

Synthese von Dithiolen-Vanadiumkomplexen

**Inauguraldissertation**

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Greifswald

vorgelegt von

Lina Fischer

Greifswald, Januar 2022

Dekan: Prof. Dr. Gerald Kerth

1. Gutachter: Prof. Dr. Carola Schulzke
2. Gutachter: Prof. Dr. Nicolai Burzlaff

Tag der Promotion: 09. Januar 2023

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Carola Schulzke in dem Zeitraum Mai 2013 bis Dezember 2017 mit einer Unterbrechung durch Mutterschutz und Elternzeit vom Oktober 2014 bis Februar 2016 am Institut für Biochemie der Universität Greifswald.



Für Christian und für Levke



Was auch immer geschieht,  
nie dürft ihr so tief sinken,  
von dem Kakao, durch den man euch zieht,  
auch noch zu trinken.

Erich Kästner

# Abkürzungsverzeichnis

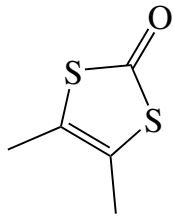
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
Äq.	Äquivalent
Bu	Butyl
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	deutertes Benzol
CDCl <sub>3</sub>	deutertes Chloroform
Cp	Cyclopentadienyl
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMF	Dimethylformamid
DMSO-d <sub>6</sub>	deutertes Dimethylsulfoxid
dt	Dithiolen
EA	Elementaranalyse
EA <sub>prakt</sub>	praktische/gemessene Werte der Elementaranalyse
EA <sub>theo</sub>	theoretische/berechnete Werte der Elementaranalyse
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
IR	Infrarot
<sup>i</sup> PrOH	<i>iso</i> -Propanol
LDA	Lithium-di- <i>iso</i> -Propylamid
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
MeCN	Acetonitril
MeCN-d <sub>3</sub>	deutertes Acetonitril
MeOH	Methanol
MeOH-d <sub>4</sub>	deutertes Methanol
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium



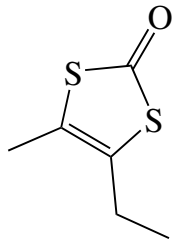
---

Nd.	Niederschlag
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
TBME	<i>tert</i> -Butyl-Methyl-Ether
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
THF-d8	deutertes Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
WSBB	Wasserstoffbrückenbindung
XRAY	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

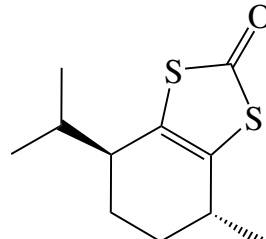
# Strukturen und Abkürzungen der verwendeten Dithiolene und verwandte Systeme



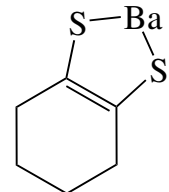
mdt



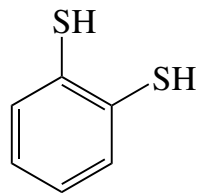
medt



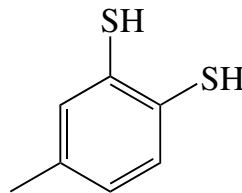
Mendt



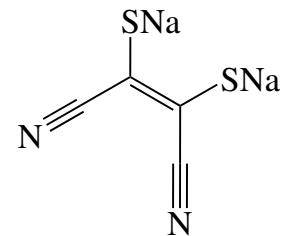
Bacydt



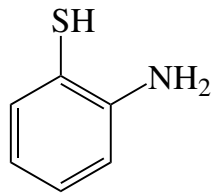
H<sub>2</sub>bdt



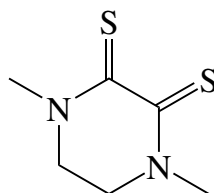
H<sub>2</sub>tdt



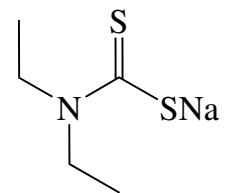
Na<sub>2</sub>mnt



SNPh

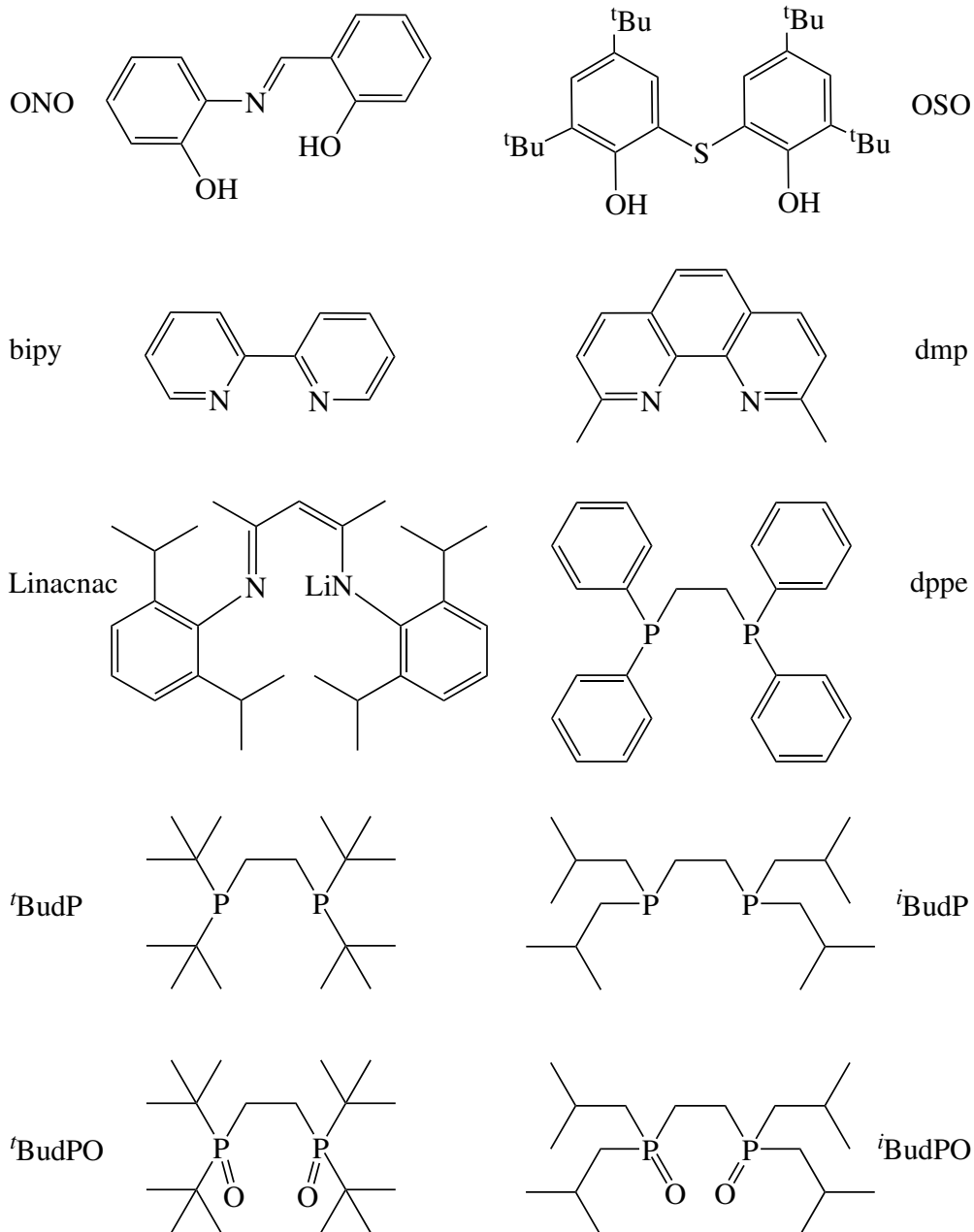


dpd



carbdt

# Strukturen und Abkürzungen der verwendeten zusätzlichen Liganden



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung in die Thematik</b>	<b>1</b>
1.1	Aufgabenstellung . . . . .	1
1.2	Die Bedeutung von Vanadiumkomplexen als Katalysatoren . . . . .	2
1.3	Dithiolene als interessante Liganden . . . . .	5
1.4	Die Rolle der zusätzlichen Liganden . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>17</b>
2.1	Synthese der Edukte . . . . .	17
2.1.1	Vanadiumpräkursorensynthese . . . . .	17
2.1.2	Dithiolensynthese . . . . .	18
2.1.3	Ligandensynthese . . . . .	22
2.2	Komplexsynthesen . . . . .	23
2.2.1	Synthesen mit dem ONO-Liganden . . . . .	23
2.2.2	Synthesen mit dem OSO-Liganden . . . . .	33
2.2.3	Synthesen mit dem bipy-Liganden . . . . .	34
2.2.4	Synthesen mit dem dmp-Liganden . . . . .	36
2.2.5	Synthesen mit dem Linacnac-Liganden . . . . .	37
2.2.6	Synthesen mit dem dppe-Liganden . . . . .	40
2.2.7	Synthesen mit dem <sup>t</sup> BudP-Liganden . . . . .	44
2.2.8	Synthesen mit dem <sup>i</sup> BudP-Liganden . . . . .	44
2.2.9	Synthesen mit den Phosphorylliganden . . . . .	45
2.2.10	Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplexsynthesen . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>52</b>
4.1	Allgemeine Arbeitsmethodik . . . . .	52

4.2	Analytische Methoden . . . . .	53
4.2.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse . . . . .	53
4.2.2	Kernspinresonanzspektroskopie . . . . .	54
4.2.3	Infrarotspektroskopie . . . . .	56
4.2.4	Elementaranalyse . . . . .	56
4.3	Eduktsynthesen . . . . .	56
4.3.1	Dithiolensynthesen . . . . .	56
4.4	Komplexsynthesen . . . . .	59
4.4.1	Synthesen mit dem ONO-Liganden . . . . .	59
4.4.2	Synthesen mit dem OSO-Liganden . . . . .	62
4.4.3	Synthesen mit dem bipy-Liganden . . . . .	64
4.4.4	Synthesen mit dem dmp-Liganden . . . . .	65
4.4.5	Synthesen mit dem nacnac-Liganden . . . . .	66
4.4.6	Synthesen mit dem dppe-Liganden . . . . .	70
4.4.7	Synthesen mit dem <sup>t</sup> BudP-Liganden . . . . .	73
4.4.8	Synthesen mit dem <sup>i</sup> BudP-Liganden . . . . .	73
4.4.9	Synthesen mit den Phosphorylliganden . . . . .	75
4.4.10	Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplexsynthesen . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Kristallografische Daten</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>



# 1 Einführung in die Thematik

## 1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erforscht werden, ob es möglich ist Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe zu synthetisieren. Die bisher bekannten Vanadiumkomplexe stellen zumeist homoleptische Bis- und Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe dar. Die besondere Herausforderung lag darin, heteroleptische Komplexe zu synthetisieren.

Die Bandbreite der Liganden, welche am Vanadium üblicherweise über Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome koordinieren, sollte um Liganden, die über Schwefel koordinieren, erweitert werden. Das besondere Augenmerk lag dabei auf den Dithiolenen. Sie besitzen einen sogenannten *non-innocent* Charakter, sprich sie können Einfluss auf die Oxidationsstufe des Zentralmetalls nehmen.

Klassische Vanadiumkomplexe sind als gute Katalysatoren in Oxidationsreaktionen bekannt, da Vanadium ein hervorragender Sauerstoffüberträger ist. Die neuartige Kombination von Dithiolenligand und Vanadium als Zentralatom könnte interessante Katalysatoren in Oxidationsreaktionen darstellen. Der *non-innocent* Charakter des Dithiolens könnte einen positiven Einfluss auf die Stufen des Katalysezyklus nehmen. Insbesondere die Katalyse der Oxidation von prochiralen Sulfiden zu chiralen Sulfoxiden ist von großem Interesse, denn chirale Sulfoxide stellen wichtige Bausteine in der Synthese von chiralen Feinchemikalien und pharmazeutischen Wirkstoffen dar. Mit Hilfe eines chiralen Sulfoxids kann sehr elegant Chiralität auf ein anderes Molekül übertragen werden.

Dabei ist es von besonderer Bedeutung MONO-Dithiolen-Vanadiumkomplexe zu erhalten, da bisherige Experimente gezeigt haben, dass Bis- und Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe thermodynamisch stabil und somit katalytisch inaktiv sind. Es bedarf also eines zusätzlichen Liganden, der die Mehrfachkoordination von Dithiolenen unterbindet.

# 1.2 Die Bedeutung von Vanadiumkomplexen als Katalysatoren

Vanadium wurde 1830 von dem schwedischen Forscher Nils Gabriel Selfström entdeckt. Er benannte das neue Element nach der nordischen Göttin Freya, die den Beinamen Vanadis trägt. Vanadium ist ein ähnlich häufig vorkommendes Element wie Zink und liegt gebunden in verschiedenen Mineralien in der Erdkruste vor. Die wichtigsten und beständigsten Oxidationsstufen sind +IV und +V. Außerdem sind in Vanadiumverbindungen die formalen Oxidationsstufen -III, -I, 0, +I, +II und +III bekannt.<sup>[1]</sup> Der Wechsel der Oxidationsstufen findet aufgrund ihrer niedrigen Redoxpotentiale leicht statt. Die Oxophilie des Vanadiums macht Vanadiumkomplexe zu geeigneten Katalysatoren insbesondere als Sauerstoffüberträger in Oxidationsreaktionen.<sup>[2]</sup> Die wohl bekannteste Oxidationsreaktion in Zusammenhang mit Vanadium ist die Synthese von Schwefelsäure. Im sogenannten Kontaktverfahren wird industriell Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) mittels Vanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zu Schwefeltrioxid (SO<sub>3</sub>) oxidiert, welches in Schwefelsäure eingeleitet Dischwefelsäure ergibt. Diese wird durch Hydrolyse zu Schwefelsäure umgesetzt.

Auch in homogenen Katalysereaktionen wie Epoxidierung, Dehydrierung, Einführung einer Carboxylgruppe oder Oxidation von Heteroatomen, wie Stickstoff und Schwefel, finden Vanadiumkomplexe eine Anwendung.<sup>[3-5]</sup> Insbesondere in der asymmetrischen Sulfidoxidation spielen Vanadiumkomplexe eine bedeutende Rolle.<sup>[6-14]</sup> So entwickelte die Gruppe um Fujita Vanadiumkatalysatoren, die einen Enantiomerenüberschuss von 40 %*ee* erzeugen. Dafür wurden Vanadiumkomplexe eingesetzt, die tetradentate Schiffsche Basen (**A**) als Liganden tragen, und zusammen mit einem organischen Peroxid, dem Cumolhydroperoxid (CHP), prochirale Sulfide wie z. B. Thioanisol asymmetrisch oxidieren.<sup>[15,16]</sup> Diese Reaktion wurde von Bolm *et al.* weiterentwickelt, indem tridentate chirale Schiffsche Basen (**B**) als Liganden eingesetzt wurden. Diese schafften eine enorme Steigerung der Enantiomerenüberschüsse auf bis zu 85 %*ee* mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel.<sup>[17-20]</sup> Die mittlerweile als „Bolm’s Procedure“ bekannte Reaktion besticht außerdem durch die moderaten Reaktionsbedingungen und ihre einfache Durchführbarkeit (Abb. 1.1). Diese etablierte Reaktion wurde unter anderem von der Arbeitsgruppe um Katsuki durch die Modifizierung der tridentaten Schiffschen Basen (**C**)<sup>[21]</sup> und Upscaling<sup>[22,23]</sup> durch Ellman *et al.* weiter optimiert (Abb. 1.2).



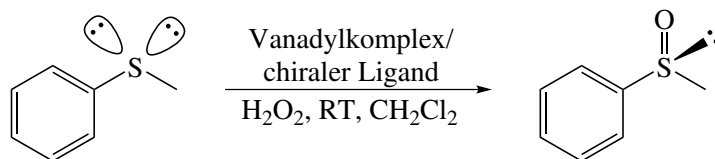


Abb. 1.1: Die Oxidation eines prochiralen Sulfides zu einem chiralen Sulfoxid mittels „Bolm’s Procedure“.

Vanadiumkomplexe können also erfolgreich die Sulfidoxidation katalysieren, doch lassen die bisher entwickelten Katalysatoren einen Einsatz über eine große Substratbreite vermissen. Für jedes Sulfid muss der Katalysatorkomplex entsprechend angepasst werden, um gute Enantiomerenüberschüsse zu erhalten. Aus atomökonomischer Sicht ist außerdem die Bildung des häufig auftretenden Sulfons als Nebenprodukt weiter zu reduzieren. Es besteht der Bedarf weitere Katalysatoren auf diesem Gebiet zu entwickeln und Komplexe, die nicht klassische Liganden am Vanadium koordiniert haben, klingen dafür vielversprechend.

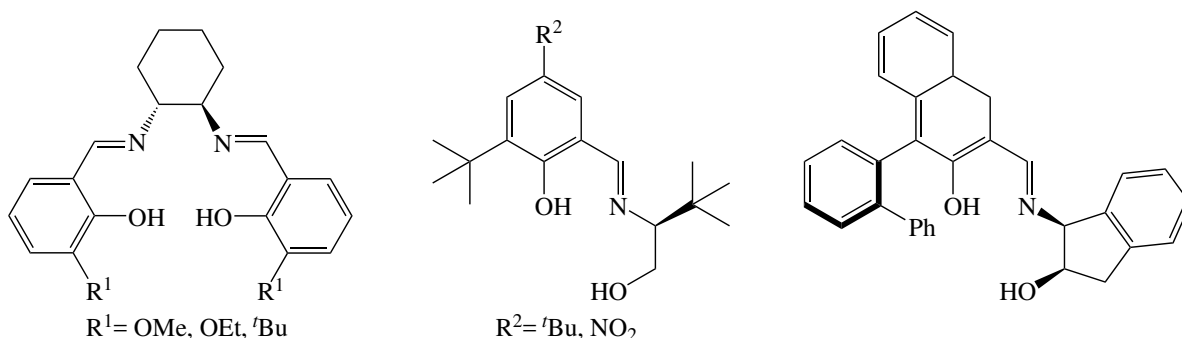


Abb. 1.2: Die beschriebenen Liganden **A**, **B** und **C** für die vanadiumkatalysierten Sulfidoxidation.

In dieser Arbeit soll sich auf die Synthese von Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexen als mögliche Katalysatoren für die Sulfidoxidation konzentriert werden, da gerade die Darstellung von chiralen Sulfoxiden von großem Interesse ist. Diese Moleküle sind bedeutend in der Synthese von Pharmazeutika und Feinchemikalien.<sup>[24]</sup> Sie können als chirales Hilfsmittel oder als chirale Bausteine eingesetzt werden um raffiniert Chiralität in ein Molekül einzuführen (Abb. 1.3).<sup>[25,26]</sup>

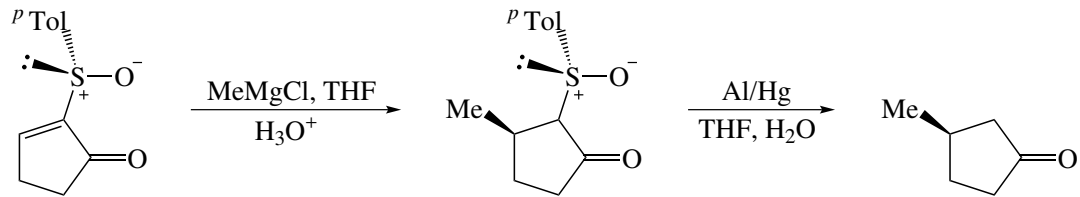


Abb. 1.3: Ein Beispiel für den Einsatz eines chiralen Sulfoxides zur Übertragung von Chiralität auf ein Produkt.<sup>[27]</sup>

Um zu den entsprechenden Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexen zu gelangen, bedarf es geeigneter Vanadiumpräkursoren. Auf der einen Seite müssen diese reaktiv sein, sprich leicht austauschbare Liganden tragen, und auf der anderen Seite stabil genug, um überhaupt handhabbar zu sein. Es müssen verschiedenen Aspekte berücksichtigt werden wie die Oxidationsstufe, die Löslichkeit in organischen LM, die Reaktivität, mögliche entstehende Nebenprodukte in einer Reaktion mit einem Liganden und die damit verbundene Aufreinigung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Die Auswahl fiel auf verschiedene drei-, vier- und fünfwertige Präkursoren. Als dreiwertiger Vanadiumpräkursor wurde Vanadiumtrichlorid ( $[\text{VCl}_3]$ ), als vierwertige Präkursoren Vanadylacetylacetonat ( $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ), Vanadylacetat ( $[\text{VO}(\text{ac})_2]$ ), wasserhaltiges Vanadylsulfat<sup>[28]</sup> ( $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), wasserfreies Vanadylsulfat ( $\text{VOSO}_4$ ) und als fünfwertiger Präkursor *ortho*-Vanadinsäure-*tert*-butylester ( $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ ) eingesetzt (Tab. 1.1).

Tab. 1.1: Verwendete Vanadiumpräkursoren.

+III	+IV	+V
$[\text{VCl}_3]$	$[\text{VO}(\text{acac})_2]$	$[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$
	$[\text{VO}(\text{ac})_2]$	
	$\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{VOSO}_4$	

Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) wurde nicht direkt als Präkursor für die Synthese der Zielkomplexe eingesetzt, sondern zur Synthese der Präkursoren  $[\text{VO}(\text{ac})_2]$ ,  $\text{VOSO}_4$  und  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  verwendet.

Die genannten Vanadiumpräkursoren werden in der Literatur nicht nur als Ausgangskomplexe, sondern auch selbst als Katalysatoren beschrieben. Industriell werden klassische

Vanadiumkomplexe wie  $[\text{VCl}_3]$  und  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  zusammen mit Organoaluminiumverbindungen zur Herstellung von Elastomeren durch Kopolymerisation von Ethylen und Propen oder Terpolymerisation von Ethylen, Propen und Dien eingesetzt.<sup>[29]</sup>  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  wird ebenfalls als Katalysator mit Hilfe von  ${}^t\text{BuO}_2\text{H}$  in der Epoxidierung von Alkenen zur Oxidation genutzt.<sup>[30–32]</sup>  $[\text{VO}(\text{ac})_2]$  ist als Katalysator in der Acetylierung von Alkoholen bekannt.<sup>[33]</sup>

Dass die eingesetzten Vanadiumpräkursoren auch selbst als Katalysatoren fungieren können, hat die Erarbeitung eines Weges zu Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexen nicht unbedingt vereinfacht. Einige unerwartete Ergebnisse, die in dieser Arbeit beschrieben werden, sind auch auf die Reaktivität der Präkursoren zurückzuführen.

### 1.3 Dithiolene als interessante Liganden

Die Chemie der Dithiolene ist unter anderem umfangreich in dem Buch „Dithiolene Chemistry“<sup>[34]</sup> aus der Reihe „Progress in Inorganic Chemistry“ zusammengetragen worden, woraus für den folgenden Abschnitt exzerpiert wurde.

Die Geschichte der Dithiolene beginnt in den 1960er Jahren als in den Arbeitsgruppen um Schrauzer, Gray, Davison und Holm die grundlegenden Eigenschaften der Dithiolene wie z. B. die Redoxaktivität erforscht und erstmals der *non-innocent* Charakter der Dithiolene beschrieben wurde. Sie fanden unter anderem heraus, dass die späten Übergangsmetalle eher Bis-Dithiolen-Metallkomplexe mit beeindruckender Farbigkeit ausbilden und die frühen Übergangsmetalle eher zu Tris-Dithiolen-Metallkomplexen führen. Bei den Bis-Komplexen gibt es mit den Metallen Ni, Pd, Pt, Cu, Au und Zn die meisten Beispiele. V, Mo und W bilden am häufigsten Tris-Komplexe. In der Literatur sind hunderte homoleptische Mono-, Bis- und Tris-Dithiolen-Metallkomplexe bekannt. Bei den wenigen bekannten Mono-Dithiolen-Metallkomplexen handelt es sich am häufigsten um Komplexe der Hauptgruppenelemente Sn, Sb und In.

Die besondere elektronische Struktur von Dithiolen-Metallkomplexen ist dem *non-innocent* Charakter der Dithioleneinheit geschuldet. Dithiolene können formal Einfluss auf die Oxidationszahl des Zentralatoms nehmen. Da das Zentralatom in einem Katalysezyklus verschiedene Oxidationsstufen durchläuft, ist es denkbar, dass diese Eigenschaft die

katalytische Wirksamkeit eines Katalysatorkomplexes steigern kann.<sup>[35]</sup> Damit sich die Oxidationsstufe ändern kann, muss der Elektronenübergang vom Metall zum Dithiolen bzw. vom Dithiolen zum Metall einfach möglich sein. Genau diese elektronische Voraussetzung bringen Dithiolene mit. Der *non-innocent* Charakter kann durch die verschiedenen Formen des Dithiolens deutlich gemacht werden: Die Realität liegt zwischen den beiden Extremen, der neutralen Dithion-/Dithiet- und der dianionischen Dithiolatform. In Abb. 1.4 sind die verschiedenen Formen des Dithiolens mit der dazugehörigen Nomenklatur dargestellt. Durch die Oxidationsstufe des Schwefels im Dithiolen ergeben sich in einem Dithiolen-Metallkomplex verschiedene Möglichkeiten für die Oxidationsstufe des Metalls.

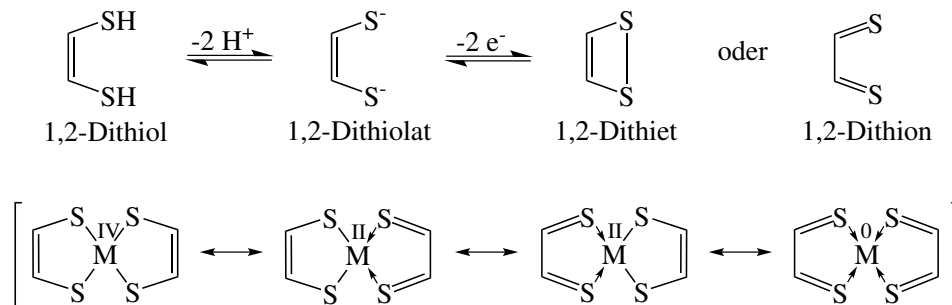


Abb. 1.4: Formen des Dithiolens und die daraus resultierenden Oxidationsstufen des Metallzentrums unter Annahme, es handele sich um einen Neutralkomplex.

Anhand der Bindungslänge zwischen einem Schwefelatom und dem nächsten Kohlenstoffatom kann abgeschätzt werden, in welcher elektronischen Form das Dithiolen in einem Komplex vorliegt; diese gibt somit Anhaltspunkte über eine mögliche Oxidationsstufe des Zentralmetalls. Lange S-C-Abstände von  $\approx 1,77 \text{ \AA}$  sind charakteristisch für die Dithiolatform und kurze S-C-Abstände von  $\approx 1,64 \text{ \AA}$  sind eher der Dithionform zuzusprechen.

Die Fähigkeiten der Dithiolene Elektronen zu delokalisieren und verschiedene Oxidationszustände von Metallkomplexen zu stabilisieren, machten sie zu einem der ältesten von der Natur designten Liganden. In den 1990er Jahren wurde die Dithioleneinheit in molybdän- und wolframhaltigen Enzymen erstmals nachgewiesen. Mittlerweile sind über 60 dithiolenehaltige Molybdän- bzw. Wolframenzyme bekannt.<sup>[36,37]</sup> Das jeweilige Metall wird über eine Dithioleneinheit, die einen Teil des sogenannten Molybdopterin (MPT) darstellt, an das Enzym gebunden (Abb. 1.5).

Dithiolene befinden sich in nahezu jedem Lebewesen und beeinflussen in Enzymen lebenswichtige Prozesse und steuern im Metabolismus wichtige Redoxvorgänge. Ein Ausfall oder nicht Vorhandensein dieser Enzyme führt zu ernsthaften Erkrankungen, was im Fall des Menschen ein Überleben über das frühe Kindesalter hinaus nicht möglich macht.<sup>[38,39]</sup>

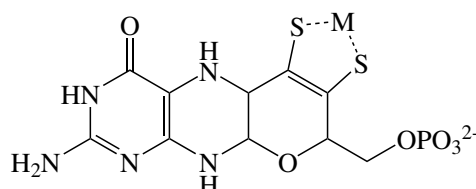


Abb. 1.5: Die Dithioleneinheit des Molybdopterin bindet das Metallzentrum.

Auch in der synthetischen Chemie werden Dithiolene als Liganden in Vanadiumkomplexen verwendet. So wurden eine Vielzahl von Bis- und Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexen dargestellt.<sup>[40]</sup> Bei den ersten publizierten Dithiolen-Vanadiumkomplexen handelte es sich um die Bis- bzw. Tris-Komplexe des mnt-Liganden.<sup>[41]</sup> Die Abb. 1.6 zeigt eine Übersicht der bisher beschriebenen Bis- und Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe.<sup>[42–49]</sup>

Auffällig ist, dass selbst sterisch anspruchsvolle Dithiolene, die Toluolringe oder  $\text{CF}_3$ -Gruppen im Rückgrat tragen, Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe ausbilden können. Der sterische Anspruch der bekannten Dithiolene unterbindet eine Mehrfachkoordination der Dithiolene nicht. Die beschriebenen Bis- und Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe gelten als sehr stabil und können daher nicht als Katalysatoren fungieren.

Für die Katalyse interessant sind dagegen Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe. Eine Recherche in der SciFinder-Datenbank ergibt, dass Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe bisher nur in Kombination mit zwei weiteren Cp-Liganden synthetisiert werden konnten (Abb. 1.7, Stand November 2017).<sup>[50–52]</sup> Diese Komplexe enthalten keine Oxofunktion und sind somit für den Einsatz als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen nicht von Bedeutung.

