

## 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*

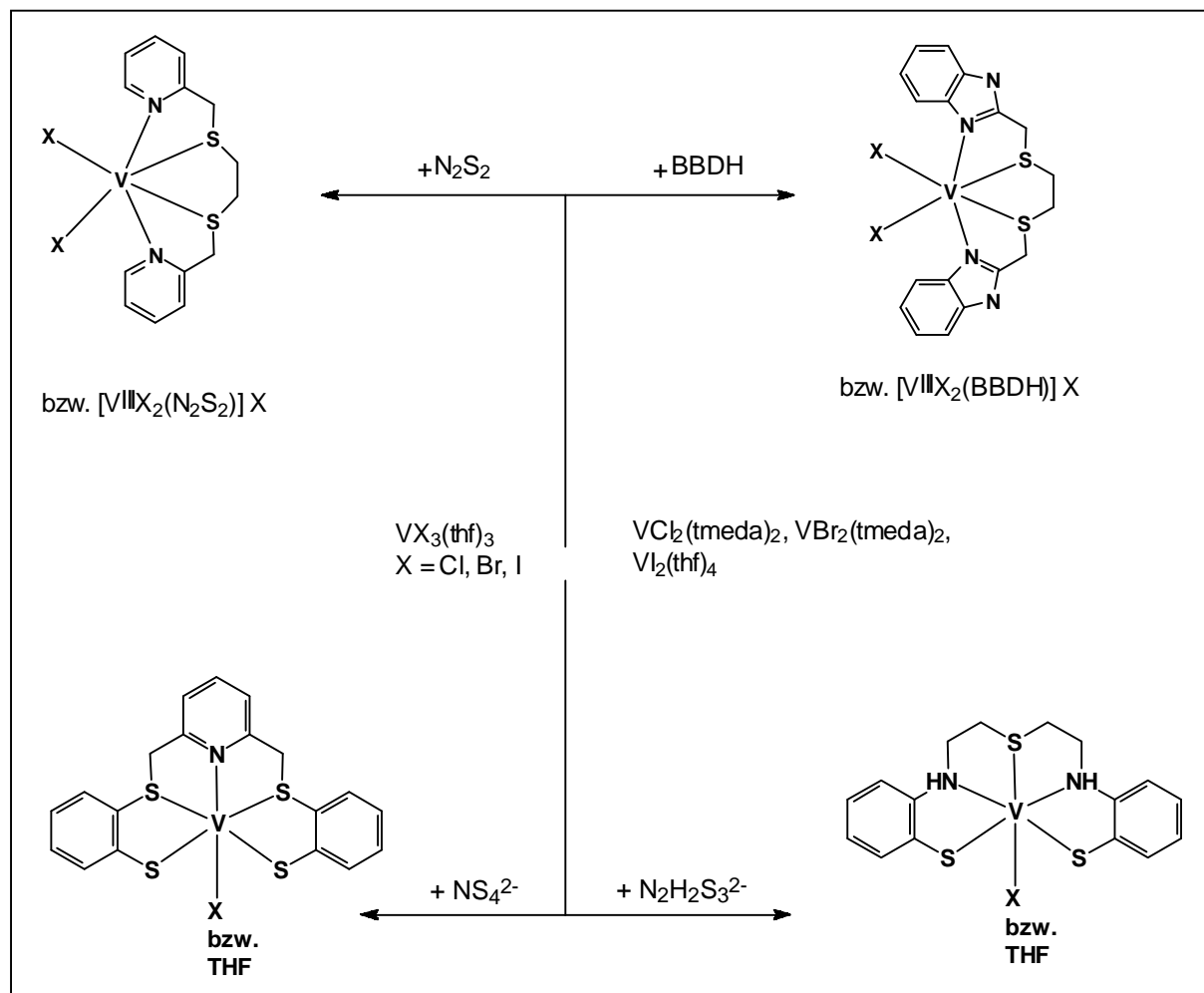
Reaktionen von V(II)-Ausgangsverbindungen mit den vierzähligen Liganden  $N_2S_2$  und  $BBDH$  (s. Schema D1) führen in Analogie zu dem in der Diplomarbeit auch strukturell charakterisierten Komplex  $[VCl_2(N_2S_2)]$  zu Produkten der Zusammensetzung  $[VX_2(L)]$  ( $X = Cl, Br, I$ ;  $L = N_2S_2,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

