

**Reaktionsverhalten**  
**von**  
**Vanadium-(chlorimid)-trichlorid**

**Dissertation**

**der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen**

**zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften**

**2005**

**vorgelegt von**

**Anja Binder**

Tag der mündlichen Prüfung: 19. September 2005

Dekan	Prof. Dr. S. Laufer
1. Berichterstatter	Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle
2. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2003 bis August 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

**Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle**

danke ich für das gute Arbeitsklima, die erstklassige Betreuung und die ständige Gesprächsbereitschaft selbst in nicht so glücklichen Tagen.

## **Danke auch ...**

an alle Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises.

an Gintaras Pivoriunas für die Hilfe beim Anfertigen von Bildern.

an Cäcilia Maichle-Mössmer für die professionelle Hilfe.

an Elke Niquet für die Hilfe bei Einkristallmessungen.

an Frau Raus für die Unterstützung bei bürokratischen Fragen.

an Stefanie Meyer für die fachliche Unterstützung.

an Alois Kuhn für die Gesprächsbereitschaft.

an Willi Kappler für die professionelle EDV-Unterstützung.

an alle, die mich unterstützt haben, diese Arbeit fehlerfrei zu schreiben.

an Elke Nadler (Institut für Physikalische Chemie) und Dr. Thomas Wenzel (Institut für Mineralogie) für der Unterstützung bei der Analytik.

*Für Dagmar, Jörg, Susanne, Christiane  
und Sarah-Marie*



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	1
<b>2 Allgemeiner Teil</b>	3
2.1 Das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid	3
2.1.1 Kristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$	3
2.2 Bindungsverhältnisse des Nitridoliganden	4
2.2.1 Terminaler Ligand $\text{M}\equiv\text{N}$ :	4
2.2.2 Asymmetrische Brücken $\text{M}\equiv\text{N}-\text{M}$	5
2.2.3 Symmetrische Brücken $\text{M}=\text{N}=\text{M}$	5
2.2.4 Strukturen von Komplexen mit Nitridobrücken	6
2.3 Umsetzungen	7
2.3.1 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit Lewissäuren	7
2.3.2 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit Lewisbasen	8
2.3.3 $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ als Nitridüberträger	8
2.3.3a Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{BBr}_3$	8
2.3.3b Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{MoCl}_5$ und $\text{MoCl}_3$	9
2.3.3c Umsetzung von $\text{VN}$ mit $\text{MoCl}_5$	9
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	10
3A Die Lewisbase $\text{PPh}_3$	10
3A.1 Umsetzung von $\text{PPh}_3$ und $\text{Cl}_3\text{VNCl}$	11
3A.1.1 $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{VCl}_4]$	11
3A.1.1a Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{VCl}_4]$	11
3A.1.1b Spektroskopische Untersuchung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{VCl}_4]$	11
3A.1.1c Kristallstruktur von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{VCl}_4]$	12
3A.1.1d Diskussion der Struktur von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{VCl}_4]$	14
3A.1.2 $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	15
3A.1.2a Darstellung von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	15
3A.1.2b Spektroskopische Untersuchungen von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	15
3A.1.2c Kristallstruktur von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	18
3A.1.2d Diskussion der Struktur von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	20
3B Die Lewisbase $\text{PMe}_2\text{Ph}$	23

3B.1	Umsetzung von $\text{PMe}_2\text{Ph}$ und $\text{Cl}_3\text{VNCl}$	23
3B.1.1	$[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$	23
3B.1.1a	Darstellung von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$	23
3B.1.1b	Spektroskopische Untersuchung von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$	24
3B.1.1c	Kristallstruktur von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$	25
3B.1.1d	Diskussion der Struktur von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$	27
3B.1.2	$\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	29
3B.1.2a	Darstellung von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	29
3B.1.2b	Spektroskopische Untersuchungen von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	29
3B.1.2c	Kristallstruktur von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	31
3B.1.2d	Diskussion der Struktur von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	33
3B.1.3	$\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	34
3B.1.3a	Darstellung von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	34
3B.1.3b	Spektroskopische Untersuchung an $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	34
3B.1.3c	Kristallstruktur von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	37
3B.1.3d	Diskussion der Struktur von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	39
3C	Weitere Lewisbasen	41
3C.1	Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit Pyridin	41
3C.1.1	$\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$	41
3C.1.1a	Darstellung von $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$	41
3C.1.1b	Kristallstruktur von $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$	42
3C.1.1c	Diskussion der Struktur von $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$	44
3C.2	Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{PPh}_3$ in THF	46
3C.2.1	$[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$	46
3C.2.1a	Darstellung von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$	46
3C.2.1b	Kristallstruktur von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$	47
3C.2.1c	Diskussion der Struktur von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$	49
3.C.3	Anmerkung	51
3D	Umsetzungen mit Metallhalogeniden	52
3D.1	Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{ReCl}_5$	53
3D.1.1	$\text{ReNCl}_4$	53
3D.1.1a	Darstellung von $\text{ReNCl}_4$	55
3D.1.1b	Spektroskopische Untersuchung von $\text{ReNCl}_4$	55
3D.1.1c	Kristallstruktur von $\text{ReNCl}_4$	55



---

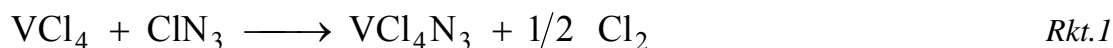
3D.1.1d Diskussion der Struktur von $\text{ReNCl}_4$	57
3D.2 Umsetzung von VN mit $\text{ReCl}_5$	60
3C.2.1 $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
3C.2.1a Darstellung von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
3C.2.1b Spektroskopische Untersuchungen von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
3C.2.1c Kristallstruktur von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62
3C.2.1d Diskussion der Struktur von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64
3E Umsetzung mit Lewissäuren	66
3E.1 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{BF}_4$	66
3E.1.1 $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	66
3E.1.1a Darstellung von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	66
3E.1.1b Spektroskopische Untersuchung von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	66
3E.1.1c Kristallstruktur von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	70
3E.1.1d Diskussion der Struktur von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	72
<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>74</b>
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken	74
4.2 Festkörperreaktionen	74
4.3 Ausgangsverbindungen	75
4.3.1 Vanadiumnitrid VN	75
4.3.2 Vanadium-(chlorimid)-trichlorid $\text{Cl}_3\text{VNCl}$	76
4.4 Umsetzungen	77
4.4.1 Darstellung von $\text{VCl}_4[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$	77
4.4.2 Darstellung von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	77
4.4.3 Darstellung von $\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)\text{HPPHMe}_2$	78
4.4.4 Darstellung von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	79
4.4.5 Darstellung von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	79
4.4.6 Darstellung von $\text{VNCl}_2(\text{py})_2$	79
4.4.7 Darstellung von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$	79
4.4.8 Darstellung von $\text{ReNCl}_4$	80
4.4.9 Darstellung von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80
4.4.10 Darstellung von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	80

---

4.5	Physikalisch-Chemische Untersuchungen	81
4.5.1	Schwingungsspektren	81
4.5.2	Massenspektren	81
4.5.3	Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen	81
4.5.4	Verwendete Software und Rechenprogramme	82
4.5.5	Röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben	84
4.5.6	In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulverproben	85
4.5.7	Rasterelektronenmikroskop	86
4.5.8	Mikrosonde	87
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>93</b>
6.1	Abkürzungsverzeichnis	94
6.2	Definitionen	94
6.2.1	R-Werte	94
6.2.2	Auslenkungsparameter	95
6.2.3	Lage- und Auslenkungsparameter	96
6.2.3.1	$[\text{VCl}_4][\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$	96
6.2.3.2	$\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	98
6.2.3.3	$\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)_2 \text{HPPHMe}_2$	99
6.2.3.4	$\text{HPMe}_2\text{PhCl}$	100
6.2.3.5	$[\text{VCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2][\text{PMe}_2\text{PhO}]$	101
6.2.3.6	$\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$	101
6.2.3.7	$[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$	102
6.2.3.8	$\text{ReNCl}_4$	103
6.2.3.9	$\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	103
6.2.3.10	$\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$	104
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>106</b>

# 1 Einleitung

Die Metallhalogenide wie zum Beispiel Molybdänpentachlorid, Wolframhexachlorid und Vanadiumtetrachlorid ergeben mit Chlorazid Metallchloridazide, die sich bereits bei Zimmertemperatur in Verbindungen zersetzen, die eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung enthalten. Auf diese Weise entsteht Molybdännitridchlorid  $\text{MoNCl}_3$  [1], Wolframnitridchlorid  $\text{WNCl}_3$  [1] und Vanadium-(chlorimid)-trichlorid  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  [2]:

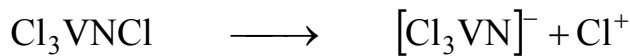


Das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid kann auch über Chlorierung von Vanadium(III)-nitrid dargestellt werden [3]:

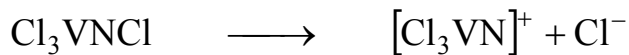


An Vanadium-(chlorimid)-trichlorid ist bemerkenswert, dass es als einzige bisher bekannte Verbindung eine lineare Element-Stickstoff-Chlor Gruppierung enthält. Bei allen anderen bisher hinsichtlich ihrer Molekülstruktur untersuchten Verbindungen mit einer derartigen Atomanordnung ist die Bindung gewinkelt und weist am Stickstoff einen Winkel von  $120^\circ$  oder weniger auf. Die außergewöhnliche Geometrie der Gruppe im  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  ermöglicht die Beschreibung als Nitrenkomplex und lässt auf besondere chemische Eigenschaften der  $\text{V}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppierung schließen.

K. Dehnicke und J. Strähle untersuchten das Reaktionsverhalten des Vanadium-(chlorimid)-trichlorid [2]. K. Dehnicke und H. Leimeister sprachen dieser Verbindung anhand ihrer Ergebnisse einen lewisamphotereren Charakter zu [4]. Das  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  sollte sich bei Umsetzungen mit Lewissäuren und Lewisbasen folgendermaßen verhalten:

**• Reaktion mit einer Lewisbase:**

Vanadium-(chlorimid)-trichlorid soll bei Umsetzungen mit Lewisbasen als Lewissäure unter Abgabe eines positivierten Chloratoms reagieren. K. Dehnicke und J. Strähle vermuteten, dass bei der Umsetzung mit Pyridin die Verbindung  $[\text{Cl}_3\text{VN}][\text{Cl}(\text{py})_2]$  entsteht [2].

**• Reaktion mit einer Lewissäure:**

Bei der Umsetzung mit Lewissäuren soll  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  ein  $\text{Cl}^-$ -Ion abgeben und somit als Lewisbase reagieren. So soll bei der Umsetzung mit Antimonpentachlorid die Verbindung  $[\text{Cl}_3\text{VN}][\text{SbCl}_6]$  gebildet werden [2].

Bei Umsetzungen mit Metallhalogeniden konnte auch eine Tendenz des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  als nitridübertragendes Reagens festgestellt werden. Bei der Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  entstand  $\text{B}_6\text{N}_3\text{Br}_9$ , neben  $\text{VBr}_3$  [5].

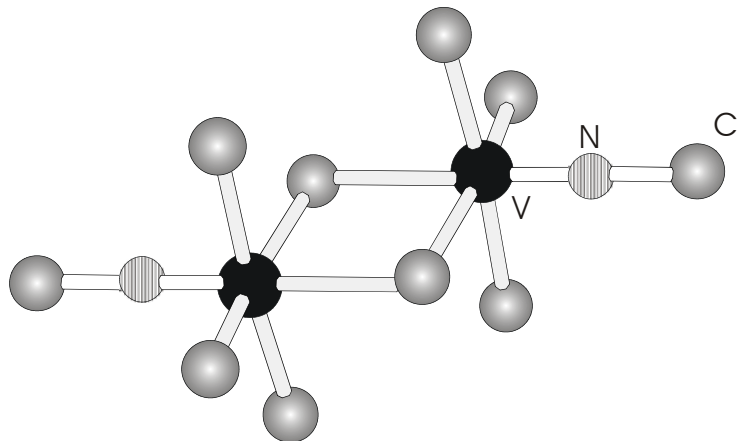
Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Reaktionsverhaltens des Chlorimidokomplexes  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gegenüber Lewissäuren bzw. -basen und der Eignung als nitridübertragendes Reagenz.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid

#### 2.1.1 Kristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$

$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $a = 764$  pm,  $b = 714$  pm,  $c = 591$  pm,  $\alpha = 112,4^\circ$ ,  $\beta = 94,9^\circ$ ,  $\gamma = 107,8^\circ$ ) in Form brauner Nadeln. In der Kristallstruktur des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  (siehe Abbildung 1) sind jeweils zwei  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ -Moleküle über Chlorbrücken zu Dimeren verknüpft [6].

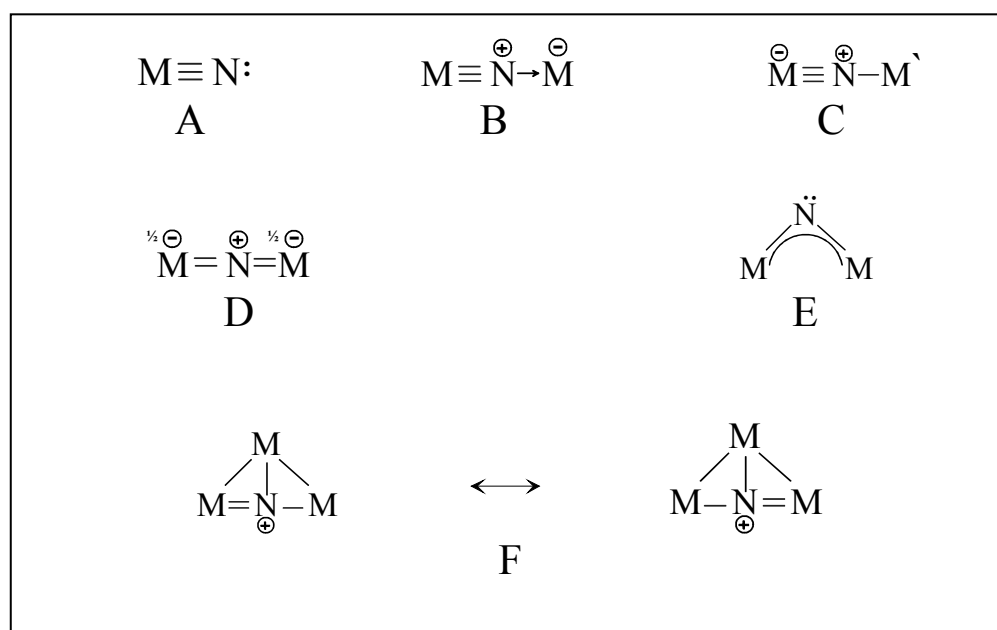


**Abbildung 1:** Struktur des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ -Dimers.

$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  enthält eine lineare V-N-Cl-Gruppierung, was auf eine  $sp$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms hindeutet, d.h. es liegt eine Metall-Stickstoff-Dreifachbindung vor. Jedes Vanadiumatom ist dabei oktaedrisch umgeben. Die zwei Oktaeder sind kantenverknüpft und durch den Transeffekt des dreifach gebundenen Stickstoffatoms in Richtung der VNCl-Bindung verzerrt. Elektronenbeugungsuntersuchungen ergaben, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  im Gaszustand monomer vorliegt [7].

## 2.2 Bindungsverhältnisse des Nitridoliganden

Der Nitridoligand ist neben dem Carbinliganden der stärkste bekannte  $\pi$ -Elektronendonator. Er ist zu vielen Bindungsfunktionen fähig. Abbildung 2 stellt die bisher nachgewiesenen Bindungsmöglichkeiten des Nitridoliganden dar [8].



**Abbildung 2:** Bisher nachgewiesene Bindungsfunktionen des Nitridoliganden. A: terminal, B: asymmetrische, lineare Brücke vom Donor-Akzeptor-Typ, C: asymmetrische, lineare Brücke mit Kovalenzbindung, D: symmetrische lineare Brücke, E: gewinkelte Brücke, F: T-förmige Anordnung.

### 2.2.1 Terminaler Ligand $\text{M} \equiv \text{N}$ :

Der  $\text{M} \equiv \text{N}$ -Abstand zum terminalen Nitridoliganden ist mit Bindungslängen zwischen 166 pm (Mo) und 157 pm (Ru) extrem kurz [8]. Die drei Valenzstriche repräsentieren dabei eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen; letztere entstehen durch Überlappung besetzter p-Orbitale des Stickstoffs mit zwei symmetrieeigneten, unbesetzten d-Orbitalen des Metalls. Nitridoliganden erfordern daher hohe Oxidationsstufen des Metalls.

### 2.2.2 Asymmetrische Brücken $M\equiv N-M$

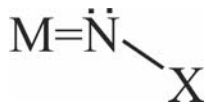
Das freie Elektronenpaar verleiht dem Nitridoliganden nur schwach basische Eigenschaften. Trotzdem vermag er, unter bestimmten Voraussetzungen, in linearer Anordnung eine weitere, wesentlich schwächere Bindung zum nächsten Metallatom auszubilden. Auf diese Weise können sowohl Polymere mit einer Kolumnarstruktur ( $ReNCl_4$  [13]) als auch Tetramere, wie bei  $MoNCl_3$ , entstehen [31]. In beiden Strukturen hat das Metallatom abwechselnd einen langen und einen kurzen Abstand zum Nitridostickstoffatom. Während die kurze Bindung eine  $M\equiv N$ -Dreifachbindung ist, entspricht der lange Abstand einer  $\sigma$ -Bindung. Hier überlappt das besetzte  $sp$ -Orbital des Stickstoffs mit einem unbesetzten  $d^2sp^3$ -Orbital des Metalls. Die zur Hybridisierung des Metalls benötigten Orbitale  $d_z^2$  und  $p_z$  werden durch den  $\sigma$ -Anteil der  $M\equiv N$ -Dreifachbindung sehr beansprucht, was zu schwachen  $\sigma$ -Wechselwirkungen in trans-Stellung zur  $\pi$ -Bindung führt. In cis-Stellung zur  $M\equiv N$ -Bindung tritt diese Beanspruchung nicht auf, weshalb diese Anordnung der langen und kurzen  $M-N$ -Abstände bevorzugt wird. Hierbei werden tetramere Moleküleinheiten gebildet, welche viel häufiger anzutreffen sind, als die kettenförmige Struktur  $MNM$ .

### 2.2.3 Symmetrische Brücken $M=N=M$

Symmetrische Nitridobrücken konnten bisher nur in einigen zweikernigen Komplexen, wie z.B. beim  $(Ta_2NX_{10})^{3-}$  ( $X=Cl, Br$ ), gefunden werden. Die  $M=N$ -Bindungen können als Doppelbindungen angesehen werden. Neben zwei  $\sigma$ -Bindungen bildet der Nitridoligand mit den zueinander senkrecht stehenden  $p$ -Orbitalen des Stickstoffs zwei entartete  $d_\pi-p_\pi-d_\pi$ -Dreizentren- $\pi$ -Molekülorbitale. Diese sind jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt [14].

## 2.2.4 Strukturen von Komplexen mit Nitridobrücken

Komplexe mit der Baugruppe  $M\equiv N-X$  oder  $M=\ddot{N}-X$  leiten sich formal von Aminen  $H_2N-X$  ab, wobei die beiden Wasserstoffatome durch ein Metallatom ersetzt werden. Ist das Metall ein Übergangselement in hoher Oxidationsstufe, so wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit zur  $M-N$ -Bindung benutzt und es ergibt sich eine lineare  $MNX$ -Anordnung mit  $M\equiv N$ -Dreifachbindung. Eine gewinkelte  $MNX$ -Anordnung mit  $sp^2$ -hybridisiertem Stickstoffatom wird nur beobachtet, wenn das Metallatom bereits ohne das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eine Edelgaskonfiguration erreicht. Im Gegensatz dazu findet man bei entsprechenden Verbindungen der Hauptgruppenelemente stets die gewinkelte Anordnung [8]. Es werden zur Unterscheidung beider Möglichkeiten die Bezeichnungen „Imido-“ und „Nitren“-Komplexe vorgeschlagen:

Imidokomplex ( $sp^2$ )Nitrenkomplex ( $sp$ )

In den elektrophilen Nitrenkomplexen ist formal ein Nitren  $\overline{N}-X$  durch Bindung an das Übergangselement stabilisiert. Sie ähneln formal den Carbinkomplexen. Die nukleophilen Imidokomplexe hingegen sind durch ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom charakterisiert. In Nitrenkomplexen steht der Metall-Stickstoff-Abstand in Einklang mit der Formulierung  $M\equiv N-X$  dem Erwartungswert für eine Dreifachbindung.

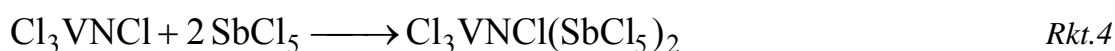


## 2.3 Umsetzungen

Das Reaktionsverhalten des Vanadium-(chlorimid)-trichlorids wurde bereits in verschiedenen Umsetzungen untersucht. Einen lewisamphotereren Charakter der V-N-Cl-Gruppierung postulierten K. Dehnicke und J. Strähle [2] durch Umsetzungen mit organischen Verbindungen. Auch K.-P. Lörcher untersuchte das komplexchemische Verhalten von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  [11]. Der Chlorimidokomplex wird ebenso bei der Darstellung der Nitridokomplexe  $\text{Mo}_2\text{NCl}_8$  und  $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Cl}_{11}$  als Edukt eingesetzt. Hierbei wirkt er als Nitridionen-Transferreagenz. Bei der Darstellung von  $\text{Mo}_2\text{NCl}_7$  aus VN und  $\text{MoCl}_5$  wird er als reaktives Zwischenprodukt vermutet [10].

### 2.3.1 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit Lewissäuren

Sowohl K. Dehnicke und J. Strähle [2] als auch K.-P. Lörcher [11] setzten Vanadium-(chlorimid)-trichlorid mit Antimonpentachlorid um. Dabei konnte K.-P. Lörcher  $\text{Cl}_3\text{VN}(\text{SbCl}_6)_2$  darstellen und die Kristallstruktur aufklären. K. Dehnicke und J. Strähle postulierten die Bildung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}(\text{SbCl}_5)$ :



K. Dehnicke und J. Strähle folgerten aus schwingungsspektroskopischen Daten, dass es sich bei ihrer Verbindung um  $[\text{Cl}_3\text{VN}]^+[\text{SbCl}_6]^-$  handelt. Sie vermuteten, dass das Chloratom der V-N-Cl-Gruppierung als  $\text{Cl}^-$  abgespalten wird.

Anhand von strukturellen Untersuchungen an  $\text{Cl}_3\text{VNCl}(\text{SbCl}_5)_2$  konnte K.-P. Lörcher beweisen, dass die V-N-Cl-Gruppierung bei Reaktion 4 unverändert bleibt und nicht, wie vermutet, eine Abspaltung des Chloratoms der N-Cl-Gruppe erfolgt.

### 2.3.2 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit Lewisbasen

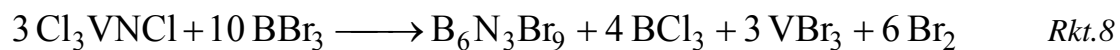
K. Dehnicke und J. Strähle sprachen dem Vanadium-(chlorimid)-trichlorid auch einen lewissauren Charakter zu. Sie nahmen an, dass das Chloratom der V-N-Cl-Gruppierung bei der Umsetzung mit Pyridin als  $\text{Cl}^+$  abgespalten wird. K.-P. Lörcher griff dies wieder auf und konnte die Struktur des  $\text{Cl}_3(\text{py})\text{VNCl}$  röntgenographisch bestimmen. Er fand heraus, dass keine Beeinflussung der V-N-Cl-Gruppierung festgestellt werden kann. Es findet lediglich eine Komplexierung des Pyridinliganden am Vanadiumatom statt [11, 24]:



### 2.3.3 $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ als Nitridüberträger

#### 2.3.3a Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{BBr}_3$

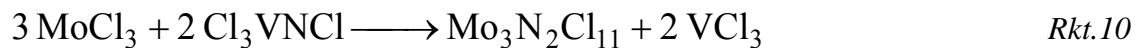
Die Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit der Lewissäure  $\text{BBr}_3$  führt zu Nitridokomplexen. Setzt man bei  $91^\circ\text{C}$  Bortribromid mit  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  um, so verläuft die Reaktionen folgendermaßen [5]:



$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  reagiert hier nicht unter Komplexbildung als Base, sondern gibt Stickstoff und Chlor vollständig ab und wird zu  $\text{VBr}_3$  bromiert.

### 2.3.3b Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{MoCl}_5$ und $\text{MoCl}_3$

Mit  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  konnte bei  $140^\circ\text{C}$  in der Glasampulle  $\text{Mo}_2\text{NCl}_8$  isoliert werden, während man mit  $\text{MoCl}_3$  und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  den Nitridokomplex  $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Cl}_{11}$  erhielt [26]:



$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  stellte sich bei diesen Reaktionen als gutes Nitridübertragungsreagenz heraus.

### 2.3.3c Umsetzung von $\text{VN}$ mit $\text{MoCl}_5$

In einer Glasampulle wurden  $\text{MoCl}_5$  mit  $\text{VN}$  bei  $175^\circ\text{C}$  zum Nitridokomplex  $\text{Mo}_2\text{NCl}_7$  und  $\text{VCl}_3$  umgesetzt [10]:



Den Nitridokomplex  $\text{Mo}_2\text{NCl}_7$  erhielten Dehnicke und Godemeyer [12] schon bei der Umsetzung von  $\text{MoCl}_5$  mit der Millonschen Base,  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$ , als Nitridübertragungsreagenz:



Man nimmt an, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  bei der Umsetzung von  $\text{VN}$  mit  $(\text{MoCl}_5)_2$  als reaktives Zwischenprodukt auftritt [10]. Zur Darstellung weiterer Nitridokomplexe wurde deshalb  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  direkt mit den Edukten umgesetzt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ ist in 5 Teilgebiete gegliedert. Im Teil 3A wird der lewissaure Charakter von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gegenüber Triphenylphosphan als Base untersucht. Auch Teil 3B widmet sich dem lewissauren Charakter von Vanadium-(chlorimid)-trichlorid, aber hier wird das weniger basische Dimethylphenylphosphan als Edukt eingesetzt. Die Umsetzungen mit Pyridin und komplexierenden Lösungsmitteln werden in Teil 3C beschrieben. Im Teil 3D wird über das Reaktionsverhalten von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  und  $\text{VN}$  gegenüber der Lewissäure  $\text{ReCl}_5$  berichtet. Im letzten Teil (3E) wird die Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit Lewissäuren betrachtet. Im gesamten Kapitel wird das Potential von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  als nitridübertragendes Reagenz untersucht.

#### 3A Die Lewisbase $\text{PPh}_3$

In diesem Abschnitt soll das komplexchemische Verhalten sowie der lewissaure Charakter von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gegenüber Triphenylphosphan untersucht werden. Frühere Untersuchungen ergaben, dass sich Vanadium-(chlorimid)-trichlorid mit Lewisbasen wie Pyridin unter  $\text{Cl}^+$ -Abgabe zu ionischen Verbindungen mit  $[\text{Cl}_3\text{VN}]^-$ -Einheiten umsetzen soll. So postulierten J. Strähle und K. Dehnicke 1965 die Darstellung der Verbindung  $[\text{VNCl}_3]^-[\text{Cl}(\text{py})_2]^+$  [2]. K.-P. Lörcher [11], der ebenso den lewisamphotereren Charakter von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  untersuchte, konnte keine Ergebnisse finden, die diesen Reaktionsmechanismus unterstützen. Er fand bei der Umsetzung von Triphenylphosphan mit Vanadium-(chlorimid)-trichlorid in Tetrachlorkohlenstoff die Verbindung  $\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)\text{VNCl}$ . Deshalb sollen hier weitere Umsetzungen des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit der Lewisbase  $\text{PPh}_3$  beschrieben werden und dessen Reaktionsverhalten durch strukturelle Untersuchungen an den Produkten aufgeklärt werden.

### 3A.1 Umsetzung von PPh<sub>3</sub> und Cl<sub>3</sub>VNCl

#### 3A.1.1 [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][VCl<sub>4</sub>]

##### 3A.1.1a Darstellung von [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][VCl<sub>4</sub>]

Die Darstellung von [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][VCl<sub>4</sub>] erfolgt durch eine Festkörperreaktion in der Ampulle. Frisch umkristallisiertes Triphenylphosphan wird gut mit Cl<sub>3</sub>VNCl verrieben, in eine Glasampulle überführt und unter Vakuum abgeschmolzen. Da die Edukte einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, wird die Ampulle dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird einige Tage bei einer Temperatur von 130 °C gehalten und anschließend langsam abgekühlt. Man erhält einen Schmelzkuchen, in dem das Produkt in Form lilafarbiger Blöcke anfällt. Die Aufbereitung erfolgt unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox, da [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][VCl<sub>4</sub>] nicht luftstabil ist.



Auch in diesem Fall erfolgt eine Übertragung des Nitridions von Cl<sub>3</sub>VNCl zum Reaktionspartner.

##### 3A.1.1b Spektroskopische Untersuchung von [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][VCl<sub>4</sub>]

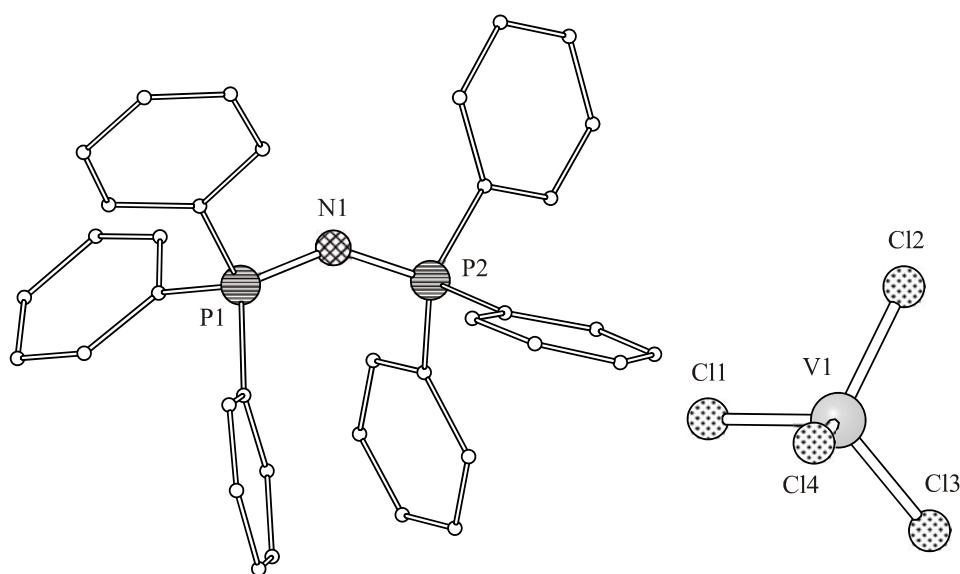
Das [VCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Fragment stellt im FAB<sup>-</sup>-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei m/z = 190. Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum findet man bei m/z = 538 den Molekülionenpeak von [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>.

