchung am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory in Kalifornien, USA, [58] wurden mit den Verbindungen $VBr_2(N_2S_2)$ und $[VBr_2(N_2S_2)]Br$ (vgl. C.1.1) XANES-Messungen an der Vanadium-L-Kante durchgeführt. Elektronen der L-Schale lassen sich gegenüber Elektronen der K-Schale bei um den Faktor zehn niedrigeren Energien zur

Emission anregen. Die Vorteile sind zum einen, dass man die Oxidationsstufe und Elektronenstruktur genauer bestimmen kann, und zum anderen, dass man Messungen z. B. von Proteinen in Lösung mit geringen Metallkonzentrationen von 500 ppm und darunter durchführen kann. Der Nachteil ist, dass an der L-Kante keine EXAFS-Messungen möglich sind. Die beiden untersuchten Komplexe dienen als Modelle für spätere Messungen des FeV-Cofaktors der Vanadium-Nitrogenase.

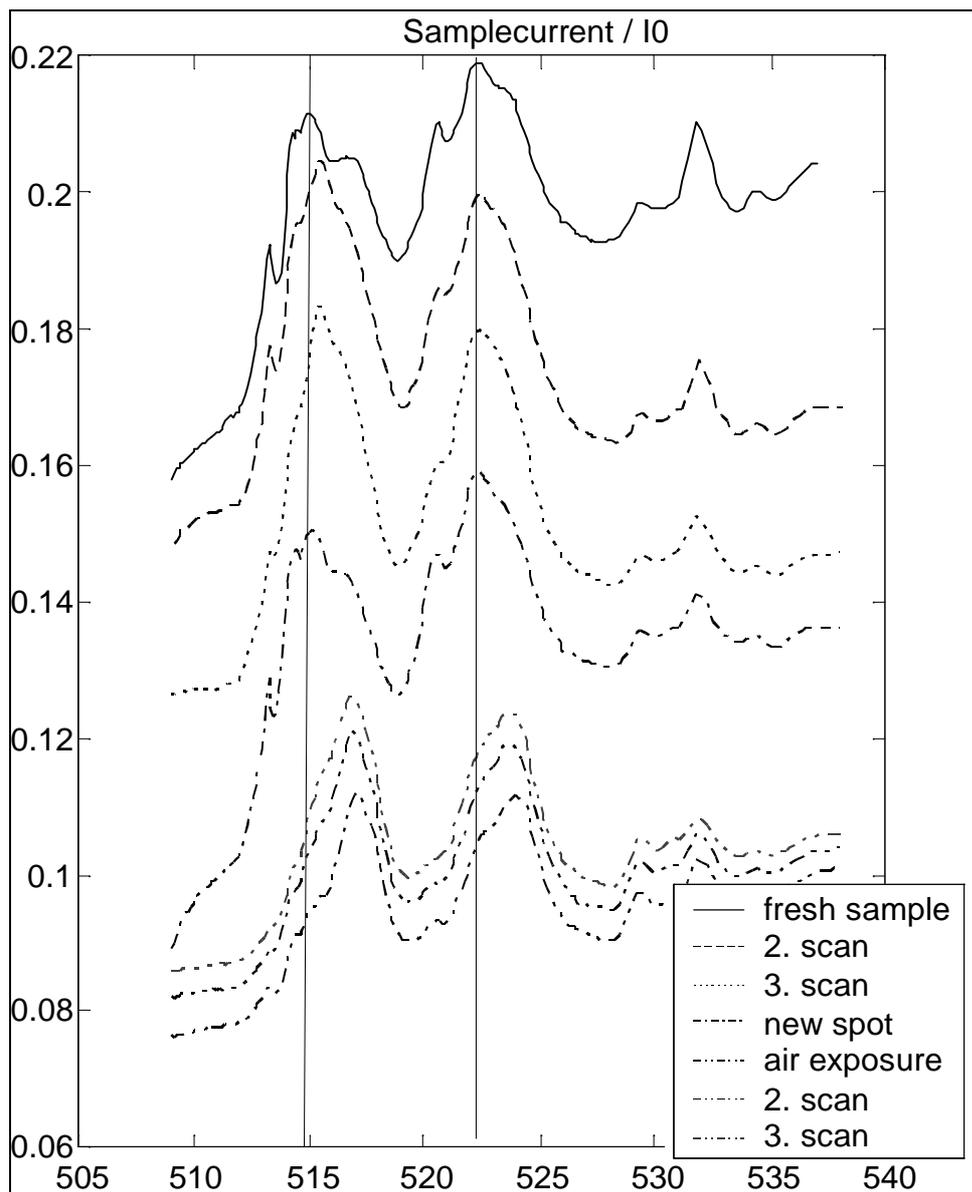


Abb. C35: XANES-Spektren von $VBr_2(N_2S_2)$

In Abb. C35 sind verschiedene Spektren des Vanadium(II)-Komplexes dargestellt. Ganz oben in der ersten Kurve (*fresh sample*) liegen die Absorptionen für Elektronen aus der 2s-Schale

bei 514,5 eV und für Elektronen der 2p-Schale bei 522,3 eV. Bei einem zweiten und dritten Scan der gleich orientierten Probe verschieben sich die erste Bande deutlich (515,6 eV) und die zweite Bande leicht (522,5 eV) zu höheren Energien. Das entspricht einer Oxidation des Vanadium-Zentralatoms im Röntgenstrahl. Wird die gleiche Probe an einem anderen Punkt gemessen (*new spot*) werden wieder annähernd die Werte der frischen Probe erreicht. Die unteren drei Messungen (*air exposure*) wurden mit an der Luft präparierten Proben durchgeführt und stellen die beiden Absorptionen deutlich zu höheren Energien verschoben dar. Die Banden liegen bei ca. 516,5 und 523,9 eV, was wahrscheinlich einer Oxidation zum Vanadium(III oder IV) entspricht.

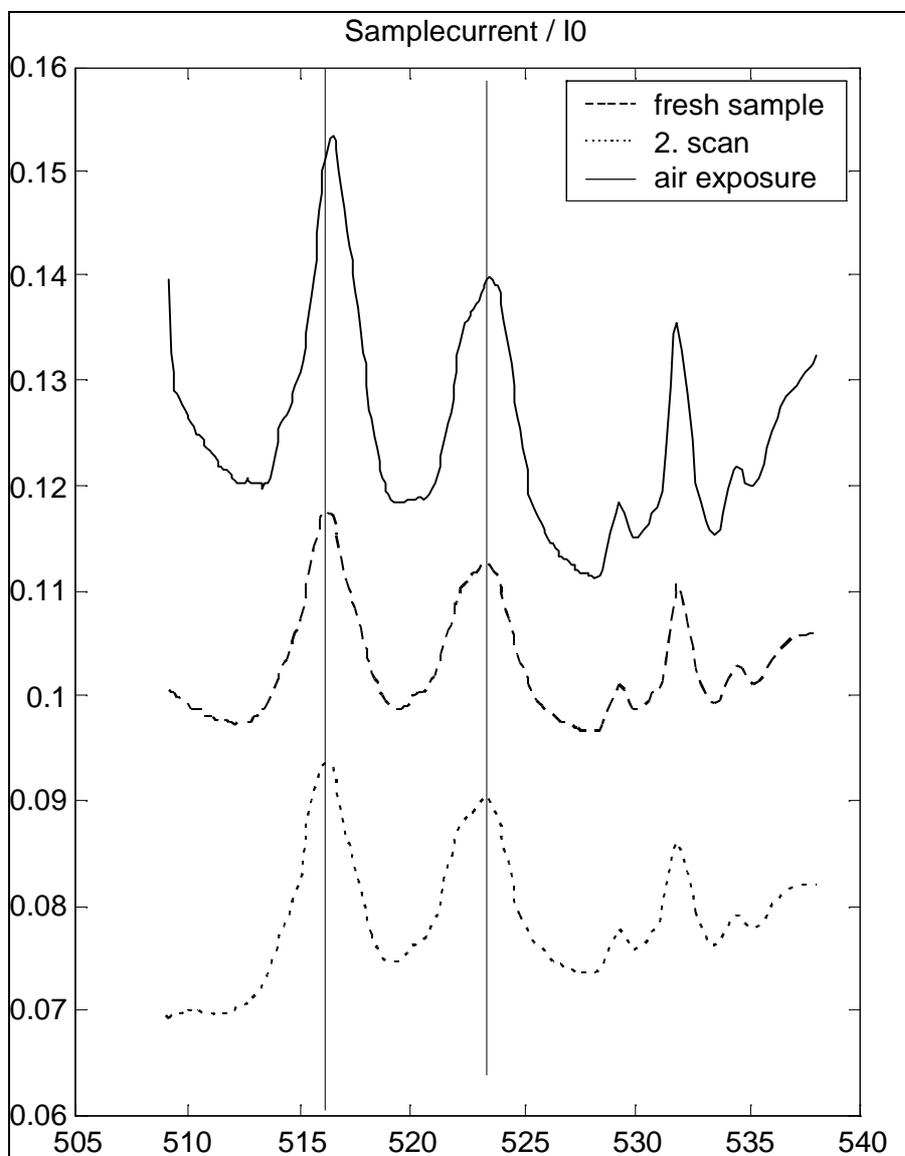


Abb. C36: XANES-Spektrum von [VBr₂(N₂S₂)] Br

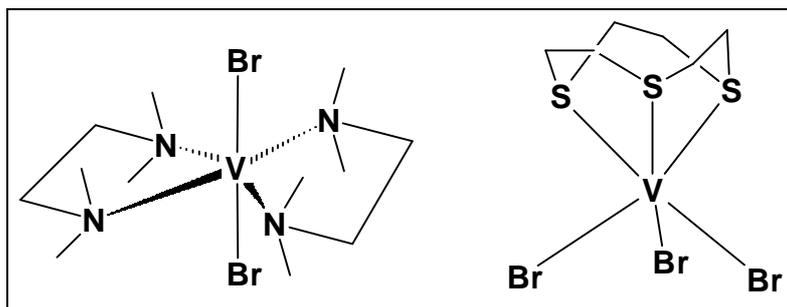
Abb. C36 zeigt drei Messungen der Vanadium(III)-Verbindung. Die Absorptionen der frischen Probe (mittleres Spektrum) liegen bei 516,1 eV für die 2s-Elektronen und bei 523,4 eV für die 2p-Elektronen. Ein zweiter Scan mit gleich orientierter Probe ergibt keine Änderung der Bandenlage (unteres Spektrum). Auch bei Präparation und Messung der Probe an der Luft (oberes Spektrum) ergeben sich kaum Verschiebungen (1. Bande bei 516,4 eV).

Die Auswertung der Messungen ergibt zwei wichtige Ergebnisse. Zum einen wird durch die Lage der Banden klar nachgewiesen, dass es sich bei dem Komplex $VBr_2(N_2S_2)$ um eine Vanadium(II)-Verbindung und bei $[VBr_2(N_2S_2)] Br$ um eine Vanadium(III)-Verbindung handelt, so dass Redoxreaktionen bei der Darstellung ausgeschlossen werden können. Zum anderen zeigen die fast identischen Strukturen der Spektren beider Verbindungen, dass es sich jeweils um die gleiche Koordinationssphäre des Vanadiums handelt und der einzige Unterschied in der Oxidationsstufe des Vanadiums liegt. Nebenbei werden die eigenen praktischen Erkenntnisse, dass der V(II)-Komplex stark luftempfindlich ist, während der V(III)-Komplex deutlich stabiler ist, bestätigt.

3.1.2 K-Kanten-XAS-Messungen von $VBr_2(tmeda)_2$ und $VBr_3(9S3)$

Im Rahmen umfangreicher Untersuchungen im Hinblick auf die Funktionsweise der Vanadium-Bromoperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* [59] wurden XAS-Spektren der Verbindungen $VBr_2(tmeda)_2$ und $VBr_3(9S3)$ (s. Abb C37) auch an der K-Kante des Vanadiums aufgenommen. Durch die niedrigen Oxidationsstufen (+II und +III) sowie die Stickstoff bzw. Schwefelkoordination der Proben sind die Ergebnisse auch für die Erforschung der Vanadium-Nitrogenase von Bedeutung. Zusätzlich bietet sich ein Vergleich mit den durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Komplexen $VBr_2(tmeda)_2$ und $VBr_3(thf)_3$ an, um die Leistungsfähigkeit der Röntgenabsorptionsspektroskopie für diesen speziellen Fall zu überprüfen.

Abb. C37



Die Proben wurden als Feststoffe entweder in Form von Polyethylen-Presslingen oder als Pulver auf Tesafilm präpariert. Die Messungen wurden im Gegensatz zu den oben diskutierten Untersuchungen nicht an der L-Kante, sondern an der Vanadium-K-Kante durchgeführt. Dadurch konnte zusätzlich der EXAFS-Bereich analysiert werden, die XANES-Daten waren dagegen weniger genau. Zusätzlich litt die Qualität darunter, dass nur bei Raumtemperatur gemessen werden konnte. Möglichst tiefe Temperaturen vermeiden Strukturschäden und Folgereaktionen.

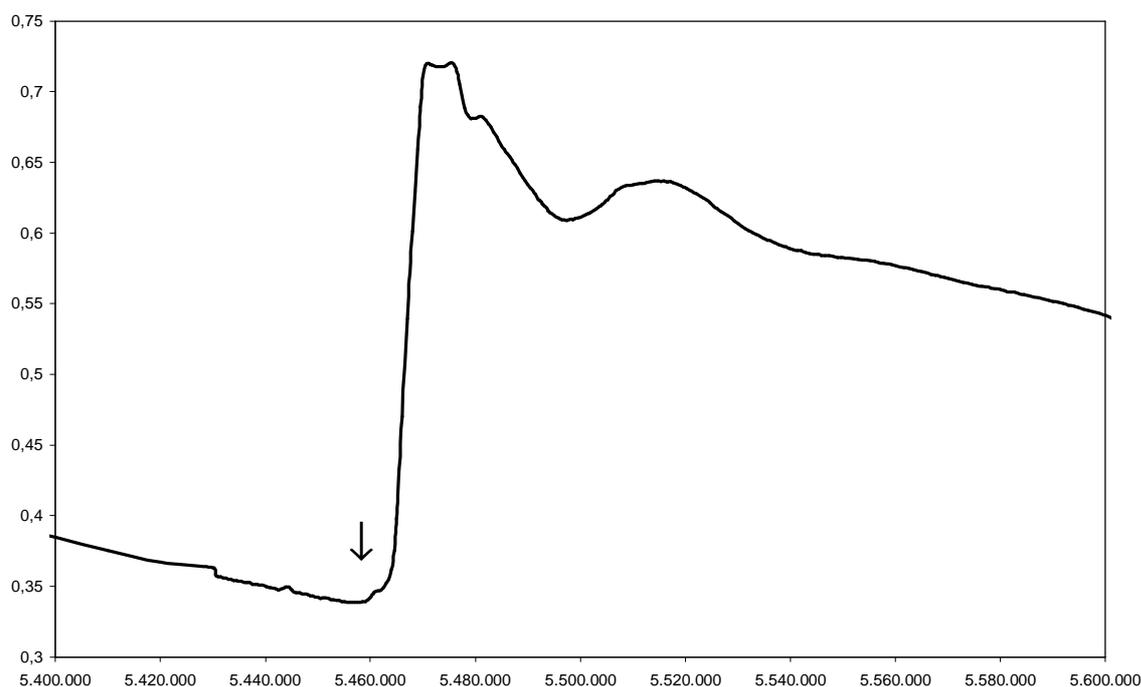


Abb. C38: XANES-Spektrum von $VBr_2(tmeda)_2$

Die Abbildung C38 stellt das XANES-Spektrum von $VBr_2(tmeda)_2$ dar. Auf der x-Achse ist die Energie der Röntgenstrahlung in Millielektronenvolt aufgetragen. Bei einem Wert von 5466,3 eV liegt der Wendepunkt der Absorptionskante, der einer Ionisation aus der K-Schale zugeordnet wird. Ein Vorkantenpeak liegt bei 5461,3 eV und entspricht einem $1s \rightarrow 3d$ - Übergang (siehe Pfeil in Abb. C38).

Im Vergleich dazu liegt der Wendepunkt der Absorptionskante für $VBr_3(9S3)$ bei 5468,5 eV (s. Abb. C39) und ist entsprechend der höheren Oxidationsstufe des Vanadiums zu höheren Energien verschoben. Auch hier lässt sich ein Vorkantenpeak bei 5462,6 eV (s. Pfeil in Abb. C39) für den $1s \rightarrow 3d$ - Übergang finden, der ebenfalls zu höheren Energien verschoben ist.

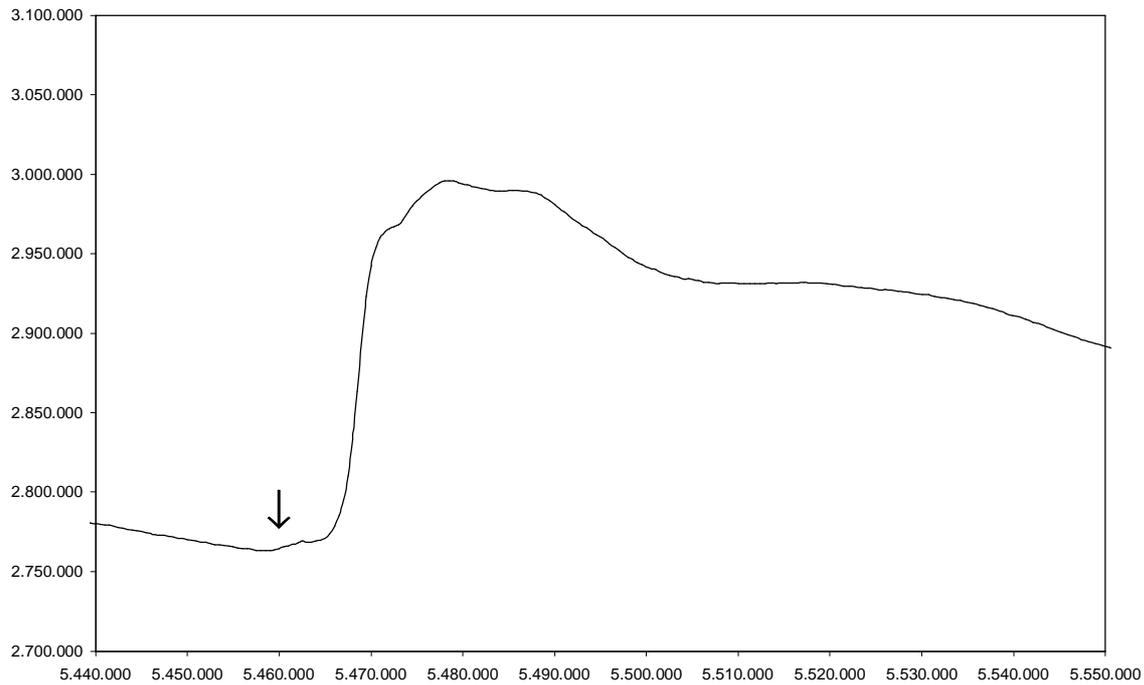


Abb. C39: XANES-Spektrum von VBr₃(9S3)

Aufschluss über an das Vanadium koordinierte Atome und deren Abstände geben die Fourier-transformierten EXAFS-Spektren. Den gemessenen Daten wird dabei jeweils ein simuliertes Spektrum mit der angenommenen Struktur und Zusammensetzung der Komplexe angeglichen (gestrichelte Linie). Auf der x-Achse ist jeweils der scheinbare Abstand vom Vanadium in Ångström angegeben. Je nach Schwere der rückstrahlenden Atome und je nach Anzahl der Schweratome im Molekül müssen den Abständen in den FT-Spektren durchschnittlich 0,5 Å dazugerechnet werden. Die kleineren Banden bei größeren Abständen repräsentieren die den koordinierenden Atomen benachbarten Kohlenstoffatome (s. Abb. C40 und 41).

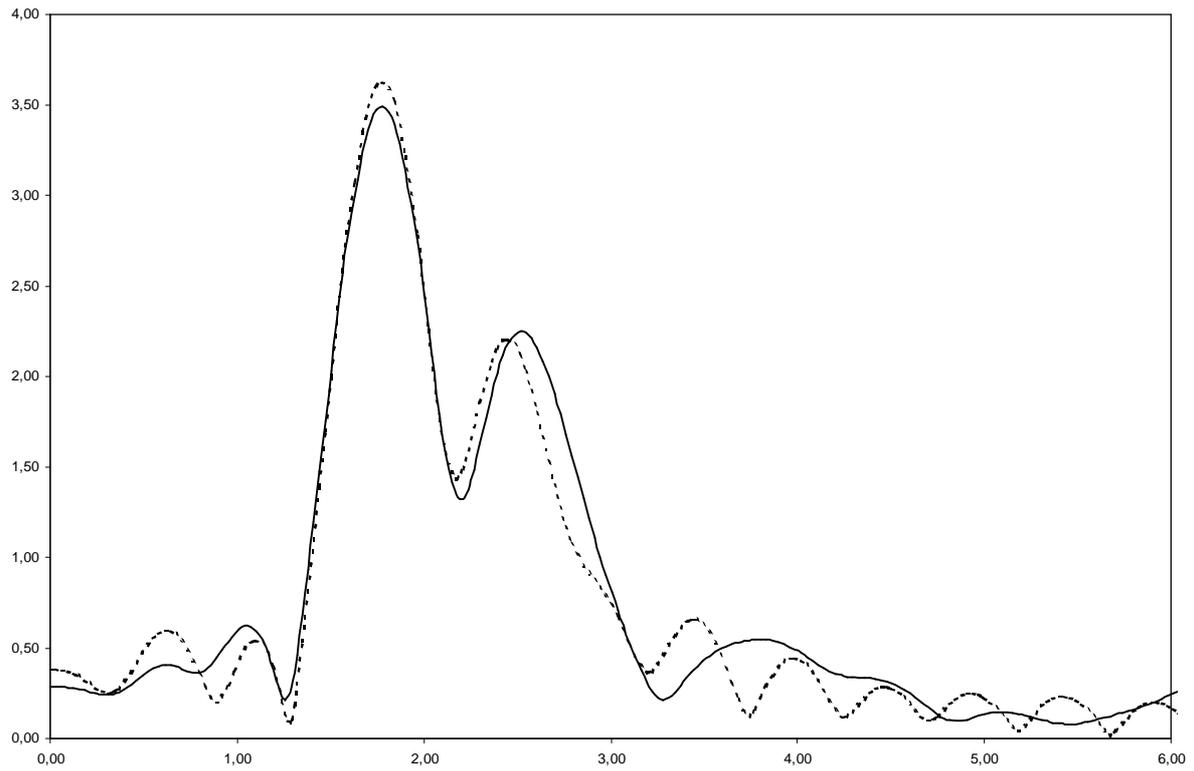


Abb. C40: EXAFS- Spektrum von $VBr_2(tmeda)_2$; gestrichelte Linie: Fit

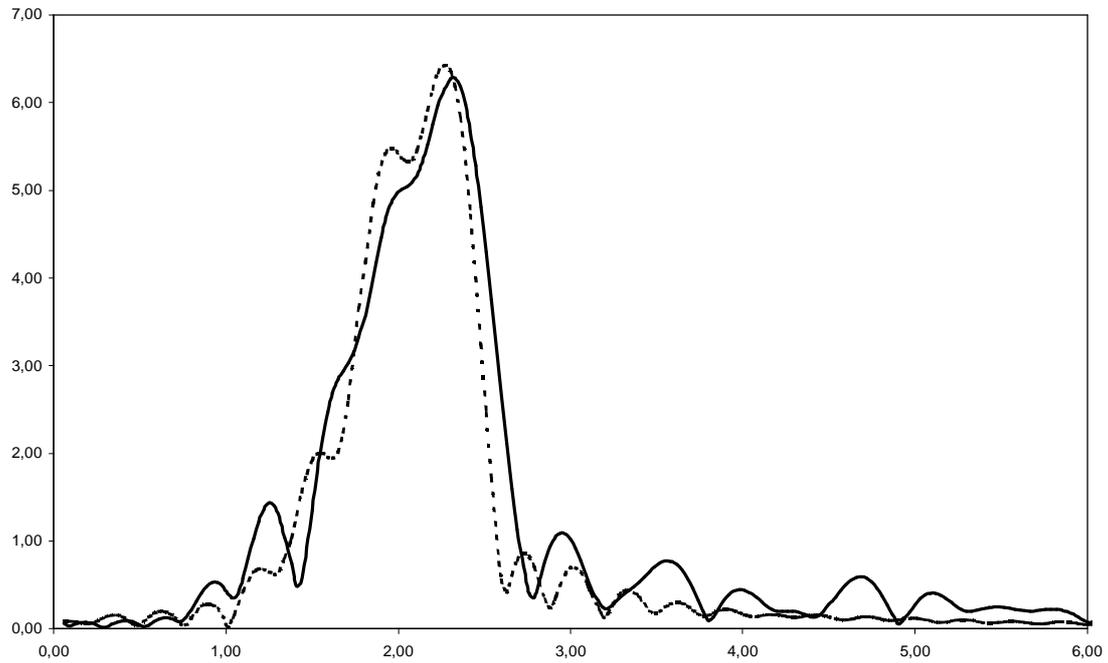


Abb. C41: EXAFS-Spektrum von $VBr_3(9S3)$; gestrichelte Linie: Fit

In Tabelle C 10 sind die aus beiden Messungen ermittelten Parameter aufgelistet.

