# Modellkomplexe für die Sulfidoxigenase-Aktivität vanadatabhängiger Haloperoxidasen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

von

### Gabriella Santoni

aus Arco (Italien)

Hamburg 2003

Le cose che impariamo con passione, non le dimenticheremo mai.

(Alfred Mercier)

- 1. Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder
- 2. Gutachter: Prof. Dr. J. Heck

Tag der Disputation: 11. Juli 2003

Diese Arbeit wurde von November 1999 bis Oktober 2002 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. D. Rehder angefertigt.

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

Dem "Big Boss" danke ich für seine herzliche und humorvolle Art. Des Weiteren möchte ich meinem Arbeitskreis für die gute Arbeitskreisatmosphäre danken: Henning, Cerstin, Marian, Axel, Jessica, Claudia und Cornelia, ich danke euch herzlich für die freundschaftliche Unterstützung und die anregenden Diskussionen. Meinen Laborkollegen Dongren und Martin danke ich für ihre Geduld und für die gute dreijährige Zusammenarbeit.

Prof. Dr. U. Behrens und Priv. Doz. Dr. F. Olbrich danke ich besonders für die Unterstützung beim Lösen und Verfeinern der Röntgenstrukturanalysen.

Ringrazio inoltre la Prof. Dr. G. Licini per i consigli nell'ambito della catalisi ossidativa e per la disponibilità sempre dimostratami durante i tre mesi (e non solo) di soggiorno in Italia.

Ferner bin ich den Damen und Herren der Serviceabteilungen, vor allem G. Eggers und Dr. E. Haupt, zu Dank verpflichtet, die das Entstehen dieser Arbeit ermöglicht haben.

Ich möchte Mahin (Arabakasch), Ute (die Christmann), Luci, Brumbi, Charlina, Charlie Baby, Dongren (Mr Wang), Cerstin, Gaby, Erzsi ... für den freundlichen Kontakt danken. Grazie gente!

Infine ringrazio di cuore la mia famiglia per avermi sostenuto (come sempre d'altra parte da loro abituata) durante questo, a volte lungo e non facile, periodo amburghese.

# Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
arom.	aromatisch
CHP	Cumyl-Hydroperoxid
DET	(+)-Diethyltartrat
Dipic	Pyridin-2,6-dicarboxylat
(S)-DML	(S)-N,N-Dimethylmilchsäureamid
d	Dublett; Bindungsabstand
δ	Verschiebung; Deformationsschwingung
DMSO	Dimethylsulfoxid
e.e.	enatiomeric excess
EPR	Electron paramagnetic resonance
GC	Gas chromatography
Goodf	Goodness of fit
Hal	Halogenid
HMPT	Hexamethylposphorsäuretriamid
HPLC	High pressure liquid chromatography
IR	Infrarot
L	Ligand
m	Multiplett
М	Molmasse; Metall
Me	Methyl
MS	Mass spectrometry
ν	Wellenzahl; Streckschwingung
NMR	Nuclear magnetic resonance
OX	Oxidant
Pic	Pyridin-2-carboxylat(1-)
Pico	Picolinat-N-oxid(1-)
PO	Peroxidase
Ру	Pyridin
R	Organischer Rest

RT	Raumtemperatur
S	Singulett
S	Sulfid
SO	Sulfoxid
$SO_2$	Sulfon
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TBHP	tert-Butyl Hydroperoxid
THF, thf	Tetrahydrofuran
Trp	Tryptophan
Tyr	Tyrosin
VClPO	Vanadium-abhängige Chloroperoxidase
VBrPO	Vanadium-abhängige Bromoperoxidase

# Verwendete Liganden



(S,S)-Bis-(2-Hydroxy-propan)-(S)-1-phenyl-ethylamin, 1











 $(R,R)\mbox{-}Bis\mbox{-}(2\mbox{-}Phenylethanol)\mbox{-}(R)\mbox{-}1\mbox{-}phenylethylamin, 4$ 







N-(5-Chloro-2-hydroxy-benzo)-(S)-1-phenylethylimin, 6



N-(2-Hydroxy-naphthyl)-(S)-1-phenylethylimin, 7

## Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	5
3.	STAND DER FORSCHUNG	6
3.1	Strukturelle und funktionelle Aspekte der Vanadat-abhängigen	
Ha	loperoxidasen	6
3.2	Modellkomplexe	8
3.3	Katalytische Anwendung von Metall-Komplexen in der Synthese von	
ena	antioreinen Sulfoxiden	10
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	17
4.1	Modell-Komplexe mit Aminoalkoholaten als Liganden	17
Z	1.1.1 Ligandensynthese	17
Z	1.1.2 Alkoholat-Komplexe	18
	4.1.2.1a Synthese und Festkörper-Charakterisierung der Komplexe 8a und 9	19
	4.1.2.1b Charakterisierung der Komplexe 8a und 9 in Lösung	22
	4.1.2.2 Komplex 10: Darstellung und Charakterisierung	28
	4.1.2.3a Festkörper-Charakterisierung des Komplexex 11a	28
	4.1.2.3b Charakterisierung des Komplexes 11a in Lösung	31
	4.1.2.4 Chlorovanadium(V)-Komplexe <b>8b</b> und <b>11b</b> mit den Liganden $(S,S,S)$ - <b>1</b>	und
	(R,R,R)-4	33
4.2	Modell-Komplexe für die Koordination von Histidin	34
2	4.2.1 Synthese der Schiffschen Basen und nachfolgende Bildung der Vanadium(IV	/)-
ł	Komplexe	34
	4.2.1.1 Ligandensynthese	34
	4.2.1.2 Synthese und Charakterisierung von bis[N-(2-Oxido-5-chlorsalicyliden)	-( <i>S</i> )-
	1-phenylethylimin]oxovanadium(IV), 12	36

	4.2.1.3 Synthese von <i>bis</i> [N-(2-Oxido-naphthyliden)-(S)-1-	
	phenylethylimin]oxovanadium(IV), <b>13</b>	40
	4.2.1.4 Synthese von <i>bis</i> [N-(2-Oxido-salicyliden)-( <i>R</i> )-1-	
	phenylethylimin]oxovanadium(IV), 14	42
4	.2.2 In situ-Reaktionen zur Bildung von Imin-Vanadium(IV)-Komplexen des Typs	
V	$VO(O_2N)H_2O$	46
4.3	Katalytische Oxidation von Sulfiden	48
4	.3.1 Oxidation von MeSpTol mit CHP (Katalysatoren: 8a, 9 und 10)	49
4	.3.2 Oxidation von BzSPh mit CHP und TBHP (Katalysatoren 8a und 11a)	53
4	.3.3 Oxidation von MeSpTol mit TBHP (Katalysatoren 8a und 11a)	54
5.1	ZUSAMMENFASSUNG	57
5.2	SUMMARY	62
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	67
6.1	Untersuchungsmethoden	67
6	1.1 IR-Spektroskopie	67
6	1.2 NMR-Spektroskopie	67
6	1.3 EPR-Spektroskopie	67
6	1.4 Elementaranalysen	67
6	1.5 Massenspektometrie	68
6	1.6 Gaschromatographie (GC) und High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)	68
6	.1.7 Röntgenstrukturanalyse	68
6.2	Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen	69
6	2.1 Allgemeine Arbeitstechnik für die katalytische Oxidation von Sulfiden	70
6.3	Darstellungsmethoden	71
6	.3.1 Ligandensynthesen	71
	6.3.1.1 ( <i>S</i> , <i>S</i> )- <i>bis</i> -(2-Hydroxy-propan)-( <i>S</i> )-1-phenyl-ethylamin, <b>1</b>	71
	6.3.1.2 (S,S)-bis-(2-Hydroxy-propan)-benzylamin, 2	72
	6.3.1.3 (S,S)-bis-(2-Hydroxy-propan)-isopropylamin, <b>3</b>	73
	6.3.1.4 (R,R)-bis-(2-Phenylethanol)-(R)-1-phenylethylamin, 4	73

6.3.1.5 N-(2-hydroxy-benzo)-( <i>R</i> )-1-phenylethylimin, <b>5</b>	74
6.3.1.6 N-(5-Chloro-2-hydroxy-benzo)-(S)-1-phenylethylimin, 6	74
6.3.1.7 N-(2-Hydroxy-naphthyl)-(S)-1-phenylethylimin, <b>7</b>	75
6.3.2 Synthesen der Alkohoxo-Vanadium(V)-Komplexe	76
6.3.2.1 Methoxo-oxo-[(S,S)-bis-(propan-2-oxy)-(S)-1-phenyl-	
ethylamino]vanadium(V), 8a	76
6.3.2.2 Methoxo-oxo-[( <i>S</i> , <i>S</i> )- <i>bis</i> -(propan-2-oxy)-benzylamino]vanadium(V), <b>9</b>	76
6.3.2.3 Methoxo-oxo-[ $(S,S)$ -bis-(propan-2-oxy)-isopropylamino] vanadium(V), <b>10</b>	77
6.3.2.4 Methoxo-oxo-[ $(R,R)$ -bis-(2-Phenylethoxy)- $(R)$ -1-phenyl-	
ethylamino]vanadium(V), <b>11a</b> ·1/2CH <sub>3</sub> OH	78
6.3.3 Synthese der Chloro-Vanadium(V)-Komplexe	78
6.3.3.1 Chloro-oxo-[(S,S)-bis-(propan-2-oxy)-(S)-1-phenyl-ethylamino]-	
vanadium(V), <b>8b</b> $1/2$ THF $3/2$ (H <sub>2</sub> O)	78
6.3.3.2 Chloro-oxo-[(R,R)-bis-(2-Phenylethoxy)-(R)-1-phenyl-ethylamino]	
vanadium(V), $11b^{-1/2}$ THF <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> O)	79
6.3.4 Synthese der Vanadium(IV)-Komplexe	80
6.3.4.1 <i>bis</i> [N-(2-Oxido-5-chlorsalicyliden)-( <i>S</i> )-1-phenylethylimin]-	
oxovanadium(IV), $12^{\circ}C_{7}H_{8}$	80
6.3.4.2 <i>bis</i> [N-(2-Oxido-naphthyliden)-( <i>S</i> )-1-phenylethylimin]-	
oxovanadium(IV), <b>13</b>	80
6.3.4.3 <i>bis</i> [N-(2-Oxido-salicyliden)-( <i>R</i> )-1-phenylethylimin]-	
oxovanadium(IV), <b>14</b> $C_7H_8$	81
6.3.4.4 Aqua[N-2-oxido-3-methoxybezyliden-Tyr]oxovanadium(IV), 15 H <sub>2</sub> O	82
6.3.4.5 Aqua[N-2-oxido-salicyliden-Trp]oxovanadium(IV), 16	82
6.4 Katalytische Oxidation von Sulfiden	83
6.4.1 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 8a)	83
6.4.2 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 9)	83
6.4.3 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 10)	84
6.4.4 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 11a)	84
6.4.5 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 11(OiPr) in situ)	85
6.4.6 Oxidation von Methyl- <i>p</i> -tolylsulfid mit TBHP (Kat: 8a)	85
6.4.7 Oxidation von Methyl- <i>p</i> -tolylsulfid mit TBHP (Kat: <b>11a</b> )	86
6.4.8 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit CHP (Kat: 11a)	86
6.4.9 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit TBHP (Kat: 11a)	87