**Tabelle 1:** MS-Peaks von  $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$ .

Peak [m/z]	Intensität [%]	Fragment
190	100	$[VCl_4]^-$
538	100	$[(PPh_3)_2N]^+$
278	20	$[PPh_3N]^+$
262	30	$[PPh_3]^+$

### 3A.1.1c Kristallstruktur von $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$

$[(PPh_3)_2N][VCl_4]$  kristallisiert in Form lilafarbiger, luftempfindlicher Blöcke. Ein Kristall der Größe  $0,1 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}^3$  wurde mit Voltaleffett auf einem Glasfaden befestigt. Die Messung erfolgte bei 213 K unter Stickstoffkühlung auf einem Stoe IPDS-Diffraktometer. Im Beugungswinkelbereich von  $\theta = 2,38 - 26,06^\circ$  wurden mit  $MoK_\alpha$ -Strahlung 11153 Reflexe mit  $\varphi$ -Scans erfasst, von denen 1030 unabhängige Reflexe eine Intensität  $I > 2\sigma(I)$  aufwiesen. Die Messung konnte nur zu 73,8 % fertig gestellt werden, da Kühlungsprobleme auftraten. Zur Strukturlösung in der Raumgruppe  $P2_1/c$  wurden Direkte Methoden eingesetzt. Eine Absorptionskorrektur wurde empirisch berechnet. Die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Die Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle übrigen Atome führte danach zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0560. Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von  $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$  sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Abbildung 3:** Kristallstruktur von  $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$ .

**Tabelle 2:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][VCl<sub>4</sub>].

Verbindung		[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N][VCl <sub>4</sub> ]
Formel		V Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N C <sub>36</sub> H <sub>30</sub>
Molmasse		731,29 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterparameter	a	1783,1(3) pm
	b	933,0(1) pm
	c	2205,2(3) pm
	α	90°
	β	103,9(2)°
	γ	90°
Zellvolumen	V	3561,1(1)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	ρ <sub>x</sub>	1,364 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		MoK <sub>α</sub>
Messtemperatur	T	213 K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	0,695 mm <sup>-1</sup>
F(000)		1496
Kristallgröße		0,1 × 0,1 × 0,1 mm <sup>3</sup>
Messmethode		φ-Scans
Messbereich	θ	2,38 - 26,06°
	hkl	-21 → 14, -11 → 9, -27 → 27
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		2 %
Anzahl gemessener Reflexe		11153
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		5540/0,1875
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2σ(I)		1030
Absorptionskorrektur		Difabs
Max./Min. Transmission		0,608/0,135
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		397
Gewichtsschema	w	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )+(0,0162P) <sup>2</sup> ]
	P	(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Gütefaktoren, I>2σ(I)	R <sub>1</sub>	0,0560
	wR <sub>2</sub>	0,0852
Goof	S	0,628

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 41 (siehe Seite 96) aufgeführt.

### 3A.1.1d Diskussion der Struktur von $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$

$[(PPh_3)_2N][VCl_4]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (siehe Abbildung 3). Das  $[VCl_4]^-$ -Anion bildet ein regelmäßiges Tetraeder. Mit 220,1(5) - 221,9(5) pm weist dieses Ion nahezu äquidistante Vanadium-Chlor-Bindungen auf. Alle Winkel zwischen den Chloratomen und dem Vanadiumatom entsprechen mit minimalen Abweichungen dem Tetraederwinkel. Die Struktur des Bis-(triphenylphosphoran)-imins wurde hinreichend diskutiert [16]. Die Phosphorangruppen werden von einem Stickstoffatom überbrückt. Der P-N-P-Winkel wird mit  $142,0(8)^\circ$  dem sterischen Anspruch des freien Elektronenpaares am Stickstoff gerecht. Mit 155,6(1) pm (P2-N1-Abstand) und 159,5(1) pm (P1-N1-Abstand) liegen die Stickstoff-Phosphor-Bindungen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, was auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Bindungsanteile zurückzuführen ist. Alle relevanten Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungsabstände in  $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$ in [pm]			
V1 - Cl4	220,1(5)	V1 - Cl1	221,9(5)
V1 - Cl2	220,7(5)	P1 - N1	159,5(1)
V1 - Cl3	221,0(4)	P2 - N1	155,6(1)

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungswinkel in  $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $[(PPh_3)_2N][VCl_4]$ in [°]			
Cl4 - V1 - Cl2	107,6(2)	Cl2 - V1 - Cl1	109,9(2)
Cl4 - V1 - Cl3	110,6(2)	Cl3 - V1 - Cl1	107,4(2)
Cl2 - V1 - Cl3	109,8(2)	P2 - N1 - P2	142,0(8)
Cl4 - V1 - Cl1	111,6(2)		



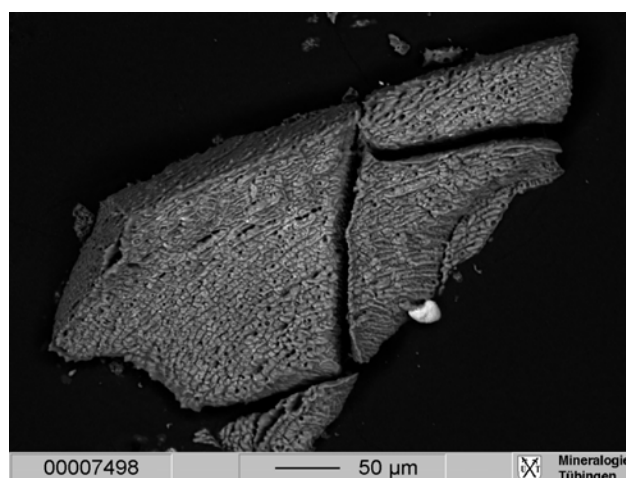
### 3A.1.2 $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

#### 3A.1.2a Darstellung von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Das  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  kann auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden. Einerseits lässt es sich durch eine komplexchemische Reaktion darstellen, andererseits über eine Feststoffreaktion in der Glasampulle. Im ersten Fall setzt man (unter Eiskühlung)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit  $\text{PPh}_3$  in Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre um. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden gerührt und anschließend mit n-Hexan überschichtet. Nach einer Woche kristallisiert  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  in Form türkiser Blöcke aus. Für den zweiten Reaktionsweg werden die Ausgangsverbindungen im Achatmörser gemischt, in eine Glasampulle überführt und unter Vakuum und Stickstoffkühlung abgeschweißt. Das Gemisch wird mehrere Tage auf  $220\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und langsam abgekühlt. Hier entstehen ebenfalls türkisfarbene Blöckchen. Vermutlich reagiert  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit  $\text{PPh}_3$  unter primärer Bildung von  $\text{VNCl}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$ .  $\text{VNCl}_2$  wird dann von  $\text{OPPh}_3$  komplexiert, das seinerseits offenbar durch Oxidation von  $\text{PPh}_3$  mit  $\text{O}_2$  entsteht.

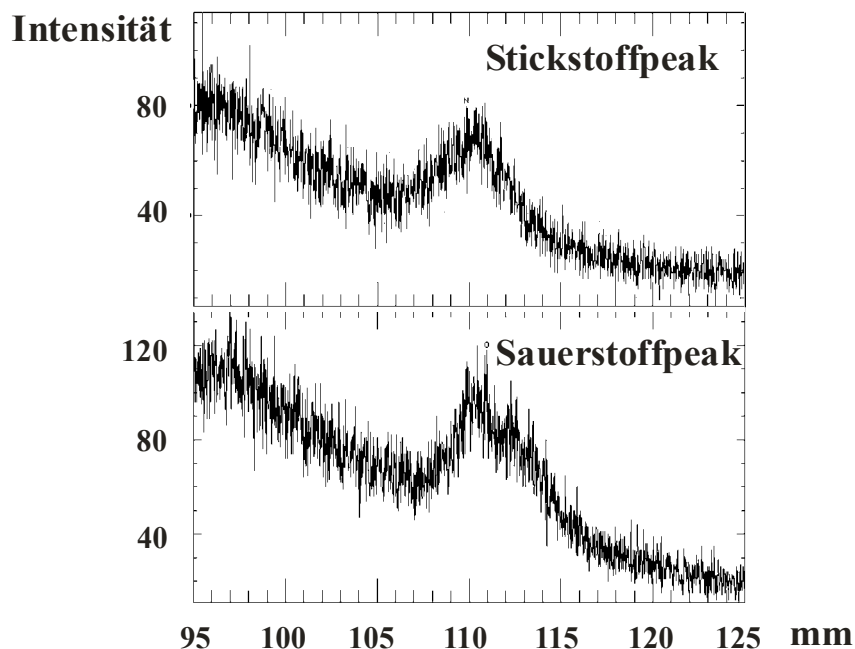
#### 3A.1.2b Spektroskopische Untersuchungen von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Eine eindeutige, qualitative Bestimmung des Stickstoffs in  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  war durch wellenlängen-dispersive Röntgenmikroanalyse mittels Mikrosonde möglich.



**Abbildung 4:** Compoaufnahme des  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ -Kristalls.

Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl ( $\varnothing < 1 \mu\text{m}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einer Stromstärke von 15 mA verwendet. Zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff wurden zwei Standards benutzt. Zur N-Bestimmung wurde gegen LEDN, ein maschineninterner Standard, welcher kein Sauerstoff enthält, gemessen. Zur O-Bestimmung wurde der interne Standard LED1H verwendet. Dieser enthält keinen Stickstoff. Das Ergebnis des qualitativen Scans ist in Abbildung 5 zu sehen. Im oberen Teil der Abbildung ist der Stickstoffpeak wie zu erwarten bei 110 mm zu erkennen. Im unteren Teil ist der Sauerstoffpeak (110 mm) abgebildet. Eine quantitative Analyse konnte nicht erreicht werden, da die Kristalle nicht für eine ZAF-Korrektur geeignet waren. Die Z(Atomzahl) A(Absorption) F(Fluoreszenz) ist eine Matrix-Korrektur, für die ein perfekt ebener und homogener Körper mit einer Mindestgröße von ca. 25  $\mu\text{m}$  erforderlich ist. Sind die Anforderungen für eine ZAF-Korrektur gewährleistet, so lässt sich die Atomzahl Z ermitteln. Die Abbildung 4 stellt die COMPO-Aufnahme von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  dar. Man erkennt hellere und dunklere Bereiche, was auf eine nicht homogene Verteilung von Z schließen lässt.



**Abbildung 5:** WDS-Röntgenmikroanalyse zur Unterscheidung von Stickstoff und Sauerstoff.

Im IR-Spektrum von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  erkennt man deutlich die Banden des Triphenylphosphanoxidliganden bei 1437, 1146, 1121, 1089, 751, 726 und  $537\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $1005\text{ cm}^{-1}$  erscheint die  $\text{V}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung. Die Banden im Bereich von  $260 - 385\text{ cm}^{-1}$  können den V-Cl-Schwingungen zugeordnet werden.

**Tabelle 5:** Absorptionsbanden von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Intensität
1005	$\nu(\text{V}\equiv\text{N})$	sst
385	$\nu(\text{V}-\text{Cl})$	st

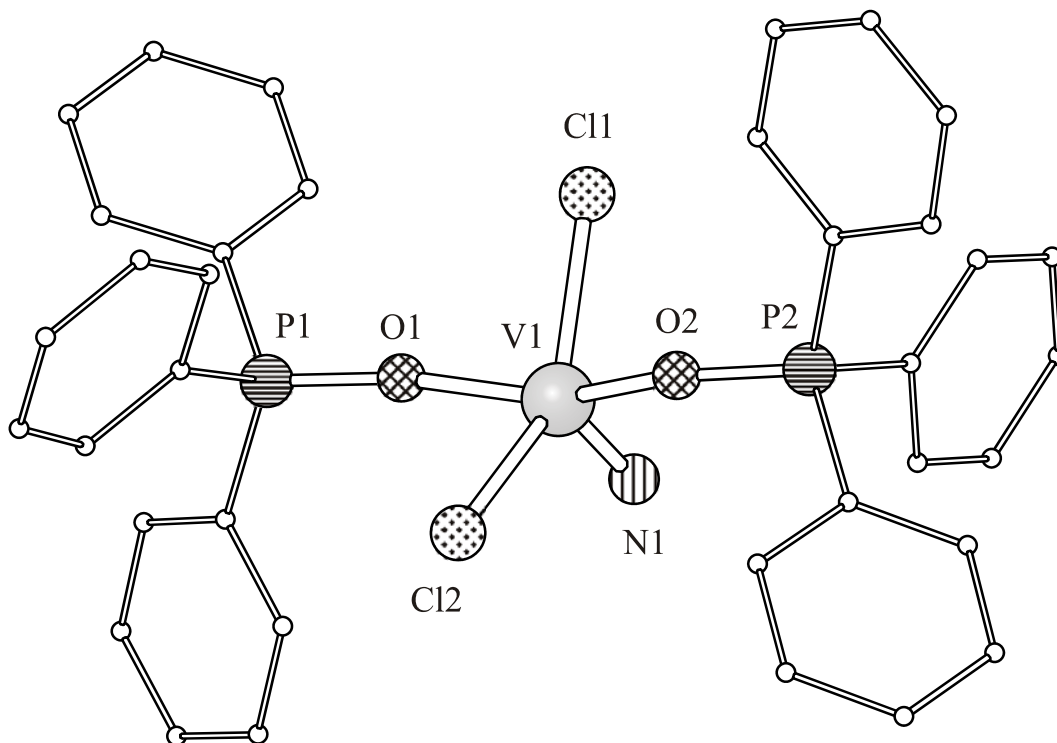
Von der Substanz wurde ein  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum aufgenommen. Ein  $\text{M}^+$ -Peak konnte nicht gefunden werden. Auch im Massenspektrum kann man den Stickstoff anhand der Fragmente nachweisen. Im Spektrum erkennt man bei  $279\text{ m/z}$  (100 %) den Peak des Triphenylphosphanoxidliganden.

**Tabelle 6:** MS-Peaks von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

Peak [m/z]	Intensität [%]	Fragment
658	52	$(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2\text{VNCl}$
639	23	$(\text{PPh}_3)_2\text{OVNCl}$
622	24	$(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2\text{VN}$
279	100	$\text{PPh}_3=\text{O}$
201	50	$\text{PPh}_2=\text{O}$

### 3A.1.2c Kristallstruktur von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Ein türkiser  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ -Kristall der Größe  $0,2 \times 0,2 \times 0,15 \text{ mm}^3$  wurde mit Voltaleffett auf einem Glasfaden befestigt. Von dem Kristall, der monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, wurde der Beugungswinkelbereich von  $\theta = 5,09 - 64,99^\circ$  bei 213 K unter Stickstoffkühlung mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung auf einem CAD4-Diffraktometer gemessen. Es wurden 6761 Reflexe mit  $\omega$ -Scans erfasst, von denen 3201 eine Intensität  $I > 2\sigma(I)$  aufwiesen. Der Zerfall des Kristalls während der Messung betrug 4 %. Eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $P2_1/c$  wurde mit Direkten Methoden erreicht. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über  $\psi$ -Scans. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Die Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle übrigen Atome führte danach zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0627. In Tabelle 7 sind die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  aufgeführt.



**Abbildung 6:** Kristallstruktur von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

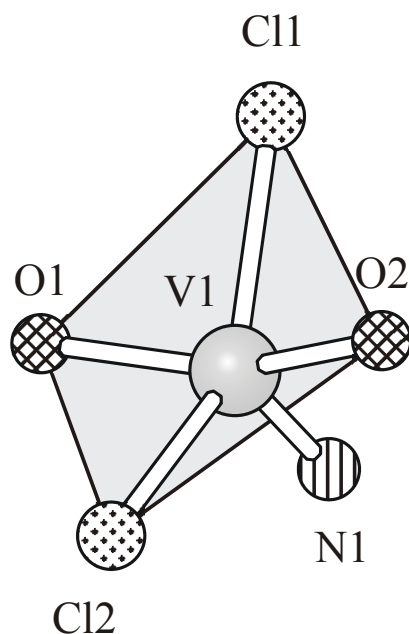
**Tabelle 7:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

Verbindung		$\text{VNCl}_2(\text{OPC}_{18}\text{H}_{15})_2$
Formel		V Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N C <sub>36</sub> H <sub>30</sub>
Molmasse		692,39 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterparameter	a	2167,0(4) pm
	b	1821,3(1) pm
	c	1111,1(3) pm
	α	90°
	β	51,1(1)°
	γ	90°
Zellvolumen	V	3412,9(1)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	ρ <sub>x</sub>	1,348 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		CuK <sub>α</sub>
Messtemperatur	T	213 K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	5,014 mm <sup>-1</sup>
F(000)		1424
Kristallgröße		0,2 × 0,2 × 0,15 mm <sup>3</sup>
Messmethode		ω-Scans
Messbereich	θ	5,09 - 64,99°
	hkl	-25 → 20, 0 → 21, -13 → 13
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		4 %
Anzahl gemessener Reflexe		6761
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		5790/0,0481
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2σ(I)		3207
Absorptionskorrektur		ψ-Scans
Max./Min. Transmission		0,95428/0,76145
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		397
Gewichtsschema	w	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0,0748P) <sup>2</sup> ]
	P	(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3
Gütefaktoren, I>2σ(I)	R <sub>1</sub>	0,0627
	wR <sub>2</sub>	0,1361
Goof	S	0,995

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 42 (siehe Seite 98) aufgeführt.

### 3A.1.2d Diskussion der Struktur von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

$\text{Cl}_2\text{VN}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Vanadiumatom ist fünffach koordiniert. Die zwei Chloratome und die zwei Sauerstoffatome sowie das dreifach gebundenen Stickstoffatom ordnen sich in Form einer quadratischen Pyramide um das Vanadiumatom (siehe Abbildung 6) an. Die Bindungslängen von V-O sind mit 199,1(4) pm und 200,1(4) pm nahezu gleich. Ebenso sind die V-Cl-Bindungen mit 231,5(2) pm und 231,8(2) pm fast identisch. Der  $\text{V}\equiv\text{N}$ -Abstand beträgt 157,3(4) pm und liegt damit im typischen Bereich für die Metall-Stickstoff-Dreifachbindung. Die Chlor- und Sauerstoffatome sind durch den sterischen Anspruch der Vanadium-Stickstoff-Bindung aus der idealen Ebene gedrückt. Der Abstand der Cl1-O1-Cl2-O2-Ebene zum Vanadiumatom beträgt 65,23 pm (Abbildung 7).



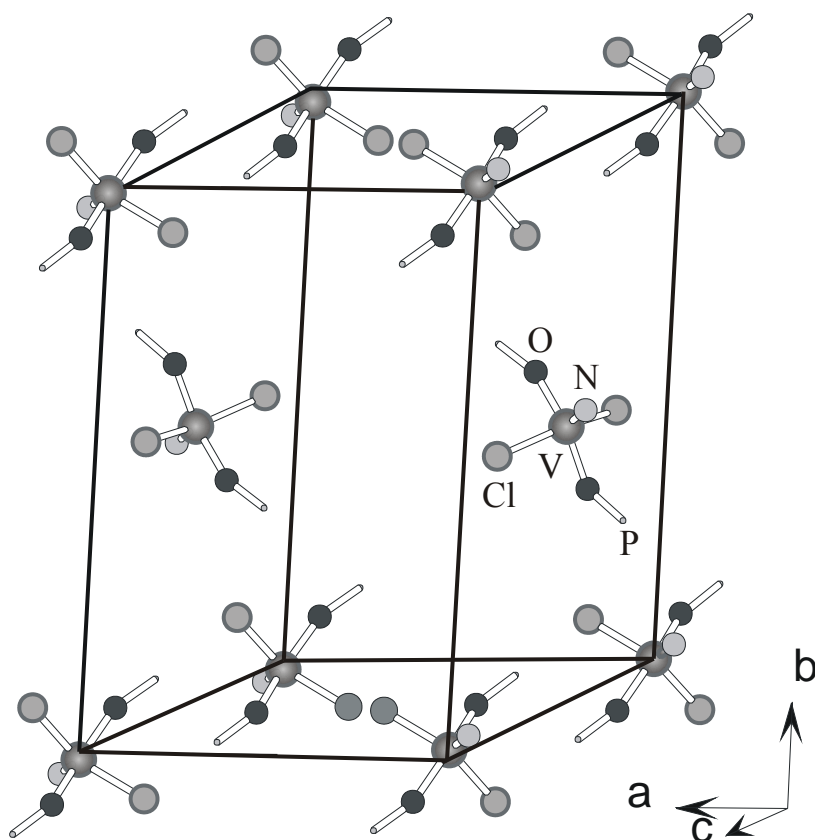
**Abbildung 7:** Gerüst der Struktur von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  (die  $\text{PPh}_3$ -Liganden sind nicht dargestellt).

**Tabelle 8:** Ausgewählte Abstände in  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ in [pm]			
V1 - N1	157,3(4)	V1 - Cl2	231,8(2)
V1 - O2	199,1(4)	O1 - P1	150,2(4)
V1 - O1	200,1(4)	O2 - P2	149,4(4)
V1 - Cl1	231,5(2)		

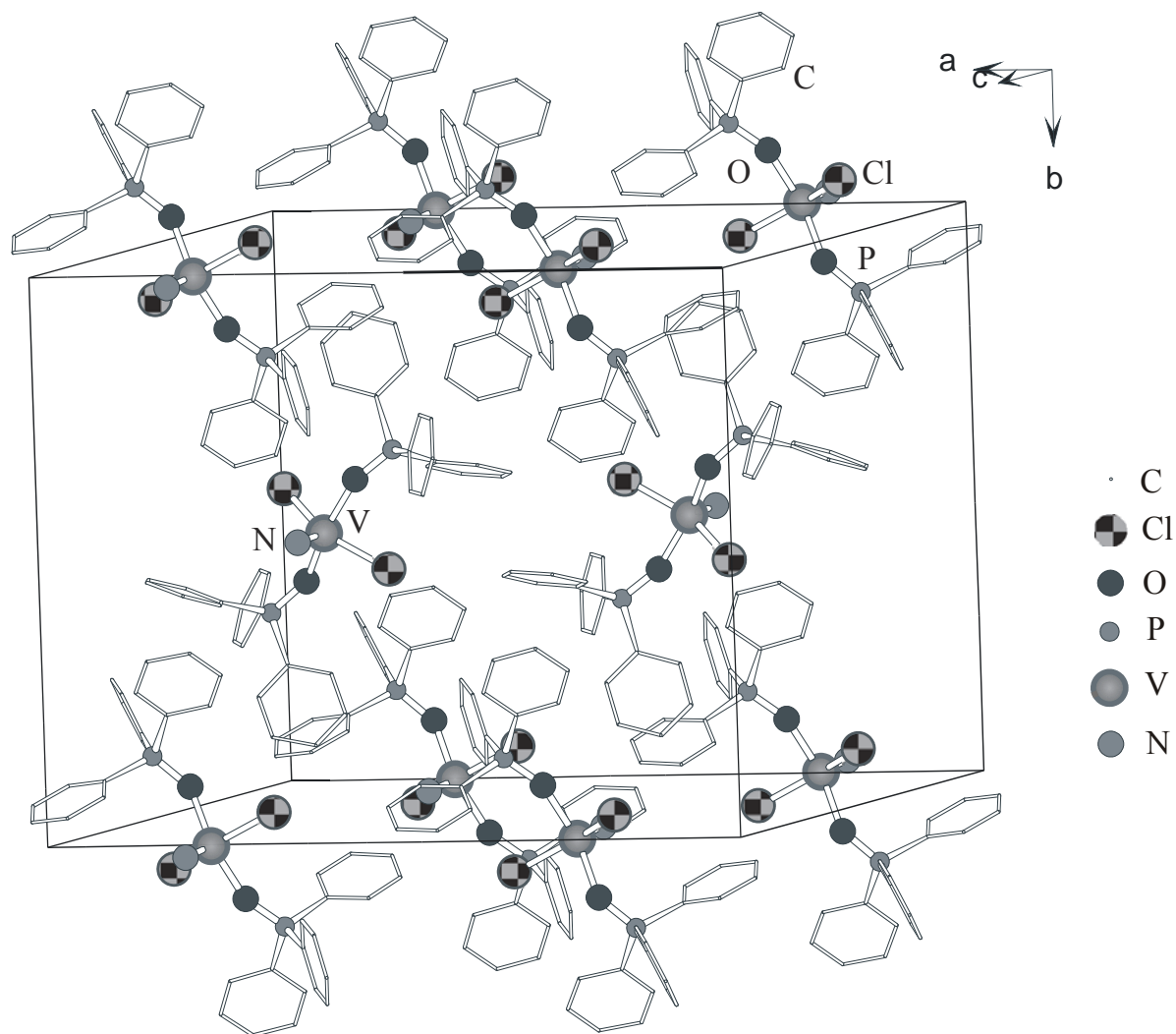
**Tabelle 9:** Ausgewählte Winkel in  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ in [°]			
N1 - V1 - O2	101,6(2)	O1 - V1 - Cl1	85,8(1)
N1 - V1 - O1	102,3(2)	O2 - V1 - Cl2	84,1(1)
O2 - V1 - O1	156,1(2)	O1 - V1 - Cl2	87,1(1)
N1 - V1 - Cl1	107,2(2)	Cl1 - V1 - Cl2	143,7(8)
N1 - V1 - Cl2	109,1(2)	P1 - O1 - V1	145,0(2)
O2 - V1 - Cl1	88,2(1)	P2 - O2 - V1	157,9(3)



**Abbildung 8:** Ausschnitt aus der Elementarzelle des  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

Eine Elementarzelle des  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  enthält 4 Formeleinheiten. Sie ist in Abbildung 9 dargestellt. Man kann die Anordnung der Moleküle auch als A-zentrierte Zelle betrachten (siehe Abbildung 8). Die Moleküle ordnen sich untereinander in einer Kette entlang der V-N-Bindung an, die entlang der c-Achse verläuft. Wechselwirkungen der  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ -Moleküle untereinander sind aufgrund der großen Abstände ausgeschlossen. Die Ketten verlaufen zudem abwechselnd in -c und +c-Richtung.



**Abbildung 9:** Anordnung der  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ -Einheiten in der Elementarzelle.



## 3B Die Lewisbase $\text{PMe}_2\text{Ph}$

Bei den Umsetzungen mit Triphenylphosphan konnte kein lewissaurer Charakter von Vanadium-(chlorimid)-trichlorid nachgewiesen werden. Es kam immer zu einer Zersetzung des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ . Deshalb sollte es mit einem weniger basischen Reaktanten umgesetzt werden. Da Dimethylphenylphosphan bei Raumtemperatur flüssig vorliegt, ist die Umsetzung bei schonenden Temperaturen möglich. Außerdem ist der Platzbedarf dieses Phosphans geringer, so dass die sterische Hinderung erniedrigt sein sollte.

### 3B.1 Umsetzung von $\text{PMe}_2\text{Ph}$ und $\text{Cl}_3\text{VNCl}$

#### 3B.1.1 $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$

##### 3B.1.1a Darstellung von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$

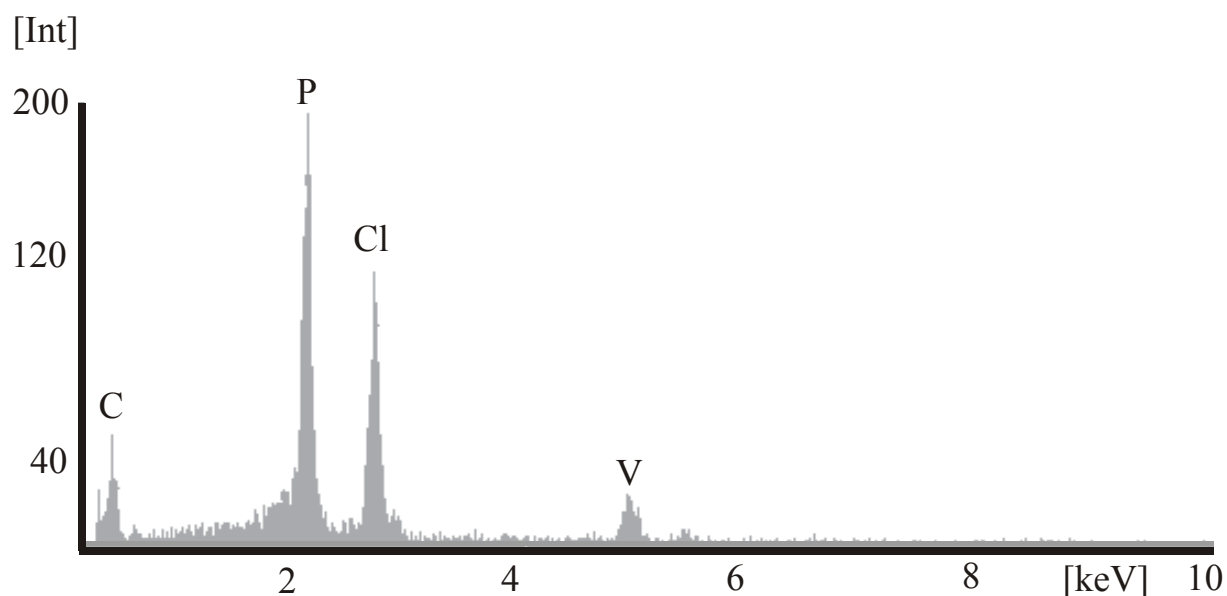
Vanadium-(chlorimid)-trichlorid wird unter Schutzgasatmosphäre in eine Ampulle gegeben und mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, um eine heftige Reaktion bei der Zugabe von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  zu vermeiden. Anschließend wird das Dimethylphenylphosphan hinzu gegeben. Unter Kühlung wird die Ampulle abgeschmolzen. Sie wird 5 Tage auf  $45\text{ °C}$  erhitzt und dann langsam abgekühlt. Man erhält das Produkt in Form gelber, luftempfindlicher Kristalle.

### 3B.1.1b Spektroskopische Untersuchung von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$

Mit energie-dispersiver Röntgenmikroanalyse wurde an der Mikrosonde eine Elementaranalyse angefertigt. Außer Wasserstoff wurden alle in der Verbindung  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  vorkommenden Elemente nachgewiesen. Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl ( $\text{Ø} < 1 \mu\text{m}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einer Stromstärke von 15 mA verwendet. Die EDS-Aufnahme ist in Abbildung 10 dargestellt. Die dazugehörigen Emissionslinien sind in Tabelle 10 aufgeführt. Bei 2,01 keV ist die  $\text{K}_\alpha$ -Linie von Phosphor zu sehen. Darauf folgt bei 2,3 keV der KL-Übergang von Chlor. Bei 4,95 keV ist die  $\text{K}_\alpha$ -Linie von Vanadium zu sehen.