		Abstände in Å	Koordinations-zahl (festgelegt)	σ^2 (Debye-Waller-Faktor)
VBr₂(tmeda)₂	V - Br	2,528 (1)	2	0,000897
	V - N	2,144 (12)	4	0,012822
VBr₃(9S3)	V - Br	2,482 (6)	3	0,006803
	V - S	2,516 (11)	3	0,011117

Vor der Diskussion der ermittelten Abstände werden zuerst die röntgendiffraktometrischen Messungen der Verbindungen VBr₂(tmeda)₂ und VBr₃(thf)₃ vorgestellt.

3.2 Röntgendiffraktometrie

3.2.1 Röntgenstrukturanalyse von VBr₂(tmeda)₂

Aus dem Filtrat der Darstellung von VBr₂(tmeda)₂ aus [V₂(μ-Br)₃(thf)₆][AlBr₂Et₂] und TME-DA in Tetrahydrofuran [38] wurden nach einer Woche bei 0°C große grünblaue, prismatische Kristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnten.

Vanadium steht in diesem Kristall im Zentrum eines Oktaeders, bei dem die Bromoliganden die axialen Positionen besetzen, während es äquatorial an vier Stickstoffatome der zwei Liganden TMEDA koordiniert ist. Das Molekül hat D_{2h}-Symmetrie. Es wurde gegenüber einer anderen veröffentlichten Röntgenstruktur dieser Verbindung [38], die in der Raumgruppe P2₁/n verfeinert wurde, mit etwas niedrigerer Kristallsymmetrie (P2(1)) gerechnet, um Fehlorderungen der Kohlenstoffe der Ethylenbrücke von TMEDA zu vermeiden, die unter der Raumgruppe P2₁/n beim Erzeugen der zweiten Molekülhälfte nach Spiegelung an der vertikalen Ebene auftreten.

Die V-Br-Abstände liegen mit 2,66 bzw. 2,68 Å im Bereich des Abstandes in der publizierten Struktur (2,656(1) Å). Beim Vergleich mit dem isostrukturellen VCl₂(tmeda)₂ [37] (V-Cl = 2,49 Å) ist festzustellen, dass die Differenz der Vanadium-Halogen-Bindungsabstände ungefähr die Differenz der Radien der Halogenionen (0,15 Å) widerspiegeln und somit keine unge-

wöhnlichen elektronischen oder sterischen Einflüsse eine Rolle spielen. Weitere strukturell charakterisierte Vanadium(II)-Bromo-Komplexe sind noch nicht bekannt. Die V-N-Bindungsabstände liegen zwischen 2,31 und 2,34 Å und damit im Bereich der V-N-Bindungen in $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$ (2,32 Å).

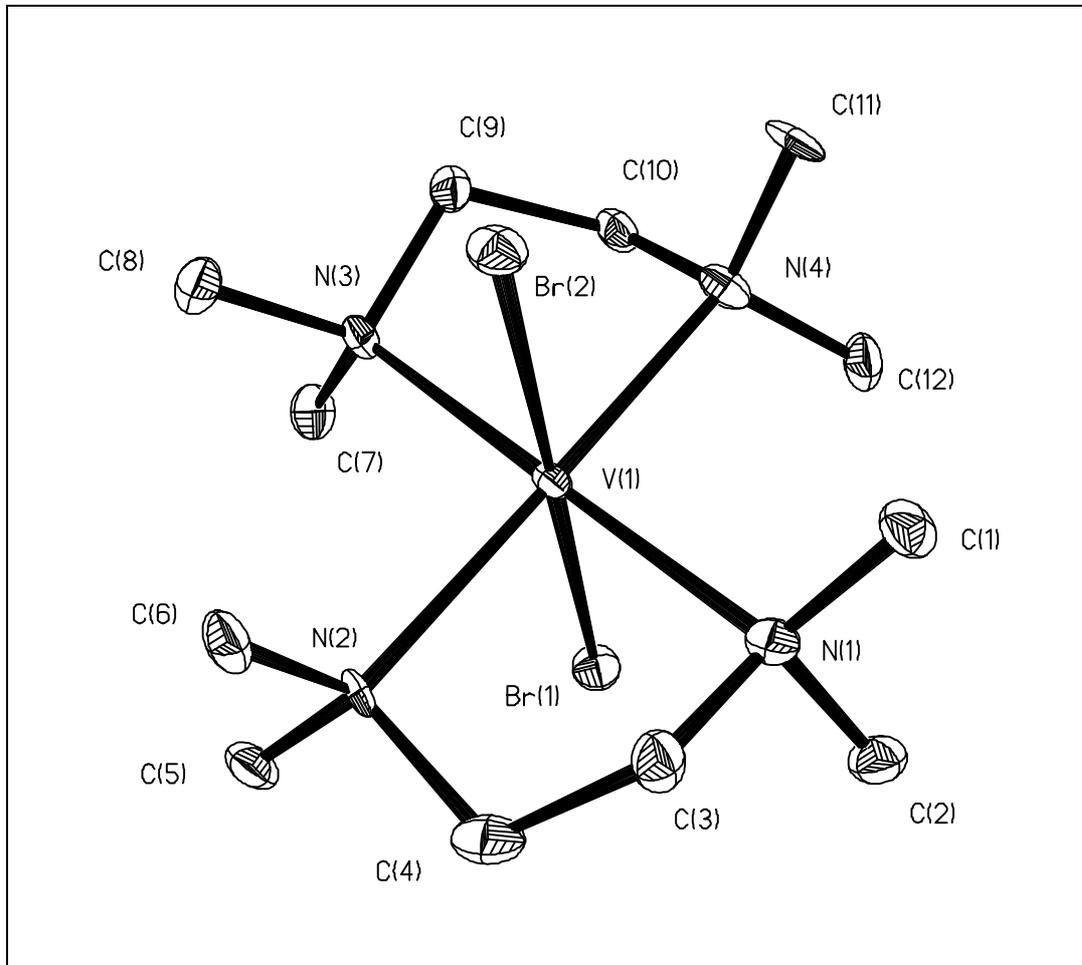


Abb. C42: Molekülstruktur von $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$. Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die in Idealposition dazugerechneten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die Winkel entsprechen gut der oktaedrischen Anordnung. Die N-V-N-Winkel zwischen Stickstoffatomen des gleichen Liganden sind allerdings mit $80\text{--}82^\circ$ deutlich kleiner als zwischen Stickstoffatomen unterschiedlicher TMEDA-Liganden (ca. 98°).

Die wichtigsten Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) sind in Tabelle C12 dargestellt.

Br(1)-V(1)	2.664(2)	Br(2)-V(1)	2.680(2)
V(1)-N(3)	2.313(10)	V(1)-N(1)	2.330(10)
V(1)-N(4)	2.334(10)	V(1)-N(2)	2.335(9)
N(3)-V(1)-N(1)	179.2(4)	N(3)-V(1)-N(4)	80.5(3)
N(1)-V(1)-N(4)	98.8(4)	N(3)-V(1)-N(2)	98.5(3)
N(1)-V(1)-N(2)	82.3(3)	N(4)-V(1)-N(2)	178.8(4)
N(3)-V(1)-Br(1)	89.7(3)	N(1)-V(1)-Br(1)	90.3(3)
Br(1)-V(1)-Br(2)	179.76(12)		

Pro Elementarzelle liegen zwei Moleküle $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ vor. Die Anordnung im Kristall verdeutlicht Abb. C43.

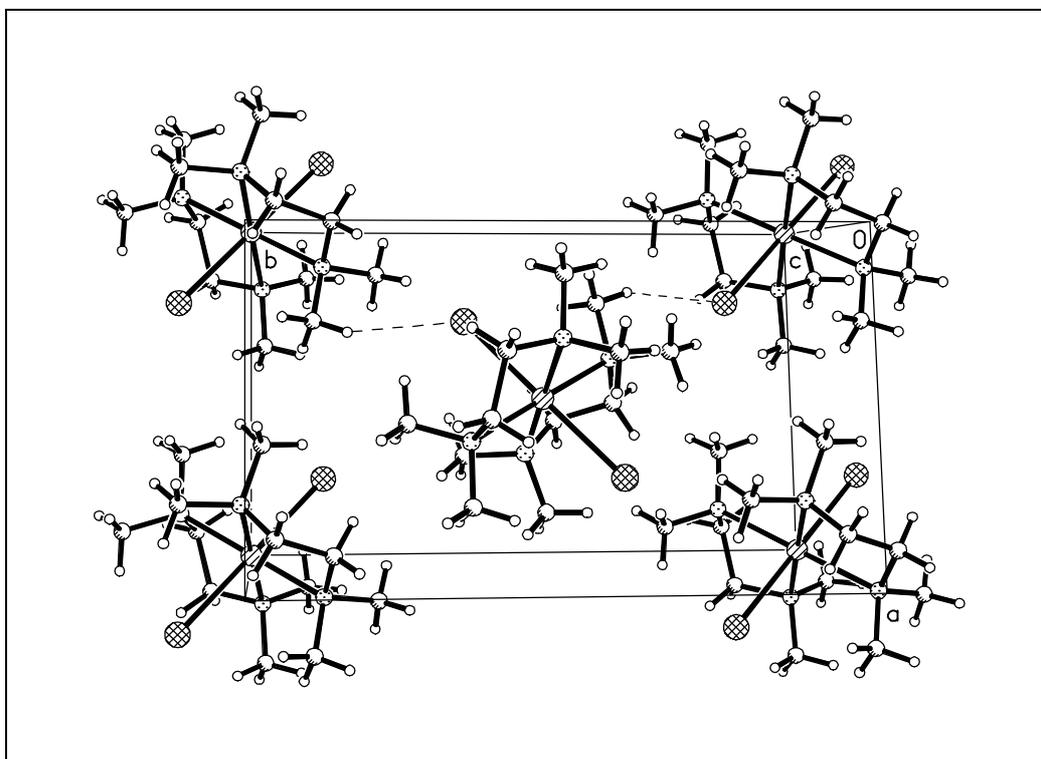


Abb. C43: Elementarzelle von $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $VBr_3(thf)_3$

Bei der Darstellung der Verbindung $VBr_3(9S3)$ (s Abb. C37) aus $VBr_3(thf)_3$ und 1,4,7-Trithiacyclononan in THF fielen aus dem roten Filtrat der Reaktionslösung nach einigen Tagen bei 0°C rote, hexagonale Kristalle der Verbindung $VBr_3(thf)_3$ aus. Diese Vanadium(III)-Ausgangsverbindung wird zwar häufig verwendet, wurde aber bisher noch nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Bei dem orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe $Pbcn$) liegt eine meridionale Anordnung der Liganden um das Vanadium vor. Die Hälfte des Moleküls mit C_{2v} -Symmetrie wird durch Drehung um eine zweizählige Achse durch O2, V und Br2 erzeugt. Zwei Bromoliganden besetzen die axialen Positionen des Oktaeders, während das dritte Brom mit den THF die äquatoriale Ebene bildet.

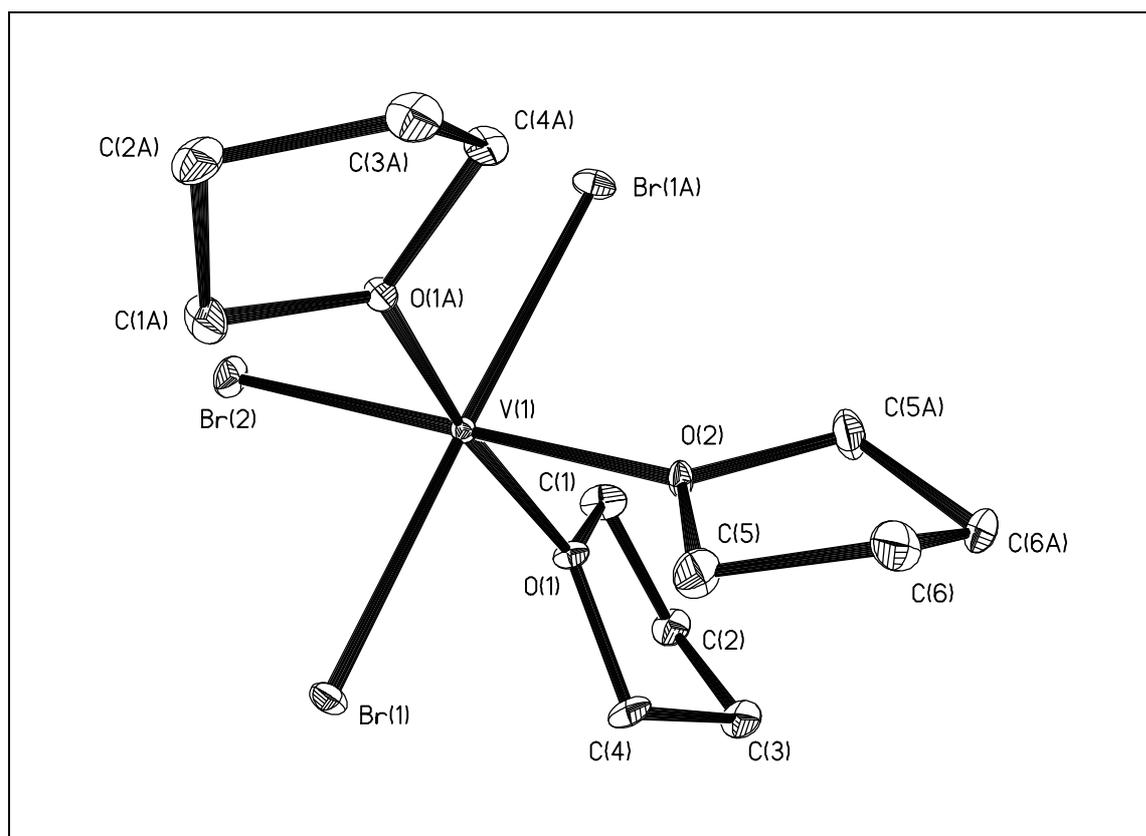


Abb. C44: Molekülstruktur von $VBr_3(thf)_3$. Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die in Idealposition dazugerechneten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Das Molekül weicht nur aufgrund des erhöhten Raumbedarfes des äquatorialen Bromliganden etwas von der idealen Oktaedergeometrie ab. Der Br2-V-O1-Winkel beträgt $95,4^\circ$, so dass die Winkel zwischen den THF-Molekülen (z.B. O1-V-O2) mit $84,6^\circ$ kleiner sein müssen.

Die V-Br-Abstände sind bei den axialen Liganden mit $2,55 \text{ \AA}$ gegenüber dem äquatorialen Brom ($2,45 \text{ \AA}$) deutlich länger, während die V-O-Abstände bei $2,04 \text{ \AA}$ (V-O1) und bei $2,07 \text{ \AA}$ (V-O2) liegen.

Die V-Br-Abstände lassen sich aufgrund fehlender Strukturen anderer V(III)-Brom-Verbindungen nur mit den Daten der EXAFS-Messungen in C. 3.1 vergleichen (s. C. 3.3). Festzustellen ist allerdings, dass die Abstände gegenüber der Vanadium(II)-Verbindung $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ deutlich verkürzt sind. Das ist auf den größeren Ionenradius des Vanadium(II)-Ions und die stärkere Wechselwirkung zwischen dem härteren V(III)-Ion und Bromidionen zurückzuführen.

Pro Elementarzelle sind vier Moleküle $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ vorhanden. Die Anordnung im Kristall verdeutlicht Abb. C45.

Die wichtigsten Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) sind in Tab. C13 dargestellt.

Br(1)-V(1)	2.546(2)	Br(2)-V(1)	2.454(3)
V(1)-O(2)	2.069(6)	V(1)-O(1)	2.045(5)
O(1)-V(1)-O(1A)	169.1(3)	O(1)-V(1)-O(2)	84.57(13)
O(1)-V(1)-Br(2)	95.43(13)	O(2)-V(1)-Br(2)	180.0
O(1)-V(1)-Br(1)	89.78(16)	Br(2)-V(1)-Br(1)	90.80(3)
O(2)-V(1)-Br(1)	89.20(3)	Br(1A)-V(1)-Br(1)	178.40(7)

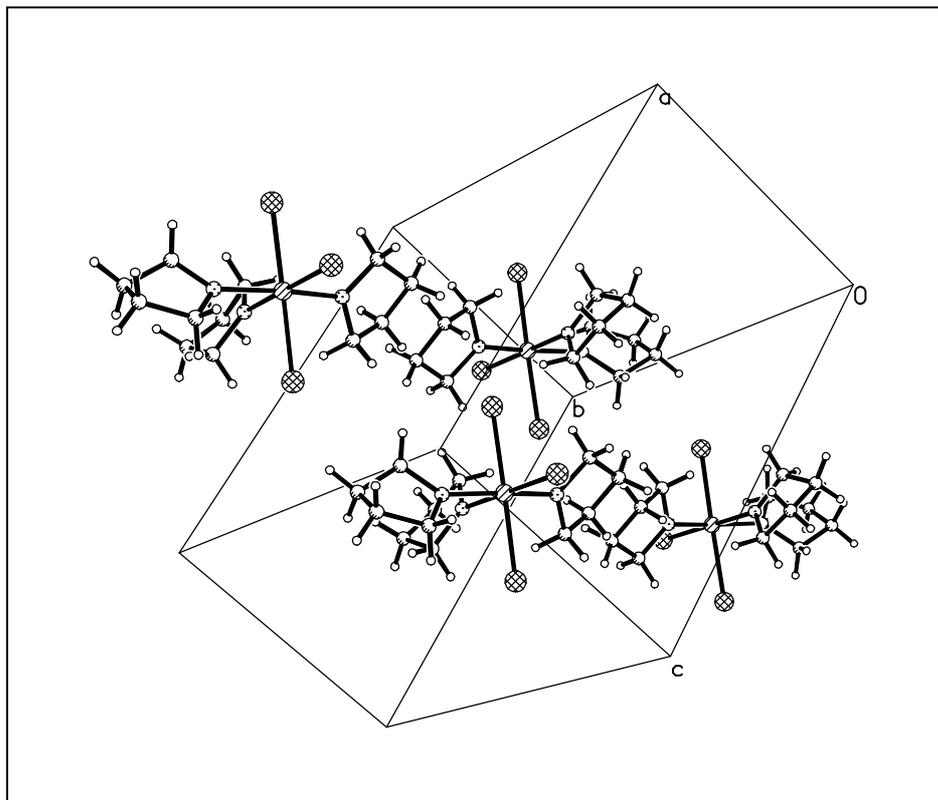


Abb. C45: Elementarzelle von $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3 Vergleich röntgendiffraktometrischer und röntgenabsorptionsspektroskopischer Daten

Die bei der EXAFS-Messung von $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ erhaltenen Abstände müssen in Anbetracht der Ergebnisse der Röntgen-Diffraktometrie kritisch beurteilt werden, bei der um ca. $0,14 \text{ \AA}$ (V-Br) bzw. ca. $0,17 \text{ \AA}$ (V-N) größere Abstände gefunden werden (s. Tab. C14). Die Abweichung ist wahrscheinlich durch ungenaue Korrektur der Verschiebung des EXAFS-Spektrums zu kürzeren Abständen entstanden, da die ermittelten Distanzen ungefähr gleich stark abweichen.

Tabelle C14: Vergleich der aus EXAFS- und Röntgendiffraktometrie ermittelten Abstände

		EXAFS (\AA)	RSA (\AA)
$\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$	V-Br	2,528 (1)	2.664(2) und 2,680 (2)
	V-N	2,144 (12)	2.313(10) bis 2.335(9)
$\text{VBr}_3(\text{9S3})$	V-Br	2,482 (6)	
	V-S	2,516 (11)	
$\text{VBr}_3(\text{thf})_3$	V-Br		2.546(2) _{ax} und 2.454(3) _{äq}
$[\text{V}_2(\text{S}_4)_2\text{Cl}_2]$ [26a]	V-S		2,582(3) _{ax} und 2,496(2) _{äq}

Genauere Ergebnisse werden mit der EXAFS-Methode beim Thioether-Komplex $\text{VBr}_3(9S3)$ erzielt. $\text{VBr}_3(9S3)$ sollte die für $\text{VCl}_3(9S3)$ [27] gefundene faciale Anordnung der Liganden aufweisen. Der aus EXAFS-Messungen resultierende V-Br-Abstand von $2,482(6) \text{ \AA}$ entspricht dem gemittelten V-Br-Abstand von $2,485 \text{ \AA}$ ($1/3[(\text{V-Br})_{\text{ax}} + 2(\text{V-Br})_{\text{äq}}]$) für $\text{mer-}[\text{VBr}_3(\text{thf})_3]$.

Die Abstände der etwas schwächer gebundenen Thioether lassen sich gut mit einem zweikernigen Vanadium(III)-Thioether-Thiolat-Komplex $[\text{V}_2(\text{S}_4)_2\text{Cl}_2]$ von Tsagkalidis [26a] vergleichen, bei dem sowohl äquatorial als auch axial koordinierte Thioetherfunktionen vorliegen (s. Abb. C46). Wird genauso wie oben gemittelt, ergibt sich ein Wert von $2,525 \text{ \AA}$, der innerhalb des Messfehlers liegt. Beim Komplex $\text{VCl}_3(9S3)$ liegen die V-S-Abstände bei $2,47$ bis $2,51 \text{ \AA}$.