6.4.10 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit CHP (Kat: 8a)	87
6.4.11 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit TBHP (Kat: 8a)	88
6.4.12 Oxidation von Methyl- <i>p</i> -tolylsulfid mit CHP (Kat: <b>16</b> )	88
6.5 Kristallographische Daten	90
6.5.1a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{15}H_{14}CINO$ , 6	90
6.5.1b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel( $^{\circ}$ ) für <b>6</b>	91
6.5.2a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{15}H_{24}NO_4V$ , <b>8a</b>	93
6.5.2b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 8a	94
6.5.3a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{14}H_{22}NO_4V$ , 9	96
6.5.3b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel( $^{\circ}$ ) für <b>9</b>	97
$6.5.4a$ Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{25.5}H_{30}NO_{4.5}V$ ,	103
<b>11a</b> <sup>-1</sup> /2CH <sub>3</sub> OH	103
6.5.4b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel( $^{\circ}$ ) für <b>11a</b> 1/2CH <sub>3</sub> OH	104
6.5.5a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{37}H_{34}Cl_2N_2O_3V$ , <b>12</b> $C_7H_8$	107
6.5.5b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für $12 \cdot C_7 H_8$	108
6.5.6a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{38}H_{32}N_2O_3V$ , <b>13</b>	112
6.5.6b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 13	113
6.5.7a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{37}H_{36}N_2O_3V$ , <b>14</b> · $C_7H_8$	117
6.5.7b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für $14$ ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	118
6.6 Toxizität	121
6.6.1 Toxizität von Vanadiumverbindungen	121
6.7 Aspekte des Arbeits - und Umweltschutzes	122
6.7.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers	122
6.7.2 Entsorgung	124
6.7.3 Stoffbilanz	125
7. LITERATUR	126

### 1. Einleitung

Vanadium ist ein weitverbreitetes Spurenelement. Die Menge in der Erdkruste wird auf 100  $\mu$ g/g geschätzt, was etwa dem Zweifachen der Menge von Kupfer, dem Zehnfachen der von Blei und dem Hundertfachen der von Molybdän entspricht<sup>1</sup>. Hohe Prozentsätze von Vanadium finden sich in Eisenerz (400-4100  $\mu$ g/g), Felsphosphaten (10-1000  $\mu$ g/g) und in Superphosphaten (50-2000  $\mu$ g/g)<sup>2</sup>. Fossile Brennstoffe tendieren dazu, mit Vanadium angereichert zu sein; die Vanadyl-Porphyrine im Erdöl zeigen dem Chlorophyll und Hämoglobin vergleichbare Strukturen.

Die Hauptmenge an Vanadium wird als Nebenprodukt bei der Gewinnung von anderen Elementen wie Eisen, Phosphor und Uran erhalten. Von dieser Quelle abgesehen, ist  $V_2O_5$  das wichtigste Ausgangsmaterial für die Produktion anderer Vanadium-Verbindungen<sup>3</sup>.

Der Aufschwung für die Entwicklung seiner Industrie kam mit den französischen metallurgischen Untersuchungen zwischen 1895 und 1900; seit damals wird Vanadium als eines der Hauptmetalle in der Veredelung von Stahl verwendet<sup>4</sup>.

Die katalytischen Eigenschaften dieses Metalles wurden 1895 von Walter bei der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und Essigsäure endeckt<sup>5</sup>. Heutzutage werden Vanadium-Katalysatoren in vielen Synthesen und oxidativen Prozessen eingesetzt; ein repräsentatives Beispiel ist die von  $V_2O_5$  katalysierte Darstellung der Schwefelsäure<sup>6</sup>.

Übergangsmetallkomplexe im Allgemeinen induzieren oxidative und reduktive Reaktionen je nach Oxidationszustand. Metallperoxide stellen eine wichtige Klasse von reaktiven Intermediaten in katalytischen Oxidationen dar. Oxoperoxovanadium(V)- und Oxodiperoxovanadium(V)-Komplexe zeigen eine vielfältige Reaktivität<sup>7</sup> (Abb. 1). Vanadium als frühes Übergangsmetall (mit der Ordnungszahl 23 und der Elektronenkonfiguration [Ar]3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup>) kann unterschiedliche Koordinationszahlen und -geometrien annehmen und besitzt eine sehr reiche Redoxchemie. Vanadium-Verbindungen kommen in Oxidationszuständen zwischen –III und +V vor, in biologisch wichtigen Verbindungen tritt Vanadium in den Oxidationsstufen +V, +IV und +III auf.

Das anorganische Vanadat-Ion  $(H_2VO_4^-, HVO_4^{2-}, als V_i bezeichnet)$  blockiert die Aktivität der Na,K-ATPase und Ca-ATPase, der sauren und alkalischen Phosphatasen, der Ribonucleasen, der Phosphodiesterase und der Phosphotyrosyl-Protein-Phosphatasen<sup>8</sup>. Die Fähigkeit von V<sub>i</sub> zur Blockierung von Phosphohydrolase-Enzymen ist der Schlüssel

zur Verständnis seiner biologischen Aktivität. Vanadat kann tatsächlich die Bindungsstelle

für Phosphat im aktiven Zentrum besetzen, denn es ist diesem in Größe und

Ladung ähnlich. Vanadium hat im  $V_i$  eine  $d^0$ -Konfiguration und kann im wässrigen Milieu stabile Strukturen mit Koordinationszahlen > 4 bilden, im Gegensatz zum Phosphat-Ion. Trigonal-bipyramidale Vanadium-Uridin-Komplexe sind wahrscheinlich in der Blockierung von Ribonuclease-A involviert<sup>9</sup>. Auf die Blockierung einer Tyrosinphosphatase wird die Insulin-mimetische Aktivität von Vanadium-Verbindungen zurückgeführt. Denkbar wäre außerdem. dass eine Tyrosinkinase, die intrazellulärer Bestandteil des Insulin-Membranrezeptors ist, durch das Vanadat besetzt und damit den Eintritt von Glucose in die Zelle ermöglicht wird.

Da unter physiologischen Bedingungen Vanadyl ( $VO^{2+}$ ) leicht zu V(V) oxidiert und umgekehrt V(V) intrazellulär zu V(IV) reduziert werden kann, zeigen unterschiedliche V(IV)- und V(V)-Komplexe Insulin-mimetische Eigenschaften<sup>10</sup>. Auf diesem Gebiet wurden Maltolkomplexe erfolgreich klinisch getestet<sup>11</sup>.



Abb. 1: Beispiele für von Peroxovanadium-Komplexen katalysierte Reaktionen.

Die mobile Form des Vanadiums, die in Flüsse und Seen eingetragen wird, ist Vanadat-(V) in einer Konzentration zwischen 1 und 3  $\mu$ g/L (20-60 nM)<sup>12</sup>. In biologischen Systemen wird auf Grund der reduzierenden Umgebung (durch die Anwesenheit von Catecholen) Vanadium meistens in den Oxidationszahlen III und IV akkumuliert. Seescheiden (*Ascidiaceae*) tun dies in speziellen Blutzellen, den Vanadocyten, und einige Strudelwürmer (*Tubicole annelides*) in Geweben; und zwar bis zum 10<sup>7</sup> fachen der Vanadiumkonzentration des Meerwassers<sup>13</sup>. In Fliegenpilzen (*Amanita muscaria*) hat man eine Anreicherung von bis zu 180 mg V/kg in der Form des Amavadins beobachtet. In

dieser Verbindung wird Vanadium von 2 Anionen der Hydroxylamidopropionsäure koordiniert und liegt als "nacktes" (non-oxo) V(IV) mit der seltenen Koordinationszahl 8 vor<sup>14</sup> (Abb.2). Erst aber durch die Entdeckung von zwei Klassen Vanadium-haltiger Enzyme hat die Biochemie des Vanadiums, und somit die Forschung nach Modellverbindungen mit biologischer Relevanz, in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung erfahren. Bei der ersten



Abb. 2: Struktur des Amavadins.

Enzymklasse handelt sich um Nitrogenasen. Nitrogenasen katalysieren die Reduktion von  $N_2$  zu  $NH_3$  und sind somit ein wichtiges Bindeglied im  $N_2$ -Zyklus. Bei der so gennante V-Nitrogenase handelt es sich um eine alternative Nitrogenase, die in den  $N_2$ -fixierenden Bakterien *Azotobacter chroococcum* und in *Azotobacter vinelandii* gefunden wurde<sup>15</sup> und statt des üblichen Molybdäns Vanadium enthält. Vanadium liegt hier in der Oxidationsstufe II bis IV als Bestandteil eines Vanadium-Schwefel-Clusters vor und ist zusätzlich an den Imidazol-Stickstoff eines Histidins und an die vicinalen Alkoxo- und Carboxylatfunktionen von Homocitrat gebunden. Auch in diesem Fall handelt es sich um eine non-oxo Vanadium-Verbindung (Abb.3).



Abb. 3: Umgebung des Vanadiums im Cofaktor des Vanadium-Eisen-Proteins der Vanadium-Nitrogenase aus *Azotobacter*.

Die Vanadat-abhängigen Haloperoxidasen (VHPO) bilden die zweite Enzymgruppe. Vanadatabhängige Haloperoxidasen katalysieren die Oxidation von Halogeniden (X<sup>-</sup>) mittels Wasserstoffperoxid zu Hypohalogeniger Säure (HOX), die dann in einer nicht enzymatischen Folgereaktion organische Substrate halogeniert, oder in Abwesenheit solcher Substrate mit einem zweiten Äquivalent Wasserstoffperoxid Singulett-Sauerstoff bildet. VHPO erkennen wie andere natürliche Rezeptoren Substrate mit einer spezifischen Chiralität und katalysieren unter leicht sauren Bedingungen die asymmetrische Oxidation organischer Sulfide<sup>16</sup>. Die Bromoperoxidase (VBrPO) aus marinen Braunalgen<sup>17</sup> (*Ascophyllum nodosum*) und die Chloroperoxidase (VClPO) aus Flechten und Pilzen<sup>18</sup> (*Curvularia inaequalis*) wurden besonders intensiv untersucht. Vanadium ist hier trigonal bipyramidal von vier Sauerstoffen und axial von einem Stickstoff eines Histidin koordiniert. Zusätzliche Stabilisierung erfolgt durch Wasserstoffbrücken (Abb. 4).



Abb. 4: Wasserstoffbrücken-Netzwerk im aktiven Zentrum der VBrPO aus der Braunalge *Ascophyllum nodosum*<sup>16</sup>.

# 2. Problemstellung und Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Vanadium-Verbindungen, die das aktive Zentrum der vanadatabhängigen Haloperoxidasen modellieren. Der Schwerpunkt liegt in der Synthese chiraler V(IV)- und V(V)-Komplexe, um den Mechanismus, der die asymmetrische Sulfoxidation in den Enzymen reguliert, zu erläutern. Es wurden chirale Schiff-Base-Liganden eingesetzt, deren Koordination an Vanadium den Bindungsmodus des spezifischen Histidin-Restes der Haloperoxidasen nachahmt. Des Weiteren wurden verschiedene Komplexe mit chiralen Aminoalkoholen als Liganden untersucht und als Katalysatoren in der Oxidation prochiraler Thioether eingesetzt. Im Besonderen wurden die Faktoren untersucht, die die Diskriminierung zwischen den prochiralen Seiten der Sulfide, dem Oxidanten, und dem Komplex beeinflussen.

## 3. Stand der Forschung

# 3.1 Strukturelle und funktionelle Aspekte der vanadatabhängigen Haloperoxidasen

Vanadat-abhängige Haloperoxidasen (VHPO) können Temperaturen bis zu 70 °C überleben und ihre Aktivität in Anwesenheit verschiedener organischer Lösungsmittel erhalten. Im Gegensatz zu den Häm-Peroxidasen werden sie nicht von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desaktiviert<sup>19</sup>. V-Iodoperoxidasen können nur Iodid oxidieren, V-Bromoperoxidasen (VBrPO) können zusätzlich Bromid oxidieren, während V-Chloroperoxidasen (VCIPO) sowohl Iodid und Bromid als auch Chlorid oxidieren. Die ersten zwei wurden hauptsächlich in marinen Algen<sup>20</sup> gefunden, während VCIPO aus einem niederen Pilz isoliert wurde<sup>21</sup>. Diese Enzyme katalysieren Halogenierungsreaktionen (1) und die indirekte Disproportionierung von Wasserstoffperoxid (2). Beide Reaktionen laufen über ein "X<sup>+</sup>-Intermediat", wobei "X<sup>+</sup> "HOX, X<sub>2</sub> oder X<sub>3</sub><sup>+</sup> sein kann.

$$X^{-} + H_2O_2 + R - H + H^{+} \rightarrow R - X + 2H_2O$$
(1)  

$$X^{-} + H_2O_2 \rightarrow {}^{1}O_2 + 2H_2O + X^{-}$$
(2)

In den Häm-Peroxidasen oxidiert  $H_2O_2$  die Fe(III)-Häm Einheit zu Häm<sup>+</sup>-Fe<sup>IV</sup>=O, das danach die Halogenide oxidieren kann (Schema 1). Nach diesem Prinzip lässt sich jedoch nicht der Mechanismus der VHPO erklären, da das Vanadium während des Katalysezyklus in der Oxidationsstufe +V verbleibt (es konnten keine EPR Signale beobachtet werden), Schema 2. Diese Tatsache ist relativ überraschend, wenn man bedenkt, dass auch die Oxidationsstufen +IV und +III dieses Metalls in wässriger Lösung stabil sein können<sup>22</sup>.