**Tabelle 10:** Emissionslinien von  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$ .

E [keV]	Element	Übergang
0,27	C	KL
2,01	P	$\text{KL}_{\text{III}}$
2,30	Cl	$\text{KL}_{\text{III}}$
4,95	V	$\text{KL}_{\text{III}}$



**Abbildung 10:** EDS-Spektrum der Verbindung  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$ .

**3B.1.1c Kristallstruktur von  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$** 

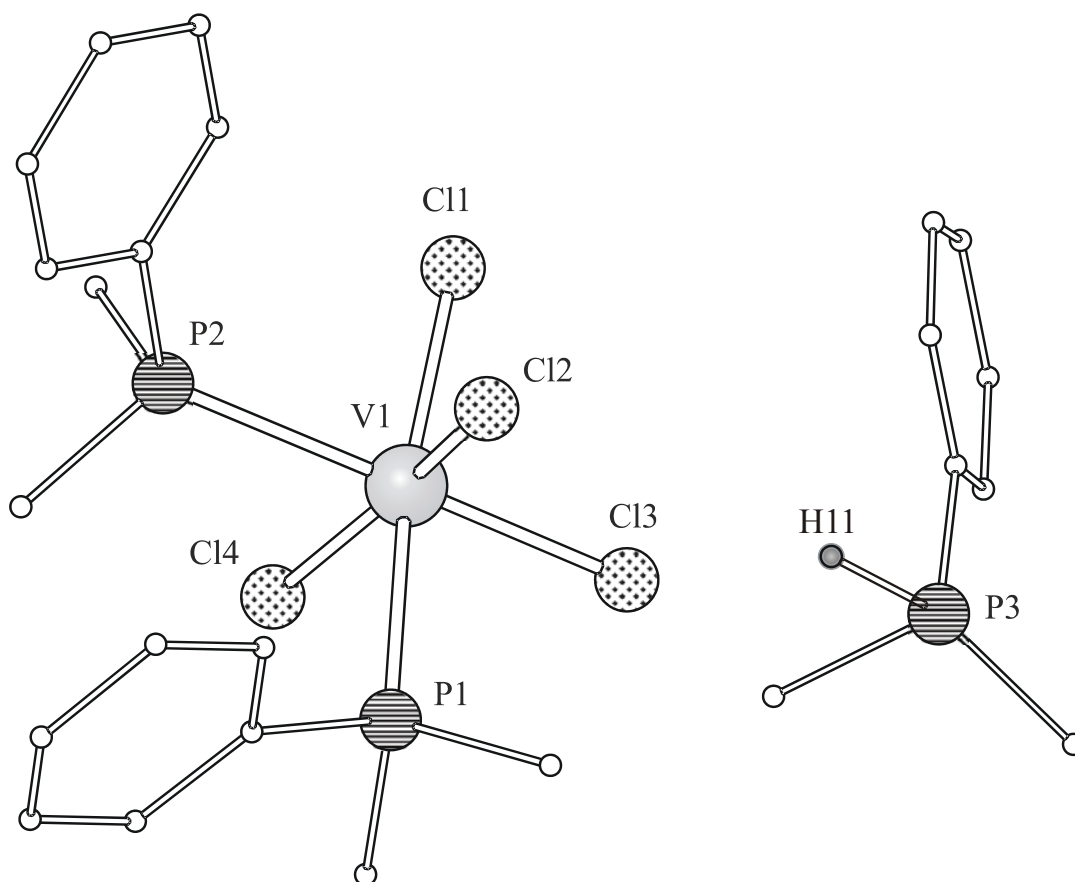
$[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  kristallisiert triklin in Form gelber, luftempfindlicher Blöcke mit den Gitterkonstanten  $a = 959,4(1)$  pm,  $b = 961,3(1)$  pm,  $c = 1674,4(2)$  pm,  $\alpha = 98,7(9)^\circ$ ,  $\beta = 101,8(1)^\circ$ ,  $\gamma = 99,1(1)^\circ$ . Ein Kristall der Größe  $0,5 \times 0,25 \times 0,05$  mm<sup>3</sup> wurde mit Voltaleffett auf einem Glasfaden befestigt und auf einem CAD4-Diffraktometer vermessen. Die Messung erfolgte bei 223 K unter Stickstoffkühlung. Im Beugungswinkelbereich von  $\theta = 5,01 - 65,10^\circ$  wurden mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung 9798 Reflexe mit  $\omega$ -Scans erfasst. Zur Strukturlösung in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  wurden Direkte Methoden eingesetzt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über  $\psi$ -Scans. Die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome für die Phenylringe und  $\text{CH}_3$ -Gruppen wurden in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Das Wasserstoffatom am Phosphor konnte durch Differenzfourieranalyse gefunden und isotrop verfeinert werden. Die anisotrope Verfeinerung führte unter Vernachlässigung der H-Atome zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0696. Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  sind in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-$   $[\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$ .

Verbindung		$[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$
Formel		V Cl <sub>4</sub> P <sub>3</sub> C <sub>24</sub> H <sub>34</sub>
Molmasse		611,19 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P \bar{1}$
Gitterparameter	a	959,4(8) pm
	b	961,3(8) pm
	c	1674,4(2) pm
	$\alpha$	98,7(9)°
	$\beta$	101,8(7)°
	$\gamma$	99,0(7)°
	Zellvolumen	V
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	$\rho_x$	1,385 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		CuK $\alpha$
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$	7,816 mm <sup>-1</sup>
F(000)		628
Kristallgröße		0,5 × 0,25 × 0,05 mm <sup>3</sup>
Messmethode		$\omega$ -Scans
Messbereich	$\theta$	5,01 - 65,10°
	hkl	-10 → 11, -11 → 11, -19 → 19
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		3 %
Anzahl gemessener Reflexe		9798
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		5004/0,2708
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$		3047
Absorptionskorrektur		$\psi$ -Scans
Max./Min. Transmission		0,7327/0,4582
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		293
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0052P)^2]$
	P	$(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R <sub>1</sub>	0,0696
	wR <sub>2</sub>	0,1457
Goof	S	0,978

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 43 (siehe Seite 99) aufgeführt.

### 3B.1.1d Diskussion der Struktur von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$



**Abbildung 11:** Kristallstruktur von  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$ .

$[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^- [\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es enthält zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Vanadiumatom liegt in der Oxidationsstufe +III vor. Es ist oktaedrisch von vier Chloratomen und zwei Dimethylphenylphosphanliganden umgeben. Die zwei  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Liganden sind nicht transständig angeordnet, wie man auf Grund des sterischen Einflusses vermuten würde. Die Vanadiumeinheit ist einfach negativ geladen. Die Ladung wird von  $[\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  als Gegenion ausgeglichen. Im Kation liegt das Phosphoratom fünfwertig vor, als Ligand am Vanadiumatom dagegen dreiwertig. Die V-Cl-Abstände liegen mit 232,2(2) - 239,5(1) pm in dem dafür typischen Bereich. Die Vanadium-Phosphor-Bindungslängen betragen 256,6(2) pm und 256,8(2) pm. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind den Tabellen 12 und 13 zu entnehmen.

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungsabstände in  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-[\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-[\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$ in [pm]			
V1 - Cl4	232,2(2)	V1 - Cl1	239,5(1)
V1 - Cl2	232,6(2)	V1 - P2	256,6(2)
V1 - Cl3	237,5(2)	V1 - P1	256,8(2)

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungswinkel in  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-[\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-[\text{HPMe}_2\text{Ph}]^+$ in [°]			
Cl4 - V1 - Cl2	161,4(7)	Cl3 - V1 - P2	172,4(7)
Cl4 - V1 - Cl3	100,3(8)	Cl2 - V1 - P2	83,2(5)
Cl1 - V1 - Cl4	94,2(8)	Cl3 - V1 - P1	80,1(7)
Cl3 - V1 - Cl1	95,2(7)	Cl2 - V1 - P1	89,3(7)
Cl1 - V1 - Cl2	96,1(7)	Cl4 - V1 - P1	86,3(5)
Cl3 - V1 - Cl2	91,3(6)	Cl1 - V1 - P1	174,2(9)
Cl4 - V1 - P2	85,4(7)	P2 - V1 - P1	99,8(6)
Cl1 - V1 - P2	81,4(7)		

Da sich mittels Festkörperchemie kein Vanadiumkomplex mit isolieren ließ, sollte nun versucht werden, neue Produkte durch Reaktionen ohne Temperatureinwirkung zu erhalten. Leider ließen sich auch hier nicht die gewünschten Produkte erhalten, sondern nur Nebenprodukte wie  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$  und  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ , die nachfolgend beschrieben werden.

### 3B.1.2 HPMe<sub>2</sub>PhCl

#### 3B.1.2a Darstellung von HPMe<sub>2</sub>PhCl

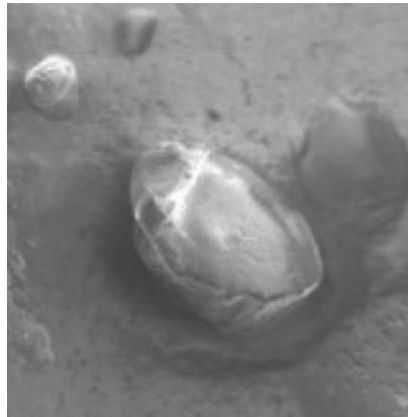
Man gibt PMe<sub>2</sub>Ph unter Schutzgas in ein Schlenkgefäß und friert es mit flüssigem Stickstoff ein. Nun gibt man Vanadium-(chlorimid)-trichlorid hinzu. Unter Schutzgas lässt man das Reaktionsgemisch eine Woche stehen. Man erhält am Gefäßrand farblose Kristalle der Zusammensetzung HPMe<sub>2</sub>PhCl. Auch diese Kristalle sind nicht luftstabil und müssen unter Schutzgas aufgearbeitet und gelagert werden.

#### 3B.1.2b Spektroskopische Untersuchungen von HPMe<sub>2</sub>PhCl

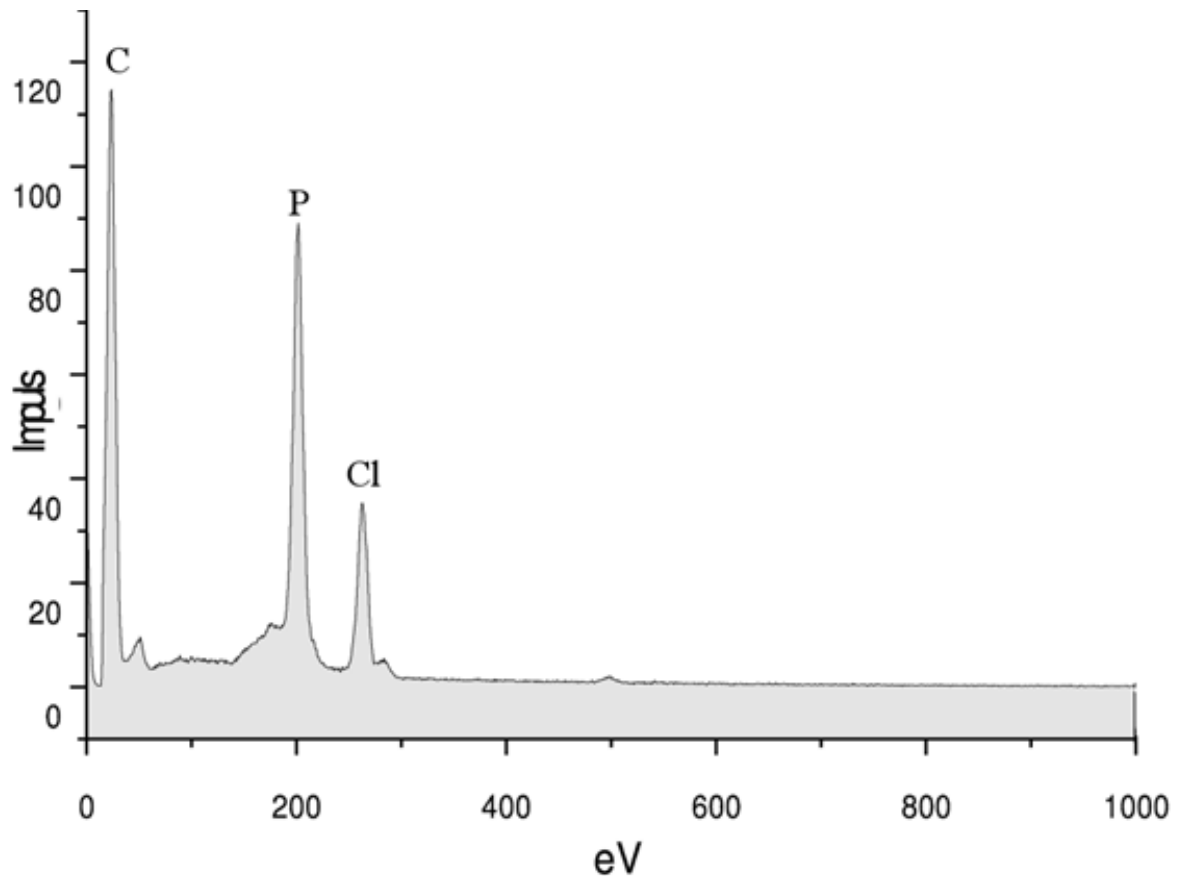
Die Elementaranalyse mit energie-dispersiver, standardfreier Röntgenmikroanalyse wurde an einem Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Ein Kristall wurde auf einen mit Kohlenstoff beklebten Probenträger aufgebracht. Bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-6}$  mbar wurde die Probe analysiert. Bilder der Kristalle wurden mit Sekundärstrahlen erstellt. Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einer Stromstärke von 10 mA verwendet. Die Analyse der Elemente ergab im Mittel folgende Werte:

**Tabelle 14:** EDS-Analyse von HPMe<sub>2</sub>PhCl.

Element	berechnet [%]	gefunden [%]
Cl	20,3	18,0
P	17,8	24,6
C	55,3	52,1



**Abbildung 12:** Sekundärelektronenbild eines HPMe<sub>2</sub>PhCl-Kristalls.



**Abbildung 13:** EDS-Aufnahme von HPMe<sub>2</sub>PhCl.

In Abbildung 13 ist die EDS-Analyse am Rasterelektronenmikroskop der Verbindung HPMe<sub>2</sub>PhCl zu sehen. Bei 27 eV ist der KL-Übergang von Kohlenstoff abgebildet. Darauf folgt bei 200 eV die Emissionslinie des Phosphors. Bei 230 eV erkennt man den KL<sub>III</sub>-Übergang von Chlor.



### 3B.1.2c Kristallstruktur von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$

Ein farbloser Kristall der Größe  $0,5 \times 0,3 \times 0,2 \text{ mm}^3$  wurde auf einen Glasfaden aufgebracht und bei 223 K unter Stickstoffkühlung auf einem CAD4-Diffraktometer vermessen. Er kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pca2_1$ . Im Messbereich von  $\theta = 5,42 - 64,93^\circ$  wurden 4483 Reflexe gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden. Eine anisotrope Verfeinerung führte zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0467. Der Zerfall des Kristalls während der Messung betrug 1,5 %. Alle Wasserstoffatomlagen wurden auf idealen Lagen berechnet. Alle Parameter der Strukturlösung sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

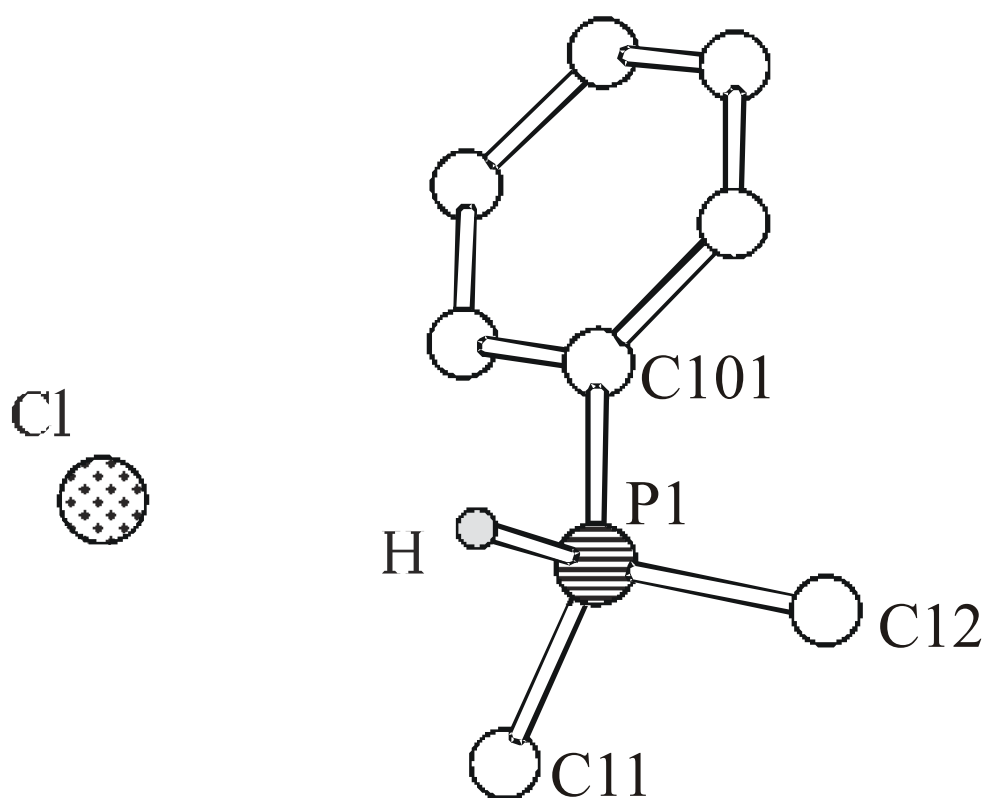


Abbildung 14: Kristallstruktur von  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$ .

**Tabelle 15:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von HPMe<sub>2</sub>PhCl.

Verbindung		HPMe <sub>2</sub> PhCl
Formel		Cl P C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>
Molmasse		698,38 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	a	2363,9(2) pm
	b	687,1(1) pm
	c	1127,6(1) pm
	α	90°
	β	90°
	γ	90°
Zellvolumen	V	1831,5(3)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	ρ <sub>x</sub>	1,266 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		CuK <sub>α</sub>
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	4,738 mm <sup>-1</sup>
F(000)		736
Kristallgröße		0,5 × 0,3 × 0,2 mm <sup>3</sup>
Messmethode		ω-Scans
Messbereich	θ	5,42 – 64,93°
	hkl	-2 → 27, -2 → 8, -12 → 13
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		1,5 %
Anzahl gemessener Reflexe		4483
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		3021/0,0562
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2σ(I)		2694
Absorptionskorrektur		ψ-Scans
Max./Min. Transmission		0,9696/0,5463
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		190
Gewichtsschema	w	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0,0727P) <sup>2</sup> +1,2007P]
	P	(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3
Gütefaktoren, I>2σ(I)	R <sub>1</sub>	0,0467
	wR <sub>2</sub>	0,1253
Goof	S	1,036

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 44 (siehe Seite 100) aufgeführt.

### 3B.1.2d Diskussion der Struktur von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$

In Abbildung 14 ist erkennbar, dass das Phosphoratom von einem Phenylring, zwei Methyl-Gruppen und einem Wasserstoffatom umgeben ist. Diese ordnen sich in Form einer verzerrten trigonalen Pyramide an. Das Phosphoratom besitzt eine Oxidationsstufe von +V, so dass das Molekül geladen ist. Als Gegenion dient ein Chloridion. Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen betragen 175,9(5) pm, 176,4(6) pm und 178,4(5) pm. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 16 und 17 zusammengestellt.

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungsabstände in  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$ in [pm]			
P1 - C11	175,9(5)	C102 - C103	140,4(8)
P1 - C12	176,4(6)	C103 - C104	135,4(9)
P1 - C101	178,4(5)	C104 - C106	135,6(1)
C101 - C105	139,0(7)	C105 - C106	141,9(8)
C101 - C102	139,1(7)		

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungswinkel in  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$ in [°]			
C11 - P1 - C12	110,3(3)	C101 - C102 - C103	119,8(6)
C11 - P1 - C101	111,2(2)	C104 - C103 - C102	119,9(7)
C12 - P1 - C101	110,0(2)	C103 - C104 - C106	121,4(6)
C105 - C101 - C102	119,9(5)	C101 - C105 - C106	118,5(6)
C105 - C101 - P1	119,9(4)	C104 - C106 - C105	120,4(6)
C102 - C101 - P1	120,3(4)		

### 3B.1.3 $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$

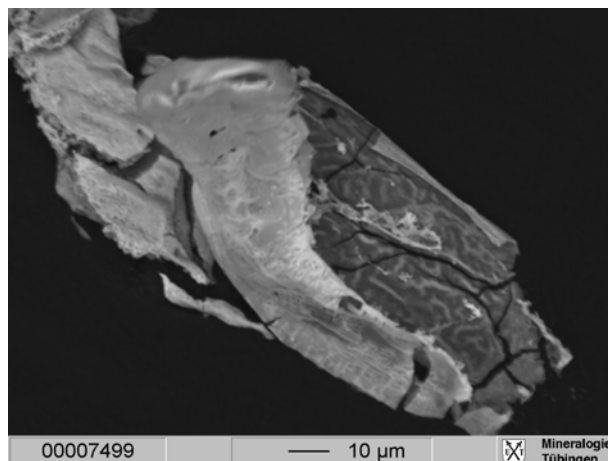
$\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  wurde von F. A. Cotton, J. Lu, T. Ren bereits 1994 synthetisiert und strukturell charakterisiert [27]. Die Darstellung der Verbindung erreichten sie lösungsmittelchemisch in Toluol aus  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . In Erwartung einer Nitridobrücke anstelle der Sauerstoffbrücke vom Vanadiumatom zum Phosphoratom wurden nähere Untersuchungen an der Verbindung unternommen. Bei der Untersuchung auf Stickstoff an der Mikrosonde wurde die Verbindung jedoch eindeutig als  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  identifiziert.

#### 3B.1.3a Darstellung von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$

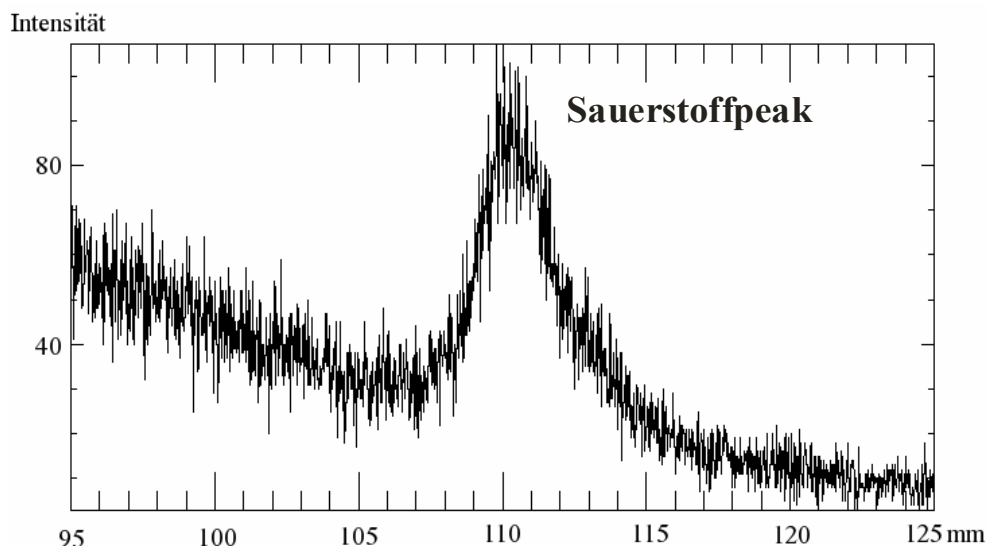
Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$  und kann neben diesen Produkt isoliert werden. Die Edukte werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zusammengeführt. Nach etwa einer Woche kristallisiert das Produkt in Form rosa farbiger Blöcke und ist an Luft einige Zeit stabil.

#### 3B.1.3b Spektroskopische Untersuchung an $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$

Von der Substanz wurde eine Elementaranalyse mit wellenlängen-dispersiver Röntgenmikroanalyse angefertigt. Die Sauerstoffanalyse wurde durch einen gezielten Scan gegen einen Sauerstoff enthaltenden Standard möglich. Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl ( $\varnothing < 1\text{ }\mu\text{m}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einer Stromstärke von 15 mA verwendet. Das Ergebnis des qualitativen Scans ist in Abbildung 16 zu sehen. In der Abbildung ist der Sauerstoffpeak wie zu erwarten bei 110 mm zu erkennen. Eine quantitative Analyse konnte nicht erreicht werden, da die Kristalle nicht für eine ZAF-Korrektur geeignet waren. Die Abbildung 15 stellt die COMPO-Aufnahme von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  dar. Man erkennt hellere und dunklere Bereiche, was auf eine nicht homogene Verteilung von Z schließen lässt.

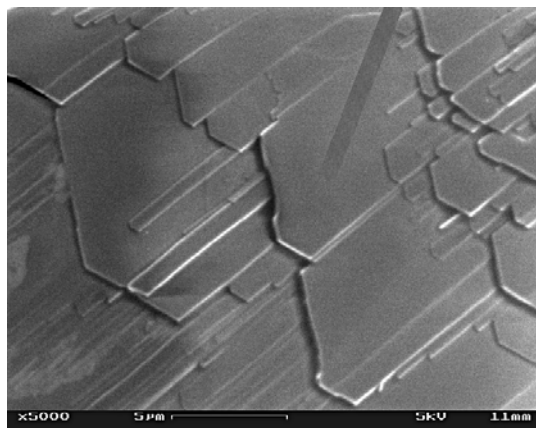


**Abbildung 15:** COMPO-Aufnahme eines  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ -Kristalls.

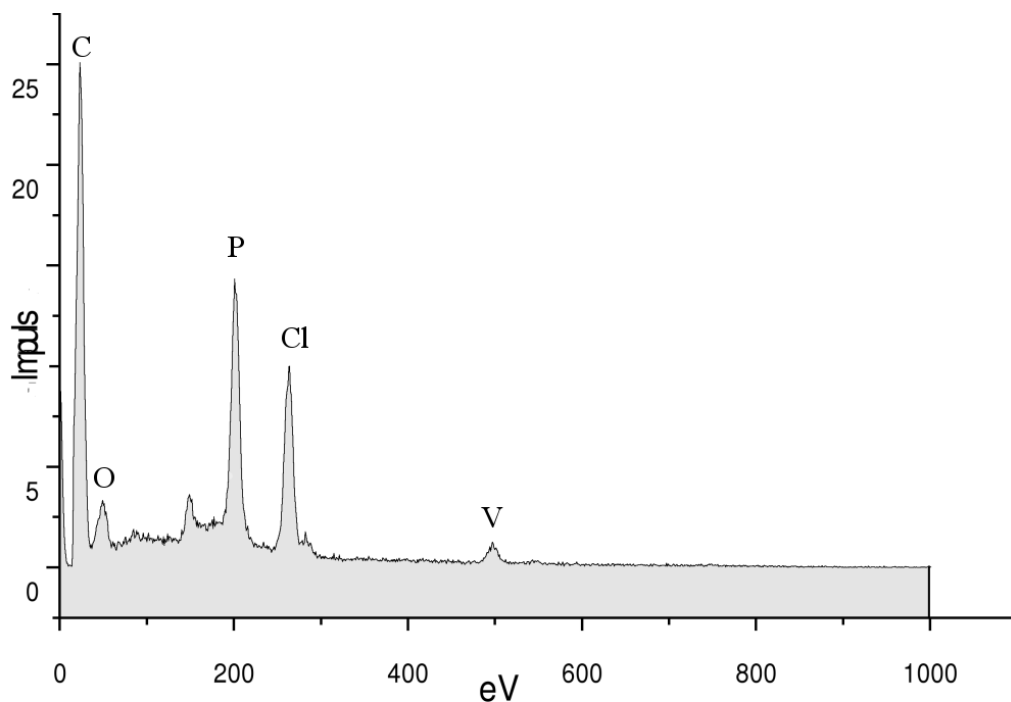


**Abbildung 16:** WDS-Analyse von Sauerstoff.

Um alle in  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  vorkommenden Elemente nachzuweisen, wurde mit energie-dispersiver, standardfreier Röntgenmikroanalyse am Rasterelektronenmikroskop ein EDS-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 18 dargestellt. Ein Kristall wurde auf einen mit Kohlenstoff beklebten Probenträger aufgebracht und bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-6}$  mbar analysiert. Bilder der Kristalle wurden mit Sekundärstrahlen erstellt. In Abbildung 17 ist die Oberfläche eines Kristalls in 5000-facher Vergrößerung abgebildet. Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV und einer Stromstärke von 10 mA verwendet.



**Abbildung 17:** Sekundärelektronenaufnahme von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ .



**Abbildung 18:** EDS-Aufnahme von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ .

In der EDS-Aufnahme ist bei 27 eV der KL-Übergang des Kohlenstoffs zu sehen. Bei 52,4 eV erkennt man die Emissionslinie von Sauerstoff. Darauf folgen mit 215 und 495 eV die Emissionslinien von Phosphor und Vanadium. Eine quantitative Aussage war nicht möglich, da der Kippwinkel der Probe zum Strahl  $55^\circ$  betragen muss. Dieser war hier undefiniert. Die Messzeit betrug 263 Sekunden und es wurde eine Primärenergie von 15 keV verwendet.

---

**3B.1.3c Kristallstruktur von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$** 

$\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  bildet rosafarbene Blöckchen. Jede Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Ein Kristall der Größe  $0,1 \times 0,1 \times 0,3 \text{ mm}^3$  wurde unter Stickstoffkühlung bei 203 K mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung auf einem Stoe IPDS-Diffraktometer vermessen. Die Substanz kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ . Es wurden 16409 Reflexe gemessen, von denen 1589 eine Intensität größer  $2\sigma$  aufwiesen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Wasserstoffatomlagen wurden berechnet. Die anisotrope Verfeinerung ergab einen  $R_1$ -Wert von 0,0595.

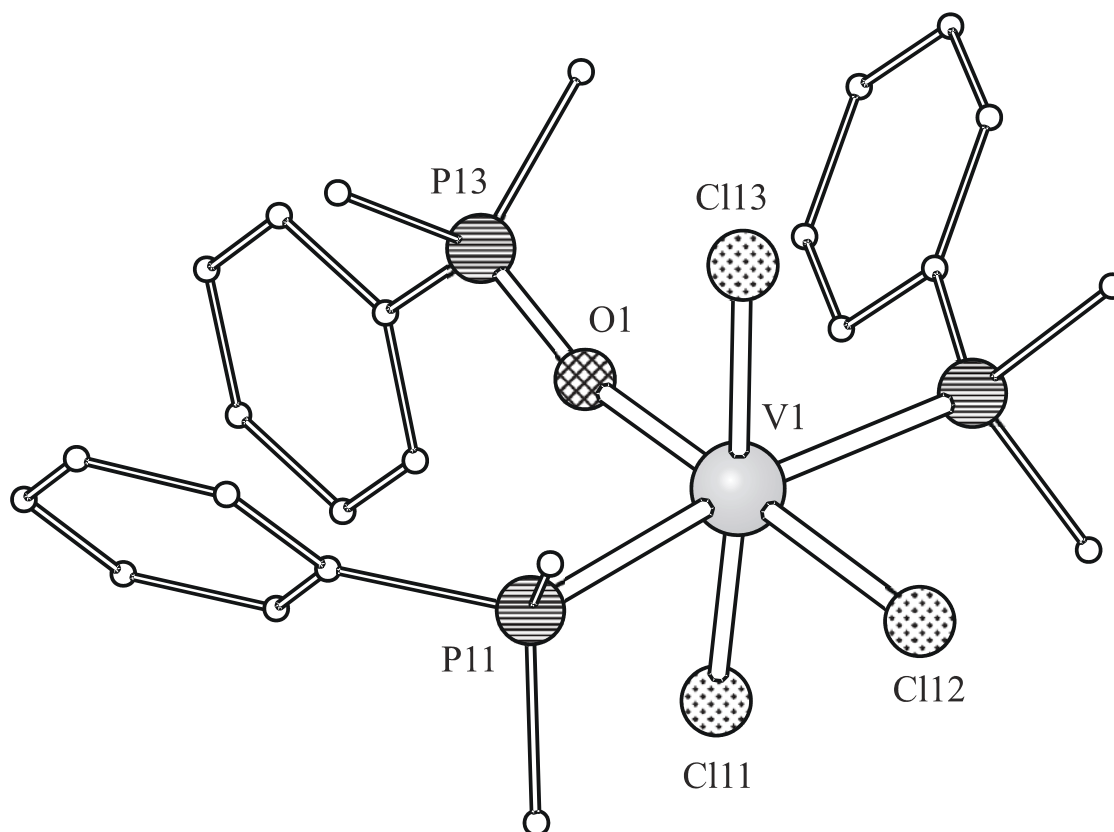
**Tabelle 18:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ .

Verbindung	$\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	
Formel	$\text{V}_4 \text{Cl}_{12} \text{P}_{12} \text{O}_4 \text{C}_{96} \text{H}_{132}$	
Molmasse	2350,82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pnma$	
Gitterparameter	a	2335,1(1) pm
	b	1364,2(2) pm
	c	896,7(2) pm
	$\alpha$	90°
	$\beta$	90°
	$\gamma$	90°
Zellvolumen	V	2856,3(2)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	$\rho_x$	1,367 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$	
Messtemperatur	T	203 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$	0,811 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	1216	
Kristallgröße	0,1 × 0,1 × 0,3 mm <sup>3</sup>	
Messmethode	$\varphi$ -Scans	
Plattenabstand	100 mm	
	hkl	-24 → 24, -14 → 14, -8 → 9
Zeitintervall der Intensitätskontrolle	1h	
Zersetzung	3 %	
Anzahl gemessener Reflexe	16409	
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)	1775/0,0701	
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$	1589	
Absorptionskorrektur	keine	
H-Atomlagen	berechnet	
Verfeinerte Parameter	165	
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+7,8768\text{P}]$
	P	$(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R <sub>1</sub>	0,0595
	wR <sub>2</sub>	0,0902
Goof	S	1,393

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 45 (siehe Seite 101) aufgeführt.