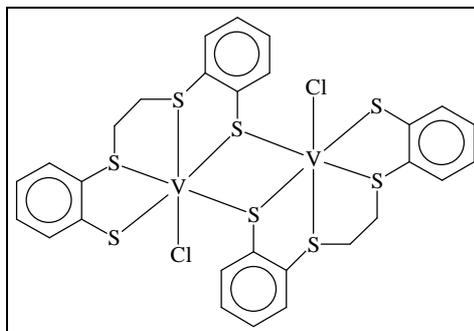


Abb. C46: $[\text{V}_2(\text{S}_4)_2\text{Cl}_2]$

D. A. Zusammenfassung

Mit dem Ziel, biogene Vanadium-Schwefel-Verbindungen zu modellieren, wurden Vanadiumkomplexe mit thiofunktionellen Liganden dargestellt. Folgende Systeme bildeten dabei die Grundlage:

- Im Cofaktor der Vanadium-Nitrogenase (V-Nase) ist das Vanadium der Oxidationsstufe +II bis +IV Teil eines Eisen-Schwefel-Clusters und zusätzlich an die benachbarten Carboxylat- und Alkoxid-Funktionen eines Homocitrats sowie an den Imidazol-Stickstoff eines Histidins gebunden.
- Enzyme wie die Tyrosylphosphatasen werden durch Vanadat blockiert, indem das Vanadium an die Thiofunktionen von Cystein im aktiven Zentrum koordiniert.
- In einigen Rohölen bewirken Verunreinigungen durch Vanadylverbindungen mit Ligandensystemen aus Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstofffunktionen Probleme bei der Aufarbeitung und Raffination.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich hauptsächlich auf Komplexe des Vanadiums in den für V-Nase-Modelle interessanten Oxidationsstufen +II und +III. Als Startverbindungen wurden die V(II)-Komplexe $VCl_2(tmeda)_2$, $VBr_2(tmeda)_2$ und $VI_2(thf)_4$ sowie die V(III)-Komplexe $VX_3(thf)_3$ ($X = Cl, Br, I$) dargestellt und eingesetzt. Im ersten Teil wird über Reaktionen mit 4- bis 6-zähligen Neutralliganden berichtet, die Thioether- und aromatische Stickstofffunktionen enthalten. Mit diesen Produkten wurden Versuche zur Substitution der verbliebenen Halogenoliganden durchgeführt. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der Umsetzungen mit zwei fünfzähligen Liganden, die neben Thioether- und Stickstoff- auch Thiofunktionen besitzen, präsentiert. Im dritten Teil stehen röntgendiffraktometrische und röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen einiger Vanadium(II und III)-Komplexe im Mittelpunkt.

Vanadiumkomplexe mit S-, N-Neutralliganden

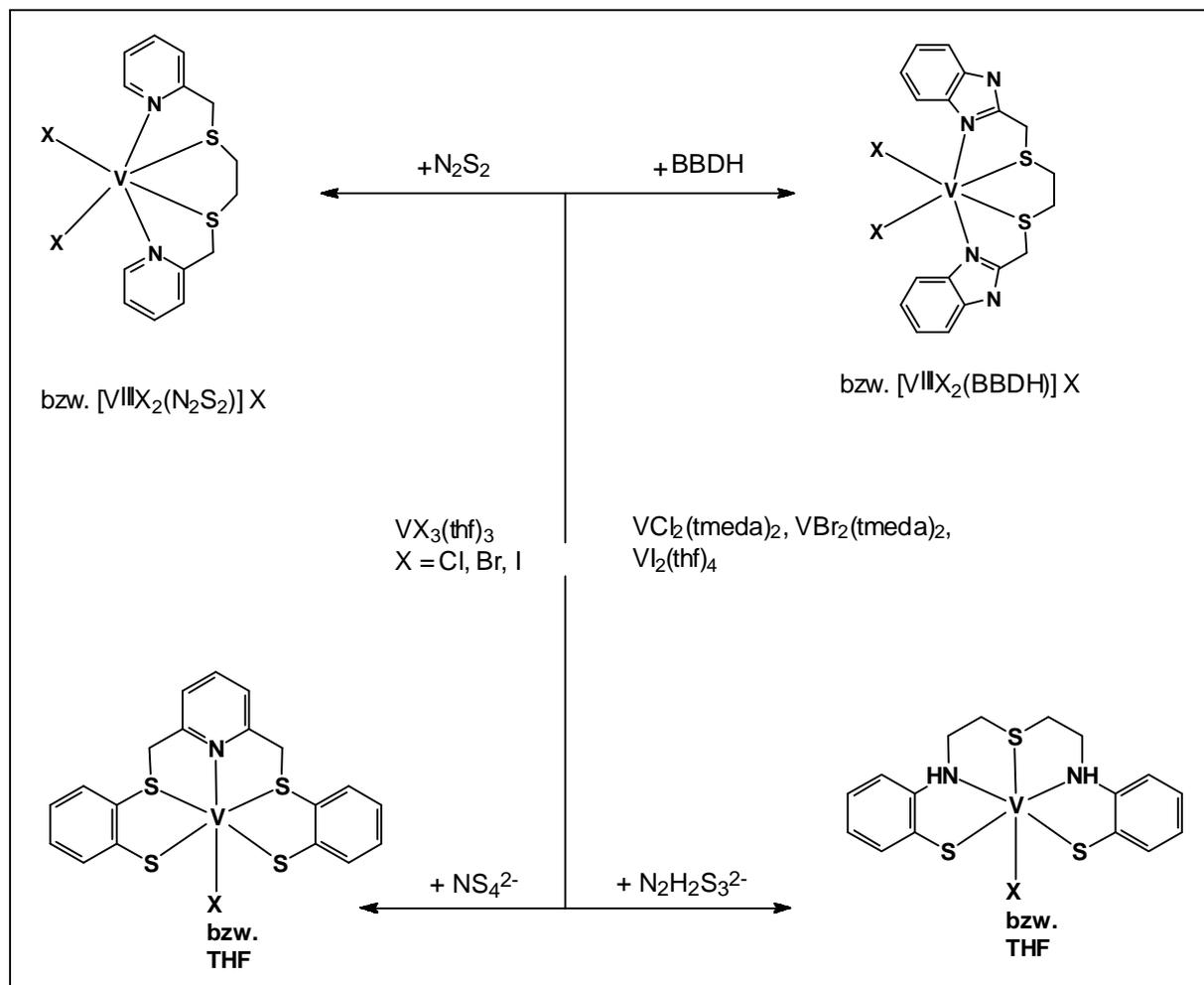
Reaktionen von V(II)-Ausgangsverbindungen mit den vierzähligen Liganden N_2S_2 und $BBDH$ (s. Schema D1) führen in Analogie zu dem in der Diplomarbeit auch strukturell charakterisierten Komplex $[VCl_2(N_2S_2)]$ zu Produkten der Zusammensetzung $[VX_2(L)]$ ($X = Cl, Br, I$; $L = N_2S_2, BBDH$). Die Verschiebungen der dominierenden Banden der Liganden im IR und die

Anwesenheit von V-Halogen- und V-S-Absorptionen im Fernen IR sprechen für vollständige Koordination. Die Charakterisierung der V(III)-Verbindungen mit N_2S_2 und $BBDH$ lässt auf eine den V(II)-Komplexen identische Koordinationssphäre des Vanadiums schließen. Die Komplexe sind ionisch aufgebaut; sie haben die Zusammensetzung $[VX_2(L)]^+ X^-$.

Aus der Umsetzung von $VI_3(thf)_3$ mit N_2S_2 fallen als Nebenprodukt grüne Kristalle der Verbindung $[VOCl(N_2S_2)]I$ an (s. Abb. D1). In diesem Komplex mit oktaedrischer Koordinationssphäre des Vanadium(IV)-Zentralatoms sind der Vanadylsauerstoff und der Chloroligand fehlgeordnet. Die Fehlordnung beträgt ca. 32-35%. Dadurch können der V=O-Abstand (ca. 1,68 Å) und der V-Cl-Abstand (ca. 2,43 Å) nur ungefähr angegeben werden. Die V-S-Bindungslängen liegen bei 2,530(2) bzw. 2,597(2) Å. Der N-V-N-Winkel von 155,2(2)° mit einer Abweichung von ca. 25° von der idealen Oktaedergeometrie verdeutlicht die starke Verzerrung. Große Hyperfeinkopplungskonstanten im EPR-Spektrum weisen auf eine geringe Tendenz der Liganden hin, das ungepaarte Elektron des Vanadiums zu delokalisieren.

Mit den fünf- bzw. sechszähligen Liganden N_2S_3 und N_2S_4 wird aufgrund von IR-, NMR- und Elementaranalyse-Daten eine den vierzähligen Neutralliganden vergleichbare Koordination angenommen. Dabei binden eine bzw. zwei Thioetherfunktionen nicht an das Vanadium. Verbrückungen, die zu Oligomerisierungen führen, können nicht ausgeschlossen werden.

Versuche zur Substitution von Chloro- und vorrangig Iodo- und Bromofunktionen der erhaltenen Komplexe mit Dilithiumsalzen des Ethandithiols, der Salicylsäure und der Pyridin-2,6-dicarbonsäure führen zu braunen, schwerlöslichen Komplexen, deren Charakterisierung zeigt, dass die erwarteten Produkte nur in geringen Ausbeuten entstehen und Zersetzungsprodukte vorherrschen, die nicht abtrennbar sind. Aus der Umsetzung von $VBr_2(BBDH)$ mit Li_2SEtS wurden hellbraune Kristalle von $BBDH \times THF$ (s. Abb. D1) erhalten.



Schema D1: V(II)- und V(III)-Komplexe der Liganden N_2S_2 , $BBDH$, NS_4^{2-} und $N_2H_2S_3^{2-}$

Komplexe mit fünfzähligen Thioether-Thiolatliganden

Um in einem Schritt brauchbare Modelle der V-Nase zu synthetisieren, wurden V(II und III)-Ausgangsverbindungen mit den Alkalisalzen der Liganden NS_4-H_2 und $N_2H_2S_3-H_2$ umgesetzt. Dabei wurden mit der V(II)-Vorstufe $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ als Nebenprodukt im Niederschlag des Filtrates Kristalle des Zinkkomplexes $[Zn(NS_4)]$ erhalten, bei dem das Zink(II)-Ion im Zentrum einer verzerrten trigonal bipyramidalen Anordnung liegt. Der Winkel S-Zn-S zwischen den axialen Thioetherfunktionen beträgt nur $158,07(3)^\circ$. Diese sind damit stark zum Pyridinring hin abgewinkelt, dessen Stickstoff zusammen mit den beiden Thiolatschwefelatomen die trigonale Ebene bildet. Die Zn-S-Abstände weisen sehr starke Unterschiede auf, je nachdem, ob die Schwefelatome als Thioetherfunktionen ($2,590(1)$ bzw. $2,644(1)$ Å) oder als Thiolatfunktionen (um $2,28$ Å) vorliegen. Um sicherzustellen, dass Zink nicht teilweise isomorph durch Vanadium ersetzt ist, wurde der Niederschlag, aus dem die Kristalle stammen,

mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Ein Vanadiumanteil von ca. 10% im Niederschlag wurde festgestellt, im Kristall lag die mögliche Fehlordnung aber unterhalb der Fehlergrenze.

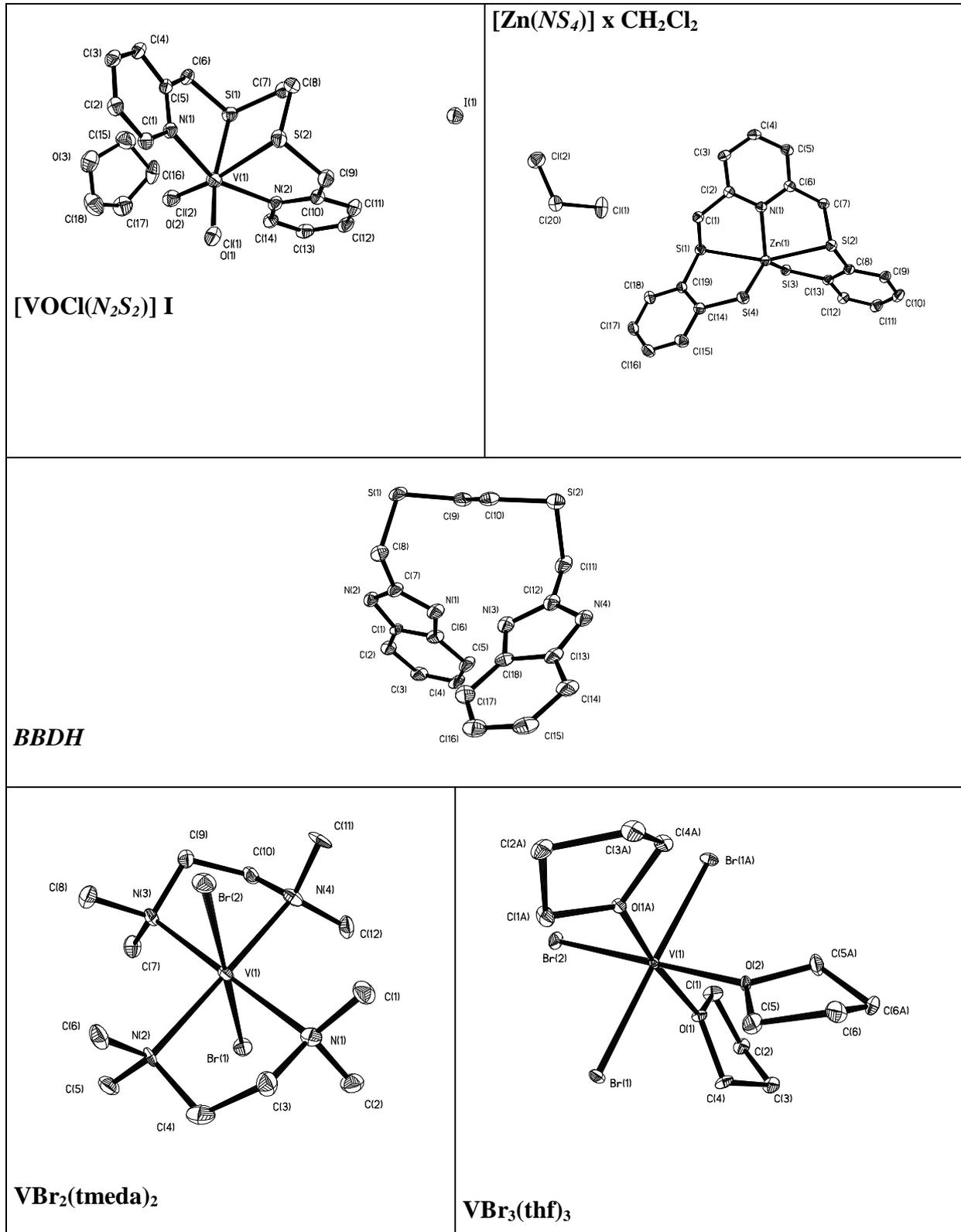


Abb. D1: Molekülstrukturen von [VOCl(N₂S₂)]I, [Zn(NS₄)], BBDH, VBr₂(tmeda)₂ und VBr₃(thf)₃

Für die Vanadium- NS_4 -Komplexe wird aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten eine dem Zinkkomplex vergleichbare Koordination des Liganden angenommen. Im Gegensatz zum Zink ist bei den V(II)-Komplexen jedoch eine sechste Koordinationsstelle durch THF, bei V(III)-Komplexen durch ein Halogenatom besetzt. Umsetzungen mit $Li_2N_2H_2S_3$ führen ebenfalls zu Verbindungen der Zusammensetzung $[V^{II}(L)(thf)]$ oder $[V^{III}X(L)]$ ($L = NS_4^{2-}$, $N_2H_2S_3^{2-}$; $X = Cl, Br, I$) (s. Schema D1).

Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgendiffraktometrie von V(II)- und V(III)-Komplexen

Vanadium-L-Kanten-XANES-Messungen der Verbindungen $[VBr_2(N_2S_2)]$ und $[VBr_2(N_2S_2)]Br$ zeigen, dass die Koordinationssphäre des Vanadiums in beiden Komplexen identisch ist. Die Absorptionskanten für die Anregung von Elektronen aus der 2s- und der 2p-Schale sind deutlich aufgelöst. Die Absorptionen liegen für den V(II)-Komplex, der im Röntgenstrahl sehr leicht oxidiert wird, bei Werten von 514,5 und 522,3 eV, und für den recht stabile V(III)-Komplex bei 516,1 und 523,4 eV.

K-Kanten-XAS-Messungen der Komplexe $VBr_2(tmeda)_2$ und $VBr_3(9S3)$ wurden durchgeführt, um in erster Linie die Koordinationsumgebung des Vanadiums und Abstände zu den gebundenen Elementen zu bestimmen. Die aus dem EXAFS-Spektrum ermittelten Abstände von $VBr_2(tmeda)_2$ stimmen dabei nicht mit den Werten aus einer röntgendiffraktometrischen Messung des gleichen Moleküls überein. Die Kristallstruktur wurde gegenüber einer veröffentlichten Struktur ($P2_1/n$) in einer niedrigeren Kristallsymmetrie ($P2(1)$) gerechnet, um Fehlordnungen bei den Kohlenstoffatomen der Ethylenbrücke des Liganden TMEDA auszuschließen. Die V-Br-Abstände mit ca. 2,67 Å und die V-N-Abstände mit ca. 2,33 Å sowie die fast ideale Oktaederstruktur entsprechen den Literaturdaten. Die aus den EXAFS-Daten von $VBr_3(9S3)$ erhaltenen V-Br-Abstände (2,482(6) Å) stimmen mit den Werten aus der Kristallstruktur von $VBr_3(thf)_3$ überein, wenn berücksichtigt wird, dass die EXAFS-Messung nur einen gemittelten Abstand für einen axialen und zwei äquatoriale Bromoliganden liefern kann. Auch die V-S-Abstände (2,516(11) Å) lassen sich im Vergleich zu literaturbekannten V(III)-Thioether-Komplexen gut einordnen. Im Gegensatz zur facialen Anordnung in $VBr_3(9S3)$ handelt es sich bei $VBr_3(thf)_3$ um eine meridionale Konfiguration mit zwei Bromoliganden (V-Br = 2,546(2) Å) in den axialen Positionen. Das dritte Bromatom (V-Br = 2,454(3) Å) liegt zusammen mit den O-Atomen der THF-Liganden (V-O = 2,04-2,07 Å) in der äquatorialen Ebene.

D. B. Summary

Vanadium complexes containing thio-functional ligands have been prepared as models for naturally occurring vanadium-sulfur compounds. The following systems have been investigated:

- In the co-factor of the vanadium nitrogenase (V-Nase), vanadium – in the oxidation states II to IV – is integral part of a complex iron-sulfur cluster, and additionally coordinated to the vicinal alkoxide and carboxylate of homocitrate and the imidazolyl nitrogen of a histidine.
- Enzymes such as tyrosylphosphatases are inhibited by vanadate through coordination of vanadium to the active site cysteine.
- Vanadyl in crude oil ligated to sulfur, nitrogen and oxygen functionalities cause problems during processing and refinement of the oil.

In the present work, emphasis is laid upon the vanadium oxidation states II and III, which are of interest for V-Nase. The V(II) complexes $VCl_2(tmeda)_2$, $VBr_2(tmeda)_2$ and $VI_2(thf)_4$ and the V(III) complexes $VX_3(thf)_3$ ($X = Cl, Br, I$) were prepared and employed as precursor compounds. In the first part of this work, the coordination of 4- to 6-dentate neutral ligands containing thioether and aromatic nitrogen functions is reported, and the substitution of remaining halogeno ligands in these complexes is addressed. In the second part, results on the reaction between the vanadium precursors and ligands are presented, which contain, in addition to the thioether and nitrogen functions, thiol groups. The third part is dedicated to X-ray diffraction and absorption studies of selected V(II) and V(III) complexes.

Vanadium compounds with S- and N-functional neutral ligands

Reaction of V(II) precursor compounds with the tetradentate ligands N_2S_2 and *BBDH* (see scheme D1) lead, in analogy to the structurally characterised complex $[VCl_2(N_2S_2)]$ (see diploma thesis), to products of composition $[VX_2(L)]$ ($X = Cl, Br, I$; $L = N_2S_2, BBDH$). The shift of the dominating ligand bands in the IR, and the presence of V-halogen and V-S absorptions in the far IR support complete coordination of the ligands. Characteristics of the V(III) com-

pound obtained with the ligand N_2S_2 suggest a coordination sphere identical to that in the V(II) species. The complexes are ionic, viz. $[VX_2(L)]^+X^-$.

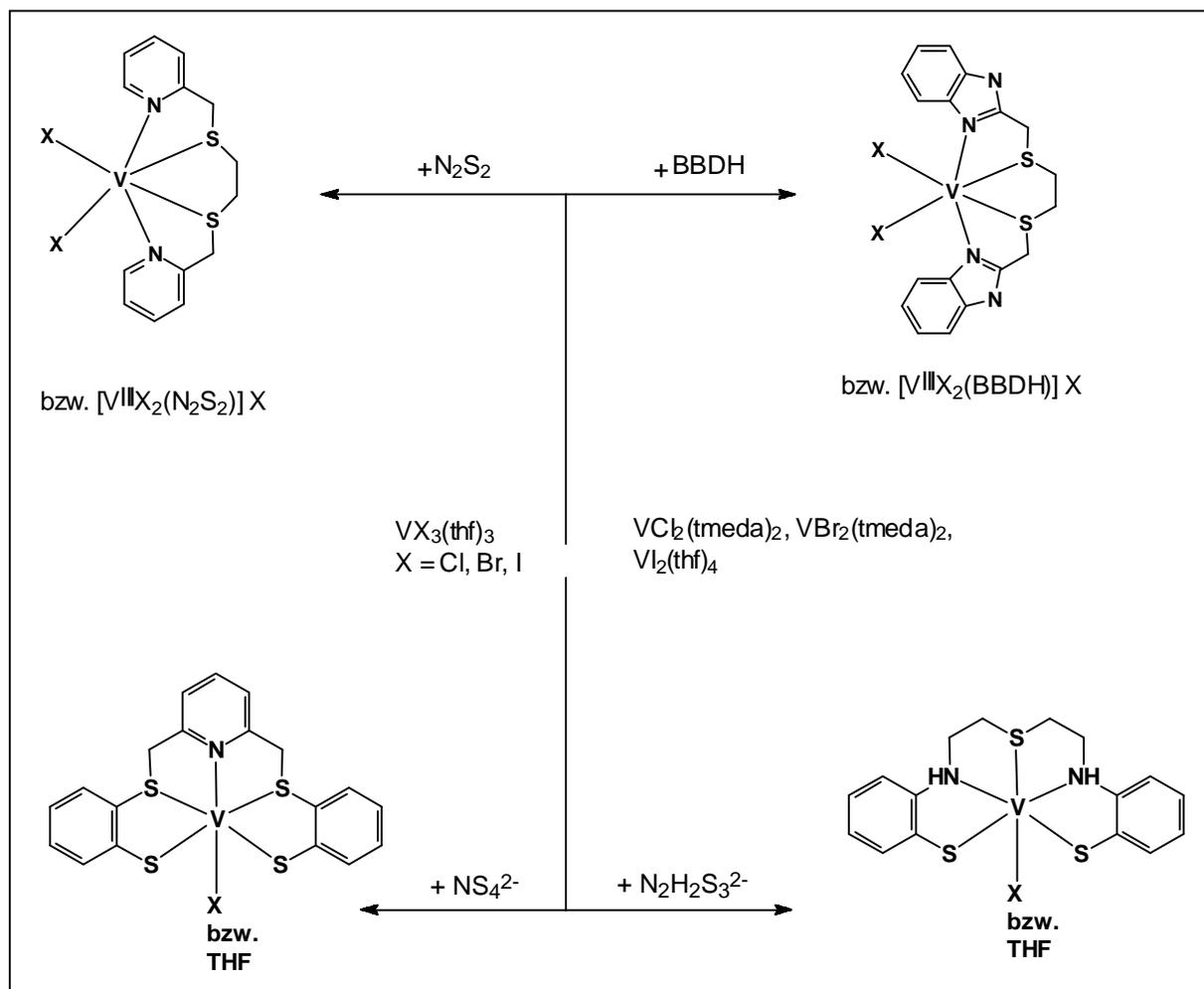
From a side-reaction between $VI_3(thf)_3$ and N_2S_2 , green crystals of the complex $[VOCl(N_2S_2)]I$ (cf. figure D1) have been obtained. In this compound, the vanadium(IV) centre attains an octahedral coordination sphere. The vanadyl oxygen and the chloro ligand are disordered, the degree of disorder amounting to ca. 32-35%. The V=O (ca. 1.68 Å) and V-Cl distances (ca. 2.43 Å) are thus only approximate values. The V-S bond lengths range from 2.530(2) to 2.597(2) Å; the NVN angle (155°) deviates considerably from the one expected for ideal octahedral geometry and emphasises the distortions in this complex. The large EPR hyperfine coupling constants point towards ineffective delocalisation of the unpaired electron on vanadium towards the ligand system.