Diese Komplexe eignen sich allerdings für die Untersuchung der  $d^1$ -Elektronenkonfiguration, welche auch in Enzymen existent ist. In den beschriebenen Cp-Mono-Dithiolen-

# 1 Einführung in die Thematik

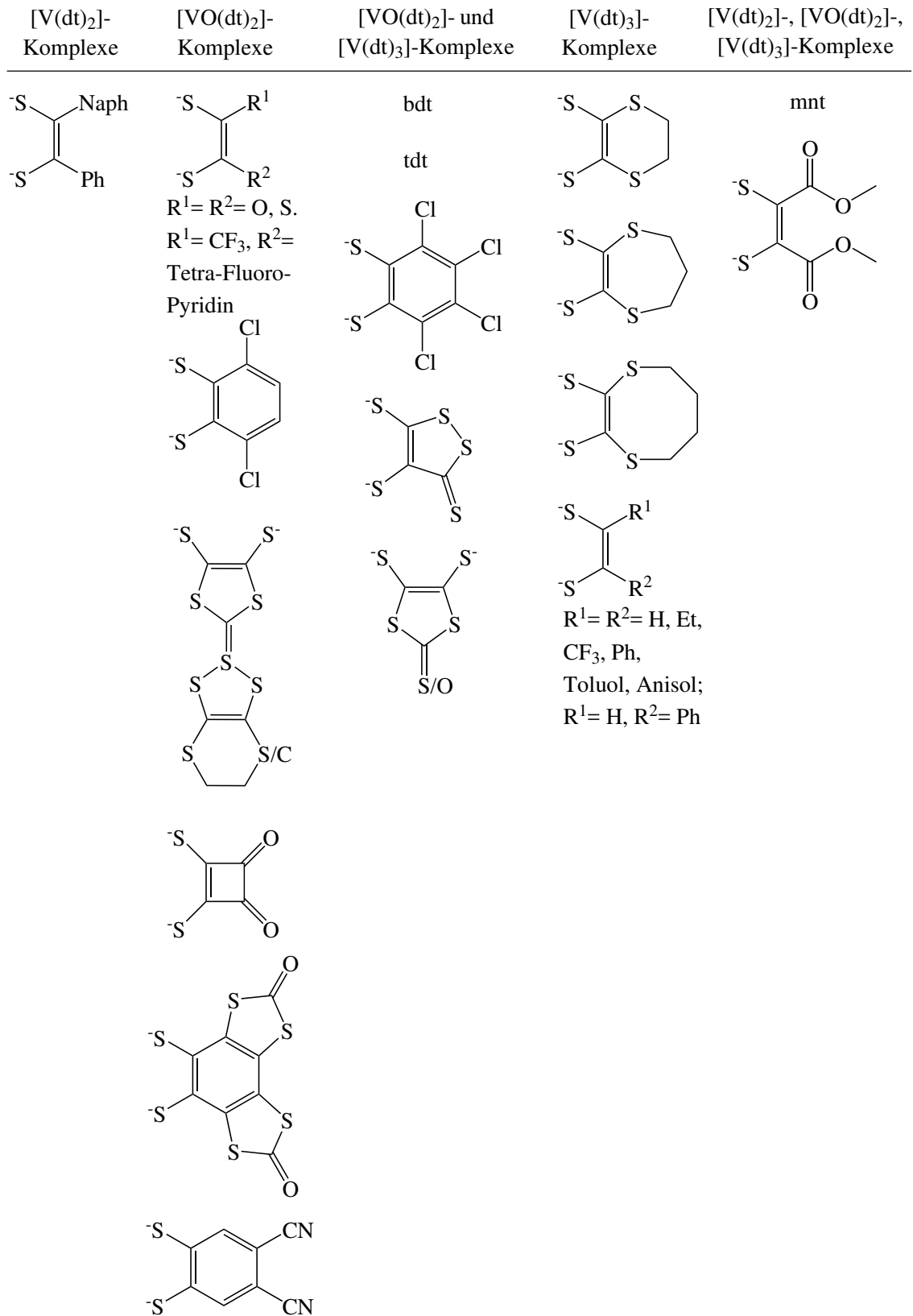


Abb. 1.6: Die abgebildeten Dithiolene bilden die entsprechenden Bis- und Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe aus.

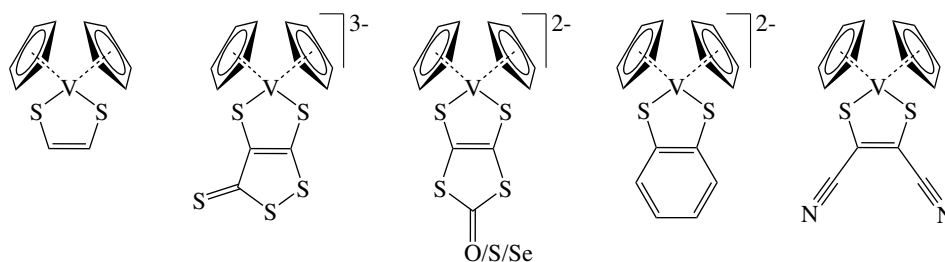


Abb. 1.7: Übersicht aller bisher beschriebenen Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe.

Vanadiumkomplexen lässt sich der sogenannte *dithiolate-folding-effect* beobachten. Dabei faltet sich das Dithiolen entlang seines S-S-Vektors. Dadurch überlappen die d-Orbitale des Vanadiums mit den p-Orbitalen des Schwefels. Diese Interaktion führt zu einer Stabilisierung der  $d^1$ -Konfiguration.<sup>[53]</sup> Der beschriebene Winkel beträgt  $38,5^\circ$ , womit er den Faltwinkeln der MPT-Einheiten in Enzymen ähnelt, die mittels Kristallstrukturanalysen bestimmt werden konnten (Abb. 1.8).

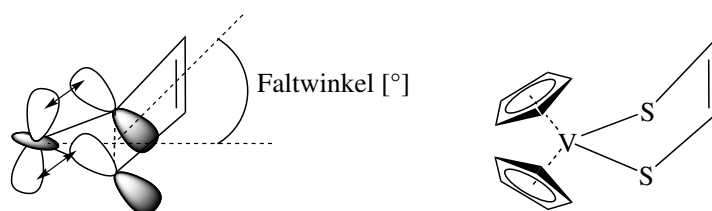


Abb. 1.8: Der *dithiolate-folding-effect* im  $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)]$ .

Im Vergleich dazu bilden Dithiolene in homoleptischen Dithiolen-Metallkomplexen zusammen mit den Metallzentren relativ starre und fast planare Fünfringe aus. Kristallografisch konnte lediglich eine Abweichungen von  $6^\circ$  der S-M-S-Ebene von der S-C-C-S-Ebene bestimmt werden (Abb. 1.9).

Bei der Synthese der Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe ist zu beobachten, dass sich je nach Präkursor unterschiedliche Komplexe bilden. Wird  $[(\text{Cp})_2\text{V}]$  als Präkursor genutzt, bildet sich der  $[(\text{Cp})_2\text{V}(\text{bdt})]^{2-}$ -Komplex. Wird  $[(\text{Cp})\text{V}(\text{CO})_4]$  als Präkursor eingesetzt, entsteht das  $[(\text{Cp})\text{V}(\text{bdt})]^{2-}$ -Dimer (Abb. 1.10).<sup>[51]</sup>

Eine der ersten Syntheserouten zu Dithiolen-Metallkomplexen wurde von Schrauzer *et al.* entwickelt. Dabei wird zunächst ein Addukt aus  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  bzw. Lawesson Reagenz

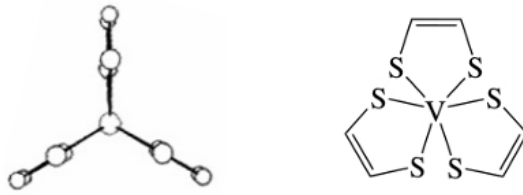


Abb. 1.9: Die planare Konfiguration der Fünfringe im  $[V(S_2C_2H_2)_3]$  (entnommen S. 61).<sup>[34]</sup>

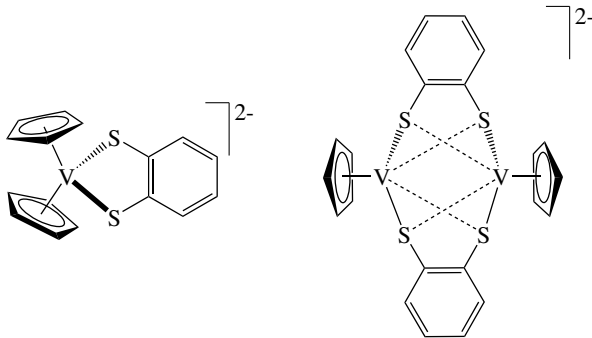
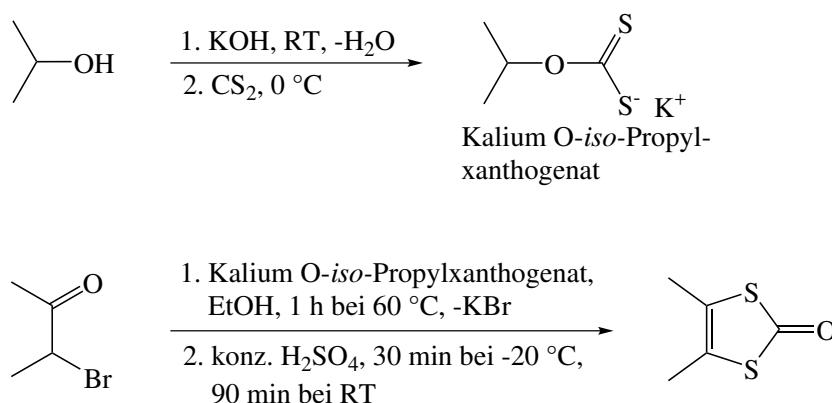


Abb. 1.10: Die Variationen der  $[CpV(bdt)]^{2-}$ -Komplexe.

und Diketon gebildet und anschließend das vorgebildete Dithiolen zur Koordination an Metalle wie Fe, Co oder Ni gebracht.<sup>[54-60]</sup> Die Nachteile dieser Syntheseroute sind die geringen Ausbeuten der gewünschten Komplexe und der unangenehme Geruch des  $P_4S_{10}$ . Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von Dithiolen stellt die Reaktion aus Alkinen und elementarem Schwefel dar.<sup>[61,62]</sup>

Bis zur Entwicklung der Dithiolen-Syntheseroute *via* Xanthogenat (Kalium-O-*iso*-Propyl-xanthogenat)<sup>[63,64]</sup> war es nicht möglich kleinere aliphatische Dithiolen wie mdt oder medt zu isolieren. In der dithiocarbonsäuregeschützten Form sind diese Dithiolen jedoch stabil (Abb. 1.11). Die Gruppe um Donahue beschreibt die Möglichkeit Wolframkomplexe aus ursprünglich dithiocarbonsäuregeschützten Dithiolen mittels einer Transmetalierung über Dithiolen-Nickelkomplexe zu synthetisieren. Auf diese Weise können sogar Mono-Dithiolen-Wolframkomplexe synthetisiert werden. Außerdem wird beschrieben, dass diese Syntheseroute nicht für die Darstellung von Mono-Dithiolen-Molybdänkomplexen funktioniert.<sup>[65]</sup> Es sind ebenfalls keine Dithiolen-Vanadiumkomplexe bekannt, die auf diesem Weg synthetisiert wurden.<sup>[34]</sup>



Abb. 1.11: Die Synthese von mdt *via* Xanthogenat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bewusst einfach zu synthetisierende bzw. käuflich zu erwerbende Dithiolene eingesetzt um zunächst einen Weg zu Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe zu etablieren. Es wurden sowohl aliphatische wie 4,5-Dimethyl-1,3-Dithiol-2-on (mdt), 4-Ethyl-5-Methyl-1,3-Dithiol-2-on (medt), Natrium-Maleonitrildithiolen ( $\text{Na}_2\text{mnt}$ ) und Barium-Cyclohex-1-en-1,2-dithiolat (Bacydt) als auch aromatische Dithiolene wie Benzoldithiolen ( $\text{H}_2\text{bdt}$ ) und das Toluoldithiolen ( $\text{H}_2\text{tdt}$ ) verwendet. Ausgehend von den aliphatischen dithiocarbonsäuregeschützten Dithiolenen mdt und medt und dem Bacydt sind bisher keine Vanadiumkomplexe beschrieben. Die anderen genannten Dithiolene sind aus Bis- und Trisdithiolen-Vanadiumkomplexen bekannt.

Da die Experimente dieser Arbeit zeigten, dass die Koordination von nur EINEM Dithiolen über die beiden Schwefelatome an das Vanadium nicht bevorzugt erfolgt, wurde über Alternativen zum Dithiolen nachgedacht. Zum einen wurde das 2-Amino-Thiophenol (SNPh) ausgewählt, welches strukturell dem  $\text{H}_2\text{tdt}$  ähnlich ist. Es trägt anstelle eines Schwefelatoms ein Stickstoffatom. Stickstoff koordiniert bevorzugt am Vanadium, so dass eine Koordination auch das Schwefelatom in die räumliche Nähe des Vanadium bringt und so u. U. eine Koordination ermöglicht. Aus der Literatur sind neben dem Bis-2-Aminothiophenol-Vanadylkomplex<sup>[66]</sup> auch weitere Vanadiumkomplexe mit verschiedenen Liganden, die über ein Schwefel- und ein Stickstoffatom koordinieren bekannt.<sup>[67–70]</sup>

Als weitere Alternative zu den bisher eingesetzten 1,2-Dithiolenen, wurde ein 1,1-Dithiolen, das Natrium-N,N-Diethyl-Dithiocarbamat (carbdt), eingesetzt. Aus der Literatur sind

verschiedene Bis-carbdt-Vanadylkomplexe bekannt.<sup>[71–73]</sup> Durch die Komplexbildung eines Carbamats am Vanadium ergibt sich eine andere Ringgröße als mit einem Dithiolen (Abb. 1.12).

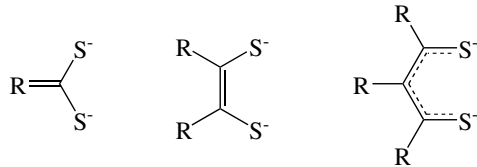


Abb. 1.12: Struktur der 1,1-, 1,2- und 1,3-Dithiolenen<sup>[34]</sup>

Außerdem wurde mit der Verwendung des 1,4-Dimethyl-2,3-Piperazin-Dithions (dpd) eine neue Syntheseroute gewählt, indem durch Redoxreaktion eines dreiwertigen Vanadiumpräkursors mit einem Dithion ein Dithiolen-Vanadiumkomplex entsteht. Mit dpd als Ligand sind verschiedene Komplexe der Übergangsmetalle Zn, Fe, Ni, Pt, W und Mo bekannt.<sup>[74]</sup> Es sind keine Komplexe mit Vanadium beschrieben.

### 1.4 Die Rolle der zusätzlichen Liganden

Ein Vanadiumzentrum kann sechs Koordinationsstellen zur Verfügung stellen. In den Zielkomplexen besetzt die Oxofunktion eine Koordinationsstelle und das Dithiolen zwei. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen müssen durch einen zusätzlichen Liganden besetzt werden, damit nicht ein zweites Dithiolen koordiniert. Durch die Verwendung eines bidentaten Liganden bleibt eine Koordinationsstelle unbesetzt, an der ein Substrat schnell koordinieren kann. Durch die Wahl eines tridentaten Liganden kann unter Umständen die Addition des Substrates stereoselektiv gesteuert werden, da die Bereitstellung der freien Koordinationsstelle erst *in situ* erfolgt. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass durch festgebundene Liganden die Bereitstellung nicht funktioniert. Daher wurden für diese Arbeit sowohl bi- als auch tridentate Liganden ausgewählt.

In der Komplexchemie des Vanadiums treten sauerstoff- und stickstoffhaltige Liganden am häufigsten in Erscheinung.<sup>[75,76]</sup> Vanadium ist sehr sauerstoffaffin, weshalb Liganden über ein Sauerstoffatom besonders stabil koordinieren. Um die Bandbreite der klassischen Liganden in Vanadiumkomplexen zu erweitern, wurden zudem Liganden, die über

Schwefel- bzw. Phosphoratome koordinieren, getestet. Der zusätzliche Ligand muss stabil am Vanadium koordinieren und darf nicht durch ein Dithiolen verdrängt werden und er muss sterisch anspruchsvoll genug sein, damit nicht zwei Dithiolene am Vanadium koordinieren und dadurch die Oxofunktion aus dem Komplex verdrängt wird.

Eine Übersicht der eingesetzten Liganden und deren verwendete Abkürzungen ist am Anfang dieser Arbeit zu finden. Als tridentate Liganden wurden der ONO- und der OSO-Ligand ausgewählt. Der ONO-Ligand stellt einen klassischen Liganden in Vanadiumkomplexen dar und ist somit gut untersucht und die Koordination am Vanadium bereits erforscht. So bildet sich je nach Koordinationsfähigkeit des LM das Monomer oder das oxoverbrückte Dimer aus.<sup>[77]</sup> Das Dimer bildet sich in nicht-koordinativen LM um die unbesetzten Koordinationsstellen zu besetzen. In koordinativen LM besetzen LM-Moleküle die freien Positionen. ONO-Vanadiumkomplexe sind auch als Katalysatoren geeignet, so wird der  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{OEt})(\text{EtOH})]$ -Komplex als Katalysator in der Bromierung<sup>[78]</sup> und zur Bildung von Lactonen aus 4-Pentenol<sup>[79]</sup> eingesetzt. Chirale Variationen des ONO-Liganden können in Vanadiumkomplexen die Sulfidoxidation und die asymmetrischen Addition von Alkinen an Aldehyde katalysieren.<sup>[80]</sup>

Mit dem ONO-Liganden sind einige heteroleptische Komplexe in der Literatur beschrieben. So bildet der ONO-Ligand zusammen mit dem bipy-Liganden den  $[\text{VO}(\text{ONO}(\text{bipy}))]$ -Komplex (Abb. 1.13).<sup>[81]</sup> Mit einem ONO-ähnlichen-Liganden, der sterisch weniger anspruchsvoll ist, bildet Vanadium zusammen mit Catechol als zweitem Liganden einen heteroleptischen Komplex.<sup>[82]</sup> Die erste Koordinationsphäre am Vanadium besteht ausschließlich aus Stickstoff- und Sauerstoffatomen. Es sind keine heteroleptischen Komplexe bekannt, die neben einem ONO-Liganden einen Liganden tragen, der über Schwefelatome koordiniert.

Als schwefelhaltiges Pendant zum ONO-Liganden wurde der ebenfalls gut analysierte OSO-Ligand gewählt.<sup>[83,84]</sup> Auch hier existieren Untersuchungen zum Monomer-Dimer-Verhalten in Vanadiumkomplexen.<sup>[85–87]</sup> Dieser Ligand findet Anwendung in einem Katalysatorkomplex in der Sulfidoxidation.<sup>[88]</sup> Mit einer sterisch sehr reduzierten Variation des OSO-Liganden konnte ein heteroleptischer Vanadiumkomplexe mit 2,6-Di-*iso*-Propylphenol als zweitem Liganden erhalten werden.<sup>[89]</sup> Da in den beschriebenen Vanadiumkomplexen die Koordinationsphäre einheitlich aus Sauerstoff und Schwefel

besteht, ist der Einsatz des OSO-Liganden vielversprechend, da das Einbringen des schwefelhaltigen Dithiolens wiederum eine einheitliche erste Koordinationssphäre entstehen lässt.

Als bidentate Liganden wurden die über Stickstoff koordinierenden Liganden bipy, dmp und nacnac für diese Arbeit ausgewählt. Mit dem bipy-Liganden existieren zahlreiche auch heteroleptische Vanadiumkomplexe,<sup>[90,91]</sup> auch einem, der außerdem einen tetradentaten Schwefelliganden trägt.<sup>[92]</sup> Der dmp-Ligand entspricht der sterisch anspruchsvolleren Version des bipy-Liganden. Auch mit diesem Liganden sind bereits Vanadiumkomplexe bekannt.<sup>[93-95]</sup> Selbst mit dem weniger sterisch anspruchsvollen Phenanthrolin konnten heteroleptische Vanadiumkomplexe synthetisiert werden.<sup>[96]</sup>

Abgeleitet von dem Diketon Acetylaceton (Hacac) wurde das stickstoffhaltige Pendant, ein sogenanntes 1,3-Diketimine (nacnac), als zweizähliger Ligand in dieser Arbeit eingesetzt. Durch Substitutionen verschiedener aromatischer oder aliphatischer Gruppen am Stickstoffatom entstehen Liganden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch. Zunächst wurden Versuche mit einfachen Phenylringen am Stickstoff unternommen, doch mit Vanadium bilden sich sehr stabile Dimere, die die Koordination eines Dithiolens verhindern.<sup>[97]</sup> Stattdessen wurde durch *iso*-Propylgruppen in 2,6-Position am Phenylring sterisch deutlich anspruchsvolleren Liganden gearbeitet, wodurch mit diesem Liganden in Vanadiumkomplexen keine doppelte Koordination zu beobachten ist.<sup>[98]</sup> Die Bildung von oxoverbrückten Dimeren ist dagegen möglich.<sup>[99]</sup> Für eine erhöhte Reaktivität wurde das lithiierte nacnac eingesetzt. Es wurden bereits einige Vanadium-Komplexe mit diesem Liganden publiziert. Die Synthesen erfolgen ausgehend von  $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ , d. h. Vanadium befindet sich in der Oxidationsstufe +III. Außerdem sind nacnac-Vanadiumkomplexe der Oxidationsstufen +IV und +V bekannt. Komplexe, die außerdem ein Dithiolen tragen, sind bisher nicht beschrieben worden.

Der bipy- und der dmp-Ligand stellen neutrale Liganden da. Durch den Einsatz des nacnac-Liganden kommt ein anionischer Ligand zum Einsatz. Üblicherweise koordinieren anionische Liganden stabiler als neutrale Liganden am Vanadium. Auch mit dem nacnac-Liganden sind heteroleptische Vanadiumkomplexe bekannt, die als zweiten Liganden monodentat über Stickstoff koordinierende Liganden tragen.<sup>[100,101]</sup> Die einheitlichen ersten Koordinationssphären des Vanadium sind in Abb. 1.13 dargestellt.

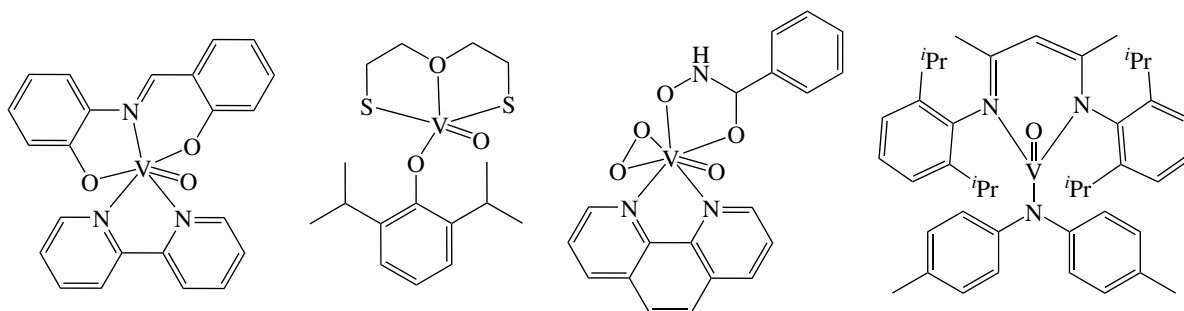


Abb. 1.13: Beispiele heteroleptischer Vanadiumkomplexe mit einheitlicher erster Koordinationsphäre aus Sauerstoff- und Stickstoff- bzw. Schwefelatomen.<sup>[81,89,96,101]</sup>

Neben den klassischen Liganden, die am Vanadium über Sauerstoff- oder Stickstoff koordinieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch mit Liganden, die über Phosphoratome koordinieren, experimentiert. Der große Vorteil der phosphortragenden Liganden ist, dass mittels  $^{31}\text{P}$  NMR untersucht werden kann, ob ein Ligand am Vanadium koordiniert oder nicht.

Dppe ist als Ligand in verschiedenen Vanadiumkomplexen bekannt.<sup>[102]</sup> Der  $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{dppe})]$ -Radikalkomplex kann als Katalysator in einer Kettenreaktion zur Herstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA oder auch Acrylglas genannt) eingesetzt werden.<sup>[103,104]</sup>

Um als Alternative zu dem Arylphosphan, dem dppe, auch Alkylphosphane auszuwählen, wurden die relativ neu publizierten Liganden  $^t\text{BudP}$  und  $^i\text{BudP}$  ausgewählt.<sup>[105]</sup> Es existieren mit diesen Liganden erst wenige Übergangsmetallkomplexe. So sind mit dem  $^t\text{BudP}$ -Liganden Komplexe mit den Metallen Cu, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Re und Rh, und mit dem  $^i\text{BudP}$ -Liganden Komplexe mit den Metallen Cr, Mo, Ni, Pt, Rh, Ru und W publiziert. Es wurden bisher keine Vanadiumkomplexe beschrieben. Dass Alkylphosphane an Vanadium koordinieren, wurde mit monodentaten Alkylphosphanen gezeigt.<sup>[106]</sup> Generell haben Alkylphosphane stärkere Elektronendonatoreigenschaften als Arylphosphane, was sich auf die Koordinationsfähigkeit am Vanadium positiv auswirken kann.

Die beiden Liganden  $^t\text{BudPO}$  und  $^i\text{BudPO}$  stellen die an den Phosphoratomen oxidierte Version der beiden Phosphanliganden  $^t\text{BudP}$  und  $^i\text{BudP}$  dar.<sup>[105]</sup> Zu den beiden Phosphorylliganden wurden bisher noch keine weiteren Anwendungen oder Komplexe veröffentlicht. Es sind allerdings schon Vanadiumkomplexe beschrieben, in denen ein

tridentater Ligand verwendet wurde, der über drei Sauerstoffatome koordiniert, wobei ein Sauerstoffatom aus einer P=O-Funktion stammt (Abb. 1.14).<sup>[83]</sup> Die Bildung einer P=O-V-Bindung ist also möglich.

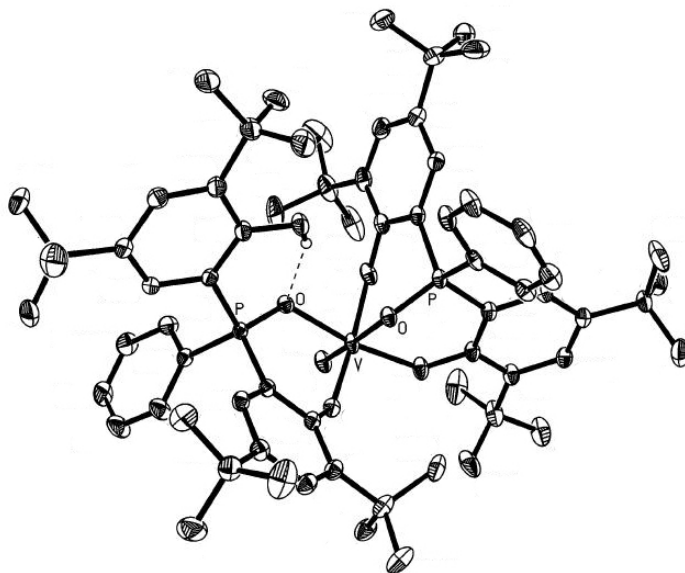


Abb. 1.14: Vanadiumkomplex mit oxidierten Phosphanliganden<sup>[83]</sup>.

Die Auswahl der Liganden umfasst sowohl sehr gut untersuchte aus Vanadiumkomplexen bekannte Liganden und ebenso Liganden, die noch nicht in Verbindung mit Vanadium in Erscheinung getreten sind. Die Mehrheit der bekannten Vanadiumkomplexe sind homoleptischer Natur, so dass die Synthese heteroleptischer Komplexe eine Herausforderung darstellt. Die Wahl dieser zehn Liganden stellt eine solide Grundlage für die Erforschung der Synthesemöglichkeiten von Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexen dar.

Um die beschriebene Bildung der Bis- bzw. Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe zu unterbinden, sollen zunächst definierte Liganden-Vanadiumkomplexe, der oben genannten Liganden, synthetisiert werden. Dafür werden die gewählten Vanadiumpräkursoren, die bereits eine Oxofunktion tragen, mit den entsprechenden bi- bzw. tridentaten Liganden zur Reaktion gebracht und im Anschluss mit einem Dithiolen versetzt. Dadurch soll die Mehrfachkoordination der Dithiolene unterbunden und die Darstellung eines Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexes ermöglicht werden.

## 2 Diskussion der Ergebnisse

### 2.1 Synthese der Edukte

Zunächst wurden die Edukte wie Vanadiumpräkursoren, Liganden und Dithiolene synthetisiert bzw. beschafft. Da die Komplextierungsversuche unter Luft- und Wasserausschluss stattfinden sollten, wurden zudem die LM getrocknet und anaerob aufbereitet.

#### 2.1.1 Vanadiumpräkursorensynthese

Einige Vanadiumpräkursoren wurden käuflich erworben wie Vanadiumtrichlorid  $[\text{VCl}_3]$ , Vanadylacetylacetonat  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ , wasserhaltiges Vanadylsulfat  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und Vanadiumpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Weitere Vanadiumpräkursoren wie *ortho*-Vanadinsäure-*tert*-Butylester  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ ,<sup>[109–111]</sup> Vanadylacetat  $[\text{VO}(\text{ac})_2]$ <sup>[33,112]</sup> und wasserfreies Vanadylsulfat  $\text{VOSO}_4$ <sup>[113]</sup> wurden analog zu den publizierten Synthesen dargestellt.

Als fünfwertiger Präkursor wurde  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  synthetisiert. Dafür wurde wie in der Literaturvorschrift angegeben  $\text{V}_2\text{O}_5$  in  $\text{HO}^t\text{Bu}$  mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt.<sup>[111]</sup> Der erhaltene Komplex zersetzt sich mit der Zeit, selbst wenn er in einem Schlenkgefäß unter eine Argonatmosphäre in einer Glovebox oder bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wird. Der reine farblose Komplex verfärbt sich unter Einwirkung kleinster Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem schwarzgrünen Feststoff.<sup>[114]</sup> Er kann mittels Destillation wieder aufgereinigt werden. In primären Alkoholen wie MeOH und EtOH werden die  $\text{O}^t\text{Bu}$ -Gruppen mit LM-Molekülen ausgetauscht. Diese Vanadinsäuren mit primären Alkoholen neigen in Lsg. zur Oligomerisierung.<sup>[111]</sup> Sekundäre und tertiäre Alkohole dagegen weisen aus sterischen Gründen keine Assoziatbildung auf. Durch die Oligomerisierung verändert sich die Koordinationsituation am Vanadium. Im monomeren  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ -Komplex liegt eine tetraedrische, in den  $[\text{VO}(\text{OMe})_3]$ -Ketten eine oktaedrische Koordination vor. Durch die Zersetzung in  $\text{H}_2\text{O}$  und in primären Alkoholen ist die Wahl der LM für Komplextierungsreaktionen stark

eingeschränkt. Erschwerend beim Finden der optimalen Reaktionsbedingungen kommt hinzu, dass die verwendeten Dithiolene häufig nur in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MeOH}$  löslich sind.

Als vierwertiger Präkursor konnte  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  käuflich erworben werden. Er ist in  $\text{H}_2\text{O}$  und in  $\text{MeOH}$  löslich, doch kann das kokristallisierte Wasser hydrolyseempfindliche Liganden wie den lithiierten *nacnac*-Liganden zersetzen. Daher wurde der wasserfreie  $\text{VOSO}_4$ -Komplex hergestellt, indem  $\text{V}_2\text{O}_5$  über mehrere Stunden in siedender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt wurde.<sup>[113]</sup> Die Herstellung des  $\text{VOSO}_4$  kann nicht durch eine Wärmebehandlung von  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erfolgen, da sich das Kristallwasser nicht vollständig bzw. einheitlich durch Wärmeeinwirkung im Muffelofen entfernen lässt. Es bilden sich unterschiedliche Modifikationen von  $\text{VOSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[115]</sup> Es stellte sich heraus, dass die Reaktivität von  $\text{VOSO}_4$  aufgrund der schlechten Löslichkeit in organischen LM herabgesetzt ist. Das wasserfreie Vanadylsulfat wird daher auch als die „unlösliche Modifikation“ bezeichnet.<sup>[116]</sup>

Der käuflich erworbene vierwertige  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ -Komplex erwies sich in vielen Experimenten als geeigneter Präkursor. Die Schwierigkeit bestand in der Aufreinigung des Reaktionsgemisches, d. h. die abgespaltenen *acac*-Liganden aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Als weiterer vierwertiger Präkursor wurde  $[\text{VO}(\text{ac})_2]$  synthetisiert. Dafür wurde  $\text{V}_2\text{O}_5$  eine Stunde in Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt.<sup>[33]</sup> Doch die schlechte Löslichkeit in organischen LM setzte die Reaktivität des Präkursors erheblich herab.

Um einen gänzlich neuen Syntheseweg zu bestreiten, wurde schließlich der dreiwertige Präkursor  $[\text{VCl}_3]$  berücksichtigt. Denn aus einer Reaktion des dreiwertigen Präkursors mit einem Dithion kann sich ein Dithiolen-Vanadiumkomplex mit einer Oxidationsstufe des Vanadiums von +V bilden.