### 3B.1.3d Diskussion der Struktur von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$



**Abbildung 19:** Kristallstruktur von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ .

$\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  in Form rosafarbener Kristalle. Das Vanadiumatom liegt in der Oxidationsstufe +III vor und hat eine oktaedrische Umgebung. Dabei ordnen sich drei Chloratome, ein Dimethylphenylphosphanoxydligand und zwei Dimethylphenylphosphanliganden um das Vanadiumatom. Der Komplex liegt entlang der Cl12-V1-O1-Bindung auf einer Spiegelebene. Die Chlor-Vanadiumabstände variieren von 234,5(2) pm bis 237,1(2) pm. Der Sauerstoff-Vanadium-Bindungsabstand beträgt 198,4(5) pm und liegt damit in dem typischen Bereich für einen koordinativ gebundenen Liganden. Die Vanadium-Phosphor-Bindungen haben eine Länge von 253,5(1) pm. Wie in Abbildung 19 dargestellt ist, weisen alle Phenylringe in eine Richtung, was auf Packungseffekte zurückzuführen ist.

**Tabelle 19:** Ausgewählte Abstände in  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ in [pm]			
V1 - O1	198,4(5)	V1 - P11	253,5(1)
V1 - Cl11	234,5(2)	V1 - P12	253,5(1)
V1 - Cl12	234,8(2)	P13 - O1	150,8(5)
V1 - Cl13	237,1(2)		

**Tabelle 20:** Ausgewählte Winkel in  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ in [°]			
O1 - V1 - Cl11	87,6(2)	Cl12 - V1 - P11	86,2(4)
O1 - V1 - Cl12	179,1(2)	Cl13 - V1 - P11	89,3(5)
Cl11 - V1 - Cl12	93,3(9)	O1 - V1 - P12	93,8(4)
O1 - V1 - Cl13	86,8(1)	Cl11 - V1 - P12	91,1(5)
Cl11 - V1 - Cl13	174,4(9)	Cl12 - V1 - P12	86,2(4)
Cl12 - V1 - Cl13	92,3(8)	Cl13 - V1 - P12	89,3(5)
O1 - V1 - P11	93,8(4)	P11 - V1 - P12	172,1(8)
Cl11 - V1 - P11	91,1(5)	P13 - O1 - V1	157,3(3)

## 3C Weitere Lewisbasen

### 3C.1 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit Pyridin

#### 3C.1.1 $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$

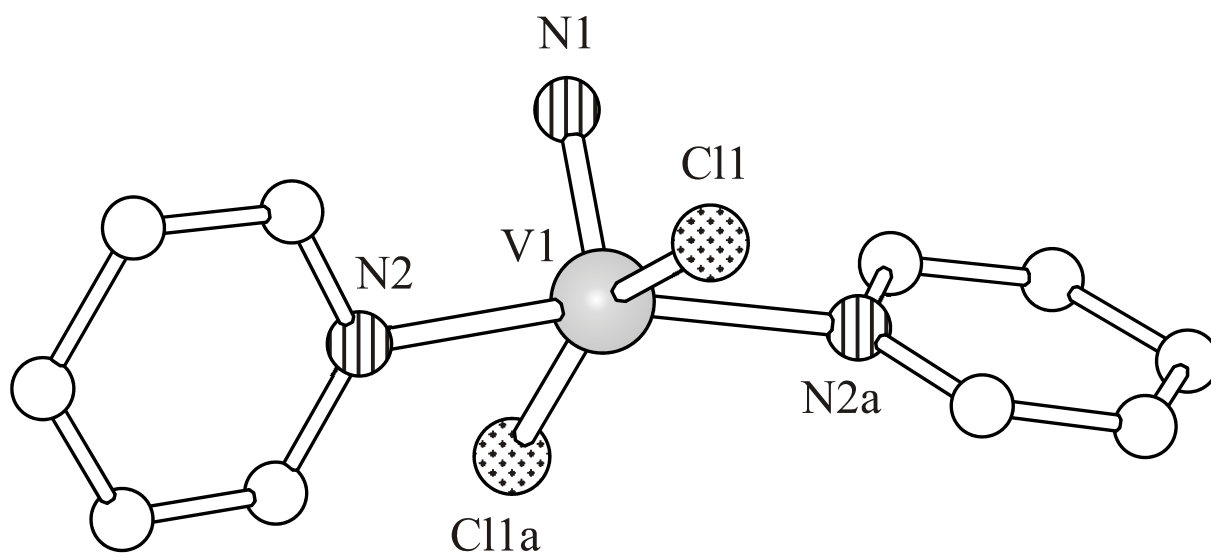
Bereits 1979 konnten von K.-P. Lörcher [9] mit Pyridin die Verbindungen  $\text{Cl}_3(\text{py})\text{VNCl}$  und  $\text{Cl}_3(\text{py})_2\text{VNCl}$  dargestellt werden.  $\text{Cl}_3(\text{py})\text{VNCl}$  wurde in Tetrachlorkohlenstoff aus äquimolaren Mengen von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  und Pyridin in Form eines hellroten, kristallinen Niederschlags gewonnen.  $\text{Cl}_3(\text{py})_2\text{VNCl}$  wurde synthetisiert, indem man im 2:1-Verhältnis Pyridin und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  in Dichlormethan umsetzte. Durch längeres Tempern des rotbraunen Produktes in der Glasampulle bei 140 °C konnten Kristalle gezüchtet werden. K.-P. Lörcher gelang die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen nur über Pulverröntgendiffraktometrie und IR-spektroskopisch. Daher sollten die Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit noch einmal dargestellt und an Einkristallen röntgenographisch auf ihre Struktur untersucht werden. Statt der erwünschten Produkte wurden bei den Umsetzungen mit Pyridin das schon 1988 dargestellte  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$  gefunden [15].

#### 3C.1.1a Darstellung von $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$

Äquimolare Mengen an Vanadium-(chlorimid)-trichlorid und Pyridin werden unter Schutzgas in eine Ampulle eingeschweißt. Hierfür wird das Pyridin mit einer mit Schutzgas gespülten Spritze in der entsprechenden Menge in die Ampulle gegeben und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine heftige Reaktion mit dem Vanadium-(chlorimid)-trichlorid zu vermeiden. Nun gibt man das  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  hinzu. Um das auch gefrorene Schutzgas zu entfernen, taut man auf und legt ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar an. Nach 10 Minuten kühlt man das Eduktgemisch wieder ab und schmilzt die Ampulle zu. Man erhitzt die Ampulle für 50 Stunden auf 50 °C und lässt langsam abkühlen. Man erhält rote Nadeln von  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$ . Auch ein Überschuss an Pyridin ergab  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$ .

### 3C.1.1b Kristallstruktur von $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$

Ein Kristall der Größe  $0,2 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}^3$  von  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$  wurde auf einem CAD4-Diffraktometer vermessen. Anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel konnten die Gitterkonstanten  $a = 853,3(2) \text{ pm}$ ,  $b = 918,5(1) \text{ pm}$ ,  $c = 1523,7(6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  in orthorhombischer Aufstellung gefunden werden. Der Kristall wurde vermessen und seine Kristallstruktur berechnet. Es konnte die Struktur des  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$  verfeinert werden, die S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty bereits 1988 synthetisierten und strukturell charakterisiert haben (siehe Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Kristallstruktur von  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$ .

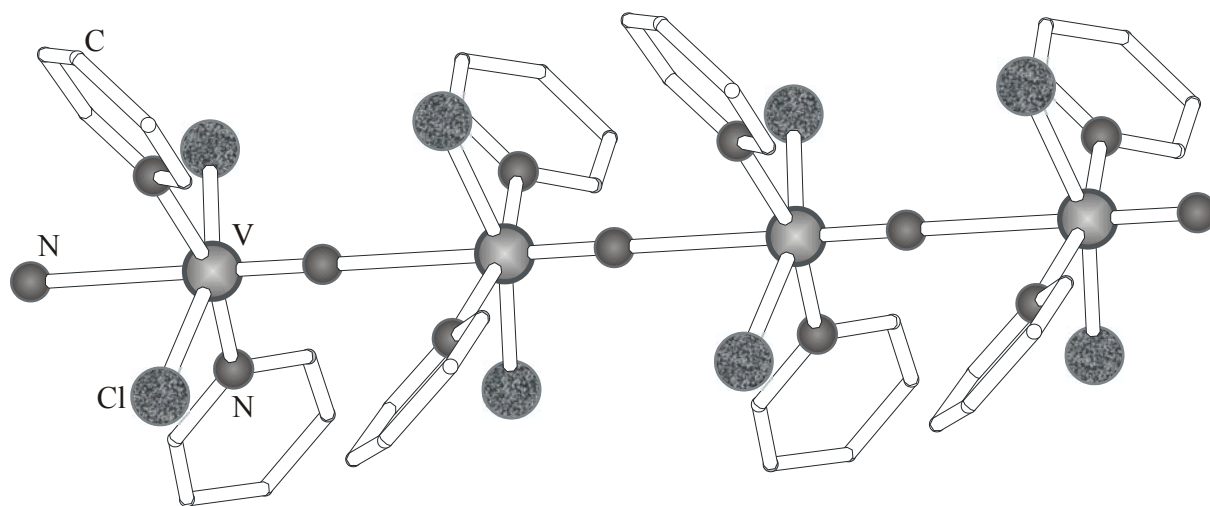
**Tabelle 21:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$ .

Verbindung		$V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$
Formel		V Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
Molmasse		294,05 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		<i>Pccn</i>
Gitterparameter	a	853,3(2) pm
	b	918,5(1) pm
	c	1523,7(6) pm
	$\alpha$	90°
	$\beta$	90°
	$\gamma$	90°
Zellvolumen	V	1194,2(3)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	$\rho_x$	1,636 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		CuK <sub><math>\alpha</math></sub>
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$	10,854 mm <sup>-1</sup>
F(000)		592
Kristallgröße		0,2 × 0,1 × 0,1 mm <sup>3</sup>
Messmethode		$\omega$ -Scans
Messbereich	$\theta$	5,63 - 64,94°
	hkl	0 → 10, 0 → 10, 0 → 17
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		2 %
Anzahl gemessener Reflexe		1014
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		1014/0,000
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2 $\sigma$ (I)		387
Absorptionskorrektur		Difabs
Max./Min. Transmission		0,039/0,000
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		74
Gewichtsschema	w	1/[ $\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0,0959\text{P})^2$ ]
	P	( $\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2$ )/3
Gütefaktoren, I>2 $\sigma$ (I)	R <sub>1</sub>	0,0685
	wR <sub>2</sub>	0,1493
Goof	S	0,990

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 46 (siehe Seite 101) aufgeführt.

### 3C.1.1c Diskussion der Struktur von $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$

S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty stellten  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$  aus Vanadium-(trimethylsilylimido)-trichlorid mit Pyridin her. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pccn$ . Das Vanadiumatom ist fünffach von zwei Pyridinliganden, zwei Chloratomen und einem dreifach gebundenen Stickstoffatom koordiniert. Der Vanadium-Stickstoffabstand entspricht mit  $157,1(7)$  pm einer  $V\equiv N$ -Bindung. Die  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$ -Einheiten ordnen sich untereinander in einer linearen Kette analog der Verbindung  $\text{ReNCl}_4$  an [13]. Die Darstellung solch einer Kette ist in Abbildung 21 zu sehen. In der Kette ist jedes Vanadiumatom sechsfach koordiniert, wobei die Vanadium-Stickstoff-Abstände alternierend  $157,1(7)$  pm und  $272,9(7)$  pm lang sind. Bei der längeren V-N-Bindung handelt es sich um eine schwache dative Bindung. Daher kann man die Bindung zwischen den zwei Einheiten als  $V\equiv \bar{N}---V$ -Brücke beschreiben. Die zwei Pyridin-Liganden und die zwei Chloratome werden durch den sterischen Anspruch der  $V\equiv N$ -Bindung nach unten gedrückt, weshalb es zu einer verzerrt oktaedrischen Umgebung um das Vanadiumatom kommt. Jede  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$ -Einheit ist um  $90^\circ$  zur nächsten verdreht.



**Abbildung 21:** Anordnung der  $V(\mu\text{-N})Cl_2(\text{py})_2$ -Einheiten untereinander.

**Tabelle 22:** Ausgewählte Bindungsabstände in  $V(\mu-N)Cl_2(py)_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $V(\mu-N)Cl_2(py)_2$ in [pm]			
V(1) - N(1)	161,4(1)	N(2) - C(1)	134,0(2)
V(1) - N(2)	211,2(2)	C(2) - C(1)	138,0(3)
V(1) - N(2) <sup>#1</sup>	211,2(2)	C(2) - C(3)	138,0(3)
V(1) - Cl(1)	230,6(5)	C(5) - C(4)	136,0(2)
V(1) - Cl(1) <sup>#1</sup>	230,6(5)	C(3) - C(4)	134,0(2)
N(2) - C(5)	129,0(2)		

**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungswinkel in  $V(\mu-N)Cl_2(py)_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $V(\mu-N)Cl_2(py)_2$ in [°]			
N(1) - V(1) - N(2)	96,2(5)	Cl(1) - V(1) - Cl(1) <sup>#1</sup>	159,9(3)
N(1) - V(1) - N(2) <sup>#1</sup>	96,4(5)	C(5) - N(2) - C(1)	114,6(2)
N(2) - V(1) - N(2) <sup>#1</sup>	167,4(1)	C(5) - N(2) - V(1)	121,7(2)
N(1) - V(1) - Cl(1)	100,0(2)	C(1) - N(2) - V(1)	123,6(2)
N(2) - V(1) - Cl(1)	90,5(5)	C(1) - C(2) - C(3)	116,9(2)
N(2) <sup>#1</sup> - V(1) - Cl(1)	87,3(4)	N(2) - C(1) - C(2)	125,1(2)
N(1) - V(1) - Cl(1) <sup>#1</sup>	100,0(2)	N(2) - C(5) - C(4)	126,0(2)
N(2) - V(1) - Cl(1) <sup>#1</sup>	87,3(5)	C(4) - C(3) - C(2)	118,2(2)
N(2) <sup>#1</sup> - V(1) - Cl(1) <sup>#1</sup>	90,5(5)	C(3) - C(4) - C(5)	119,6(2)

(<sup>#1</sup> = -x+3/2, -y+3/2, z)

## 3C.2 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{PPh}_3$ in THF

### 3C.2.1 $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$

Die Umsetzungen in Abschnitt 3A.1 von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit  $\text{PPh}_3$  wurden sowohl mittels Festkörperreaktion, als auch in komplexchemischen Reaktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Um den Einfluss von komplexierenden Lösungsmitteln auf das Reaktionsverhalten des Vanadium-(chlorimid)-trichlorid zu untersuchen, wurde die Umsetzung der Edukte in einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ -Gemisch vorgenommen. Es konnten bei der Reaktion gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  isoliert und kristallographisch untersucht werden.

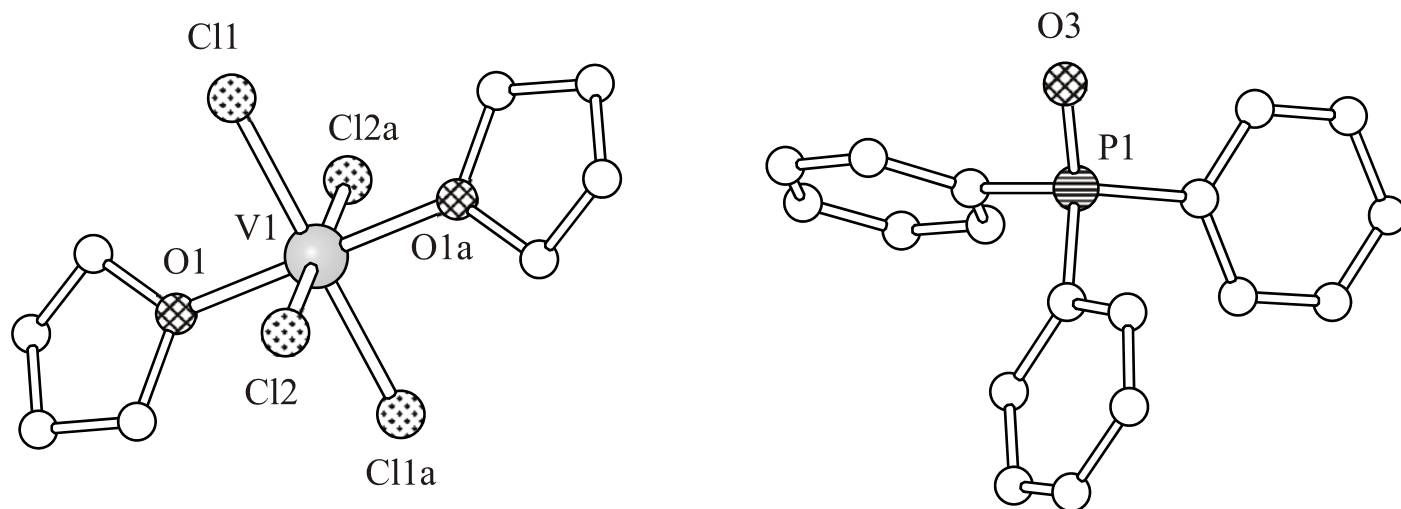
#### 3C.2.1a Darstellung von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$

Vanadium-(chlorimid)-trichlorid wird unter Schutzgas in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend gibt man die äquimolare Menge des in Dichlormethan gelösten Triphenylphosphan hinzu. Man lässt die Lösung 24 Stunden rühren und überschichtet nun mit n-Hexan. Nach etwa einer Woche haben sich gelbe Kristalle von  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  gebildet.



### 3C.2.1b Kristallstruktur von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$

Ein Kristall der Größe  $0,2 \times 0,15 \times 0,1 \text{ mm}^3$  wurde mit Voltaleffekt auf einen Glasfaden aufgebracht und unter Stickstoffkühlung bei 223 K mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung auf einem CAD4-Diffraktometer vermessen. Die Gitterkonstanten konnten mittels 25 Reflexen hoher Beugungswinkel mit  $a = 825,3(2) \text{ pm}$ ,  $b = 942,2(3) \text{ pm}$ ,  $c = 1875,5(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 82,8(2)^\circ$ ,  $\beta = 81,6(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86,2(2)^\circ$  indiziert werden.  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es enthält zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Wasserstoffatomlagen wurden berechnet. Eine anisotrope Verfeinerung der Struktur war nicht möglich, da die Messung aufgrund technischer Probleme nicht beendet werden konnte. Die isotrope Verfeinerung für alle Atome führte zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0732 und einem Goof von 1,075. Die Parameter der Strukturlösung sind in Tabelle 21 aufgelistet.



**Abbildung 22:** Kristallstruktur von  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$ .

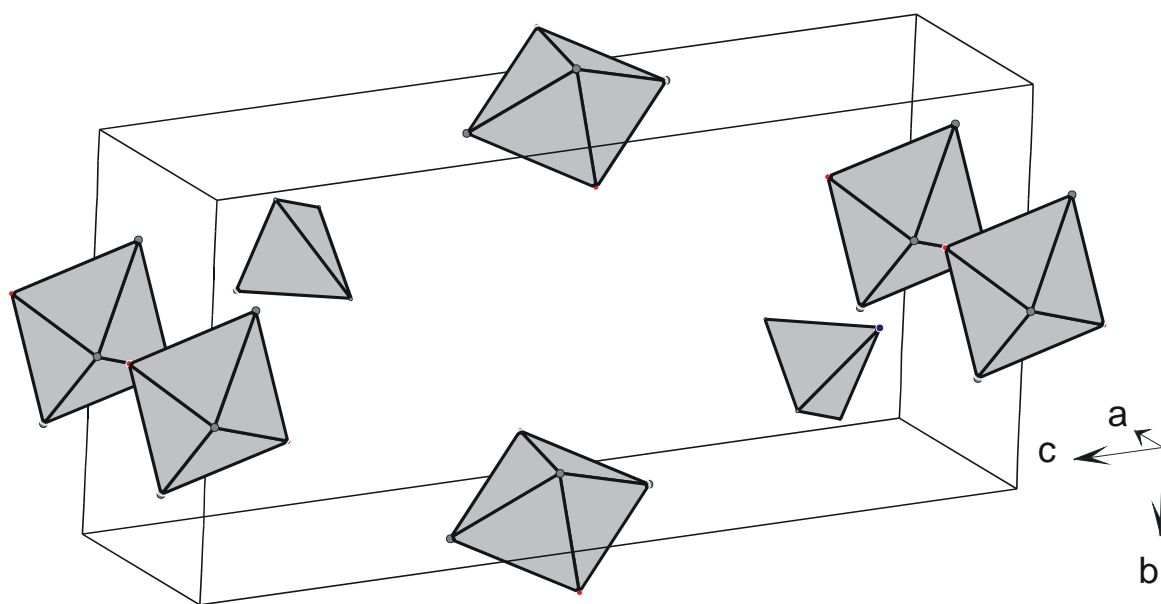
**Tabelle 24:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  
[VCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>][PPh<sub>3</sub>O].

Verbindung		[VCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub> ][PPh <sub>3</sub> O]
Formel		V <sub>2</sub> P Cl <sub>6</sub> O <sub>5</sub> C <sub>30</sub> H <sub>15</sub>
Molmasse		798,98 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$ /No. 2
Gitterparameter	a	825,3(2) pm
	b	942,2(3) pm
	c	1875,5(5) pm
	$\alpha$	82,8(2)°
	$\beta$	81,6(2)°
	$\gamma$	86,2(2)°
	Zellvolumen	V
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	$\rho_x$	1,858 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		CuK $\alpha$
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$	11,543 mm <sup>-1</sup>
F(000)		794
Kristallgröße		0,2 × 0,15 × 0,1 mm <sup>3</sup>
Messmethode		$\omega$ -Scans
Messbereich	$\theta$	8,91 - 45,54°
	hkl	-1 → 2, -8 → 8, -1 → 17
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		2 %
Anzahl gemessener Reflexe		1452
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		781/0,0237
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2 $\sigma$ (I)		739
Absorptionskorrektur		keine
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		139
Gewichtsschema	w	1/[ $\sigma^2(F_o^2) + (0,1253P)^2 + 6,793P$ ]
	P	( $F_o^2 + 2F_c^2$ )/3
Gütefaktoren, I>2 $\sigma$ (I)	R <sub>1</sub>	0,0732
	wR <sub>2</sub>	0,1898
Goof	S	1,075

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 47 (siehe Seite 102) aufgeführt.

### 3C.2.1c Diskussion der Struktur von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$

Die Kristallstruktur von  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  ist in Abbildung 22 dargestellt. Das Vanadiumatom ist in zentrosymmetrischer Anordnung oktaedrisch von vier Chloratomen und zwei Tetrahydrofuraneinheiten umgeben. Die THF-Liganden sind koordinativ gebunden und liegen in Transposition. Ihre Bindungsabstände zum Vanadiumatom betragen 200,9(1) pm. Die Vanadium-Chlor-Abstände liegen mit 236,3(3) - 237,9(1) pm in dem nach Pauling typischen Bereich. Durch die kürzeren V-O-Abstände liegt das Oktaeder um das Vanadiumatom in z-Richtung gestaucht vor. Alle Winkel zwischen den Liganden entsprechen nahezu der ideal oktaedrischen Geometrie. Neben dem  $\text{VCl}_4[\text{THF}]_2$ -Oktaeder befindet sich noch eine Triphenylphosphanoxideinheit in der asymmetrischen Einheit. Diese ist hinreichend bekannt und soll hier nicht weiter erläutert werden.



**Abbildung 23:** Anordnung der Vanadium- und Phosphorpolyeder.

In Abbildung 23 ist die Anordnung der Vanadiumoktaeder und Phosphortetraeder in der Elementarzelle dargestellt. Zwei Oktaeder liegen in der Mitte der a/c-Ebene. Vier Oktaeder ordnen sich in der Mitte der b-Kante an. Mit der nächsten in b-Richtung liegenden Elementarzelle bilden diese vier Oktaeder ein innenzentriertes Gitter. Die Phosphortetraeder besetzen in dieser Anordnung jede zweite Tetraederlücke. Alle wichtigen Bindungsabstände und -winkel sind den Tabellen 22 und 23 zu entnehmen.

**Tabelle 25:** Ausgewählte Bindungsabstände in  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$ in [pm]			
V1 - O1	200,9(1)	V2 - O2 <sup>#2</sup>	202,0(3)
V1 - O1a <sup>#1</sup>	200,9(1)	V2 - O2a <sup>#3</sup>	202,0(3)
V1 - Cl1	236,3(3)	V2 - Cl3	236,7(3)
V1 - Cl1a <sup>#1</sup>	236,4(3)	V2 - Cl3a <sup>#4</sup>	236,7(3)
V1 - Cl2	237,9(1)	V2 - Cl4	239,0(1)
V1 - Cl2a <sup>#1</sup>	237,9(1)	V2 - Cl4a <sup>#4</sup>	239,0(1)
P1 - O3	166,7(2)	O2-V2 <sup>#5</sup>	202,0(3)

(<sup>#1</sup> = -x+2,-y+1,-z; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+1,-z; <sup>#3</sup> = x,y-1,z-1; <sup>#4</sup> = -x+1,-y,-z-1; <sup>#5</sup> = x,y+1,z+1 )

**Tabelle 26:** Ausgewählte Bindungswinkel in  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$ in [°]			
O1 - V1 - O1a <sup>#1</sup>	178,0(3)	O2 <sup>#2</sup> - V2 - O2a <sup>#3</sup>	180,0(7)
O1 - V1 - Cl1	89,7(3)	O2 <sup>#2</sup> - V2 - Cl1	90,7(4)
O1a <sup>#1</sup> - V1 - Cl1	90,3(3)	O2a <sup>#3</sup> - V2 - Cl1	89,3(4)
O1 - V1 - Cl1a <sup>#1</sup>	90,3(3)	O2 <sup>#2</sup> - V2 - Cl1a <sup>#4</sup>	89,3(4)
O1a <sup>#1</sup> - V1 - Cl1a <sup>#1</sup>	89,7(3)	O2a <sup>#3</sup> - V2 - Cl1a <sup>#4</sup>	90,7(4)
Cl1 - V1 - Cl1a <sup>#1</sup>	180,0	Cl1 - V2 - Cl1a <sup>#4</sup>	180,0(1)
O1 - V1 - Cl2	89,4(8)	O2 <sup>#2</sup> - V2 - Cl4	89,7(8)
O1a <sup>#1</sup> - V1 - Cl2	90,6(8)	O2a <sup>#3</sup> - V2 - Cl4	90,3(8)
Cl1 - V1 - Cl2	89,7(3)	Cl1 - V2 - Cl4	90,5(2)
Cl1a <sup>#1</sup> - V1 - Cl2a <sup>#1</sup>	90,3(3)	Cl1 <sup>#4</sup> - V2 - Cl4a	89,5(2)
O1 - V1 - Cl2a <sup>#1</sup>	90,6(8)	O2 <sup>#2</sup> - V2 - Cl4a <sup>#4</sup>	90,3(8)
O1a <sup>#1</sup> - V1 - Cl2a <sup>#1</sup>	89,4(8)	O2a <sup>#3</sup> - V2 - Cl4a <sup>#4</sup>	89,7(8)
Cl1 - V1 - Cl2a <sup>#1</sup>	90,3(3)	Cl1 - V2 - Cl4a <sup>#4</sup>	89,5(2)
Cl1a <sup>#1</sup> - V1 - Cl2	89,7(3)	Cl1a <sup>#4</sup> - V2 - Cl4 <sup>#4</sup>	90,5(2)
Cl2 - V1 - Cl2a <sup>#1</sup>	180,0	Cl4 - V2 - Cl4a <sup>#4</sup>	180,0

(<sup>#1</sup> = -x+2,-y+1,-z; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+1,-z; <sup>#3</sup> = x,y-1,z-1; <sup>#4</sup> = -x+1,-y,-z-1; <sup>#5</sup> = x,y+1,z+1 )

---

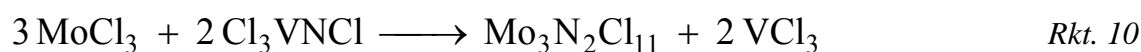
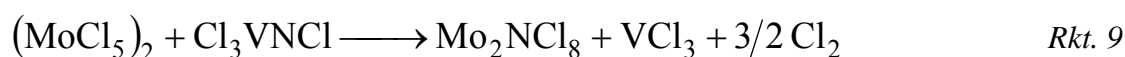
### 3.C.3 Anmerkung

Bei den bisher diskutierten Ergebnissen konnte kein Hinweis darauf gefunden werden, dass der von K. Dehnicke und J. Strähle vorgeschlagene Reaktionsweg, ein  $\text{Cl}^+$ -Kation abzugeben, von Vanadium-(chlorimid)-trichlorid eingeschlagen wird. Es fand bei den bisherigen Umsetzungen immer eine teilweise bis vollständige Zersetzung des Vanadium-Stickstoff-Chlor-Komplexes statt. Bei vielen Umsetzungen ließ sich die Tendenz zur Stickstoffübertragung des Komplexes erkennen. Deshalb soll in den nächsten Abschnitten das Reaktionsverhalten von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gegenüber Lewissäuren untersucht werden. Ebenso soll geprüft werden, ob der Vanadiumimidokomplex auch bei diesen Umsetzungen als Nitridüberträger fungiert.

### 3D Umsetzungen mit Metallhalogeniden

Bei der Umsetzung mit Lewissäuren soll  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  ein  $\text{Cl}^-$ -Ion abgeben und somit als Lewisbase reagieren. So wurde bei der Umsetzung mit Antimonpentachlorid die Bildung der Verbindung  $[\text{Cl}_3\text{VN}][\text{SbCl}_6]$  vermutet [2].

Q.-T. Dinh konnte im Jahre 2002  $\text{Mo}_2\text{NCl}_8$  bei der Umsetzung von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  bei  $140^\circ\text{C}$  in einer Glasampulle isolieren. Bei der Umsetzung von  $\text{MoCl}_3$  und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  erhielt er den Nitridokomplex  $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Cl}_{11}$  [26]:



$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  stellte sich bei diesen Reaktionen als gutes Nitridübertragungsreagenz heraus [26]. K. Dehnicke und W. Liese setzten bereits 1978  $\text{ReCl}_5$  mit  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  in  $\text{CCl}_4$  um und erhielten  $\text{ReNCl}_3$  [32]. Die Eignung des Imidokomplexes als Nitridüberträger sollte an Reaktionen mit weiteren Übergangsmetallhalogeniden untersucht werden. Hierbei wurde  $\text{ReCl}_5$  mit  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  in der Gasphase umgesetzt und  $\text{ReNCl}_4$  erhalten:



Bei vorangegangenen Reaktionen wurde festgestellt, dass man bei der Umsetzung von  $\text{VN}$  mit  $\text{MoCl}_5$  ebenfalls eine Nitridverbindung des Molybdäns erhält. Q.-T. Dinh, M. Richter, E. Niquet und J. Strähle postulierten, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  hier als intermediäres Zwischenprodukt auftritt [10]:

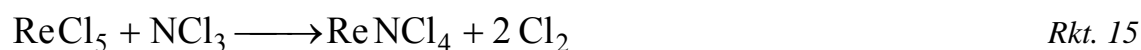


Diese These wurde weiter untersucht, weshalb in diesem Abschnitt die Reaktion von Vanadiumnitrid mit Rheniumpentachlorid erläutert werden soll.