Based on IR and NMR data and on elemental analyses, the coordination mode for the pentadentate and hexadentate ligands N_2S_3 and N_2S_4 is assumed to be comparable to that found for the tetradentate ligands. One or two of the thioether functions remain uncoordinated. Bridging modes, leading to oligomerisation, cannot be excluded.

Experiments directed towards substitution of halogeno ligands (bromo and iodo functions in particular), carried out with the dilithium salts of ethanediol, salicylic acid and dipicolinic acid, afforded brown, sparingly soluble products, the characteristics of which showed that the expected compounds were obtained in low yields only, which could not be separated from the predominant decomposition products. From the reaction between $VBr_2(BBDH)$ and Li_2SEtS , light brown crystals of $BBDH \times THF$ were obtained and investigated by X-ray crystallography (cf. figure D1).

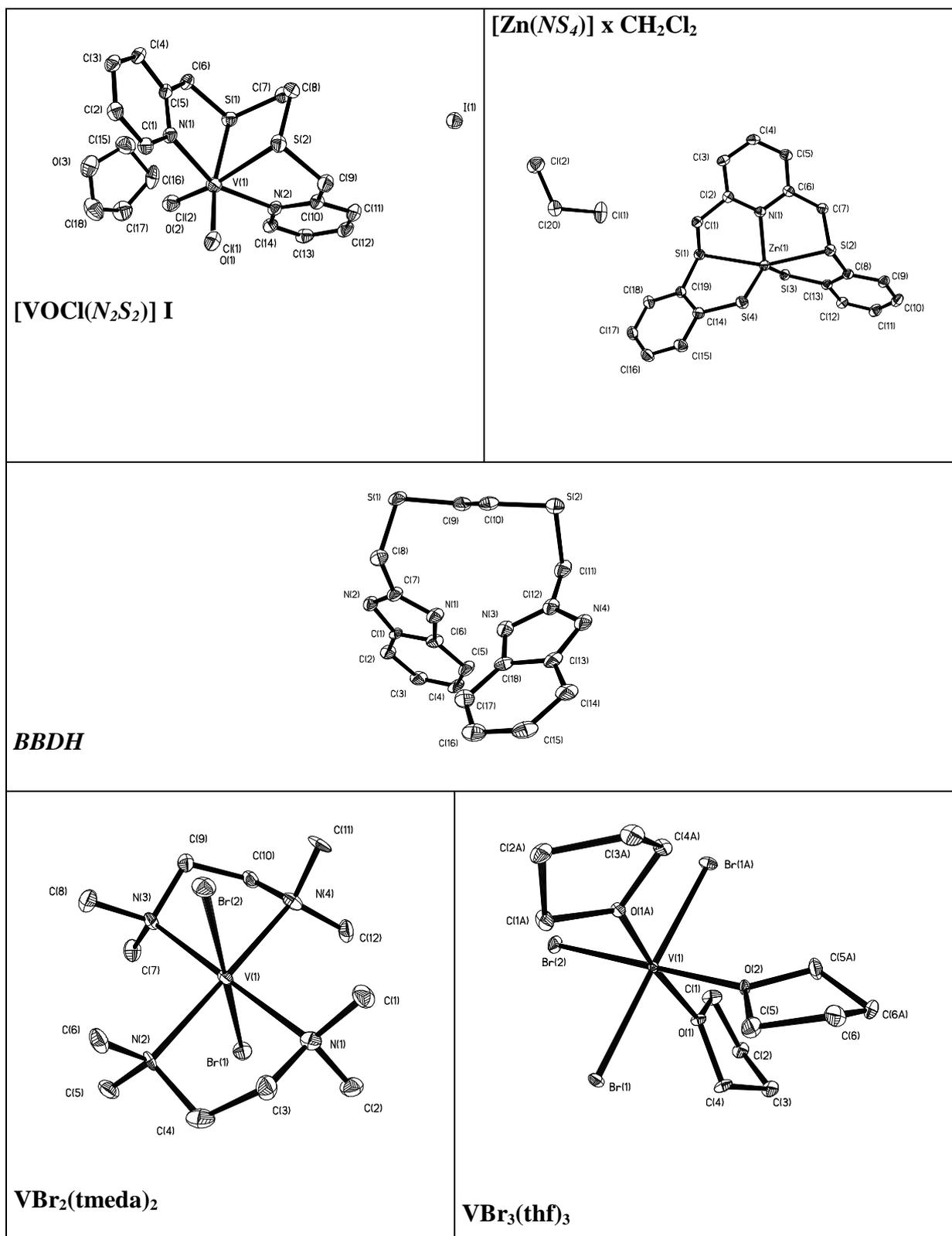
Complexes with pentadentate thioether-thiol ligands

In order to synthesise model compounds for V-Nase in a single step, the V(II) and V(III) precursors were reacted with the alkali salts of the ligands NS_4-H_2 and $N_2H_2S_3-H_2$. The reaction of the V(II) precursor $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ gave rise to the formation and isolation of a crystalline zinc complex of composition $[Zn(NS_4)]$ (cf. figure D1) as a by product, containing the zinc ion in a distorted trigonal-bipyramidal environment. The angle S-Zn-S between the axial thioether functions amounts to 158° ; these are hence bent towards the pyridine ring, the



Scheme D1: V(II)- and V(III)-Complexes of N_2S_2 , $BBDH$, NS_4^{2-} and $N_2H_2S_3^{2-}$

nitrogen of which together with the two thiolate sulfurs forms the trigonal plane. The Zn-S bond lengths clearly differ, depending on the nature of the sulfur functions, i.e. thioether (2.590(1) Å and 2.644(1) Å) or thiolate (around 2.28 Å). In order to ascertain that zinc is not, in part, isomorphically replaced by vanadium, the precipitate from the solution from which the crystals were obtained was subjected to an X-ray fluorescence analysis, revealing a vanadium content of ca. 10%. In the crystal, the possible degree of disorder was below the standard deviation. For the vanadium compounds containing the NS_4 ligand, a coordination analogous to the zinc complex was assumed, based on spectroscopic and analytical evidence. In contrast to the zinc complex, a sixth coordination site is occupied by THF (in the V(II) complexes) or by halogenide (in the V(III) complexes). Reactions with $Li_2N_2H_2S_3$ also led to compounds of composition $[V^{II}(L)(thf)]$ or $[V^{III}X(L)]$ ($L = NS_4^{2-}, N_2H_2S_3^{2-}$; $X = Cl, Br, I$) (see Scheme D1).

Abb. D1: Crystal Structures of [VOCl(N₂S₂)]I, [Zn(NS₄)], BBDH, VBr₂(tmeda)₂ and VBr₃(thf)₃

X-ray absorption and diffraction spectrometry of V(II) and V(III) complexes

Vanadium L-edge XANES measurements of the compounds $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$ and $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{Br}$ show that the coordination sphere in these two complexes is identical. The absorption peaks for excitations of electrons out of the 2s and 2p levels are clearly distinct. The absorbance maxima for the V(II) complex (which is readily oxidised by the synchrotron radiation) are at 514.5 and 522.3 eV, the corresponding peaks for the rather stable V(III) complex at 516.1 and 523.4 eV.

K-edge XAS measurements of the complexes $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ and $\text{VBr}_3(9\text{S}3)$ were carried out in order to evaluate the coordination environment of vanadium and to determine bond lengths. Bond lengths obtained from the EXAFS region of $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ are not quite in accord with those determined from an X-ray diffraction study. The crystal structure of the compound, previously refined in the space group $\text{P}2_1/\text{n}$, was redetermined in the lower symmetry group $\text{P}2(1)$ to circumvent disorder problems of the carbons of the ethylene bridge of the tmeda ligand. The distances V-Br (ca. 2.67 Å) and V-N (2.33 Å) and the overall, almost ideal octahedral structure are in accord with the data from the literature. In contrast to $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$, the EXAFS distances for $\text{VBr}_3(9\text{S}3)$ (2.482(6) Å) agree with those from the X-ray diffraction analysis of $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$, if the fact is taken into account that EXAFS data on this compound can provide a mean distance for the axial and the two equatorial bromo ligands only. Equally, the V-S distances (2.516(11) Å) correspond with those reported in the literature for V(III)-thioether complexes. Contrasting the facial arrangement in $\text{VBr}_3(9\text{S}3)$, $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ attains a meridional structure with two bromo ligands in the axial position (V-Br = 2.546(2) Å). The third bromine (V-Br = 2.454(3) Å), together with the THF ligands (V-O = 2.04-2.07 Å) forms the equatorial plane.

E. Experimenteller Teil

1. Physikalische Messungen

1.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem FT-IR-Spektrometer Perkin-Elmer 1720 aufgenommen (ν -Bereich: 400-4000 cm^{-1}). Die Substanzen wurden als KBr-Presslinge präpariert. FIR-Spektren der Verbindungen wurden als KBr- oder CsI-Presslinge an dem Gerät 1700 XFT der Firma Perkin-Elmer (ν -Bereich: 50-500 cm^{-1}) gemessen.

1.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte entweder an einem Spektrometer AM 360 der Firma Bruker bei 360,14 MHz oder an einem Gerät Gemini-200 BB der Firma Varian bei 199,98 MHz. Die Lösungen wurden in 5-mm-Röhrchen über einen Messbereich von 0-12 ppm relativ zum internen Standard TMS vermessen.

^{13}C -NMR-Spektren wurden an dem Spektrometer AM 360 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 90,57 MHz in 10mm Röhrchen aufgenommen. Als interner Standard wurde TMS verwendet und der Messbereich betrug 0-200 ppm.

1.3 Elementaranalysen

Zur Bestimmung der prozentualen Anteile der Substanzen an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff diente ein Gerät vom Typ Elementaranalysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus, das nach dem Prinzip der Mikroverbrennungsanalyse arbeitet.

Quantitative Vanadiumbestimmungen erfolgten nach Aufschluss der Proben in HNO_3 / HClO_4 und Reduktion des Vanadiums mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ photometrisch als $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Sämtliche Analysen wurden in der Abteilung für analytische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

1.4 ESR-Spektroskopie

Die Aufnahme des ESR-Spektrums erfolgte mit dem Gerät ESP-300 E der Firma Bruker bei einer Frequenz von 9,75 GHz (X-Band) in 4 mm Probenröhrchen sowohl bei Raumtemperatur (isotrop) als auch bei 100 K (anisotrop).

1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Messungen an der K-Kante des Vanadiums wurden mit einer Strahlung von etwa 5465 eV an der Beamline E4 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) vorgenommen. Die festen Proben wurden als Polyethylen-Pillen mit 20% Substanzgehalt bei Raumtemperatur vermessen. Für die Fourier-Transformationen wurden Energien von $E_0 = 5465$ eV sowie k^3 -Gewichtung verwendet.

Die Messungen an der L-Kante wurden an der Beamline 4.02 des Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Kalifornien, USA, bei einer Energie von etwa 520 eV durchgeführt. Die Proben wurden in einer Glove-Box unter N_2 auf Klebeband präpariert und bei einer Temperatur zwischen 20 und 30 K vermessen.

1.6 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen durchgeführt. Die Messungen der Beugungsmuster erfolgte nach der $\theta/2\theta$ -Methode auf Vierkreisdiffraktometern a) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å) auf einem Gerät Hilger & Watts Y 290 oder b) mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54178$ Å) auf einem Gerät Enraf-Nonius Cad 4. Folgende Programme wurden verwendet:

ANALYSE	Berechnung von molaren Massen und Absorptionskoeffizienten [60]
Y 290	Steuerung Hilger & Watts Y 290 [61]
WATSHL	Datenreduktion, Umwandlung der am Y 290 gemessenen Daten in das SHELX(S)-Format [62]
XPREP	Raumgruppenbestimmung [63]
SHELXS-86	Lösung des Phasenproblems [64]

SHELXL-93	Verfeinerung [65]
PLUTON	Molekülzeichnungen [66]
XPW	Molekülzeichnungen [67]
PLATON 95	Molekülgeometrie, Molekülsymmetrie, Absorptionkorrektur [68]

Die für die Strukturanalysen angegebenen Gütefaktoren sind wie folgt definiert:

$$R1 = \frac{\sum_h \left| |F_o(h)| - |F_c(h)| \right|}{\sum_h |F_o(h)|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_h w \left[F_o(h)^2 - F_c(h)^2 \right]^2}{\sum_h w \left[F_o(h)^2 \right]^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_h w \left[F_o(h)^2 - F_c(h)^2 \right]^2}{(n - p)}}$$

Der Gütefaktor wR2 basiert auf den Quadraten der Strukturformfaktoren und ist daher aus zwingenden statistischen Gründen 2-3 mal so groß wie R1.

Die äquivalenten Temperaturfaktoren werden als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors berechnet:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

1.7 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die RFA-Messung wurde auf einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer Spectro X-Lab der Firma Spectro A.I., Kleve, durchgeführt. Über ein Sekundärtarget trifft die Strahlung auf die Probe. Die Fluoreszenzstrahlung wird in einem Halbleiter-Detektor mit einem Bereich von 25 keV gemessen. Die Probenpräparation erfolgte durch Einbringen der Substanz in eine Küvette (~ 30mg), die mit einem Membranfilter mit 0,45 μ m mittlerer Porengröße abgedeckt wurde.

1.8 Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen der untersuchten Vanadiumkomplexe wurden mit einem Gerät LF 410 der Firma WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten) und einer Platinelektrode LTA 100 der Firma WTW bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentrationen im Lösungsmittel DMSO betragen zwischen 2 und 3 mmol /Liter.

2. Allgemeine Arbeitsmethoden, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit wurden alle Reaktionen mit Hilfe der Schlenktechnik unter N₂ durchgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden im Hochvakuum getrocknet und unter N₂ aufbewahrt.

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert:

THF p.a. wurde 48 h über LiAlH₄ gekocht und anschließend destilliert.

Pentan wurde 24 h über LiAlH₄ gekocht und anschließend auf Molsieb 4Å destilliert.

Dichlormethan wurde 24 h über CaH₂ gekocht und anschließend destilliert.

Acetonitril p.a. wurde 24 h über Phosphorpentoxid gekocht und anschließend auf frisch regeneriertes Molsieb 3Å destilliert.

Ethanol und Methanol wurden über Magnesiumspänen unter Zusatz von ca. 1 ml CCl₄ pro Liter Lösungsmittel 6 h gekocht und auf frisch regeneriertes Molsieb 3Å destilliert.

TMEDA wurde durch 12stündiges Kochen über Natrium und anschließende Destillation absolutiert.

DMSO-d₆ wurde 6 h bei 120°C über CaH₂ gerührt und anschließend bei vermindertem Druck auf frisch regeneriertes Molsieb 3Å destilliert.

Mit Ausnahme der unten aufgelisteten Substanzen wurden sämtliche Chemikalien über den einschlägigen Handel (Aldrich, Merck, Fluka, Acros) bezogen.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

VCl ₃ (thf) ₃ [40]	VCl ₂ (tmeda) ₂ [37]
VBr ₃ (thf) ₃ [41]	VBr ₂ (tmeda) ₂ [38]
VI ₂ (thf) ₄ [39]	VI ₃ (thf) ₃ [27]

$[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6][\text{AlCl}_2\text{Et}_2]$ [44]	$[\text{V}_2(\mu\text{-Br})_3(\text{thf})_6][\text{AlBr}_2\text{Et}_2]$ [50]
N_2S_2 [42]	N_2S_3 [30]
N_2S_4 [31, 48]	<i>BBDH</i> [33]
<i>9S3</i> [49]	$NS_4\text{-}H_2$ [35]
$N_2H_2S_3\text{-}H_2$ [36]	

3. Spezielle Darstellungsmethoden

3.1 Umsetzungen mit 1,6-Bis(2-pyridyl)-2,5-dithiahexan (N_2S_2)

3.1.1 Darstellung von $VBr_2(N_2S_2)$

0,35 g (0,79 mmol) $VBr_2(\text{tmeda})_2$ wurden in 20 ml THF gelöst und mit 0,22 g (0,79 mmol) N_2S_2 versetzt. Sofort nach der Zugabe färbte sich das Reaktionsgemisch rot. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das rote Produkt abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,24 g (62%); roter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}] : 1600, 1561 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 1477, 1436 $\delta(\text{CH-S})$; 768, 712 $\delta(\text{monosubst. Aromat})$

FIR (KBr) [cm^{-1}] : 431, 377, 363, 301, 284, 276 $\nu(\text{V-S-}, \text{V-Br})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2\text{V}$) = 487,18 g/mol (in Klammern die berechneten Werte): N 5,51 (5,78); C 32,02 (34,65); H 3,67 (3,33)

3.1.2 Darstellung von $VI_2(N_2S_2)$

Eine Lösung von 220 mg (0,36 mmol) $VI_2(\text{thf})_4$ in 20 ml THF wurde mit 1000 mg (0,36 mmol) N_2S_2 versetzt und 3h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der dunkelrote Niederschlag abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet. Teile des Produktes wurden in Dichlormethan gelöst und bei 0° C auskristallisiert. Die Qualität der erhaltenen Kristalle reichte jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht aus.

Ausbeute: 120 mg (57%); dunkelroter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}] : 1599, 1561 $\nu(\text{C}=\text{C-}, \text{C}=\text{N})$; 1476, 1435 $\delta(\text{CH-S})$; 1321 (CH-S wagging); 776, 755, 712 (monosubst. Aromat)

FIR (KBr) [cm^{-1}] : 428, 380, 362, 311 $\nu(\text{V-S}, \text{V-I})$

Elementaranalyse: M (C₁₄H₁₆N₂S₂I₂V) = 581,18 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)

N 4,69 (4,82), C 28,70 (28,93), H 2,94 (2,77)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 8,45; 7,74; 7,40; 7,24 (8H, **H_{ar}**) 3,83 (s, 4H, Ar-CH₂-S-); 2,67 (s, 4H, -S-CH₂-CH₂-S-)

3.1.3 Darstellung von [VCl₂(N₂S₂)]Cl

Zu einer Lösung von 740 mg (1,98 mmol) VCl₃(thf)₃ in 20 ml THF wurden 550 mg (1,98 mmol) N₂S₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort blau und wurde nach 2stündigem Kochen unter Rückfluss abfiltriert. Der blauviolette Niederschlag wurde mit wenig THF gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 820 mg (95%); blavioletter Feststoff

IR (KBr) [cm⁻¹] : 1615, 1566 ν(C=C, C=N); 1467, 1439 δ(CH-S); 776, 754 (monosubst. Aromat)

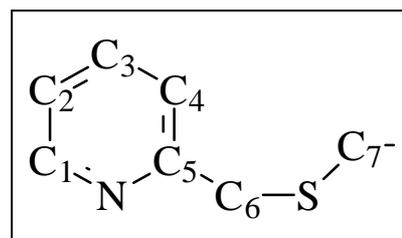
FIR (KBr) [cm⁻¹] : 431, 376, 356, 325 ν(V-S, V-Cl)

Elementaranalyse: M (C₁₄H₁₆N₂S₂Cl₃V) = 433,73 g/mol; (in Klammern die berechneten Werte) N 5,14 (6,46) C 34,97 (38,77) H 4,21 (3,71)

Vanadiumbestimmung : (in Klammern der berechnete Wert) 11,48 (11,75)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 8,49 (d, 2H, **C₁-H**); 7,81 (t, 2H, **C₃-H**); 7,44 (d, 2H, **C₄-H**); 7,31 (t, 2H, **C₂-H**); 3,85 (s, 4H, Ar-CH₂-S-); 2,66 (s, 4H, -S-CH₂-CH₂-S-)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 158,20 (**C₅**); 148,12 (**C₁**); 137,62 (**C₃**); 123,33 (**C₄**); 122,24 (**C₂**); 36,09 (**C₆**); 30,67 (**C₇**)



3.1.4 Darstellung von [VBr₂(N₂S₂)]Br

Zu 380 mg (0,75 mmol) VBr₃(thf)₃ wurden 210 mg (0,75 mmol) N₂S₂ gegeben und in ca. 30 ml Dichlormethan 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde ein graublauer Niederschlag abfiltriert, der mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 360 mg (63,4%); graublauer Feststoff

IR (KBr) [cm⁻¹] : 1613, 1534 ν(C=C, C=N); 1463, 1415 δ(CH-S); 780, 747 ν(monosubst. Aromat)

FIR (KBr) [cm⁻¹] : 429, 376, 356, 295 ν(V-S, V-Br)

Elementaranalyse : M (C₁₄H₁₆N₂S₂Br₃V) = 567,08 g/mol; (in Klammern die berechneten Werte) N 4,24 (4,94) C 29,59 (29,65) H 3,30 (2,84)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 8,49; 7,83; 7,46; 7,32 (8H, \mathbf{H}_{ar}); 3,85 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-S-}$); 2,65 (s, 4H, $-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$);

3.1.5 Darstellung von $[\text{VI}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$

180 mg (0,28 mmol) $\text{VI}_3(\text{thf})_3$ wurden in 20 ml THF gelöst, 80 mg (0,29 mmol) N_2S_2 hinzugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Laufe der Reaktion färbte sich das schwarze Gemisch blau. Ein türkisblauer Niederschlag konnte abfiltriert werden. Nach dem Waschen mit wenig THF wurde er im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (70,6%); türkisblauer Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1602, 1564, 1534 $\nu(\text{C}=\text{C-}, \text{C}=\text{N})$; 1481, 1438 $\delta(\text{CH-S})$; 768, 754 (mono-subst. Aromat)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 429, 373, 353, 303 $\nu(\text{V-S}, \text{V-I})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{I}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{V}$) = 708,08 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[\text{VI}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I} \times 1/2 \text{ THF}$) N 4,06 (3,76) C 25,81 (25,83) H 2,79 (2,71)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 8,53; 7,88; 7,50; 7,36 (8H, \mathbf{H}_{ar}); 3,88 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-S-}$); 2,67 (s, 4H, $-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$)

3.1.6 Darstellung von $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ aus verunreinigtem $\text{VI}_3(\text{thf})_3$ und N_2S_2

Bei einem anderen Ansatz wurde leicht verunreinigtes $\text{VI}_3(\text{thf})_3$ mit dem Liganden N_2S_2 umgesetzt. Hierbei wurde ein blauvioletttes Hauptprodukt erhalten. Im Filtrat bildeten sich nach einigen Tagen bei 0°C grüne, nadelförmige Kristalle, die dem Nebenprodukt $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$ entsprechen. Neben der Röntgenstrukturanalyse konnte diese Verbindung mit Hilfe der Elektronenspinresonanzspektroskopie charakterisiert werden.