Schema 1: Katalysezyklus für Häm-HPO.

Schema 2: Vorgeschlagener Katalysezyklus für VHPO in *A. nodosum*.

Das zentrale Vanadium-Ion ist trigonal bipyramidal von vier Sauerstoffen und einem Stickstoff (in axialer Position) eines Histidinrestes koordiniert (Abb. 5, (a)); zusätlich Stabilisierung erfolgt über Wasserstoffbrücken (s. Abb. 4 in der Einleitung). Wenn ein

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül an das Metallzentrum koordiniert, beobachtet man eine Änderung der Struktur von trigonalbipyramidal zu quadratisch-planar (Abb. 5, (b)). In der Peroxo-Form zeigt das Vanadium eine Doppelbindung zum axialen Sauerstoff, während die Positionen in der Ebene jeweils von



Abb. 5: (a) Aktives Zentrum in AnPO;
(b) Peroxoform von *C. inaequalis*;
(c) vorgeschlagener "Hydroperoxo-Intermediat".

einem side-on koordinierenden Peroxid, von Histidin und einem Oxo/Hydroxo-Ligand besetzt sind<sup>23</sup>. Auf der Basis von <sup>17</sup>O NMR Untersuchungen von Lösungen der *A. nodosum*-Peroxidase, die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (<sup>17</sup>O-angereichtert) behandelt wurde, konnte eine Hydroperoxo-Zwischenstufe postuliert werden, in der das Oxidationsmittel asymmetrisch an das Vanadium koordiniert<sup>24</sup> (Abb. 5, (c)). Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass der Hydroperoxo-Komplex sich in einem niedrigeren Energiezustand als der entsprechende Peroxo-Komplex befindet<sup>25</sup>.

Die Entstehung einer Monohydroperoxo-Spezies spielt eine wesentliche Rolle für die enzymatische Aktivität, da die Protonierung am Sauerstoff den nukleophilen Angriff durch das zu oxidierende Substrat erleichtert<sup>26</sup>.

Vor kurzem hat man festgestellt, dass VHPOs in Anwesenheit von  $H_2O_2$  auch die stereospezifische Oxidation von organischen Sulfiden katalysieren. Man vermutet, dass auch an der Oxidation von prochiralen Sulfiden, bei denen es sich gleichfalls um nukleophile Substrate handelt, eine Monoperoxo-Spezies beteiligt ist<sup>27-28</sup>.

Die asymmetrische Oxidation bizyklischer aromatischer Sulfide, katalysiert durch die VBrPO der marinen Rotalge *Corallina officinalis*, liefert die (*S*)-Sulfoxide mit großen e.e., während dieses Enzym in der Oxidation des Modellsubstrats Methyl-phenylsulfid<sup>29</sup> unwirksam ist. Wenn diese Reaktion jedoch durch die VBrPO aus der Braunalge *Ascophyllum nodosum* katalysiert wird, wird das (*R*)-Enantiomer mit einem e.e. von 91% und einer Ausbeute von 55% erhalten<sup>30</sup>. VBrPO aus der Rotalge *Corallina pilulifera* katalysiert die Entstehung von (*S*)-Methyl-phenylsulfoxid (e.e. = 30%, Ausbeute = 45%). Die razemische Mischung wurde erhalten, wenn die VCIPO aus dem Pilz *Curvularia* 

inaequalis oder eine rekombinante Chlorperoxidase eingesetzt wurden<sup>31</sup>.

Der Unterschied in der Reaktivität lässt eine spezifische Orientierung des Substrats in der Nähe des aktiven Zentrums vermuten, obwohl die Kristallstrukturen der Chloroperoxidase aus *C. inaequalis*<sup>32</sup> und der Bromoperoxidase aus *A. nodosum*<sup>33</sup> große Ähnlichkeiten in der Aminosäure-Abfolge zeigen (Abb.6). Die Unterschiede in der Selektivität sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass das hydrophile His411 der VBrPO in der VCIPO durch ein hydrophobes Phe397 ersetzt ist (Abb. 6).



Abb. 6: Die aktiven Zentren der zwei Enzyme übereinander gelegt. Das His 411 der VBrPO ist in VCIPO durch Phe 397 ausgetauscht.

### 3.2 Modellkomplexe

Um mehr Informationen über die Reaktivität der beschriebenen Enzyme zu erhalten, hat in der letzten Zeit die Bioanorganische Chemie des Vanadiums, und damit die Synthese von Modellkomplexen, breite Entwicklung gezeigt. Es gibt in diesem Bereich zahlreiche Klassen von Vanadium-Verbindungen, die unterschiedliche Koordinationszahlen und Strukturen zeigen. Die Vielseitigkeit dieser Komplexe spielt natürlich eine wichtige Rolle, wenn man die katalytische Aktivität mit der Struktur korreliert. Die Verbindungen enthalten normalerweise NO<sub>4</sub>- oder NO<sub>5</sub>-Liganden-Systeme und simulieren deswegen sehr gut die Umgebung des Vanadiums in aktiven Zentrum (Abb. 7).

Schiffsche Basen sind für die Synthese von Modell-Verbindungen die bevorzugten Liganden, weil die Koordination des Imin-Stickstoffs den Bindungsmodus des Histidin-Restes nachahmt. Werden Imin-Liganden durch die Kondensation von Aminosäuren und unterschiedlichen Aldehyden hergestellt, so kann man ein passendes "Protein-Imitat" in

der Nähe des Vanadiums einbauen.

Verschiedene Vanadium(V)-aqua und/oder -alkoholato-Komplexe wurden strukturell charakterisiert<sup>34-35</sup> (s. Abb. 8 links bzw. rechts).

Die Anwesenheit solcher Liganden ist ein essenzieller Faktor für die katalytische Anwendung dieser



Abb. 7: Beispiel-Modell für VHPO.

Komplexe. Die V-N Bindung kann relativ einfach gebrochen werden. Dadurch wird eine Koordinationstelle für das Substrat freigesetzt. Diese Hypothese wird durch den langen V-N Bindungsabstand (2.151(2) Å) gestützt, der eine Folge des *trans*-Einflusses durch die Methoxy-gruppe ist (Abb.8, rechts).

Die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken ist ein anderer wichtiger Punkt für eine gute Modellierung des aktiven Zentrums der Enzyme (s. Einleitung Abb. 4).



Abb. 8: Modellkomplexe der VHPO mit biomimetischen Liganden. O5 und O6 in der Abb. links sind Aqualiganden, O4 ist die doppeltgebundene Oxogruppe und O8 ist Kristallwasser<sup>34</sup>.

Die Komplexe in den folgenden Abbildungen sind zwei Beispiele für intermolekulare Wechselwirkungen: Der kationische Komplex in Abb. 9 ist ein Peroxovanadium(V)-Derivat, in dem ein Kristall Wasser gleichzeitig mit dem Wasserstoff der Carbonsäure-Funktion des Liganden und mit einem zweiteren Kristall Wasser involviert ist. Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk hält dadurch die Molekülen so dicht zusammen, dass auch der Sauerstoff der Peroxogruppe an dieser Wechselwirkung teilnimmt<sup>26</sup>.

In Abb. 10 ist ein weiteres Beispiel dargestellt. Der Ligand ist die aus L-Histidin und 2-Hydroxy-naphthylaldehyd gebildete Schiffsche Base. Wasserstoffbrücken werden zwischen dem Proton am Stickstoff des Histidin-Restes, dem äquatorialen Oxo-Liganden, und den Sauerstoffen der Carboxylat-Funktionen ausgebildet<sup>36</sup>.



Abb. 9: Beispiel für intermolekulare Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen<sup>26</sup>.

Abb. 10: Wasserstoffbrücken-Netzwerk<sup>36</sup>.

# 3.3 Katalytische Anwendung von Metall-Komplexen in der Synthese von enantioreinen Sulfoxiden

Die Synthese chiraler Moleküle ist eine wichtige Aufgabe der Forschung, weil viele Substanzen, wie z.B. Arzneimittel, Nahrungsstoffe und Aromastoffe in enantiomerenreiner Form benötigt werden. Die asymmetrische Synthese optisch aktiver Intermediate wie der Sulfoxide hat sich in den letzten Jahren stark entwickelt, weil diese Verbindungen als chirale Auxiliarien<sup>37-38</sup>, synthetische Zwischenstufen und bioaktive Moleküle<sup>39</sup> eingesetzt werden können (Reaktionsgleichung 1).



# Reaktionsgleichung 1: Beispiel für die Anwendung chiraler Sulfoxide als Intermediate in der organischen Synthese<sup>15b</sup>.

Die Sulfoxidgruppe sind in dieser Hinsicht etwas Besonderes, da sie nach stereoelektronischen Gesichtspunkten vier unterschiedliche Substituenten haben:

-Ein freies Elektronpaar

### -Das Sauerstoffatom

-Zwei Alkyl- bzw. Arylreste

Die Sulfoxide sind bei Raumtemperatur außerdem stabil bezüglich Inversion, denn der thermisch induzierte sterische Übergang zwischen den beiden Enantiomeren findet erst bei ca. 200°C statt (Abb. 11).



Abb. 11: Chiralitätsumkehr bei Sulfoxiden.

Bis etwa Mitte der 60er Jahre war die Methode nach Andersen<sup>40</sup> der verbreiteste Weg zur Synthese chiraler Sulfoxide. Ein chiraler Alkohol, normalerweise (-)-Menthol, wird in die Mischung von epimeren Sulfinaten umgewandelt. Nach Kristallisation und Epimerisierung am Schwefelatom erhält man ein Enantiomer in reiner Form. Heute wird eine flexiblere Synthesemethode verwendet: die (katalytische) asymmetrische Oxidation von prochiralen Sulfiden R<sup>1</sup>-S-R<sup>2</sup>. Kagan und Rebiere publizierten 1990 ein Verfahren für die Oxidation von Sulfiden<sup>41</sup>. Sie änderten die Sharpless Methode ([Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>/Diethyl(*R*,*R*)-tartrat/*t*-BuOOH = 1/1/2] für die Oxidation von Allylalkoholen) einfach durch die Zugabe eines

Äquivalentes Wassers ab, und bekamen Sulfoxide mit großen e.e. (Schema 3).

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen und die Bestimmung der molaren Masse wurde festgestellt, dass die aktive Spezies ein oxoverbrücktes Dimer ist.

XAS-Untersuchungen (XANES und EXAFS), legten die Bildung einer oktaedrischen  $TiO_6$  Spezies nahe. Ein hypothetischer Mechanismus für die Oxidation ist im Schema 4 abgebildet. Der Sauerstoff wird elektrophil auf das Schwefelatom übertragen.

Ein ähnliches Oxidationssystem wurde



Schema 3: Asymmetrische Oxidation von Sulfiden nach Kagan. DET = Diethyltartrat.

von Modena *et al.* Mitte der 80er Jahre entdeckt<sup>42</sup>: Sie berichteten über die Synthese von chiralen Sulfoxiden durch die Metall-katalysierte Oxidation mit *t*Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel. Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>, VO(O*i*Pr)<sub>3</sub>, und MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> führten in Anwesenheit eines großen Überschusses an DET (4 Äquiv.) zur Entstehung von Methyl-*p*-tolyl Sulfoxid (88% e.e.), Benzyl-methyl Sulfoxid (46% e.e.), und *t*-Butyl-*p*-tolyl Sulfoxid (34% e.e.).