### 2.1.2 Dithiolensynthese

Die in dieser Arbeit verwendeten Dithiolene wurden wie folgt erhalten. Das aromatische Benzoldithiolen ( $\text{H}_2\text{bdt}$ ) und das Toluoldithiolen ( $\text{H}_2\text{tdt}$ ) waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das Natrium-Maleonitrildithiolen ( $\text{Na}_2\text{mnt}$ ) wurde nach einer etablierten Prozedur<sup>[123,124]</sup> synthetisiert.



Einfache aliphatische Dithiolene wie 4,5-Dimethyl-1,3-Dithiol-2-on (mdt)<sup>[125]</sup> und 4-Ethyl-5-Methyl-1,3-Dithiol-2-on (medt)<sup>[126]</sup> wurden über den Standardweg des Xanthogenats (Kalium-O-*iso*-Propylxanthogenat)<sup>[64]</sup> hergestellt. Nachteilig an diesen Dithiolenen ist, dass diese für den Einsatz als Liganden zunächst entschützt werden mussten. Bei der Entschützung sind allerdings, wie später beschrieben wird, verschiedene Schwierigkeiten aufgetreten.

Um bei der Komplexsynthese eine Entschützung zu umgehen, wurde erstmals vom dithiocarbonsäuregeschützten cydt ausgehend das Bariumsalz des cydts (**1**) synthetisiert. In dem Einsatz des Bacydt (**1**) liegen diverse Vorteile gegenüber der dithiocarbonsäuregeschützten Form. Zum einen gibt es bei der Komplexsynthese keine Schwierigkeiten mit dem Entschützen des Dithiolens, und zum anderen müssen keine weiteren Additive, die für die Entschützung nötig wären, dazugegeben werden, wodurch keine weiteren Nebenprodukte aus der Entschützung anfallen, die im Sinne der Aufreinigung des gewünschten Komplexes wieder aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden müssen. Bei der Verwendung von VOSO<sub>4</sub> als Präkursor kann die Bildung von BaSO<sub>4</sub> als Nebenprodukt zudem eine entscheidende Triebkraft zur Bildung des Dithiolen-Vanadiumkomplexes darstellen (Abb. 2.1).

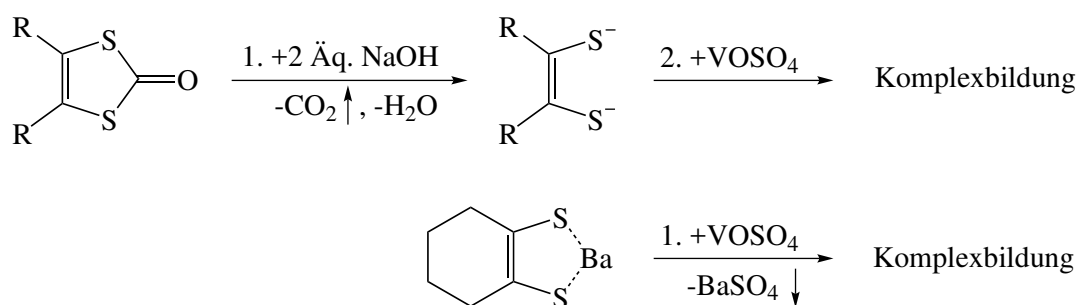


Abb. 2.1: Vorteil der Verwendung von Bacydt (**1**) im Vergleich zu den dithiocarbonsäuregeschützten Dithiolenen für den Einsatz in einer Komplexierung.

Für die Synthese des Bacydt (**1**) wurde zunächst nach bekannter Synthese das cydt hergestellt.<sup>[126]</sup> Der erhaltene weiße Feststoff wurde in MeOH gelöst und zu dieser Lsg. eine Bariummethanolatlg. gegeben. Das Bacydt fiel als weißer Nd. aus und konnte so isoliert werden. Es konnte erfolgreich erstmalig das Bariumsalz des aliphatischen cydt synthetisiert werden (Abb. 2.2).

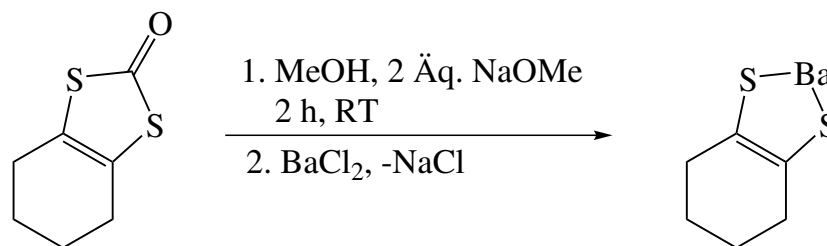


Abb. 2.2: Die Synthese des Bacydts (1).

Das Bacydts könnte somit den zweiten bekannten Erdalkalimetall-Dithiolen-Komplex neben einem bereits publizierten Strontium-Dithiolen-Komplex darstellen.<sup>[127]</sup> Es konnten leider keine Kristalle des Bacydts erhalten werden, um diese Frage zu klären.

Die Isolierung des Bacydts (1) stellt einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der Synthese der Dithiolen-Vanadiumkomplexe dar. Denn bisher konnte nicht unterschieden werden, ob generell die Synthese von Dithiolen-Vanadiumkomplexen mit einfachen aliphatischen Dithiolenen nicht möglich ist oder ob die Art der Entschützung die Koordination behindert. Durch die Verwendung des Bacydts (1) konnte der Weg der Entschützung umgangen und die generelle Koordination des aliphatischen cydts am Vanadium untersucht werden.

Neben der Erforschung der Synthesemöglichkeit von Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexen, war die Testung dieser Komplexe als Katalysatoren in der asymmetrischen Sulfidoxidation angedacht. Um die Steuerung der Stereoselektivität genauer betrachten zu können, sollte im weiteren Verlauf der Arbeit der Einfluss von chiralen Liganden bzw. Dithiolenen untersucht werden. Eine Vielzahl an bi- und tridentaten über sauerstoff- und stickstoffkoordinierende chirale Liganden sind bereits bekannt.<sup>[128,129]</sup> Doch chirale Dithiolenen sind nur in einer sehr überschaubaren Anzahl beschrieben.<sup>[130]</sup> Das bekannteste chirale Dithiolenen leitet sich vom natürlichvorkommenden (–)-Campher ab. Dabei konnte das Campherdithiolenen nicht als isoliertes Dithiolenen synthetisiert werden, sondern ausschließlich in Form von Bis-Dithiolenen-Nickel- oder Goldkomplexen.<sup>[59]</sup> Die Synthese beginnt beim (–)-Campher, welches zu Campherchinon oxidiert wird. Das Campherchinon wird mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> umgesetzt und anschließend wird der jeweilige Nickel- bzw. Goldpräkursor dazugegeben, so dass sich die Campherdithiolenen-Metallkomplexe bilden können. Campherdithiolenen-Vanadiumkomplexe sind bisher nicht beschrieben.

Ein Ziel war es, ein neues chirales Dithiolen in isolierter Form zu synthetisieren. Dafür wurde das (-)-Menthol als Ausgangsstoff gewählt. Bisher ist kein Dithiolen basierend auf der Struktur des (-)-Menthols beschrieben worden.

Der erste Schritt der Synthese war die Oxidation des Menthols zum Menthon mittels Chromsäure.<sup>[131]</sup> Danach wurde die Keto-Enol-Tautomerie durch die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe (TMS-Gruppe) an der Ketofunktion in der Ketoform gehalten. Daraufhin erfolgte die Bromierung in alpha-Position mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) und die gleichzeitige Rückbildung der Ketofunktion.<sup>[132]</sup> Mit dem erhaltenen alphabromierten Keton konnte wie gewohnt der Xanthogenatschritt erfolgen, so dass das dithiocarbonsäuregeschützte Mentholdithiolen (**2**), im Folgenden als Mendt (**2**) bezeichnet, in guter Ausbeute erhalten wurde (Abb. 2.3).

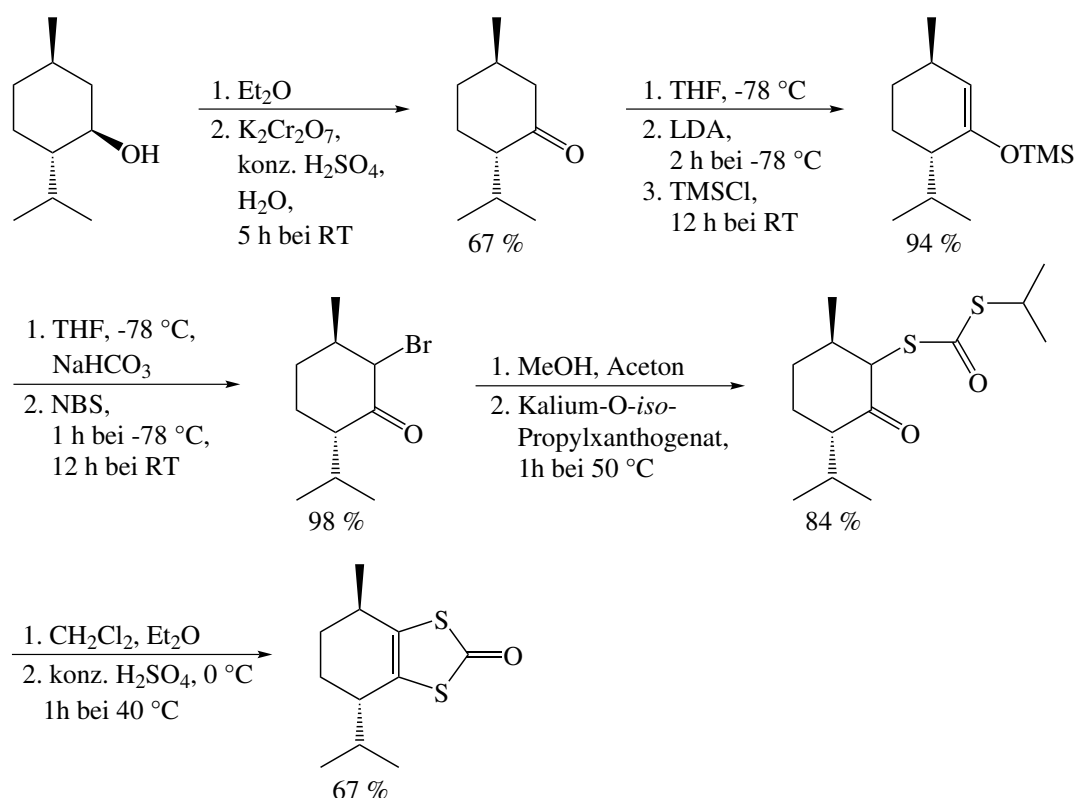


Abb. 2.3: Synthese eines neuen chiralen Dithiolens ausgehend vom Menthol: das Mendt (**2**).

Es konnten außerdem Einkristalle des Mendt (**2**) erhalten und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 2.4). Die Analyse zeigt, dass die dithio-

carbonsäuregeschützte Dithioleneinheit und die jeweils angrenzenden Kohlenstoffatome des Menthols eine Ebene bilden. Die Atome C4 und C5, der dithiocarbonsäuregeschützten Dithioleneinheit gegenüber liegend, ragen jeweils um  $10,3^\circ$  und  $17,7^\circ$  aus der Ebene heraus. Der Abstand der Kohlenstoffatome der Dithioleneinheit beträgt  $1,3 \text{ \AA}$ , hat also einen höheren Doppelbindungscharakter als die übrigen C-C-Bindungen mit Abständen von  $1,5 \text{ \AA}$ . Die Methyl- und die Propylgruppe stehen entgegengesetzt aus der Ebene heraus. Neben den genannten Dithiolenen wurden in dieser Arbeit auch Alternativen zu den

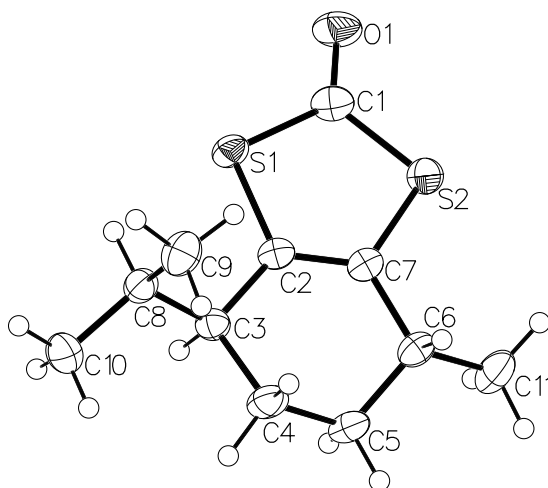


Abb. 2.4: Ortepstruktur des Mendts (**2**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

Dithiolenen eingesetzt. Die Dithiolenalternativen Natrium-N,N-Diethyl-Dithiocarbamat (carbdt) und 2-Amino-Thiophenol (SNPh) konnten käuflich erworben werden. Das 2-Amino-Thiophenol wurde zur Aufreinigung in einer Kugelrohrdestille unter Vakuum bei  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  destilliert und aus dem gelben Öl wurde ein weißer Feststoff erhalten. Das 1,4-Dimethyl-2,3-Piperazin-Dithion (dpd) wurde nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[133]</sup>

### 2.1.3 Ligandensynthese

Die tridentaten Liganden *N*-(2-Hydroxyphenyl)salicylidenimin (ONO)<sup>[117]</sup> und 2,2'-Thio-bis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (OSO)<sup>[118,119]</sup> wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Die bidentaten Liganden Bipyridin (bipy), Dimethylphenanthrolin (dmp) und 1,2-Bis(diphenylphosphin)ethan (dppe) konnten kommerziell erworben werden.

Die Liganden Lithium-2-(2-Isopropyl)phenylamino-4-(2-isopropyl)phenyliminopent-2-en (Linacnac),<sup>[120-122]</sup> 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphin)ethan (<sup>t</sup>BudP),<sup>[105]</sup> 1,2-Bis(di-*iso*-butylphosphin)ethan (<sup>i</sup>BudP),<sup>[105]</sup> 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphoryl)ethan (<sup>t</sup>BudPO)<sup>[105]</sup> und 1,2-Bis(di-*iso*-butylphosphoryl)ethan (<sup>i</sup>BudPO)<sup>[105]</sup> wurden den Literaturvorschriften entsprechend dargestellt.

## 2.2 Komplexsynthesen

Um die Diskussionen der Ergebnisse der Komplexsynthesen nachvollziehbar zu gestalten, wurden die Experimente entsprechend den zusätzlich koordinierenden Liganden geordnet. Zunächst werden die Ergebnisse der tridentaten Liganden ONO und OSO diskutiert. In den weiteren Abschnitten geht es um die bidentaten Liganden, wobei zunächst die stickstoffkoordinierenden Liganden (bipy, dmp und nacnac), anschließend die über das Phosphoratom koordinierenden Liganden (dppe, <sup>t</sup>BudP und <sup>i</sup>BudP) und zuletzt die über die Sauerstoffatome am Phosphoratom koordinierenden Liganden (<sup>t</sup>BudPO und <sup>i</sup>BudPO) besprochen werden.

Alle Komplexsynthesen wurden streng anaerob und wasserfrei durchgeführt. Die abgebildeten Komplexe stellen nur eine formale Beschreibungen der Bindungen dar und müssen nicht der tatsächlichen elektronischen Konfiguration entsprechen.<sup>[134]</sup>

Die Zuordnung der LM-Signale in den NMR-Spektren erfolgte auf Grundlage der Forschung der Arbeitsgruppe um Nudelman.<sup>[135,136]</sup> Einige Komplexe wiesen eine geringe Löslichkeit in allen gängigen LM auf, so dass NMR-Messungen nicht möglich waren oder Spektren mit geringer Aussagekraft ergaben.

### 2.2.1 Synthesen mit dem ONO-Liganden

In einem ersten Versuch wurden jeweils 1 Äq. [VO(acac)<sub>2</sub>], ONO-Ligand, mdt und 2 Äq. NaOH in ein Gefäß eingewogen und anschließend mit THF versetzt. Durch diese Versuchsanordnung sollte gewährleistet werden, dass sowohl der ONO-Ligand als auch das mdt gleichzeitig für die Koordination am Vanadium zur Verfügung standen und sich weder das [VO(ONO)]-Dimer noch der Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplex bildete. Die Zugabe des NaOHs diente der Entschützung des mdts mittels basischer Verseifung, so

## 2 Diskussion der Ergebnisse

dass das *in situ* gebildete Dithiol am Vanadium koordinieren konnte. Aus dieser Reaktion konnten rote Kristalle erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass sich ein  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplex (**3**) gebildet hatte. Statt der Koordination eines Dithiols war ein Acetylacetonat am Vanadium verblieben (Abb. 2.5). Erstmalig konnte dieser Komplex im Rahmen dieser Arbeit kristallografisch analysiert werden (Abb. 2.6).

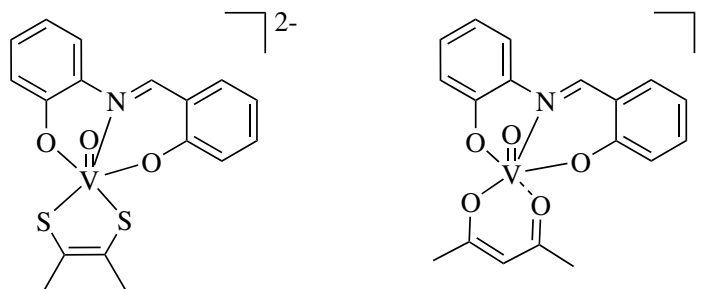


Abb. 2.5: Zielkomplex und tatsächlich gefundener Komplex.

Das Vanadium besitzt eine oktaedrische Umgebung. Die koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome des ONO-Liganden und ein Sauerstoffatom des acac-Ligandens bilden eine planare Ebene. Die Oxofunktion und das zweite Sauerstoffatom des acac-Ligandens stehen nahezu senkrecht oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene und bilden mit dem Zentralatom einen Winkel von  $177^\circ$ . Der ONO-Ligand ist nahezu planar und kann als unsymmetrischer Ligand auf zwei unterschiedliche Varianten um  $180^\circ$  gedreht am Vanadium koordinieren. Innerhalb des Kristalls liegt der Komplex verzwillingt vor. Jeweils ein Sauerstoffatom des ONO- und des acac-Liganden aus der planaren Ebene koordinieren zudem an einem Natriumatom. Zusammen mit dem Vanadiumkern bildet sich ein Vierring aus. Außerdem koordinieren an dem Natriumatom ein Wasser- und ein THF-Molekül. Ein zweites kokristallisiertes THF-Molekül bildet mit dem Wasserstoff des Wassers eine WSBB aus. Der acac-Ligand und das am Natriumion koordinierte THF-Molekül stehen parallel zueinander.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der roten Kristalle zeigt die Resonanzen des ONO-Liganden. In dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Nd. des Reaktionsgemisches werden die Resonanzen des geschützten Dithiols sichtbar. Das Dithiol konnte nicht am Vanadium koordinieren, da offenbar die Entschützung nicht funktioniert hatte. Die Löslichkeit des NaOH ist in

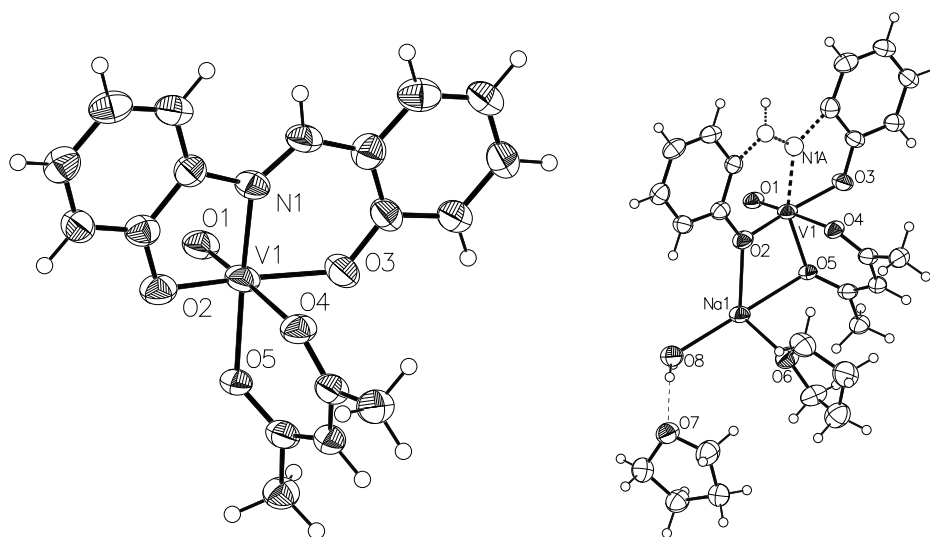


Abb. 2.6: Ortepstrukturen des  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplexes (**3**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

THF vermutlich nicht ausreichend um das mdt in dem Maße zu entschützen, in dem es notwendig gewesen wäre.

Für den nächsten Versuch wurde der zuvor synthetisierte  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplex als Präkursor verwendet. Der Vorteil besteht darin, dass sich der  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Dimerkomplex nicht mehr als Konkurrenzkomplex bilden konnte. Außerdem wurde MeOH als LM gewählt, welches das NaOH deutlich besser als THF zu lösen vermochte und damit die Entschützung des Dithiolens leichter erfolgen konnte. Da beobachtet wurde, dass die Entschützung des Dithiolens einige Minuten erforderte, wurden zunächst mdt und NaOH in MeOH zusammengegeben und nach einigen Minuten dem eigentlichen Reaktionsgefäß zugeführt. Nach 10 min rühren bei RT entstand eine hellgrüne Suspension. Durch abkappillieren, aufkonzentrieren und überschichten der Lsg. konnten grüne Kristalle erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass sich ein  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{OMe})]^-$ -Komplex (**4**) gebildet hat (Abb. 2.7). Der Farbwechsel von roten zu grünen Kristallen erfolgte durch den Austausch von Acetylacetonat durch Methanolat.

In der Kristallstruktur besitzt das Vanadium eine quadratisch pyramidale Umgebung. Die Ebene wird durch die koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome des ONO-Liganden

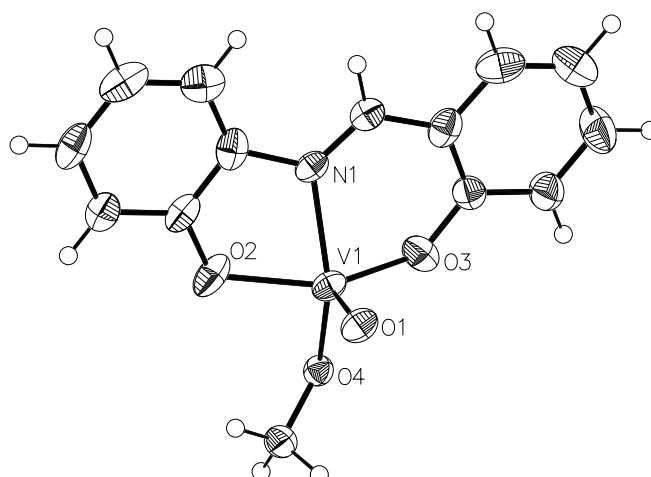


Abb. 2.7: Ortepstruktur des  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{OMe})]^-$ -Komplexes (**4**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

und einem Sauerstoffatom des Methanolats gebildet; senkrecht über der Ebene steht die Oxofunktion. Zudem ist ein Methanolmolekül über ein Natriumion kokristallisiert. Auch dieser Komplex ist als Zwilling innerhalb des Kristalls kristallisiert.

Da die Koordination des mdts am Vanadium in diesen experimentellen Ansätzen fehlgeschlagen war, wurde explizit der Versuch unternommen einen Bis-mdt-Vanadiumkomplex zu synthetisieren. Da sich Bis- bzw. Tris-Dithiolen-Vanadiumkomplexe sehr leicht bilden, sollte dieser Versuch zeigen, ob es überhaupt möglich ist, dass mdt am Vanadium koordiniert. In der Literatur sind Dithiolen-Vanadium-Komplexe dieser Art bisher nicht beschrieben. Versuche hierzu finden sich in Kapitel 2.2.10.

Um die Problematik der Entschützung und der Koordination des mdts zu umgehen, wurde im nächsten Versuch  $\text{H}_2\text{tdt}$  als Dithiolen eingesetzt. Den Zusatz von NaOH bedarf es in diesem Fall nicht. Der  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplex (**3**) wurde mit  $\text{H}_2\text{tdt}$  in MeOH versetzt. Es war trotz mehrmaliger Aufreinigung und wiederholtem Überschichten, nicht möglich Kristalle zu erhalten. Der erhaltene grüne Feststoff wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR und EA untersucht.

Die theoretischen Werte der EA für den  $[\text{VO}(\text{ONO})\text{tdt}]^{2-}$ -Komplex lauten:

$\text{EA}_{\text{theo}}$ : C= 55,29; H= 3,94; N= 3,22; S= 14,76 %.



Die gemessenen Werte der EA lauten:

EA<sub>prakt</sub>: C= 54,24; H= 3,54; N= 3,96; S= 12,72 %.

Diese Werte lassen die Bildung eines Mono-Dithiolen-Vanadium-Komplexes vermuten. Wird der Komplex allerdings mittels NMR-Spektroskopie untersucht, zeigt sich je nach LM ein anderes Bild. In MeOH-d<sub>4</sub> werden ausschließlich die Resonanzen des koordinierenden ONO-Liganden sichtbar und die Resonanzen des Dithiols fehlen. In CDCl<sub>3</sub> sind einzig die Resonanzen des koordinierenden Dithiols zu sehen, dafür fehlen nun die Resonanzen des ONO-Liganden.

Diese scheinbar widersprüchlichen analytischen Ergebnisse aus EA und <sup>1</sup>H NMR können sinnvoll und chemisch nachvollziehbar durch die Bildung zweier Komplexe im Verhältnis 1:1 erklärt werden. Es scheinen sich der [VO(ONO)]-Dimerkomplex und der Oxo-Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplex gebildet zu haben, welche sich dann in unterschiedlichen LM lösen bzw. mittels dieser extrahiert wurden. Aus der Literatur sind der [VO(ONO)]-Dimerkomplex und der [VO(tdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Komplex bereits bekannt.<sup>[46,77]</sup>

Diese Hypothese wurde durch eine gewonnene Kristallstruktur aus einem Experiment mit dem bipy-Liganden untermauert (s. Kapitel 2.2.3). Dort hatten sich statt eines Mono-Dithiolen-bipy-Vanadiumkomplexes zwei homoleptische Vanadiumkomplexe in einem Verhältnis 1:1 gebildet. In Lösung waren die zentralen Vanadiumatome über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden. Diese Sauerstoffbrücke war auch im IR-Spektrum (KBr-Pressling) bei einer Wellenzahl von 873 cm<sup>-1</sup> detektierbar.

Zur Unterstützung der Hypothese wurden IR-Spektren als KBr-Pressling und in Aceton aufgenommen. In der Feststoff-Messung war die V-O-V Schwingung bei 873 cm<sup>-1</sup> zu finden, in Lsg. fehlte diese Wellenzahl. Dieses Ergebnis unterstützt die zuvor getroffene Annahme, dass sich kein heteroleptischer Komplex, wie die EA vermuten lässt, gebildet hat, sondern dass sich zwei homoleptische Komplexe, die über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden sind, gebildet hatten: ein [VO(ONO)<sub>2</sub>VO(tdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dimer (**5**).

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die vermuteten homoleptischen Vanadiumkomplexe zu kristallisieren. Aus konzentrierten Lösungen, die bei verschiedenen Temperaturen (7, 0 und -30 °C) gelagert wurden, konnten keine Kristalle gewonnen werden. Auch

aus Übersichtungen mit verschiedenen LM haben sich ausschließlich sehr feine nicht messbare amorphe schwarze Nadeln gebildet. Durch Verdampfen des LM an der Luft, wurden braune Kristalle erhalten. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich das bereits in der Literatur beschriebene, oben vermutete sauerstoffverbrückte  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Dimer gebildet hat. Die in der Literatur beschriebene Struktur hat die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die hier erhaltene Struktur ist in der Raumgruppe  $Pbcn$  kristallisiert. Der Ligand ist zu 100 % fehlgeordnet und jeweils um  $180^\circ$  geflippt. Die Abb. 2.8 zeigt nur die stärker besetzte Orientierung.

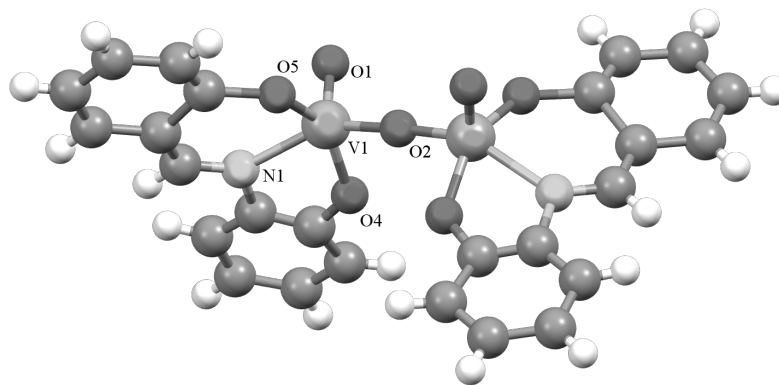


Abb. 2.8: Ball-and-stick-Darstellung des oxoverbrückten  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Dimerkomplexes. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

Um die Koordination des Dithiolens zu fördern, erfolgte der nächste Versuch unter der Zugabe von Triethylamin. Die zugesetzte Base sollte die Deprotonierung des Dithiolens fördern und damit die Koordination unterstützen. Es konnten Kristalle aus diesem Versuch erhalten werden und die Kristallstrukturanalyse zeigte, dass der Zusatz von Triethylamin die Koordination des Dithiolens so stark begünstigt hat, dass der ONO-Ligand aus dem Komplex verdrängt wurde. Die Versuchsbedingungen haben zum Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplex (**6**) geführt (Abb. 2.9). Diese Struktur ist bereits aus der Literatur bekannt und beschrieben.<sup>[46]</sup> In der Abb. 2.9 ist die Fehlordnung der Struktur dargestellt. Das Dithiolen hat in zwei unterschiedliche Orientierungen am Vanadium koordiniert. Unterschieden werden diese Orientierungen anhand der Stellung der Methylgruppe des Dithiolens.

Da die Koordination des aromatischen  $\text{H}_2\text{tdts}$  den ONO-Liganden aus dem Komplex verdrängt hat, wurde für den nächsten Versuch das aliphatische  $\text{cydt}$  eingesetzt. Dabei

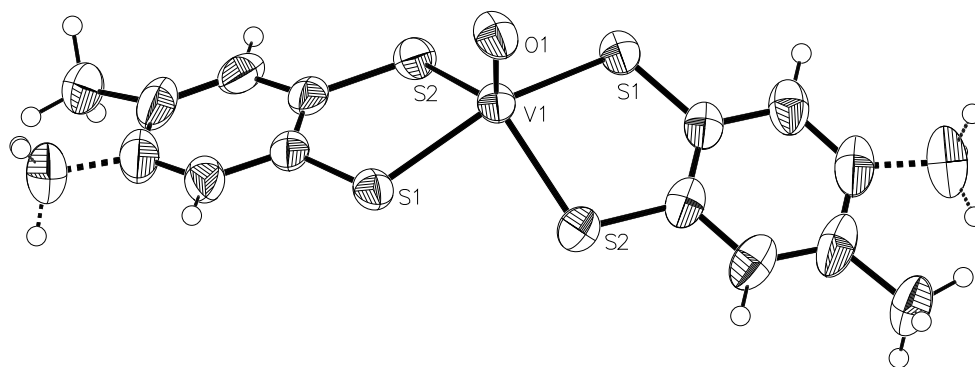


Abb. 2.9: Ortepstruktur des  $[\text{VO}(\text{tdt})_2]$ -Komplexes (**6**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

entstand eine rotbraune Lsg. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sind die Resonanzen des ONO-Liganden und des Dithiolens zu sehen. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen des ONO-Liganden. Für das Dithiolen müssten mindestens 2 Resonanzen im aliphatischen Bereich auftreten, allerdings ist nur eine Resonanz zu sehen. Durch Übersichtung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  waren grüne und rotbraune Kristalle im NMR-Röhrchen ausgefallen. Von den grünen Kristalle wurde die Elementarzelle vermessen; die Daten stimmen mit der Elementarzelle des  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{OMe})]^-$ -Komplexes (**4**) überein. Der rotbraune Feststoff war amorph und somit nicht messbar. Die Menge an rotbraunem Feststoff war für weitere Analytik zu gering. Letztendlich konnte mit der vorhandenen Analytik nicht geklärt werden, ob sich der  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{cydt})]^{2-}$ -Komplex (**7**) gebildet hat oder nicht.