EPR (THF, RT): $g_0 = 2,0062$; $A_0 = 111,4 \text{ G}$

EPR (THF; 100 K): $A_{\parallel} = 178,3 \text{ G}$; $A_{\perp} = 78,3 \text{ G}$

3.2 Umsetzungen mit 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (BBDH)

3.2.1 Darstellung von $\text{VCl}_2(\text{BBDH})$

250 mg (0,71 mmol) $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$ wurden zusammen mit 250 mg (0,71 mmol) *BBDH* in 30 ml THF 2 h unter Rückfluss gekocht. Im Laufe der Reaktion bildete sich ein schwerlöslicher, hellbrauner Niederschlag, der mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 300 mg (88,7%); hellbrauner Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3232-2914 ν (N-H, C-H); 1620, 1594, 1519 ν (C=C, C=N); 1448, 1398 δ (CH-S); 1276 (CH-S-wagging); 767, 744 (aromat. Subst.)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 435, 374, 341, 316, 306 ν (V-S, V-Cl)

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{V}$) = 476,35 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
N 11,78 (11,76) C 44,90 (45,39) H 4,10 (3,81)

3.2.2 Darstellung von $\text{VBr}_2(\text{BBDH})$

220 mg (0,5 mmol) $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ wurden mit 180 mg (0,5 mmol) *BBDH* versetzt und in 20 ml THF 1 h unter Rückfluss gekocht. Das dabei gebildete gelbe Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (88,4%); gelber Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3172-2918 ν (N-H, C-H); 1620, 1593, 1522 ν (C=C, C=N); 1449, 1396 δ (CH-S); 1276 (CH-S-wagging); 748 (aromat. Subst.)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 433, 345, 293 ν (V-S, V-Br)

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{V}$) = 565,25 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
N 10,02 (9,95); C 37,96 (38,37); H 3,74 (3,29)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) [ppm]: 7,63; 7,34 (d, 8H, \mathbf{H}_{ar}); 4,16 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-S-}$); 2,83 (s, 4H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$)

3.2.3 Darstellung von $\text{VI}_2(\text{BBDH})$

360 mg (0,6 mmol) $\text{VI}_2(\text{thf})_4$ und 190 mg (0,6 mmol) *BBDH* wurden in 20 ml THF 2 h unter Rückfluss gekocht. Es bildete sich ein schwerlöslicher hellbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 350 mg (88,5%); hellbrauner Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3195-2919 ν (N-H, C-H); 1618, 1593, 1519, ν (C=C, C=N); 1446, 1412, 1398 δ (CH-S); 1276 (CH-S-wagging); 767, 744 (aromat. Subst.)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 432, 372, 321, 291 ν (V-S, V-I)

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{V}$) = 659,25 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
N 8,95 (8,50); C 34,51 (32,80); H 3,15 (2,75)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) [ppm]: 7,47; 7,13 (d, 8H, \mathbf{H}_{ar}); 3,95 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-S-}$); 2,78 (s, 4H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$);

3.2.4 Darstellung von $[VCl_2(BBDH)]Cl$

180 mg (0,48 mmol) $VCl_3(thf)_3$ wurden in 20 ml THF gelöst und nach Zugabe von 160 mg (0,48 mmol) *BBDH* 2 h unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich ein violetter Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 210 mg (84,3%); violetter Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 3053-2634 $\nu(C-H)$; 1622, 1592, 1532 $\nu(C=C, C=N)$; 1455, 1447, 1437 $\delta(CH-S)$; 1276 (CH-S wagging); 749 (aromat. Subst.)

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 434, 375, 329 $\nu(V-S, V-Cl)$

Elementaranalyse: M ($C_{18}H_{18}Cl_3N_4S_2V$) = 511,8 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[VCl_2(BBDH)]Cl \times 1/2 THF$) N 10,54 (10,23); C 44,40 (43,85); H 4,29 (4,04)

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 7,57-7,54; 7,26-7,23 (d, 8H, H_{ar}); 4,06 (s, 4H, Ar- CH_2-S-); 2,81 (s, 4H, $-S-CH_2-CH_2-S-$)

3.2.5 Darstellung von $[VBr_2(BBDH)]Br$

270 mg (0,53 mmol) $VBr_3(thf)_3$ und 190 mg (0,53 mmol) *BBDH* wurden in 20 ml Acetonitril 2 h unter Rückfluss gekocht. Ein schwerlöslicher, violetter Niederschlag bildete sich. Nach dem Abfiltrieren wurde er mit THF gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (86,8%); violetter Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 3067-2611 $\nu(C-H)$; 1621, 1595, 1530 $\nu(C=C, C=N)$; 1452 $\delta(CH-S)$; 1273 (CH-S-wagging); 746 (aromat. Subst.)

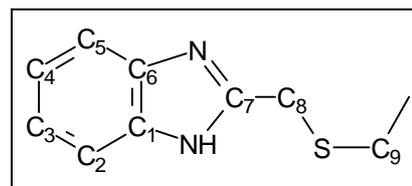
FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 431, 342 $\nu(V-S, V-Br)$

Elementaranalyse: M ($C_{18}H_{18}Br_3N_4S_2V$) = 645,15 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[VBr_2(BBDH)] Br \times 2 CH_3CN$) N 11,18 (11,55); C 36,87 (36,33); H 3,45 (3,33)

Vanadiumbestimmung: aus der Umsetzung in THF (in Klammern der Wert für $[VBr_2(BBDH)] Br \times 1/2 THF$) 7,37 (7,48)

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 7,59 (d, 4H, C_2-H, C_5-H); 7,29 (d, 4H, C_3-H, C_4-H); 4,10 (s, 4H, Ar- CH_2-S-); 2,82 (s, 4H, $-S-CH_2-CH_2-S-$)

$^{13}C-NMR$ (DMSO- d_6) [ppm]: 151,9 (C_7); 137,1 (C_1, C_6); 122,3 (C_3, C_4); 114,5 (C_2, C_5); 30,5 (C_8); 27,1 (C_9)



3.2.6 Darstellung von $[VI_2(BBDH)]I$

330 mg (0,51 mmol) $VI_3(thf)_3$ wurden zusammen mit 180 mg (0,51 mmol) *BBDH* in 30 ml THF 2 h unter Rückfluss gekocht, wobei das violette Produkt ausfiel. Es wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (80,3 %); violetter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3100-2920 $\nu(C-H)$; 1622, 1561 $\nu(C=C, C=N)$; 1452, 1391 $\delta(CH-S)$; 1274 ($CH-S$ wagging); 747 (aromat. Subst.)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 432, 372, 330 $\nu(V-S, V-I)$

Elementaranalyse: $M(C_{18}H_{18}I_3N_4S_2V) = 786,16$ g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
N 7,74 (7,13); C 34,03 (27,50); H 3,47 (2,31)

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 7,56; 7,24 (d, 8H, H_{ar}); 4,06 (s, 4H, Ar- CH_2-S-); 2,82 (s, 4H, -S- CH_2-CH_2-S-)

3.3 Umsetzungen mit 1,9-Bis(2-pyridyl)-2,5,8-trithianonan (N_2S_3)

3.3.1 Darstellung von $VI_2(N_2S_3)$

190 mg (0,32 mmol) $VI_2(thf)_4$ wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und 110 mg (0,32 mmol) N_2S_3 hinzugegeben. Aus der weinroten Lösung fiel nach einstündigem Rühren wenig violetter Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (28,9 %); violetter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1602, 1565, 1535 $\nu(C=C, C=N)$; 1478, 1437 $\delta(CH-S)$; 770, 754 δ (mono-subst. Aromat)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 404, 377, 352, 288 $\nu(V-S, V-I)$

Elementaranalyse: $M(C_{16}H_{20}I_2N_2S_3V) = 641,30$ g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
N 5,07 (4,37); C 33,82 (29,97); H 3,98 (3,14)

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 8,47(d), 7,75(t), 7,42(d), 7,25(t) (8H, aromatische H); 3,85 (s, 4H, Ar- CH_2-S-); 2,67 (m, 8H, -S- CH_2-CH_2-S-)

3.3.2 Darstellung von $[VCl_2(N_2S_3)]Cl$

460 mg (1,23 mmol) $VCl_3(thf)_3$ wurden mit 420 mg (1,23 mmol) N_2S_3 versetzt und in 30 ml THF gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch violett färbte. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde abschließend noch 1 h unter Rückfluss gekocht und daraufhin filtriert, mit THF gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 440 mg (72,8 %); violetter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1627, 1616, 1539 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 1466, 1422 $\delta(\text{CH}-\text{S})$; 781, 750 (monosubst. Aromat)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 432, ca. 380, ca. 360, 329 $\nu(\text{V}-\text{S}, \text{V}-\text{Cl})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}_3\text{V}$) = 493,85 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) N 4,91 (5,67); C 37,76 (38,91); H 4,56 (4,08)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) [ppm]: 8,49-8,48(d), 7,83-7,79(t), 7,46-7,44(d), 7,32-7,28(t) (8H, aromatische H); 3,85 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2-\text{S}-$); 2,66 (m, 8H, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$)

3.3.3 Darstellung von $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_3)]\text{Br}$

290 mg (0,57 mmol) $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ wurden zusammen mit 190 mg (0,57 mmol) N_2S_3 in 20 ml THF eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Das in THF unlösliche, blaue Produkt wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat ergab sich nach der Zugabe von Pentan eine geringe Menge weiteren Produktes.

Ausbeute: 250 mg (69,2%); blauer Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1604, 1565, 1537 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 1465, 1420 $\delta(\text{CH}-\text{S})$; 774, 756 (monosubst. Aromat)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 377, 352, 280 $\nu(\text{V}-\text{S}, \text{V}-\text{Br})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{N}_2\text{S}_3\text{V}$) = 627,20 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) N 3,75 (4,49); C 28,50 (30,78); H 3,50 (3,23)

3.4 Umsetzungen mit 1,12-Bis(2-pyridyl)-2,5,8,11-tetrathiadodecan (N_2S_4)

3.4.1 Darstellung von $[\text{VCl}_2(\text{N}_2\text{S}_4)]\text{Cl}$

860 mg (2,3 mmol) $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ wurden in 40 ml THF gelöst und 910 mg (2,3 mmol) N_2S_4 hinzugegeben. Das violette Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss gekocht. Der violette Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 970 mg (76,0%); violetter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1626, 1615, 1604 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 1466, 1439, 1423 $\delta(\text{CH}-\text{S})$; 775, 757 (monosubst. Aromat)

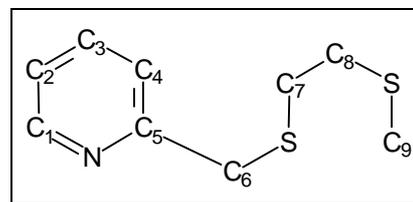
FIR (KBr) [cm^{-1}]: 431, 380, 360, 332 $\nu(\text{V}-\text{S}, \text{V}-\text{Cl})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}_4\text{V}$) = 553,97 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) N 4,30 (5,06); C 36,98 (39,03); H 4,71 (4,37);

Chlorbestimmung : (in Klammern der berechnete Wert) 22,78 (19,20)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 8,47-8,46 (d, 2H, $\text{C}_1\text{-H}$); 7,85-7,76 (t, 2H, $\text{C}_3\text{-H}$); 7,49-7,41 (d, 2H, $\text{C}_4\text{-H}$); 7,29-7,26 (t, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$); 3,85 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-S}$ -); 2,66 (m, 12H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ -)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 158,3 (C_5); 148,1 (C_1); 137,6 (C_3); 123,4 (C_4); 122,2 (C_2); 36,0 (C_6); 30,9, 30,7 (C_7 , C_8 , C_9)



3.4.2 Darstellung von $[\text{VBr}_2(\text{N}_2\text{S}_4)]\text{Br}$

630 mg (1,24 mmol) $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ wurden in 30 ml THF gelöst und 490 mg (1,24 mmol) des Liganden N_2S_4 hinzugegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich ein dunkelblauer Niederschlag, der abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 490 mg (57,2 %); dunkelblauer Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1614, 1604, 1565, 1537 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$; 1465, 1420 $\delta(\text{CH-S})$; 774, 749 (monosubst. Aromat)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 430, 376, 352, 275 $\nu(\text{V-S}, \text{V-Br})$

Elementaranalyse: $M(\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{N}_2\text{S}_4\text{V}) = 687,32$ g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
N 3,46 (4,10) C 29,14 (31,59) H 3,68 (3,54)

3.5 Umsetzungen mit 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3)

3.5.1 Darstellung von $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(9\text{S3})_2]\text{Cl}$

400 mg (0,5 mmol) $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6][\text{AlCl}_2\text{Et}_2]$ wurden in 30 ml Dichlormethan mit 180 mg (1 mmol) 9S3 versetzt. Aus der dunkelgrünen Lösung fiel nach einstündigem Rückflusskochen ein grauer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 160 mg (53,0%); grauer Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1446, 1409 $\delta(\text{CH-S})$; 1277 (CH-S wagging); 934, 899, 827

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 437, 343, 283 $\nu(\text{V-S}, \text{V-Cl})$

Elementaranalyse: $M(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{S}_6\text{V}_2) = 604,41$ g/mol (in Klammern die Werte für $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(9\text{S3})_2] \text{Cl} \times 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$) C 21,47 (21,71) H 3,77 (3,64)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 3,07 (s, 12H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ -)

3.5.2 Darstellung von $VBr_2(9S3)(thf)$

110 mg (0,11 mmol) $[V_2(\mu-Br)_3(thf)_6][AlBr_2Et_2]$ wurden mit 40 mg (0,22 mmol) 9S3 in 10 ml THF 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein blauer Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde.

Ausbeute: 65 mg (62,4%); blauer Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1452, 1410 δ (CH-S); 1281 (CH-S wagging); 1031 ν (C-O, thf); 881, 828

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 435, 353, 280, 269 ν (V-S, V-Br)

Elementaranalyse: M ($C_{10}H_{20}OBr_2S_3V$) = 463,22 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
C 25,38 (25,93); H 4,31 (4,35)

1H -NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 3,60 (s, 4H, THF); 3,07 (s, 12H, -S- CH_2 - CH_2 -S-); 1,76 (s, 4H, THF)

3.5.3 Darstellung von $VI_2(9S3)(thf)$

Zu 260 mg (0,44 mmol) $VI_2(thf)_4$ in 20 ml THF wurden 80 mg (0,44 mmol) 9S3 gegeben und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Das Produkt wurde als blauer Niederschlag abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 175 mg (71,3 %); blauer Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1445, 1406 δ (CH-S); 1028 ν (C-O, thf); 874

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 434, 352, 300 ν (V-S, V-I)

Elementaranalyse: M ($C_{10}H_{20}I_2OS_3V$) = 557,22 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $VI_2(9S3)(thf) \times 2/3$ THF) C 24,95 (25,13); H 4,31 (4,22)

3.5.4 Darstellung von $VCl_3(9S3)$

440 mg (1,18 mmol) $VCl_3(thf)_3$ und 210 mg (1,18 mmol) 9S3 wurden in 30 ml Dichlormethan 1 h unter Rückfluss gekocht. Beim Filtrieren konnte ein pinkfarbendes Produkt abgetrennt werden, das mit wenig Dichlormethan gewaschen und danach im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 300 mg (75,8%); rosa Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1446, 1408 δ (CH-S); 936, 901, 827

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 437, 344 ν (V-S, V-Cl)

Elementaranalyse: M ($C_6H_{12}Cl_3S_3V$) = 337,66 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
C 21,37 (21,34); H 3,60 (3,58)

3.5.5 Darstellung von $VBr_3(9S3)$

Nach zweistündigem Kochen von 460 mg (0,91 mmol) $VBr_3(thf)_3$ und 160 mg (0,90 mmol) 9S3 in 30 ml Dichlormethan wurde ein rotbrauner Niederschlag abfiltriert, der gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 330 mg (77,0%); dunkelroter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1440, 1407 δ (CH-S); 963, 902, 827

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 436, 308, 275, 262 ν (V-S, V-Br)

Elementaranalyse: M ($C_6H_{12}Br_3S_3V$) = 471,01 g/mol (in Klammern die berechneten Werte)
C 15,97 (15,30); H 2,60 (2,57)

1H -NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 3,05 (s, 12H, -S- CH_2 - CH_2 -S-)

3.5.6 Darstellung von $VI_3(9S3)$

210 mg (0,32 mmol) $VI_3(thf)_3$ wurden in 20 ml THF gelöst und 60 mg (0,32 mmol) 9S3 hinzugegeben. Die Lösung färbte sich während des Kochens braun. Nach 2 h wurde die Reaktion beendet und ein rotbrauner Niederschlag abfiltriert, der gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 120 mg (62,1%); rotbrauner Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1440, 1405 δ (CH-S); 961, 902, 827

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 436, 348, 305 ν (V-S, V-I)

Elementaranalyse: M ($C_6H_{12}I_3S_3V$) = 612,01 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $VI_3(9S3) \times THF$)
C 17,42 (17,56); H 2,91 (2,94);

1H -NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 3,07 (s, 12H, -S- CH_2 - CH_2 -S-)

3.6 Substitution der Halogenfunktionen von in 3.1-3.5 dargestellten Verbindungen

Aktivierung der Liganden Ethandithiol (H_2SEtS), Salicylsäure (H_2Sali) und Pyridin-2,6-dicarbonsäure (H_2ONO)

Regelhaft wurden 1-2 mmol der zu aktivierenden Verbindung in ca. 20 ml THF oder Dichlormethan gelöst und bei $-80^\circ C$ zwei Äquivalente Butyllithium (als 1,6 molare Lösung in Hexan oder Pentan) zugetropft. Beim Rühren erwärmte sich die Lösung im Laufe von 2 h auf Raumtemperatur. Danach wurde entweder der weiße Niederschlag abfiltriert oder der zu substituierende Vanadiumkomplex direkt zugegeben.

3.6.1 Umsetzung von $VCl_3(9S3)$ mit Li_2SEtS

Nach Zugabe von 63 mg (0,6 mmol) des Dilithiumsalzes zu einer Lösung von 200 mg (0,6 mmol) $VCl_3(9S3)$ in 20 ml Dichlormethan wurde zunächst 2 h bei RT gerührt, wobei eine Umsetzung der pinkfarbenen Suspension ausblieb. Daraufhin wurde 12 h unter Rückfluss gekocht. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 80 mg (36,9%); dunkler Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1430, 1269 δ (CH-S); 1190, 899, 828

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 355, 302, 293 ν (V-S, V-Cl)

Elementaranalyse: M ($C_8H_{16}ClS_5V$) = 358,94 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[VCl(9S3)(SEtS)]$) C 18,83 (26,77) H 3,36 (4,49)

1H -NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 3,07 (s, 3H, -S-**CH₂**-**CH₂**-S- [9S3]); 2,33 (s, 4H, -S-**CH₂**-**CH₂**-S- [SEtS])

3.6.2 Umsetzung von $VI_2(N_2S_2)$ mit Li_2Sali

250 mg (0,43 mmol) frisch hergestelltes $VI_2(N_2S_2)$ wurden zu einer Suspension von 65 mg (0,43 mmol) ebenfalls frisch hergestelltem Li_2Sali in 20 ml Dichlormethan gegeben und unter Rückfluss gekocht. Die anfangs rote Lösung färbte sich im Laufe von 12 h braun, und es konnte ein brauner Niederschlag abfiltriert werden, der mit wenig Dichlormethan gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 160 mg (82,4%); brauner Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1600, 1524 ν (C=C, C=N); 1457, 1438, 1398 δ (CH-S); 1236 ν (C-O)

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 361, 273 ν (V-S, V-I)

Elementaranalyse: M ($C_{21}H_{20}N_2O_3S_2V$) = 463,48 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[V(N_2S_2)(Sali)] \times 2 LiI$) C 28,35 (34,50); H 2,96 (2,75); N 3,22 (3,83)

1H -NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 8,45; 7,75; 7,40; 7,24 (8H, **H_{ar}**); 3,84 (s, 4H, Ar-**CH₂**-S-); 2,67 (s, 4H, -S-**CH₂**-**CH₂**-S-); keine Salicylat-Resonanzen

3.6.3 Umsetzung von $VBr_3(BBDH)$ mit Li_2Sali

580 mg (1,15 mmol) $VBr_3(thf)_3$ wurden zwei Stunden in 30 ml Dichlormethan mit 400 mg (1,15 mmol) $BBDH$ bei RT gerührt und dann zu einer Suspension von 170 mg (1,15 mmol) frisch hergestelltem Li_2Sali gegeben. Nach 5 h Kochen unter Rückfluss wurde ein dunkelbraunes Produkt abfiltriert, das gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 470 mg (65,9%); brauner Feststoff; erwartetes Produkt: $[V(BBDH)(Sali)]Br$; $M = 621,45$ g/mol

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1601, 1568, 1513 $\nu(C=C, C=N)$; 1456, 1385 $\delta(CH-S)$; 1230, 1202, 1148 $\nu(C-O)$; 745 δ (subst. Aromat)

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 344, 302 $\nu(V-S, V-I)$

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 7,60, 7,30 (je 4H, H_{ar}); 4,12 (s, 4H, Ar- CH_2-S-); 2,84 (s, 4H, -S- CH_2-CH_2-S-); Salicylat-Resonanzen bei: 7,78, 7,50, 7,21, 6,94 (je 0,5 H, H_{ar})

3.6.4 Umsetzung von $VBr_2(BBDH)$ mit Li_2ONO

350 mg (0,65 mmol) $VBr_2(BBDH)$ werden in 20 ml THF suspendiert, mit 115 mg (0,65 mmol) Li_2ONO versetzt und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Danach wurde ein brauner Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (40,2%); brauner Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1622 $\nu(C=O)$; 1568 $\nu(C=C, C=N)$; 1481, 1460 $\delta(CH-S)$; 1384; 745 δ (Aromat)

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 355 $\nu(V-S)$

Elementaranalyse: $M(C_{25}H_{21}N_5O_4S_2V) = 570,55$ g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[V(BBDH)(ONO)] \times 2 LiBr$) C 41,23 (40,35); H 3,20 (2,84); N 8,99 (9,41)

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 8,21 (m, 5H, H_{ar} von ONO); 7,64, 7,35 (je 4H, H_{ar} von $BBDH$); 4,16 (s, 4H, Ar- CH_2-S-); 2,83 (s, 4H, -S- CH_2-CH_2-S-)

3.6.5 Umsetzung von $VBr_3(9S3)$ mit Li_2ONO

200 mg (0,6 mmol) $VBr_3(thf)_3$ und 110 mg (0,6 mmol) $9S3$ wurden in 20 ml THF 2 h bei RT gerührt und dann zu einer frisch hergestellten Suspension aus 107 mg (0,6 mmol) Li_2ONO in THF gegeben. Nach 4 h Kochen unter Rückfluss fiel ein braunes Produkt aus, das abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 170 mg (59,8%); brauner Feststoff

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1615 $\nu(C=O)$; 1440, 1406 $\delta(CH-S)$; 1348; 765, 745 δ (Aromat)

FIR (KBr) $[cm^{-1}]$: 308 $\nu(V-S$ oder $V-Br)$

Elementaranalyse: $M(C_{13}H_{15}BrNO_4S_3V) = 476,31$ g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[VBr(9S3)(ONO)]$) C 30,66 (32,78); H 2,89 (3,17); N 3,23 (2,94)

^1H-NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 8,21 (1-2H, H_{ar} von ONO); 3,07 (12 H, H_{ar} von $BBDH$); 3,60, 1,76 (THF)

3.7 Umsetzungen mit 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin (NS_4H_2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aktivierung des Liganden mit tert-Butyllithium

Regelhaft wurden 0,5 - 1 mmol NS_4H_2-HCl in 30 ml THF gelöst und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Dann wurden exakt 3 Äquivalente Butyllithium (als 1,6 molare Lösung in Pentan) vorsichtig zutropft. Die Lösung wurde gerührt und erwärmte sich im Laufe von 1-2 h auf Raumtemperatur, wobei sich ein weißer Niederschlag der Zusammensetzung NS_4Li_2-LiCl bildete, der nicht weiter charakterisiert wurde.