Schema 4: Mechanismus für die Sulfid-Oxidation, katalysiert durch den Tartrat-Ti-Komplex.

Sulfide wurden auch erfolgreich oxidiert mit Ti(IV)- und V(IV)-Komplexen mit N,N-Disalicyliden-(R,R)-1,2-cyclohexandiamin oder N-Salicyliden-L-aminosäuren als Liganden. Obwohl die Enantioselektivitäten mit diesen Komplexen geringer (bis zu 40%)<sup>43</sup> als die von Kagan waren, war die Menge an benötigem Überträger der chiralen Information (Metall und Ligand) bei der vanadiumkatalysierten Reaktion vorteilhaft kleiner. Denn man muss bedenken, dass bei der Bewertung einer asymmetrischkatalytischen Reaktion die Menge an eingesetzem Katalysator sehr wichtig ist. Die optisch aktiven Komplexe (Salen)Mn(III)Cl [Salen = N,N-Ethylen-*bis*-(salicylidenaminato)] katalysieren die Oxidation von Sulfiden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit 34-68 % optischer Ausbeute<sup>44</sup>. Asymmetrische Reaktionen erfolgen auch via Oxo-Metall-Intermediaten<sup>45</sup>: Chirale Porphyrin-Fe-Komplexe katalysieren die Oxidation von Thioethern mit Iodosylbenzen in Anwesenheit von 1-Methyl-imidazol mit effizientem turn-over aber geringem e.e. der Sulfoxide (Schema 5)<sup>46</sup>.



Schema 5: Asymmetrische Oxidation von Sulfiden mit Komplexen, die in turn-over Oxo-Intermediate bilden.

Bolm und Bienewald berichteten 1995 über eine asymmetrische Sulfid-Oxidation, die unter einfachsten Reaktionsbedingungen (bei Raumtemperatur, ohne Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel und einem leicht zugänglichen chiralen Vanadium-Katalysator ( $\leq 1$  Mol-%) zu optisch aktiven Sulfoxiden (mit bis zu 85% e.e.) führt<sup>47</sup>. Der Katalysator entsteht in diesem Fall *in situ* (aus VO(acac)<sub>2</sub> und chiralen Schiffbase-Liganden, Schema 6). Mit diesem System lassen sich sehr unterschiedliche Sulfide enantioselektiv oxidieren. Arylalkylsulfide beispielweise gaben die entsprechenden Sulfoxide mit 53-70 % e.e. Das beste Ergebnis wurde bei der Umsetzung des 2-Phenyl-1,3dithians erzielt: Mit X=R= *t*Bu entsteht das *trans*-Sulfoxid mit 85 % e.e.



Schema 6: Sulfid-Oxidation nach Bolm und Bienewald.

Die Bildung von Thiosulfinat mit 91% e.e. und 93% Ausbeute wurde von Ellman *et al.* beobachtet, wenn der Katalysator b) in Schema 6 in der Oxidation des di-*t*Butyldisulfids eingesetzt wurde<sup>48</sup>. Vetter und Berkessel modifizierten die Struktur des Komplexes, indem sie den Phenylring durch ein 1,1'-Binaphthyl-System ersetzten: Die Oxidation von Thioanisol liefert einen e.e. von 78% gegenüber den 59% des Systems von Bolm<sup>49-50</sup>.

Man vermutet dass, die aktive Spezies, die für den Sauerstoff-Transfer verantwortlich

sind, Monoperoxo-Komplexe sind (Abb. 12).

Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen und deren Oxide im Allgemeinen können allerdings oxidative Prozesse induzieren. Metalle in der d<sup>0</sup> Konfiguration, wie z. B.



Abb. 12: Postulierte Intermediate für die in Schema 6 dargestellte Oxidation.

Ti(IV), V(V), Mo(VI) und W(VI) reagieren mit Wasserstoffperoxid und Alkylhydroperoxiden unter Bildung von Peroxokomplexen (Schema 7).

Bei Sichtung der Literatur<sup>51-52</sup> stellt man fest, dass Vanadium-Komplexe eine größere synthetische Anwendung finden als Mo-, W- und Ti-Verbindungen. Das lässt sich auf zwei verschiedene Gründe zurückführen:

1)Peroxo-Vanadiumkomplexe des Typs b (Schema

- 7) bilden stabile Alkoxoderivate mit OHenthaltenden Substraten.
- 2)Peroxo-Vanadiumkomplexe des Typs a und b (Schema 7) sind stärker elektrophile Oxidanten als entsprechende Komplexe des Ti(IV), aber

veniger stark als die des Mo(VI) und W(VI). Sie sind damit optimale Oxidationsmittel für nukleophile Substrate (z. B. Sulfide), die nicht so leicht von Ti-Komplexen oxidiert werden können, aber von Mo(VI)- und W(VI)-Peroxokomplexen überoxidiert werden.

In Schema 8 sind exemplarisch Reaktionen zusammengefasst, die zur Bildung einer Peroxospezies führen. Auf Grund kinetischer Untersuchungen wird eine schnelle Oxidation des Metalls zu seiner höheren Oxidationsstufe (Schema 8, (1)) vorgeschlagen<sup>53</sup>, wenn Vanadium(IV)-Verbindungen in einer Reaktion eingesetzt werden.



Schema 7

14

Schema 8: Beispielreaktionen für die Bildung von Peroxospezies mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2-4) bzw. R'OOH (2').

Viele dieser Peroxometall-Komplexe wurden kristallographisch charakterisiert. Obwohl die meisten vergleichbare pentagonal-bipyramidale Struktur zeigen, unterscheidet sich die Reaktivität hinsichtlich des Substrats unter denselben Reaktionsbedingungen stark (Tabelle 1). Der  $\eta^2$ -Bindungsmodus des Peroxids zum Metall scheint die bevorzugte Koordinationsform zu sein, auch wenn das Oxidationsmittel ein Alkylhydroperoxid ist.

Kompley	Bindungslänge (Å)			Substrate für	Litorotur	
Komptex	М=О	M-O	0-0	die Oxidation	Literatur	
(Dipic)Ti(O <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> 2H <sub>2</sub> O 1.85		1.85	1.46		54	
(Pic)VO(O <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O	1.58	1.87	1.43	Aromaten	55,56,57	
(Pico)VO(O <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> 4H <sub>2</sub> O	1.59	1.88	1.43	Sulfide	32	
(Dipic)VO(OOtBu) <sup>·</sup> H <sub>2</sub> O	1.57	1.87	1.44	Aromaten	58	
$K_3[VO(O_2)_2(Ox)]$ H <sub>2</sub> O	1.62	1.89	1.45		59	
$MoO(O_2)_2^{\cdot}(S)$ -DML	1.67	1.93	1.45	Alkene (asymm.)	32,60	
(Dipic)MoO(O <sub>2</sub> ) <sup>•</sup> H <sub>2</sub> O	1.67	1.90	1.45	Ketone	61	
Mo(O <sub>2</sub> )Cl(Pic)HMPT	1.66	2.00	1.41	Epoxide	62	
WO(O <sub>2</sub> )HMPT <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O	1.62	1.96	1.52	Alkene	63	

Tabelle 1: Eigenschaften einiger Peroxometall-Komplexe. Dipic = Pyridin-2,6-dicarboxylat, Pic =Pyridin-2-carboxylat, Pico = Picolinat-N-oxid, DML = N,N-Dimethylmilchsäureamid,HMPT = Hexamethylposphorsäuretriamid.

Die Entstehung einer  $\eta^2$ -Peroxospezies lässt darauf schließen, dass der Mechanismus der Oxidation bei der Katalyse durch Metall-Peroxokomplexe und in der enzymatischen Reaktion derselbe ist. Im Fall der durch VHPO katalysierten Oxidation werden die besten Ergebnisse in der Oxidation von Sulfiden bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 erzielt<sup>16</sup>. Die Anwesenheit von Säure erleichtert den nukleophilen Angriff des Substrats an die Peroxospezies durch intermediäre Bildung eines Hydroperoxokomplexes.

Die bisherigen Publikationen über Modell-Verbindungen der VHPO haben sich mit der Oxidation von Halogeniden beschäftigt; die Butler Gruppe hat in diesem Bereich verschiedene erfolgreiche Modelle untersucht<sup>64</sup>. Eines von diesen zeigt eine intramolekulare Wasserstoff-Bindung zu einer am Vanadium gebundenen Peroxogruppe<sup>27</sup> (Abb.13). Diese Verbindung wurde dargestellt, um die potenziellen Effekte einer

Wasserstoffbindung von Lysin zur Aktivierung der Peroxo-Gruppe im VHPO zu überprüfen. Die Abstände zwischen den Amin-Protonen und dem ?<sup>2</sup> am Vanadium

gebundenen Peroxid sind 2.637(4) und 2.640(8) Å und belegen somit eine typische Wasserstoffbrücken-Interaktion.

All diese Komplexe wurden jedoch nicht in der Sulfid-Oxidation getestet. Pecoraro und Mitarbeiter haben aber kürzlich eine Arbeit über die Aktivität von Dioxovanadium-Komplexen in der



Abb. 13: Intramolekulare Wasserstoffbindung zwischen der -NH<sub>2</sub> und der Peroxogruppe<sup>27</sup>.

Sulfoxidation publiziert, die sich bereits als erfolgreich in der Halogenid-Oxidation erwiesen hatten<sup>65</sup>. Diese Vanadium(V)-Verbindungen sind Monoperoxo-Komplexe und enthalten Essigsäure-Derivate als Liganden. Sie zeigen eine pentagonal-bipyramidale Struktur, wobei die apikale Position vom doppelt gebundenen Sauerstoff besetzt wird, und die Peroxo-Gruppe side-on basal am Vanadium gebunden ist<sup>28</sup> (Abb. 14 rechts). Die Peroxo-(O-O)-Abstände schwanken zwischen 1.424(2) und 1.438(2) Å und liegen damit im typischen O-O Bereich. Durch die Untersuchungen von Pecoraro wurde festgestellt, dass die VHPO in der Oxidation von Halogeniden ein Äquivalent Säure pro Zyklus verbraucht (Schema 2), während das Proton in der Sulfid-Oxidation nur eine Aktivierungsfunktion zu haben scheint (Abb. 14)<sup>65</sup>.



Abb. 14: Katalytischer Zyklus (links) für die Sulfid-Oxidation von Monoperoxovanadium(V)-Komplexen (rechts).

### 4. Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von chiralen Vanadium-Verbindungen, um die Eigenschaften der Haloperoxidasen in der asymmetrischen Sulfoxidation nachzuahmen. Das Ziel von Modell-Verbindungen ist die Simulierung der Umgebung des Enzyms, an der allerdings zusätzlich die gesamte Struktur des Proteingerüstes beteiligt ist. Um die unterschiedlichen Liganden am Vanadium nachzuahmen, wurden zwei Komplex-Klassen dargestellt:

-Alkoholat-Komplexe für den Sauerstoffbindungsmodus -Schiffbasen-Komplexe für den Histidinkoordinationsmodus

### 4.1 Modell-Komplexe mit Aminoalkoholaten als Liganden

Wie bereits schon in den vorigen Kapiteln erwähnt, ist Vanadium in der VHPO von N und O<sub>4</sub> koordiniert. Das aktive Zentrum ist in ein Protein-Gerüst eingebunden (Abb. 15). Um diese strukturellen Gegebenheiten zu modellieren, wurde hier mit relativ einfachen Liganden gearbeitet. Diese Systeme müssen aber eine intrinsische Chiralität besitzen. um die Räumlichkeit des Es Hüllproteins nachzuahmen. wurden enantiomerenreine Aminodialkohole ausgewählt, die nach Schema 9 dargestellt wurden.



Abb. 15: Aktives Zentrum der VCIPO aus dem Pilz *C. inaequalis*.