### 3D.1 Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{ReCl}_5$

#### 3D.1.1 $\text{ReNCl}_4$

Diese Verbindung konnte 1979 von W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle synthetisiert und strukturell charakterisiert werden [13, 25]. Zur Darstellung des  $\text{ReNCl}_4$  gingen sie von Rheniumpentachlorid und Stickstofftrichlorid aus. Die Edukte wurden in  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  umgesetzt:



W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle gelang es, die Verbindung röntgenographisch zu untersuchen. Durch eine Einkristallmessung am  $\text{ReNCl}_4$  wurden folgende Gitterparameter gefunden:

**Tabelle 27:** Gitterparameter von  $\text{ReNCl}_4$  nach W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

Gitterkonstanten von $\text{ReNCl}_4$ [25] in trikliner Zelle.	
a = 619,2 pm	$\alpha = 108,9^\circ$
b = 405,7 pm	$\beta = 83,9^\circ$
c = 619,6 pm	$\gamma = 109,2^\circ$

Die Strukturverfeinerung führte zu der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS mit monochromatischer  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung im Beugungswinkelbereich von  $3 - 30^\circ$ . Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturlösung wurde durch die Pattersonmethode erreicht und führte mit anisotropen Temperaturfaktoren zu einem  $R_1$ -Wert von 12,26 % [25].

W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle stellten eine deutliche Verwandtschaft des  $\text{ReNCl}_4$  zum isoelektronischen  $\text{WOCl}_4$  fest. Deshalb wurde eine Transformation der Zelle des Rheniumnitridchlorids in die zellengleiche, maximale Untergruppe  $I1$  der Raumgruppe  $I4$ , in der  $\text{WOCl}_4$  kristallisiert, vorgenommen. Sie folgerten aufgrund der Verfeinerung in der Raumgruppe  $I1$ , dass  $\text{ReNCl}_4$  eine niedrigere Symmetrie als  $\text{WOCl}_4$  besitzt. W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle konnten die Struktur in der Raumgruppe  $I1$  nach Ausschließen aller Reflexe mit hohen Thetawerten auf einen  $R_1$ -Wert von 7,1 % verfeinern [25]. Die Gitterkonstanten, welche durch die Transformation erhalten wurden, sind:

**Tabelle 28:** Gitterparameter von  $\text{ReNCl}_4$  nach W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle in der Raumgruppe  $I1$ .

Gitterkonstanten von $\text{ReNCl}_4$ in $I1$ .	
$a = 827,8(4) \text{ pm}$	$\alpha = 90,1^\circ$
$b = 828,1(4) \text{ pm}$	$\beta = 90,2^\circ$
$c = 405,7(2) \text{ pm}$	$\gamma = 89,9^\circ$

Die in dieser Arbeit durchgeführte Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit  $\text{ReCl}_5$  führte zu einem Produkt, was anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel zu den oben angegebenen Gitterkonstanten in der tetragonalen Aufstellung führte. Nach einer Strukturlösung mit Direkten Methoden und einer anisotropen Verfeinerung konnte die Struktur des  $\text{ReNCl}_4$  in der Raumgruppe  $I4$  mit einem  $R_1$ -Wert von 5,47 % gelöst werden.



### 3D.1.1a Darstellung von $\text{ReNCl}_4$

Zur Darstellung von  $\text{ReNCl}_4$  vermengt man in einer Glovebox äquimolare Mengen Vanadium-(chlorimid)-trichlorid und  $\text{ReCl}_5$ . Man überführt die Edukte in eine Glasampulle und legt an diese ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar an. Nach 10 Minuten kühlt man die Edukte mit flüssigem Stickstoff und schmilzt die Ampulle mit einem Gebläsebrenner zu. Man erhitzt das Eduktgemisch eine Woche auf  $140^\circ\text{C}$  und lässt dann langsam abkühlen. Das Produkt kristallisiert in Form brauner, metallisch glänzender Nadeln an der Glaswand der Ampulle.

### 3D.1.1b Spektroskopische Untersuchung von $\text{ReNCl}_4$

Eine qualitative Bestimmung des Stickstoffs in  $\text{ReNCl}_4$  war durch wellenlängen-dispersive Röntgenmikroanalyse möglich. Mit einem fokussierten Elektronenstrahl ( $\varnothing < 1 \mu\text{m}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einer Stromstärke von 15 mA wurde gegen den internen Standard LEDN gemessen, der keinen Sauerstoff enthält und Stickstoff analysiert. Eine weitere Identifizierung war nicht nötig, da  $\text{ReNCl}_4$  schon über die Einkristallröntgenanalyse nachgewiesen wurde (siehe 3D.1.1c).

### 3D.1.1c Kristallstruktur von $\text{ReNCl}_4$

Ein brauner  $\text{ReNCl}_4$ -Kristall der Größe  $0,2 \times 0,1 \times 0,05 \text{ mm}^3$  wurde mit Schliff-Fett der Marke Voltaleff auf einem Glasfaden befestigt. Von dem Kristall, der tetragonal in der Raumgruppe  $I4$  kristallisiert, wurde der Beugungswinkelbereich von  $\theta = 7,57 - 64,12^\circ$  bei 213 K unter Stickstoffkühlung mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung vermessen. Die 1141 mit  $\omega$ -Scans erfassten Reflexe, von denen 240 eine Intensität  $I > 2\sigma(I)$  aufwiesen, wurden auf einem CAD4-Diffraktometer gemessen. Der Zerfall des Kristalls während der Messung betrug 3 %. Eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $I4$  wurde mit Direkten Methoden erreicht. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über  $\psi$ -Scans. Der isotrope Auslenkungsparameter für Stickstoff wurde mit 0,25 fixiert, da eine gute Verfeinerung andernfalls nicht möglich gewesen wäre. Die Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für Rhenium und Chlor führte danach zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0547.

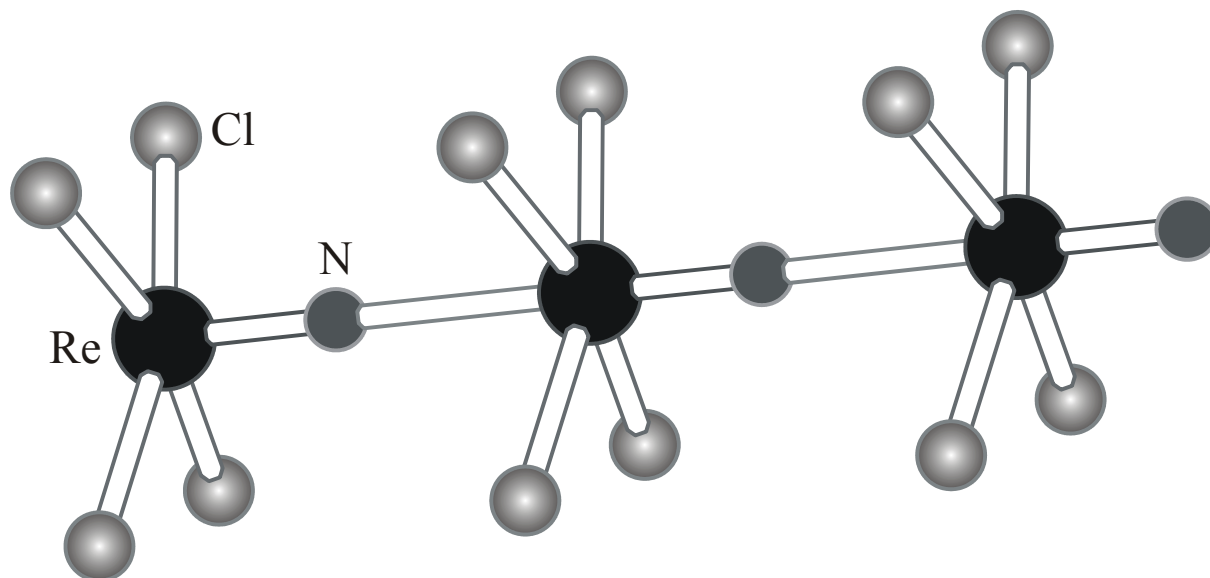
**Tabelle 29:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{ReNCl}_4$ .

Verbindung	$\text{ReNCl}_4$	
Formel	Re Cl <sub>4</sub> N	
Molmasse	342,01 g·mol <sup>-1</sup>	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4	
Gitterparameter	a	826,7(4) pm
	b	826,7(4) pm
	c	405,1(2) pm
	α	90°
	β	90°
	γ	90°
Zellvolumen	V	276,9(2) 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	2
Dichte	ρ <sub>x</sub>	32,8 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung	CuK <sub>α</sub>	
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	μ	475,8 mm <sup>-1</sup>
F(000)	300	
Kristallgröße	0,2 × 0,1 × 0,05 mm <sup>3</sup>	
Messmethode	ω-Scans	
Messbereich	θ	7,57 – 64,12°
	hkl	-9 → 9, -9 → 9, -4 → 4
Zeitintervall der Intensitätskontrolle	1h	
Zersetzung	3 %	
Anzahl gemessener Reflexe	1141	
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)	240/0,0831	
Anzahl beobachteter Reflexe, I>2σ(I)	230	
Absorptionskorrektur	ψ-Scans	
Max./Min. Transmission	0,530/0,0079	
H-Atomlagen	berechnet	
Verfeinerte Parameter	14	
Gewichtsschema	w	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+71,87P]
	P	(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3
Gütefaktoren, I>2σ(I)	R <sub>1</sub>	0,0547
	wR <sub>2</sub>	0,1399
Goof	S	1,395

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 48 (siehe Seite 103) aufgeführt.

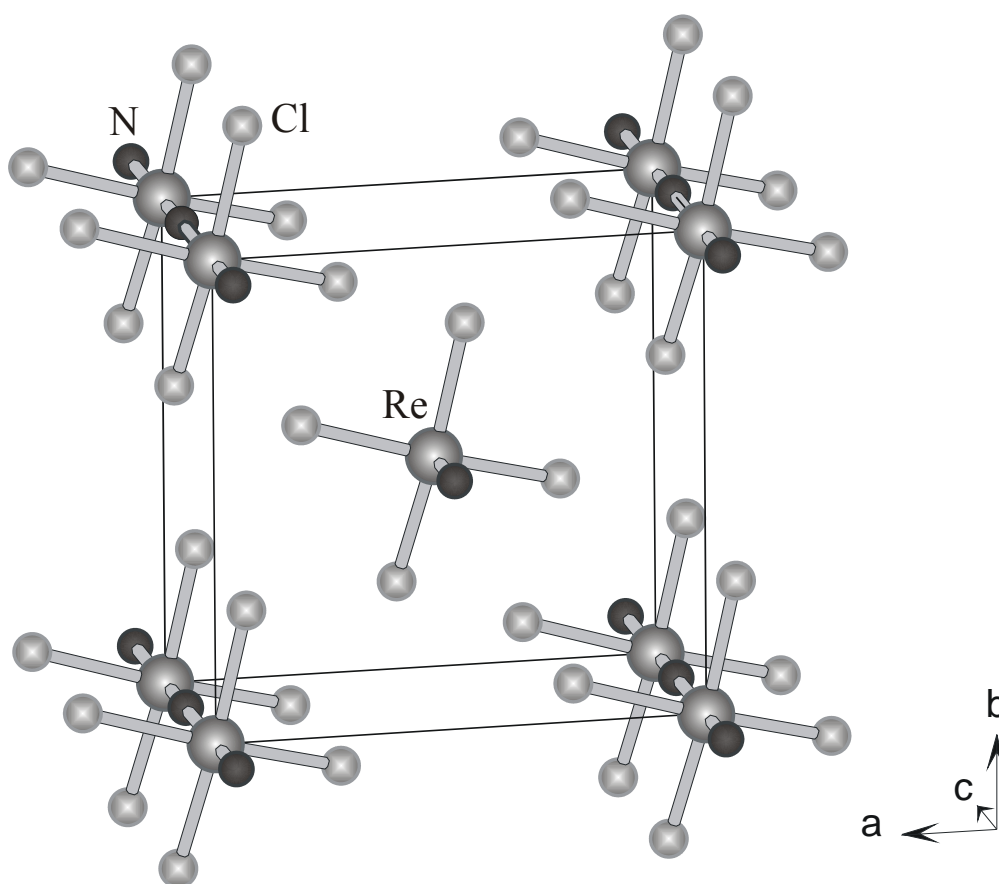
### 3D.1.1.d Diskussion der Struktur

$\text{ReNCl}_4$  kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $I4$ . Es enthält 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Rheniumatom ist in der Molekülstruktur fünffach koordiniert und dabei von vier Chloratomen und einem Stickstoffatom umgeben. Rheniumnitridchlorid ordnet sich im Kristall in einer eindimensionalen Kette entlang der Rhenium-Stickstoff-Bindung an. In der Kette ist das Rheniumatom daher verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei das  $\text{sp}$ -Hybridorbital des Stickstoffatoms der nächsten Einheit mit einem unbesetzten  $\text{d}^2\text{sp}^3$ -Hybridorbital des Rheniumatoms wechselwirkt. Die Bindungslängen der Rhenium-Stickstoffbindungen alternieren deshalb mit  $163,0(5)$  pm und  $242,0(5)$  pm. Der kurze Abstand entspricht dabei der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung, der längere Abstand der dativen Bindung des Stickstoffatoms zum Rheniumatom. Die Chloratome unterliegen einem Regenschirmeffekt und sind aufgrund des sterischen Anspruchs der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung aus ihrer idealen Ebene gerückt. Die Winkel zwischen den Chloratomen entsprechen der oktaedrischen Umgebung, die Chlor-Rhenium-Stickstoff-Winkel sind durch den Regenschirmeffekt größer als  $90^\circ$ .



**Abbildung 24:** Kristallstruktur von  $\text{ReNCl}_4$ .

Die Anordnung der  $\text{ReNCl}_4$ -Einheiten in der Elementarzelle ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Rheniumatome ordnen sich in einer innen-zentrierten Zelle an. Auf den vier Ecken der Elementarzelle liegen acht Rheniumatome, die jeweils zu vier eindimensionalen  $\text{ReNCl}_4$ -Ketten mit alternierenden Re-N-Abständen gehören (siehe Abbildung 24). Diese vier Ketten verlaufen in derselben Richtung. Das Rheniumatom, welches innen-zentriert liegt, ordnet sich auch in einer eindimensionalen Kette an. Die Struktur von  $\text{WOCl}_4$  ist identisch mit der von  $\text{ReNCl}_4$ . Somit sind die zwei Verbindungen nicht nur isoelektronisch, sondern auch isostrukturell.



**Abbildung 25:** Anordnung von  $\text{ReNCl}_4$  in der Elementarzelle [25].

Alle relevanten Bindungswinkel und -längen sind in den Tabellen 27 und 28 aufgeführt.

**Tabelle 30:** Ausgewählte Abstände in  $\text{ReNCl}_4$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $\text{ReNCl}_4$ in [pm]	
Re1 - N1 <sup>#</sup>	163,0(5)
Re1 - Cl1 <sup>#</sup>	227,4(8)

(<sup>#</sup> = symmetrieeerzeugt, siehe Tabelle 28)

**Tabelle 31:** Ausgewählte Winkel in  $\text{ReNCl}_4$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $\text{ReNCl}_4$ in [°]			
N1-Re1-Cl1 <sup>#1</sup>	97,6(2)	Cl1-Re1-Cl1 <sup>#3</sup>	89,0(5)
N1-Re1-Cl1	97,6(2)	Cl1 <sup>#2</sup> -Re1-Cl1 <sup>#3</sup>	89,0(6)
Cl1 <sup>#1</sup> -Re1-Cl1	89,0(5)	N1-Re1-N1 <sup>#4</sup>	180,0(2)
N1-Re1-Cl1 <sup>#2</sup>	97,6(2)	Cl1 <sup>#1</sup> -Re1-N1 <sup>#4</sup>	82,4(2)
Cl1 <sup>#1</sup> -Re1-Cl1 <sup>#2</sup>	89,0(6)	Cl1-Re1-N1 <sup>#4</sup>	82,4(2)
Cl1-Re1-Cl1 <sup>#2</sup>	164,8(4)	Cl1 <sup>#2</sup> -Re1-N1 <sup>#4</sup>	82,4(2)
N1-Re1-Cl1 <sup>#3</sup>	97,6(2)	Cl1 <sup>#3</sup> -Re1-N1 <sup>#4</sup>	82,4(2)
Cl1 <sup>#1</sup> -Re1-Cl1 <sup>#3</sup>	164,8(4)	Re1-N1-Re1 <sup>#5</sup>	180,0(2)
N1-Re1-Cl1 <sup>#1</sup>	97,6(2)	Cl1-Re1-Cl1 <sup>#3</sup>	89,0(5)

(<sup>#1</sup> = x, y, z-1; <sup>#2</sup> -x+2, -y+2, z; <sup>#3</sup> = -y+2, x, z; <sup>#4</sup> = y, -x+2, z; <sup>#5</sup> = x, y, z+1)

## 3D.2 Umsetzung von VN mit $\text{ReCl}_5$

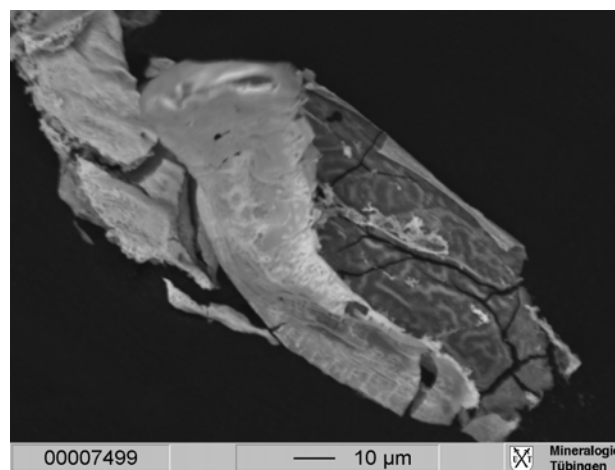
### 3C.2.1 $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 3C.2.1a Darstellung von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Man gibt äquimolare Mengen an  $\text{ReCl}_5$  und VN in einer Glovebox in eine Glasampulle. Diese wird bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar abgeschmolzen. Die Edukte werden dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Ampulle erhitzt man eine Woche auf  $170^\circ\text{C}$  und kühlt anschließend langsam ab. Man erhält dunkelbraune Kristalle der Zusammensetzung  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### 3C.2.1b Spektroskopische Untersuchungen von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Eine eindeutige, qualitative Bestimmung des Stickstoffs in  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  war durch wellenlängen-dispersive Röntgenmikroanalyse möglich.

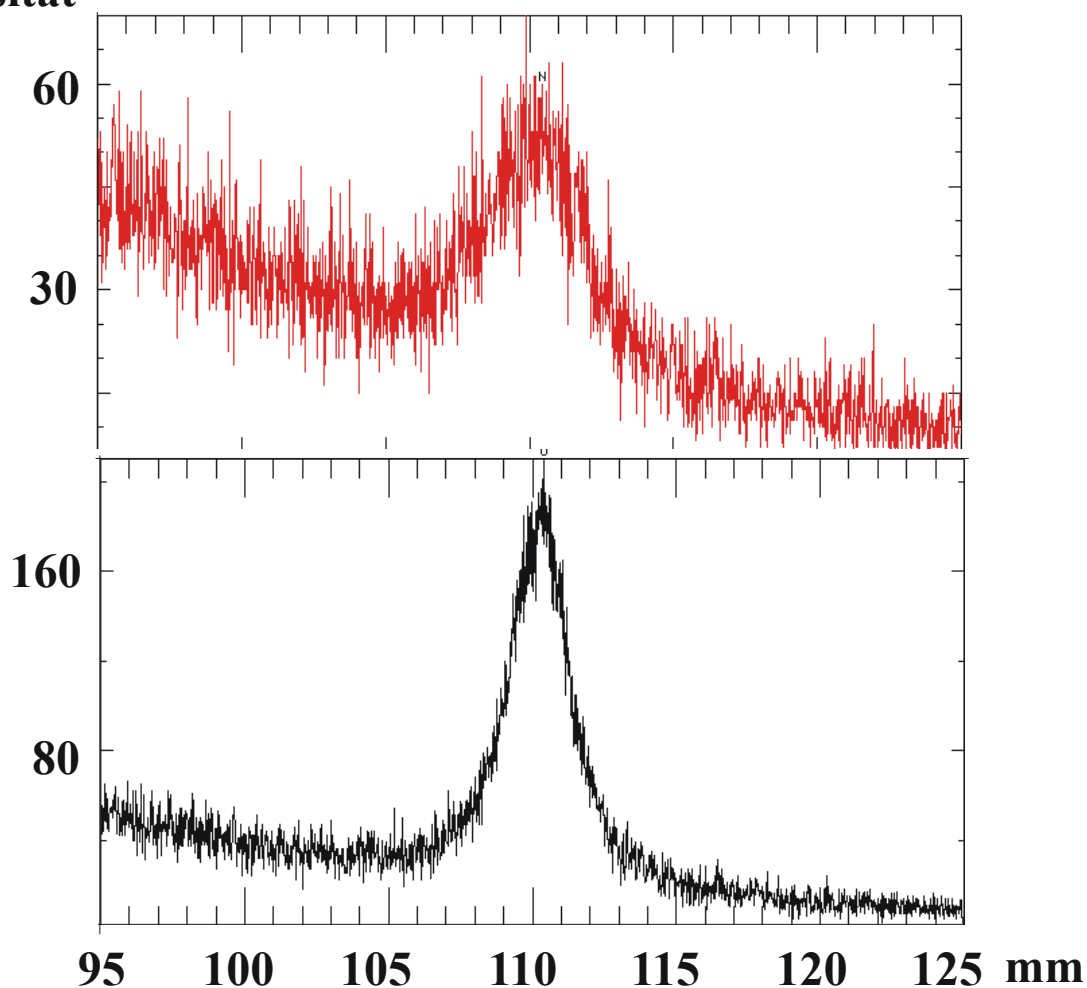


**Abbildung 26:** Compoaufnahme des  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalls.

Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl ( $\text{Ø} < 1 \mu\text{m}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einer Stromstärke von 15 mA verwendet. Zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff wurden zwei Standards benutzt. Zur N-Bestimmung wurde gegen

LEDN, ein maschineninterner Standard, welcher kein Sauerstoff enthält, gemessen. Zur O-Bestimmung wurde der interne Standard LED1H verwendet. Dieser enthält keinen Stickstoff. Das Ergebnis des qualitativen Scans ist in Abbildung 27 zu sehen. Im oberen Teil der Abbildung ist der Stickstoffpeak wie zu erwarten bei 110 mm zu erkennen. Im unteren Teil ist der Sauerstoffpeak (110 mm) abgebildet. Eine quantitative Analyse konnte nicht erreicht werden, da die Kristalle nicht für eine ZAF-Korrektur geeignet waren. Die Abbildung 26 stellt die COMPO-Aufnahme von  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dar. Man erkennt hellere und dunklere Bereiche, was auf Inhomogenitäten schließen lässt.

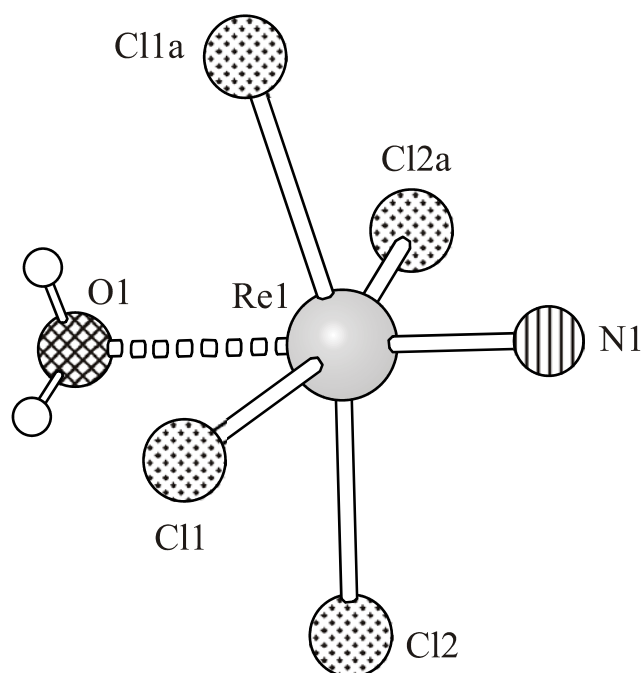
## Intensität



**Abbildung 27:** WDS-Röntgenmikroanalyse zur Unterscheidung von Stickstoff und Sauerstoff.

### 3C.2.1c Kristallstruktur von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ein brauner  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall der Größe  $0,15 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}^3$  wurde mit Voltaleffett auf einem Glasfaden befestigt. Von dem Kristall, der orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisiert, wurde der Beugungswinkelbereich von  $\theta = 8,0 - 51,73^\circ$  bei 223 K unter Stickstoffkühlung mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung auf einem CAD4-Diffraktometer gemessen. Es wurden 2625 Reflexe mit  $\omega$ -Scans erfasst, von denen 357 eine Intensität  $I > 2\sigma(I)$  aufwiesen. Der Zerfall des Kristalls während der Messung betrug 1,5 %. Eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pnma$  wurde mit Direkten Methoden erreicht. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über  $\psi$ -Scans. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Die Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle übrigen Atome führte danach zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0273. In Tabelle 29 sind die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufgeführt.



**Abbildung 28:** Kristallstruktur von  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



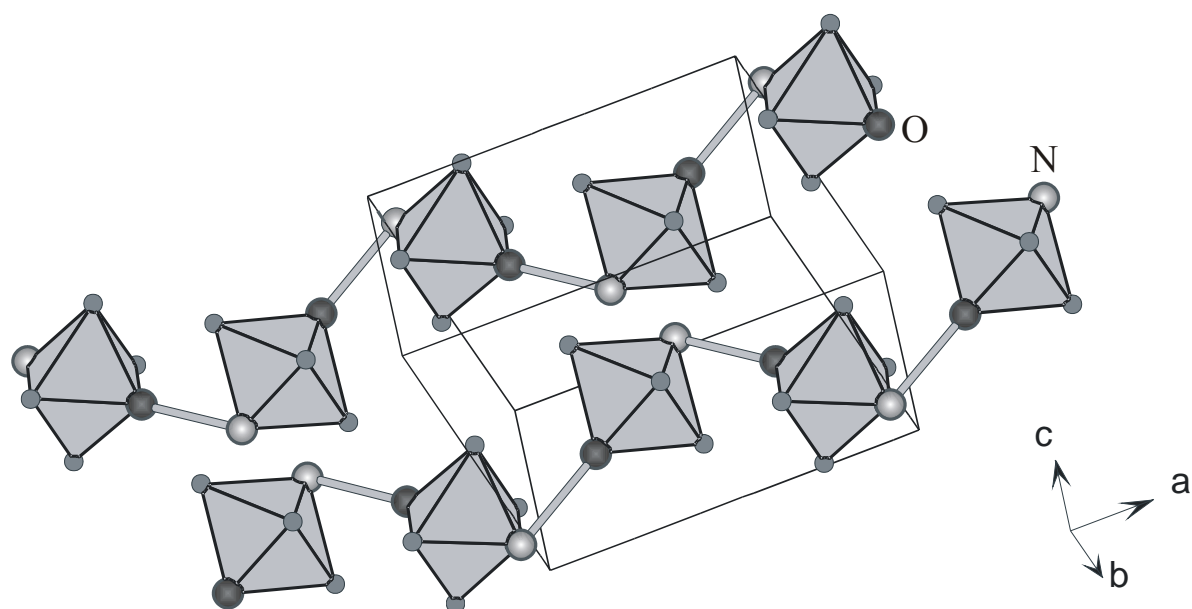
**Tabelle 32:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Verbindung		$\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formel		$\text{Re Cl}_4 \text{ O N H}_2$
Molmasse		$1436,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pnma$
Gitterparameter	a	$1075,4(2) \text{ pm}$
	b	$1108,5(2) \text{ pm}$
	c	$547,7(5) \text{ pm}$
	$\alpha$	$90^\circ$
	$\beta$	$90^\circ$
	$\gamma$	$90^\circ$
Zellvolumen	V	$653,0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	$\rho_x$	$3,652 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Strahlung		$\text{CuK}_\alpha$
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$	$50,624 \text{ mm}^{-1}$
F(000)		636
Kristallgröße		$0,15 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}^3$
Messmethode		$\omega$ -Scans
Messbereich	$\theta$	$8,0\text{--}51,73^\circ$
	hkl	$-10 \rightarrow 10, -11 \rightarrow 11, -5 \rightarrow 5$
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		1,5 %
Anzahl gemessener Reflexe		2625
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		389/0,1675
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$		357
Absorptionskorrektur		$\psi$ -Scans
Max./Min. Transmission		0,9678/0,4574
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		37
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0093\text{P})^2]$
	P	$(\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	$R_1$	0,0273
	w $R_2$	0,0566
Goof	S	1,064

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 49 (siehe Seite 103) aufgeführt.

### 3C.2.1d Diskussion der Struktur von $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ , analog der Verbindung  $\text{ReOCl}_4(\text{OH}_2)$ . Die Gitterkonstanten sind mit Abweichungen von  $\pm 1\%$  identisch. Die Geometrie eines Moleküls sieht man in Abbildung 28. Hierbei ist das Rheniumatom verzerrt-oktaedrisch von den vier Chloratomen sowie dem dreifach gebundenen Stickstoffatom und dem Wassermolekül umgeben. Die Chloratome werden durch den sterischen Anspruch des terminalen Nitridoliganden aus der Ebene gedrückt. Die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung ist mit  $166,0(9)$  pm erwartungsgemäß kurz und entspricht einer typischen Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindung.



**Abbildung 29:** Anordnung der in  $\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)$ -Einheiten.

Die Oktaeder wechselwirken untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wasserstoffatome des  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden (in Abbildung 29 dunkelgrau dargestellt) bilden eine Bindung zum Stickstoff (in Abbildung 29 hellgrau dargestellt) des nächsten Oktaeders aus. Der  $\text{H}-\text{N}$ -Abstand beträgt  $320$  pm. Durch die Anordnung der Oktaeder untereinander entstehen zick-zack-förmige eindimensionale Ketten. Jedes Oktaeder ist dabei um ca.  $90^\circ$  zum nächsten verdreht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur des  $\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)$  sind den Tabellen 30 und 31 zu entnehmen.

**Tabelle 33:** Ausgewählte Abstände in  $\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)$  (Standardabweichungen in Klammern).

<b>Bindungslängen von <math>\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)</math></b>			
Re1 - N1	166,0(9)	Re1 - Cl1(a) <sup>#1</sup>	229,3(2)
Re1 - O1	226,4(1)	Re1 - Cl2	229,6(2)
Re1 - Cl1	229,3(2)	Re1 - Cl2(a) <sup>#1</sup>	229,6(2)

(<sup>#1</sup> = x+0, -y+3/2, z+0)

**Tabelle 34:** Ausgewählte Winkel in  $\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)$  (Standardabweichungen in Klammern).