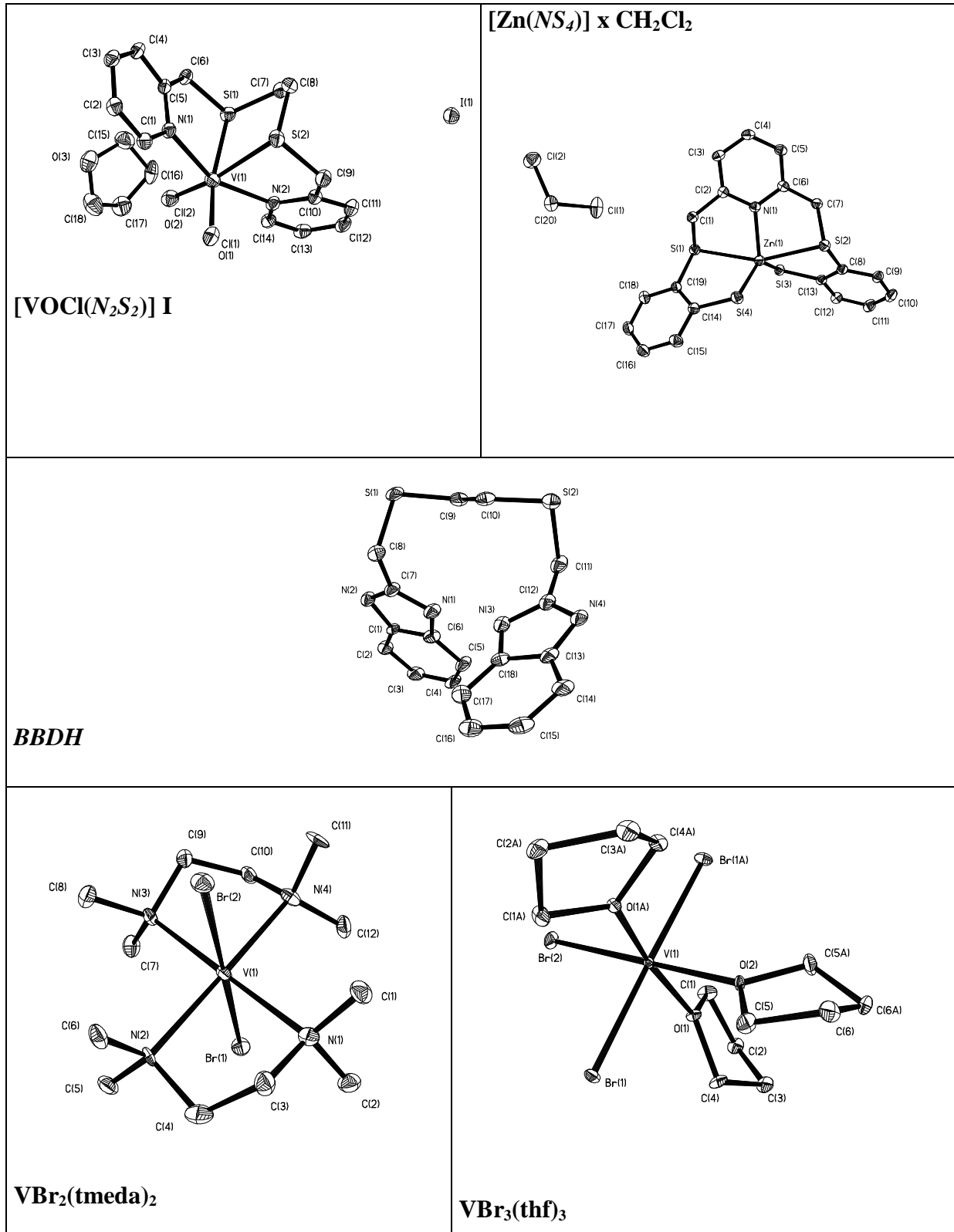


Abb. D1: Molekülstrukturen von [VOCl(N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)]I, [Zn(NS<sub>4</sub>)], BBDH, VBr<sub>2</sub>(tmeda)<sub>2</sub> und VBr<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>

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.  $[VX_2(L)]^+X^-$ .