Umsetzung des Lithiumsalzes mit Vanadiumausgangsverbindungen

Zu dem Gemisch wurde dann ein Äquivalent der Vanadiumausgangsverbindung gegeben und einige Stunden entweder bei Raumtemperatur gerührt oder unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und getrocknet wurde. Er enthielt meistens neben dem gewünschten Hauptprodukt größere Mengen des ebenfalls entstandenen Lithiumhalogenids. Deshalb wurde das Filtrat eingengt und einige Tage bei Temperaturen von $-20^\circ C$ oder $0^\circ C$ aufbewahrt. Dabei fiel reines Produkt entweder kristallin oder als Niederschlag aus. Es konnte abfiltriert und getrocknet bzw. der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

Aktivierung des Liganden mit Natrium

1,103 g (2 mmol) NS_4H_2-HCl wurden in ca. 70 ml THF suspendiert und 0,138 g Natrium (6 mmol) in 10 ml Ethanol hinzutropft. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel der hellgrünen Lösung im Vakuum abgezogen. Das graue Produkt mit der Zusammensetzung NS_4Na_2-NaCl wurde ohne weitere Reinigung für Komplexbildungsreaktionen eingesetzt.

Umsetzung des Natriumsalzes mit Vanadiumausgangsverbindungen

Ca. 0,5 mmol der Vanadiumausgangsverbindung wurden in 30 ml THF gelöst, 1 Äquivalent NS_4Na_2-NaCl hinzugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet wurde. Die konzentrierten Filtrate wurden zur Kristallisation bei $0^\circ C$ aufbewahrt.

3.7.1 Umsetzung mit $VCl_2(tmeda)_2$

Einwaage: 220 mg (0,62 mmol) $VCl_2(tmeda)_2$, 270 mg (0,62 mmol) $NS_4-Li_2 \times LiCl$

Ausbeute: 120 mg (46,2%); graublauer Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3050, 2886 $\nu(\text{C-H})$; 1634, 1593, 1571 $\nu(\text{C=C, C=N})$; 1456, 1440, 1422, 1385, 1273 ($\delta \text{C-H}$ und $\nu \text{C-S}$); 1093, 960; 737 $\delta(\text{disubst. Aromat})$

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 353, 326, 287 $\nu(\text{V-S})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4\text{V}$) = 436,54 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[\text{V}(\text{NS}_4)] \times 3\text{LiCl}$) N 2,41 (2,48); 37,42 (40,48); 3,00 (2,68)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) [ppm]: 7,8-6,4 (m, 11H, \mathbf{H}_{ar}); 4,2 (s, 4H, CH_2)

3.7.2 Umsetzung mit $\text{VI}_2(\text{thf})_4$

Einwaage: 280 mg (0,47 mmol) $\text{VI}_2(\text{thf})_4$, 210 mg (0,47 mmol) $\text{NS}_4\text{-Li}_2 \times \text{LiCl}$

Ausbeute: 110 mg (52,5 %); dunkelblauer Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3052, 2955 $\nu(\text{C-H})$; 1594, 1572 $\nu(\text{C=C, C=N})$; 1456, 1441, 1421, 1385 $\delta(\text{CH-S})$; 1094, 960; 738 $\delta(\text{disubst. Aromat})$

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 384, 370, 353, 327, 286 $\nu(\text{V-S})$

Elementaranalyse: M($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4\text{V}$) = 436,54 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) N 2,49 (3,20); C 44,51 (52,28); H 4,02 (3,46)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) [ppm]: 7,8-7,0 (m, 11H, \mathbf{H}_{ar}); 4,24-4,18 (m, 4H, CH_2)

3.7.3 Umsetzung mit $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$

Einwaage: 420 mg (0,83 mmol) $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$, 370 mg (0,83 mmol) $\text{NS}_4\text{-Li}_2 \times \text{LiCl}$

Ausbeute: 330 mg (77,2 %); dunkelgrüner Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3042, 2966 $\nu(\text{C-H})$; 1596, 1571 $\nu(\text{C=C, C=N})$; 1457, 1440, 1421, 1389 ($\delta \text{C-H}$ und $\nu \text{C-S}$); 1094, 959; 746 $\delta(\text{disubst. Aromat})$

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 353, 334, 288 $\nu(\text{V-S})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrNS}_4\text{V}$) = 516,44 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) N 2,77 (2,71); C 40,23 (44,19); H 2,98 (2,93)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) [ppm]: 7,8-7,0 (m, 11H, \mathbf{H}_{ar}); 4,24-4,18 (m, 4H, CH_2)

3.7.4 Umsetzung mit $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$

Einwaage: 195 mg (0,12 mmol) $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$, 225 mg (0,46 mmol) $\text{NS}_4\text{-Na}_2 \times \text{NaCl}$

Ausbeute: 130 mg (63,2 %) berechnet für $[\text{V}(\text{NS}_4)]$ (M ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4\text{V}$) = 436,54 g/mol); dunkelgrüner Feststoff

Charakterisierung für schwarzen Niederschlag im Filtrat, der Kristalle mit $[\text{Zn}(\text{NS}_4)]$ enthielt:
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 7,96 (t, 1H, H_γ , Pyridin); 7,68-7,65 (d, 2H, H_β , Pyridin); 7,53-7,50 (d, 2H, C_6H_4); 7,44-7,40 (d, 2H, C_6H_4); 7,04-6,87 (m, 4H, C_6H_4); 4,71 (s, 4H, CH_2)

3.8 Umsetzungen mit 2,2'-Bis(2-mercaptophenylamino)diethylsulfid ($\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3\text{-H}_2$)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aktivierung des Liganden

0,5 - 1 mmol $\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3\text{-H}_2$ in 15 ml THF wurde bei -78°C mit exakt zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium (1,6 M in *n*-Pentan) versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur ca. 1 h gerührt. Zu der gelben Lösung des aktivierten Liganden wurde dann eine äquimolare Menge der Vanadiumausgangsverbindung gegeben.

3.8.1 Darstellung von $[\text{V}(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)(\text{thf})]$ mit $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$

Die Lösung von 190 mg (0,54 mmol) Lithiumsalz des Liganden wurde mit 190 mg (0,54 mmol) $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$ versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan wurde ein brauner Niederschlag abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 170 mg (68,8%); brauner Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3367 $\nu(\text{N-H})$; 3051, 2922, 2867 $\nu(\text{C-H})$; 1625 $\delta(\text{N-H})$; 1581 $\nu(\text{C=C})$; 1498, 1472, 1448 $\nu(\text{CH-S})$; 1273 (CH-S wagging); 748 $\delta(\text{disubst. Aromat})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}_3\text{V}$) = 457,58 g/mol (in Klammern die berechneten Werte für $[\text{V}(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)] \times 0,5$ THF) C 50,32 (51,29); N 6,63 (6,65); H 5,21 (5,26)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]: 7,20-7,05 (H_{ar}); 6,55-6,43 (H_{ar}); 6,0 (NH); 3,33 (NCH_2); 2,78 (SCH_2)

3.8.2 Darstellung von $[\text{V}(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3)(\text{thf})]$ mit $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$

Die Lösung von 177 mg (0,51 mmol) des Ligand-Dilithiumsalzes wurde nach Zugabe von 220 mg (0,51 mmol) $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$ zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein violetter Niederschlag, der abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 160 mg (68,6 %); violetter Feststoff

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3400 $\nu(\text{N-H})$; 3051, 2952, 2829 $\nu(\text{C-H})$; 1631 $\delta(\text{N-H})$; 1581 $\nu(\text{C=C})$; 1498, 1472, 1448 $\delta(\text{CH-S})$; 1279 (CH-S wagging); 749 $\delta(\text{disubst. Aromat})$

FIR (KBr) [cm^{-1}]: 376 $\nu(\text{V-S})$

Elementaranalyse: M (C₂₀H₂₆N₂OS₃V) = 457,58 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) C 45,24 (52,50); N 6,04 (6,12); H 5,69 (5,72)

3.8.3 Darstellung von [VCl(N₂H₂S₃)]

362 mg (1,04 mmol) des in Pentan und THF gelösten Dilithiumsalzes des Liganden wurden mit 390 mg (1,04 mmol) VCl₃(thf)₃ versetzt. Nach zweistündigem Rühren konnte ein dunkelvioletter Niederschlag abfiltriert werden, der mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 324 mg (74,2%); violetter Feststoff

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3435 ν(N-H); 3055, 2872 ν(C-H); 1624 δ(N-H); 1580 ν(C=C); 1466, 1411 δ(CH-S); 1280 (CH-S wagging); 751 (disubst. Aromat)

Elementaranalyse: M (C₁₆H₁₈ClN₂S₃V) = 420,92 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) C 45,91 (45,66); N 6,54 (6,66); H 4,83 (4,31)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 7,3-7,1 (m, 4H, **H_{ar}**); 6,6-6,4 (m, 4H, **H_{ar}**); 6,0 (NH); 3,3 (m, 4H, NCH₂); 2,8 (m, 4H, SCH₂)

3.8.4 Darstellung von [VBr(N₂H₂S₃)]

Zu der Lösung von 247 mg (0,71 mmol) des Ligand-Dilithiumsalzes wurden 360 mg (0,71 mmol) VBr₃(thf)₃ gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein dunkelvioletter Niederschlag, der abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 240 mg (72,6%); violetter Niederschlag

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3400 ν(N-H); 3057, 2960, 2870 ν(C-H); 1622 δ(N-H); 1581 ν(C=C); 1466, 1452 δ(CH-S); 1281 (CH-S wagging); 753 δ(o-disubst.Aromat)

FIR (KBr) [cm⁻¹]: 381, 371, 354, 299, 287 ν(V-S, V-Br)

Elementaranalyse: M (C₁₆H₁₈BrN₂S₃) = 465,38 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) C 41,49 (41,29) N 6,05 (6,02) H 4,48 (3,90)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 7,1 (**H_{ar}**); 6,5 (**H_{ar}**); 6,0 (NH); 3,3 (NCH₂); 2,8 (SCH₂)

3.8.5 Umsetzung des freien Liganden N₂H₂S₃-H₂ mit VCl₃(thf)₃

190 mg (0,51 mmol) VCl₃(thf)₃ wurden in 15 ml THF gelöst und mit 170 mg (0,51 mmol) des Liganden versetzt. Die anfangs rote Lösung färbte sich beim Rühren langsam violett. Nach 2 h wurden 10 ml Pentan hinzugegeben, woraufhin ein violetter Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit etwas Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 210 mg (72,7%) berechnet für $[\text{VCl}_3(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3\text{H}_2)] \times \text{THF}$

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 3391 $\nu(\text{N-H})$; 3059-2900 $\nu(\text{C-H})$; 2800-2500 $\nu(\text{S-H})$; 1645 $\delta(\text{N-H})$; 1588 $\nu(\text{C=C})$; 1481, 1449, 1413 $\delta(\text{CH-S})$; 1280 (CH-S wagging); 755 $\delta(\text{disubst. Aromat})$

Elementaranalyse: M ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}_3\text{V} \times \text{THF}$) = 565,96 g/mol (in Klammern die berechneten Werte) C 42,39 (43,68); N 5,48 (5,09); H 4,82 (5,13)

4. Röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen

4.1 [VOCl(N₂S₂)]I

Tabelle 1:

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von

[1,6-Bis(2-pyridyl)-2,5-dithiahexan]chlorooxovanadium(IV)-iodid

Strukturkennzeichen	hn157	
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ ClIN ₂ OS ₂ V x C ₄ H ₈ O	
Molmasse	577.80	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 9.842(5) Å	α = 116.09(3)°
	b = 10.739(5) Å	β = 90.19(4)°
	c = 11.748(5) Å	γ = 100.78(4)°
Zellvolumen	1090.2(9) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1.760 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.201 mm ⁻¹	
F(000)	574	
Kristallgröße	1.00 x 0.20 x 0.20 mm	
Gemessener Θ-Bereich	2.69 bis 30.07 °	
Indexbereich	-1<=h<=13, -14<=k<=14, -15<=l<=15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7577	
Unabhängige Reflexe	6338 [R(int) = 0.0519]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.07°	99.1 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6338 / 0 / 248	
Goodness-of-fit on F ²	1.158	
Endgültige R-Werte[I>2σ(I)]	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1886	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0781, wR2 = 0.1911	

Tabelle 2:

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	758(1)	3915(1)	-3462(1)	36(1)
V(1)	3914(1)	2357(1)	1041(1)	42(1)
Cl(1)	5988(2)	2950(2)	541(2)	39(1)
Cl(2)	4082(3)	1034(3)	1709(3)	44(1)
S(1)	1368(2)	2032(2)	1407(2)	35(1)
S(2)	3223(2)	4095(2)	265(2)	38(1)
O(1)	5988(2)	2950(2)	541(2)	39(1)
O(2)	4082(3)	1034(3)	1709(3)	44(1)
N(1)	4033(5)	4172(5)	2820(5)	29(1)
N(2)	3103(5)	927(5)	-890(5)	32(1)
C(1)	5251(6)	5139(6)	3287(6)	33(1)
C(2)	5391(6)	6394(6)	4384(6)	34(1)
C(3)	4223(7)	6702(6)	5023(6)	35(1)
C(4)	2977(7)	5724(7)	4571(5)	34(1)
C(5)	2908(6)	4461(6)	3464(5)	29(1)
C(6)	1549(6)	3387(6)	3032(6)	33(1)
C(7)	562(7)	2742(9)	498(7)	45(2)
C(8)	1387(8)	4079(8)	522(7)	46(2)
C(9)	3179(8)	2931(8)	-1407(6)	41(1)
C(10)	2771(7)	1366(7)	-1737(6)	35(1)
C(11)	2102(8)	420(9)	-2940(6)	45(2)
C(12)	1782(8)	-1022(8)	-3270(6)	44(2)
C(13)	2168(7)	-1465(7)	-2410(7)	42(2)
C(14)	2804(7)	-485(6)	-1227(6)	36(1)
O(3)	3182(8)	182(8)	4234(7)	71(2)
C(15)	1804(12)	-180(12)	3584(11)	71(3)
C(16)	1804(10)	-1458(11)	2336(8)	65(3)
C(17)	2966(12)	-2069(10)	2632(11)	71(3)
C(18)	3994(12)	-786(11)	3482(13)	78(3)

Tabelle 3:

Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $[\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)]\text{I}$.

V(1)-Cl(2)	1.931(4)	V(1)-N(1)	2.124(5)
V(1)-N(2)	2.146(5)	V(1)-Cl(1)	2.183(3)
V(1)-S(1)	2.530(2)	V(1)-S(2)	2.597(2)
S(1)-C(6)	1.803(6)	S(1)-C(7)	1.813(8)
S(2)-C(9)	1.801(7)	S(2)-C(8)	1.831(8)
N(1)-C(5)	1.349(8)	N(1)-C(1)	1.358(7)
N(2)-C(10)	1.338(8)	N(2)-C(14)	1.359(8)
C(1)-C(2)	1.378(8)	C(2)-C(3)	1.387(9)
C(3)-C(4)	1.383(9)	C(4)-C(5)	1.396(8)
C(5)-C(6)	1.511(8)	C(7)-C(8)	1.501(12)
C(9)-C(10)	1.519(10)	C(10)-C(11)	1.394(9)
C(11)-C(12)	1.391(11)	C(12)-C(13)	1.370(11)
C(13)-C(14)	1.375(9)	O(3)-C(18)	1.416(14)
O(3)-C(15)	1.452(13)	C(15)-C(16)	1.505(14)
C(16)-C(17)	1.529(15)	C(17)-C(18)	1.477(14)
Cl(2)-V(1)-N(1)	97.12(17)	Cl(2)-V(1)-N(2)	100.82(18)
N(1)-V(1)-N(2)	155.2(2)	Cl(2)-V(1)-Cl(1)	105.10(12)
N(1)-V(1)-Cl(1)	97.45(16)	N(2)-V(1)-Cl(1)	94.20(16)
Cl(2)-V(1)-S(1)	88.10(12)	N(1)-V(1)-S(1)	81.24(15)
N(2)-V(1)-S(1)	82.44(15)	Cl(1)-V(1)-S(1)	166.78(9)
Cl(2)-V(1)-S(2)	169.36(12)	N(1)-V(1)-S(2)	80.25(15)
N(2)-V(1)-S(2)	78.98(16)	Cl(1)-V(1)-S(2)	85.49(9)
S(1)-V(1)-S(2)	81.32(7)	C(6)-S(1)-C(7)	104.7(3)
C(6)-S(1)-V(1)	97.5(2)	C(7)-S(1)-V(1)	105.8(3)
C(9)-S(2)-C(8)	103.6(4)	C(9)-S(2)-V(1)	95.5(2)
C(8)-S(2)-V(1)	105.8(3)	C(5)-N(1)-C(1)	118.2(5)
C(5)-N(1)-V(1)	122.2(4)	C(1)-N(1)-V(1)	119.4(4)
C(10)-N(2)-C(14)	118.8(5)	C(10)-N(2)-V(1)	123.0(4)
C(14)-N(2)-V(1)	118.0(4)	N(1)-C(1)-C(2)	123.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)	118.4(6)	C(4)-C(3)-C(2)	119.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(6)	N(1)-C(5)-C(4)	121.5(5)
N(1)-C(5)-C(6)	120.4(5)	C(4)-C(5)-C(6)	118.1(5)
C(5)-C(6)-S(1)	115.7(4)	C(8)-C(7)-S(1)	115.9(5)
C(7)-C(8)-S(2)	115.6(5)	C(10)-C(9)-S(2)	113.8(5)
N(2)-C(10)-C(11)	121.8(6)	N(2)-C(10)-C(9)	119.5(6)
C(11)-C(10)-C(9)	118.7(6)	C(12)-C(11)-C(10)	119.0(7)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(6)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0(6)
N(2)-C(14)-C(13)	121.7(6)	C(18)-O(3)-C(15)	110.3(8)
O(3)-C(15)-C(16)	105.6(8)	C(15)-C(16)-C(17)	102.0(7)
C(18)-C(17)-C(16)	102.8(8)	O(3)-C(18)-C(17)	104.5(9)

4.2 BBDH

Tabelle 1:

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (BBDH)

Strukturkennzeichen	nek1
Summenformel	$C_{18}H_{18}N_4S_2 \times C_4H_8O$
Molmasse	639.88
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	$a = 13.792(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 98.48(3)^\circ$ $b = 15.007(3) \text{ \AA}$ $\beta = 108.41(3)^\circ$ $c = 18.240(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 106.12(3)^\circ$
Zellvolumen	$3324.7(12) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	3
Berechnete Dichte	0.639 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.130 mm^{-1}
F(000)	678
Kristallgröße	0.50 x 0.40 x 0.40 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.30 bis 27.61°
Indexbereich	$0 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7661
Unabhängige Reflexe	6686 [R(int) = 0.0918]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.61^\circ$	43.3 %
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6686 / 0 / 784
Goodness-of-Fit on F^2	1.053
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0859, wR2 = 0.2157
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0983, wR2 = 0.2320
Größtes Maximum und Minimum	0.654 und -0.936 e. \AA^{-3}

Tabelle 2:

Ausgewählte Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	5153(1)	397(1)	3903(1)	39(1)
S(2)	8337(1)	318(1)	5455(1)	41(1)
N(1)	7141(4)	2684(3)	4357(3)	36(1)
N(2)	5492(4)	2805(3)	3881(3)	34(1)
N(3)	8975(4)	2195(3)	4474(3)	33(1)
N(4)	10395(4)	1713(3)	4960(3)	33(1)
C(1)	6173(4)	3685(3)	4425(3)	29(1)
C(2)	5971(5)	4517(3)	4682(3)	36(1)
C(3)	6862(5)	5268(4)	5243(3)	42(2)
C(4)	7880(5)	5181(4)	5537(4)	42(2)
C(5)	8074(5)	4354(4)	5290(3)	40(2)
C(6)	7190(5)	3598(3)	4720(3)	34(1)
C(7)	6122(5)	2258(4)	3866(3)	33(1)
C(8)	5684(5)	1236(3)	3378(3)	38(1)
C(9)	6359(5)	587(4)	4770(3)	37(1)
C(10)	7172(4)	180(4)	4590(3)	36(1)
C(11)	9125(5)	1583(4)	5686(3)	39(1)
C(12)	9520(5)	1843(4)	5052(3)	32(1)
C(13)	10405(4)	2004(3)	4265(3)	31(1)
C(14)	11109(5)	1992(3)	3868(3)	37(2)
C(15)	10904(5)	2310(4)	3176(4)	42(2)
C(16)	10051(5)	2637(4)	2895(4)	43(2)
C(17)	9344(5)	2648(4)	3283(3)	39(2)
C(18)	9531(4)	2317(3)	3968(3)	28(1)

Tabelle 3:

Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan.

S(1)-C(9)	1.815(6)	S(1)-C(8)	1.823(6)
S(2)-C(10)	1.797(6)	S(2)-C(11)	1.815(5)
N(1)-C(7)	1.313(7)	N(1)-C(6)	1.406(6)
N(2)-C(7)	1.355(7)	N(2)-C(1)	1.395(6)
N(3)-C(12)	1.355(7)	N(3)-C(18)	1.377(7)
N(4)-C(12)	1.331(7)	N(4)-C(13)	1.402(7)
C(1)-C(6)	1.386(8)	C(1)-C(2)	1.400(7)
C(2)-C(3)	1.386(8)	C(3)-C(4)	1.387(8)
C(4)-C(5)	1.383(8)	C(5)-C(6)	1.391(8)
C(7)-C(8)	1.501(7)	C(9)-C(10)	1.514(8)
C(11)-C(12)	1.483(8)	C(13)-C(14)	1.386(8)
C(13)-C(18)	1.394(8)	C(14)-C(15)	1.388(8)
C(15)-C(16)	1.378(8)	C(16)-C(17)	1.376(9)
C(17)-C(18)	1.387(8)		
C(9)-S(1)-C(8)	102.1(3)	C(10)-S(2)-C(11)	102.1(3)
C(7)-N(1)-C(6)	104.5(4)	C(7)-N(2)-C(1)	106.5(4)
C(12)-N(3)-C(18)	107.3(5)	C(12)-N(4)-C(13)	104.1(4)
C(6)-C(1)-N(2)	105.5(4)	C(6)-C(1)-C(2)	122.7(5)
N(2)-C(1)-C(2)	131.9(5)	C(3)-C(2)-C(1)	115.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121.4(5)	C(5)-C(4)-C(3)	122.6(5)
C(4)-C(5)-C(6)	116.7(5)	C(1)-C(6)-C(5)	120.8(5)
C(1)-C(6)-N(1)	109.8(5)	C(5)-C(6)-N(1)	129.5(5)
N(1)-C(7)-N(2)	113.7(5)	N(1)-C(7)-C(8)	122.9(5)
N(2)-C(7)-C(8)	123.3(5)	C(7)-C(8)-S(1)	112.0(4)
C(10)-C(9)-S(1)	114.3(4)	C(9)-C(10)-S(2)	114.4(4)
C(12)-C(11)-S(2)	113.3(4)	N(4)-C(12)-N(3)	113.1(5)
N(4)-C(12)-C(11)	124.5(5)	N(3)-C(12)-C(11)	122.3(5)
C(14)-C(13)-C(18)	120.4(5)	C(14)-C(13)-N(4)	129.7(5)
C(18)-C(13)-N(4)	109.9(5)	C(13)-C(14)-C(15)	117.0(5)
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(6)	C(17)-C(16)-C(15)	121.4(6)
C(16)-C(17)-C(18)	116.8(6)	N(3)-C(18)-C(17)	132.2(5)
N(3)-C(18)-C(13)	105.6(5)	C(17)-C(18)-C(13)	122.2(5)

4.3 [Zn(NS₄)]

Tabelle 1:

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für

[2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin-zink(II)]

Strukturkennzeichen	axell	
Summenformel	C ₁₉ H ₁₅ NS ₄ Zn x CH ₂ Cl ₂	
Molmasse	535.86	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 13.511(2) Å	α = 90°
	b = 8.4861(9) Å	β = 93.234(12)°
	c = 18.685(2) Å	γ = 90°
Volumen	2138.9(5) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.664 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	7.599 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.20 mm	
Gemessener Θ-Bereich	3.93 to 76.39°	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -2 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 0	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4679	
Unabhängige Reflexe	4493 [R(int) = 0.0403]	
Vollständigkeit bis Θ = 76.39°	100.0 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4493 / 0 / 256	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1477	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1561	
Größtes Maximum und Minimum	1.169 und -0.689 e. Å ⁻³	

Tabelle 2:

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{Zn}(\text{NS}_4)]$.