<b>Bindungswinkel von <math>\text{ReNCl}_4(\text{OH}_2)</math></b>			
N1 - Re1 - O1	179,1(5)	Cl1 - Re1 - Cl2(a) <sup>#1</sup>	162,6(1)
N1 - Re1 - Cl1	98,8(3)	Cl1(a) <sup>#1</sup> - Re1 - Cl2(a) <sup>#1</sup>	88,7(8)
O1 - Re1 - Cl1	81,8(2)	N1 - Re1 - Cl2	98,6(3)
N1 - Re1 - Cl1(a) <sup>#1</sup>	98,8(3)	O1 - Re1 - Cl2	80,8(2)
O1 - Re1 - Cl1(a) <sup>#1</sup>	81,8(2)	Cl1 - Re1 - Cl2	88,7(8)
Cl1 - Re1 - Cl1(a) <sup>#1</sup>	88,5(1)	Cl1(a) <sup>#1</sup> - Re1 - Cl2	162,6(1)
N1 - Re1 - Cl2(a) <sup>#1</sup>	98,6(3)	Cl2(a) <sup>#1</sup> - Re1 - Cl2	88,9(1)
O1 - Re1 - Cl2(a) <sup>#1</sup>	80,8(2)		

(<sup>#1</sup> = x+0, -y+3/2, z+0)

## **3E      Umsetzung mit Lewissäuren**

### **3E.1      Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ mit $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{BF}_4$**

#### **3E.1.1      $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$**

##### **3E.1.1a      Darstellung von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$**

Kupfer(I)-tris-triphenylphosphan-tetrafluoroborat und Vanadium-(chlorimid)-trichlorid werden unter Schutzgasatmosphäre in einem Achatmörser vermengt und in eine Ampulle überführt. Diese wird unter Vakuum zugeschmolzen. Das Eduktgemisch wird während des Abschmelzens mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man erhitzt das Gemisch 24 Stunden im Röhrenofen auf 170°C. Für ein verbessertes Kristallwachstum kühlt man über mehrere Tage langsam ab. Man erhält einen Schmelzkuchen mit türkis- und rosafarbenen Domänen. Aus letzterer lässt sich das Produkt in Form von rosa Kristallen isolieren.

##### **3E.1.1b      Spektroskopische Untersuchung von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$**

Im IR-Spektrum erkennt man deutlich die Schwingungen der Triphenylphosphanoxidligenanden zwischen 1485 und 540 Wellenzahlen. Banden im Bereich von 430 - 320  $\text{cm}^{-1}$  können den Kupfer-Chlor-Bindungen und den Vanadium-Chlor-Bindungen zugeordnet werden (siehe Tabelle 32).

**Tabelle 35:** Absorptionsbanden von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  (M=Vanadium, Kupfer).

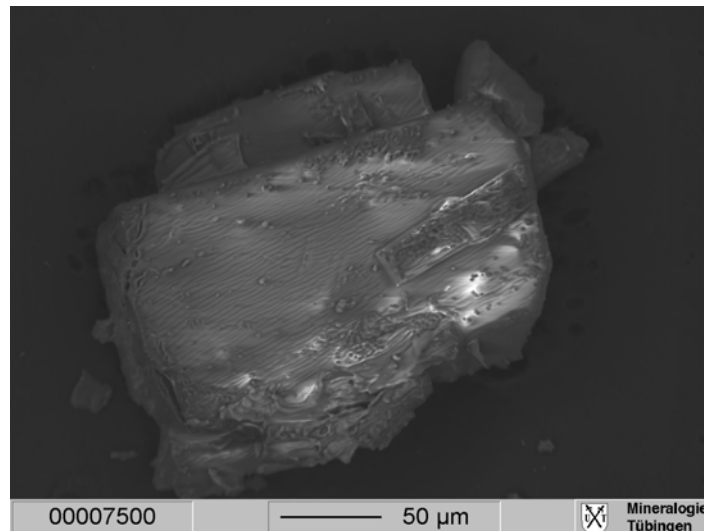
Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Intensität
1437	[ $\text{PPh}_3\text{O}$ ]	sst
1144	[ $\text{PPh}_3\text{O}$ ]	sst
1120	[ $\text{PPh}_3\text{O}$ ]	sst
724	[ $\text{PPh}_3\text{O}$ ]	sst
540	[ $\text{PPh}_3\text{O}$ ]	sst
429	$\nu(\text{M-Cl})$	st
385	$\nu(\text{M-Cl})$	schw
329	$\nu(\text{M-Cl})$	schw

Von der Substanz wurde ein Massenspektrum ( $\text{FAB}^+$ ) aufgenommen. Der Triphenylphosphanoxidligand stellt bei 279 m/z den Peak mit der höchsten Intensität.

**Tabelle 36:** MS-Peaks von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ .

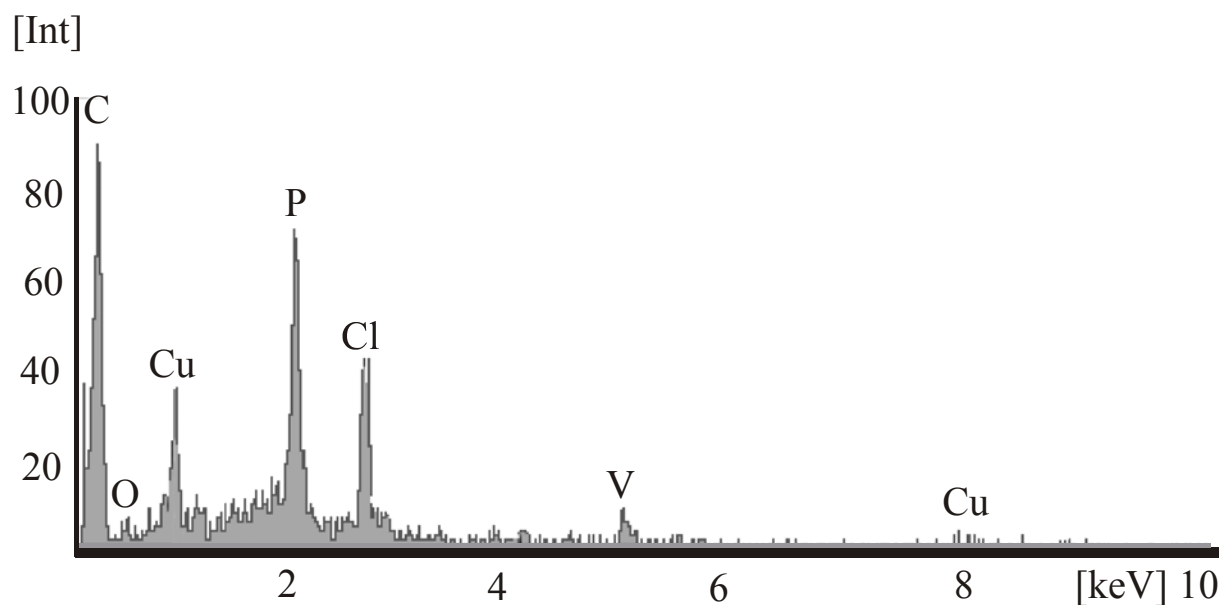
Peak [m/z]	Intensität [%]	Fragment
639	23	$(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2\text{VCl}$
279	100	$\text{PPh}_3=\text{O}$

Die Elementaranalyse erfolgte mit energie-dispersiver Röntgenmikroanalyse mittels Mikrosonde. Eine quantitative Analyse konnte nicht erreicht werden, da die Kristalle für eine ZAF-Korrektur ungeeignet waren. In Abbildung 30 ist die COMPO-Aufnahme von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  zu sehen. Die heterogene Verteilung von Z über den Kristall erkennt man an den helleren und dunkleren Bereichen, so dass sich die Atomzahl nicht bestimmen ließ.



**Abbildung 30:** Compoaufnahme eines  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ -Kristalls.

Für die Elementaranalyse an der Mikrosonde wurde ein fokussierter Elektronenstrahl ( $\text{Ø} < 1 \mu\text{m}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV und einer Stromstärke von 15 mA verwendet. Die EDS-Aufnahme ist in Abbildung 31 dargestellt. Alle Elemente außer Wasserstoff, welcher durch EDS nicht bestimmbar ist, wurden nachgewiesen. Bei 0,27 keV ist die  $\text{K}_\alpha$ -Linie von Kohlenstoff zu sehen. Darauf folgt bei 0,52 keV der KL-Übergang von Sauerstoff. Die  $\text{K}_\alpha$ -Linien der Atomsorten sind Tabelle 34 zu entnehmen.



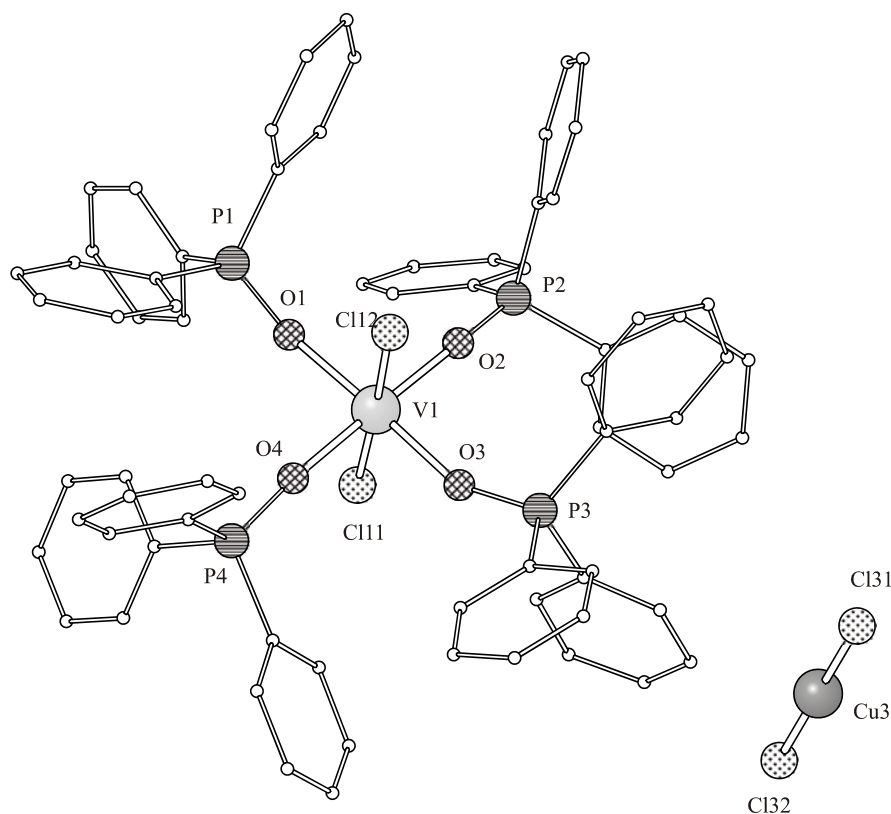
**Abbildung 31:** EDS-Spektrum von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ .

**Tabelle 37:** Emissionslinien von  $VCl_2(OPPh_3)_4 \cdot CuCl_2$ .

E [keV]	Element	Übergang
0,27	C	KL
0,52	O	KL
2,01	P	KL <sub>III</sub>
2,30	Cl	KL <sub>III</sub>
4,95	V	KL <sub>III</sub>
8,10	Cu	LM
1,15	Cu	KL <sub>III</sub>

### 3E.1.1c Kristallstruktur von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$

$\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  kristallisiert in Form rosafarbiger, luftempfindlicher Kristalle. Ein Kristall der Größe  $0,2 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}^3$  wurde mit Voltaleffett auf einem Glasfaden befestigt. Die Messung erfolgte bei 223 K unter Stickstoffkühlung auf einem CAD4-Diffraktometer. Im Beugungswinkelbereich von  $\theta = 5,09 - 65,09^\circ$  wurden mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung 12826 Reflexe mit  $\omega$ -Scans erfasst, von denen 4059 unabhängige Reflexe eine Intensität  $I > 2\sigma(I)$  aufwiesen. Zur Strukturlösung in der Raumgruppe  $P2_1/c$  wurden Direkte Methoden eingesetzt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte über  $\psi$ -Scans. Die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Die Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle übrigen Atome führte danach zu einem  $R_1$ -Wert von 0,0798. Die Gitterkonstanten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  sind in Tabelle 35 aufgeführt.



**Abbildung 32:** Kristallstruktur von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ .



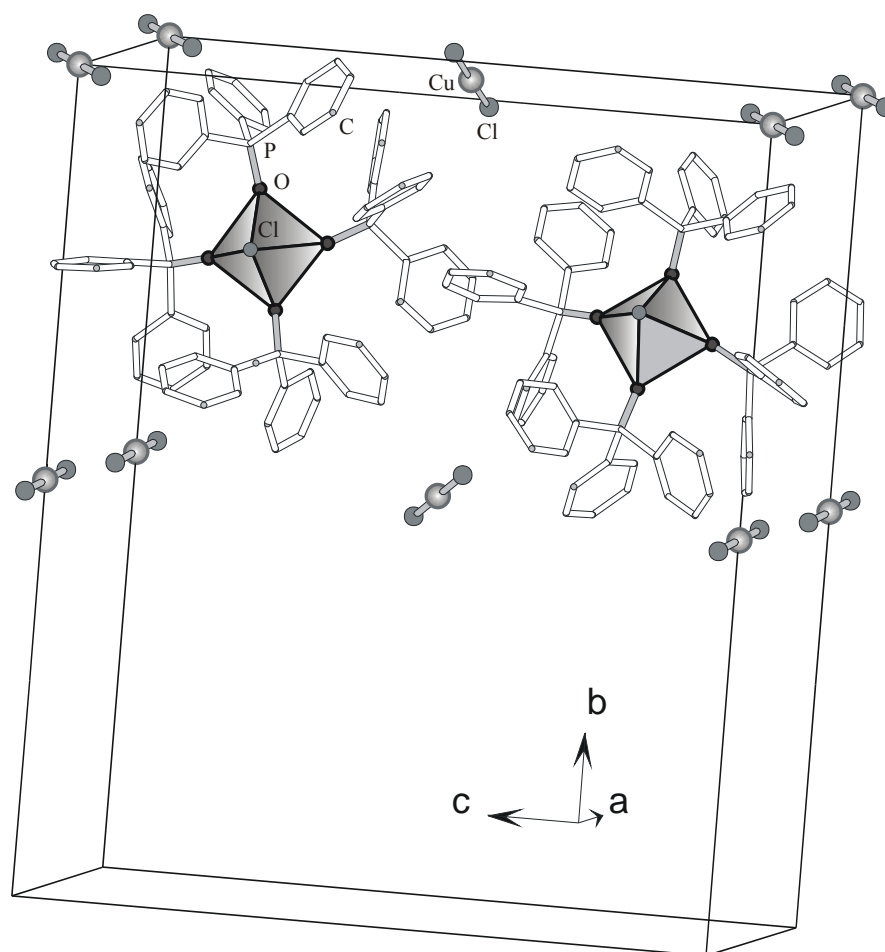
**Tabelle 38:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ .

Verbindung		$\text{VCl}_2(\text{OPC}_{18}\text{H}_{15})_4 \cdot \text{CuCl}_2$
Formel		V Cu Cl <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C <sub>72</sub> H <sub>60</sub>
Molmasse		1369,36 g·mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Gitterparameter	a	1061,1(5) pm
	b	2737,9(3) pm
	c	2276,9(2) pm
	$\alpha$	90°
	$\beta$	102,6(1)°
	$\gamma$	90°
Zellvolumen	V	6456(1)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	Z	4
Dichte	$\rho_x$	1,409 g·cm <sup>-3</sup>
Strahlung		CuK <sub><math>\alpha</math></sub>
Messtemperatur	T	223 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$	4,472 mm <sup>-1</sup>
F(000)		2816
Kristallgröße		0,2 × 0,1 × 0,1 mm <sup>3</sup>
Messmethode		$\omega$ -Scans
Messbereich	$\theta$	5,09 - 65,09°
	hkl	-1 → 12, 0 → 32, -26 → 26
Zeitintervall der Intensitätskontrolle		1h
Zersetzung		3 %
Anzahl gemessener Reflexe		12826
Anzahl unabhängiger Reflexe/R(int)		10878/0,1260
Anzahl beobachteter Reflexe, $I > 2\sigma(I)$		4059
Absorptionskorrektur		$\psi$ -Scans
Max./Min. Transmission		0,965/0,56603
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		778
Gewichtsschema	w	$1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0574\text{P})^2]$
	P	$(\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Gütefaktoren, $I > 2\sigma(I)$	R <sub>1</sub>	0,0798
	wR <sub>2</sub>	0,1382
Goof	S	0,959

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 50 (siehe Seite 104) aufgeführt.

### 3E.1.1d Diskussion der Struktur von $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$

$\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , in Form rosafarbiger Kristalle. Es enthält vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Vanadiumatom liegt hier in der Oxidationsstufe +III vor. Es ist oktaedrisch von vier Triphenylphosphanoxidliganden und zwei Chloratomen umgeben, wobei die Cl-Liganden axial ausgerichtet sind. Die Vanadium-Chlorabstände betragen 237,9(3) pm und 236,7(3) pm. Der Triphenylphosphanoxidligand ist koordinativ an das Metall gebunden. Die V-O-Abstände sind mit 198,9(6) - 200,7(6) pm typisch für solch eine Bindung. Als Gegenion fungiert  $[\text{CuCl}_2]^-$ , in dem Kupfer die Oxidationsstufe +I besitzt, was in der Literatur schon häufig beschrieben wurde [29]. Die Chloratome bilden mit dem Kupferatom einen Winkel von  $180^\circ$ . Die Cu-Cl-Abstände betragen 206,1(3) pm und 211,0(3) pm.



**Abbildung 33:** Anordnung von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  in der Elementarzelle.

In Abbildung 33 ist die Anordnung von  $VCl_2(OPPh_3)_4 \cdot CuCl_2$  in der Elementarzelle dargestellt. Die Elementarzelle enthält 4  $CuCl_2$ -Einheiten. Die Anordnung der  $CuCl_2$ -Einheiten kann auch als B-zentriertes Gitter beschrieben werden. Jede Elementarzelle enthält vier  $VCl_2(OPPh_3)_4$ -Einheiten, die leicht gegeneinander verdreht sind.  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen konnten nicht gefunden werden. Alle wichtigen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 36 und 37 aufgeführt.

**Tabelle 39:** Ausgewählte Abstände in  $VCl_2(OPPh_3)_4 \cdot CuCl_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen von $VCl_2(OPPh_3)_4 \cdot CuCl_2$ in [pm]			
V1 - O2	198,9(6)	P2 - O2	150,1(6)
V1 - O4	199,3(6)	P3 - O3	150,6(6)
V1 - O1	199,9(6)	P4 - O4	152,9(6)
V1 - O3	200,7(6)	Cu2 - Cl21	206,1(3)
V1 - Cl12	236,7(3)	Cu2 - Cl22 <sup>#2</sup>	206,1(3)
V1 - Cl11	237,9(3)	Cu3 - Cl31	211,0(3)
P1 - O1	149,5(6)	Cu3 - Cl32 <sup>#1</sup>	211,0(3)

(<sup>#1</sup> = -x+2, -y, -z; <sup>#2</sup> = -x+2, -y+1, -z)

**Tabelle 40:** Ausgewählte Winkel in  $VCl_2(OPPh_3)_4 \cdot CuCl_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel von $VCl_2(OPPh_3)_4 \cdot CuCl_2$ in [°]			
O2 - V1 - O4	90,9(3)	O4 - V1 - Cl11	89,8(2)
O2 - V1 - O1	177,6(2)	O1 - V1 - Cl11	88,0(2)
O4 - V1 - O1	89,7(2)	O3 - V1 - Cl11	91,8(2)
O2 - V1 - O3	91,7(2)	Cl12 - V1 - Cl11	178,3(1)
O4 - V1 - O3	176,9(3)	P1 - O1 - V1	165,1(4)
O1 - V1 - O3	87,8(2)	P2 - O2 - V1	170,6(4)
O2 - V1 - Cl12	91,1(2)	P3 - O3 - V1	156,4(4)
O4 - V1 - Cl12	88,7(2)	P4 - O4 - V1	158,0(4)
O1 - V1 - Cl12	91,3(2)	Cl21 - Cu2 - Cl22 <sup>#2</sup>	180,0
O3 - V1 - Cl12	89,7(2)	Cl31 - Cu3 - Cl32 <sup>#1</sup>	180,0
O2 - V1 - Cl11	89,6(2)		

(<sup>#1</sup> = -x+2, -y, -z; <sup>#2</sup> = -x+2, -y+1, -z)

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten erfolgten unter Schutzgas. Stickstoff und Argon wurden über aktiviertem BTS-Katalysator von Sauerstoff befreit und über Calciumchlorid getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf die übliche Weise getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Sämtliche luftempfindliche Substanzen wurden in einer mit Argon 4.8 gefüllten Glovebox abgewogen und aufgearbeitet.

### 4.2 Festkörperreaktionen

Die meisten Synthesen, die hier erwähnt werden, wurden als Festkörperreaktionen durchgeführt. Dazu werden die Reaktanten in eine Glasampulle überführt, so dass die Reaktion im geschlossenen System abläuft. Die Vorteile von Reaktionen in der Ampulle sind:

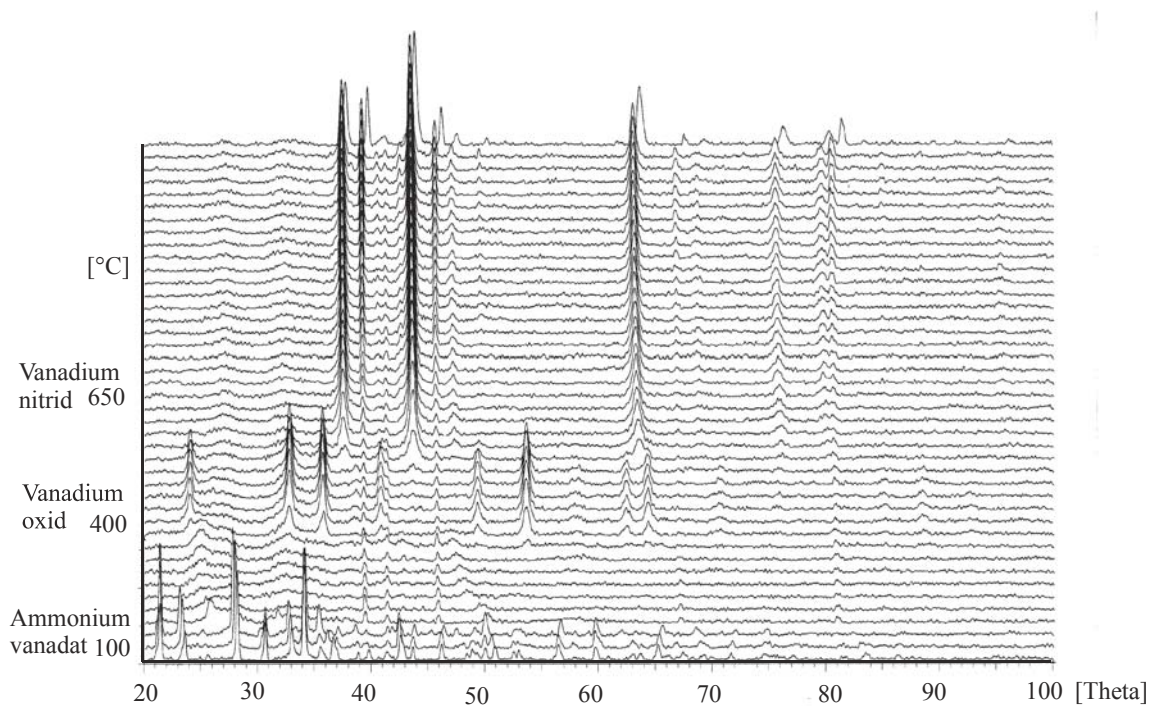
- absoluter Luft- und Wasserausschluss während der Reaktion
- weniger Nebenprodukte, da kein Lösungsmittel benötigt wird
- mildere Bedingungen durch Schmelzpunkterniedrigung
- besseres Kristallwachstum

Die Ampullen waren über eine Verjüngung mit einem 14,5-Schliff versehen. Dieser diente einerseits zum sauberen Befüllen der Ampulle mit einer Tulpe, da eine verschmutzte Verjüngung schlechter abzuschmelzen ist und die Dichtheit der Ampulle nicht gewährleistet ist. Zum anderen konnte die Ampulle über ein Verbindungsstück mit Schliffhahn direkt an die Vakuumapparatur angeschlossen werden. Die Vorbereitung und Aufarbeitung der Umsetzungen fanden in einer mit Argon gefüllten Glovebox statt. Vor dem Befüllen wurden die Edukte in einem Mörser gut vermengt. Dann verschloss man die Ampulle mit dem Verbindungsstück, legte das Vakuum an und schmolz die Verjüngung mit einem Gebläsebrenner (Gas-Sauerstoff-Gemisch) zu. Die verschlossenen Ampullen wurden in einem Röhrenofen mit Temperaturgefälle auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht und dann langsam abgekühlt. So erhielt man die meisten Produkte in Form von Kristallen. Die Ampullen wurden unter Schutzgas mit Hilfe eines Glasschneiders geöffnet.

## 4.3 Ausgangsverbindungen

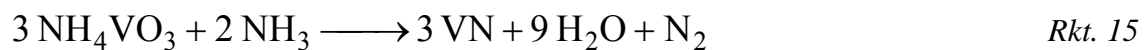
### 4.3.1 Vanadiumnitrid VN

Die Darstellung von Vanadiumnitrid erfolgt aus Ammoniummetavanadat. Hierbei wird das Edukt im Pythagorasschiffchen 48 Stunden bei 850 °C im Ammoniakstrom umgesetzt.



**Abbildung 34:** in situ Pulverdiffraktogramm der Ammonolyse von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

Die Ammonolyse von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  wurde röntgenographisch winkel- und zeitaufgelöst verfolgt. Bis 100 °C kann das Edukt  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  nachgewiesen werden. Es schließt sich eine röntgenamorphe Phase an. Ab 550 °C ist die Entstehung von  $\text{V}_2\text{O}_3$  zu beobachten:



Die eigentliche Ammonolyse beginnt ab 650 °C und das entstandene Vanadiumnitrid ist auch bei anschließender Raumtemperatur zweifelsfrei zu identifizieren.

### 4.3.2 Vanadium-(chlorimid)-trichlorid $\text{Cl}_3\text{VNCl}$

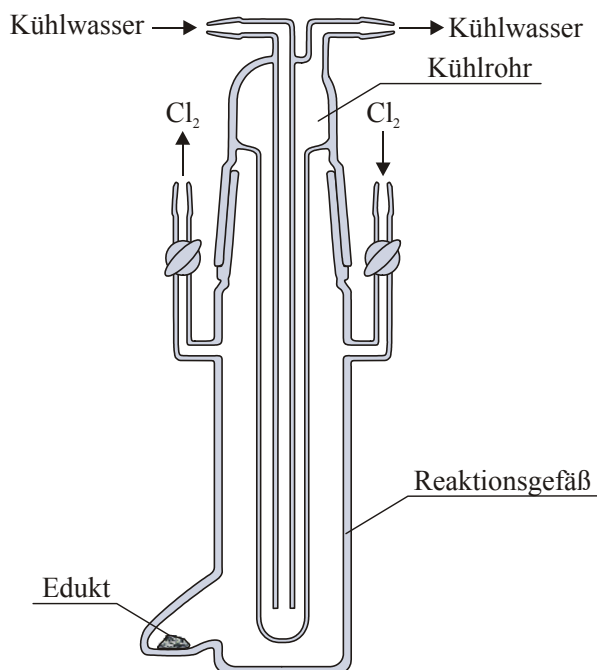
$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  wird bei 120 - 140 °C im kontinuierlichen Chlorgasstrom aus Vanadiumnitrid dargestellt [3]. Bei einer Temperatur von 110 °C und sehr schwachem  $\text{Cl}_2$ -Strom lassen sich Ausbeuteverluste durch das Nebenprodukt  $\text{VCl}_4$  vermeiden. Weiterhin konnte die Ausbeute von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  durch eine verbesserte Apparatur auf 25 % (bezogen auf VN) gesteigert werden (siehe Abbildung 35):



Ansatz: 1,0 g VN = 0,015 mol

Ausbeute: 0,780 g  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  =  $3,8 \times 10^{-3}$  mol = 25 % (bezogen auf VN)

$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  kann man auch durch sein IR-Spektrum charakterisieren. Der Imidokomplex zeigt charakteristische Banden bei  $1107 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{VN})$ ], sowie bei  $510 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{NCl})$ ] [2].



**Abbildung 35:** Apparatur zur Darstellung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ .

## 4.4 Umsetzungen

### 4.4.1 $\text{VCl}_4(\text{PPh}_3)_2\text{N}$

0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  und 0,063 g (0,24 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden in einer Glovebox im Mörser verrieben und in eine 10 cm lange Ampulle mit einem Durchmesser von 1,5 cm gefüllt. An die Ampulle wird dann ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar angelegt und mindestens 10 Minuten evakuiert. Anschließend werden die Edukte in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Mit einem Gebläsebrenner wird die Ampulle zugeschweißt. Nach dem Auftauen erhitzt man die Ampulle 24 Stunden lang auf  $130^\circ\text{C}$  in einem Röhrenofen. Nach langsamem Abkühlen entstehen türkisfarbene Kristalle von  $\text{VCl}_4(\text{PPh}_3)_2\text{N}$ .

### 4.4.2 $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

#### Syntheseweg 1:

0,05 g  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  (0,24 mmol) werden unter Schutzgas in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und langsam unter Eiskühlung zu 0,063 g (0,24 mmol) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstem  $\text{PPh}_3$  zugetropft. Anschließend lässt man die Reaktionslösung 24 Stunden lang rühren. Man engt die Lösung auf die Hälfte ein und überschichtet dann mit n-Hexan. Nach etwa vier Tagen bilden sich türkise Kristalle von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

#### Syntheseweg 2:

0,05 g (0,053 mmol)  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{BF}_4$  werden mit 0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  in einer Glovebox im Mörser verrieben und in eine 10 cm lange Ampulle mit einem Durchmesser von 1,5 cm gefüllt. An die Ampulle wird dann ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar angelegt und mindestens 10 Minuten evakuiert. Anschließend werden die Edukte in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Mit einem Gebläsebrenner wird die Ampulle dann zugeschweißt. Nach dem Auftauen erhitzt man die Ampulle 42 Stunden lang auf  $170^\circ\text{C}$  in einem Röhrenofen. Nach langsamem Abkühlen entstehen türkise Kristalle von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

**Syntheseweg 3:**

0,063 g (0,24 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden mit 0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  in einer Glovebox im Mörser verrieben und in eine 10 cm lange Ampulle mit einem Durchmesser von 1,5 cm gefüllt. An die Ampulle wird dann ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar angelegt und mindestens 10 Minuten evakuiert. Anschließend werden die Edukte in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Mit einem Gebläsebrenner wird die Ampulle dann zugeschweißt. Nach dem Auftauen erhitzt man die Ampulle 48 Stunden lang auf  $220\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Röhrenofen. Nach langsamem Abkühlen entstehen türkise Kristalle von  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

**4.4.3  $\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)\text{HPPhMe}_2$** **Syntheseweg 1:**

Zu einer mit 0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gefüllten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ampulle, gibt man unter Schutzgas mit einer mit Argon gespülten Spritze 0,2 ml Dimethylphenylphosphan. Jetzt wird das Gemisch aufgetaut. Anschließend legt man ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar an und evakuiert 10 Minuten. Nun werden die Edukte in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Mit einem Gebläsebrenner wird die Ampulle dann zugeschweißt. Nach dem Auftauen erhitzt man die Ampulle 42 Stunden lang auf  $45\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Röhrenofen. Nach langsamem Abkühlen entstehen gelbe Kristalle von  $\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)\text{HPPhMe}_2$ .

**Syntheseweg 2:**

Zu 0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gibt man unter Stickstoffkühlung mit einer mit Schutzgas gespülten Spritze 0,2 ml Dimethylphenylphosphan in ein Schlenkgefäß. Man lässt die Reaktionslösung zwei Wochen bei Raumtemperatur und Schutzgasatmosphäre stehen. Langsam bilden sich gelbe Kristalle von  $\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)\text{HPPhMe}_2$ .



#### 4.4.4 $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$

Zu 0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gibt man unter Stickstoffkühlung mit einer mit Schutzgas gespülten Spritze 0,2 ml Dimethylphenylphosphanlösung in ein Schlenkrohr. Man lässt die Reaktionslösung zwei Wochen bei Raumtemperatur und Schutzgasatmosphäre stehen. Langsam bilden sich farblose Kristalle von  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$ .