#### 4.1.1 Ligandensynthese

Die Synthese erfolgte durch die Reaktion zweier Äquivalente enantiomerenreinen Epoxids ((S)-Propanoxid für die Liganden 1, 2 und 3; für 4 wurde (R)-Styrenoxid eingesetzt) und eines Äquivalents Amin (Schema 9). Die Verbindungen 1 und 4 besitzen drei Chiralitätszentren; 2 und 3 nur zwei. Die Reaktionsmischungen wurden durch Flash-Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt und die entsprechenden Produkte mit Ausbeuten zwischen 70 und 80 % als Öle erhalten. Die Nebenprodukte bestanden aus Regioisomeren der angestrebten Aminodialkohole bzw. Aminomonoalkohole.



Schema 9: Synthese enantioreiner Aminoalkohole.

### 4.1.2 Alkoholat-Komplexe

Die Reaktion zwischen den Liganden H<sub>2</sub>L (**1-4**) und Vanadium(V)-oxid-triisopropylat (bzw. Vanadium(V)-oxid-triisobutylat) als Ausgangsverbindung in Dichlormethan führte zu Intermediaten, die nach Umesterung die gewünschten Produkte lieferten (Schema 10). Der Reaktionsverlauf wurde mittels <sup>51</sup>V NMR Spektroskopie verfolgt.



Schema 10: Darstellung von 8a, 9, 10, und 11a; zur Unterscheidung von 1 und 4 s. Schema 9.

Die hellgelben Lösungen der Zwischenprodukte wurden eingeengt und mit Methanol versetzt: In diesen Filtraten bildeten sich nach einigen Wochen bei -20°C Einkristalle der Komplexe **8a**, **9** und **11a**. Wiederholte Kristallisationsversuche für die Verbindung **10** erwiesen sich als erfolglos: Das Produkt wurde in diesem Fall als hellgrünes Öl erhalten.

# 4.1.2.1a Synthese und Festkörper-Charakterisierung der Komplexe 8a und 9

Auf Grund der gleichen Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffe in  $\alpha$ -Position zur Hydroxyl Funktion (Liganden 1 und 2) werden hier die Komplexe **8a** und **9** gemeinsam

diskutiert (Schema 11). Beide Verbindungen, die als gelbe, würfelförmige Einkristalle anfielen, zeigen die selbe trigonal-bipyramidale Anordnung mit unterschiedlichen Graden von Verzerrung, was aber zu erwarten ist, da am Aminstickstoff verschiedene Reste sitzen. In Abb. 16 ist die Kristallstruktur des Komplexes Verbindung 8a aufgezeigt. Die kristallisiert der monoklinen in



Schema 11: Darstellung von 8a und 9.

Raumgruppe  $P2_1$ . Pro Elementarzelle liegen zwei Moleküle vor (Abb. 17). Bindungsparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vanadium ist 0.232 Å vom Zentrum der verzerrten trigonalen Bipyramide entfernt, deren



Abb. 16: Molekülstruktur von 8a (ohne H-Atomen). Die Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Abb. 17: Elementarzelle von 8a.

trigonale Ebene von der Oxo-Funktion und den zwei Sauerstoffen des Aminoalkoholats gebildet wird. Die Winkel zwischen dem Metall und den drei Ecken betragen 114.72(6), 117.72(6) und 122.26(6)<sup>o</sup> und weichen somit leicht vom idealen Winkel 120<sup>o</sup> ab. In den axialen Positionen befinden sich der Amin-Stickstoff und die Methoxygruppe mit einem Winkel N(1)-V(1)-O(4) von 167.49(5)<sup>o</sup>.

Für den Komplex **9** beobachtet man 12 Moleküle pro Elementarzelle (Abb. 18): Vermutlich ermöglicht der Benzylrest am Stickstoff eine bessere Packung im Vergleich zur Phenyl-Ethyl-Gruppe des Komplexes **8a** (Schema 11).

Des Weiteren zeigt der t-Parameter durch diesen geringeren räumlichen Anspruch einen Wert von 0.66, während für 8a t = 0.75 ist (der t-Parameter nimmt im Fall idealer trigonal-bipyramidaler Geometrie den Wert 1, im Fall einer tetragonalen Pyramide den Wert 0 an). Der sterisch anspruchsvollere Rest am Stickstoff in 8a zwingt deshalb die Struktur in eine trigonal-bipyramidale Anordnung, in der die koordinierende Atome möglichst weit voneinander entfernt sind. Im Komplex 9 ist dieser sterische Zwang



Abb. 18: Elementarzelle von 9 (ohne H-Atomen).



Abb. 19: Eine der 3 Formeleinheiten von 9(ohne H-Atomen). Die Ellipsoideentsprechen 50% derAufenthaltswahrscheinlichkeit.

geringer, so dass sich eine näher an der tetragonalen Pyramide orientierte Struktur einstellt. Das Vanadium ist 0.262 Å von der idealen Ebene aus der Oxo-Gruppe und den zwei Sauerstoffen des Aminoalkoholats in Richtung Stickstoff verschoben (Abb. 19).

Die trigonale Winkel betragen  $111.10(16)^{\circ}$ ,  $114.29(15)^{\circ}$  und  $127.71(15)^{\circ}$ , und auch in diesem Fall, analog zu **8a**, ist der größere Winkel O(2)-V(1)-O(3) auf sterische Hinderung durch die zwei Methylreste zurückzuführen. Die Methoxygruppe, das Vanadium und der Stickstoff bilden einen Winkel von  $167.06(11)^{\circ}$ , der praktisch gleich zum entsprechenden Winkel  $167.49(5)^{\circ}$  des Komplexes **8a** ist.

Der sterische Einfluss der zwei unterschiedlichen Reste am C(7) macht sich auch in den besonderen langen V-N(Amin)-Abständen bemerkbar: 2.26 in **8a** und 2.33 Å in **9**. Diese Werte liegen im V-N-Abstandsbereich, der charakteristisch für V<sup>IV</sup>- und V<sup>V</sup>-Komplexe mit dem Stickstoff *trans* zur Oxogruppe<sup>66-67-68</sup> ist, während für Verbindungen, in denen die Aminfunktion in *cis*-Position ist, die Werte zwischen 2.13 und 2.21 Å<sup>69-70-71</sup> liegen. V-O- und V=O-Bindungslänge sind in dem für NO<sub>4</sub>-Ligandsysteme erwarteteten Bereich<sup>72</sup>.

8a		9			
Abstände (Å)					
V(1)-O(1)	1.6042(12)	V(1)-O(1)	1.591(2)		
V(1)-O(2)	1.7947(11)	V(1)-O(2)	1.792(2)		
V(1)-O(3)	1.8119(10)	V(1)-O(3)	1.787(2)		
V(1)-O(4)	1.7991(10)	V(1)-O(4)	1.787(3)		
V(1)-N(1)	2.2615(11)	V(1)-N(1)	2.338(3)		
N(1)-C(4)	1.4813(16)	N(1)-C(1)	1.480(3)		
N(1)-C(1)	1.4886(15)	N(1)-C(4)	1.484(3)		
N(1)-C(7)	1.5216(16)	N(1)-C(1)	1.493(3)		
	Wink	xel (°)			
O(1)-V(1)-O(2)	114.72(6)	O(1)-V(1)-O(2)	114.29(15)		
O(1)-V(1)-O(4)	102.26(6)	O(1)-V(1)-O(4)	101.91(13)		
O(2)-V(1)-O(4)	95.62(5)	O(4)-V(1)-O(2)	96.74(13)		
O(1)-V(1)-O(3)	117.72(6)	O(1)-V(1)-O(3)	111.10(16)		
O(2)-V(1)-O(3)	122.26(6)	O(2)-V(1)-O(3)	127.71(15)		
O(4)-V(1)-O(3)	95.44(5)	O(4)-V(1)-O(3)	98.05(12)		
O(1)-V(1)-N(1)	90.25(5)	O(1)-V(1)-N(1)	91.01(11)		
O(2)-V(1)-N(1)	78.98(4)	O(2)-V(1)-N(1)	77.06(11)		
O(4)-V(1)-N(1)	167.49(5)	O(4)-V(1)-N(1)	167.06(11)		
O(3)-V(1)-N(1)	78.35(4)	O(3)-V(1)-N(1)	77.58(10)		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslänge (Å) und Winkel (°) für 8a und 9.

### 4.1.2.1b Charakterisierung der Komplexe 8a und 9 in Lösung

Da Vanadium(V)-Verbindungen diamagnetisch sind, erweist sich die NMR-Spektroskopie als optimale Methode für die Analyse der Eigenschaften der Komplexe in Lösung. Im <sup>51</sup>V NMR Spektrum werden die Signale für die Komplexe mit NO<sub>4</sub>-Donor Sätzen von -400 bis -550 ppm erwartet<sup>73</sup>. Das <sup>51</sup>V NMR Spektrum von **9** (Abb. 20) zeigt in Chloroform drei Signale bei -420, -447 und -457 ppm, die auf das Vorhandensein von Isomeren zurückzuführen sind. Löst man die Verbindung in einem anderen Lösungsmittel, sieht

man keine Änderung im Muster bzw. im Verhältnis der Signale: Eine eventuelle Wechselwirkung zwischen 9 und den Lösungsmittel-Molekülen scheint deshalb hier keine Rolle zu spielen. Für das Auftreten von mehr als einem Signal kann ein Gleichgewicht zwischen dem Monomeren und



Abb. 20: <sup>51</sup>V NMR Spektrum von 9 in CDCl<sub>3</sub>.

Dimeren bzw. Oligomeren verantwortlich sein (Schema 12); es ist aus der Literatur bekannt, dass Alkoxovanadium-Verbindungen dazu tendieren, zu assoziieren<sup>74-75</sup>. Die Betrachtung der <sup>51</sup>V NMR Spektren unterschiedlich konzentrierter Lösungen bestätigt diese Hypothese: Mit Zunahme der Konzentration nimmt das Integral des Signals bei -457 ppm zu, während die anderen abnehmen.

Die Bildung des Monomeren ist aus entropischen Gründen bevorzugt, deswegen wurde hier das Hauptsignal bei tiefem Feld dem Monomeren zugeordnet<sup>76</sup>.



Das <sup>1</sup>H NMR (Abb. 21) bestätigt diese Annahme. In Abb. 21 ist das Monomer mit Sternen, das Dimer bzw. Oligomer mit Pfeilen gekennzeichnet. Man findet dort das selbe Verhältnis zwischen Monomer und Dimer (Oligomer), das im <sup>51</sup>V NMR Spektrum zu sehen ist.



Abb. 21: <sup>1</sup>H NMR Spektrum von 9 in CDCl<sub>3</sub>.

Führt man die gleiche NMR-Analyse für die Verbindung **8a** durch, zeigen wiederum die <sup>1</sup>H- und <sup>51</sup>V-NMR Spektren mehrere Signale, die aber in diesem Fall verbreitert sind. Wenn die Gleichgewichtseinstellung langsam ist, beobachtet man im NMR-Spektrum die Signale der einzelnen Komponenten getrennt; falls die Gleichgewichtseinstellung schnell vorläuft, wird eine gemittelte Absorption für die austauschenden Spezies gemessen. Zwischen dem Bereich des schnellen und des langsamen Austausches treten breite Absorptionen auf.

Um die Frage temperaturabhängiger Gleichgewichte näher zu untersuchen, wurden NMR Spektren in THF von 193 bis 323 K aufgenommen (Abb. 22). Das Signal bei ca. -470 ppm, das bei tiefen Temperaturen relativ breit ist, ist vermutlich auf das Vorhandensein von Oligomeren zurückzuführen<sup>76</sup> (Schema 12). Die Tatsache, dass die Signale mit zunehmender Temperatur schärfer werden, ist durch die Verringerung der Quadrupolrelaxation zu erklären<sup>77</sup>. Vanadium besitzt einen Kernspin I = 7/2 und dadurch wird die Relaxationszeit von der Quadrupolrelaxation bestimmt. Hierbei spielen die Größe des Quadrupolmomentes (das aber für Vanadium relativ klein ist), die Stärke des elektrischen Feldgradienten (der stark von der lokalen Symmetrie in der Nähe des Kernes abhängig ist) und das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen der Vanadiumverbindung und dem Lösungsmittel eine Rolle. Bei hohen Temperaturen und in einer isotropen Umgebung (Lösung) nimmt der Einfluss der Quadrupolrelaxation ab, weil die Atome zunehmend frei beweglich sind.