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5872(1)	3908(1)	1486(1)	28(1)
S(1)	4214(1)	3842(1)	663(1)	30(1)
S(2)	7441(1)	5085(1)	2145(1)	30(1)
S(3)	6935(1)	2820(1)	716(1)	30(1)
S(4)	4921(1)	2893(1)	2351(1)	35(1)
N(1)	5659(2)	6288(3)	1262(2)	28(1)
C(1)	3907(2)	5691(4)	1108(2)	33(1)
C(2)	4750(2)	6840(4)	1069(2)	30(1)
C(3)	4595(3)	8393(4)	859(2)	33(1)
C(4)	5406(3)	9386(4)	855(2)	34(1)
C(5)	6341(3)	8827(4)	1051(2)	32(1)
C(6)	6450(2)	7260(4)	1251(2)	30(1)
C(7)	7457(2)	6567(4)	1433(2)	32(1)
C(8)	8305(2)	3695(4)	1828(2)	29(1)
C(9)	9229(3)	3601(4)	2196(2)	33(1)
C(10)	9919(3)	2482(5)	1997(2)	41(1)
C(11)	9668(3)	1479(5)	1441(2)	43(1)
C(12)	8762(3)	1598(5)	1062(2)	35(1)
C(13)	8049(2)	2709(4)	1244(2)	29(1)
C(14)	3912(2)	2010(4)	1869(2)	31(1)
C(15)	3366(3)	840(5)	2210(2)	39(1)
C(16)	2567(3)	85(5)	1859(2)	44(1)
C(17)	2278(3)	475(5)	1160(2)	41(1)
C(18)	2779(3)	1654(5)	815(2)	37(1)
C(19)	3585(2)	2419(4)	1165(2)	31(1)
Cl(1)	1282(1)	5827(2)	686(1)	67(1)
Cl(2)	-470(1)	7720(2)	371(1)	62(1)
C(20)	30(3)	6100(5)	859(2)	43(1)

Tabelle 3:

Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{Zn}(\text{NS}_4)]$.

Zn(1)-N(1)	2.080(3)	Zn(1)-S(3)	2.2845(9)
Zn(1)-S(4)	2.2893(9)	Zn(1)-S(2)	2.5905(10)
Zn(1)-S(1)	2.6447(10)	S(1)-C(19)	1.776(4)
S(1)-C(1)	1.835(4)	S(2)-C(8)	1.784(3)
S(2)-C(7)	1.831(4)	S(3)-C(13)	1.755(4)
S(4)-C(14)	1.759(4)	N(1)-C(2)	1.345(4)
N(1)-C(6)	1.351(4)	C(1)-C(2)	1.504(5)
C(2)-C(3)	1.388(5)	C(3)-C(4)	1.382(5)
C(4)-C(5)	1.380(5)	C(5)-C(6)	1.387(5)
C(6)-C(7)	1.503(5)	C(8)-C(9)	1.394(5)
C(8)-C(13)	1.403(5)	C(9)-C(10)	1.396(5)
C(10)-C(11)	1.371(6)	C(11)-C(12)	1.383(5)
C(12)-C(13)	1.403(5)	C(14)-C(19)	1.406(5)
C(14)-C(15)	1.410(5)	C(15)-C(16)	1.388(6)
C(16)-C(17)	1.383(6)	C(17)-C(18)	1.386(6)
C(18)-C(19)	1.399(5)	Cl(1)-C(20)	1.756(4)
Cl(2)-C(20)	1.763(5)		
N(1)-Zn(1)-S(3)	110.49(8)	N(1)-Zn(1)-S(4)	115.54(8)
S(3)-Zn(1)-S(4)	133.68(4)	N(1)-Zn(1)-S(2)	79.71(8)
S(3)-Zn(1)-S(2)	85.88(3)	S(4)-Zn(1)-S(2)	106.62(4)
N(1)-Zn(1)-S(1)	78.48(8)	S(3)-Zn(1)-S(1)	99.64(3)
S(4)-Zn(1)-S(1)	84.97(3)	S(2)-Zn(1)-S(1)	158.07(3)
C(19)-S(1)-C(1)	102.39(16)	C(19)-S(1)-Zn(1)	96.97(12)
C(1)-S(1)-Zn(1)	85.64(12)	C(8)-S(2)-C(7)	100.28(16)
C(8)-S(2)-Zn(1)	96.95(12)	C(7)-S(2)-Zn(1)	87.89(12)
C(13)-S(3)-Zn(1)	102.57(12)	C(14)-S(4)-Zn(1)	104.36(12)
C(2)-N(1)-C(6)	119.7(3)	C(2)-N(1)-Zn(1)	120.4(2)
C(6)-N(1)-Zn(1)	119.7(2)	C(2)-C(1)-S(1)	109.9(2)
N(1)-C(2)-C(3)	121.8(3)	N(1)-C(2)-C(1)	116.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(3)	C(4)-C(3)-C(2)	118.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118.9(3)
N(1)-C(6)-C(5)	121.1(3)	N(1)-C(6)-C(7)	117.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.1(3)	C(6)-C(7)-S(2)	112.6(2)
C(9)-C(8)-C(13)	121.6(3)	C(9)-C(8)-S(2)	117.4(3)
C(13)-C(8)-S(2)	121.0(3)	C(8)-C(9)-C(10)	120.1(4)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(4)	C(10)-C(11)-C(12)	121.1(4)
C(11)-C(12)-C(13)	121.7(4)	C(12)-C(13)-C(8)	116.6(3)
C(12)-C(13)-S(3)	118.6(3)	C(8)-C(13)-S(3)	124.8(3)
C(19)-C(14)-C(15)	116.8(3)	C(19)-C(14)-S(4)	124.6(3)
C(15)-C(14)-S(4)	118.6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.6(4)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(4)	C(16)-C(17)-C(18)	119.5(4)
C(17)-C(18)-C(19)	120.3(4)	C(18)-C(19)-C(14)	121.2(3)
C(18)-C(19)-S(1)	116.8(3)	C(14)-C(19)-S(1)	121.9(3)
Cl(1)-C(20)-Cl(2)	110.7(2)		

4.4 VBr₃(thf)₃

Tabelle 1:

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tribromotris(tetrahydrofuran)vanadium(III)

Strukturkennzeichen	vbr3
Summenformel	C ₁₂ H ₂₄ Br ₃ O ₃ V
Molmasse	506.98
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Zelldimensionen	a = 8.684(12) Å α = 90° b = 13.646(12) Å β = 90° c = 14.267(14) Å γ = 90°
Zellvolumen	1691(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.992 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7.677 mm ⁻¹
F(000)	992
Kristallgröße	0.80 x 0.70 x 0.30 mm
Gemessener Θ-Bereich	2.78 bis 30.07°
Indexbereich	-2 ≤ h ≤ 12, -5 ≤ k ≤ 19, -4 ≤ l ≤ 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	4194
Unabhängige Reflexe	2488 [R(int) = 0.0813]
Vollständigkeit bis Θ = 30.07	99.9 %
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	2488 / 0 / 89
Goodness-of-fit an F ²	1.007
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0647, wR2 = 0.1481
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1060, wR2 = 0.1690
Extinktionskoeffizient	0.0018(6)
Größtes Maximum und Minimum	1.462 und -1.934 e. Å ⁻³

Tabelle 2:

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	6905(1)	6389(1)	1144(1)	16(1)
Br(2)	5000	8213(1)	2500	19(1)
V(1)	5000	6415(1)	2500	8(1)
O(1)	6785(5)	6273(3)	3425(3)	12(1)
C(1)	6884(9)	6668(6)	4396(5)	21(1)
C(2)	8457(8)	6344(6)	4752(5)	20(1)
C(3)	8803(9)	5438(6)	4175(5)	21(2)
C(4)	8178(8)	5697(5)	3222(5)	16(1)
O(2)	5000	4898(4)	2500	11(1)
C(5)	5200(10)	4277(5)	1664(5)	23(2)
C(6)	4770(10)	3269(5)	1979(6)	28(2)

Tabelle 3:

Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$.

Br(1)-V(1)	2.546(2)	Br(2)-V(1)	2.454(3)
V(1)-O(1)	2.045(5)	V(1)-O(1A)	2.045(5)
V(1)-O(2)	2.069(6)	V(1)-Br(1A)	2.546(2)
O(1)-C(4)	1.471(8)	C(1)-C(2)	1.523(10)
O(1)-C(1)	1.489(8)	C(2)-C(3)	1.514(11)
C(3)-C(4)	1.506(9)	O(2)-C(5)	1.473(8)
O(2)-C(5A)	1.473(8)	C(5)-C(6)	1.494(10)
C(6)-C(6A)	1.539(18)		
O(1)-V(1)-O(1A)	169.1(3)	O(1)-V(1)-O(2)	84.57(13)
O(1A)-V(1)-O(2)	84.57(13)	O(1)-V(1)-Br(2)	95.43(13)
O(1A)-V(1)-Br(2)	95.43(13)	O(2)-V(1)-Br(2)	180.0
O(1)-V(1)-Br(1A)	90.07(16)	O(1A)-V(1)-Br(1A)	89.78(16)
O(2)-V(1)-Br(1A)	89.20(3)	Br(2)-V(1)-Br(1A)	90.80(3)
O(1)-V(1)-Br(1)	89.78(16)	O(1A)-V(1)-Br(1)	90.07(16)
O(2)-V(1)-Br(1)	89.20(3)	Br(2)-V(1)-Br(1)	90.80(3)
Br(1A)-V(1)-Br(1)	178.40(7)	C(4)-O(1)-C(1)	109.2(5)
C(4)-O(1)-V(1)	123.2(4)	C(1)-O(1)-V(1)	127.6(4)
O(1)-C(1)-C(2)	104.9(6)	C(3)-C(2)-C(1)	103.5(6)

C(4)-C(3)-C(2)	103.2(6)	O(1)-C(4)-C(3)	104.1(5)
C(5)-O(2)-C(5A)	109.7(7)	C(5)-O(2)-V(1)	125.1(3)
C(5A)-O(2)-V(1)	125.1(3)	O(2)-C(5)-C(6)	104.9(6)
C(5)-C(6)-C(6A)	103.0(5)		

Symmetriefunktionen für die äquivalenten Atome (durch A gekennzeichnet)
 $-x+1, y, -z+1/2$

4.5 $VBr_2(tmeda)_2$

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Dibromobis - (N, N, N', N'-tetramethylethyldiamin)vanadium(II)

Strukturkennzeichen	nek4	
Summenformel	$C_{12}H_{32}Br_2N_4V$	
Molmasse	443.18	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)	
Zelldimensionen	$a = 7.9654(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.191(3)$ Å	$\beta = 101.91(3)^\circ$
	$c = 8.8148(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$906.3(3)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1.624 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.951 mm ⁻¹	
F(000)	450	
Kristallgröße	0.60 x 0.60 x 0.50 mm	
Gemessener Θ -Bereich	2.36 bis 30.11°	
Indexbereich	$0 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -12 \leq l \leq 12$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5936	
Unabhängige Reflexe	5319 [R(int) = 0.1034]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.11^\circ$	99.7 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2	

Daten / Restraints / Parameter	5319 / 1 / 184
Goodness-of-Fit an F^2	1.091
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1061$, $wR2 = 0.2573$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1263$, $wR2 = 0.2769$
Absolutstrukturparameter	0.28(3)
Extinktionskoeffizient	0.016(5)
Größtes Maximum und Minimum	3.605 und -2.389 e.Å ⁻³

Tabelle 2:

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	2222(1)	1289(1)	9108(1)	27(1)
Br(2)	-2255(1)	-1306(1)	10725(1)	26(1)
V(1)	-15(3)	-2(2)	9912(2)	17(1)
N(1)	-1168(12)	1300(9)	11164(10)	25(2)
N(2)	1779(11)	-185(7)	12349(9)	21(2)
N(3)	1102(11)	-1290(8)	8638(9)	21(2)
N(4)	-1768(13)	164(8)	7452(10)	26(2)
C(1)	-3032(14)	1273(10)	10934(13)	30(2)
C(2)	-676(17)	2347(9)	10873(14)	31(2)
C(3)	-448(16)	1048(9)	12832(13)	30(2)
C(4)	1471(17)	788(9)	13117(15)	34(3)
C(5)	3622(15)	-236(9)	12300(14)	30(2)
C(6)	1405(16)	-1036(9)	13310(12)	29(2)
C(7)	2765(15)	-1112(9)	8155(14)	31(2)
C(8)	1344(18)	-2279(9)	9499(15)	32(2)
C(9)	-271(16)	-1449(8)	7243(12)	29(2)
C(10)	-854(14)	-437(8)	6486(12)	26(2)
C(11)	-3551(14)	-210(10)	7274(13)	31(2)
C(12)	-1872(17)	1221(10)	6837(14)	33(2)

Tabelle 3:

Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $\text{VBr}_2(\text{tmeda})_2$.

Br(1)-V(1)	2.664(2)	Br(2)-V(1)	2.680(2)
V(1)-N(3)	2.313(10)	V(1)-N(1)	2.330(10)
V(1)-N(4)	2.334(10)	V(1)-N(2)	2.335(9)
N(1)-C(1)	1.457(14)	N(1)-C(2)	1.473(16)
N(1)-C(3)	1.501(14)	N(2)-C(6)	1.473(14)
N(2)-C(5)	1.479(14)	N(2)-C(4)	1.495(15)
N(3)-C(9)	1.482(14)	N(3)-C(7)	1.491(13)
N(3)-C(8)	1.501(15)	N(4)-C(10)	1.463(13)
N(4)-C(11)	1.481(13)	N(4)-C(12)	1.492(16)
C(3)-C(4)	1.536(18)	C(9)-C(10)	1.521(15)
N(3)-V(1)-N(1)	179.2(4)	N(3)-V(1)-N(4)	80.5(3)
N(1)-V(1)-N(4)	98.8(4)	N(3)-V(1)-N(2)	98.5(3)
N(1)-V(1)-N(2)	82.3(3)	N(4)-V(1)-N(2)	178.8(4)
N(3)-V(1)-Br(1)	89.7(3)	N(1)-V(1)-Br(1)	90.3(3)
N(4)-V(1)-Br(1)	89.9(2)	N(2)-V(1)-Br(1)	89.7(2)
N(3)-V(1)-Br(2)	90.1(3)	N(1)-V(1)-Br(2)	89.8(3)
N(4)-V(1)-Br(2)	90.3(3)	N(2)-V(1)-Br(2)	90.1(2)
Br(1)-V(1)-Br(2)	179.76(12)	C(1)-N(1)-C(2)	107.4(10)
C(1)-N(1)-C(3)	107.6(8)	C(2)-N(1)-C(3)	108.5(9)
C(1)-N(1)-V(1)	113.9(7)	C(2)-N(1)-V(1)	117.6(6)
C(3)-N(1)-V(1)	101.1(7)	C(6)-N(2)-C(5)	107.6(8)
C(6)-N(2)-C(4)	108.8(8)	C(5)-N(2)-C(4)	108.0(9)
C(6)-N(2)-V(1)	116.7(7)	C(5)-N(2)-V(1)	113.6(6)
C(4)-N(2)-V(1)	101.6(7)	C(9)-N(3)-C(7)	109.4(8)
C(9)-N(3)-C(8)	107.0(10)	C(7)-N(3)-C(8)	104.6(9)
C(9)-N(3)-V(1)	102.4(6)	C(7)-N(3)-V(1)	118.4(7)
C(8)-N(3)-V(1)	114.5(6)	C(10)-N(4)-C(11)	109.8(9)
C(10)-N(4)-C(12)	107.0(8)	C(11)-N(4)-C(12)	107.0(9)
C(10)-N(4)-V(1)	102.5(7)	C(11)-N(4)-V(1)	116.4(6)
C(12)-N(4)-V(1)	113.8(8)	N(1)-C(3)-C(4)	112.0(9)
N(2)-C(4)-C(3)	111.6(10)	N(3)-C(9)-C(10)	110.3(9)
N(4)-C(10)-C(9)	111.3(9)		

5. Toxizität von Vanadiumverbindungen

Über das Gefahrenpotential vanadiumenthaltender Verbindungen sind bislang nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden, wobei die toxischen Wirkungen auf den menschlichen Organismus davon nur einen kleinen Teil ausmachen.

Es wird angenommen, dass Verbindungen in den höheren Oxidationsstufen ein größeres Risiko darstellen, und man hat deshalb vier- und fünfwertige Vanadiumverbindungen untersucht. Vanadium(V), hauptsächlich in Form von V_2O_5 oder Vanadat, kann durch Endocytose oder über Phosphat-Ionenkanäle ins Zellinnere gelangen [69]. Dort ist Vanadium in der Lage, mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Gluthathion oder NAD(P)H zu reagieren, wodurch die Zelle anfälliger gegenüber anderen toxischen Stoffen wird. Entstehendes vierwertiges Vanadium kann seinerseits wieder durch Sauerstoff zurückoxidiert werden.

Fünfwertiges Vanadium besitzt eine beträchtliche Toxizität. Es kann reaktive Sauerstoffspezies erzeugen, in wichtige Phosphorylierungsprozesse eingreifen sowie Enzyme inhibieren, welche sowohl in cytoplasmatische als auch in Prozesse des Zellkerns eingebunden sind. Darüber hinaus ist Vanadium(V) in der Lage, die Immunantwort auf bestimmte Viren und Bakterien drastisch zu vermindern. Beispielsweise wurde gezeigt, dass bei längerer Kontamination mit erhöhten Dosen an Vanadumpentoxid Krankheiten wie Asthma, Rhinitis, Pharyngitis und Bronchitis verstärkt auftraten. Als Sekundäreffekt mehrten sich Fälle von Lungenkrebs. Zusätzlich hat Vanadium einen Einfluss auf Rezeptor-Proteine, durch den veränderte Bindungsaffinitäten und Veränderungen der regulatorischen Eigenschaften resultieren.

Eine jüngere Veröffentlichung auf diesem Gebiet [70] informiert über mutagene, teratogene und carcinogene Eigenschaften von Vanadiumverbindungen.

Eine schwach mutagene Wirkung in bestimmten biologischen Systemen wird auf die Bildung von DNA-Querverbindungen durch Vanadat zurückgeführt. Ausserdem kann es in hohen Konzentrationen cytotoxisch wirken, d. h. es verändert Zellfunktionen in der Mitose-Phase. Vierwertiges Vanadium ist in der Lage, die DNA-Synthese und -Reparatur zu beeinflussen. Vanadylsulfat bewirkt in bestimmten Organismengruppen die Stimulierung des Thymidin-Einbaus in die DNA. Ausserdem wird über DNA-Strang-Brüche in menschlichen Leukocyten berichtet.

Über direkte carcinogene Wirkungen des Vanadiums liegen bislang keine Daten vor. Es besteht jedoch möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Stimulierung der Tyrosin-Kinase durch Vanadat und der Bedeutung dieses Enzyms für Onkogene.

Teratogene Eigenschaften von Vanadiumverbindungen können bislang nur vermutet werden. Genaue Aussagen darüber sind bis heute noch nicht möglich.

6. Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes

6.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers [71]

Der Chemiker ist in seinem weiten Tätigkeitsfeld mit einer Fülle von Gesetzen und Verordnungen konfrontiert, die dem Schutze von Mensch und Umwelt dienen sollen. Die Vorschriften des Chemikalienrechts, insbesondere über Gefahrstoffe, bilden einen Teil der Rechtsordnung, welche einerseits die Tätigkeit des Chemikers regelt, andererseits von seinen Erkenntnissen und Erfahrungen beeinflusst wird.

Als Gefahrstoffe sind im Chemikaliengesetz definiert:

- gefährliche Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse nach § 3a sowie Stoffe und Zubereitungen, die sonstige chronisch schädigende Eigenschaften besitzen
- explosionsgefährliche Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse
- Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, die explosionsgefährliche Stoffe freisetzen können
- Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, die erfahrungsgemäß Krankheitserreger übertragen können

Wenn sehr giftige oder giftige Stoffe in den Verkehr gebracht oder abgegeben werden, ist dies nur dann rechtlich zulässig, wenn die verantwortliche Person volljährig ist, die erforderliche Zuverlässigkeit besitzt und die Sachkenntnis nach der Chemikalienverbotsverordnung (ChemverbotsV) nachgewiesen hat. Für einen verantwortungsvollen Umgang mit Chemikalien muss der Chemiker Kenntnis über die wesentlichen Eigenschaften der Gefahrstoffe, über die mit ih-

rer Verwendung verbundenen Gefahren und über die einschlägigen Vorschriften haben, wie dies nach § 5 der ChemverbotsV definiert ist.

Die Kenntnis der einschlägigen Vorschriften beinhaltet die rechtlichen Definitionen der Gefährlichkeitsmerkmale, die Kennzeichnung und Einstufung gefährlicher Stoffe und Zubereitungen anhand der Gefahreigenschaften gemäß Listenprinzip, wenn die Stoffe in der maßgeblichen Liste erfasst sind, und gemäß Definitionsprinzip, wenn die Stoffe nicht in der Liste erfasst sind nach Operationalisierung der Gefährlichkeitsmerkmale.

Außerdem sind Kenntnisse der Tatbestände der fahrlässigen Tötung und Körperverletzung sowie der Vergiftung (§§ 222, 230 und 229 StGB), des strafbaren Inverkehrbringens von Giften und die Ordnungswidrigkeiten beim Inverkehrbringen von und beim Umgang mit Giften für den Chemiker von Bedeutung. Er sollte weiterhin vertraut sein mit dem Gefahrguttransportrecht, dem Abfallrecht, dem Lebensmittelgesetz, dem Bundesimmissionsschutzgesetz, dem Wasserhaushaltsgesetz sowie den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), die teilweise die geltenden Regeln und Erkenntnisse inhaltlich näher bestimmen.

Durch die TRGS 451 wird z. B. der Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich näher bestimmt. In der TRGS 555 wird das Aussehen und der Inhalt von Betriebsanweisungen, welche in chemischen Laboratorien, in denen mit Gefahrstoffen gearbeitet wird, vorhanden sein und auf sämtliche Gefahren der betreffenden Stoffe hinweisen müssen, eingehender als in der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) definiert. Mit dem Ziel, ein Maximum an Sicherheit zu gewähren, dient die TRGS dazu, Gefahrstoffe unter sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen und arbeitswissenschaftlichen Aspekten eindeutig einzuordnen.