#### 4.4.5 $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$

Zu 0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  gibt man unter Stickstoffkühlung mit einer mit Schutzgas gespülten Spritze 0,2 ml Dimethylphenylphosphanlösung in ein Schlenkgefäß. Man lässt die Reaktionslösung zwei Wochen bei Raumtemperatur und Schutzgasatmosphäre stehen. Langsam bilden sich farblose Kristalle von  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ .

#### 4.4.6 $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$

0,05 g (0,24 mmol)  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  werden unter Schutzgas in eine Ampulle überführt und nun mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend gibt man mit einer mit Schutzgas gespülten Spritze 0,63 mmol Pyridin hinzu. Man lässt die Edukte auftauen, legt ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar an und evakuiert 10 Minuten. Nun schmilzt man die Ampulle mit Hilfe eines Gebläsebrenners ab. Die Ampulle wird eine Woche auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und dann langsam abgekühlt. Man erhält rote Kristalle der Zusammensetzung  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$ .

#### 4.4.7 $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$

0,05 g  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  (0,24 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und langsam unter Eiskühlung zu 0,063 g (0,24 mmol) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstem  $\text{PPh}_3$  zugetropft. Anschließend lässt man die Reaktionslösung 24 Stunden lang rühren. Man engt die Lösung auf die Hälfte ein und überschichtet dann mit n-Hexan. Nach etwa einer Woche bilden sich gelbe Kristalle von  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$ .

#### 4.4.8 $\text{ReNCl}_4$

0,05 g  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  (0,24 mmol) vermenget man intensiv mit 0,085 g (0,024 mmol)  $\text{ReCl}_5$  und überführt die Edukte in einer Glovebox in eine Ampulle, welche unter Kühlung und einem Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar verschlossen wird. Man lässt für sechs Tage bei 140 °C reagieren und erhält metallisch glänzende dunkelgraue Nadeln von  $\text{ReNCl}_4$ .

#### 4.4.9 $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

0,015 g (0,24 mmol) VN werden mit 0,085 g (0,024 mmol)  $\text{ReCl}_5$  im Mörser verrieben und in einer Glovebox in eine Glasampulle überführt. Nun legt man für 10 Minuten ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar an und verschließt dann die Ampulle. Nach einer Woche bei 250 °C im Ofen und langsamen Abkühlen erhält man rote Kristallnadeln der Zusammensetzung  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.4.10 $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$

0,05 g (0,053 mmol)  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{BF}_4$  werden mit 0,05 g  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  (0,24 mmol) in einer Glovebox im Mörser verrieben und in eine 10 cm lange Ampulle mit einem Durchmesser von 1,5 cm gefüllt. An die Ampulle wird dann ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar angelegt und mindestens 10 Minuten evakuiert. Anschließend werden die Edukte in der Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Mit einem Gebläsebrenner wird die Ampulle dann zugeschweißt. Nach dem Auftauen erhitzt man die Ampulle 42 Stunden lang auf 170 °C in einem Röhrenofen. Nach langsamem Abkühlen entstehen rosafarbene Kristalle von  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ .

## 4.5 Physikalisch-Chemische Untersuchungen

### 4.5.1 Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer SPECTRUM 1000 der Firma PERKIN ELMER (Messbereich  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Die Proben wurden dazu mit KBr verrieben und zu Tabletten gepresst.

### 4.5.2 Massenspektren

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit folgenden Geräten:

FAB<sup>+</sup>: TSQ 70 FINNIGAN MAT.

FAB<sup>-</sup>: MAT 711A, modifiziert von der Firma AMD-INTEKTRA.

Für die FAB-Messungen diente Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix.

### 4.5.3 Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS mit Graphitmonochromator oder einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE. Für die Messungen wurde MoK<sub>α</sub> - oder CuK<sub>α</sub> - Strahlung verwendet. Die Kristalle wurden dazu mit dem Vakuumfett VOLTALEFF auf Glasfäden befestigt.

Für die Bestimmung der Raumgruppe wurde das Programm CHECKHKL [17] und für die Strukturbestimmung die Programmpakete HELENA [18], SHELXS97 [19] und SHELXL97 [20] verwendet. Die graphische Darstellung der Strukturen erfolgte mit den Programmen DIAMOND [21] und PLATON [22]. Die Intensitätsdaten wurden durch eine Absorptionskorrektur (DIFABS [22], numerische [23] oder Psi-Scans [22]) korrigiert.

#### 4.5.4 Verwendete Software und Rechenprogramme

SHELXS97	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick Universität Göttingen <b>1997</b> [19].
SHELXL97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, <b>1997</b> [20].
HELENA; PLATON	Programme zur Berechnung von Kristallstrukturen, A.L. Spek Universität Utrecht, Holland <b>1993</b> [18, 22].
CHECKHKL	Programm zur Raumgruppenbestimmung, Teil des Programmpaket: SLSQ, M. Kretschmar, Universität Tübingen, <b>1998</b> [17].
DIAMOND	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen, Version 1.2, K. Brandenburg, <b>1997</b> [21].
ISIS-DRAW	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen Version 2.1.4, MDL Information System, Inc.

---

## Hinterlegungsdaten der Fo-Fc-Listen und weiterer Tabellen

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen sind folgende Daten verfügbar:

Lageparameter aller Atome

Auslenkungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome

Interatomare Abstände und Winkel aller Atome

Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Tabellen sind bei Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle  
Institut für Anorganische Chemie  
Auf der Morgenstelle 18  
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort angefordert werden.

#### 4.5.5 Röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben

Die Proben für die röntgenographische Untersuchung wurden in einem Mörser fein verrieben und mit Schliff-Fett auf einer aluminiumbeschichteten Mylar-Folie fixiert. Die Untersuchungen erfolgten auf einem Röntgendiffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens in  $\theta/2\theta$ -Geometrie in Transmission und mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung. Es wurde ein Germanium-Primärmonochromator zur Erzeugung der  $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet.

#### 4.5.6 In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulverproben

Die röntgenographischen in situ-Untersuchungen wurden in Reflexion auf einem Diffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens in  $\theta/\theta$ -Geometrie mit Bragg-Brentano-Aufbau durchgeführt. Die Proben wurden hierfür auf ein Platinband, welches im Diffraktometer angebracht war, (siehe Abbildung 36) aufgebracht. Die Röntgenquelle war zusätzlich mit einem Göbelspiegel der Firma Bruker AXS ausgestattet, der die verwendete  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung parallelisiert. Als Heiz- und Reaktionskammern wurden Kammern der Firma Bühler (HDK S1 und HDK 2.4) eingesetzt. Als Detektor wurde ein ortsempfindlicher Detektor der Firma Braun mit einem Öffnungswinkel von  $6^\circ$  verwendet.

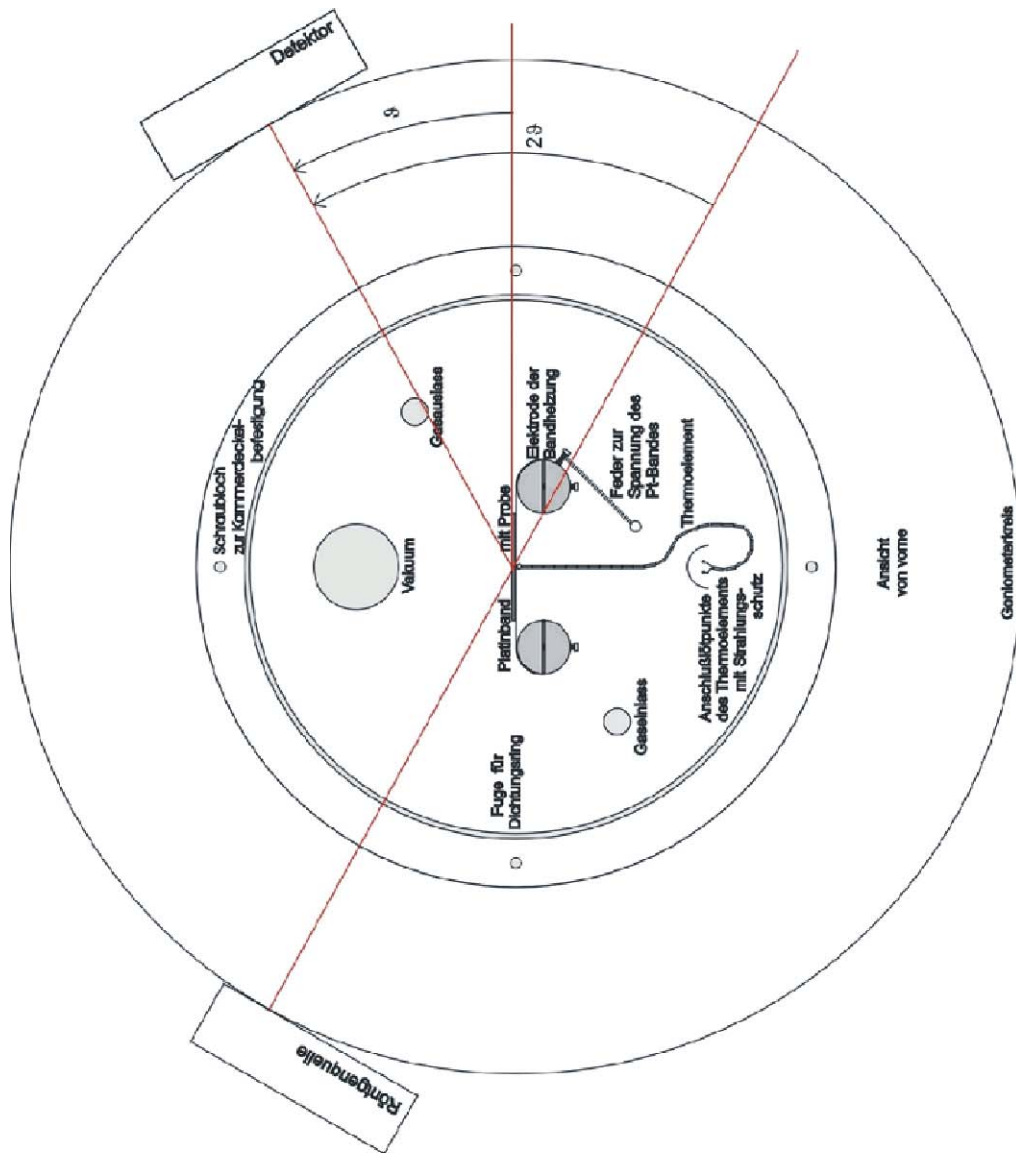
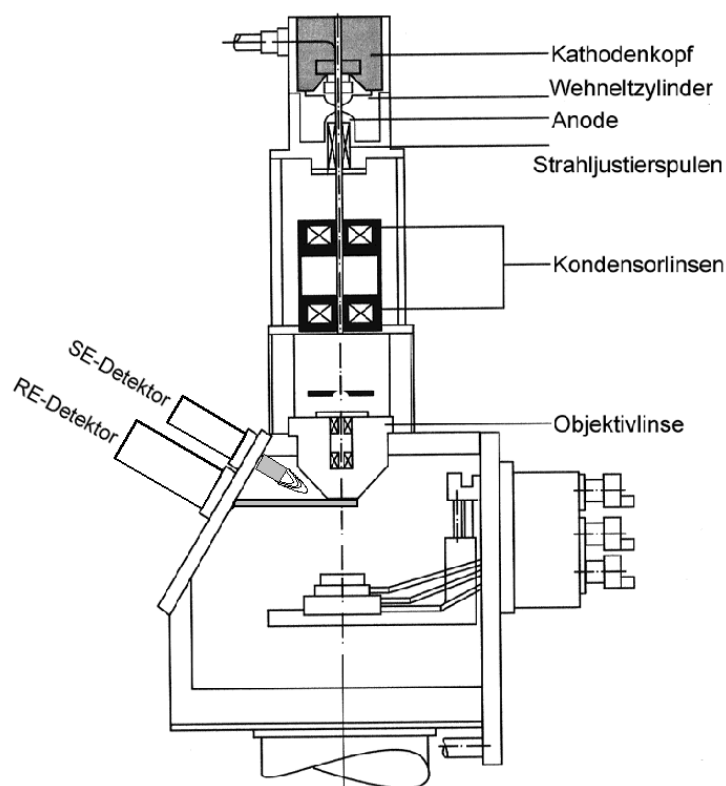


Abbildung 36: Schematische Darstellung einer Kammer.

### 4.5.7 Rasterelektronenmikroskop

Energiedispersive Spektren für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Elementen in einer Probe wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop DSM 962 der Firma ZEISS angefertigt. Für eine quantitative Aussage der vorkommenden Elemente in der Probe ist ein Kippwinkel von  $55^\circ$  der Probe dem Elektronenstrahl gegenüber nötig. Kann dieser nicht definiert werden, ist lediglich eine qualitative Elementaranalyse möglich. Die Bilder der Kristalle wurden mit Sekundärelektronenstrahlen aufgenommen.



**Abbildung 37:** Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.



### 4.5.8 Mikrosonde

Energiedispersive und wellenlängendispersive Spektren wurden mit einem JEOL 8900 RL Superprobe aufgenommen. Es wurde ein fokussierter Elektronenstrahl mit einem Durchmesser kleiner 1  $\mu\text{m}$  mit einer Primärenergie von 15 keV verwendet. Der Strahlstrom hatte eine Energie von 15 mA. Wellenlängendispersive Scans wurden über interne Standards angefertigt. Die Compo Bilder (BSE = **B**ack-**S**cattered **E**lectron image) geben Auskunft über die durchschnittliche Atomzahl  $Z$  im Kristall. Sie zeigen, ob eine  $Z$ (Atomzahl) $A$ (Absorption) $F$ (Fluoreszenz)-Korrektur und somit eine qualitative Aussage möglich ist. Die ZAF-Korrektur erfordert einen perfekt ebenen, homogenen Körper mit einer Mindestgröße von 25  $\mu\text{m}$ . Ist dies gegeben, kann die Konzentration  $c$  des Elementes  $A$  in der Probe  $SP$  nach folgender Formel berechnet werden:

$$c_A(SP) = ZAF \times \left[ - \left( \frac{I_A(SP)}{I_A(ST)} \right) \times c_A(ST) \right]$$

Legende	
$c_A$	Konzentration des Elementes A
SP	Probe
ST	Standard
$I_A$	Intensität des Elementes A

Ist die Probe für eine ZAF-Korrektur ungeeignet, ist nur eine qualitative Aussage über die in der Probe enthaltenen Elemente möglich. In diesem Fall ist diese Formel gültig:

$$c_A(SP) \approx \left[ - \left( \frac{I_A(SP)}{I_A(ST)} \right) \times c_A(ST) \right]$$

Legende	
$c_A$	Konzentration des Elementes A
SP	Probe
ST	Standard
$I_A$	Intensität des Elementes A

Die wellenlängendispersiven Sauerstoff- und Stickstoffscans wurden gegen zwei interne Standards gemessen. LEDN ist ein Standard, welcher nur Stickstoff enthält. LED1H ist ein Standard, der nur Sauerstoff enthält. Somit ist eine zweifelsfreie Analyse von Sauerstoff neben Stickstoff möglich.

Die EDS-Aufnahmen waren kippwinkel- und standardfrei und somit von rein qualitativer Aussage.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Reaktionsverhalten von Vanadium-(chlorimid)-trichlorid eingehend untersucht werden. Es wurden Reaktionen in Anlehnung an frühere Arbeiten durchgeführt (siehe Abschnitt 3A, 3C), sowie Umsetzungen mit neuen Reagenzien zum besseren Verständnis der Reaktionsweise des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  (siehe Abschnitt 3B, 3D).

In Abschnitt 3A wird auf die Umsetzung von K.-P. Lörcher eingegangen, der mit Vanadium-(chlorimid)-trichlorid und Triphenylphosphan die Verbindung  $\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)\text{VNCl}$  erhalten hatte. Er konnte diese Verbindung lediglich mittels Pulvediffraktometrie identifizieren. Daher wurde  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  in dieser Arbeit in einer Festkörperreaktion mit  $\text{PPh}_3$  umgesetzt, um Kristalle zu erhalten.

Die Verbindung, die K.-P. Lörcher erhalten hatte, konnte nicht synthetisiert werden. Bei den Umsetzungen mit  $\text{PPh}_3$  wurden hier die Verbindungen  $[\text{VCl}_4][(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$  und  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  isoliert.  $[\text{VCl}_4][(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$  kristallisiert in Form lilafarbiger, luftempfindlicher Blöcke in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1783,1(3)$  pm,  $b = 933,0(1)$  pm,  $c = 2205,2(3)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103,92(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Es enthält 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle.  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form türkiser Kristalle. Die Gitterkonstanten betragen hier  $a = 2167,0(4)$  pm,  $b = 1821,3(1)$  pm,  $c = 1111,1(3)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 51,1(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

Im Fall der Verbindung  $[\text{VCl}_4][(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$  fungierte das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid als nitridübertragendes Reagenz. Hierbei gibt es den Stickstoff an das Triphenylphosphan ab, welches dann in Form eines Bis-(triphenylphosphoran)-imins das Gegenion zum gebildeten  $[\text{VCl}_4]^-$ -Tetraeder bildet. Das Vanadiumatom wird bei dieser Umsetzung reduziert und liegt in der bevorzugten Oxidationsstufe +III vor. Bei der Darstellung des  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  bleibt die  $\text{VNCl}_2$ -Einheit erhalten und wird von zwei basischen Liganden stabilisiert. Eine Reduktion des Vanadiumatoms findet in diesem Falle nicht statt.

K. Dehnicke postulierte, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  bei Umsetzungen mit Lewisbasen als Lewissäure reagiert und ein  $\text{Cl}^+$ -Ion abgibt. K.-P. Lörcher fand bei seinen Arbeiten heraus, dass das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid als Nitrenkomplex anzusehen ist, dessen Nitrenligand  $\overline{\text{N}}-\text{Cl}$  durch eine Komplexbindung am Übergangsmetall unter Ausbildung einer Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung stabilisiert ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit schließen den Reaktionsmechanismus, den Dehnicke vorschlug, aus. Stattdessen findet eine Zersetzung des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ -Komplexes statt. Bei der Verbindung  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  bleibt die  $\text{VNCl}_2$ -Einheit erhalten. Versuche, diese Einheit als Produkt zu isolieren, schlugen fehl, obwohl die Vermutung nahe liegt, dass der terminale Nitridoligand stabil ist.

Nach den Umsetzungen mit  $\text{PPh}_3$  sollte ein weniger basischer Ligand benutzt werden. Es wurden Umsetzungen von Vanadium-(chlorimid)-trichlorid mit Dimethylphenylphosphan vorgenommen. Zudem liegt  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  bei Raumtemperatur flüssig vor, was mildere Reaktionstemperaturen ermöglicht. Auch ist der sterische Anspruch des  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Liganden, verglichen mit  $\text{PPh}_3$ , geringer. Bei den Umsetzungen konnten drei Produkte isoliert und untersucht werden. Die Reaktion von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in der Ampulle ergab  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2][\text{HPMe}_2\text{Ph}]$ . Diese Verbindung kristallisiert in Form gelber, luftempfindlicher Blöcke triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 959,4(1)$  pm,  $b = 961,3(1)$  pm,  $c = 1674,4(2)$  pm,  $\alpha = 98,7(9)^\circ$ ,  $\beta = 101,8(1)^\circ$ ,  $\gamma = 99,1(1)^\circ$ . Weiterhin wurde  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  mit  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  ohne thermische Einwirkung umgesetzt. Dabei wurde die ionische Verbindung  $\text{HPMe}_2\text{PhCl}$  synthetisiert. Sie kristallisiert farblos in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 2363,9(2)$  pm,  $b = 687,1(1)$  pm,  $c = 1127,6(1)$  pm und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Auf demselben Weg konnte  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  isoliert werden.  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  bildet rosafarbige Blöcke. Jede Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2335,1(1)$  pm,  $b = 1364,2(2)$  pm,  $c = 896,7(2)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Der Komplex besitzt die Symmetrie  $C_s$ .

Bei der Umsetzung zum  $[\text{VCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2][\text{HPMe}_2\text{Ph}]$  fand eine Zersetzung des Nitrenkomplexes unter Reduktion des Vanadiumatoms statt. Trotz sehr milder Reaktionstemperaturen und weniger basischen Liganden konnten die vorgeschlagenen Reaktionswege nicht beobachtet werden. Das Produkt  $\text{VCl}_3[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$  zeigt die Oxophilie des Vanadiumatoms, obwohl alle Reaktionen mit gut getrockneten Reagenzien und unter Schutzgas durchgeführt wurden. Auch hier findet lediglich eine Reduktion und Zersetzung zum „ $\text{VCl}_3$ “ statt.

In weiteren Umsetzungen sollte der Einfluss von Pyridin und komplexierenden Lösungsmitteln auf das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid untersucht werden. K.-P. Lörcher setzte in seinen Arbeiten Pyridin mit dem Nitrenkomplex um und konnte  $\text{Cl}_3(\text{py})_2\text{VNCl}$  und  $\text{Cl}_3(\text{py})\text{VNCl}$  darstellen. Auch diese Produkte konnten nur über Pulver röntgenographisch untersucht werden. K. Dehnicke vermutete bei der Umsetzung von Pyridin und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  die

Bildung von  $[\text{Cl}_3\text{VN}][\text{Cl}(\text{py})_2]$ . Eine Charakterisierung dieses Produktes war lediglich IR-spektroskopisch möglich. Es wurde versucht, diese Produkte in Ampullenreaktionen zu synthetisieren und über Röntgenkristallstrukturanalyse strukturell aufzuklären. Bei der Umsetzung konnte das Produkt  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$  isoliert werden, das S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith und N. M. Doherty schon darstellen konnten.  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pccn$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1523,7(9)$  pm,  $b = 918,5(1)$  pm,  $c = 853,3(1)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Hier bleibt, wie im Falle des  $\text{VNCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  die  $\text{VNCl}_2$ -Einheit erhalten. Eine solche Einheit konnte schon K. Dehnicke mit der Verbindung  $\text{VNCl}_2(\text{Dipy})_2$  gewinnen [28].

Bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit  $\text{PPh}_3$  in dem komplexierenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran konnte die Verbindung  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  isoliert werden.  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 825,3(2)$  pm,  $b = 942,2(3)$  pm,  $c = 1875,5(5)$  pm,  $\alpha = 82,8(2)^\circ$ ,  $\beta = 81,6(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86,2(2)^\circ$ . Hier finden auch eine Zersetzung des Vanadiumkomplexes und eine Reduktion zum Vanadium(IV) statt.

Weiterhin sollte die Umsetzung des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit Lewissäuren, insbesondere mit Metallhalogeniden untersucht werden. Frühere Umsetzungen ergaben, dass der Vanadiumkomplex einerseits als nitridübertragendes Reagenz gegenüber Metallhalogeniden fungieren soll. Andererseits soll er sich Lewissäuren gegenüber als Lewisbase verhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Rheniumpentachlorid mit  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  umgesetzt. Ebenso wurde Vanadiumnitrid mit  $\text{ReCl}_5$  umgesetzt, um zu prüfen, ob  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  bei dieser Reaktion als intermediäres Zwischenprodukt auftritt.

Mit  $\text{ReCl}_5$  und  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  konnte  $\text{ReNCl}_4$  dargestellt werden. Diese Verbindung konnte bereits von W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Strukturbestimmung wurde wiederholt und ergab ein anderes Ergebnis als das von W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle. Sie beschreiben die Struktur von  $\text{ReNCl}_4$  in der Raumgruppe  $I1$ . Die Gitterkonstanten ergaben sich zunächst mit  $a = 619,2$  pm,  $b = 405,7$  pm,  $c = 619,6$  pm,  $\alpha = 108,9^\circ$ ,  $\beta = 83,9^\circ$ ,  $\gamma = 109,2^\circ$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Durch Transformation in die Raumgruppe  $I1$  erhielten sie die Gitterkonstanten  $a = 827,8(4)$  pm,  $b = 828,1(4)$  pm,  $c = 405,7(2)$  pm,  $\alpha = 90,1^\circ$ ,  $\beta = 90,2^\circ$ ,  $\gamma = 89,9^\circ$  was einen Vergleich mit dem in der Raumgruppe  $I4$  kristallisierenden  $\text{WOCl}_4$  ermöglichen sollte. Fast identische Gitterkonstanten konnten bei der erneuten Strukturbestimmung gefunden werden. Sie betragen  $a = 826,7(4)$  pm,  $b = 826,7(4)$  pm,  $c = 405,1(2)$  pm und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Die Strukturverfeinerung erfolgte in der Raumgruppe  $I4$

mit einem  $R_1$ -Wert von 5,47 %.  $\text{ReNCl}_4$  ist somit nicht nur isoelektronisch zu  $\text{WOCl}_4$ , sondern auch isostrukturell.

$\text{Cl}_3\text{VNCl}$  verhielt sich bei dieser Reaktion wie zu erwarten als nitridübertragendes Reagenz. Ein lewisbasischer Charakter konnte bei dieser Umsetzung nicht festgestellt werden. Durch die Ergebnisse dieser Reaktion lag die Vermutung nahe, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  bei der Umsetzung von  $\text{ReCl}_5$  mit VN als Zwischenprodukt auftreten würde. Es konnte das Produkt  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  isoliert und strukturell charakterisiert werden.  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1075,4(2)$  pm,  $b = 1108,5(2)$  pm,  $c = 547,7(5)$  pm und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .  $\text{ReNCl}_4$  galt bisher als hydrolyseempfindlich, weshalb besondere Sorgfalt bei der Stickstoff-Sauerstoff-Unterscheidung geboten war. Durch qualitative Analyse an der Mikrosonde konnte jedoch eindeutig Stickstoff neben Sauerstoff identifiziert werden. Dies zeigt, dass  $\text{ReNCl}_4$  weniger hydrolyseempfindlich ist, wie bisher angenommen wurde. Auch beweist das Ergebnis dieser Umsetzung, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  als Zwischenprodukt auftritt.

Als letzte Untersuchung des Reaktionsverhaltens des Vanadiumkomplexes wurde er mit der Lewissäure  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{BF}_4$  umgesetzt. Hierbei konnte das Produkt  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$  erhalten werden. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form rosafarbiger Kristalle mit den Gitterkonstanten  $a = 1061,1(5)$  pm,  $b = 2737,9(3)$  pm,  $c = 2276,9(2)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 102,59(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Der Nitrenkomplex wurde auch hier zersetzt und das Vanadiumatom reduziert. Auch bei dieser Umsetzung konnte also kein lewisbasischer Charakter des  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  mit dem passenden Agens als nitridübertragendes Reagenz fungieren kann. Auch tritt es als intermediäres Zwischenprodukt auf, wenn statt  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  Vanadiumnitrid mit einem Metallhalogenid hoher Oxidationsstufe umgesetzt wird.

Der lewisamphotere Charakter konnte bei keiner Umsetzung beobachtet werden. Es fanden sich in der Literatur auch keine Beispiele, die hinreichend untersucht wurden. Bei der Umsetzung mit Lewissäuren- und basen fanden meist eine Reduzierung des Vanadiumatoms sowie eine Zersetzung mit anschließender Komplexierung des Vanadiumkomplexes statt.

K.-P. Lörcher konnte bei Umsetzungen in Lösungsmitteln feststellen, dass das Vanadium-(chlorimid)-trichlorid nicht verändert wird und lediglich Liganden anlagert. Etwas drastischere Reaktionsbedingungen, wie in dieser Arbeit mit Ampullenreaktionen angewendet, ließ häufig die  $\text{VNCl}_2$ -Einheit als stabile Stufe erkennen, was sich auch mit Ergebnissen aus der Literatur deckt.

Bei höheren Temperaturen, reaktiveren Reagenzien oder bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser fand meist eine Zersetzung des Nitrenkomplexes mit anschließender Stabilisierung durch Liganden oder Gegenionen statt. Die bevorzugte Oxidationsstufe des Vanadiumatoms war dabei +III.

## 6. Anhang

### 6.1. Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

Rkt.	Reaktion
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
FAB-MS	Fast Atom Bombardment Massenspektrum
sst	sehr stark
st	stark
m	mittel
schw	schwach
T	Transmission
Ph	Phenyl
Me	Methyl
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
OPPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphanoxid
$\nu$	Wellenzahl
Z	Formeleinheit
THF	Tetrahydrofuran
I	Intensität
WDS	wellenlängen-dispersive Spektroskopie
EDS	energie-dispersive Spektroskopie
$\sigma$	Standardabweichung
hkl	Miller-Indizes
o	observed
c	calculated
P	Gewichtungsfaktor
Goof	Goodness of fit
Dipy	Dipyridin
ZAF	AtomzahlAbsorptionFluoreszenz
COMPO	BSE = Back-Scattered Electron image

## 6.2. Definitionen

### 6.2.1 R-Werte

Der Grad der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden wird durch den R-Wert beschrieben. Dieser ergibt sich als Summe über die Abweichung von gemessenen und berechneten Strukturamplituden über alle Reflexe.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \|F_o(hkl) - F_c(hkl)\|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

Für den  $wR_2$ -Gütefaktor verwendet das Programm SHELXL97 folgendes Gewichtungsschema:

$$w(hkl) = \frac{1}{[\sigma^2 F_o^2(hkl) + (aP)^2 + bP]}$$

$$\text{mit: } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Parameter a und b werden so angepasst, dass möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{\sum_{hkl} w(hkl) (F_o^2(hkl))^2}}$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung ist der Faktor „Goodness of fit“.



$$GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{n - p}}$$

Über die Differenz n-p geht hier der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Bei richtiger und korrekter Gewichtung sollte GooF Werte um 1 annehmen.

### 6.2.2 Auslenkungsparameter

Die Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensor [30].