Zudem wurde ein weiterer Versuch mit einem aliphatischen Dithiolen durchgeführt, dem mnt-Dithiolen. Doch aus diesem Experiment konnte anhand der erhaltenen analytischen Ergebnisse keinerlei Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Ergebnisse der bisherigen Experimente zeigten entweder keine Koordination des Dithiolens oder die Bildung eines Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplexes unter Verdrängung des zusätzlichen Liganden. Der  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Komplex konnte in verschiedenen Experimenten mit diversen koordinierenden LM wie acac, THF, MeOH oder DMF kristallisiert, nicht aber die gleichzeitige Koordination eines Dithiolens gezeigt werden. Die Bildung heteroleptischer Komplexe mit einem schwefelhaltigem Liganden scheint stark benachteiligt zu sein. Das Ausmaß der Benachteiligung wird nach einer SciFinder-Recherche deutlich,

so wurde bisher nicht ein  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Komplex mit einem weiteren Liganden, der über ein Schwefelatom koordiniert, beschrieben. Wie eingangs erwähnt, wurden daher Versuche mit Ligandenalternativen zu den Dithiolenen durchgeführt.

In der Reaktion des  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Komplexes mit 2-Amino-Thiophenol entstand eine tiefrote Lsg. aus der brauner Nd. ausfiel. Durch Umkristallisieren des braunen Nd. konnten braune Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt ein Tetramer aus  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Einheiten (**8**), dabei sind jeweils zwei Vanadiumatome über zwei Oxobrücken miteinander verbunden (Abb. 2.10). Dieses Ergebnis unterstreicht wieder einmal den Drang des Vanadiums, sich mit einer homoleptischen Koordinationsphäre zu umgeben. Dieses Tetramer wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben.

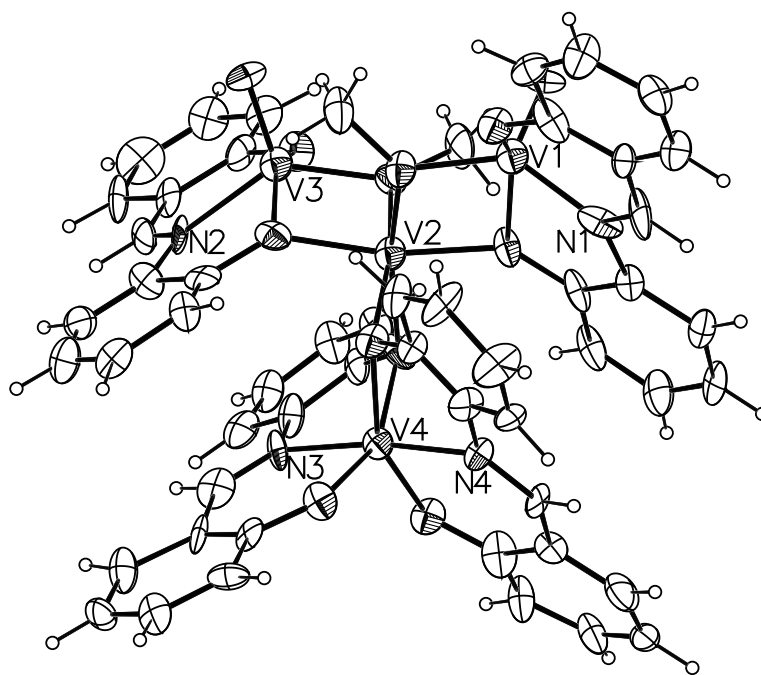


Abb. 2.10: Ortepstruktur des  $[\text{VO}(\text{ONO})]$ -Tetramers (**8**). Die Ellipsoiden sind mit 50%iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

Aus der roten Mutterlsg. hatten sich mittels Übersichtung rote Kristalle geformt. Die roten Kristalle waren sehr empfindlich und wurden schon beim Öffnen der Gefäße unter Stickstoffatmosphäre grün. Es gelang trotzdem die roten Kristalle röntgenkristallografisch

zu vermessen. Die Auswertung zeigt, dass sich tatsächlich erstmals ein heteroleptischer Vanadiumkomplex gebildet hat. Die Struktur ist aus drei Vanadiumatomen, einem SNPh-Liganden, drei ONO-Liganden und einem vierten ONO-Liganden aufgebaut, bei dem überraschenderweise ein Sauerstoff durch ein Schwefelatom substituiert wurde. Eine vereinfachte Darstellung des  $[V_3(ONO)_3(ONS)(SNPh)]$ -Komplexes (**9**) ist u. a. in Abb. 2.11 zu finden.

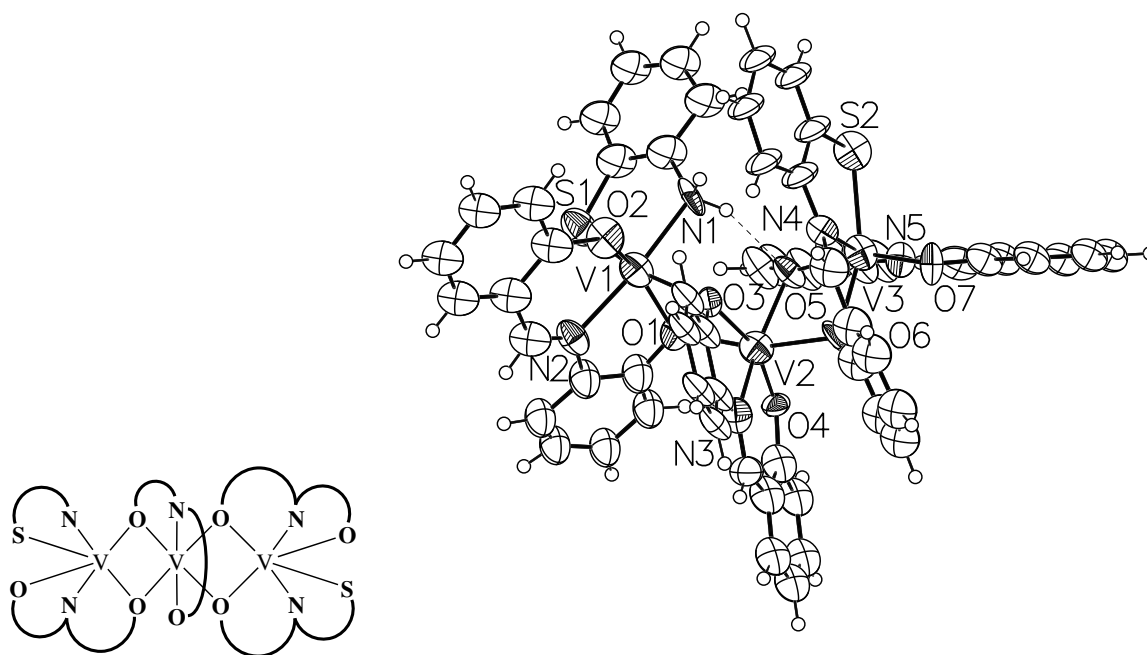


Abb. 2.11: Vereinfachte Darstellung und Ortepstruktur des  $[V_3(ONO)_3(ONS)(SNPh)]$ -Komplexes (**9**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

Die drei Vanadiumatome sind jeweils über zwei Sauerstoffe miteinander verbrückt. Alle Brücken-Sauerstoffatome stammen jeweils aus den ONO-Liganden. Bei drei von vier handelt sich um die Sauerstoffatome, die dem Stickstoffatom aus dem ONO-Liganden näher stehen und durch die Koordination am Vanadium einen Fünfring ergeben. Das vierte Brücken-Sauerstoffatom stammt aus dem veränderten ONO-Liganden. Dort ist das Sauerstoffatom, das dem Stickstoffatom näher steht, durch ein Schwefelatom ersetzt worden. Daher stammt das Brücken-Sauerstoffatom von dem verbleibenden Sauerstoffatom, der vom Stickstoff weiter entfernt steht. Dieser ONS-Ligand ist nicht mehr nahezu planar wie die übrigen ONO-Liganden, sondern weist zwischen den Phenylringen eine

Torsion von  $39^\circ$  auf. Neben den beiden Brücken-Sauerstoffatomen koordinieren an den Vanadiumatomen außerdem jeweils das Stickstoff- und das zweite Sauerstoffatom bzw. bei dem modifizierten ONO-Liganden das Schwefelatom. An einem endständigen Vanadiumatom ist zudem ein SNPh-Ligand koordiniert. Der modifizierte ONS-Ligand ist an dem gegenüberliegenden Vanadium koordiniert.

Es war nun erstmals gelungen einen heteroleptischen Komplex mit nur einem über ein Schwefelatom koordinierenden Liganden zu synthetisieren. Allerdings wurde dabei die Oxofunktion am Vanadium aus dem Komplex verdrängt ohne eine freie zugängliche Koordinationsstelle zu schaffen, so dass der Komplex nicht wie ursprünglich gedacht als Katalysator in einer Oxidationsreaktion fungieren kann.

Als weitere Dithiolenalternative wurde das carbd<sub>t</sub> eingesetzt. Zunächst sollte untersucht werden, ob die grundsätzliche Koordination des carbd<sub>t</sub>s am Vanadium möglich ist. Augenscheinlich fanden keine Reaktionen in den Reaktionsgemischen statt. Auch die Analytik zeigte ausschließlich Edukte und keinen Hinweis, dass sich der  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{carbd}_t)]^-$ -Komplex (**10**) gebildet hätte.

Um auf einem ganz anderen Weg zu einem Dithiolen-Vanadiumkomplex zu gelangen, wurde das Dithion dpd mit dem dreiwertigen Vanadiumpräkursor  $\text{VCl}_3$  versetzt.<sup>[137]</sup> Als zusätzlicher Ligand fungierte der ONO-Ligand. Dafür wurde in gleichen Äq.  $\text{VCl}_3$  und ONO in THF zusammengegeben. Es entstand eine braunorangene Lsg. Anschließend wurden 2,5 Äq.  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in THF dazugegeben. Es bildete sich eine zweite flüssige Phase mit hellem Nd, wobei es sich vermutlich um die Nebenprodukte  $\text{HO}^t\text{Bu}$  und  $\text{KCl}$  handelte. Nun wurde 1 Äq. dpd zu der Reaktionsmischung gegeben. Da bei RT keine Veränderung des Reaktionsgemisches wahrzunehmen war, wurde dieses für 7 Tage auf  $45^\circ\text{C}$  erwärmt. Es hatte sich eine braune Suspension gebildet. Von den erhaltenen Feststoffen waren die Löslichkeiten in den gängigen LM zu gering um aussagekräftige  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren zu erhalten. Im  $^{51}\text{V}$  NMR-Spektrum sind zwei Resonanzen mit einer Verschiebung von -206 und -259 ppm zu sehen. Im IR-Spektrum des hellen Nd. sind die Banden für die  $\text{V}=\text{O}$ -Schwingung und der Fingerprint des dpd zu sehen. Die Farbveränderung des Reaktionsgemisches und die beschriebenen Spektren sprechen für eine Reaktion. Es konnte anhand der Analytik keine absolute Aussage getroffen werden, ob sich der  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{dpd})]^+$ -Komplex (**11**) gebildet hat oder nicht.

### 2.2.2 Synthesen mit dem OSO-Liganden

In der Literatur ist die Synthese des [VO(OSO)]-Dimerkomplexes aus der Reaktion von [V(N-*p*-tolyl)Cl<sub>3</sub>] und des protonierten OSO-Liganden bekannt. Hierfür wurden die Edukte 12 h in Toluol Rückfluss gekocht und es wurde der violetten Zielkomplex erhalten.<sup>[84]</sup>

Als alternative Vanadiumquelle wurde in dieser Arbeit [VO(ac)<sub>2</sub>] gewählt. Die Reaktion lief bei RT innerhalb von 30 min ab und man erhielt ebenso den violetten [VO(OSO)]-Komplex. Laut Literatur verschiebt sich das Monomer-Dimer-Gleichgewicht durch höhere Temperatur und geringere Konzentration Richtung Monomer.<sup>[138]</sup> Der Zielkomplex bildete sich mit [VO(ac)<sub>2</sub>] als Präkursor unter milderer Bedingungen und die Reaktionszeit war deutlich kürzer. Nachdem sich der violette Komplex gebildet hatte, wurde Na<sub>2</sub>mnt dazugegeben und es bildete sich eine rotbraune Suspension. Das LM wurde abkapilliert und der Nd. gewaschen und getrocknet.

Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen des OSO-Liganden, die Resonanz für die OH-Gruppe fehlt, was für eine Koordination spricht. Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum sind leicht verschoben die Resonanzen des OSO und des mnt-Liganden zu sehen. Die gemessenen Werte der EA können keiner Struktur zugeordnet werden, da sie von den theoretischen Werten für den Na<sub>2</sub>[VO(OSO)(mnt)]-Komplex (**12**) abweichen. Durch Übersichtung konnten ausschließlich amorphe Partikel erhalten werden. Die gewonnene Analytik deutete auf die gewünschte Komplexbildung hin, konnte diese allerdings nicht eindeutig belegen.

In einem weiteren Versuch wurden [VO(acac)<sub>2</sub>] und OSO in gleichen Äquivalenten zusammengegeben und es entstand eine rosafarbene Lsg. Gleichzeitig wurde H<sub>2</sub>tdt und TEA bei RT zur Ausgangslsg. getropft. Die Reaktionslsg. verfärbte sich sofort grün. 15 min nach dem Zutropfen war die Lsg. schwarz. Es konnten keine Kristalle erhalten werden, doch die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektren zeigen sowohl den koordinierenden OSO-Liganden und als auch den tdt-Liganden. Das <sup>51</sup>V NMR Spektrum zeigt ein Multiplett bei 403 - 420 ppm. Die Farbveränderung und die analytischen Ergebnisse lassen eine Bildung des [VO(OSO)tdt]<sup>2-</sup>-Komplexes (**13**) vermuten. Da diese Versuche sehr vielversprechend waren, wurden diese wiederholt, doch konnte kein weiterer Erkenntnisgewinn bezüglich der Komplexbildung erzielt werden. Der OSO-Ligand stellt grundsätzlich einen

überzeugenden zusätzlichen Liganden dar, da sich mit einem weiteren Dithiolen als Ligand eine homoleptische Koordinationssphäre ausschließlich bestehend aus Sauerstoff und Schwefel um das Vanadium als Zentralatom fügt.

### 2.2.3 Synthesen mit dem bipy-Liganden

In einem ersten Versuch wurden  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und bipy in gleichen Äquivalenten zusammengegeben. Es bildete sich ein hellgrüner Nd. Durch die Zugabe 1 Äq.  $\text{Na}_2\text{mnts}$  verdunkelte sich die Suspension sofort. Der Nd. löste sich auf und aus rotbrauner Lsg. fiel langsam ein dunkler Nd. aus. Dieser wurde abfiltriert und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen um das Nebenprodukt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu entfernen. Die NMR-Spektren zeigen sowohl den bipy- als auch den mnt-Liganden, so dass eine Koordination zu vermuten war. Aus einer gesättigten Lsg. aus MeCN konnten Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt den  $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{VO}(\text{mnt})_2]$ -Komplex (**14**) (Abb. 2.12). Das IR-Spektrum eines KBr-Pressling zeigt sowohl die Schwingung des  $\text{V}=\text{O}$  bei  $976 \text{ cm}^{-1}$  als auch die Schwingung der Sauerstoffbrücke  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  bei  $873 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Schwingung verschwand bei einer Messung in Aceton.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich zwei über ein Sauerstoffatom verbrückte Vanadiumkomplexe gebildet haben. Die beiden Vanadiumatome sind über das Sauerstoffatom in einem Winkel von  $159^\circ$  miteinander verbunden. An einem Vanadiumatom koordinieren zwei bipy-Liganden und eine Oxofunktion. Zusammen mit dem Brückensauerstoff bildet sich um das Vanadiumatom eine oktaedrische Umgebung. Die quadratische Ebene wird aus zwei Stickstoffatome des bipy-Liganden und einem Stickstoffatom des zweiten bipy-Liganden und der Oxofunktion gebildet. Das zweite Stickstoffatom des zweiten bipy-Liganden und der Brückensauerstoff stehen über bzw. unter der Ebene.

An dem zweiten Vanadiumatom koordinieren zwei Dithiolene. Zusammen mit dem Brückensauerstoff bildet sich eine tetragonale Pyramide. Die vier Schwefelatome der Dithiolene bilden die quadratische Ebene und der Brückensauerstoff steht über dieser Ebene. Die vier C-S-Abstände in den beiden Dithiolenen liegen bei  $1,73 \text{ \AA}$  und haben somit Dithiolatcharakter. Die Bindungslängen zwischen den Vanadiumatomen und dem Brückensauerstoff sind unterschiedlich lang. Der Abstand vom Vanadiumatomen an dem die Dithiolenliganden koordinieren ist mit  $1,665 \text{ \AA}$  deutlich kürzer. Der Abstand



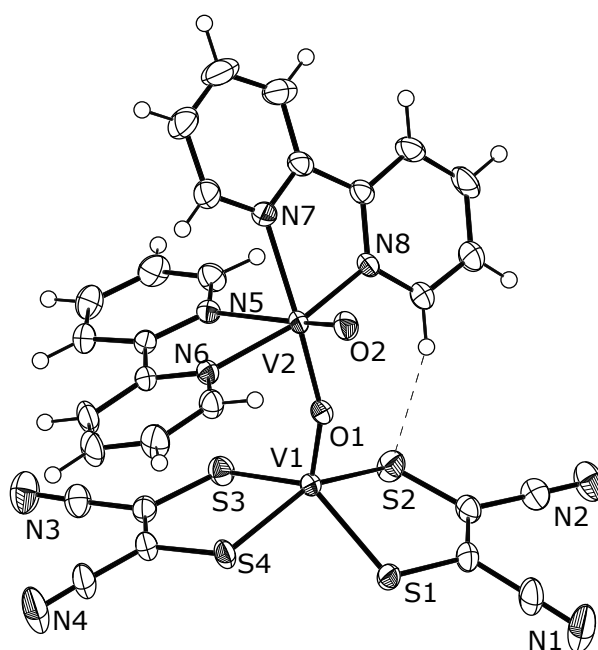


Abb. 2.12: Ortepstruktur des  $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{VO}(\text{mnt})_2]$ -Komplexes (**14**). Die Ellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

zu dem anderen Vanadiumatom beträgt 1,975 Å. Außerdem sind in der Struktur zwei Acetonitrilmoleküle kokristallisiert.

Das Experiment wurde in verschiedenen Variationen in der Reihenfolge der Zugabe der Edukte durchgeführt. Auch wurde mit verschiedenen LM experimentiert um die Koordination zu beeinflussen. Die Analytik zeigte ausschließlich die Bildung des  $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{VO}(\text{mnt})_2]$ -Komplexes (**14**).

Ein weiterer Versuch, um eine Einfachkoordination des bipy-Liganden zu erreichen, wurde inspiriert von der Synthese des Mono-bipy-Molybdänkomplexes  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di}^t\text{Bu-bipy})]$ .<sup>[139]</sup> In der genannten Literatur konnte der Zielkomplex aus einer Zweiphasenreaktion gewonnen werden. Der Präkursor war in 3,3 molarer HCl und der Ligand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Durch kräftiges Rühren wurden die Phasen durchgemischt und es fand eine Koordination statt. Der Zielkomplex war in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich und konnte leicht von der wässrigen Phase und überschüssigem Präkursor abgetrennt werden.

Die Versuche sind nicht direkt miteinander zu vergleichen, denn in der Literatur handelte es sich um einen sterisch anspruchsvolleren Liganden, da dort der bipy-Ligand zwei <sup>t</sup>Butylgruppen trägt, der allein schon die Mehrfachkoordination verhindern könnte. Und natürlich ist die Komplexchemie des Molybdäns eine andere als die Chemie des Vanadiums.

Es wurden  $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 3,3 molarer HCl und bipy in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Für diesen Versuch musste konzentrierte statt verdünnter HCl eingesetzt werden, bevor eine Reaktion zu beobachten war. Die Ausbeute war im ersten Versuch sehr gering, da die Löslichkeit des entsprechenden Vanadiumkomplexes im wässrigen Medium wesentlich besser als die des entsprechenden Molybdänkomplexes war. Der Komplex war für eine <sup>1</sup>H NMR-Messung nicht ausreichend in  $\text{CDCl}_3$  löslich, in  $\text{MeOH-d}_4$  dagegen konnte ein Spektrum erhalten werden, in dem die Resonanzen des bipy-Liganden zu sehen sind. Das <sup>51</sup>V NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei -482 ppm. Um Kristalle zu erhalten, wurde das NMR-Röhrchen offenstehen gelassen und es bildeten sich rote Kristalle, deren Reflexe allerdings für eine Einkristallstrukturanalyse zu gering waren und somit nicht vermessen werden konnten.

Es war also zu vermuten, dass die Koordination des bipy-Liganden stattgefunden hat, da der bipy-Ligand nicht in MeOH löslich wäre und auch die rote Farbe der Lsg. ließ auf eine Bildung des  $[\text{VO}(\text{bipy})]^{3+}$ -Komplexes (**15**) schließen. Allerdings war mit der erhaltenen Analytik keine konkretere Aussage über eine Komplexierung möglich.

### 2.2.4 Synthesen mit dem dmp-Liganden

Vierwertige dmp-Vanadiumkomplexe waren in der Literatur bereits beschrieben worden. Daher wurde der Versuch unternommen, zusätzlich ein Dithiolen am Vanadium koordinieren zu lassen. Mit fünfwertigen Vanadiumpräkursoren gibt es bisher keine Publikationen. Hier wurde mit den fünfwertigen Präkursoren zunächst untersucht, ob dmp überhaupt am Vanadium koordiniert.

Zunächst wurden  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und dmp in MeOH zusammengegeben und es entstand eine hellgrüne Suspension. Nach der Zugabe von  $\text{Na}_2\text{mnt}$  entstand eine grünbraune

Suspension. Die Farbwechsel zeigten eine Reaktion an. Nach der Aufarbeitung konnten allerdings keine Kristalle erhalten werden. Der gewonnene grüne Feststoff war ungenügend löslich in den deuterierten LM wie Aceton, H<sub>2</sub>O und MeOH, so dass keine Resonanzen in den NMR-Spektren zu sehen waren. Es konnte daher keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich der [VO(dmp)(mnt)]-Komplex (**16**) gebildet hat oder nicht.

In einem weiteren Versuch wurde [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] mit dmp umgesetzt und es war ein gelber Feststoff entstanden. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum sind die Resonanzen des dmp-Liganden und der O<sup>t</sup>Bu-Gruppe zu sehen. Die Integration der Resonanzen spricht für zwei dmp- und eine O<sup>t</sup>Bu-Gruppe. Es hatte sich vermutlich ein Vanadiumkomplex mit zwei dmp und einer verbleibenden O<sup>t</sup>Bu-Gruppe gebildet: [VO(O<sup>t</sup>Bu)(dmp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex (**17**). Das <sup>51</sup>V NMR-Spektrum zeigt drei sehr breite Resonanzen bei -470, -493 und -530 ppm. Es hat also eine deutliche Verschiebung stattgefunden. Die Resonanz des Präkursor liegt bei -671,31 ppm. In dem IR-Spektrum sind neben der Bande für die V=O-Schwingung die signifikanten Banden für dmp zu sehen.

Die Farbveränderung während der Reaktion und die Analytikdaten sprechen für eine Koordination des dmp-Liganden am Vanadium. Über die genaue Zusammensetzung kann ohne Kristallstrukturanalyse keine Aussage getroffen werden.

### 2.2.5 Synthesen mit dem Linacnac-Liganden

Da der Linacnac-Ligand sehr empfindlich gegen Wasser ist, wurde zunächst der wasserfreie VOSO<sub>4</sub>-Präkursor verwendet. Doch dieser ist, außer in Wasser, absolut unlöslich in anderen LM. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch in THF für 4 Wochen bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das LM durch EtOH ersetzt und das Gemisch für 1,5 h bei 100 °C und 750 Watt in der Mikrowelle behandelt. Makroskopisch war das Reaktionsgemisch unverändert, das wasserfreie VOSO<sub>4</sub> war in dem Reaktionsgemisch zu erkennen. Bedingt durch die völlige Unlöslichkeit konnte selbst mit dem hochreaktiven Linacnac-Ligand unter drastischen Bedingungen keine Reaktion zur Synthese des [VO(nacnac)]<sup>-</sup>-Komplexes (**18**) herbeigeführt werden.

Um trotzdem einen vierwertigen Präkursor einsetzen zu können, wurde ein Versuch mit dem VOSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O durchgeführt. Aus der Reaktion äquivalenter Mengen VOSO<sub>4</sub> ·

4 H<sub>2</sub>O, Linacnac und Na<sub>2</sub>mnt in THF bildete sich eine orangebraune Suspension. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Nd. zeigt die Resonanzen des koordinierenden nacnac-Liganden. Bei 12 ppm fehlt die Resonanz des Protons der OH-Gruppe; dies spricht für eine Koordination. Die Resonanz der CH-Gruppe wird durch die Resonanz des LM MeOH überlagert. Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum sind neben den Resonanzen des nacnac-Liganden weitere Resonanzen zu sehen, diese könnten vom mnt-Liganden stammen, sind allerdings nicht eindeutig zuzuordnen. Das <sup>51</sup>V NMR-Spektrum zeigt, wie zu erwarten, keine Resonanzen. Es konnten keine Kristalle erhalten werden. Die Farbumschläge der Reaktion und die NMR-Daten deuten auf eine Koordination des nacnac- und des Dithiolen-Liganden zum [VO(nacnac)(mnt)]<sup>-</sup>-Komplex (**19**) hin.

Mit dem fünfwertigen Präkursor [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] wurden zunächst Koordinierungsversuche mit dem Hnacnac-Liganden unternommen. Die Versuche zeigten, dass keine Koordination stattfand. Die Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle zeigte ausschließlich den unkoordinierten Hnacnac-Liganden. Daher wurde die Reaktivität des Liganden durch eine Lithiierung erhöht. Das Experiment zwischen [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] und Linacnac deutete daraufhin, dass eine Koordination stattfindet. Mittels Sublimation konnten blaue Kristalle und ein brauner Rückstand erhalten werden. Die entstandene blaue Verbindung ist höchst instabil gegen Luftsauerstoff oder Wasser, da sie sich sofort beim Öffnen der Reaktionsgefäße entfärbte. Außerdem löste sie sich in Paraffinöl, worin die Kristalle eigentlich gebracht worden um sie vor Luftsauerstoff und Wasser bis zum Einbringen in die Röntgenmaschine zu schützen. Es war nicht möglich die entstandenen blauen Kristalle auf die Nadel des Röntgengerätes aufzubringen. In CD<sub>3</sub>Cl entfärbten sich die blauen Kristalle ebenfalls.

Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des braunen Rückstands zeigt leicht verschobene Resonanzen in einem Verhältnis 1:1,5 den freien Hnacnac-Liganden und koordiniertes nacnac. Auch das <sup>51</sup>V NMR-Spektrum deutet auf die Bildung des [VO(nacnac)]<sup>+</sup>-Komplexes (**20**) hin. Neben dem Hauptpeak des Präkursors [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] ist eine weitere Resonanz bei -561 ppm zu sehen.

Es wurden außerdem Versuche mit dem gleichzeitigen Einbringen von Dithiolenen durchgeführt. Einmal mit dem aromatischen Dithiolen H<sub>2</sub>bdt und einmal mit dem aliphatischen Dithiolen Na<sub>2</sub>mnt.

Das Experiment mit dem aromatische Dithiolen  $H_2tdt$  deutete nicht auf die Bildung des  $[VO(nacnac)(tdt)]$ -Komplexes (**21**) hin. Die gewählte Reaktionstemperaturen von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  bis RT waren nicht ausreichend, um eine Reaktion stattfinden zu lassen. Im NMR-Spektrum finden sich ausschließlich Signale des Vanadiumpräkurors.

Für den Versuch mit dem aliphatischen *mnt*-Liganden wurden äquivalente Mengen *Linacnac*,  $[VO(O^tBu)_3]$  und  $Na_2mnt$  zusammengegeben. Die entstandene dunkelbraune Lsg. wurde in zwei Teile geteilt, der eine Teil wurde anaerob aufgearbeitet, der andere aerob.

Bei der anaeroben Lsg. wurde das LM bis zur Trockene abgezogen und der erhaltene braune Nd. mittels Sublimation gereinigt. Durch die ersten beiden Fraktionen konnten  $HO^tBu$  und *Hnacnac*-Ligand abgetrennt werden. Das  $^1H$  NMR-Spektrum der dritten Fraktion zeigt koordinierten *nacnac*-Liganden, denn die Resonanz des Protons am Stickstoff bei 12 ppm fehlt. Die Resonanzen sind sehr aufgespalten, was zusätzlich für eine Koordination und somit der Bildung des  $[VO(nacnac)(mnt)]$ -Komplexes (**22**) spricht. Ob der *mnt*-Ligand koordiniert, müsste durch die Messung eines  $^{13}C$  NMR-Spektrums ermittelt werden. Die Löslichkeit der Verbindung war allerdings nicht ausreichend um ein aussagekräftiges  $^{13}C$  NMR-Spektrum aufzunehmen.

Vom aeroben Teil wurde ebenfalls das LM abgezogen und der Nd. in Aceton aufgenommen. Durch das Verdampfen des Acetons bildeten sich gelbe Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich ein Molekül aus zwei *nacnac*- und einem *mnt*-Molekül (**23**) gebildet hat, indem sich zwei neue Kohlenstoff-Schwefelbindungen gebildet haben (Abb. 2.13).

Die Doppelbindung im *mnt*-Teil bleibt erhalten, worauf ein kurzer Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen von  $1,386\text{ \AA}$  hinweist (Abb. 2.14). Neben der Kristallstrukturanalyse wurden  $^1H$  und  $^{13}C$  NMR-Spektren aufgenommen. Die Auswertung gestaltet sich anhand der Anzahl an Protonen und Kohlenstoffatomen schwierig. Das Produkt enthält 86 Protonen und 62 Kohlenstoffatome. Das  $^{13}C$  NMR-Spektrum zeigt keine Resonanzen im üblichen Bereich des *mnt*. Diese können natürlich auch weit verschoben sein und trotz einer Verlängerung der Messzeit reicht diese manchmal nicht aus, um die quarternären Kohlenstoffe des *mnts* sichtbar zu machen.