Abb. 22: <sup>51</sup>V NMR Spektren von 8a bei verschiedenen Temperaturen in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen.

Neben den in Schema 12 gezeigten Oligomerisierungsgleichgewichten können Gleichgewichte zwischen Konformeren eine Rolle spielen, wie sie in Schema 13 dargestellt sind.



Schema 13.

Abb. 23: Umwandlung  $D_{3h}$ - und  $C_{4\nu}$ -Anordnungen für  $ML_5$  Komplexe.

Dies wird durch einen zusätzlichen Austausch nahegelegt, an dem die durch die zwei Hauptsignale (-390 und -453 ppm bei 193 K, und -411 und -451 ppm bei 292 K, Abb. 22) charakterisierten Spezies beteiligt sind. Die Koaleszenztemperatur liegt hier bei ca. 303 K. Wie die Molekülstrukturen z. B. von **8a** und **9** im Kristall zeigen, liegt die Koordinationsgeometrie zwischen der einer trigonal-bipyramidalen und einer quadratischpyramidal Anordnung (Abb. 23)<sup>78</sup>. Man kann also für den Komplex **8a** annehmen, dass ein Gleichgewicht zwischen den trigonal-bipyramidalen Zuständen TBP1 und TBP2 vorliegt (Schema 13), wobei der Austausch über einen quadratisch-pyramidalen Zwischenzustand erfolgt.

Es ist bekannt, dass trigonal-bipyramidale Vanadium-Komplexe mit Amin-Liganden in *trans* Stellung zur Oxogruppe <sup>51</sup>V NMR Signale im Tieffeld-Bereich haben<sup>86a</sup>. Wenn der Austausch schneller abläuft als der Zeitskala der NMR-Messung entspricht, beobachtet man eine gemittelte Lage der Signale wie z. B. für die Verbindung 9. Das Vorhandensein einer zusätzlichen Methylgruppe am Stickstoff im Komplex 8a macht das Gleichgewicht in Lösung langsamer und deshalb "NMR-sichtbar": Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung für 8a (gestrichelte schwarze Linie im Diagramm der Abb. 24) größer als für 9 ist (blaue Linie in Abb. 24). Das würde bestätigen, was im Festkörper beobachtet wurde, dass nämlich die Verbindung 9 einer quadratisch-planaren Anordnung näher ist als 8a.



Abb. 24: Diagramm für Schema 13.

Das <sup>1</sup>H NMR Spektrum stützt die Vermutung, dass die zwei Isomeren TBP1 und TBP2 (Abb.25) vorliegen: Die Signale bei 5.05 ppm und 4.52 ppm werden der V-OC $H_3$ -Gruppe in den 2. Anordnungen des Schemas 13 zugeordnet. Sie kommen in einem 1:1 Verhältnis vor und erreichen die Koalezsenz bei 280 K (Abb. 26). Eine partielle Dissoziation des Liganden kann auf Grund des Musters der Signale ausgeschlossen werden.



Abb. 25: <sup>1</sup>H NMR Spektrum von 8a in THF-d<sub>8</sub> bei 193 K.



Abb. 26: <sup>1</sup>H NMR Spektren von 8a bei verschiedenen Temperaturen in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen.
Exchange Spectroscopy (EXSY) ist eine sehr leistungsfähige Methode für die Beobachtung von Austausch-Prozessen. Damit die Resonanzen der austauschenden Spezies aufgelöst sind, müssen die Austausch-Prozesse langsamer sein als die Zeitskala der NMR-Messung. Jedoch darf dieser Austausch auch nicht zu langsam sein, da sonst die Relaxation die gespeicherte Information löscht, bevor die Spezies kommunizieren. Grob geschätzt sollten die Austauschzeiten zumindest vergleichbar mit der longitudinalen Relaxaktionszeit sein ( $k_{ex} = 1/T_1$ )<sup>79</sup>. Die Abbildung 27 zeigt das 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Spektrum der Verbindung **8a** in CDCl<sub>3</sub>: Eine Korrelation zwischen den Signalen bei -411 und -451 ppm (mit dem Buchstabe A gekennzeichnet) und eine zwischen den Signalen bei -426 und -444 ppm (Buchstabe B) manifestiert sich durch entsprechende offdiagonal peaks. Das Signal bei -460 ppm scheint nicht in Austausch-Reaktionen involviert zu sein. Für das Signal bei -426 auf der Diagonale konnte auch durch Variation der Messparameter keine bessere Abbildung erhalten werden.



Abb. 27: 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Spektrum von 8a in CDCl<sub>3</sub> bei RT (Mixing time 2 ms).

ESI (Electrospray Ionization)-massenspektrometrische Untersuchungen ermöglichen, dass in Lösung erzeugte, geladene Spezies  $[M+1 (= M+H)^+, M+23 (= M+Na)^+ \text{ oder } M+39 (= M+K)^+]$  nicht-destruktiv in die Gasphase kommen. Diese Ionisationsmethode ist deshalb besorders gut geeignet für die Untersuchung von Metall-Komplexen<sup>80</sup>. In Abb. 28 ist das Massenspektrum der Verbindung **8a** zu sehen. Die Massen, die den [**8a**+23]- und [**8a**+1]-Ionen (m/z = 333.9 und m/z = 355.9) entsprechen, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.



Abb. 28: ESI-TOF Massspektrum von 8a (10<sup>-5</sup>M in CH<sub>3</sub>OH).

#### 4.1.2.2 Komplex 10: Darstellung und Charakterisierung

Wie bereits erwähnt wurde, konnte 10 in kristalliner Form nicht erhalten werden. Das Produkt wurde mittels der üblichen Untersuchungsmethoden charakterisiert: Die

Elementaranalyse bestätigte eine vollständige Koordination des Liganden an das Vanadium. <sup>1</sup>H und <sup>51</sup>V NMR Spektren zeigen, wie zu erwarten ist, breite Signale. Vermutlich liegen auch für diesen Komplex die oben erwähnten Gleichgewichte vor: Die Isopropylgruppe ist der Phenyl-Ethylgruppe in sterischer Hinsicht vergleichbar.



Abb. 29: Vorgeschlagene Anordnung für 10.

#### 4.1.2.3a Festkörper-Charakterisierung des Komplexes 11a

Die Synthese des Komplexes **11a** folgte nach dem allgemeinen Reaktionsschema 10. Während die Liganden **1-3** Methylreste in a-Position zu den Hydroxylgruppen haben, besitzt der Aminoalkohol **4** in diesen Positionen Phenylreste. Der Alkylrest am Stickstoff ist wie für die Verbindung **1** eine Phenyl-Ethyl-Gruppe, wobei aber der asymmetrische

Kohlenstoff in **4** die (*R*)-Konfiguration hat. Nach einer Woche bei  $-20^{\circ}$ C wurden aus der methanolischen Reaktionslösung, in der Ligand **4** und der Precursor VO(O*i*Pr)<sub>3</sub> in Molverhältnis 1:1 eingesetzt waren (Schema 14),



Schema 14: Darstellung von 11a.

gelbe Einkristalle in Form von Plättchen erhalten. In Abb. 31 ist die ORTEP-Struktur dieser Verbindung abgebildet: Das Kristall-Methanol liegt genau auf einer kristallographischen C2-Achse (so dass es von zwei Molekülen geteilt wird (Abb. 30); die Elementareinheit hat also die Zusammensetzung **11a** 1/2CH<sub>3</sub>OH. Zwischen dem Wasserstoff H26 der HO-Funktion des Methanols und dem axialen Sauerstoff O4 besteht eine Wasserstoffbrückenwechselwirkung (Abb. 30, gestrichelte hellblaue Linie). Diese Bindung beträgt 2.798(4) (Å) und der Winkel O(5)-H(26)--O(4) hat einen Wert von 156(4)°. Das Vorhandensein dieser intermolekularen Wasserstoffbrücken spielt nicht nur eine Rolle für den Packungseffekt in der Zelle; die H-Brücken haben auch

Modellcharakter für das Netzwerk im aktiven Zentrum der Enzyme (s. Einleitung Abb. 4). Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2. In der Zelle befinden sich 4 Moleküle. Die Abbildung 32 zeigt die Projektion der Zelle auf der ac-Ebene; die C2-

ist

Achse

durch

die

Rotationspfeile graphisch dargestellt; die auf der Achse befindlichen Moleküle Kristall-Methanol sind nicht gezeigt. Die Phenyl-Reste richten sich parallel zueinander aus mit einem Abstand von 9.60 Å. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Auch in diesem Fall liegt das Vanadiumion in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung (t = 0.76) 0.234 Å unterhalb der durch O(1), O(2) und O(3)



Abb. 30: Wasserstoffbrücken im Komplex 11a.



Abb. 31: Molekülstruktur von 11a mit Kristall-Methanol (ohne H-Atomen). Die Ellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

definierten Ebene (Abb. 31). Der Winkel zwischen Stickstoff, Vanadium und dem Sauerstoff auf der Achse, N(1)-V(1)-O(4), beträgt 167.77(7)° und kommt praktisch den korrespondierenden Winkeln in **8a**  $(167.49(5)^{\circ})$  und **9**  $(167.06(11)^{\circ})$  gleich (s. Tabelle 2). Die Tatsache, dass die t-Werte für 8a und 11a fast identisch sind (0.75 und 0.76), bestätigt wiederum die Hypothese, dass die räumliche Anordnung der Liganden um das Metall herum durch die Alkylgruppe am Stickstoff dominiert ist: Die zwei unterschiedlichen Reste an den Ca (Methyl in 8a und Phenyl in 11a) spielen keine Rolle für die sterische Verhältnisse. Eine Bestätigung dafür sind auch die Werte der trigonalen Winkel: 113.76(8), 118.87(8) und 121.94(7)° in **11a**, und 114.72(6), 117.72(6) und 122.26(6)° in **8a**; die größten Winkel O2-V1-O3 in beiden Komplexen sind praktisch gleich, auch wenn die Alkylreste verschieden sind (Abb. 31). Betrachtet man nun die wichtigsten Abstände des Komplexes (Tabelle 3), sieht man wie für 8a und 9, dass V-O- und V=O-Bindungslänge im erwarteten Bereich<sup>81</sup> liegen. Der Abstand Vanadium-Stickstoff von 2.2906(18) Å ist auch in diesem Fall etwas länger als einem typischen V-N-Abstand für Komplexe entspricht, die den Amin-Ligand in cis- Position in Bezug auf die Oxogruppe<sup>82-</sup> <sup>83-84</sup> haben.

<b>11a</b> <sup>-</sup> 1/2CH <sub>3</sub> OH				
Abstän	de (Å)	Winkel (°)		
V(1)-O(1)	1.5933(15)	O(1)-V(1)-O(2)	113.76(8)	
V(1)-O(2)	1.8023(13)	O(1)-V(1)-O(3)	118.87(8)	
V(1)-O(3)	1.8092(16)	O(1)-V(1)-O(4)	102.70(7)	
V(1)-O(4)	1.7921(15)	O(2)-V(1)-O(3)	121.94(7)	
V(1)-N(1)	2.2906(18)	O(1)-V(1)-N(1)	89.24(7)	
N(1)-C(1)	1.479(2)	O(2)-V(1)-N(1)	79.44(7)	
N(1)-C(9)	1.480(3)	O(3)-V(1)-N(1)	78.51(7)	
N(1)-C(17)	1.523(3)	O(4)-V(1)-N(1)	167.77(7)	

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 11a<sup>·</sup>1/2CH<sub>3</sub>OH



Abb. 32: Elementarzelle von 11a senktrecht zur ac-Ebene betrachtet (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen).