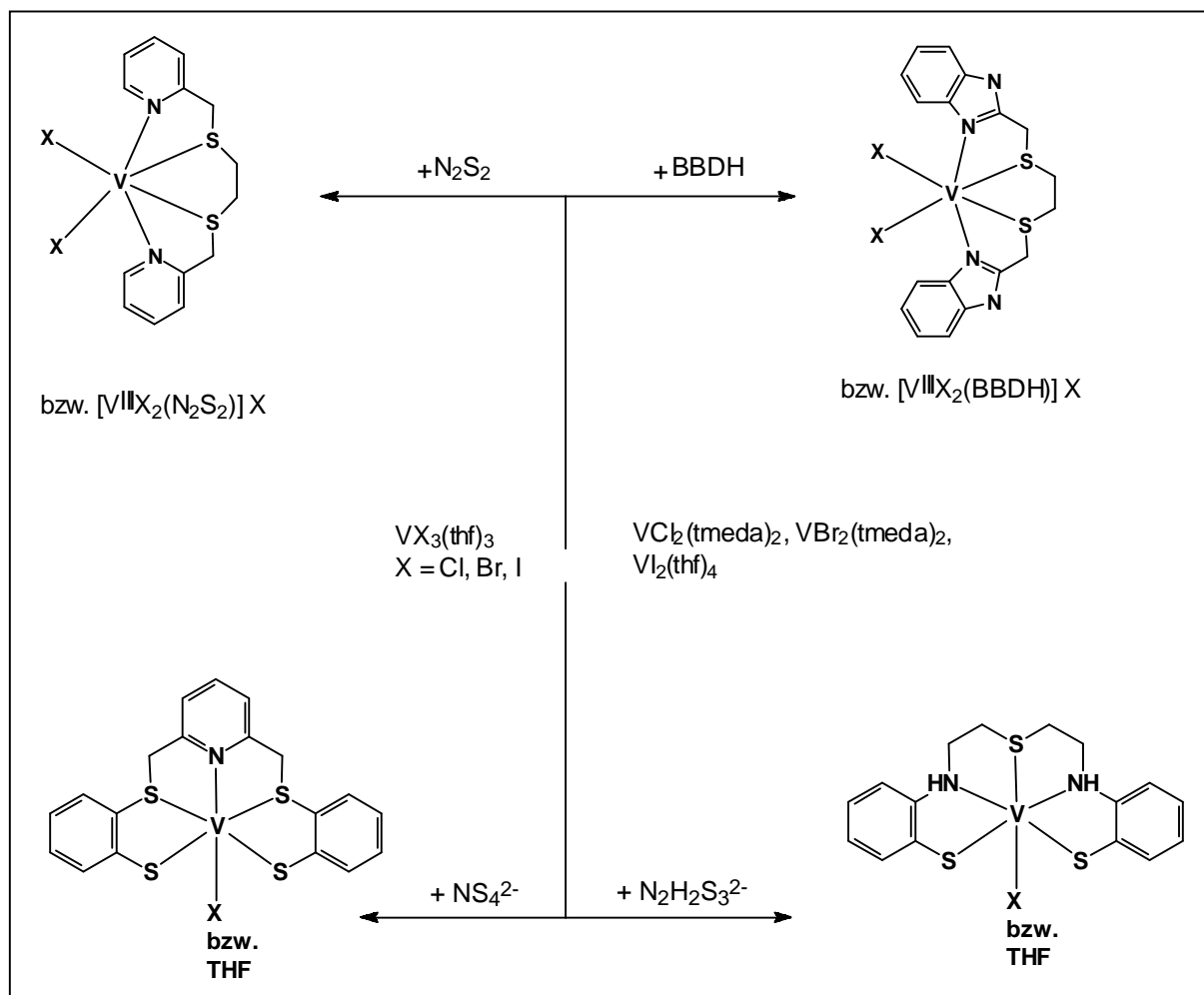
From a side-reaction between  $VI_3(thf)_3$  and  $N_2S_2$ , green crystals of the complex  $[VOCl(N_2S_2)]I$  (cf. figure D1) have been obtained. In this compound, the vanadium(IV) centre attains an octahedral coordination sphere. The vanadyl oxygen and the chloro ligand are disordered, the degree of 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 ( $155^\circ$ ) 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*