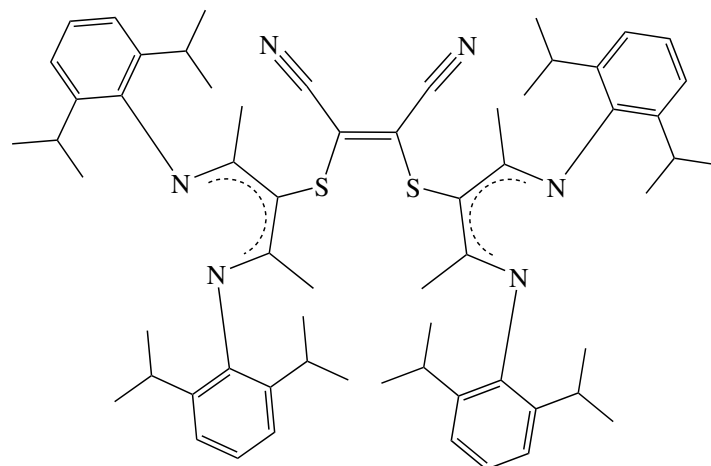


Abb. 2.13: Darstellung der (nacnac)<sub>2</sub>-mnt-Verbindung (**23**)

Das C-S-C=C-S-C-Motiv ist in wenigen Publikationen beschrieben, doch vom sterischen Ausmaß mit dem hier synthetisiertem Molekül nicht vergleichbar. So enthält das größte gefundene Beispiel 20 Kohlenstoffatome, nur ein Drittel der in diesem Molekül enthaltenen Anzahl. Eine Publikation verweist auf die Bildung einer neuen C-S-Bindung in Anwesenheit von [VO(acac)<sub>2</sub>] unter aeroben Reaktionsbedingungen.<sup>[140]</sup>

### 2.2.6 Synthesen mit dem dppe-Liganden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl vier- als auch fünfwertige Vanadiumpräkursoren in Reaktionen mit dppe getestet.

Zunächst wurde eine Reaktion aus gleichen Äq. [VO(acac)<sub>2</sub>], dppe und H<sub>2</sub>tdt durchgeführt. Die NMR-Spektren zeigen leicht verschobene Resonanzen des dppe und des tdt im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum. Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei 28,9 ppm sichtbar. Die NMR-Spektren lassen eine erfolgreiche Koordination beider Liganden vermuten. Da keine Kristalle erhalten werden konnten, kann die Bildung des [VO(dppe)(tdt)]-Komplexes (**24**) nicht zur Gänze bestätigt werden.

Als weiterer Präkursor wurde erneut das wasserfreie VOSO<sub>4</sub> eingesetzt. Doch auch in einer Reaktion mit dppe zeigte der Präkursor sich als völlig unreaktiv und der [VO(dppe)]<sup>2+</sup>-Komplex (**25**) hat sich nicht gebildet. Daher wurde für die folgenden

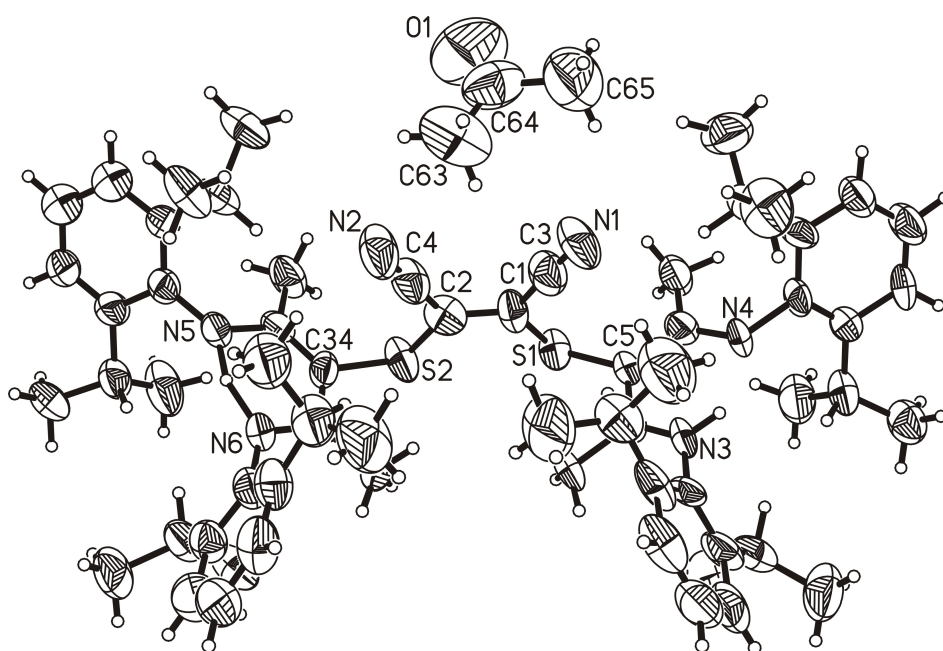


Abb. 2.14: Ortepstruktur des  $(nacnac)_2mnt$ -Moleküls (**23**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

Versuche auf  $VOSO_4 \cdot 4 H_2O$  zurückgegriffen. In einem ersten Versuch wurde in gleichen Äq. dppe und  $Na_2mnt$  dem Präkursor zugesetzt. Es konnten schwarze kristallähnliche Partikel erhalten werden, die allerdings nicht messbar waren, wodurch sich die Bildung des  $[VO(dppe)(mnt)]$ -Komplexes (**26**) nicht bestätigen lässt.

Das Experiment wurde wiederholt um weitere Analytik durchführen zu können. Durch einen Kolbenbruch konnte das Reaktionsgemisch nur aerob aufgearbeitet werden. Dabei wurden gelbe Kristalle gewonnen. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich eine neuartige Verbindung als Reaktions- bzw. Spaltungsprodukt aus zwei  $mnt$ -Dithiolenen (**27**) gebildet hat (Abb. 2.15). Die neuartige Verbindung ist aus zwei Heterocyclen, einem 2,3-Dihydro-1,4-dithiin und einem 1,2-Thiazol, aufgebaut. An dem Sechsring befinden sich in Position 2 und 3 zwei Nitrilgruppen und in dem Fünfring in Position 5 eine Nitrilgruppe. Der Sechsring ist über die Schwefelatome um  $134^\circ$  gewinkelt. Der Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen beträgt  $1,349 \text{ \AA}$ , so dass davon auszugehen ist, dass der Doppelbindungscharakter der  $mnt$ -Einheit bestehen geblieben ist. In dem

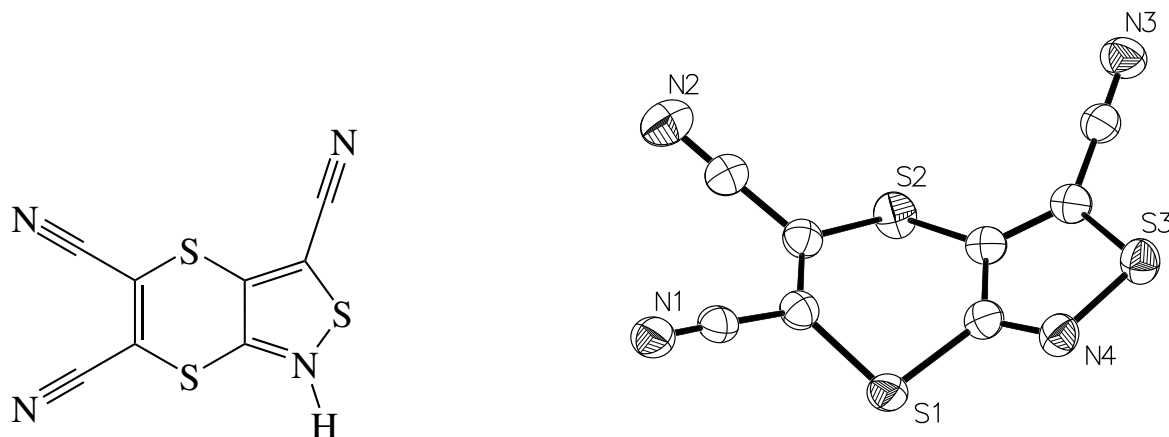


Abb. 2.15: Darstellung und Ortepstruktur der neuen Verbindung aus zwei mnt-Dithiolenen (**27**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Fünfring gibt es zwischen den drei Kohlenstoffatomen unterschiedliche Bindungslängen. Die Kohlenstoffatome, die auch den Sechsring ausbilden, stehen 1,415 Å auseinander und tragen Einfachbindungscharakter. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen, die der Nitrilgruppe nahestehen, beträgt 1,368 Å. Damit besitzt diese Bindung eher Doppelbindungscharakter. Die C-N-Bindungslänge im Fünfring beträgt 1,307 Å und hat damit ebenfalls Doppelbindungscharakter. Diese Werte und die Tatsache, dass der Fünfring völlig flach ist, sprechen für ein aromatisches System mit delokalisierten Doppelbindungen. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wieder. Dort sind ausschließlich Resonanzen im aromatischen Bereich sichtbar.

In einem weiteren Versuch wurden der fünfwertigen Präkursor  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  und dppe zusammengegeben. Die Analyse des erhaltenen weißen Feststoffs war mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich, da der Stoff in keinem gängigen LM löslich genug war, um Resonanzen in den NMR-Spektren sichtbar zu machen. Es konnte nicht eindeutig gesagt werden, ob sich der  $[\text{VO}(\text{dppe})]^{2+}$ -Komplex (**28**) gebildet hat.

Der Versuch wurde unter der Zugabe von dem Dithiolen  $\text{H}_2\text{bdt}$  wiederholt. Es bildete sich eine dunkelgrüne Lsg, in der sich trotz Rühren Kristalle bildeten. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich der  $[\text{V}(\text{dppe})(\text{bdt})_2]$ -Komplex (**29**) gebildet hat (Abb. 2.16). In dieser Struktur besitzt das Vanadium eine oktaedrische Umgebung. Die quadratische Fläche



spannt sich zwischen den Phosphoratomen des dppe und jeweils einem Schwefelatom aus je einem Dithiolen auf. Die beiden planaren Dithiolene stehen in einem Winkel von  $69^\circ$  zueinander.

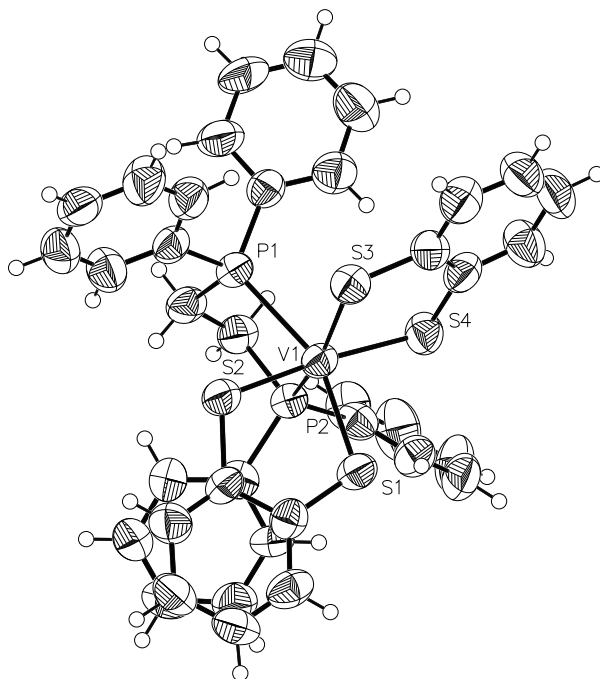


Abb. 2.16: Ortepstruktur des  $[V(dppe)(bdt)_2]$ -Komplexes (**29**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

Es ist nun also gelungen einen heteroleptischen Vanadiumkomplex zu synthetisieren. Allerdings handelt es sich nicht um einen Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplex, sondern um einen Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplex. Durch die doppelte Koordination der Dithiolene ist die Oxofunktion aus dem Komplex verdrängt worden, während gleichzeitig eine frei zugängliche Koordinationsstelle fehlt. Somit ist dieser Komplex nicht für den Einsatz als Katalysator in Oxidationsreaktionen denkbar.

Änderungen in der Reihenfolge des Zusammengebens der Edukte, Kontrolle der Temperatur und Reaktionszeit führten stets zum gleichen Ergebnis.

### 2.2.7 Synthesen mit dem <sup>t</sup>BudP-Liganden

Mit dem <sup>t</sup>BudP-Liganden wurde ein Versuch mit [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] unter der Zugabe des Dithiols H<sub>2</sub>tdt in THF unternommen. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde mittels NMR-Analytik untersucht. Eine Auswertung der erhaltenen NMR-Spektren war nicht möglich. Es konnte keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich der [VO(<sup>t</sup>BudP)(tdt)]<sup>+</sup>-Komplex (**30**) gebildet hat oder nicht. Lediglich die Farbreaktion ließ auf eine mögliche Koordination schließen. Da keine Kristalle erhalten werden konnten, konnte keine genauere Aussage getroffen werden.

### 2.2.8 Synthesen mit dem <sup>i</sup>BudP-Liganden

Der <sup>i</sup>BudP-Ligand wurde in einem Versuch in äquivalenten Mengen mit [VO(acac)<sub>2</sub>] und Na<sub>2</sub>mnt umgesetzt. Durch Einengen der entstandenen dunkelgrünen Lsg. wurde ein dunkelgrüner Rückstand erhalten. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt nicht sauber aufgelöste Resonanzen des <sup>i</sup>BudP-Liganden. Anstelle des Dupletts der CH<sub>3</sub>-Gruppen ist ein breites Singulett sichtbar. Zudem sind die Resonanzen leicht tieffeldverschoben. Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum sind keine Resonanzen des mnt-Liganden sichtbar. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigt drei stark tieffeldverschobene Resonanzen bei 50,98, 50,60 und 49,13 ppm. Die Resonanz des freien Liganden liegt bei -36 ppm. Der <sup>i</sup>BudP-Ligand schien am Vanadium zu koordinieren, der mnt-Ligand hingegen nicht. Die Analytik ließ auf die Bildung des [VO(<sup>i</sup>BudP)]<sup>2+</sup>-Komplexes (**31**) schließen.

In einem weiteren Versuch wurde die Reihenfolge der Zugabe der Liganden variiert. Um die Koordination des mnt-Liganden zu unterstützen, wurde dieser zunächst zu dem Vanadiumpräkursor gegeben und anschließend der <sup>i</sup>BudP-Ligand. Es entstand eine schwarz grüne Lsg. Die NMR-Spektren ließen die Bildung des [VO(<sup>i</sup>BudP)(mnt)]<sup>2-</sup>-Komplexes (**32**) vermuten.

Es wurde ein weiterer Versuch mit dem Dithiol H<sub>2</sub>tdt durchgeführt. Es bildete sich eine blaue Suspension. Um Kristalle mittels der Thermalgradientenmethode gewinnen zu können, wurde die Reaktionslsg. auf 60 °C erwärmt. Nach einer Woche waren braune Kristalle entstanden. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass sich der bereits bekannte [V(acac)<sub>3</sub>]-Cluster-Komplex gebildet hat. Die Erwärmung auf 60 °C hat möglicherweise

den gewünschten  $[\text{VO}(\text{}^t\text{BudP})(\text{tdt})]$ -Komplex (**33**), der der blauen Suspension zugrunde lag, zerstört.

### 2.2.9 Synthesen mit den Phosphorylliganden

Gemäß der aktuellen Literatur sind bisher keine Phosphoryl-Vanadiumkomplexe bekannt, in denen eine Koordination des Liganden über den Sauerstoff einer P=O-Bindung erfolgt. In einem ersten Versuch sollte geprüft werden, ob eine Koordination des Phosphorylliganden am Vanadium möglich ist und im weiteren, wie sich diese Koordination in Gegenwart eines Dithiolens verhält.

Dafür wurden in gleichen Äquivalenten  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  und  ${}^t\text{BudPO}$  in THF zusammengegeben. Die Lsg. verfärbte sich sofort von farblos zu orange. Es konnte durch Ausfällen mittels Übersichten mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ein gelbgrüner Feststoff isoliert werden, dessen Analyse auf die Bildung des gewünschten  $[\text{VO}(\text{}^t\text{BudPO})]^{3+}$ -Komplexes (**34**) wie folgt hindeutet:

Im  ${}^1\text{H}$  und  ${}^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum sind leicht tieffeldverschobene Resonanzen des Phosphorylliganden, sowie die Resonanzen des nicht-kordinierten  $\text{O}^t\text{Bu}$  im Verhältnis 1 zu 1 zu sehen. Das  ${}^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum in DMSO- $d_6$  zeigt zwei Resonanzen bei 62,17 (minor) und 60,76 (major) ppm. Die Resonanz des reinen Liganden in  $\text{CDCl}_3$  liegt bei 62,27 ppm. Auch wenn die Messungen in unterschiedlichen LM Ursache für die Verschiebung sein könnte, so war der Nd. nicht in  $\text{CDCl}_3$  löslich, so dass die leichte Verschiebung zusammen mit dem Farbwechsel einen Hinweis auf die Koordination des Liganden am Vanadium liefert.

Im  ${}^{51}\text{V}$  NMR-Spektrum ist ein Multiplett zu sehen, die Majorresonanz liegt bei -470 ppm, es folgen Resonanzen bei -493 und -527 ppm. Drei weitere schwächere Resonanzen finden sich bei -561, -582 und -599 ppm. Die chemische Verschiebung des Präkursors liegt bei -671 ppm. Es hat also eine signifikante Verschiebung der Resonanz stattgefunden. Es ist allerdings zu beachten, dass THF und DMSO grundsätzlich koordinierende LM sind und deren Koordination ebenfalls eine Ursache für die Verschiebungen gewesen sein könnte.

Im IR-Spektrum lassen sich zwei signifikante Wellenzahlen ausmachen. Zum einen gibt es eine markante Schwingung bei  $1107\text{ cm}^{-1}$ , welche auf die P=O-Schwingung deutet, denn

aliphatische Phosphorylverbindungen sind im Bereich von  $1150\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.<sup>[141]</sup> Zum anderen sticht die V=O-Schwingung bei  $995\text{ cm}^{-1}$  hervor.

Sowohl die Analytikdaten als auch der Farbverlauf der Reaktion deuteten auf eine erfolgreiche Bildung des  $[\text{VO}(\text{}^t\text{BudPO})]^{3+}$ -Komplexes (**34**) hin. Die Erfahrung der bisherigen Arbeit besagt allerdings, dass ohne eine Kristallstruktur nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann, wie die Komplexbildung verlaufen ist.

Es wurde in einem weiteren Versuch außerdem das Dithiolen  $\text{Na}_2\text{mnt}$  eingesetzt. Für die Synthese des  $[\text{VO}(\text{}^i\text{BudPO})(\text{mnt})]^+$ -Komplexes (**35**) wurde  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  in THF gelöst und eine Lsg. aus  ${}^i\text{BudPO}$  in THF dazugegeben. Es entstand eine blauviolette Lsg. Zu dieser Lsg. wurde  $\text{Na}_2\text{mnt}$  in MeOH hinzugefügt und es bildete sich eine orangebraune Lsg. Als Fällungsreagenz wurde  $[\text{NaBPh}_4]$  verwendet. Es konnte ein beiger Nd. von der Lsg. abgetrennt werden. Aus der Lsg. konnten durch Übersättigung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gelbe Kristalle erhalten werden.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt den Bis-mnt-Vanadylkomplex und den freien  ${}^i\text{BudPO}$ -Liganden kokristallisiert. Obwohl der Farbumschlag bei Zugabe des  ${}^i\text{BudPO}$ -Liganden vielversprechend aussah, ist am Ende ein Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplex entstanden. Die Koordination des  ${}^i\text{BudPO}$ -Liganden konnte nicht analytisch dokumentiert werden. Der Versuch deutet daraufhin, dass eine Koordination des  ${}^i\text{BudPO}$ -Liganden möglich ist, doch dass das Dithiolen als Koordinationspartner am Vanadium bevorzugt ist.

Das  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  und  ${}^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum des beigeen Nd. zeigt die Resonanzen der nicht koordinierten Phosphoryl und mnt-Liganden.

### 2.2.10 Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplexsynthesen

Aus der Literatur sind bisher keine Dithiolen-Vanadiumkomplexe mit aliphatischen Dithiolenen wie mdt oder cydt bekannt. Es wurde der Versuch unternommen erstmals mit aliphatischen dithiocarbonsäuregeschützten Dithiolenen Vanadiumkomplexe zu synthetisieren. Dafür wurde das dithiocarbonsäuregeschützte mdt und das für diesen Zweck neu synthetisierte Bariumsalz des cydts verwendet.

Aus einer Reaktion von  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  mit einer Lsg. aus mdt und NaOH in MeOH wurde nach 3 h Rühren eine braune Suspension erhalten. Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der erhaltenen Feststoffe aus dem Niederschlag und der eingeeengten Lsg. zeigen identische Resonanzen bei 3,35-3,36 ppm. Diese neue major-Resonanz könnte für die Bildung eines Bis-mdt-Vanadylkomplexes (**36**) sprechen. Nur in Spuren sind die Resonanzen des geschützten mdts in den Spektren zu sehen. Zur Verifizierung dieser Vermutung wurden verschiedene Kristallisierungsansätze vorgenommen. Aus einer Übersättigung von MeCN und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  sind orangene Partikel entstanden. Diese haben sich allerdings als amorph herausgestellt.

Die Analytik und der Farbwechsel ließen auf die Bildung des  $[\text{VO}(\text{mdt})_2]^{2-}$ -Komplexes (**36**) schließen. Es konnte erstmals die Synthese eines Dithiolen-Vanadiumkomplexes aus einem dithiocarbonsäuregeschützten Dithiolen erfolgreich durchgeführt werden.

Weiterhin wurde die Bildung eines Bis-Dithiolen-Komplexes mit dem neu synthetisiertem Bacydt untersucht. Dafür wurden 2 Äq. Bacydt in MeOH und 1 Äq.  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengegeben. Durch Rühren bei RT entstand eine blaugrüne Lsg. Die LM wurden abgezogen und von dem graugrünen Nd. ein NMR in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Es sind die Resonanzen des cydts zu sehen. Es waren violette Kristalle entstanden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich der Bis-cydt-Vanadylkomplex (**37**) gebildet hat (Abb. 2.17). Die Koordinationsphäre um das Vanadium ist quadratisch pyramidal. Die vier Schwefelatome der Dithiolen bilden die quadratische Grundfläche und sind nur  $0,7^\circ$  zueinander verdreht. Die Oxofunktion steht über der quadratischen Grundfläche und koordiniert außerdem an einem Bariumatom. Das Bariumatom ist von vier Methanolmolekülen umgeben. Ein weiteres Methanolmolekül ist kokristallisiert.

Die Herangehensweise, das Entschützen eines aliphatischen Dithiones zu umgehen, hat sich als eine erfolgreiche Strategie für die Synthese von Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplexen mit einem aliphatischen Dithiolen erwiesen. Die erfolgreiche Synthese des Bacydt hat wie erwünscht, diese beachtenswerte Koordination eines aliphatischen Dithiolen am Vanadium möglich gemacht.

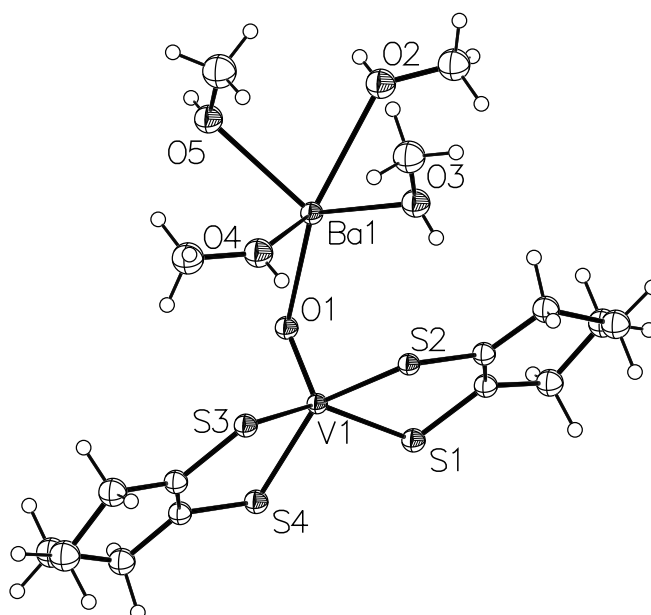


Abb. 2.17: Ortepstruktur des Ba[VO(cydt)<sub>2</sub>]-Komplexes (**37**). Die Ellipsoiden sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden mittels Reitermodell gesetzt.

## 3 Zusammenfassung

Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe zum Einsatz als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen zu synthetisieren, war das gesteckte Ziel dieser Arbeit. Die Experimente zeigten schnell, dass zunächst grundlegende Kenntnisse zum Verhalten des Vanadiums im Zusammenhang mit den eingesetzten Dithiolenen notwendig sind. Zudem zeigte sich vom ersten Versuch an, dass die große Herausforderung die Analyse der synthetisierten Komplexe bei begrenzter Verfügbarkeit von analytischen Methoden sein wird. Die NMR-Spektroskopie lieferte keine ausreichenden Daten um auf die Zusammensetzung der Verbindung schließen zu können. Letztendlich brachte häufig nur die Einkristallstrukturanalyse Gewissheit über die tatsächliche Konfiguration. Der Prozess bis Kristalle entstanden sind, hat sich teilweise über Monate hingezogen und häufig konnten auch keine Kristalle erhalten werden. Die Schwierigkeit der Analytik hat den Fortschritt dieser Arbeit begrenzt, doch sind die gewonnen Erkenntnisse wichtige Schritte zur Synthese der gewünschten Mono-Dithiolen-Vanadiumkomplexe in späteren Arbeiten.

### Synthese und Einsatz der neuartigen Dithiolen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei neuartige Dithiolen erfolgreich synthetisiert werden. Dabei stellt das Bariumsalz des cydt (**1**) eines der wenigen aliphatischen Dithiolen dar, welches stabil als Salzverbindung und nicht in dithiocarbonsäuregeschützter Form vorliegt. Außerdem wurde eine Route für die Synthese eines chiralen Dithiols entwickelt. Das Mendt (**2**) erweitert die Bandbreite der wenigen bisher publizierten chiralen Dithiolen. Es wurde erstmals die Kristallstruktur des Mendts erhalten.

In der Literatur sind bisher keine Dithiolen-Vanadiumkomplexe mit aliphatischen Dithiolenen wie mdt oder cydt beschrieben worden. Mit dem dithiocarbonsäuregeschützten Dithiolen mdt konnte vermutlich erstmals der  $[\text{VO}(\text{mdt})_2]^{2-}$ -Komplex (**36**) synthetisiert werden. Die vorhandene Analytik und der Farbwechsel des Reaktionsgemisches

deuten daraufhin. Es konnte außerdem durch die Synthese des aliphatischen Dithiols Bacdyt ein Weg gefunden werden den  $\text{Ba}[\text{VO}(\text{cydt})_2]$ -Komplex (**37**) zu synthetisieren. Die erhaltene Kristallstruktur bestätigt, dass der neue Syntheseweg erfolgreich war.

#### Komplexsynthesen

Einige hier herausgearbeitete Versuche führen zu begründeten Annahmen, dass sich die gewünschten Komplexe gebildet haben. Leider war es mit der vorhandenen Analytik nicht möglich, diese Vermutungen eindeutig zu untermauern. Zwei Drittel aller tatsächlich durchgeführten Experimente bleiben in dieser Arbeit gänzlich unerwähnt auf Grund unzureichender oder nicht aussagekräftiger Analytik.

Als Zusammenfassung der Ergebnisse kann festgehalten werden, dass der Drang des Vanadiums sich mit einer einheitlichen ersten Koordinationssphäre zu umgeben, die Komplexbildung stark dominiert. So haben sich z. B. mit dem ONO- und dem bipy-Liganden nicht wie gewünscht die heteroleptischen Komplexe  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{tdt})]^{2-}$ - und  $[\text{VO}(\text{bipy})(\text{mnt})]^{2+}$  gebildet, sondern es sind die jeweiligen homoleptischen Dimere entstanden: das  $[\text{VO}(\text{ONO})_2\text{VO}(\text{tdt})_2]^{2-}$ -Dimer (**5**) und das  $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{VO}(\text{mnt})_2]$ -Dimer (**14**).

In einem Fall konnte eindeutig die Bildung eines heteroleptischen Komplexes nachgewiesen werden, doch wurde dabei die Oxofunktion aus dem Komplex verdrängt. Es konnte die Kristallstruktur des  $[\text{V}_3(\text{ONO})_3(\text{ONS})(\text{SNPh})]^{2+}$ -Komplexes (**9**) bestimmt werden.

Mit dem ONO-Liganden konnten erstmals einige bereits publizierten Vanadylkomplexe auch kristallografisch untersucht werden. So war es möglich vom  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplex (**3**) und vom  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{OMe})]^-$ -Komplex (**4**) Kristalle zu erhalten.

Mit dem OSO-Liganden entsteht zusammen mit dem Dithiolenliganden eine einheitliche erste Koordinationssphäre aus Sauerstoff- und Schwefelatomen. Die Analytik zu den Experimenten mit dem OSO-Liganden stützt die Vermutung, dass sich der  $[\text{VO}(\text{OSO})(\text{mnt})]^{2-}$ - (**12**) und der  $[\text{VO}(\text{OSO})\text{tdt}]^{2-}$ -Komplex (**13**) gebildet hat.



---

Auch mit dem nacnac-Liganden konnten vermutlich sowohl mit einem vier- als auch mit einem fünfwertigem Präkursor Mono-Dithiolen-Vanadylkomplexe synthetisiert werden: der  $[\text{VO}(\text{nacnac})(\text{mnt})]^-$ -Komplex (**19**) und der  $[\text{VO}(\text{nacnac})(\text{mnt})]$ -Komplex (**22**).

Mit dem dppe-Liganden konnte vermutlich der  $[\text{VO}(\text{dppe})(\text{tdt})]$ -Komplex (**24**) synthetisiert werden. In einem anderen Versuch konnten Kristalle des  $[\text{V}(\text{dppe})(\text{bdt})_2]$ -Komplexes (**29**) isoliert werden. Der Drang des Vanadiums einen homoleptischen Komplex zu bilden, hat auch hier die Sauerstofffunktion aus dem Komplex verdrängt.

Mit dem <sup>t</sup>BudP-Liganden hat sich vermutlich der  $[\text{VO}(\text{<sup>t</sup>BudP})(\text{mnt})]^{2-}$ -Komplex (**32**) gebildet.

Die Versuche mit den Phosphorylliganden haben gezeigt, dass der Phosphorylligand am Vanadium koordiniert, dass jedoch die Zugabe eines Dithiolens des Phosphorylliganden aus dem Komplex verdrängt. So konnte vermutlich der  $[\text{VO}(\text{<sup>t</sup>BudPO})]^{3+}$ -Komplex (**34**) synthetisiert werden, der  $[\text{VO}(\text{<sup>t</sup>BudPO})(\text{mnt})]^+$ -Komplex (**35**) hat sich dagegen nicht gebildet. Aus diesem Versuch konnten nur Kristalle des Bis-Dithiolen-Vanadylkomplexes erhalten werden.

### Unter Sauerstoffeinfluss

In zwei Komplexbildungsreaktionen konnte ein Sauerstoffausschluss nicht gewährleistet werden und es sind zwei neuartige Verbindungen entstanden. Aus einer aeroben Reaktion zwischen  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ , Linacnac und  $\text{Na}_2\text{mnt}$  war eine neuartige Verbindung (**23**) durch die Bildung zweier Kohlenstoff-Schwefelbindungen entstanden. Ähnliche Strukturen in dieser Größe sind aus der Literatur bisher nicht bekannt. In einem anderen Versuch unter Sauerstoffeinfluss hat sich aus  $\text{VO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , dppe und  $\text{Na}_2\text{mnt}$  die neuartige Verbindung (**27**) als Reaktions- bzw. Spaltungsprodukt aus zwei mnt-Molekülen gebildet.