## 4.1.2.3b Charakterisierung des Komplexes 11a in Lösung

Der Komplex **11a** zeigt in Lösung fast die gleichen Eigenschaften wie Verbindung **8a**. Im <sup>51</sup>V NMR Spektrum in Chloroform bei Raumtemperatur finden sich zwei intensitätsgleiche Signale bei -414 und -457 ppm mit einer Schulter bei ca. -464 ppm (Intensität weniger als 5 %) (Abb. 33, links). Löst man die Verbindung in Toluol, tauchen zwei Signale bei -415 und -457 ppm mit dem selbem Integral auf, während die kleine



Abb. 33: <sup>51</sup>V NMR Spektren von 11a bei Raumtemperatur in CDCl<sub>3</sub> und in Toluol-d<sub>8</sub>.

Schulter in Chloroform die Form eines Signals (bei -465 ppm, 10 % Intensität) annimmt (Abb. 33, rechts).

Auch in diesem Fall erwartet man das Vorhandensein von Konformeren, die im Gleichgewicht miteinander stehen, wie in Schema 13 vorgeschlagen wurde. Im aliphatischen Bereich zeigt das <sup>1</sup>H NMR Spektrum wiederum breite Signale (Abb. 34). Bei Raumtemperatur beobachtet man das dem Kristall-Methanol entsprechende Signal (3.48 ppm), welches verschwindet, sobald die Lösung erwärmt wird. Die Schärfe dieses Signals lässt darauf schließen, dass Kristall-Methanol, wie erwartet, nicht am Gleichgewicht (Schema 13) teilnimmt. Obwohl die Signale breit sind und dadurch die Integration erschwert ist, kann man sie relativ gut zuordnen. Die Intensitäten deuten nicht auf eine mögliche Zersetzung des Produktes hin (Abb. 34).



Abb. 34: <sup>1</sup>H NMR Spektrum ([0.5-6.5]-ppm Bereich) von 11a in CDCl<sub>3</sub> bei 293 K und 330 K.

Im Gegensatz zur Verbindung **8a** war die "Trennung" bzw. das "Einfrieren" der am Gleichgewicht (Schema 13) teilnehmenden Isomeren hier nicht möglich.

2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Messungen (Abb. 35) zeigen zunächst eine Korrelation zwischen den zwei Hauptsignalen bei -410 und -453 ppm. Bei genauer Betrachtung fällt aber auch - die geringer ausfallende - Korrelation zwischen den Signalen bei -426 und -444 ppm auf. Bemerkenswert ist in diesem Fall die Abwesenheit von Tieffeldsignalen, die nicht in Austausch-Prozessen involviert sind.



Abb. 35: 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Spektrum von 11a in CDCl<sub>3</sub> bei RT (Mixing time 2 ms).

# 4.1.2.4 Chlorovanadium(V)-Komplexe 8b und 11b mit den Liganden (*S*,*S*,*S*)-1 und (*R*,*R*,*R*)-4

Durch die Umsetzung eines Äquivalentes des Liganden 1 bzw. 4 mit zwei Äquivalenten Natrium in methanolischer Lösung bildet sich das entsprechende Natriumsalz, das IR-spektroskopisch bestätigt wurde. Die Reaktion zwischen Vanadylchlorid und dem Alkoholat im Molverhältnis 1:1 führt zu den Komplexe **8b** und **11b**, deren Strukturen in Schema 15 vorgeschlagen werden. Die <sup>51</sup>V NMR-Spektren<sup>85</sup> zeigen in diesem Fall, im Gegensatz zur **8a** und **11a**, nur ein Signal (bei -450 ppm in DMSO-d<sub>6</sub> für **8b**, und bei -459 ppm in CDCl<sub>3</sub> für **11b**). Offenbar liegen hier also keine unterschiedlichen, miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies vor.



Schema 15: Darstellung von 8b und 11b.

#### 4.2 Modell-Komplexe für die Koordination von Histidin

Es wurden 2 Synthesewege verfolgt:

-Synthese und Isolierung der Schiffschen Basen und nachfolgende Bildung der Vanadium(IV)-Komplexe.

-In situ-Reaktionen zur Bildung von Vanadium(IV)-Komplexen durch Eintopfreaktion.

4.2.1 Synthese der Schiffschen Basen und nachfolgende Bildung der Vanadium(IV)-Komplexe

#### 4.2.1.1 Ligandensynthese

Schiffbasen wurden durch Kondensation von enantiomerenreinem Phenylethylamin mit unterschiedlichen Aldehyden erhalten. Um Phenylringe mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften einsetzen zu können, wurden als Carbonylverbindungen 2-Hydroxybenzaldehyd, 5-Chloro-2-hydroxybenzaldehyd und 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd eingesetzt (Schema 16). Die Reaktionsprodukte wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden untersucht. Im <sup>1</sup>H NMR wird das Verschwinden des Aldehydprotons und das Erscheinen des Iminprotons beobachtet. Mittels IR-Spektroskopie kann das Auftreten der C=N-Schwingung bei niedrigen Wellenzahlen und das Verschwinden der ursprünglichen C=O-Banden beobachtet werden.

Für die Verbindung 6 war es möglich, gelbe, nadelformige Einkristalle zu erhalten. Das Imin kristallisiert in der Raumgruppe monoklinen C2(Abb.36); im Kristall liegen acht Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Winkel und Abstände liegen im erwarteten Bereich. In der Elementarzelle finden sich Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxyl-Gruppe der und dem Stickstoff: Der O(1)-H---N(1)



Schema 16: Synthese von Schiffbasen

Abstand beträgt 2.605(2) Å und der Winkel 147.03°. Beide Phenyl-Ringe richten sich parallel zueinander aus mit einem Abstand von 10.693 Å. Dadurch resultiert eine besonders geordnete Struktur (Abb. 37).



Abstände	e (Å)
O(1)-C(3)	1.342(3)
N(1)-C(1)	1.258(3)
N(1)-C(8)	1.468(3)
C(2)-C(1)	1.454(3)
C(8)-C(10)	1.524(3)
Winkel	(°)
O(1)-C(3)-C(2)	121.4(2)
C(1)-N(1)-C(8)	119.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122.0(2)
N(1)-C(8)-C(9)	108.83(19)
N(1)-C(8)-C(10)	107.5(2)

Abb. 36: Molekülstruktur von 6: Die Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4: Ausgewählte Struktur-Daten für 6.



Abb. 37: Elementarzelle von 6 (Die Wasserstoff-Brücken sind durch gestrichelte, hellblaue Linien dargestellt).

Die im Schema 14 abgebildeten zweizähnigen Liganden sind nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Deshalb wurde die Darstellung der entsprechenden Vanadium(IV)-Komplexe auf zwei Precursoren eingeschränkt: Vanadylacetylacetonat bzw. Vanadylchlorid. Die Synthese der Verbindung erfolgte nach Bolm<sup>86</sup>: 1 mol Vanadium-Precursor wurde mit 2 mol Ligand 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel wurde dann unter Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

# 4.2.1.2 Synthese und Charakterisierung von *bis*[N-(2-Oxido-5-chlorsalicyliden)-(*S*)-1-phenylethylimin]oxovanadium(IV), 12

Die Reaktion von Vanadyl*bis*(acetylacetonat) mit N-(5-Chloro-2-hydroxy-benzo)-(*S*)-1phenylethylimin (**6**) in Ethanol lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels einen braunen Rückstand (Schema 17). Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert; nach 2 Monaten bei -20 °C kristallisierten rot-braune Einkristalle in Form von Plättchen aus.



Schema 17: Synthese von 12.



Abb. 38: Molekülstruktur von 12. Die Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; fehlgeordnete Atome sind durch Kugeln dargestellt (H-Atome, erste asymmetrische Einheit und Kristall-Toluol Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2 (Abb. 38). Im Kristall liegen acht asymmetrische Einheiten pro Elementarzelle vor.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle **12** sowie zwei Moleküle Kristall-Toluol. In beiden Komplexen ist jeweils einer der vier Phenylringe fehlgeordnet. Die Komplexe zeigen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung (t = 0.66 für das erste Molekül und 0.62 für das zweite), in der die axialen Positionen von den Stickstoffen der Imin-Funktionen besetzt sind. Die zwei Komplexe der asymmetrischen Einheit zeigen unterschiedliche Struktur-Eigenschaften: Sowohl der Winkel N(1)-V(1)-N(2) für das erste Molekül, 164.7(2)°, als auch der im zweiten, N(3)-V(2)-N(4) = 164.6(3)°, weicht vom idealen 180°-Winkel ab. Dasselbe gilt für die Winkel in der trigonalen Ebene: In beiden Komplexen weichen sie von den theoretischen 120°-Winkeln ab. Im ersten Molekül betragen die Werte 116.9(2)°, 117.9(2)° und 125.2(2)°, und in dem zweiten 115.3(3)°, 117.2(3)° und 127.5(3)°. Die beiden Vanadium-Zentren bilden mit den drei Sauerstofffunktionen jeweils eine fast ideale Ebene: V(1) liegt in der O(1)-, O(2)-, O(3)-Ebene (Abstand = 0.012 Å), während der Abstand zwischen V(2) und der O(4)-, O(5)-, O(6)-Ebene nur 0.005 Å beträgt. Die Vanadyl-Abstände, V(1)-O(1) = 1.592(5) Å und

V(2)-O(4) = 1.581(6) Å sind vergleichbar denen andere Verbindungen mit ähnlichen Liganden-Systemen<sup>87</sup>.

Nach der Koordination des Liganden **6** an das Vanadium erwartet man signifikante Änderungen (in Abständen und Winkeln) für die Atome, die an der Koordination an das Vanadium beteiligt sind. In Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die in Abbildung 39 gegenübergestellten Molekülstrukturen von **6** und **12** dargestellt.

Ein aussagekräftiges Beispiel ist die Verlängerung der N=C-Bindung (von 1.258(8) auf 1.295(9) Å) mit der Änderung des entsprechenden Winkels von 119.4(2) auf 116.3(7)°.

Durch die Koordination des Phenolat-Sauerstoffs an das Metall beobachtet man jedoch eine Verkürzung der Bindung von 1.342(3) für O(1)-C(3), auf 1.298(11) Å für O(5)-C(31) (Abb. 39).

	Komplex	12	Ligand	. 6
Abstände (Å)	N(3)-C(37)	1.295(9)	N(1)-C(1)	1.258(3)
	N(3)-C(38)	1.517(9)	N(1)-C(8)	1.468(3)
	C(36)-C(37)	1.435(10)	C(1)-C(2)	1.454(3)
	O(5)-C(31)	1.298(11)	O(1)-C(3)	1.342(3)
	Cl(3)-C(34)	1.754(10)	Cl(1)-C(6)	1.746(3)
Winkel (°)	N(3)-C(37)-C(36)	125.5(8)	N(1)-C(1)-C(2)	122.0(2)
	C(37)-N(3)-C(38)	116.3(7)	C(1)-N(1)-C(8)	119.4(2)
	C(36)-C(31)-O(5)	123.3(7)	C(2)-C(3)-O(1)	121.4(2)
	N(3)-C(38)-C(39)	107.9(6)	N(1)-C(8)-C(10)	107.5(2)

Tabelle 5: Ausgewählte Struktur-Daten für den Vergleich der Strukturen von Komplex 12 und Ligand 6.



Abb. 39: Vergleich zwischen den Molekülstrukturen von Ligand 6 und Komplex 12 (erste Einheit, fehlgeordnete Atome und Lösungsmittel-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Das IR-Spektrum des Komplexes **12** zeigt eine Verschiebung der C=N-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen (von 1634 in **6** nach 1623 cm<sup>-1</sup>): Die Koordination an das Vanadium bewirkt eine Schwächung der Imin-Bindung. Signifikant für die Charakterisierung von Vanadyl-Verbindungen ist die V=O-Streckschwingung, die in diesem Fall bei 984 cm<sup>-1</sup> liegt.