Abschließend werden noch Betriebsanweisungen für zwei häufig in dieser Arbeit verwendete Gefahrstoffe, die Ausgangssubstanz Vanadiumtrichlorid und das Lösungsmittel Dichlormethan, aufgeführt:

Vanadiumtrichlorid

Arbeitsplatz: Raum 517, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Gefahrstoffbezeichnung: Vanadiumtrichlorid, VCl_3

Gefahr für Mensch und Umwelt: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reagiert heftig mit Wasser.

Allgemein zeigen Vanadiumverbindungen im menschlichen Körper folgende toxische Wirkungen:

- Akut: Kopfschmerz, Zittern, Sinken der Körpertemperatur, Verlangsamung der Atmung, schwächere Herzaktivität
- Beim Einatmen von Stäuben: Reizung der Atemwege, Blutungsneigung der Lungen
- Chronisch: Nierenschäden, Bronchitis, psychische Störungen

Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln: Vorbeugender Augen- und Handschutz, Einatmen von Stäuben vermeiden. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren.

Verhalten im Gefahrfall: Verschüttete Substanz trocken aufnehmen, der Entsorgung zuführen. Eventuell entstehende Stäube nicht einatmen. Unter Wasserzutritt entstehen giftige und ätzende Dämpfe.

Erste Hilfe: Nach Hautkontakt: Gründlich mit Wasser abspülen. Nach Augenkontakt: Mit viel Wasser spülen, zum Augenarzt. Nach Verschlucken: Kein Erbrechen auslösen, sofort zum Arzt. Nach Einatmen: Frischluft, bei Unwohlsein zum Arzt.

Sachgerechte Entsorgung: Unter dem Abzug vorsichtig mit viel Wasser hydrolysieren und die Lösung den sauren metallsalzhaltigen Lösungen zuführen.

Dichlormethan

Arbeitsplatz: Raum 517, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Gefahren für Mensch und Umwelt: Gesundheitsschädlich, irreversibler Schaden möglich

Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln: Dämpfe nicht einatmen, durch Schutzkleidung Kontakt mit Augen und Haut vermeiden.

Verhalten im Gefahrfall: Verschüttete Mengen mit Universalbinder aufnehmen und als Sondermüll beseitigen.

Erste Hilfe: Nach Inhalation: Frischluft. Nach Haut- und Augenkontakt: betroffene Hautpartien mit viel Wasser abspülen und mit Seife abwaschen, benetzte Kleidung entfernen. Nach Verschlucken: Mund ausspülen, kein Erbrechen auslösen.

Sachgerechte Entsorgung: Sammlung in einem entsprechend gekennzeichneten Behälter für halogenierte Lösungsmittel.

6.2 Entsorgung

Nach dem Abfallgesetz ist jeder Labor- oder Industriebetrieb dazu verpflichtet, Abfälle zu vermeiden bzw. zu minimieren und dennoch anfallende Abfälle nach Sammlung und Umwandlung in weniger gefährliche Stoffe einer fachgerechten Entsorgung zuzuführen. Dies kann durch verschiedene Maßnahmen erfolgen:

- Möglichst kleine Forschungsansätze (meist ca. 0,5 mmol, entsprechend 10 -20 ml Lösungsmittel)
- Wiedergewinnung von Lösungsmitteln. Dies ist jedoch nur sinnvoll, wenn es sich um für Reinigungszwecke verwendetes Ethanol oder Aceton handelt, das durch einfache Destillation wiederverwendungsfähig gemacht werden kann. Lösungsmittel aus Forschungsansätzen werden wegen des zu hohen Reinigungsaufwands nicht aufgearbeitet.
- Bereits zur Trocknung von Lösungsmitteln benutztes Molekularsieb kann durch dreitägige Trocknung bei 200° C im Vakuum regeneriert werden.
- Einsatz ungefährlicherer Edukte. Z. B. durch die Substitution von Benzol durch Toluol wird die spätere Entsorgung entlastet.

Nachstehend sind die wichtigsten Entsorgungsarten der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe aufgeführt.

Flüssigkeiten:

Lösungsmittel für Forschungsansätze wurden abdestilliert und in bruch sicheren PE-Behältern für halogenierte bzw. nicht halogenierte Lösungsmittel entsorgt.

Wässrige, schwermetallhaltige Lösungen wurden angesäuert und in einem Behälter für saure Schwermetallabfälle gesammelt.

Verunreinigtes Heizbadöl und Öl aus Vakuumpumpen wurde als stark kontaminiertes Altöl der Entsorgung zugeführt.

Feststoffe:

Vanadium und andere Schwermetalle enthaltende Rückstände wurden vorsichtig, eventuell unter Kühlung, mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidativ aufgeschlossen und nach Verkochen des überschüssigen Peroxids in einem Behälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen gesammelt.

Alkalimetallsalzreste wurden mit Toluol überschichtet und durch tropfenweise Zugabe von 2-Propanol oxidiert. Nach Zugabe von Wasser und 15 min Rühren wurde die organische Phase in den Behälter für halogenfreie Lösungsmittel entsorgt. Die wässrige Phase wurde nach Neutralisation verworfen.

Mit Chemikalien kontaminierte Papierfilter und Kieselgel wurden weitestgehend von Lösungsmittelresten befreit und in den Behälter für Filter- und Aufsaugmassen gegeben.

Filterpapiere und andere Labormaterialien (Papiertücher, Schläuche, Bürsten etc.), die mit chemischen Rückständen behaftet waren, wurden in dem Behälter für mit Chemikalien verunreinigte Betriebsmittel gesammelt.

Stark mit Chemikalien verunreinigte Pipetten, Reagenzgläser und Glasbruch wurde in einem Behälter für kontaminiertes Glas entsorgt.

Gesäuberte Glasgefäße und -geräte wurden nach Entfernung jeglicher Etiketten zum normalen fürs Recycling bestimmten Glasmüll gegeben.

6.3 Stoffbilanz

Folgend wird ein Überblick über die für die ca. 200 Forschungsansätze und die ca. 25 Ligandendarstellungen benötigten Chemikalienmengen gegeben. Aufgelistet sind die Substanzen mit dem größten Anteil am Gesamtverbrauch.

- An Metallkomponenten wurden 50 g VCl_3 , 20 g VBr_3 , 20 g Natrium, 10 g Zn sowie 30 g Diethylaluminiummethoxid und 15 g Butyllithium eingesetzt.
- Insgesamt wurden 53 l Lösungsmittel verbraucht, davon 37 l für Ligandendarstellungen (8 l Ethanol, 8 l Diethylether, 6 l Petrolether, 3 l Chloroform, 4 l Ethylacetat, ferner Dichlormethan, Methanol, Dimethylformamid, Aceton, Pentan und Toluol). Für Forschungsansätze wurden im wesentlichen 6 l Tetrahydrofuran, 4 l Dichlormethan, 2 l Acetonitril, 2 l Dimethylsulfoxid und 2 l Pentan benötigt.
- An Zielverbindungen wurden daraus ca. 120 g Vanadiumkomplexe dargestellt.
- Zu Reinigungszwecken wurden 4 l Schwefelsäure und 6 l Wasserstoffperoxid sowie 10 l Extran und 3 l Aceton verwendet.

F. Literatur

- [1] a. Smith, M. J.; *Experientia* **45**, 452 (1989)
b. Kustin, K.; Mcleod, G. C.; *Structure and Bonding* **53**, 139 (1983)
- [2] a. Bayer, E.; Koch, E.; Anderegg, G.; *Angew. Chem.* **99**, 570 (1999)
b. Taylor, S. W.; Kammerer, B.; Bayer, E.; *Chem. Rev.* **97**, 333 (1997)
- [3] a. Rehder, D.; Jantzen, S. in: Nriagu, J. O., *Vanadium in the Environment, Part I Chemistry and Biochemistry*; John Wiley & Sons, New York, 251 (1998)
b. Rehder, D.; *Coord. Chem. Rev.* **182**, 297 (1999)
- [4] a. Messerschmidt, A.; Wever, R.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 392 (1996)
b. Messerschmidt, A.; Prade, L.; Wever, R.; *Biol. Chem.* **378**, 309 (1997)
c. Butler, A.; *Coord. Chem. Rev.* **187**, 17 (1999)
d. Rehder, D.; Schulzke, C.; Dau, H.; Meinke, C.; Hanss, J.; Epple, M.; *J. Inorg. Biochem.* **80**, 115 (2000)
- [5] a. Chen, J.; Christiansen, J.; Tittsworth, R. C.; Hales, B. J.; George, S. J.; Coucouvanis, D.; Cramer, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5509 (1993)
b. Rüttimann-Johnson, C.; Chatterjee, R.; Shah, V. K.; Ludden, P. W.; in: *Vanadium Compounds, Chemistry, Biochemistry and Therapeutic Applications*, Tracey, A.S.; Crans, D.C. (eds.); ACS Symposium Series **711**, American Chemical Society, Washington DC, 228 (1998)
- [6] Stackiewicz, P. J.; Tracey, A. S.; Crans, D. C. in: H. Sigel and A. Sigel (eds), „*Vanadium and its Role in Life*“, **Vol 31** of Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker, New York, ch. 9 (1995)
- [7] a. Hanson, G. R.; Sun, Y.; Orving, C.; *Inorg. Chem.* **35**, 6507 (1996)
b. Melchior, M.; Thompson, K. H.; Jong, J. M.; Rettig, S. J.; Shuter, E.; Yuen, V. G.; Zhou, Y.; McNeill, J. H.; Orving, C.; *Inorg. Chem.* **38**, 2288 (1999)
- [8] Zhang, M.; Zhou, M.; von Etten, R. L.; Stauffacher, C. V.; *Biochemistry* **36**, 15 (1997)
- [9] Banabe, J. E.; Echegoya, L. A.; Pastrona, B.; Martinez-Maldonado, M.; *J. Biol. Chem.* **262**, 9555 (1987)
- [10] Schmidt, H.; Bashirpoor, M.; Rehder, D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3865 (1996)
- [11] a. Yen, T.F. in: *The Role of Trace Metals in Petroleum*, Ann Arbor Science, Ann Arbor (Michigan), 1. Kapitel (1975)

- b. Chasteen, N.D.; *Biol. Magn. Reson.* **3**, 53 (1981)
- c. Baker, E.W.; Palmer, S.E. in Dolphin, D.(Hrsg): *The Porphyrins I*, Academic Press, New York, 485 (1978)
- d. Reynolds, J. G.; Gallegos, E.J.; Fish, R.H.; Komlenic, J.J.; *Energy Fuels* **1**, 36 (1987)
- e. Dean, N.S.; Folting, K.; Lobkowsky, E.; Christou, G.; *Angew.Chem.* **105**, 623 (1993)
- [12] Chisnell, J. R.; Premakumar, R.; Bishop, P.E.; *J. Bacteriol.* **170**, 27 (1988)
- [13] Joerger, R. D.; Loveless, T. M.; Pau, R.N.; Mitchenall, L.A.; Simon, B.H.; Bishop, P.E.; *J. Bacteriol.* **172**, 3400 (1990)
- [14] a. Arber, J.M.; Dobson, B.R.; Eady, R.R.; Hasnain, S.S.; Garner, C.D.; Matsushita, D.; Nomura, M.; Smith, B. E.; *Biochem. J.* **258**, 733 (1989)
- b. Morningstar, J. E.; Johnson, M. K.; Case, E.E.; Hales, B.J.; *Biochemistry* **26**, 1795 (1987)
- c. Ravi, N.; Moore, V.; Lloyd, S.G.; Hales, B.J.; Huynh; B.H.; *J. Biol. Chem.* **269**, 20920 (1994)
- d. Smith, B.E.; Eady, R.R.; Lowe, D.J.; Gormal, C.; *Biochem. J.* **250**, 299 (1988)
- e. Tittsworth, R. C.; Hales, B.J.; *Biochemistry* **35**, 479 (1996)
- [15] Kim, J.; Rees, D.C.; *Science* **257** 1677 (1992)
- [16] Arber, J. M.; Dobson, B.R.; Eady, R.R.; Stevens, P.; Hasnain, S.S.; Garner, C.D.; Smith, B.E.; *Nature* **325**, 372 (1987)
- [17] Sellmann, D.; Utz, J.; Blum, N.; Heinemann, F.W.; *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 607-627 (1999)
- [18] a. Smith, B.E.; Durrant, M.C.; Fairhurst, S.A.; Gormal, C.A.; Grönberg, K.L.C.; Henderson, R.A.; Ibrahim, S.K.; Le Gall, T.; Pickett, C.J.; *Coord. Chem. Rev.* **185-186**, 669-687 (1999)
- b. Grönberg, K.L.C.; Gormal, C.A.; Durrant, M.C.; Smith, B.E.; Henderson, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10613-10621 (1998)
- [19] Malinak, S.M.; Demadis, K.D.; Coucouvanis, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3126-3133 (1995)
- [20] Kennedy, C.; Bali, A.; Blanco, G.; Contreras, A.; Drummond, M.; Merrick, M.; Walmsley, J.; Woodley, P.; In *Nitrogen Fixation: Proceedings of the Fifth Intern. Symp. with Non-Legumes*; Polsinelli, M.; Materassi, R.; Vincenzini, M., Eds; Kluwer Academic Publishers; Florence, Italy, 1991, **Vol. 48**; pp. 13-123
- [21] Rehder, D.; Woitha, C.; Pribsch, W.; Gailus, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*

- 364 (1992)
- [22] a. Leigh, G.J.; Prieto-Alcon, R.; Sanders, J.R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 921 (1991)
b. Edema, J.J.H.; Meetsma, A.; Gambarotta, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6878 (1989)
- [23] Ciurli, S.; Holm, R.H.; *Inorg. Chem.* **28**, 1685 (1989)
- [24] Nanda, K.K.; Sinn, E.; Addison, A.W.; *Inorg. Chem.* **35**, 1-2 (1996)
- [25] Davies, S.C.; Hughes, D.L.; Janas, Z.; Jerzykiewicz, L.B.; Richards, R.L.; Sanders, J.R.; Silverston, J.E.; Sobota, P.; *Inorg. Chem.* **39**, 3485-3498 (2000)
- [26] a. Tsagkalidis, W.; *Vanadiumkomplexe mit thiofunktionellen Liganden: Modelle für biogene Vanadiumverbindungen*, Dissertation Universität Hamburg (1995)
b. Tsagkalidis, W.; Rodewald, D.; Rehder, D.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 165 (1995)
- [27] Davies, S.C.; Durrant, M.C.; Hughes, D.L.; Le Floch, C.; Pope, S.J.A.; Reid, G.; Richards, R.L.; Sanders, J.R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2191-2198 (1998)
- [28] a. Farahbakhsh, M.; Nekola, H.; Schmidt, H.; Rehder, D.; *Chem. Ber./Recueil* **130**, 1129-1133 (1997)
b. Nekola, H.; *Synthese thiofunktioneller Liganden und deren Komplexierung mit Vanadium in mittleren Oxidationsstufen*; Diplomarbeit Universität Hamburg 1997
- [29] Davis, J.A.; Davie, C.P.; Sable, D.B.; Armstrong, W.H.; *Chem. Commun.* 1649 (1998)
- [30] Liu, S.; Lucas, C.R.; Hynes, R.C.; Charland, J.P.; *Can. J. Chem.* **70**, 1773-1783 (1992)
- [31] Adhikary, B.; Liu, S.; Lucas, C.R.; *Inorg. Chem.* **32**, 5957-5962 (1993)
- [32] Adhikary, B.; Liu, S.; Lucas, C.R.; *Inorg. Chim. Acta* **261**, 15-21 (1997)
- [33] Birker, P.J.M.W.L.; Helder, J.; Henkel, G.; Krebs, B.; Reedijk, J.; *Inorg. Chem.* **21**, 357-363 (1982)
- [34] Carballo, R.; Castineiras, A.; Conde, M. C. G.; *Polyhedron* **12**, 13, 1655 (1993)
- [35] Sellmann, D.; Utz, J.; Heinemann, F.W.; *Inorg. Chem.* **38**, 5314-5322 (1999)
- [36] Sellmann, D.; Utz, J.; Heinemann, F.W.; *Inorg. Chem.* **38**, 459-466 (1999)
- [37] Edema, J.J.H.; Stauthamer, W.; van Bolhuis, F.; Gambarotta, S.; Smeets, W.J.J.; Spek, A.L.; *Inorg. Chem.* **29**, 1302 (1990)
- [38] Hitchcock, P. B.; Hughes, D.L.; Larkworthy, L.F.; Leigh, G.J.; Marmion, C.J.; Sanders, J.R.; Smith, G.W.; de Souza, J.S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1127-1135 (1997)
- [39] Hitchcock, P.B.; Hughes, D.L.; Leigh, G.J.; Sanders, J.R.; de Souza, J.; McGarry, C.J.; Larkworthy, L.F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3683-3687 (1994)

- [40] Manzer, L.E. in Fackler, J.P. (Hrsg.): *Inorganic Synthesis Vol. XXI*, Wiley, New York, 138 (1982)
- [41] Fowles, G.W.A.; Greene, P.T.; Lester, T.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2365 (1967)
- [42] Livingstone, S.E.; Nolan, J.D.; *Aust. J. Chem.* **23**, 1553 (1970)
- [43] Geary, W.J.; *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971)
- [44] Canich, J.A.; Cotton, F.A.; Duraj, S.A., Roth, W.; *Polyhedron* **6**, 1433 (1987)
- [45] Heinzl, U.; Henke, A.; Mattes, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 501-508 (1997)
- [46] a) Cornman, C. R., Zovinka, E. P.; Boyajian, Y. D.; Geiser-Buish, K. M.; Boyle, P. D.; Singh, P.; *Inorg. Chem.* **34**, 4213 (1995)
b) Jezierski, A.; Raynor, J. B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1 (1981)
c) Kolawole, G. A.; Patel, K. S.; Earnshaw, A.; *J. Coord. Chem.* **14**, 57 (1985)
d) Hanson, G. R.; Sun, Y.; Orvig, C.; *Inorg. Chem.* **35**, 6507 (1996)
e) Dodward, S. S.; Dhamnaskar, R. S.; Prabhu, P. S., *Polyhedron* **8**, 1748 (1989)
f) Chasteen, N. D.; *Biol. Magn. Reson.* **3**, 53 (1981)
- [47] Tasiopoulos, A. J.; Troganis, A. N.; Evangelou, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Deligiannakis, Y.; Kabanos, T. A.; *Chem. Eur. J.* **5**, 910 (1999)
- [48] Wolf, R.E.; Hartman, J. R.; Storey, J.M.E.; Foxman, B.M.; Cooper, S.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4328 (1987)
- [49] Baker, P.K.; Coles, S.J.; Durrant, M.C.; Harris, S.D.; Hughes, D.L.; Hursthouse, M.B.; Richards, R.L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4003 (1996)
- [50] Canich, J.A.M.; Cotton, F.A.; Roth, W.J.; Duraj, S.A.; *Polyhedron* **9**, 737-740 (1988)
- [51] Bouma, R.J., Teuben, J.H.; Beukema, W.R.; Bansemer, R.L.; Huffman, J.C.; Caulton, K.G.; *Inorg. Chem.*, **23**, 2715 (1984)
- [52] a. Müller, B.; Schneider, A.; Tesmer, M.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.* **38**, 1900-1907 (1999)
b. Hammes, B.S.; Carrano, C.J.; *Inorg. Chem. ASAP Article* (2001)
- [53] Naumer, H.; Heller, W.; *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 210ff (1986)
- [54] Harmel, R.; *Dissertation* Universität Hamburg 2001
- [55] Kaim, W.; Schwederski, B.; *Bioanorganische Chemie*, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Teubner Verlag Stuttgart, 248 ff (1995)
- [56] Wilker, J.J.; Lippard, S.J.; *Inorg. Chem.* **36**, 969 (1997)
- [57] Kaim, W.; Schwederski, B.; *Bioanorganische Chemie*, 2., überarbeitete und erweiterte

- Auflage, Teubner Verlag Stuttgart, 77 f (1995)
- [58] Funk, T.; Friedrich, S.; Patil, D.; Rehder, D.; Arenholz, E.; Young, A.; Cramer, S.P.;
noch nicht veröffentlichte Arbeiten
- [59] Dau, H.; Dittmer, J.; Epple, M.; Hanss, J.; Kiss, E.; Rehder, D.; Schulzke, C.; Vilter, H.;
FEBS Lett. **457**, 237 (1999)
Rehder, D.; Schulzke, C.; Dau, H.; Epple, M.; Hanss, J.; *J. Inorg. Biochem.* **80**, 115
(2000)
- [60] Fendesak, G.; *Analyse*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg 1988
- [61] Kopf, J.; Abeln, D.; *Y290*, Programm zur Steuerung des Hilger & Watts Y290,
Universität Hamburg 1992
- [62] Kopf, J.; Ruebcke, H.-C.; *WATSHHEL*, unveröffentlichtes Programm, Universität
Hamburg 1997
- [63] Sheldrick, G. M.; *SHELXTL PLUS-Release 4.21/V*, Siemens Crystallographic
Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc. 1990
- [64] Sheldrick, G. M.; *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Universität
Göttingen 1986
- [65] Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Determination,
Universität Göttingen (1993)
- [66] Spek, A. L.; *PLUTON*, Program for the Display and Analysis of Crystal and Molecular
Structures, University of Utrecht 1990
- [67] Sheldrick, G. M.; *XPW (Interactive Molecular Graphics)*, *SHELXTL PLUS-Release*
4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr.
Inc. 1990
- [68] Spek, A. L.; *PLATON 95*, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry,
University of Utrecht 1995
- [69] Cohen, M.D.; *Toxicol. Ecotoxicol. News* **3**, 132 (1996)
- [70] Leonard, A.; Gerber, G.B.; *Mutat. Res.* **317**, 81 (1994)
- [71] Borchert, G.; *Recht für Chemiker*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1994

Veröffentlichungen

(Stand: März 2001)

- [1] Farahbakhsh, M.; Nekola, H.; Schmidt, H.; Rehder, D.; *"Thio-Ligation to Vanadium: The $NSSN$ and $SN'O$ Donor Sets (N = Pyridine, N' = Enamine; S = Thioether, S' = Thiolate)"; *Chem.Ber./Recueil* **130**, 1129-1133 (1997)*
- [2] Rehder, D.; Bashirpoor, M.; Jantzen, S.; Schmidt, H., Farahbakhsh, M. and Nekola, H.; *"Structural and Functional Models for Biogenic Vanadium Compounds"* in: *Vanadium Compounds, Chemistry, Biochemistry and Therapeutic Applications*; Tracey, A.S.; Crans, D.C. (eds.); ACS Symposium Series **711**, American Chemical Society, Washington DC, 60 (1998)

Lebenslauf

Name Henning Nekola
Geburtsdatum 18/05/1969
Geburtsort Hansestadt Lübeck

Schulausbildung

08/75-07/79 Grundschule in Bad Oldesloe
08/79-05/88 Gymnasium Theodor-Mommsen-Schule, Bad Oldesloe, Abitur im Mai 1988

Wehrdienst

07/88 - 09/89 Grundwehrdienst in Wentorf bei Hamburg

Studium

10/89 - 03/97 Studium im Fach Chemie (Diplom) an der Universität Hamburg
09/92 Diplom-Vorprüfung
03/97 Zuerkennung des Diploms
Thema der Diplomarbeit: Synthese thiofunktioneller Liganden und deren Komplexierung mit Vanadium in mittleren Oxidationsstufen

Dissertation

06/97 Beginn der Arbeiten zur Dissertation bei Prof. Dr. D. Rehder
10/97 - 03/98 Gruppenassistent im Medizinerpraktikum für Anorganische Chemie
04/98 - 03/01 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT IIa/2) im Arbeitskreis Rehder und Hauptassistent im Medizinerpraktikum für Anorganische Chemie