Diese Ergebnisse zeigen wie wichtig die Einhaltung streng anaerober Bedingungen im Zusammenhang mit den eingesetzten Vanadiumverbindungen ist. Selbst unter Luft- und Sauerstoffausschluss hat sich gezeigt, dass Zusammen mit den Dithiolenliganden überraschende Verbindungen entstehen können und nur anhand einer Einkristallstrukturanalyse die explizite Komplexzusammensetzung bestimmt werden kann.

# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Allgemeine Arbeitsmethodik

Die Synthesen der Edukte, wie Dithiolene, zusätzliche Liganden und Vanadiumpräkursoren, wurden je nach Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Wasser aerob bzw. anaerob durchgeführt.

Die Komplexsynthesen erfolgten ausschließlich unter einer Stickstoffatmosphäre mittels Schlenktechnik bzw. in einer argongefüllten Glovebox. Alle verwendeten Gefäße wurden vor den Synthesen mehrfach sekuriert. Die eingesetzten LM wurden nach bewährten Methoden vor ihrer Verwendung vorgetrocknet und erneut auf Trocknungsmittel destilliert (Tab. 4.1). Um den Luftsauerstoff durch Stickstoff zu ersetzen, wurden die LM mehrfach einige Stunden im Stickstoffstrom destilliert. Zwischen zwei Destillationen wurde die Atmosphäre der Destillierbrücke sekuriert und mit Stickstoff geflutet.

Tab. 4.1: Trocknung der LM

LM	Vortrocknung	Trocknung
<sup>t</sup> BuOH	CaH <sub>2</sub>	Na-Stückchen
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Et <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	Na-Draht/Benzophenon
EtOH	CaCl <sub>2</sub>	Na-Draht
Hexan	CaCl <sub>2</sub>	Na-Draht
MeCN	NaH	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
MeOH	Mg-Späne	frische Mg-Späne
Pyridin	KOH	Molsiebe 4A
TBME		Na-Draht/Benzophenon
TEA	NaOH-Plätzchen	Na-Draht

Die deuterierten LM wurden mittels frisch aktivierter Molsiebe getrocknet und mehrfach ausgefroren, im Vakuum aufgetaut und mit einer Stickstoffatmosphäre versetzt, um den im LM gelösten Sauerstoff durch Stickstoff zu ersetzen.

## 4.2 Analytische Methoden

### 4.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Als wichtigste analytische Methode stellte sich für diese Arbeit die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse heraus. Viele Erkenntnisse ließen sich ausschließlich mit dieser Methode gewinnen. Nachteilig an dieser Methode war, dass es teilweise Monate gedauert hat, bis sich Kristalle gebildet haben. Häufig konnten keine Kristalle erhalten werden. Auf diese analytische Methode angewiesen zu sein, bedeutete auch, dass sich systematische Forschung schwierig gestaltete und Erkenntnisse mit einer zeitlichen Verzögerung in die Experimente eingeflossen sind.

Regelmäßig gewachsene Kristalle sind eine wichtige Voraussetzung um gut auswertbare Daten zu erhalten. Ein Standort ohne Erschütterungen, in Dunkelheit ohne Sonneneinstrahlung und Temperaturschwankungen, ist für optimales Kristallwachstum erforderlich. Zudem ist es von Vorteil, wenn das Wachstum nur langsam vonstattengeht, um die Wahrscheinlichkeit für Fehlordnungen oder Einschlüssen zu minimieren.

Die meisten Kristalle wurden durch die Methode der Übersichtung erhalten. Dafür wurde der aufgereinigte Komplex in einer möglichst kleinen Menge LM gelöst, so dass eine konzentrierte Lsg. entsteht. Diese wurde in einen schmalen Schlenkfinger gegeben. In schmalen Gefäßen fällt durch die geringe LM-Oberfläche eine mögliche Erschütterung der Lsg. geringer aus als in weiten. Erfahrungsgemäß eigneten sich NMR-Röhrchen sehr gut, um Kristalle zu erhalten.

Nach der Aufkonzentrierung wurde für die anstehende Übersichtung bei geschlossenem Hahn die Lsg. in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Darauf erfolgte bei geöffnetem Hahn im Stickstoffgegenstrom die Übersichtung mit dem zweiten LM. Der Schlenkfinger wurde in einem Becherglas mit  $^i\text{PrOH}$  aufgetaut um Temperaturspannungen im Glas zu vermeiden. Bei sauber durchgeführten Übersichtungen war eine klare Tren-

nung der beiden LM-Phasen zu erkennen. Durch sehr langsames Vermischen der beiden übereinanderstehenden LM entstand mit der Zeit im Grenzphasenbereich eine Art „Wolke“. Aus dieser Wolke bilden sich bevorzugt Kristalle aus.

An das zweite LM werden einige Bedingungen gestellt, so muss es eine geringere Dichte als das erste LM haben, der Komplex darf darin nicht löslich sein und es muss mit dem ersten LM mischbar sein. Für diese Arbeit haben sich die Systeme MeOH/Et<sub>2</sub>O, EtOH/Et<sub>2</sub>O und MeCN/Et<sub>2</sub>O als geeignet erwiesen. Alternativ zu Et<sub>2</sub>O wurde auch TBME zur Übersichtung verwendet. TBME hat eine andere räumliche Struktur und fügt sich anders in Hohlräume der Kristallstruktur ein als Et<sub>2</sub>O. Häufig werden kokristallisierte LM-Moleküle in Kristallstrukturen gefunden, da die Besetzung der Hohlräume einen symmetrischen Aufbau des Kristallgitters begünstigt und damit das Kristallwachstum erst ermöglicht.

Gebildete Kristalle wurden im Stickstoffstrom aus dem Schlenkfinger entnommen und in einen Paraffintropfen auf einen Objektträger gegeben. Dadurch waren die Kristalle für das Aufbringen auf den Glasstab bis zum Einbringen in die Maschine von einem Ölfilm umgeben und vor Luftsauerstoff und Wasser geschützt.

Die Vermessung von Kristallen erfolgte unter Verwendung eines STOE-IPDS 2T-Diffraktometers mit Graphit-Monochromator mit einer MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) Die Software XArea wurde für die Integration der Beugungsprofile verwendet. Die numerische Absorptionskorrektur wurde mit den Programmen X-Shape und X-red32 der Firma STOE durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mittels shelxt-2014 gelöst und mittels shelxl-2014 verfeinert. Außerdem wurde das Programm xprep zur Raumgruppenbestimmung benutzt.

### 4.2.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Mit einem Kernspin von 7/2 und einer natürlichen Häufigkeit von 99,75% eignet sich der <sup>51</sup>V Nukleus hervorragend für Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie. Die chemische Verschiebung im <sup>51</sup>V NMR-Spektrum kann durch viele Faktoren beeinflusst werden. Einen großen Effekt hat die Koordinationsphäre am Vanadium, so spielt es eine Rolle, ob es sich um elektronegative oder elektropositive Liganden handelt.<sup>[107]</sup> Wie in

allen  $d^0$ -Systemen nimmt auch in  $V^V$ -Komplexen die Abschirmung des  $^{51}\text{V}$  Kerns mit zunehmender Elektronegativität der an das Vanadium gebundener Liganden zu und mit zunehmender Polarisierbarkeit ab. Außerdem ist die chemische Verschiebung abhängig von sterischen Faktoren, d. h. die Abschirmung vergrößert sich mit zunehmender Sperrigkeit der Liganden. Auch die Ringspannung sowie die Wahl des LM haben einen Einfluss auf die chemische Verschiebung.<sup>[108]</sup>

Für eine vanadiumbasierte Synthesearbeit wäre die Verwendung von  $^{51}\text{V}$  NMR-Messungen eine Möglichkeit gewesen, um feststellen zu können, wie es um die Koordinationsphäre am Vanadiumzentrum bestellt ist, sprich, ob und wie ein Ligand am Vanadium koordiniert. Gerade eine Koordination der *non-innocent* Dithiolene hätte mittels  $^{51}\text{V}$  NMR untersucht werden können.

Aus verschiedenen Gründen war es drei Jahre lang nicht möglich  $^{51}\text{V}$  NMR-Messungen durchzuführen oder durchführen zu lassen. Erst als die sythetische Arbeit nahezu beendet war, gab es die Möglichkeit einige wenige aktuelle Proben vermessen zu lassen. Durch die geringe Anzahl der  $^{51}\text{V}$  NMR-Messungen konnten nicht die Erkenntnisse gewonnen werden, wie es wünschenswert gewesen wäre.

Einige Komplexe wurden Jahre nach ihrer Synthese mittels  $^{51}\text{V}$  NMR vermessen, doch es stellte sich heraus, dass in den meisten Spektren ausschließlich eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -531 ppm zu sehen war. Diese chemische Verschiebung lässt auf die Bildung von Vanadat schließen. Vanadium ist sehr oxophil und scheinbar haben sich die Komplexe unter Sauerstoffeinfluss zersetzt. Somit war die Möglichkeit, ältere Synthesen analytisch neu zu bewerten, nicht mehr gegeben und es fehlen daher für einige Vanadiumkomplexe die  $^{51}\text{V}$  NMR-Daten.

Für die NMR-Spektroskopie wurde das Multikern-FT-NMR-Spektrometer ARX300 von Bruker verwendet. Die Proben der Komplexsynthesen wurden anaerob in sogenannte Young-Röhrchen abgefüllt und vermessen. Für die jeweiligen Kerne wurden die in Tab. 4.2 aufgeführten Frequenzen und Referenzierungen verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels der ACD/NMR Processor Academic Edition-Software. Die Signalaufspaltung wird wie üblich mit s (Singulett), d (Duplett), dd (doppeltes Duplett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplet), sept (Septett) und b (breit) bezeichnet.

Tab. 4.2: NMR-Spektroskopie

Kern	Frequenz [MHz]	Referenzierung
$^1\text{H}$	300,13	intern, TMS bzw. Resonanz des deuterierten LM
$^{13}\text{C}$	75,47	intern, TMS bzw. Resonanz des deuterierten LM
$^{31}\text{P}$	121,49	extern, 80 %ige $\text{H}_3\text{PO}_4$
$^{51}\text{V}$	78,94	extern, $\text{NaVO}_4$

### 4.2.3 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden selbstständig auf einem Shimadzu IR Affinity-1 FTIR Spektrophotometer aufgenommen. Die IR-Messungen waren technisch nicht unter Luftausschluss möglich.

### 4.2.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (EA für C, H, N und S) wurden mit dem Gerät Elementar Vario micro elemental analyzer durchgeführt. Die Probenvorbereitungen für die Elementaranalysen wurden in einer Glovebox getroffen.

## 4.3 Eduktsynthesen

### 4.3.1 Dithiolensynthesen

#### Synthese des Bacydts (1)

Das cydt wurde der Literaturvorschrift entsprechend synthetisieren.<sup>[126]</sup> In einen Kolben mit Blasenähler wurde 10 ml trockenes MeOH zu 1,3 mmol Barium gegeben. Dabei setzte eine starke Gasentwicklung ein. 1,3 mmol cydt wurden in 15 ml MeOH gelöst. Zu dieser Lsg. wurde mittels Spritzenfilter die Bariummethanolat-Lsg. gegeben. Es entstand eine leicht gelbliche Lsg., nach 2/3 der Zugabe fiel ein weißer Nd. aus. Über Nacht wurde bei RT gerührt. Die Lsg. wurde abgenommen, der weiße Nd. mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 300,13 MHz)  $\delta$ = 2,24 (s, 4 H); 1,50 (s, 4 H) ppm. EA<sub>prakt</sub>: C= 25,6; H= 3,6; S= 20,4 %. EA<sub>theo</sub>: C= 26,8 ; H= 3,86; S= 20,4%.

## Synthese des Mendts (2)

Das (–)-Menthol wurde zunächst mittels Chromsäure zu Menthon oxidiert.<sup>[131]</sup> Anschließend wurde eine TMS-Gruppe am Keto-Sauerstoff eingefügt um die Keto-Enol-Tautomerie in Form des Ketons festzuhalten und die Bromierung in alpha-Position mittels NBS durchführen zu können.<sup>[132]</sup> Danach wurde die Ketofunktion zurückgebildet und mit dem erhaltenen alpha-Bromo-Menthon konnte der Xanthogenatschritt erfolgen.

### 1. Schritt: Oxidation Menthol zu Menthon

0,2 mol (–)-Menthol wurden in 100 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt. In einen Tropftrichter wurden 59 mmol Kaliumdichromat in 15 ml konzentrierte Schwefelsäure und 100 ml destilliertes Wasser gegeben. Die Chromsäure wurde langsam zu der Mentholsg. getropft. Nach 30 h bei RT rühren war die untere wässrige Phase durch die Bildung von Cr (III) grün geworden. Die obere Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die Etherphasen wurden vereinigt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Et<sub>2</sub>O wurde abgezogen und die entstandene Lsg. über eine Kolonne bei 80 °C bei Anlegen von Unterdruck destilliert. Die erste Fraktion war das gewünschte Produkt Menthon mit 67 % Ausbeute. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 0,78 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,81-0,88 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,89-0,98 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,18-1,49 (m, 2 H, CH); 1,98 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>); 2,25 (m, 1 H, CH) ppm.

### 2. Schritt: Einführung der TMS-Gruppe am Keto-Sauerstoff

30 mmol Menthon wurden in 20 ml THF gegeben und auf -78 °C runtergekühlt. 40 mmol LDA wurden dazugegeben und es bildete sich eine gelb/orange Lsg. 2 h wurde bei -78 °C gerührt und 40 mmol Trimethylsilylchlorid zugegeben. Langsam wurde die Lsg. von -78 °C auf RT erwärmt. Mit 40 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 50 ml Et<sub>2</sub>O wurde ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde mit 100 ml Brine (gesättigte NaCl-Lsg.) ausgeschüttelt. Über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Lsg. getrocknet und Et<sub>2</sub>O abrotiert. Das Produkt Trimethylsilyl-Methenol wurde mit einer Ausbeute von 94 % erhalten. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 0,20 (d, 9 H, CH<sub>3</sub>); 0,79 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,93 (dd, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1,01 (m, 1 H, CH); 1,33 (m, 1 H, CH); 1,71 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 2,05 (m, 1 H, CH); 2,18 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 4,71 (m, 1 H, CH) ppm.

### 3. Schritt: Bromierung zum alpha-Brom-Menthon

28 mmol Trimethylsilyl-Menthenol wurden in 20 ml THF gelöst und auf -78 °C runtergekühlt. 33 mmol NaHCO<sub>3</sub> und 29 mmol NBS wurden als Feststoff dazugegeben. Nach 1 h Rühren wurde auf RT erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Rühren mit 40 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 50 ml Et<sub>2</sub>O. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die Etherphasen wurden vereinigt und mit Brine gewaschen. Die Etherphase wurden getrocknet und anschließend Et<sub>2</sub>O abgezogen. Die entstandene Lsg. wurde über eine Säule mit einer Mischung aus Hexan:Ethylacetat 4:1 gesäubert. Das alpha-Brom-Menthon wurde mit einer Ausbeute von 98 % erhalten. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 0,83-0,89 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,92-0,97 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,10 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,21-1,47 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,58-1,92 (m, 3 H, CH); 1,98-2,21 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 3,01 (m, 1 H, CH) ppm.

### 4. Schritt: Einführung der Xanthogenat-Gruppe

26 mmol alpha-Brom-Menthon wurden in 40 ml EtOH und 40 ml Aceton gelöst und 30 mmol Kalium-O-*iso*-Propylxanthogenat dazugegeben. Die Reaktionslsg. wurde für 1 h bei 50 °C gerührt, die Lsg. eingeengt und in Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 10 %iger HCl, H<sub>2</sub>O, gesättigter NaCl-Lsg. und erneut mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das LM vollständig abgezogen. Die Ausbeute des Menthon-Xanthogenats betrug 84 %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 0,85 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,90 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,13 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,31 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,33 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,63 (m, 1 H, CH); 1,83 (m, 1 H, CH); 2,06 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 2,26 (m, 1 H, CH); 4,23 (m, 1 H, CH); 5,63 (m, 1 H, CH) ppm.

### 5. Schritt: Ringschluss

15 mmol Menthon-Xanthogenat wurden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 20 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Es wurde auf 0 °C runtergekühlt und 17 ml konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dazugegeben. Über Nacht wurde bei RT gerührt und anschließend 1,5 h Rückfluss gekocht und noch einen Tag bei RT gerührt. Für die Aufarbeitung wurde die Lsg. auf Eis gegossen und mit H<sub>2</sub>O, Brine und wieder mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das LM abgezogen. Das dithiocarbonsäuregeschützte Mentholdithiolen wurde in einer Ausbeute von 67 % erhalten. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 0,77-0,87 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,99 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,13-1,22 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,35-1,62 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,79-2,09 (m, 3 H, CH); 2,53-2,71 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der entstanden Kristalle zeigt das gewünschte Mendt (**2**).



## 4.4 Komplexsynthesen

### 4.4.1 Synthesen mit dem ONO-Liganden

#### Synthese des $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplexes (**3**)

Eigentlicher Zielkomplex:  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{mdt})]^{2-}$

#### Methode A

Jeweils 1,36 mmol  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ , ONO, mdt und 2,74 mmol NaOH wurden in 10 ml THF gegeben. Es bildete sich zunächst eine orangefarbende Lsg. Nach 1 min Rühren bei RT wurde diese trübe. Durch Rühren bei 40 °C für 1 h entstand eine braune Suspension. Die Lsg. wurde mittels einer Filterkapillare abgenommen, aufkonzentriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Nach einiger Zeit bildeten sich rote Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt den  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplex (**3**). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Kristalle zeigt den koordinierten ONO-Liganden:  $^1\text{H}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 9,33$  (s, 1 H); 7,76 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1 H); 7,68 (d,  $J = 7,9$  Hz, 1 H); 7,39-7,49 (t, 1 H); 7,15 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1 H); 6,99 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1 H); 6,88-6,96 (t, 1 H); 6,78-6,88 (m, 2 H) ppm. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Nd. aus dem Reaktionsgemisch zeigt die Resonanz des geschützten Dithiolens:  $^1\text{H}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 2,16$  (s, 6 H) ppm.

#### Methode B

Die Reproduktion des  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$ -Komplexes (**3**) war auch ohne die Anwesenheit des Dithiolens möglich. Jeweils 1,36 mmol  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  und ONO wurden in 10 ml THF gegeben. Es bildete sich sofort eine schwarze Suspension, die sich nach 30 min zu einer hellbraunen Suspension veränderte. Die Lsg. wurde abkapilliert und der erhaltene braune Nd. getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde mit 74 % Ausbeute erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 9,12$ -9,31 (m, 1 H); 7,72-7,77 (m, 1 H); 7,67-7,72 (m, 1 H); 7,51-7,59 (m, 1 H); 7,17-7,25 (m, 1 H); 6,94-7,05 (m, 2 H); 6,79-6,90 (m, 2 H) ppm.

#### Synthese des $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{OMe})]^-$ -Komplexes (**4**)

Eigentlicher Zielkomplex:  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{mdt})]^{2-}$

Durch Lösen von 0,5 mmol  $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{acac})]^-$  (**3**) in 10 ml MeOH entstand eine dunkel

braune Lsg. Eine farblose Lsg. aus 0,5 mmol mdt und 1,5 mmol NaOH in 10 ml MeOH wurde mittels Spritze dazugegeben. Nach 10 min Rühren bei RT entstand eine hellgrüne Suspension. Die Lsg. wurde mittels Filterkapillare abgenommen, eingengt und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bildeten sich grüne Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt den [VO(ONO)(OMe)]<sup>-</sup>-Komplex (**4**). Der Nd. wurde mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. EA<sub>prakt</sub>: C= 47,76; H= 4,18; N= 3,82 %. EA<sub>theo</sub>: C= 49,60; H= 4,16; N= 3,86 %. Der getrocknete Nd. hatte folgende Zusammensetzung: Na[VO(ONO)(OMe)] · H<sub>2</sub>O.

### Synthese des [VO(ONO)<sub>2</sub>VO(tdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dimers (**5**)

Eigentlicher Zielkomplex: [VO(ONO)(tdt)]<sup>2-</sup>

Jeweils 0,5 mmol [VO(ONO)(acac)]<sup>-</sup>-Komplex (**3**) und H<sub>2</sub>tdt wurden in 10 ml MeOH gegeben. Es bildete sich sofort eine dunkelbraune Suspension, die sich auch nach vier h bei 50 °C nicht weiter veränderte. Die Lsg. wurde mittels Filterkapillare abgenommen, eingengt und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Von dem ausgefallenen dunkelbraunen Pulver gab die EA keine Rückschlüsse auf mögliche entstandene Zusammensetzungen. EA<sub>prakt</sub>: C= 57,71; H= 5,38; N= 2,71; S= 14,21 %. Der Nd. des Reaktionsgemisches wurde in MeOH aufgenommen und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es fiel ein grünes Pulver aus. EA<sub>prakt</sub>: C= 54,24; H= 3,54; N= 3,96; S= 12,72 %. Die EA weist auf eine 1:1:1 Zusammensetzung der Vandyleinheit, des ONO-Liganden und des Dithiolens hin. EA<sub>theo</sub>: C= 55,29; H= 3,94; N= 3,22; S= 14,76 %. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in MeOH-d<sub>4</sub> zeigt die Resonanzen des ONO-Liganden: <sup>1</sup>H NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 300,13 MHz) δ= 9,21 (b s, 1 H); 7,71 (m, 2 H); 7,55 (m, 1 H); 7,21 (m, 1 H); 6,99 (m, 2 H); 6,85 (m, 2 H) ppm. In CDCl<sub>3</sub> finden sich die Resonanzen des tdt-Liganden wieder: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 7,36 (b s, 2 H); 6,92 (b s, 1 H); 2,20 (b s, 3 H) ppm. IR (KBr-Pressling): 873 (V-O-V) cm<sup>-1</sup>. IR (Aceton): 984 (V=O) cm<sup>-1</sup>.

### Synthese des [VO(tdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexes (**6**)

Eigentlicher Zielkomplex: [VO(ONO)(tdt)]<sup>2-</sup>

0,5 mmol [VO(ONO)(acac)]<sup>-</sup>-Komplex (**3**) wurden in 6 ml MeOH gegeben und es bildete sich eine braune Suspension. Mittels eines Eisbads wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C runtergekühlt und langsam gleichzeitig 0,5 mmol H<sub>2</sub>tdt in 2 ml MeOH und

2 mmol TEA zugetropft. Es entstand eine rotbraune Lsg. Es wurde weiter im Eisbad gerührt und über Nacht auf RT erwärmt. Es bildete sich eine braungrüne Suspension. Die Lsg. wurde mittels Spritzenfilter abgenommen, zur Trockene eingengt, in MeCN aufgenommen und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es entstanden rotbraune Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt den Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplex [VO(tdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Komplex (**6**). IR (KBr-Pressling): 981 (V=O) cm<sup>-1</sup>.

#### Syntheseversuch des [VO(ONO)(cydt)]<sup>2-</sup>-Komplexes (**7**)

0,5 mmol ONO und 1 mmol NaOH wurden in 3 ml MeOH gegeben und 2 h bei RT gerührt. Es entstand eine hellgelbe klare Lsg. 0,5 mmol [VO(acac)<sub>2</sub>] wurden in 3 ml MeOH gelöst und in die ONO/NaOH-Lsg. getropft. 0,5 mmol cydt und 2 mmol NaOH wurden in einen weiteren Kolben in 3 ml MeOH gegeben. Durch 1,5 h Rühren bei RT entstand eine hellgelbe Lsg. Diese Lsg. wurde in das Reaktionsgefäß getropft. Nach 48 h rühren bei RT bildete sich eine rotbraune Lsg. Ein Teil der Lsg. wurde abgenommen und zur Trockene eingengt. <sup>1</sup>H NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 300,13 MHz) δ= 7,68 (m, 1 H); 7,47 (m, 1 H); 7,18 (m, 1 H); 7,00 (m, 1 H); 6,84 (m, 1 H); 6,62-6,77 (m, 1 H); 6,57 (m, 2 H); 1,82-2,11 (m, 8 H) ppm. Es sind die Resonanzen des ONO-Liganden und des Dithiolens zu sehen. <sup>13</sup>C NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 75,47 MHz) δ= 157 (CN), 137, 135, 134, 129, 119, 118, 116, 115, 114 (arom. CH), 101 (CH<sub>2</sub>) ppm. Es sind alle Resonanzen des ONO-Liganden vorhanden. Für das Dithiolen fehlt eine Resonanz im aliphatischen Bereich. Es konnten rotbraune Partikel erhalten werden, die allerdings amorph waren und nicht mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten.

#### Synthese des [V<sub>3</sub>(ONO)<sub>3</sub>(ONS)(SNPh)]<sup>2+</sup>-Komplexes (**9**) und des VO(ONO)-Tetramers (**8**)

Eigentlicher Zielkomplex: [VO(ONO)(SNPh)]<sup>2-</sup>

0,12 mmol [VO(ONO)]-Dimer und 0,24 mmol SNPh wurden in 5 ml MeOH gegeben. Es entstand eine orangebraune Suspension. Nach 10 min bei RT rühren erfolgte keine weitere Farbveränderung. Daher wurde das Reaktionsgemisch über Nacht auf 40 °C erwärmt. Es war eine rotbraune Lsg. mit braunem Nd. entstanden. Die rote Lsg. wurde abkapilliert, eingengt und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Daraus entstanden rote Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt einen heteroleptischen [V<sub>3</sub>(ONO)<sub>3</sub>(ONS)(SNPh)]<sup>2+</sup>-Komplex (**9**).

Der braune Nd. aus der Mutterlsg. wurde in wenig THF gelöst und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es entstanden braune Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt die Bildung eines [VO(ONO)]-Tetramers (**8**).

### Syntheseversuch des [VO(ONO)(carbdt)]<sup>-</sup>-Komplexes (**10**)

0,225 mmol [VO(ONO)]-Dimer und 0,45 mmol carbdt wurden in 5 ml MeOH gegeben. Es entstand eine orangebraune Suspension. Nach 10 min rühren bei RT erfolgte keine Farbveränderung, daher wurde für zwei Wochen auf 40 °C erwärmt. Es erfolgte keine sichtbare Reaktion. In Folge wurde der Versuch verworfen.

### Synthese des [VO(ONO)(dpd)]<sup>+</sup>-Komplexes (**11**)

Jeweils 1 mmol [VCl<sub>3</sub>] und ONO wurden in 10 ml THF gegeben. Durch Rühren bei RT entstand eine braunorange Lsg. Nach 30 min wurden 2,5 mmol KO<sup>t</sup>Bu in 5 ml THF dazugegeben. Es erfolgte keine Farbveränderung. Durch das Anhalten des Rührers war am Boden des Reaktionsgefäßes eine zweite flüssige Phase und wenig heller Nd. auszumachen. Es könnte sich um die Nebenprodukte HO<sup>t</sup>Bu und KCl gehandelt haben. Es wurde 1 h bei RT gerührt. 1 mmol dpd wurden dazugegeben und bei RT gerührt. Da makroskopisch keine Farbveränderung wahrzunehmen war, wurde das Reaktionsgemisch für 7 Tage auf 45 °C erwärmt. Es bildete sich eine braune Suspension. Die Lsg. wurde abkapilliert und ein hellbrauner und ein rotbrauner Nd. (dpd) blieben zurück. Der Nd. wurde mit THF gewaschen. Es blieb ein hellbrauner Nd. zurück und die rotbraune Mutterlsg. wurde eingengt, woraufhin sich ein rotbrauner Feststoff bildete. IR von dem hellen Nd. IR (KBr-Pressling): 976 (V=O) cm<sup>-1</sup>. Im IR-Spektrum des hellen Nd. sind die Banden für die V=O-Schwingung und der Fingerprint des dpd zu sehen. Für die Aufnahme eines <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektrum war die Löslichkeit der Feststoffe zu gering. <sup>51</sup>V NMR (THF-d<sub>8</sub>; 78,94 MHz) δ = -206; -259 ppm.

## 4.4.2 Synthesen mit dem OSO-Liganden

### Syntheseversuch des [VO(OSO)(mnt)]<sup>2-</sup>-Komplexes (**12**)

Jeweils 1 mmol [VO(ac)<sub>2</sub>] und OSO wurden in 3 ml THF gegeben. Durch Rühren bei RT verfärbte sich die Suspension von braun zu violett. Nach 30 min rühren wurde Na<sub>2</sub>mnt

in 3 ml THF dazugegeben. Die Suspension verfärbte sich langsam zu rotbraun. Die Reaktionslsg. wurde vier Tage gerührt. Das LM wurden abgezogen, der Rückstand mit THF gewaschen und vom getrockneten Nd. NMR-Spektren aufgenommen.

$^1\text{H}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 7,25$ ; 7,05; 1,41; 1,19 ppm. Die Resonanzen des OSO-Liganden sind zu sehen.  $^{13}\text{C}$  NMR (THF- $d_8$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 153,13$  (q, C-O, OSO); 143,13 (2 q, OSO); 137,20 (q, OSO); 128,39 (CH, OSO); 124,66 (CH, OSO); 121,59 (q, mnt); 111,79 (q, mnt); 36,23 - 34,80 (4 C, OSO); 31,67 - 29,93 (12 C; OSO) ppm. Leicht verschoben sind die Resonanzen des OSO und des mnt-Liganden zu sehen.  $\text{EA}_{\text{prakt}}$ : C= 49,5; H= 5,55; N= 3,15; S= 9,83 %.  $\text{EA}_{\text{theo}}$ : C= 55,40; H= 5,81; N= 4,04; S= 13,87 %. Die theoretischen Werte des  $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{OSO})(\text{mnt})]$  stimmen nicht mit den gemessenen Werten überein. Den schwarzen Feststoff in wenig THF lösen und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichten. Es fallen violette Kristalle aus, die allerdings nicht messbar sind.

#### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{OSO})\text{tdt}]^{2-}$ -Komplexes (13)

Jeweils 0,5 mmol  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  und OSO wurden in 3 ml MeCN gegeben und es entstand eine rosafarbene Lsg. 1 mmol  $\text{H}_2\text{tdt}$  wurden in 2 ml MeCN gelöst und gleichzeitig 1 ml TEA bei RT zur Ausgangslsg. getropft. Die Reaktionslsg. verfärbte sich sofort grün. 15 min nach dem Zutropfen war die Lsg. schwarz. Die Lsg. wurde aufkonzentriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Es fiel wenig hellgrünes Pulver aus violettbrauner Lsg. aus. Die Lsg. wurde mittels Kapillare abgenommen, zur Trockene eingengt und vom gewonnen violetten Feststoff NMR-Spektren aufgenommen.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 7,37$  (4 H, OSO); 6,92 (3 H, tdt); 2,24 (3 H, tdt); 1,41; 1,21; 1,14; 1,04 (36 H, OSO) ppm. Es sind die Resonanzen des koordinierten OSO und des tdt zu sehen. In Spuren sind außerdem die Resonanzen von unkoordiniertem OSO-Liganden und Verunreinigungen zu sehen.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 199,7$  (q); 151,73 (q, C-O, OSO); 144,68 (OSO); 135,96 (q, OSO); 130,93 (tdt); 127,80 (tdt); 127,75 (OSO); 126,73 (tdt); 125,11 (OSO); 118,92 (OSO); 35,22 (q, OSO); 34,30 (q, OSO); 31,35 ( $\text{CH}_3$ , OSO); 31,12 ( $\text{CH}_3$ , OSO); 20,85 ( $\text{CH}_3$ , tdt) ppm.  $^{51}\text{V}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 78,94 MHz)  $\delta = 403 - 420$  (m) ppm. Die NMR-Daten sprechen für die Bildung des gewünschten Komplexes. Es konnten keine Kristalle zur Verifizierung erhalten werden.