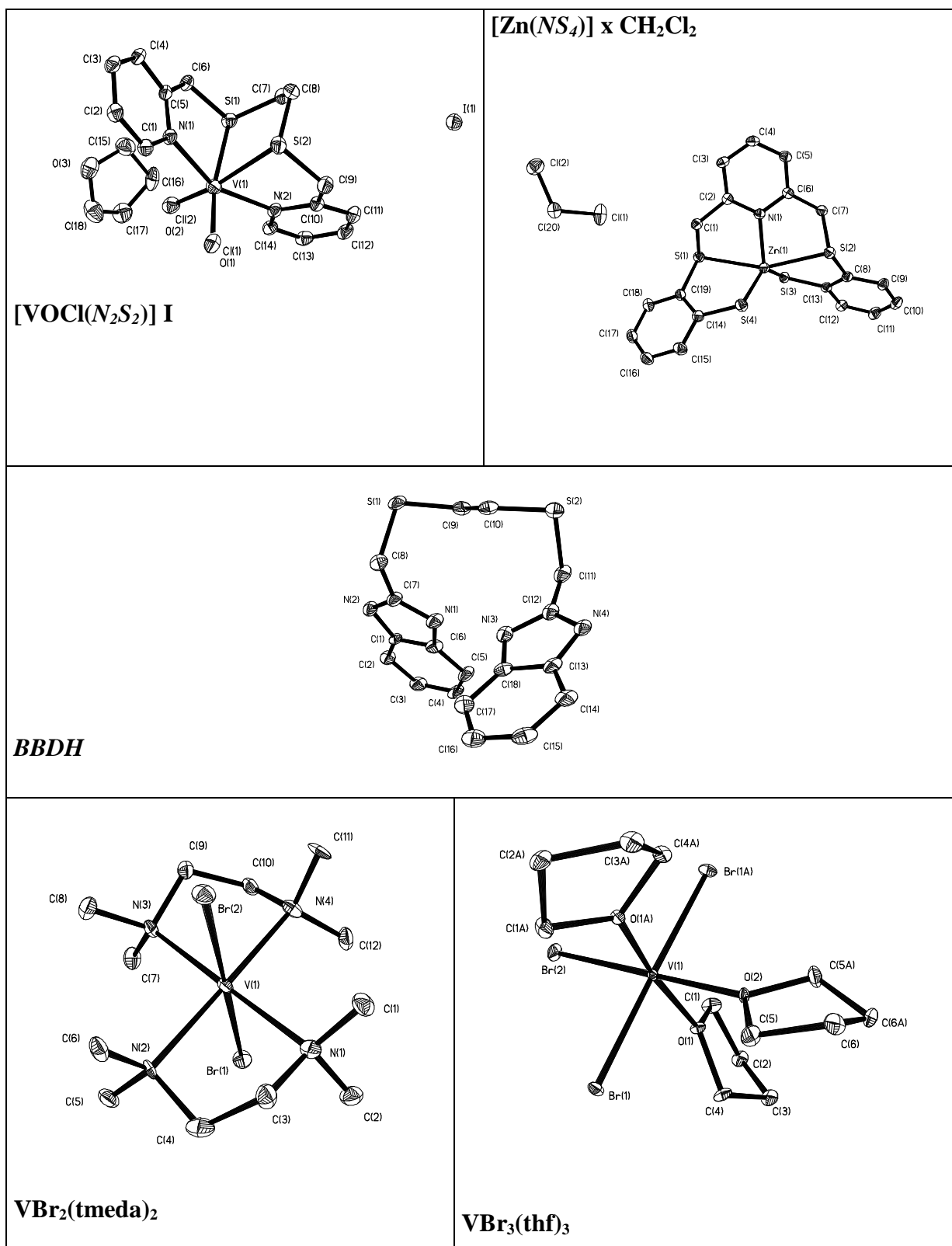
In order to synthesise model compounds for V-Nase in a single step, the V(II) and V(III) precursors were reacted with the alkali salts of the ligands  $NS_4-H_2$  and  $N_2H_2S_3-H_2$ . The reaction of the V(II) precursor  $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$  gave rise to the formation and isolation 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  $158^\circ$ ; 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(N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)]I, [Zn(NS<sub>4</sub>)], BBDH, VBr<sub>2</sub>(tmeda)<sub>2</sub> and VBr<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>

*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.