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

## 6.2.3 Lage- und Auslenkungsparameter

### 6.2.3.1 [VCl<sub>4</sub>][Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>3</sub>]

**Tabelle 41:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  [10 pm<sup>2</sup>] der Atome in [VCl<sub>4</sub>][Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>3</sub>]  
(Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U(eq)
V(1)	-0,2585(2)	0,2029(3)	0,692(1)	66(1)
Cl(1)	-0,3473(3)	0,3309(5)	0,37(1)	83(1)
Cl(2)	-0,3091(3)	-0,9(5)	0,910(2)	91(1)
Cl(3)	-0,2193(3)	0,3304(5)	0,1555(1)	86(1)
Cl(4)	-0,1605(4)	0,1500(5)	0,287(3)	116(2)
N(1)	0,2513(6)	0,186(1)	0,1839(4)	54(3)
P(1)	0,1635(2)	0,2104(4)	0,1473(1)	52(1)
C(111)	0,1120(9)	0,317(1)	0,1909(5)	54(3)
C(112)	0,32(1)	0,332(2)	0,1722(6)	71(5)
C(113)	-0,8(1)	0,414(2)	0,2062(6)	67(4)
C(114)	0,33(1)	0,484(2)	0,2619(6)	72(5)
C(115)	0,108(1)	0,466(2)	0,2811(7)	82(6)
C(116)	0,151(1)	0,381(2)	0,2462(5)	69(5)
C(121)	0,1155(9)	0,40(1)	0,1370(5)	55(4)
C(122)	0,1448(9)	-0,69(1)	0,1799(5)	60(4)
C(123)	0,11(1)	-0,201(2)	0,1757(7)	70(4)
C(124)	0,43(1)	-0,221(2)	0,1281(7)	86(6)
C(125)	0,14(1)	-0,115(2)	0,839(6)	77(5)
C(126)	0,505(9)	0,15(2)	891(5)	62(4)
C(131)	0,1525(8)	0,290(2)	0,720(4)	49(3)
C(132)	0,185(1)	0,221(2)	0,285(5)	77(5)
C(133)	0,184(1)	0,2870(2)	-0,287(6)	84(6)
C(134)	0,146(1)	0,4130(2)	-0,449(7)	100(7)
C(135)	0,112(1)	0,482(2)	-0,34(6)	85(6)
C(136)	0,113(1)	0,419(26)	0,539(6)	70(5)
P(2)	0,3314(2)	0,2620(4)	0,2002(1)	52(1)
C(211)	0,3815(8)	0,201(1)	0,2761(5)	53(3)
C(212)	0,4617(9)	0,219(2)	0,3003(5)	65(4)
C(213)	0,495(1)	0,188(2)	0,3594(6)	78(5)
C(214)	0,454(1)	0,140(2)	0,3998(6)	77(5)
C(215)	0,378(1)	0,118(2)	0,3797(5)	69(5)
C(216)	0,338(1)	0,149(2)	0,3166(5)	67(4)
C(221)	0,3872(8)	0,214(1)	0,1468(5)	54(4)
C(222)	0,4470(8)	0,303(2)	0,1365(5)	68(4)
C(223)	0,493(1)	0,266(2)	0,967(6)	78(6)
C(224)	0,480(1)	0,131(2)	0,673(6)	78(5)
C(225)	0,423(1)	0,38(2)	0,758(7)	91(7)
C(226)	0,3789(9)	0,86(2)	0,1167(6)	64(4)
C(231)	0,3305(9)	0,454(1)	0,2023(5)	48(3)
C(232)	0,355(1)	0,528(2)	0,2583(6)	71(5)

---

C(233)	0,350(1)	0,677(2)	0,2594(6)	82(5)
C(234)	0,3201(9)	0,756(2)	0,2046(6)	73(5)
C(235)	0,297(1)	0,678(2)	0,1494(6)	73(5)
C(236)	0,2998(9)	0,528(2)	0,1469(6)	59(4)
V(1)	-0,2585(2)	0,2029(3)	0,692(1)	66(1)
Cl(1)	-0,3473(3)	0,3309(5)	0,37(1)	83(1)
Cl(2)	-0,3091(3)	-0,9(5)	0,910(2)	91(1)
Cl(3)	-0,2193(3)	0,3304(5)	0,1555(1)	86(1)
Cl(4)	-0,1605(4)	0,1500(5)	0,287(3)	116(2)
N(1)	0,2513(6)	0,186(1)	0,1839(4)	54(3)
P(1)	0,1635(2)	0,2104(4)	0,1473(1)	52(1)
C(111)	0,1120(9)	0,317(1)	0,1909(5)	54(3)
C(112)	0,32(1)	0,332(2)	0,1722(6)	71(5)
C(113)	-0,80(1)	0,414(2)	0,2062(6)	67(4)
C(114)	0,33(1)	0,484(2)	0,2619(6)	72(5)
C(115)	0,108(1)	0,466(2)	0,2811(7)	82(6)
C(116)	0,151(1)	0,381(2)	0,2462(5)	69(5)
C(121)	0,1155(9)	0,40(1)	0,1370(5)	55(4)
C(122)	0,1448(9)	-0,69(1)	0,1799(5)	60(4)
C(123)	0,110(1)	-0,201(2)	0,1757(7)	70(4)
C(124)	0,43(1)	-0,221(2)	0,1281(7)	86(6)
C(125)	0,14(1)	-0,115(2)	0,839(6)	77(5)
C(126)	0,505(9)	0,15(2)	0,891(5)	62(4)
C(131)	0,1525(8)	0,290(2)	0,720(4)	49(3)
C(132)	0,185(1)	0,221(2)	0,285(5)	77(5)
C(133)	0,184(1)	0,2870(2)	-0,287(6)	84(6)
C(134)	0,146(1)	0,4130(2)	-0,449(7)	100(7)
C(135)	0,112(1)	0,482(2)	-0,34(6)	85(6)
C(136)	0,113(1)	0,419(2)	0,539(6)	70(5)
P(2)	0,3314(2)	0,2620(4)	0,2002(1)	52(1)
C(211)	0,3815(8)	0,201(1)	0,2761(5)	53(3)
C(212)	0,4617(9)	0,219(2)	0,3003(5)	65(4)
C(213)	0,495(1)	0,188(2)	0,3594(6)	78(5)
C(214)	0,454(1)	0,140(2)	0,3998(6)	77(5)
C(215)	0,378(1)	0,118(2)	0,3797(5)	69(5)
C(216)	0,338(1)	0,149(2)	0,3166(5)	67(4)
C(221)	0,3872(8)	0,214(1)	0,1468(5)	54(4)
C(222)	0,4470(8)	0,303(2)	0,1365(5)	68(4)
C(223)	0,493(1)	0,266(2)	0,967(6)	78(6)
C(224)	0,480(1)	0,131(2)	0,673(6)	78(5)
C(225)	0,423(1)	0,38(2)	0,758(7)	91(7)
C(226)	0,3789(9)	0,86(2)	0,1167(6)	64(4)
C(231)	0,3305(9)	0,454(1)	0,2023(5)	48(3)
C(232)	0,355(1)	0,528(2)	0,2583(6)	71(5)
C(233)	0,350(1)	0,677(2)	0,2594(6)	82(5)
C(234)	0,3201(9)	0,756(2)	0,2046(6)	73(5)
C(235)	0,297(1)	0,678(2)	0,1494(6)	73(5)
C(236)	0,2998(9)	0,528(2)	0,1469(6)	59(4)

---

6.2.3.2 VNCl<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**Tabelle 42:** Lage- und Auslenkungsparameter U<sub>eq</sub> [10 pm<sup>2</sup>] der Atome in VNCl<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U(eq)
V	0,7427(1)	0,5046(1)	0,5594(1)	33(1)
N(1)	0,7237(3)	0,5025(2)	0,7212(5)	32(1)
Cl(1)	0,6392(1)	0,5658(1)	0,5932(2)	50(1)
Cl(2)	0,8620(1)	0,4450(1)	0,3787(2)	60(1)
O(1)	0,8026(2)	0,5989(2)	0,4698(4)	37(1)
P(1)	0,8552(1)	0,6531(1)	0,4688(2)	32(1)
C(11)	0,8005(3)	0,7359(3)	0,5611(6)	35(1)
C(12)	0,8197(4)	0,7834(3)	0,6302(7)	47(2)
C(13)	0,7739(4)	0,8457(4)	0,7079(8)	57(2)
C(14)	0,7092(4)	0,8601(4)	0,7168(7)	53(2)
C(15)	0,6902(4)	0,8138(3)	0,6457(7)	48(2)
C(16)	0,7365(4)	0,7514(3)	0,5658(7)	40(1)
C(21)	0,8904(3)	0,6221(3)	0,5690(7)	37(1)
C(22)	0,8362(4)	0,6106(3)	0,7278(8)	49(2)
C(23)	0,8617(4)	0,5840(4)	0,8067(8)	57(2)
C(24)	0,9403(4)	0,5685(4)	0,7282(9)	57(2)
C(25)	0,9941(4)	0,5802(4)	0,5715(9)	60(2)
C(26)	0,9694(4)	0,6059(3)	0,4917(8)	51(2)
C(31)	0,9390(3)	0,6716(3)	0,2744(7)	41(2)
C(32)	0,9830(4)	0,7366(4)	0,2287(8)	57(2)
C(33)	1,0494(4)	0,7456(5)	0,076(1)	78(3)
C(34)	1,0728(5)	0,6927(6)	-0,030(1)	91(3)
C(35)	1,0311(5)	0,6290(5)	0,0108(9)	88(3)
C(36)	0,9640(4)	0,6182(4)	0,1643(8)	64(2)
O(2)	0,6948(2)	0,4107(2)	0,5621(5)	44(1)
P(2)	0,6441(1)	0,3608(1)	0,5503(2)	35(1)
C(41)	0,5522(3)	0,3435(3)	0,7392(7)	42(2)
C(42)	0,5181(4)	0,2751(4)	0,7876(9)	63(2)
C(43)	0,4492(4)	0,2650(5)	0,937(1)	82(3)
C(44)	0,4137(5)	0,3228(6)	1,0363(9)	89(3)
C(45)	0,4470(5)	0,3918(5)	0,9885(9)	87(3)
C(46)	0,5164(4)	0,4019(4)	0,8403(8)	73(2)
C(51)	0,6951(4)	0,2758(3)	0,4640(7)	39(1)
C(52)	0,7574(4)	0,2557(3)	0,4592(7)	40(2)
C(53)	0,7972(4)	0,1906(3)	0,3895(8)	55(2)
C(54)	0,7740(5)	0,1449(4)	0,3262(8)	61(2)
C(55)	0,7117(5)	0,1643(3)	0,3313(9)	67(2)
C(56)	0,6710(5)	0,2293(3)	0,4009(8)	60(2)
C(61)	0,6244(4)	0,3968(3)	0,4280(7)	42(2)
C(62)	0,6892(5)	0,4206(4)	0,2809(8)	62(2)
C(63)	0,6756(7)	0,4460(4)	0,182(1)	88(3)
C(64)	0,6010(9)	0,4467(5)	0,227(1)	102(4)

C(65)	0,5392(7)	0,4242(6)	0,368(1)	97(3)
C(66)	0,5499(5)	0,3990(4)	0,470(1)	67(2)

### 6.2.3.3 $\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)_2 \text{HPPhMe}_2$

**Tabelle 43:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $10 \text{ pm}^2$ ] der Atome in  $\text{VCl}_4(\text{PPhMe}_2)_2 \text{HPPhMe}_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0,6813(1)	0,8755(1)	0,2311(1)	31(1)
Cl(1)	0,6379(2)	0,6387(2)	0,1616(1)	38(1)
Cl(2)	0,7251(2)	0,9818(2)	0,1158(1)	39(1)
Cl(3)	0,7775(2)	1,0834(2)	0,3302(1)	46(1)
Cl(4)	0,4332(2)	0,8951(2)	0,1981(1)	49(1)
P(1)	0,4748(2)	1,2103(2)	0,929(1)	38(1)
C(11)	0,5770(6)	1,2708(9)	0,1969(3)	48(2)
C(12)	0,5794(6)	1,2798(9)	0,251(3)	44(2)
C(101)	0,3020(6)	1,2616(9)	0,822(3)	36(2)
C(102)	0,1836(7)	1,164(1)	0,838(4)	55(2)
C(103)	0,521(8)	1,202(1)	0,816(4)	65(3)
C(104)	0,363(7)	1,340(1)	0,783(4)	64(3)
C(105)	0,1570(7)	1,444(1)	0,759(4)	62(2)
C(106)	0,2901(7)	1,401(1)	0,789(4)	50(2)
P(2)	0,9457(2)	0,8434(2)	0,2460(1)	37(1)
C(21)	0,9857(6)	0,767(1)	0,1483(3)	52(2)
C(22)	1,0826(7)	1,007(1)	0,2805(4)	65(3)
C(201)	1,0068(7)	0,726(1)	0,3156(4)	50(2)
C(202)	0,9472(7)	0,580(1)	0,2944(4)	54(2)
C(203)	0,9820(8)	0,485(1)	0,3482(5)	84(4)
C(204)	1,0880(10)	0,546(2)	0,4239(6)	93(5)
C(205)	1,1462(9)	0,688(2)	0,4446(5)	89(4)
C(206)	1,1113(7)	0,777(1)	0,3913(4)	68(3)
P(3)	0,6285(2)	0,7852(2)	0,3608(1)	38(1)
C(31)	0,5127(8)	0,8915(9)	0,4058(4)	64(2)
C(32)	0,7798(6)	0,809(1)	0,4494(3)	56(2)
C(301)	0,5326(6)	0,6028(8)	0,3533(3)	36(2)
C(302)	0,5850(7)	0,509(1)	0,4003(4)	53(2)
C(303)	0,5038(9)	0,375(1)	0,3964(4)	72(3)
C(304)	0,3694(8)	0,336(1)	0,3470(4)	65(3)
C(305)	0,3155(9)	0,426(1)	0,2970(5)	67(2)
C(306)	0,3947(7)	0,558(1)	0,3009(4)	55(2)

### 6.2.3.4 HPMe<sub>2</sub>PhCl

**Tabelle 44:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  [10 pm<sup>2</sup>] der Atome in HPMe<sub>2</sub>PhCl  
(Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	1,5497(1)	-0,9793(2)	-0,6513(1)	57(1)
Cl(2)	1,3014(1)	-0,3995(2)	-0,9034(1)	60(1)
P(1)	1,3691(1)	-0,4404(2)	-0,2062(1)	46(1)
C(11)	1,3191(2)	-0,2511(8)	-0,2102(5)	59(1)
C(12)	1,3356(2)	-0,6639(8)	-0,1744(5)	67(1)
C(101)	1,4068(2)	-0,4575(7)	-0,3430(4)	48(1)
C(102)	1,4161(2)	-0,2920(8)	-0,4113(5)	61(1)
C(103)	1,4451(2)	-0,307(1)	-0,5196(5)	72(2)
C(104)	1,4636(2)	-0,483(1)	-0,5574(6)	74(2)
C(105)	1,4276(2)	-0,6364(9)	-0,3806(5)	61(1)
C(106)	1,4558(2)	-0,646(1)	-0,4916(6)	77(2)
P(2)	1,3811(1)	-0,9461(2)	-0,8443(1)	46(1)
C(21)	1,4204(2)	-0,7360(8)	-0,8821(6)	69(2)
C(22)	1,4278(2)	-0,11480(7)	-0,8371(5)	59(1)
C(201)	1,3437(2)	-0,9113(6)	-0,7083(5)	46(1)
C(202)	1,3245(2)	-1,0716(8)	-0,6465(5)	58(1)
C(203)	1,2948(2)	-1,044(1)	-0,5395(6)	65(2)
C(204)	1,2855(2)	-0,858(1)	-0,4978(5)	66(2)
C(205)	1,3051(2)	-0,6986(9)	-0,5591(5)	66(1)
C(206)	1,3343(2)	-0,7259(8)	-0,6656(5)	57(1)

### 6.2.3.5 $[\text{VCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2][\text{PMe}_2\text{PhO}]$

**Tabelle 45:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $10 \text{ pm}^2$ ] der Atome in  $[\text{VCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2][\text{PMe}_2\text{PhO}]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0,4153(1)	0,25	0,2627(1)	21(1)
Cl(11)	0,4914(1)	0,25	0,921(2)	40(1)
Cl(12)	0,4763(1)	0,25	0,4708(2)	35(1)
Cl(13)	0,3322(1)	0,25	0,4147(2)	28(1)
P(11)	0,4184(1)	0,646(1)	0,2804(1)	25(1)
P(13)	0,3452(1)	0,25	-0,729(2)	23(1)
O(1)	0,3626(2)	0,25	0,891(5)	25(1)
C(11)	0,4900(2)	0,143(4)	0,2673(7)	40(2)
C(12)	0,3929(3)	0,185(4)	0,4590(5)	35(1)
C(13)	0,3709(3)	0,3525(4)	-0,1754(6)	41(2)
C(111)	0,3761(2)	-0,48(4)	0,1462(5)	25(1)
C(112)	0,3992(3)	-0,700(4)	0,454(6)	32(1)
C(113)	0,3658(3)	-1,163(4)	-0,585(7)	49(2)
C(114)	0,3074(3)	-1,001(5)	-0,607(7)	53(2)
C(115)	0,2833(3)	-0,361(5)	0,394(7)	52(2)
C(116)	0,3175(2)	0,127(4)	0,1432(6)	36(2)
C(131)	0,2683(3)	0,25	-0,787(8)	25(2)
C(132)	0,2376(3)	0,25	0,536(8)	27(2)
C(133)	0,1782(4)	0,25	0,512(9)	38(2)
C(134)	0,1497(4)	0,25	-0,845(9)	37(2)
C(135)	0,1792(4)	0,25	-0,2151(9)	42(2)
C(136)	0,2386(4)	0,25	-0,2154(8)	37(2)

### 6.2.3.6 $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$

**Tabelle 46:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $10 \text{ pm}^2$ ] der Atome in  $\text{V}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{py})_2$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0,7500	0,7500	0,5025(5)	41(2)
Cl(1)	0,9005(5)	0,6318(3)	0,5496(6)	42(2)
N(1)	0,7500	0,7500	0,3134(2)	12(4)
N(2)	0,5644(2)	0,6691(1)	0,5300(2)	39(6)
C(1)	0,3180(2)	0,6290(2)	0,4630(3)	65(8)
C(2)	0,4430(2)	0,6769(2)	0,4420(2)	60(7)
C(3)	0,5570(2)	0,6101(2)	0,6380(3)	37(6)
C(4)	0,3190(3)	0,5653(2)	0,5790(3)	59(8)
C(5)	0,4390(3)	0,5584(2)	0,6680(2)	50(7)

6.2.3.7  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$ 

**Tabelle 47:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $10 \text{ pm}^2$ ] der Atome in  $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2][\text{PPh}_3\text{O}]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	1,0000	0,5000	0,0000	42(1)
O(1)	1,0300(3)	0,3815(9)	0,950(5)	49(3)
C(11)	0,9540(5)	0,412(2)	0,1673(7)	61(5)
C(12)	1,0230(7)	0,3080(2)	0,220(1)	91(7)
C(13)	1,1750(6)	0,238(2)	0,1803(9)	79(6)
C(14)	1,1360(6)	0,253(2)	0,1046(8)	60(5)
V(2)	0,5000	0,0000	-0,5000	41(1)
O(2)	0,6440(5)	0,821(1)	0,5184(6)	53(3)
C(21)	0,7960(7)	0,812(2)	0,556(1)	70(6)
C(22)	0,8490(6)	0,656(2)	0,5673(8)	71(6)
C(23)	0,7800(7)	0,6000(2)	0,509(1)	80(6)
C(24)	0,6330(6)	0,686(2)	0,4914(8)	54(5)
P(1)	0,5939(15)	0,2815(4)	-0,1849(2)	40(1)
O(3)	0,6560(4)	0,375(1)	-0,1254(6)	78(4)
C(111)	0,4650(5)	0,394(1)	-0,2399(7)	41(4)
C(112)	0,5090(5)	0,538(2)	-0,2641(7)	55(5)
C(113)	0,4080(6)	0,622(2)	-0,3129(8)	50(5)
C(114)	0,2900(6)	0,566(2)	-0,3353(8)	56(5)
C(115)	0,2460(6)	0,430(2)	-0,3119(8)	60(5)
C(116)	0,3380(6)	0,345(2)	-0,2655(8)	51(5)
C(122)	0,3990(6)	0,124(2)	-0,775(8)	55(5)
C(121)	0,4820(5)	0,127(1)	-0,1450(7)	43(4)
C(123)	0,3070(6)	0,27(2)	-0,475(9)	64(5)
C(124)	0,3170(6)	-0,113(2)	-0,843(8)	68(5)
C(125)	0,4030(6)	-0,110(2)	-0,1521(8)	60(5)
C(126)	0,4910(5)	0,88(1)	-0,1832(8)	52(4)
C(131)	0,7700(5)	0,222(2)	-0,2396(7)	36(4)
C(132)	0,9020(6)	0,152(2)	-0,2099(9)	47(5)
C(133)	1,0310(6)	0,90(2)	-0,2506(9)	72(6)
C(134)	1,0320(6)	0,90(2)	-0,3244(9)	67(6)
C(135)	0,7700(6)	0,224(2)	-0,3146(8)	61(5)
C(136)	0,9070(6)	0,157(2)	-0,3545(9)	53(5)
Cl(1)	0,4742(14)	0,262(4)	-0,3750(2)	49(1)
Cl(2)	1,0106(14)	0,7125(3)	0,529(2)	50(1)
Cl(3)	0,7110(14)	0,5006(4)	0,346(2)	56(1)
Cl(4)	0,7360(2)	0,1422(4)	-0,5242(2)	56(1)



### 6.2.3.8 ReNCl<sub>4</sub>

**Tabelle 48:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [10 pm<sup>2</sup>] der Atome in ReNCl<sub>4</sub>  
(Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	1,0000	1,0000	1,0000(9)	28(1)
Cl1	0,737(1)	0,929(1)	1,0740(2)	28(3)
N	1,0000(9)	1,0000	0,597(1)	25

### 6.2.3.9 ReNCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

**Tabelle 49:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [10 pm<sup>2</sup>] der Atome in ReNCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O  
(Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	0,8528(1)	0,7500	0,1053(1)	19(1)
Cl(1)	0,7713(2)	0,6057(1)	-0,1484(5)	30(1)
Cl(2)	0,9802(2)	0,6051(1)	0,2698(4)	31(1)
N	0,7429(9)	0,7500	0,318(2)	29(2)
O	1,005(1)	0,7500	-0,180(2)	11(2)

6.2.3.10  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$ 

**Tabell 50:** Lage- und Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $10 \text{ pm}^2$ ] der Atome in  $\text{VCl}_2(\text{OPPh}_3)_4 \cdot \text{CuCl}_2$   
(Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U(eq)
V(1)	0,8034(1)	0,2097(1)	0,2657(1)	26(1)
Cl(11)	0,5852(2)	0,2216(1)	0,2141(1)	40(1)
Cl(12)	1,0224(2)	1,994(1)	0,3149(1)	38(1)
P(1)	0,7820(2)	0,3340(1)	0,2905(1)	31(1)
O(1)	0,8117(5)	0,2811(2)	0,2849(2)	33(2)
C(100)	0,9292(9)	0,3654(3)	0,3220(4)	32(2)
C(101)	0,9524(10)	0,4118(4)	0,3046(5)	53(3)
C(102)	1,0680(10)	0,4361(4)	0,3334(6)	59(3)
C(103)	1,1512(11)	0,4139(4)	0,3793(5)	60(3)
C(104)	1,1295(10)	0,3679(4)	0,3956(5)	53(3)
C(105)	1,0171(9)	0,3427(4)	0,3680(4)	49(3)
C(110)	0,6738(9)	0,3452(4)	0,3401(4)	37(3)
C(111)	0,5583(9)	0,3197(4)	0,3299(4)	46(3)
C(112)	0,4699(11)	0,3289(5)	0,3658(6)	67(4)
C(113)	0,5002(13)	0,3627(5)	0,4103(6)	75(4)
C(114)	0,6135(13)	0,3884(5)	0,4223(5)	75(4)
C(115)	0,7000(9)	0,3793(4)	0,3855(4)	45(3)
C(120)	0,7051(9)	0,3611(3)	0,2201(4)	33(2)
C(121)	0,7441(11)	0,3479(4)	1,676(4)	53(3)
C(122)	0,6838(12)	0,3679(4)	1,137(5)	60(3)
C(123)	0,5835(11)	0,3998(4)	1,087(5)	52(3)
C(124)	0,5460(10)	0,4134(4)	1,606(5)	57(3)
C(125)	0,6054(9)	0,3941(4)	0,2149(4)	47(3)
P(2)	0,7573(2)	0,881(1)	0,2223(1)	32(1)
O(2)	0,7872(5)	1,390(2)	0,2457(3)	35(2)
C(200)	0,6609(8)	0,868(4)	0,1464(4)	30(2)
C(201)	0,5925(9)	0,460(4)	0,1251(5)	47(3)
C(202)	0,5175(10)	0,448(4)	0,677(5)	52(3)
C(203)	0,5135(10)	0,845(4)	0,310(5)	56(3)
C(204)	0,5815(10)	0,1258(4)	0,521(5)	56(3)
C(205)	0,6561(9)	0,1276(4)	0,1105(4)	45(3)
C(210)	0,9026(9)	0,537(4)	0,2270(4)	37(3)
C(211)	0,9172(10)	0,210(4)	0,1824(5)	50(3)
C(212)	1,0313(10)	-0,57(4)	0,1895(5)	60(3)
C(213)	1,1251(10)	-0,8(4)	0,2392(6)	58(3)
C(214)	1,1115(9)	0,322(4)	0,2846(5)	59(3)
C(215)	0,9995(9)	0,592(4)	0,2771(4)	46(3)
C(220)	0,6621(9)	0,555(3)	0,2653(4)	32(2)
C(221)	0,6952(9)	0,101(4)	0,2901(4)	41(3)
C(222)	0,6113(10)	-0,134(4)	0,3207(4)	48(3)
C(223)	0,4965(10)	0,89(4)	0,3260(5)	54(3)
C(224)	0,4659(10)	0,544(4)	0,3015(5)	55(3)

---

C(225)	0,5488(9)	0,775(4)	0,2712(4)	43(3)
P(3)	0,7427(2)	0,1717(1)	0,4009(1)	30(1)
O(3)	0,7508(5)	0,1986(2)	0,3442(2)	33(2)
C(300)	0,5760(8)	0,1578(3)	0,3974(4)	27(2)
C(301)	0,5353(8)	0,1318(3)	0,4424(4)	38(3)
C(302)	0,3548(8)	0,1689(4)	0,3469(4)	38(3)
C(303)	0,4867(8)	0,1773(3)	0,3492(4)	33(2)
C(304)	0,4056(9)	0,1227(4)	0,4382(5)	53(3)
C(305)	0,3176(9)	0,1409(3)	0,3895(5)	45(3)
C(310)	0,8379(8)	0,1180(3)	0,4156(4)	29(2)
C(311)	0,7876(9)	0,720(3)	0,4151(4)	37(3)
C(312)	0,8653(10)	0,314(4)	0,4280(4)	42(3)
C(313)	0,9982(9)	0,355(4)	0,4397(4)	42(3)
C(314)	1,0496(9)	0,816(4)	0,4410(4)	45(3)
C(315)	0,9738(8)	0,1224(4)	0,4285(4)	40(3)
C(320)	0,7945(8)	0,2092(4)	0,4655(4)	33(2)
C(321)	0,8390(9)	0,1888(4)	0,5224(4)	46(3)
C(322)	0,8768(10)	0,2197(5)	0,5719(4)	56(3)
C(323)	0,8183(9)	0,2887(4)	0,5103(5)	57(3)
C(324)	0,8654(10)	0,2690(5)	0,5660(5)	59(3)
C(325)	0,7848(9)	0,2592(4)	0,4602(4)	46(3)
P(4)	0,9552(2)	0,2310(1)	0,1482(1)	32(1)
O(4)	0,8614(5)	0,2237(2)	0,1898(2)	37(2)
C(400)	0,8624(8)	0,2374(3)	0,739(4)	31(2)
C(401)	0,7320(9)	0,2472(3)	0,635(4)	37(2)
C(402)	0,6620(10)	0,2564(4)	0,58(5)	48(3)
C(403)	0,7221(12)	0,2563(4)	-0,426(5)	61(3)
C(404)	0,9213(10)	0,2361(4)	0,238(4)	49(3)
C(405)	0,8515(11)	0,2469(4)	-0,322(4)	52(3)
C(410)	1,0655(9)	0,1820(3)	0,1474(4)	29(2)
C(411)	1,0210(10)	0,1393(4)	0,1171(5)	50(3)
C(412)	1,1048(12)	0,1011(4)	0,1140(5)	62(3)
C(413)	1,2335(11)	0,1061(4)	0,1411(5)	60(3)
C(414)	1,1948(9)	0,1858(4)	0,1742(4)	46(3)
C(415)	1,2770(11)	0,1476(5)	0,1713(5)	68(4)
C(420)	1,0462(9)	0,2862(3)	0,1660(4)	38(3)
C(421)	1,0625(10)	0,3189(4)	0,1202(5)	57(3)
C(422)	1,1366(13)	0,3609(4)	0,1362(6)	76(4)
C(423)	1,1906(11)	0,3705(4)	0,1944(6)	67(4)
C(424)	1,1019(9)	0,2976(4)	0,2250(4)	43(3)
C(425)	1,1747(10)	0,3399(5)	0,2395(5)	0,66(4)
Cu(2)	1,0000	0	0	61(1)
Cl(21)	0,8182(3)	0,193(2)	0,100(2)	119(2)
Cu(3)	1,0000	0,5000	0	72(1)
Cl(31)	0,8195(3)	0,5229(1)	-0,513(2)	81(1)

---

## 7 Literatur

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 339, 171.
- [2] J. Strähle, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 338, 287.
- [3] J. Strähle, H. Bärnighausen, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 450.
- [4] H. Leimeister, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 415, 115.
- [5] K. Dehnicke, V. Fernández, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 488-492.
- [6] J. Strähle, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1968**, 357, 325.
- [7] H. Oberhammer, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **1975**, 30a, 325.
- [8] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 451.
- [9] K.-P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 452, 123.
- [10] Q.-T. Dinh, M. Richter, E. Niquet, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1255-1258.
- [11] K.-P. Lörcher, *Über das Komplexchemische Verhalten des Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorids  $Cl_3VNCl$ , Die Kristallstrukturen der Molekülkomplexe  $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$  und  $Cl_3(bipy)VNCl$* , Dissertation, Tübingen, **1977**.
- [12] T. Godemeyer, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 558, 114.
- [13] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **1979**, B34, 693.
- [14] K.-P. Frank, J. Strähle, J. Weidlein, *Z. Naturforsch.*, **1980**, B35, 300.
- [15] S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8071.
- [16] V. G. Albano, A. Fumagalli, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. of Organometallic Chem.*, **1976**, 116, 343.
- [17] M. Kretschmar, *Programm CHECK HKL*, Universität Tübingen, **1994**.
- [18] A.L. Spek, *HELENA*, *Programm for data reduction of CAD4 data*, Laboratory for Crystal- and Structural Chemistry, Universität of Utrecht, **1993**.
- [19] G.M. Sheldrick, *SHELXS97*, *FORTTRAN-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [20] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, *FORTTRAN-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [21] K. Brandenburg, *Diamond*, *Crystal Impact-Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen*, **1996-2001**.

- 
- [22] A.L. Spek, *PLATON, FORTRAN-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Utrecht, **1992**.
- [23] W. Herrendorf, *HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur*, Dissertation, Karlsruhe, **1993**.
- [24] K.-P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, *Z. anorg. Chem.*, **1979**, 452, 123-140.
- [25] I. Walker, *Synthese, Eigenschaften und Struktur von Azidokomplexen des Iridiums und Rutheniums, Die Kristallstruktur der Nitridokomplexe  $\text{ReNCl}_4$  und  $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3] \cdot 2 \text{POCl}_3$* , Dissertation, Tübingen, **1980**.
- [26] Q.-T. Dinh, M. Richter, E. Niquet, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1921.
- [27] F. A. Cotton, J. Lu, T. Ren, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 215, 47.
- [28] K. D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 528, 119.
- [29] Fernandez, Damian; Garcia-Seijo, M. Ines; Sevillano, Paloma; Castineiras, Alfonso; Garcia-Fernandez, M. Esther, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358(9), 2575-2584.
- [30] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **1959**, 12, 609.
- [31] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 375, 238; **1971**, 380, 96
- [32] W. Liese, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33b, 1061

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Anja Binder,  
geborene Gutsche

Eltern: Dagmar Blumentritt, geborene Gutsche  
Helfried Burkhardt

Geburtstag/-ort: 31. Januar 1976 in Jena/Thüringen

## Schule/Studium

---

09.1982 - 10.1989: Polytechnische Oberschule Heinrich-Heine, Jena

10.1989 - 06.1993: Realschule, Rottenburg am Neckar  
Realschulabschluß mit Belobigung

08.1993 - 06.1996: Wirtschaftsgymnasium, Kaufmännische Schule Tübingen,  
Abitur

09.1996 – 06.2002: Studium der Chemie  
Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

06.2002: Diplomprüfung

07.2002 – 12.2002: Diplomarbeit bei Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle, Thema:  
„Umsetzung von Vanadium-(chlorimid)-trichlorid mit  
Übergangsmetallhalogeniden und anderen Lewisäuren und-  
basen“

01.2003 – 08.2005: Promotion, Eberhard-Karls-Universität, Institut für  
Anorganische Chemie, Tübingen, Doktorarbeit bei  
Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle,  
Thema: „Reaktionsverhalten von  
Vanadium-(chlorimid)-trichlorid“

19.09.2005: Promotionsprüfung  
Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

**Meine akademischen Lehrer waren:**

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, M.E. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pommer, V. Schurig, E. Schweda, F.F. Seelig, B. Speiser, J. Strähle, K.-P. Zeller, T. Ziegler.