### 4.4.3 Synthesen mit dem bipy-Liganden

#### Synthese des $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{VO}(\text{mnt})_2]$ -Komplexes (14)

Eigentlicher Zielkomplex:  $[\text{VO}(\text{bipy})(\text{mnt})]^{2+}$

2 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 25 ml MeOH gelöst. Zu dieser blauen Suspension wurden 2 mmol bipy gegeben. Es bildete sich eine gelbe Lsg. mit blauem Nd. Es wurden weitere 20 ml MeOH zugegeben, damit ein größerer Teil des  $\text{VOSO}_4$  in Lsg. ging. Es entstand eine trübe grüne Suspension mit wenig blauem Nd. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h auf 40 °C erwärmt. Der blaue Nd. löste sich auf und es entstand ein hellgrüner Nd. in hellrosa Lsg. Der hellgrüne Nd. ist in der Literatur beschrieben als  $[\text{VO}(\text{bipy})]$ -Komplex.<sup>[91]</sup> 2 mmol  $\text{Na}_2\text{mnt}$  wurden dazugegeben und sofort entstand eine dunkelgrüne Suspension in dunkler Lsg. Nach 10 min bei RT war der Nd. aufgelöst und es bildete sich eine rotbraune Lsg. aus der langsam ein dunkler Nd. ausfiel. Die Lsg. wurde abgenommen und der Nd. mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen um das entstandene  $\text{NaSO}_4$  zu entfernen. Anschließend wurde der Nd. im Vakuum getrocknet.

Aus einer gesättigten Lsg. aus MeCN konnten Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt den  $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{VO}(\text{mnt})_2]$ -Komplex.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 8,69$  (b s, 1 H); 8,39 (b s, 1 H); 7,95 (b s, 1 H); 7,45 (b s, 1 H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 155,18$ ; 149,22; 137,25; 127,16 (mnt); 124,15; 120,40; 117,40 (mnt) ppm.  $^{51}\text{V}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 78,94 MHz)  $\delta = -482$  ppm. Die EA des braunen Nd. entspricht den Werten für einen Komplex ohne LM-Molekül.  $\text{EA}_{\text{prakt}}$ : C= 45,76; H= 2,28; N= 15,25; S= 17,23 %.  $\text{EA}_{\text{theo}}$ : C= 46,28; H= 2,22; N= 15,42; S= 17,65 %. IR (KBr-Pressling): 2202 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 976 ( $\text{V}=\text{O}$ ), 873 ( $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Das IR-Spektrum in Aceton zeigt keine Schwingung bei 873  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Synthese des $[\text{VO}(\text{bipy})]^{3+}$ -Komplexes (15)

Folgende Reaktion wurde aerob durchgeführt. 2,4 mmol  $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 8 ml 12 M HCl gelöst. Es entstand eine gelbe Lsg. 2,4 mmol bipy wurden in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die farblose Lsg. wurde zur Reaktionslsg. unter starkem Rühren gegeben. Auch nach 14 Tagen bei RT rühren war keine sichtbare Veränderung der beiden Phasen eingetreten. Die obere wässrige Phase war gelb und die untere organische Phase farblos. 10 ml konzentrierte HCl wurden zur Reaktionslsg. gegeben. An der Eintropfstelle verfärbte sich

die Lsg. orange. Nach starkem Rühren war die obere Phase erneut gelb und die untere farblos. Es wurden weitere 12 ml konzentrierte HCl dazugegeben. Die untere Phase färbte sich nach wenigen Minuten unter starkem Rühren gelb. Die obere Phase wurde grün. Nach weiteren 2 h rühren wurde die organische Phase abgenommen und die wässrige Phase zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereint und mit  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Anschließend wurde das LM abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es entstand ein orangebrauner Feststoff. In MeOH bildete sich eine rote Lsg. und wenig gelber Feststoff blieb zurück. Insgesamt reichte die Ausbeute für eine NMR-Probe.

$^1\text{H}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta =$  8,98 (d, 1 H); 8,74 (d, 1 H); 8,66 (d, 1 H); 8,40 (t, 1 H); 8,16 (m, 1 H); 7,90 (t, 1 H); 7,61 (b s, 1 H); 7,51 (m, 1 H) ppm. Es sind 8 Resonanzen im aromatischen Bereich zu sehen. Bipyridin zeigt als Edukt vier Resonanzen. Die Verdopplung der Resonanzen spricht für eine Koordination des Bipyridin am Vanadium, dass die beiden aromatischen Pyridinringe sich elektronisch unterscheiden lassen. Die Koordination könnte z. B. nur über ein Stickstoffatom erfolgt sein. Die Probe ist nicht konzentriert genug für eine  $^{13}\text{C}$  NMR-Messung.  $^{51}\text{V}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 78,94 MHz)  $\delta =$  -482,70 ppm.

Das NMR-Röhrchen wurde offen stehen gelassen und es bildeten sich sehr feine rote Kristalle. Die Kristalle wurden für die Vermessung mittels Röntgenstrahlung in Paraffinöl gegeben. Sie zeigten allerdings zu wenige Reflexe und waren somit nicht vermessbar. Für weitere Analytik waren sie nach den Messversuchen mittels Röntgenstrahlung nicht mehr verwendbar.

Die Koordination des bipy hat über diesen Reaktionsweg funktioniert, doch ist die Ausbeute zu gering um eine umfassende Analytik durchzuführen und um zu prüfen, ob eine Mono- oder Biskoordination des bipy-Liganden stattgefunden hat.

#### 4.4.4 Synthesen mit dem dmp-Liganden

##### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{dmp})(\text{mnt})]$ -Komplexes (16)

Jeweils 1 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und dmp wurden in 10 ml MeOH gegeben. Es entstand nach einem Tag rühren bei RT eine hellgrüne Suspension. 1 mmol  $\text{Na}_2\text{mnt}$  wurde in 20 ml

MeOH zu der Reaktionslsg. gegeben. Nachdem 1 h bei RT gerührt wurde, bildete sich eine grünbraune Suspension. Einen Teil der Reaktionslsg. wurde abkapilliert, aufkonzentriert und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es waren keine Kristalle entstanden. Der gewonnene grüne Feststoff war ungenügend löslich in Aceton, H<sub>2</sub>O und MeOH, so dass keine Resonanzen in den NMR-Spektren zu sehen waren.

### Syntheseversuch des [VO(O<sup>t</sup>Bu)(dmp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes (17)

Jeweils 0,53 mmol [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] und dmp wurden in 5 ml THF gegeben. Durch Rühren bei RT entstand eine gelbe Lsg., nach 20 min hat sich ein gelber Nd. in farbloser Lsg. gebildet. Über Nacht wurde bei RT gerührt, anschließend das LM abgezogen, der erhaltene gelbe Feststoff mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in MeOH aufgenommen und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es waren keine Kristalle entstanden. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 300,13 MHz) δ= 8,38 (d, J=8.3 Hz, 4 H); 7,89 (s, 4 H); 7,65 (d, J=7.9 Hz, 4 H); 2,80 (s, 12 H); 1,10 (s, 9 H) ppm. Die Resonanzen sprechen für 2 Moleküle dmp und eine O<sup>t</sup>Bu-Gruppe. <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 75,47 MHz) δ= 158,2; 144,1; 136,7; 126,6; 125,5; 123,6; 66,9; 31,3; 24,8 ppm. Das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum zeigt passend zum <sup>1</sup>H NMR-Spektrum die 6 Resonanzen im aromatischen Bereich des dmp und eine Resonanz für die Methylgruppen bei 24,8 ppm. Ebenso sind beide Resonanzen der O<sup>t</sup>Bu-Gruppe sichtbar. <sup>51</sup>V NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 78,94 MHz) δ= -470 (b s), -493 (b s), -530 (b s) ppm. Das <sup>51</sup>V NMR-Spektrum zeigt drei breite Singulets über einen Bereich von ca. 60 ppm. Die Verschiebung des Präkursors liegt bei -672 ppm in CDCl<sub>3</sub>. IR (KBr-Pressling): 983 (V=O) cm<sup>-1</sup>. Neben der Bande für die V=O-Schwingung sind signifikant die Banden für dmp zu sehen.

### 4.4.5 Synthesen mit dem nacnac-Liganden

#### Syntheseversuch des [VO(nacnac)(cydt)]<sup>-</sup>-Komplexes (18)

Jeweils 0,75 mmol VOSO<sub>4</sub> und Linacnac wurden in 10 ml THF gegeben. Es bildete sich eine goldene Suspension. Diese wurde für 4 Wochen auf 50 °C erwärmt. Es entstand ein dunkelbrauner Nd. Bei RT wurden 0,75 mmol Bacydt dazugegeben. Für zwei Wochen wurde auf 50 °C erwärmt, doch aufgrund zu geringer Löslichkeit schien das Bacydt nicht zu reagieren. Das LM wurde abgezogen und der Rückstand in 4 ml EtOH gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Mikrowellengefäß, welches allerdings nicht für den



anaeroben Gebrauch konzipiert war, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100 °C und 750 Watt für 1,5 h in der Mikrowelle behandelt. Das Reaktionsgemisch blieb makroskopisch unverändert. Das wasserfreie  $\text{VO}(\text{SO}_4)_2$  war in dem Reaktionsgemisch zu erkennen.

#### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{nacnac})(\text{mnt})]^-$ -Komplexes (19)

0,28 mmol Linacnac wurden in 3 ml THF gelöst. Zu der entstandenen hellgelben Lsg. wurden 0,28 mmol  $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  gegeben, welches sich nicht besonders gut löste. Über Nacht wurde bei 45 °C gerührt und es entstand ein dunkelgrauer Nd. in dunkler Lsg. Bei RT wurden 0,28 mmol  $\text{Na}_2\text{mnt}$  dazugegeben, welches sich nur langsam löste. Über Nacht wurde bei RT gerührt und es entstand eine orangebraune Suspension. Das THF wurde abkapilliert, der Nd. in MeOH aufgenommen und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Es hatten sich aus diesem Kristallisieransatz keine Kristalle gebildet. Die LM wurden abkapilliert und der Nd. mittels NMR analysiert.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{MeOH-d}_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 6,75$  (6, m); 2,95-2,34 (4, m); 1,79-1,67 (6, m); 0,8-0,7 (24, m) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{MeOH-d}_4$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 20,88$ ; 23,64; 24,76; 30,72; 91,38; 124,26; 126,84; 141,17; 146,13; 169,50 ppm.  $^{51}\text{V}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 78,94 MHz)  $\delta =$  keine Resonanz. Die NMR-Spektren zeigen den koordinierten nacnac-Liganden. Die Resonanzen im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum lassen eine Koordination des mnt-Liganden vermuten.

#### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{nacnac})]^+$ -Komplexes (20)

3,5 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  wurden in 10 ml THF gelöst. 3,5 mmol Hnacnac wurden in 5 ml THF gelöst und mittels Spritze tropfenweise bei RT dazugetropft. Es erfolgte eine leichte Farbveränderung von farblos zu hellgelb. Für 2 Tage wurde bei 50 °C gerührt und es bildete sich eine orangene Suspension. Die Lsg. wurde abkapilliert und der orangene Nd. im Vakuum getrocknet. Es hatten sich einige Kristalle gebildet. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich um Hnacnac handelte. Es hatte keine Reaktion stattgefunden, der Farbumschlag rührte aus der Zersetzung des Präkursors.

#### Wiederholung Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{nacnac})]^+$ -Komplexes (20)

Jeweils 0,5 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  und Linacnac wurden in 5 ml THF gegeben. Über Nacht wurde bei RT gerührt und es entstand eine braune Suspension. Das LM wurde abgezogen und es bleibt ein brauner und ein weißer Feststoff zurück. Die Feststoffe wurden mittels

Sublimation voneinander getrennt. Dafür wurde das Reaktionsgefäß mit einer einfachen Brücke mit einem zweiten Reaktionsgefäß verbunden. Dieses zweite Gefäß wurde mit einem Eisbad gekühlt. An die Apparatur wurde ein Unterdruck von  $1,2 \cdot 10^{-2}$  bar angelegt und das Gefäß mit dem Reaktionsgefäß langsam mit einem Fön erwärmt. Es bildeten sich farblose Kristalle in der Brücke und blaue Kristalle im zweiten Gefäß. Makroskopisch kristallisierten die farblosen Kristalle wie  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ , was durch NMR-Messungen bestätigt wurde.

Die Röntgenmessung der entstandenen blauen Kristalle gestaltete sich schwierig, da schon beim Öffnen des Gefäßes im Stickstoffstrom sich die Kristalle verfärbten. In Paraffinöl lösten sich die Kristalle auf. Es war nicht möglich die Kristalle im blauen Zustand auf die Glasnadel der Röntgenmaschine zu bringen. Die entfärbten blauen Kristalle wurden mittels NMR untersucht. Die  $^1\text{H}$  und  $^{51}\text{V}$  NMR-Spektren zeigen die Resonanzen des  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ .

Die Untersuchung des braunen Feststoff, der im Sumpf zurückgeblieben war, zeigt im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum leicht verschoben in einem Verhältnis 1:1,5 den freien Hnacnac-Liganden und koordiniertes nacnac.  $^{51}\text{V}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ; 78,94 MHz)  $\delta = -561, -682$  ppm. Das  $^{51}\text{V}$  NMR-Spektrum zeigt zwei neue Resonanzen mit einer deutlichen Verschiebung zu den Resonanzen des Präkursors. Die Daten deuten auf die Bildung des  $[\text{VO}(\text{nacnac})]^+$ -Komplexes (**20**) hin.

### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{nacnac})(\text{tdt})]$ -Komplexes (**21**)

1 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  wurde in 10 ml THF gelöst. 1 mmol  $\text{H}_2\text{tdt}$  wurde in 5 ml THF bei  $-78$  °C zu der Reaktionslg. getropft. Die Lsg. blieb farblos. 1 mmol Linacnac wurde in 5 ml THF bei  $-78$  °C zu der Reaktionslg. getropft. Nach wenigen Tropfen fand eine Farbveränderung zu orange statt. Nach 30 min bei  $-78$  °C war eine orangene Lsg. entstanden. Langsam wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Das LM wurde abgezogen, der Rückstand in MeCN aufgenommen, filtriert und eingeeengt. Es waren farblose Kristalle und ein schwarz grüner Nd. entstanden. Das NMR-Spektrum der farblosen Kristalle zeigt  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ .  $-78$  °C und Erwärmen auf RT reichten nicht aus um eine Reaktion stattfinden zu lassen.

### Syntheseversuch des [VO(nacnac)(mnt)]-Komplexes (22) und Synthese der (nacnac)<sub>2</sub>-mnt-Verbindung (23)

Jeweils 1 mmol Linacnac und [VO(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] wurden in 40 ml THF gegeben. Es entstand sofort eine mintgrüne Lsg. 15 min wurde bei RT gerührt. Durch Zugabe von 1 mmol Na<sub>2</sub>mnt entstand eine gelbbraune Suspension. Für einen Tag wurde bei 45 °C gerührt, doch das Dithiolen löste sich erst durch die Zugabe von zusätzlichen 3 ml MeOH. Es entstand eine dunkelbraune Lsg. Die LM wurden bis zur Trockene abgezogen. Das Reaktionsgemisch wurde in einen anaeroben und aeroben Teil geteilt.

Die Aufreinigung des anaeroben Reaktionsgemisches erfolgte mittels Sublimation.

1. Fraktion: bei  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar und 110 °C sublimierte ein gelber Feststoff. <sup>1</sup>H NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 300,13 MHz)  $\delta = 1,22$  (9 CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 75,47 MHz)  $\delta = 69,44; 31,11$  ppm. Die NMR-Spektren zeigen die Resonanzen des freien Liganden HO<sup>t</sup>Bu

2. Fraktion: bei  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar und 170 °C sublimierte ein weißer Feststoff. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz)  $\delta = 12,11$  (s, 1 NH); 7,12 (m, 6 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 4,87 (s, 1 CH); 3,11 (sept, 4 CH<sub>(iPr)</sub>); 1,71 (s, 6 CH<sub>3</sub>); 1,22-1,11 (d, 24 CH<sub>3(iPr)</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 75,47 MHz)  $\delta = 161,16$  (C=N); 142,42; 140,71; 152,04; 122,98; 93,22; 28,17; 24,19; 23,19; 20,71 ppm. Die NMR-Spektren zeigen die Resonanzen des freien Hnacnac-Liganden.

3. Fraktion: bei  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar und 210 °C sublimierte ein brauner Feststoff. <sup>1</sup>H NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 300,13 MHz)  $\delta = 7,11$  (m, 6 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 4,87 (s, 1 CH); 3,13 (sept, 4 CH<sub>(iPr)</sub>); 2,26-1,67 (m, 6 CH<sub>3</sub>); 1,33-1,11 (m, 24 CH<sub>3(iPr)</sub>) ppm. Das NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen des koordinierenden nacnac-Liganden. Ob der mnt-Ligand koordiniert, kann nur durch die Messung eines <sup>13</sup>C NMR-Spektrums ermittelt werden. Die Löslichkeit der Verbindung war nicht ausreichend um ein aussagekräftiges <sup>13</sup>C NMR-Spektrum aufzunehmen.

Den Rückstand der Sublimation wurde in MeOH aufgenommen und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es fiel ein brauner Feststoff aus. Die Lsg. wurde abgenommen, der braune Nd. getrocknet und NMR-Spektren aufgenommen. Die Löslichkeit war in LM wie MeOH, DMSO, Hexan und Aceton zu gering für ein aussagekräftiges NMR-Spektrum. IR (KBr-Pressling): 875 (V-O-V) cm<sup>-1</sup>. Im IR-Spektrum fehlt die C≡N-Schwingung. Bei dem Rückstand könnte es sich um ein V-O-V-Cluster gehandelt haben, dafür spricht die Farbe

und die Unlöslichkeit in den genannten LM.

Der aerobe Teil des Reaktionsgemisches wurde in Aceton aufgenommen und in schmalen Röhren zum Verdampfen des LM stehengelassen. Es bildeten sich gelbe Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt ein neuartiges Produkt aus zwei nacnac- und einem mnt-Molekül, eine neuartige (nacnac)<sub>2</sub>-mnt-Verbindung (**23**). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz)  $\delta$  = 7,72 (s); 7,71 (s); 7,70 (s); 7,69 (s); 7,55 (s); 7,53 (s); 7,53 (s); 7,52 (s); 7,35 (m); 5,11 (d); 4,22 (d); 3,99 (d); 2,17 (s); 2,08 (s); 1,34 (m); 1,28 (m); 1,26 (s); 0,93 (m); 0,91 (m); 0,89 (m) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 75,47 MHz)  $\delta$  = 167,75; 132,44; 130,86; 128,79; 128,54; 128,17; 68,55; 37,10; 33,51; 32,16; 31,17; 29,68; 26,36; 22,61; 19,83; 14,37; 14,05 ppm.

### 4.4.6 Synthesen mit dem dppe-Liganden

#### Syntheseversuch des [VO(dppe)(tdt)]-Komplexes (**24**)

Jeweils 1,25 mmol [VO(acac)<sub>2</sub>] und dppe wurden in 5 ml THF bei RT gelöst und 1,5 h gerührt. 1,25 mmol H<sub>2</sub>tdt wurden in 5 ml THF gelöst, zu der Reaktionslsg. dazugegeben und 3 Wochen bei 50 °C gerührt. Die Lsg. wurde zur Trockene eingengt und NMR-Spektren aufgenommen.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 300,13 MHz)  $\delta$  = 7,70 (b s, 2 H, tdt); 6,97 (b s, 4 H, dppe); 2,68 (b s, 1 H, CH<sub>3</sub> tdt); 1,85 (s, 1 H, CH<sub>2</sub>, dppe); 1,59 (s, 1 H, O<sup>t</sup>Bu) ppm. Es sind leicht verschobene Resonanzen des dppe und tdt zu erkennen. <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 75,47 MHz)  $\delta$  = 130,92; 133,89; 129,50; 127,20; 111,88 ppm. Es sind keine Resonanzen im aliphatischen Bereich zu sehen. Insgesamt sind die vorhandenen Resonanzen sehr schwach. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 121,49 MHz)  $\delta$  = 28,9 ppm. Dabei handelt es sich weder um die Resonanz des unkoordinierten dppe-Liganden (-11,5 ppm) noch um die Resonanz des oxidierten dppe (33,8 ppm).<sup>[142]</sup> <sup>51</sup>V NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 78,94 MHz)  $\delta$  = keine Resonanz. Insgesamt deuten die NMR-Spektren sowohl auf die Koordination des dppe- als auch des tdt-Liganden hin.

#### Syntheseversuch des [VO(dppe)]<sup>2+</sup>-Komplexes (**25**)

Jeweils 0,67 mmol VOSO<sub>4</sub> und dppe wurden in 10 ml THF gegeben. Bei 50 °C wurde zwei Wochen die Suspension gerührt. Da keine Reaktion erfolgte, wurde das LM abgezogen

und 4 ml EtOH dazugegeben. Die Feststoffe waren nicht in EtOH löslich. Es bildete sich eine Suspension aus weißem und grünem Nd. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Mikrowellengefäß gegeben, welches allerdings nicht für den anaeroben Gebrauch konzipiert war. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100 °C und 750 Watt für 1,5 h in der Mikrowelle erwärmt. Auch nach der Behandlung in der Mikrowelle waren der weiße und der grüne Nd. unverändert makroskopisch wahrzunehmen. Als letzter Versuch die beiden Feststoffe doch noch in Reaktion miteinander zu bringen, wurde das LM auf ein Gemisch aus H<sub>2</sub>O und Aceton getauscht. Doch die Löslichkeit reichte auch hier nicht aus um eine Reaktion herbeizuführen.

#### Syntheseversuch des [VO(dppe)(mnt)]-Komplexes (26)

Jeweils 1 mmol VOSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, dppe und Na<sub>2</sub>mnt wurden in 15 ml anaeroben H<sub>2</sub>O gelöst. Das dppe löste sich nicht, daher wurden weitere 5 ml THF dazugegeben. Nach drei Wochen rühren bei 50 °C war eine dunkelgrüne Suspension entstanden. Ein Teil der Lsg. wurde abgenommen und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Auch wenn H<sub>2</sub>O und Et<sub>2</sub>O nicht miteinander mischbar sind, so lösten sich einige Verunreinigungen besser in Et<sub>2</sub>O als in H<sub>2</sub>O und es kam dadurch zu einer Aufreinigung. Es entstehen schwarze Kristalle, die nicht messbar waren.

#### Wiederholung des Syntheseversuch des [VO(dppe)(mnt)]-Komplexes (26) und Synthese einer neuartigen Verbindung (27)

1 mmol VOSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O wurde in einem Gemisch aus 10 ml THF und 10 ml H<sub>2</sub>O in einem 2-Halskolben vorgelegt. Aus einem Tropftrichter wurde 1 mmol Na<sub>2</sub>mnt in 10 ml H<sub>2</sub>O und gleichzeitig aus einem zweiten Tropftrichter 1 mmol dppe in 10 ml THF zugetropft. Es bildete sich sofort eine grüne Lsg. Nach 5 min war die Zugabe beendet und es hatte sich eine dunkelgrüne Lsg. mit weißem Nd. gebildet. Nach 1 h bei RT rühren war der Kolben zerbrochen. Der weiße Nd. konnte mittels NMR eindeutig als dppe identifiziert werden: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 7,30 (m, 20 H, arom.); 2,09 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 75,47 MHz) δ= 138,0; 132,8; 132,7; 132,5; 128,6; 128,4; 23,9 ppm. <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,49 MHz) δ= -12,5 ppm.

Die grüne Lsg. wurde zur Trockene eingengt und der Rückstand wurde in verschiedenen LM wie Hexan, Aceton, H<sub>2</sub>O und MeCN zur Kristallisation aufgenommen. Aus Aceton

waren gelbe Kristalle ausgefallen. Die Kristallstrukturanalyse zeigt ein Reaktions- bzw. Spaltungsprodukt aus zwei mnt-Ditiolenen.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 7,80\text{-}7,26$  (m) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{MeCN-d}_3$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 132,11\text{-}132,16$ ; 128,87 ppm. Es sind ausschließlich aromatische Protonen und Kohlenstoffe im aromatischen Bereich in den NMR-Spektren zu sehen.

$\text{EA}_{\text{prakt}}$ : C= 40,73; H= 3,036; N= 2,63; S= 10,73 %.  $\text{EA}_{\text{theo}}$ : C= 43,02; H= 2,41; N= 16,72; S= 25,52; %. Die starke Abweichung der Elementaranalyse könnte darauf hindeuten, dass der Stoff an Luftsauerstoff nicht stabil war.

### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{dppe})]^{2+}$ -Komplexes (28)

Jeweils 0,5 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  und dppe wurden in 5 ml THF gelöst. Es entstand durch Rühren über Nacht bei RT eine farblose Lsg. Das LM wurde abgezogen und der weiße Feststoff im Vakuum getrocknet. Die NMR-Analyse zeigt, dass nur unkoordiniertes dppe und wenig *tert*-Butanol enthalten ist.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 7,30$  (b s, 20 H, arom); 1,27 ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ); 2,09 (b s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 138,09$ ; 132,73; 128,44; 31,23 ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ); 23,84 ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 121,49 MHz)  $\delta = -12,58$  ppm.

Es wurde erneut 5 ml THF zugegeben und für einige Tage auf 40 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch war noch immer eine weiße Suspension. Das LM wurde abkapilliert und der weiße Nd. im Vakuum getrocknet. Der weiße Nd. war wie der Vanadiumpräkursor nur mäßig in  $\text{CDCl}_3$  löslich.

### Synthese des $[\text{V}(\text{dppe})(\text{bdt})_2]$ -Komplexes (29)

1 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  wurde in 10 ml THF gelöst. Bei  $-78$  °C wurde 1 mmol  $\text{H}_2\text{bdt}$  in 5 ml THF dazugegeben. Nach 10 min rühren war die Lsg. hellgelb. Nach weiteren 30 min wurde tropfenweise 1 mmol dppe in 5 ml THF bei  $-78$  °C dazugegeben. Die Lsg. wurde sofort dunkelgrün. Nach 10 min rühren wurde 1 mmol  $[\text{HBF}_4]$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78$  °C tropfenweise dazugegeben. Über Nacht wurde auf RT erwärmt. Trotz Rühren entstanden dunkelgrüne Kristalle.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt den  $[\text{V}(\text{bdt})_2(\text{dppe})]$ -Komplex (29). Die Lsg. wurde abkapilliert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 300,13 MHz)

$\delta = 8,01-7,08$  (m); 2,90 (s); 1,73 (s); 1,34 (s); 1,27 (s) ppm. Die Resonanzen sind nicht sauber aufgelöst, so dass eine Integration der Flächen nicht möglich ist. Die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{51}\text{V}$  NMR-Spektren war nicht möglich. Das IR-Spektrum (KBr Pressling) zeigt den „fingerprint“ des dppe und die Abwesenheit der V=O-Schwingung.

#### 4.4.7 Synthesen mit dem $^t\text{BudP}$ -Liganden

##### Syntheseversuch des $[\text{VO}(^t\text{BudP})(\text{tdt})]^+$ -Komplexes (30)

Jeweils 0,38 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  und  $^t\text{BudP}$  wurden bei RT in 5 ml THF gelöst. Es entstand eine rosarote Lsg. Nach 30 min wurde  $\text{H}_2\text{tdt}$  in 5 ml THF dazugegeben. Die Lsg. wurde dunkler, nach 15 min Rühren bei RT war die Lsg. dunkelgrün. Ein Tag wurde bei RT gerührt und  $[\text{HBF}_4]$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei RT dazugegeben. Das LM wurde abkapilliert und der erhaltene Nd. mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde mittels NMR analysiert. Die Auswertung der NMR-Spektren war nicht möglich. Es haben sich keine Kristalle gebildet. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich der  $[\text{VO}(^t\text{BudP})(\text{tdt})]^+$ -Komplex (30) gebildet hat oder nicht.

#### 4.4.8 Synthesen mit dem $^i\text{BudP}$ -Liganden

##### Syntheseversuch des $[\text{VO}(^i\text{BudP})]^{2+}$ -Komplexes (31)

Eigentlicher Zielkomplex:  $[\text{VO}(^i\text{BudP})(\text{mnt})]$

1 mmol  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  wurden in 10 ml MeCN gelöst. Durch die Zugabe von 1 mmol  $^i\text{BudP}$  entstand sofort eine blaue Lsg. Anschließend wurde 1 mmol  $\text{Na}_2\text{mnt}$  in 5 ml MeOH zu der Reaktionslsg. gegeben. Es bildete sich eine grüne Lsg. Um das freigewordene  $\text{acac}^-$  zu protonieren wurden 2 mmol HCl dazugegeben. Das NaCl müsste ebenfalls als Nebenprodukt angefallen sein. Die Lsg. verfärbte sich dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingengt und NMR-Spektren aufgenommen.  $^1\text{H}$  NMR (MeCN- $d_3$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 1,04$  (b s); 1,18 (b s); 1,80 (b s); 2,06 (s) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (MeCN- $d_3$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 27,13$ ; 31,67; 32,64; 33,78; 49,39; 73,00 ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR (MeCN- $d_3$ ; 121,49 MHz)  $\delta = 50,98$  (s); 50,60 (s); 49,13 (b s) ppm. Die NMR-Spektren lassen auf eine Koordination des  $^i\text{BudP}$ -Liganden schließen, so dass sich möglicherweise der  $[\text{VO}(^i\text{BudP})]^{2+}$ -Komplex (31) gebildet hat.

### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\textit{i}\text{BudP})(\text{mnt})]^{2-}$ -Komplexes (**32**)

Jeweils 0,7 mmol  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  und  $\text{Na}_2\text{mnt}$  wurden in 6 ml EtOH gelöst. 0,7 mmol  $\textit{i}\text{BudP}$  wurden in 6 ml EtOH gelöst. Beide Lösungen wurden auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  runtergekühlt und die Ligandenlsg. zur Präkursor/Dithiolenlsg. gegeben. Es entstand sofort eine grüne Suspension. Nach 20 min rühren bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  war eine schwarz grüne Lsg. entstanden. Mittels der Thermalgradientmethode<sup>[143]</sup> wurde versucht Kristalle zu züchten, d. h. ein Feststoffschenk wurde mit 2 ml EtOH befüllt und mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Das Reaktionsgefäß wurde auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Auch nach mehreren Wochen hatten sich keine Kristalle gebildet. Das LM wurde abgezogen, der schwarze Nd. im Vakuum getrocknet und NMR-Spektren aufgenommen.

$^1\text{H}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 1,78; 1,57; 1,39; 1,01$  ppm. Die Resonanzen sind nicht aufgelöst, so dass keine Integration vorgenommen werden kann. Die chemische Verschiebung passt zu den Resonanzen des  $\textit{i}\text{BudP}$ -Liganden.  $^{13}\text{C}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 180,34; 127,23$  (mnt);  $125,29$  (mnt);  $123,27$  (mnt);  $122,39$  (mnt);  $39,74$  (m,  $\textit{i}\text{BudP}$ );  $27,63$  (m,  $\textit{i}\text{BudP}$ );  $25,06$  (m,  $\textit{i}\text{BudP}$ );  $24,62$  (m,  $\textit{i}\text{BudP}$ ) ppm. Die Resonanzen zeigen wahrscheinlich zwei unterschiedlich koordinierende mnt-Liganden und den  $\textit{i}\text{BudP}$ -Liganden.  $^{31}\text{P}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 121,49 MHz)  $\delta = 54,92$  (d,  $J = 32,8$  Hz);  $54,42$  (d,  $J = 47,3$  Hz);  $53,83$  (s);  $-33,46$  (d,  $J = 32,8$  Hz);  $-34,11$  (d,  $J = 31,5$  Hz);  $-34,84$  (s) ppm.  $^{51}\text{V}$  NMR (MeOH- $d_4$ ; 78,94 MHz)  $\delta =$  keine Resonanz. Die NMR-Spektren lassen die Bildung des  $[\text{VO}(\textit{i}\text{BudP})(\text{mnt})]^{2-}$ -Komplexes (**32**) vermuten. Es wurde der Versuch unternommen, Kristalle zu züchten. Dafür wurde mit dem schwarzen Nd. eine konzentrierte Lsg. in MeOH hergestellt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Es fiel ein dunkelgrünes Pulver aus. Die Lsg. wurde abkapilliert, aufkonzentriert und erneut überschichtet. Der erhaltene Nd. wurde getrocknet und ein IR-Spektrum aufgenommen. IR (KBr-Pressling):  $983$  (V=O)  $\text{cm}^{-1}$ . Dagegen sind die zu erwartenden Banden des mnts bei  $2194\text{ cm}^{-1}$  (CN) und der Fingerprint des mnts nicht zu sehen.

### Synthese des $[\text{VO}(\textit{i}\text{BudP})(\text{tdt})]$ -Komplexes (**33**)

Jeweils 0,7 mmol  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  und  $\text{H}_2\text{tdt}$  wurden in 6 ml EtOH gelöst. 0,7 mmol  $\textit{i}\text{BudP}$  wurden ebenfalls in 6 ml EtOH gelöst. Beide Lösungen wurden auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  runtergekühlt und die Ligandenlsg. zu der Präkursor/Dithiolenlsg. gegeben. Es entstand sofort eine blaue Suspension. Nach 20 min rühren bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  war eine schwarzblaue Lsg. entstanden.



Mittels der Thermalgradientmethode<sup>[143]</sup> wurde versucht, Kristalle zu züchten, d. h. ein Feststoffschlenk wurde mit 2 ml EtOH befüllt und mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Das Reaktionsgefäß wurde auf 60 °C erwärmt. Nach einer Woche waren braune Kristalle entstanden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich  $[\text{V}(\text{acac})_3]$  gebildet hat.

Das Erwärmen auf 60 °C scheint den Komplex, der die blaue Suspension verursacht hatte, zerstört zu haben.

#### 4.4.9 Synthesen mit den Phosphorylliganden

##### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{}^t\text{BudPO})]^{3+}$ -Komplexes (34)

Jeweils 0,53 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  und  ${}^t\text{BudPO}$  wurden in 5 ml THF gegeben. Die Lsg. verfärbte sich sofort von farblos zu orange. Über Nacht wurde bei RT gerührt. Das LM wurde abgezogen und ein oranger Feststoff wurde erhalten. Der Feststoff wurde in THF gelöst und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Es fiel ein grüngelber Feststoff aus. Die farblose Lsg. wurde abkapilliert, der gewonnene Nd. im Vakuum getrocknet und analysiert.

${}^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 1,90$  (s,  $\text{CH}_2$ , 4 H); 1,17-1,13 (m,  $\text{CH}_3$ , 36 H); 1,11 (9 H,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ) ppm.  ${}^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 75,47 MHz)  $\delta = 67$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ), 36 ( $\text{CH}_2$ ), 35 ( $\text{CH}_2$ ), 31 ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ), 26 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Es sind leicht tieffeldverschobene Resonanzen des Phosphorylliganden und des unkoordinierten  $\text{HO}^t\text{Bu}$  sichtbar.  ${}^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 121,49 MHz)  $\delta = 62$  (minor); 60,8 (major) ppm.  ${}^{51}\text{V}$  NMR (DMSO- $d_6$ ; 78,94 MHz)  $\delta = -470$  (major), -493, -527, -561, -582, -599 ppm. IR (KBr-Pressling): 2954-2873 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1107 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 995 ( $\text{V}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten unterstützen die Bildung des gewünschten  $[\text{VO}(\text{}^t\text{BudPO})]^{3+}$ -Komplexes (34).

##### Syntheseversuch des $[\text{VO}(\text{}^i\text{BudPO})(\text{mnt})]^+$ -Komplexes (35)

1 mmol  $[\text{VO}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  wurde in 20 ml THF gelöst. 1 mmol  ${}^i\text{BudPO}$  wurde in 10 ml THF gelöst und zu der Präkursorlsg. getropft. Die Lsg. wurde sofort blauviolett. 1 mmol  $\text{Na}_2\text{mnt}$  wurde dazugegeben. Das Dithiolen löste sich nicht in THF. Auch durch erwärmen auf 45 °C ging das  $\text{Na}_2\text{mnt}$  nicht in Lsg, daher wurden 3 ml MeOH dazugegeben. Das

Dithiolen löste sich sofort und es entstand eine orangebraune Lsg. 1,05 mmol [NaBPh<sub>4</sub>] wurden zur Reaktionslsg. gegeben. Es fiel ein heller voluminöser Nd. aus. Über Nacht wurde bei RT gerührt. Die Lsg. wurde abkapilliert, eingengt und bei -80 °C gelagert. Es fiel ein beiges Pulver aus. Die Lsg. wurde abkapilliert und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es fielen gelbe Kristalle aus. Die Kristallstrukturanalyse zeigt den Bis-mnt-Vanadylkomplex und den freien <sup>i</sup>BudPO-Liganden kokristallisiert. Die Analytik des beigen Pulvers zeigt den freien Phosphorylliganden und mnt.

NMR-Spektren der gelben Kristalle: <sup>1</sup>H NMR (MeCN-d<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 1,05 (d, CH<sub>3</sub>, 24 H); 1,62 (b s, CH<sub>2</sub>, 8 H); 1,83 (b s, CH<sub>2</sub>, 4 H); 2,03 (b s, CH, 4 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (MeCN-d<sub>3</sub>; 75,47 MHz) δ= 21,28-23,52 (m, 4 C); 24,37 (s, 2 C); 24,94 (s, 8 C); 37,08-38,65 (m, 4 C); 120,02 (s, 1 C); 127,86 (s, 1 C); 128,35 (s, 1 C); 129,83 (s, 1 C) ppm. <sup>31</sup>P NMR (MeCN-d<sub>3</sub>; 121,49 MHz) δ= 48.93 (b s) ppm.

Analytik des beigen Pulvers: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300,13 MHz) δ= 1,07 (dd, J= 6,42 Hz, 24 H); 1,63 (m, 8 H); 1,91 (d, J= 2,64 Hz, 4 H); 2,10 (m, 4 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 75,47 MHz) δ= 21,34-22,52 (m, 4 C); 23,61 (s, 2 C); 24,74 (b s, 8 C); 36,50-38,79 (m, 4 C); 127,08 (s, 2 C); 128,68 (s, 2 C) ppm. <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,49 MHz) δ= 46,42 ppm. <sup>51</sup>V NMR (CDCl<sub>3</sub>; 78,94 MHz) δ= keine Resonanz. IR (KBr-Pressling): 2927-2873 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2198 (C≡N), 1172 (P=O), 975 (V=O) cm<sup>-1</sup>.

### 4.4.10 Bis-Dithiolen-Vanadiumkomplexsynthesen

#### Syntheseversuch des [VO(mdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexes (36)

2 mmol mdt und 5 mmol NaOH wurden in 10 ml MeOH gegeben. Nach 2 min lösten sich die farblosen Feststoffe auf und es entstand eine klare Lsg. Nach 3 min bildete sich ein weißer Nd. (vermutlich Carbonate als Nebenprodukt). Durch die Zugabe von 1 mmol [VO(acac)<sub>2</sub>] in 3 ml THF färbte sich die Lsg. sofort tief schwarz. Nach 10 Minuten rühren wurde die Lsg. heller, bis eine hellbraune Suspension entstanden war. Nach 3 h rühren war ein feiner hellbrauner Nd. in einer dunkelbraunen Lsg. entstanden.

Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren des Nd. und der Lsg. zeigen identische Resonanzen. <sup>1</sup>H NMR (MeOH-d<sub>4</sub>; 300,13 MHz) δ= 3,35-3,36 (m, 12 H); 2,17 (s, 1 H); 2,02 (s, 1 H) ppm. Die Resonanz bei 2,17 ppm spricht für Reste des geschützten mdts. Die major-Resonanz

bei 3,35-3,36 ppm spricht für eine Koordination des mdt, so dass sich vermutlich der  $[\text{VO}(\text{mdt})_2]^{2-}$ -Komplex (**36**) gebildet hat.

Es wurden erfolglos verschiedene Kristallisierungsansätze versucht.

#### Synthese des $[\text{VO}(\text{cydt})_2]^{2-}$ -Komplexes (**37**)

0,1 mmol Bacydt wurden in 6 ml MeOH gegeben. Es entstand eine weiße Suspension. 0,05 mmol  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 4 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und zu der Dithiolenslg. gegeben. Es entstand eine blaugrüne Lsg. mit leichter Trübung. Aus der abkapillierten Lsg. bildeten sich Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich der Bis-cydt-Vanadylkomplex (**37**) gebildet hat.

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ ; 300,13 MHz)  $\delta = 2,35$  (s, 8 H); 1,94 (s, 8 H) ppm.  $\text{EA}_{\text{prakt}}$ : C= 28,7 ; H= 4,2 ; S= 22,7 %.  $\text{EA}_{\text{theo}}$ : C= 30,9; H= 4,7 ; S= 21,8 %. Die Werte der EA passen zum  $\text{Ba}[\text{VO}(\text{cydt})_2]$ -Komplex (**37**) mit drei Molekülen Methanol.

## 5 Kristallografische Daten

Verbindung	Mendt (2)	Ba[VO(cydt) <sub>2</sub> ] (37)
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> OS <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>72</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>8</sub> V <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	228,36	1305,95
Temperatur [K]	170(2)	170(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P 21 21 21	P 21/n
a [Å]	6,9869(14)	10,480(2)
b [Å]	9,2468(18)	21,379(4)
c [Å]	17,768(4)	12,837(3)
α[°]	90	90
β[°]	90	111,85(3)
γ[°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1147,9(4)	2669,5(11)
Formeleinheit/Zelle	4	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,321	1,625
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,430	2,156
F(000)	488	1316
Kristallgröße [mm]	0,496 · 0,493 · 0,464	0,264 · 0,232 · 0,190
Scanbereich (2Θ)[°]	3,655 - 29,353	3,158 - 29,534
hkl-Bereich	-8 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -24 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 14 -29 ≤ k ≤ 29 -17 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	12247	30024
unabhängige Reflexe	3114	7357
R1 (int)	0,1028	0,0430
Vollständig bis 2Θ=	25,242; 99,6 %	25,242; 99,8 %
max. und min. Transmission	0,8102 und 0,5133	0,8941 und 0,7937
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	3114/0/130	7357/27/293
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1,068	1,085
Entgültige R-Werte [I>2σ (I)]	R1= 0,0372 wR2= 0,0839	R1= 0,0255 wR2= 0,0536
R-Werte (alle Daten)	R1= 0,0450 wR2= 0,0898	R1= 0,0384 wR2= 0,0556
max. und min. (e/Å <sup>3</sup> )	0,338 und -0,404	0,572 und -1,073

Verbindung	[VO(ONO)(acac)] <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	[VO(ONO)(OMe)] <sup>-</sup> ( <b>4</b> )
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> NNaO <sub>8</sub> V	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> NNaO <sub>5</sub> V
Molare Masse [g/mol]	562,47	364,22
Temperatur [K]	170(2)	170(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [Å]	9,855(2)	6,7301(13)
b [Å]	11,536(2)	10,918(2)
c [Å]	11,653(2)	11,177(2)
α [°]	83,06(3)	83,17(3)
β [°]	89,09(3)	84,00(3)
γ [°]	84,12(3)	84,80(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1308,2(5)	808,4(3)
Formeleinheit/Zelle	2	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,428	1,496
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,446	0,663
F(000)	590	374
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,15	0,328 · 0,137 · 0,095
Scanbereich (2Θ) [°]	3,479 - 29,167	3,414 - 29,249
hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	13715	9069
unabhängige Reflexe	6881	4344
R1 (int)	0,0807	0,0666
Vollständig bis 2Θ=	25,000; 98,9 %	25,242; 99,7 %
max. und min. Transmission	0,9661 und 0,8782	0,9376 und 0,7395
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	6881/1/353	4344/1/236
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1,057	1,042
Entgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1= 0,0797 wR2= 0,1597	R1= 0,0551 wR2= 0,1444
R-Werte (alle Daten)	R1= 0,1636 wR2= 0,1961	R1= 0,0725 wR2= 0,1571
max. und min. (e/Å <sup>3</sup> )	0,376 und -0,488	0,436 und -0,855

## 5 Kristallografische Daten

Verbindung	[V <sub>3</sub> (ONO) <sub>3</sub> (ONS)(SNPh)] (9)	[VO(ONO) <sub>4</sub> ] (8)
Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub> V <sub>4</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>62</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub> V <sub>3</sub>
Molare Masse [g/mol]	1214,78	1286,14
Temperatur [K]	170(2)	170(2)
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin
Raumgruppe	P c a 21	P21/n
a [Å]	18,290(4)	13,202(3)
b [Å]	15,997(3)	21,045(4)
c [Å]	18,585(4)	20,841(4)
α[°]	90	90
β[°]	90	107,64(3)
γ[°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5437,7(19)	5518 (2)
Formeleinheit/Zelle	4	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,484	1,548
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,736	0,643
F(000)	2488	2664
Kristallgröße [mm]	0,167 · 0,082 · 0,063	0,243 · 0,226 · 0,149
Scanbereich (2Θ)[°]	3,125 - 24,753	3,127 - 20,815
hkl-Bereich	-21 ≤ h ≤ 21 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21	-12 ≤ h ≤ 13 -21 ≤ k ≤ 21 -20 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	35308	20205
unabhängige Reflexe	9113	5681
R1 (int)	0,4310	0,3370
Vollständig bis 2Θ=	24,753; 98,3 %	20,815; 98,5%
max. und min. Transmission	0,9428 und 0,4595	0,9768 und 0,8442
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, Least-squares an F <sup>2</sup>	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	9113/1/712	5681/0/394
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0,754	0,668
Entgültige R-Werte [I>2σ (I)]	R1= 0,0688 wR2= 0,0969	R1= 0,0816 wR2= 0,1389
R-Werte (alle Daten)	R1= 0,3010 wR2= 0,1546	R1= 0,2543 wR2= 0,1983
max. und min. (e/Å <sup>3</sup> )	0,584 und -0,422	0,302 und -0,310

Verbindung	[V(dppe)(bdt) <sub>2</sub> ] ( <b>29</b> )	[VO(bipy) <sub>2</sub> VO(mnt) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )
Summenformel	C <sub>87</sub> H <sub>83</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>8</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> V <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1642,77	808,71
Temperatur [K]	293(2)	170(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [Å]	12,3422(9)	11,160(2)
b [Å]	15,2007(11)	13,674(3)
c [Å]	23,4951(15)	14,305(3)
α [°]	100,244(6)	65,03(3)
β [°]	93,909(6)	71,68(3)
γ [°]	109,247(6)	69,60(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4056,9(5)	1818,5(9)
Formeleinheit/Zelle	2	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,345	1,477
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,563	0,789
F(000)	1710	820
Kristallgröße [mm]	0,21 · 0,119 · 0,104	0,421 · 0,358 · 0,233
Scanbereich (2Θ) [°]	1,452 - 25,728	3,396 - 29,241
hkl-Bereich	-15 ≤ h ≤ 14 -18 ≤ k ≤ 18 -28 ≤ l ≤ 27	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	30469	19829
unabhängige Reflexe	15158	9732
R1 (int)	0,1197	0,0539
Vollständig bis 2Θ=	25,242; 99,5 %	25,242; 99,3 %
max. und min. Transmission	0,8797 und 0,6423	0,9104 und 0,8232
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, Least-squares an F <sup>2</sup>	Vollmatrix, Least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	15158/84/938	9732/0/453
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1,126	0,995
Entgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1= 0,1108 wR2= 0,3615	R1= 0,0474 wR2= 0,0930
R-Werte (alle Daten)	R1= 0,2044 wR2= 0,4025	R1= 0,0932 wR2= 0,1073
max. und min. (e/Å <sup>3</sup> )	1,054 und -0,758	0,791 und -0,348

## 5 Kristallografische Daten

Verbindung	Verbindung (27)	Verbindung (23)
Summenformel	C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>67</sub> H <sub>97</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3,25</sub> S <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	248,30	1105,62
Temperatur [K]	170(2)	170(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 21/n	P 21
a [Å]	11,941(2)	19,322(4)
b [Å]	6,7013(13)	8,7109(17)
c [Å]	12,624(3)	21,081(4)
α[°]	90	90
β[°]	108,62(3)	110,45(3)
γ[°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	957,2(4)	3324,6(13)
Formeleinheit/Zelle	4	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,723	1,104
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,738	0,128
F(000)	496	1201
Kristallgröße [mm]	0,542 · 0,149 · 0,056	0,484 · 0,266 · 0,125
Scanbereich (2Θ)[°]	3,406 - 26,377	3,118 - 24,822
hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -8 ≤ k ≤ 7 -15 ≤ l ≤ 15	-19 ≤ h ≤ 22 -10 ≤ k ≤ 9 -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	7525	22271
unabhängige Reflexe	1953	10866
R1 (int)	0,0560	0,1317
Vollständig bis 2Θ=	25,000; 99,8 %	25,242; 92,6 %
max. und min. Transmission		0,9762 und 0,7565
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>	Vollmatrix Least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	1952/0/136	10866/25/680
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1,126	0,742
Entgültige R-Werte [I>2σ (I)]	R1= 0,0458 wR2= 0,1322	R1= 0,0639 wR2= 0,1210
R-Werte (alle Daten)	R1= 0,0576 wR2= 0,1369	R1= 0,1677 wR2= 0,1495
max. und min. (e/Å <sup>3</sup> )	0,388 und -0,401	0,186 und -0,232



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 102. Auflage*, de Gruyter, **2007**.
- [2] A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625–638.
- [3] V. Conte, F. D. Furia, G. Licini, *Appl. Catal. A* **1997**, *157*, 335–361.
- [4] T. Hirao, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2707–2724.
- [5] P. M. Reis, J. A. L. Silva, A. F. Palavra, J. J. R. F. d. Silva, A. J. L. Pombeira, *J. Catal.* **2005**, *235*, 333–340.
- [6] G. Liu, D. A. Cogan, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9913–9914.
- [7] A. H. Vetter, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1741–1744.
- [8] J. Skarzewski, E. Ostrycharz, R. Siedlecka, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3457–3461.
- [9] J. Skarzewski, E. Wojaczynska, I. Turowska-Tyrk, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 369–375.
- [10] G. Santoni, G. Licini, D. Rehder, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4700–4708.
- [11] P. Kelly, S. E. Lawrence, A. R. Maguire, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4500–4509.
- [12] T. Toru, C. Bolm, *Organosulfur Chemistry in Asymmetric Synthesis*, **2008**.
- [13] E. Wojaczynska, J. Wojaczynska, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4303–4356.
- [14] N. Hall, M. Orío, A. Jorge-Robin, B. Gennaro, C. Marchi-Delapierre, C. Duboc, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13424–13431.
- [15] K. Nakajima, M. Kojima, J. Fujita, *Chem. Lett.* **1986**, 1483–1486.
- [16] K. Nakajima, K. Kojima, M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2620–2630.
- [17] C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2640–2642.
- [18] C. Bolm, T. K. K. Luong, K. Harms, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 887–890.
- [19] C. Bolm, F. Bienewald, *Synlett* **1998**, 1327–1328.
- [20] C. Bolm, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 245–256.
- [21] C. Ohta, H. Shimizu, A. Kondo, T. Katsuki, *Synlett* **2002**, *1*, 161–163.
- [22] D. J. Weix, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1317–1320.
- [23] C. Drago, L. Caggiano, R. F. W. Jackson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7221–7223.

- [24] S. M. Allin, S. J. Shuttleworth, P. C. B. Page, *Organosulfur Chemistry*, (Hrsg.: P. Page), Elsevier, **1998**.
- [25] G. Solladie, *Synthesis* **1981**, 185–196.
- [26] M. C. Carreno, G. Hernandez-Torres, M. Ribagorda, A. Urbano, *Chem. Commun.* **2009**, 6129–6144.
- [27] G. H. Posner, J. P. Mallamo, K. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2886–2888.
- [28] F. Marchetti, C. Pettinari, C. D. Nicola, R. Pettinari, A. Crispini, M. Crucianelli, A. D. Giuseppe, *Appl. Catal. A* **2010**, *378*, 211–220.
- [29] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [30] W. F. Brill, N. Indictor, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 710–713.
- [31] E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4573–4579.
- [32] S. W. McCombie, S. F. Vice, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 413–415.
- [33] B. M. Choudary, M. L. Kantam, V. Neeraja, T. Bandyopadhyay, P. N. Reddy, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *140*, 25–29.
- [34] E. I. Stiefel, K. D. Karlin, *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties and Applications*, Bd. 52, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**.
- [35] N. J. Wiebelhaus, M. A. Cranswick, E. L. Klein, L. T. Lockett, D. L. Lichtenberger, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11021–11031.
- [36] R. Hille, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, *27*, 360–367.
- [37] G. B. Seiffert, G. M. Ullmann, A. Messerschmidt, B. Schink, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 3073–3077.
- [38] R. A. Roesel, F. Bowyer, P. R. Blankenship, F. A. Hommes, *J. Inher. Metab. Dis.* **1986**, *9*, 343–347.
- [39] H. M. J. Slot, W. C. G. Overweg-Pladsoen, H. D. Bakker, N. G. G. M. Abeling, P. Tammings, P. G. Barth, A. I. Van Gennip, *Neuroped* **1993**, *24*, 139–142.
- [40] R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 825–836.
- [41] J. A. McCleverty, J. Locke, B. Ratcliff, E. J. Wharton, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 283–286.
- [42] D. Collision, F. E. Mabbs, J. Temperley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 309–314.
- [43] G. Matsubayashi, K. Akiba, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 195–199.
- [44] R.-M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, E. Hoyer, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 99–131.
- [45] B. Wenzel, P. Strauch, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54*, 165–170.
- [46] J. J. A. Cooney, M. D. Carducci, A. E. McElhaney, H. D. Selby, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7086–7093.

- 
- [47] T. Suzuki, K. Ueda, R. Kita, S. Kokado, K. Harigaya, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2491–2496.
- [48] S. Friedle, D. V. Partyka, M. V. Bennett, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1427–1434.
- [49] M. Atzori, E. Morra, L. Tesi, A. Albino, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11234–11244.
- [50] O. Hackelberg, R. Kramolowsky, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 219–225.
- [51] D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4218–4223.
- [52] S. Zeltner, W. Dietzsch, R.-M. Olk, R. Kirmse, R. Richter, U. Schröder, B. Olk, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1768–1776.
- [53] M. A. Cranswick, A. Dawson, J. J. A. Cooney, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10639–10646.
- [54] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1483–1489.
- [55] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, H. W. Finck, W. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *80*, 4604–4609.
- [56] S. B. Nielsen, A. Senning, *Sulfur Rep.* **1995**, *16*, 371–388.
- [57] Y. Ono, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12114–12115.
- [58] K. Arumugam, J. E. Bollinger, M. Fink, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3283–3288.
- [59] R. Perochon, C. Poriel, O. Jeannin, L. Piekara-Sady, M. Fourmigue, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5413–5421.
- [60] T. M. H. Vuong, T.-T. Bui, A. Sournia-Saquet, A. Moreau, K. I. M.-C. Ching, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2841–2847.
- [61] J. Nakayama, K. S. Choi, I. Akiyama, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 115–118.
- [62] M. Regitz, U. Bergsträßer, *Science of Synthesis* **2002**, *9*, 135–181.
- [63] N. F. Haley, M. W. Fichtner, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2959–2962.
- [64] V. Madhu, S. K. Das, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5055–5070.
- [65] P. Chandrasekaran, K. Arumugam, U. Jayarathne, L. M. Perez, J. T. Mague, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2103–2113.
- [66] L. F. Larkworthy, J. M. Murphy, D. J. Phillips, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1436–1443.
- [67] A. Hodge, K. Nordquest, E. L. Blinn, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 491–498.
- [68] S. K. S. Hazari, J. Kopf, D. Palit, S. Rakshit, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1343–1347.
- [69] G. Henkel, B. Krebs, W. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1366–1268.

- [70] J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Murray, J. C. Huffmann, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1253–1255.
- [71] M. Sharma, R. Sachar, *Orient. J. Chem.* **2009**, *25*, 215–218.
- [72] K. Henrick, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 26–28.
- [73] M. Atzori, L. Tesi, S. Benci, A. Lunghi, R. Righini, A. Taschin, R. Torre, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4338–4341.
- [74] S. C. Ratvasky, B. Mogesa, M. J. van Stipdonk, P. Basu, *Polyhedron* **2016**, *114*, 370–377.
- [75] P. Adao, J. C. Pessoa, R. T. Henriques, M. L. Kuznetsov, F. Avecilla, M. R. Maurya, U. Kumar, I. Correia, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3542–3561.
- [76] J. C. Pessoa, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *147*, 4–24.
- [77] R. Ando, M. Nagai, T. Yagyu, M. Maeda, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 107–113.
- [78] M. J. Clague, N. L. Keder, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4754–4761.
- [79] M. Amberg, M. Döngens, G. Stapf, J. Hartung, *Tetrahedron* **2014**, 5321–5331.
- [80] S.-H. Hsieh, Y.-P. Kuo, H.-M. Gau, *Dalton Trans.* **2007**, 97–106.
- [81] J. Chakravarty, S. Dutta, S. K. Chandra, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4249–4255.
- [82] S. Kundu, S. Maity, T. Weyhermüller, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7417–7430.
- [83] T. K. Paine, T. Weyhermüller, L. D. Slep, F. Neese, E. Bill, E. Bothe, K. Wiegardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7324–7338.
- [84] D. Homden, C. Redshaw, L. Warford, D. L. Hughes, J. A. Wright, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Dalton Trans.* **2009**, 8900–8910.
- [85] C. R. Cornman, K. M. Geiser-Bush, J. W. Kampf, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4303–4308.
- [86] T. K. Paine, Diss., Universität Paderborn, **2002**.
- [87] C. G. Werncke, C. Limberg, R. Metzinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2426–2432.
- [88] G. Warncke, U. Böhme, B. Günther, M. Kronstein, *Polyhedron* **2012**, *47*, 46–52.
- [89] S. C. Davies, L. Hughes, Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, R. L. Richards, J. R. Sanders, J. E. Silverstone, P. Sobota, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3485–3498.
- [90] J. Selbin, L. H. Holmes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1111–1119.
- [91] F. M. Uckun, Y. Dong, P. Gosh, *US Patent* **2002**.
- [92] W. Tsagkalidis, D. Rodewald, D. Rehder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 165–166.
- [93] Y.-T. Li, C.-W. Yan, D.-Z. Liao, *Chin. J. Chem.* **1998**, *16*, 118–125.

- 
- [94] Y.-T. Li, C.-W. Yan, Z.-Y. Wu, C.-Y. Zhu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2005**, *35*, 319–324.
- [95] V. Prakash, K. Srivastava, J. Prasad, *J. Mol. Liq.* **2015**, *204*, 1–9.
- [96] T. K. Si, S. S. Paul, M. G. B. Drew, K. K. Mukherjea, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5805–5815.
- [97] M. P. Weberski, C. C. McLauchlan, *J. Coord. Chem.* **2007**, *61*, 2371–2379.
- [98] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1494.
- [99] Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, K.-M. Lin, S.-A. Chen, J.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2008**, 205–207.
- [100] B. L. Tran, M. Pink, X. Gao, H. Park, D. J. Minidiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1458–1459.
- [101] B. L. Tran, C.-H. Chen, D. J. Mindiola, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 215–222.
- [102] J. Selbin, G. Vigeo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1644–1647.
- [103] J. Choi, J. R. Norton, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3089–3093.
- [104] J. Hartung, M. E. Pulling, D. M. Smith, X. D. Yang, J. R. Norton, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11822–11830.
- [105] L. R. Doyle, A. Heath, C. H. Low, A. E. Ashley, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 603–608.
- [106] F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1220–1228.
- [107] D. Rehder, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 152–172.
- [108] H. Langbein, A. Polte, R. Lang, G. Großmann, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1509–1514.
- [109] A. Lenz, O. Bleh, E. Termin, *Patentschrift* **1970**.
- [110] R. Haase, A. Lenz, *Patentschrift* **1973**.
- [111] J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2125–2132.
- [112] R. C. Paul, S. Bhatia, A. Kumar, *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 181–183.
- [113] A. Sieverts, E. L. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *173*, 313–323.
- [114] V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 203–204.
- [115] G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 225–240.
- [116] J. Koppel, E. C. Behrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1903**, *35*, 154–186.
- [117] A. D. Westland, M. T. H. Tarafder, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3992–3995.
- [118] S. D. Pastor, J. D. Spivack, L. P. Steinhuebel, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 1285–1287.

- [119] E. P. Wassermann, I. Annis, L. J. Chopin, P. C. Price, J. L. Petersen, K. A. Abboud, *Macromolecules* **2005**, *38*, 322–333.
- [120] J. Feldmann, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- [121] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3465–3469.
- [122] D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafe, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Dalton Trans.* **2003**, 1083–1093.
- [123] G. Bähr, G. Schleitzer, *Beiträge zur Chemie des Schwefelkohlenstoffs und Selenkohlenstoffs* **1955**, *11*, 1771–1777.
- [124] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 438–443.
- [125] P. Chandrasekaran, J. P. Donahue, *Org. Synth.* **2009**, *86*, 333–343.
- [126] A. K. Bhattacharaya, A. G. Hortmann, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 95–97.
- [127] P. P. Samuel, *Dissertation* **2011**.
- [128] M. Zhang, W. Lu, J. Zhou, G. Du, L. Jiang, J. Ling, Z. Shen, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1011–1015.
- [129] C. Bolm, G. Schlingloff, F. Bienewald, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, *117*, 347–350.
- [130] H. Kisch, B. Eisen, R. Dinnebier, K. Shankland, W. I. F. David, F. Knoch, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 738–748.
- [131] *Organikum*, 23. Aufl., Wiley-VCH Weinheim, **2009**.
- [132] D. C. Harrowven, D. D. Pascoe, I. L. Guy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 425–428.
- [133] R. Isaksson, T. Liljefors, J. Sandstroem, *J. Chem. Res. Synop.* **1981**, 43.
- [134] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6253–6277.
- [135] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [136] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [137] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 138–140.
- [138] C. G. Werncke, C. Limber, C. Knispel, R. Metzinger, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2931–2938.
- [139] D. Juliaio, A. C. Gomes, M. Pillinger, R. Valenca, J. C. Ribero, I. S. Goncalves, S. S. Balula, *Dalton Trans.* **2016**, 15242–15248.
- [140] L. Chen, F.-L. Jiang, W.-P. Su, C.-Y. Yue, D.-Q. Yuan, M.-C. Hong, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 407–413.
- [141] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- 
- [142] T. Gati, A. Simon, G. Toth, A. Szmigielska, A. M. Maj, K. M. Pietrusiewicz, S. Moeller, D. Magiera, H. Duddeck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2160–2166.
- [143] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, P. Mahboubi-Anarjan, A. J. Blake, V. Lippolis, N. B. Arslan, C. Kazak, *Polyhedron* **2014**, *69*, 90–102.