Der Komplex 12, mit V<sup>IV</sup>, ist paramagnetisch. Daher kann man NMR-spektroskopische Methoden nur eingeschränkt einsetzen. Da das Vanadiumzentrum ein ungepaartes Elektron besitzt (d<sup>1</sup>-System), sind diese Verbindungen aber für EPR-spektroskopische Untersuchungen geeignet. Durch die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment des Vanadiumkernes, Kernspin I = 7/2,

resultieren unter isotropen Bedingungen acht Linien, gemäß 2I+1. Bei anisotropen Spektren (z. B. von gefrorenen Lösungen) werden die Signale noch weiter aufgespalten. Wechselwirkungen parallel bzw. senkrecht zum äußerem Feld werden dabei von je zwei g-Faktoren (gi und g.) und Hyperfeinkopplungskostanten (Ai und A.) bestimmt. Die Richtung parallel zum äußeren Magnetfeld ist die z-Achse. Sie fällt mit der Vorzugsrichtung der Vanadiumverbindung, der



Abb. 40: Festlegung eines Koordinationssystems.

Achse der Oxovanadiumeinheit, zusammen (Abb.40). Während der g-Wert, der für ein freies Elektron 2,002319 beträgt, relativ wenig Aussagekraft besitzt, stellt die Kopplungskonstante ein Maß für die Delokalisierung des freien Elektrons vom Vanadium in die koordinierenden Liganden dar. Hohe Werte für A zeigen, dass diese Delokalisierung eher gering ist. A wird maßgeblich durch die Anordung der Liganden am Metallatom beinflusst. Oxovanadium(IV)-Komplexe zeigen normalerweise quadratisch-planare bzw. -bipyramidale Anordnungen, in denen der Vanadyl-Sauerstoff die apikale Position besetzt. In der Literatur wird aber auch über fünffach-koordinierte trigonal-bipyramidale Komplexe berichtet; s.a. die in dieser Arbeit in Kapitel 4.1 beschriebenen Komplexe. In diesen

Verbindungen wird die Koordination am Vanadium durch den sterischen Bedarf der Liganden bestimmt<sup>88</sup> (Abb. 41). Auch dazwischenliegende Anordnungen sind möglich (s.o.).

Bei Raumtemperatur zeigt das EPR-



Abb. 41: Mögliche Anordnungen für V(IV)-Komplexe.

Spektrum der Verbindung **12** einen g-Wert von 1.976 und eine Kopplungskonstante von 92.1  $\times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> (Abb. 42a). Bei tiefer Temperatur wird eine Aufspaltung in zweimal acht Linien beobachtet (Abb. 42b). Die Werte für die g<sub>1</sub> - und g<sub>2</sub> -Parameter sind 1.945 und 1.985, A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> betragen 163 und 57  $\times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>. Diese Ergebnisse stimmen gut mit Literatur-Daten für Vanadyl-Komplexe mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden- Sätzen<sup>89</sup> überein.



Abb. 42: EPR-Spektren von 12 in Toluol bei R.T. (a) und bei 100 K (b).

# 4.2.1.3 Synthese von *bis*[N-(2-Oxido-naphthyliden)-(*S*)-1-phenylethylimin]oxovanadium(IV), 13

Diese Verbindung wurde wie **12** dargestellt (Schema 18). Hellbraune Einkristalle wurden aus einer gesättigten, mit Pentan überschichteten Lösung in Toluol erhalten. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (Abb. 43). Im Kristall liegen vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor (Abb. 44). Jede asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Vanadium-Komplexe, die eine verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung zeigen: Der t-Parameter ist 0.65 für das erste Molekül und 0.74 für das zweite.



Die axialen Positionen der trigonalen Pyramide werden von den Stickstoffen der Imin-Funktionen besetzt. Auch in diesem Fall weichen die Winkel  $N(1)-V(1)-N(2) = 161.97(12)^{\circ}$  und  $N(3)-V(2)-N(4) = 161.45(12)^{\circ}$  von  $180^{\circ}$  ab. Die Winkel in der trigonalen Ebene betragen 119.56(14)°, 117.26(14)° und 123.18(12)° für das erste, und 115.78(14)°, 116.78(14)° und 127.42(12)° für das zweite Molekül. Die beiden Vanadium-Atome liegen praktisch koplanar mit den drei Sauerstoff-Atomen: V(1) liegt in der O(1)-O(2)-O(3)-Ebene (Abstand = 0.000 Å), während der Abstand V(2) von der O(4)-O(5)-O(6)-Ebene 0.015 Å ist. Bindungslängen in den Vanadyl-Einheiten, V(1)-O(1) = 1.611(2) Å und V(2)-O(4) = 1.603(3) Å, sind im erwarteten Bereich.



Abb. 43: Molekülstrukturen von 13. Die Ellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das IR Spektrum des Komplexes **13** zeigt eine starke Bande für die V=O-Streck-Schwingung bei 984 cm<sup>-1</sup> und eine Verschiebung der C=N-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen (von 1630 zu 1626 cm<sup>-1</sup>): In diesem Fall wird aber die Imin-Absorption nicht so stark wie bei der Verbindung **12** verschoben. Wahrscheinlich hat die Delokalisierung über das aromatische p-Systems einen größeren Einfluss als die Koordination an das Vanadium, wodurch man eine geringere Verschiebung beobachtet.

Auch die EPR-Parameter zeigen (in Toluol) die gleiche Tendenz: die Werte liegen bei Raumtemperatur bei 1.972 für  $g_{iso}$  und 99 x10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> für die Kopplungskonstante A<sub>iso</sub>.



Kühlt man das System auf 97 K ab, erhählt man Werte von 1.956 bzw. 1.979 für  $g_1$  und  $g_2$ , und 165 und 64 x10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> für die zwei Kopplungskonstanten  $A_1$  und  $A_2$ .

Abb. 44: Elementarzelle von 13.

# 4.2.1.4 Synthese von *bis*[N-(2-Oxido-salicyliden)-(*R*)-1-phenylethylimin]oxovanadium(IV), 14

Der Komplex 14 konnte nicht entsprechend 12 und 13 synthetisiert werden: Wiederholte Versuche, VO(acac)<sub>2</sub> und Ligand 5 miteinander umzusetzen, erwiesen sich als erfolglos. Es wurde deswegen eine reaktivere Ausgangsverbindung ausgewählt. Mit Vanadylchlorid als Precursor konnte das gewünschte Produkt als purpurrotes Pulver erhalten werden (Schema 19).



Schema 19: Synthese von 14.

14 kristallisierte aus einer Toluol-Lösung in roten rechteckigen Einkristallen aus (orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ).

Im Gegensatz zu den anderen zwei Schiffbase-Vanadium(IV)-Verbindungen zeigt der Komplex **14** eine verzerrt quadratisch planare Anordnung (Abb. 45) mit einem t-Wert von 0.44. N(1), N(2), O(2) und O(3) bilden eine Ebene. Die Vanadylgruppe ist 0.564 Å von dieser Ebene entfernt. Die Winkel zwischen den Liganden in *trans* Positionen und dem Vanadium, 159.65(10)° für N(1)-V(1)-N(2) und 133.28(11)° für O(2)-V(1)-O(3), weichen sehr stark von den idealisierten 180° ab, entsprechend einer Struktur, die zwischen der trigonal-bipyramidalen und der quadratisch-pyramidalen Anordnung liegt.

In der Elementarzelle liegen vier Formeleinheiten zusammen mit vier Molekülen Kristall-Toluol vor, die in der Abb. 46 mit Pfeilen markiert wurden.



Abb. 45: Molekülstruktur von 14. Die Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome und das Kristall-Toluol wurden auf Grund der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die infrarotspektroskopischen Daten bestätigen die vollständige Koordination des Liganden an das Zentralatom durch die Verschiebung der C=N-Bande (von 1626 in 5 zu 1616 cm<sup>-1</sup> in 14) und das Auftreten der neuen V=O-Schwingungsbande bei 989 cm<sup>-1</sup>. Vergleicht man die wichtigsten Abstände dieser drei Vanadyl-Schiffbase-Verbindungen 12, 13 und 14 miteinander (Tabelle 6), so fallen vor allem die Unterschiede in den V=O-Bindungslängen auf: Diese Bindung ist in den Komplexen 12 und 14 kürzer (1.59 Å) als in

**13** (1.61Å). Die unterschiedlichen Substituenten am Phenylring der Aldehydkomponente der Schiff-Base (Cl in **6**, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> in **7**) sind für die unterschiedlichen Bindungslängen der V-N-Bindung verantwortlich, da sie durch mesomere und induktive Effekte die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares des Stickstoffs beeinflussen. Der V-N-Abstand beträgt 2.085(6) in **12** und 2.065(3) Å in **13**, während die V-N-Bindungsabstände für **14**, wo ein Substituent fehlt, signifikant länger sind (2.112(3) u. 2.100(3) Å).

Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffen und den Atomen, die direkt an das Vanadium gebunden sind, werden gleichfalls beeinflusst. Die O-C Einfachbindung im Komplex **12** ist um 0.02 Å kürzer als die in **13** und **14**. Das ist wahrscheinlich auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Chloro-Substituents in *para*-Stellung zum koordinierenden Sauerstoff zurückzuführen. Die N-C-Einfachbindungen und N=C-Doppelbindungen sind in den drei Komplexen jedoch gleich (1.51 und 1.28 Å), was aber zu erwarten ist, da die Imin-Funktion keinen Substituenteneinflüssen mehr unterliegt.



Abb. 46: Projektion auf der bc-Ebene der Elementarzelle für 14. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Pfeile markieren Kristall-Toluol.

Komplex 12		Kon	Komplex 13		Komplex 14	
		Abst	ände (Å)			
V(1)-O(1) V(1)-O(2) V(1)-O(3) V(1)-N(1) V(1)-N(2) O(2)-C(1) N(1)-C(7)	1.592(5) 1.915(4) 1.912(4) 2.076(6) 2.085(6) 1.345(8) 1.279(8)	V(1)-O(1) V(1)-O(2) V(1)-O(3) V(1)-N(1) V(1)-N(2) O(2)-C(3) N(1)-C(1)	1.611(2) 1.904(3) 1.900(3) 2.085(3) 2.065(3) 1.327(4) 1.283(4)	V(1)-O(1) V(1)-O(2) V(1)-O(3) V(1)-N(1) V(1)-N(2) O(2)-C(1) N(1)-C(7)	1.592(2) 1.910(2) 1.905(2) 2.112(3) 2.100(3) 1.324(4) 1.283(4)	
N(1)-C(8)	1.513(8)	N(1)-C(13)	1.521(5)	N(1)-C(8)	1.506(4)	

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von 12, 13 und 14.

Diese Schiffbase-Komplexe enthalten ein N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Donorsatz und sind deshalb nur bedingt Modell-Verbindungen für die Haloperoxidasen, da in diesen ein NO<sub>4</sub>-Ligandensystem vorliegt. Hier geht es aber um die Modellierung der Koordination des Stickstoffs aus dem Histidyl-Rest. In der VCIPO aus dem Pilz *Curvularia inaequalis* beträgt diese Bindung 2.25 Å<sup>18</sup>, während sie in der VBrPO aus der braun Algae *Ascophyllum nodosum* auf 2.11 Å verkürzt ist<sup>32</sup>. Der Komplex **14**, mit einem V-N Abstand von 2.11 Å, modelliert diesen Bindungsmodus also sehr gut.

Betrachtet man nun die EPR-Daten dieser drei Schiff-Base Komplexe (die Spektren wurden im selben Lösungsmittel (Toluol) und bei der gleichen Temperatur aufgenommen, Tabelle 7), so sieht man, dass die Werte im Rahmen der Fehlergrenzen annähernd gleich sind. Eine Änderung der Struktur des Komplexes durch Koordination des Lösungsmittels in der axialen Position ist auszuschließen, weil Toluol keine kooordinativen Eigenschaften besitzt (Reaktionsgleichung 2), so dass nur die elektronischen Eigenschaften des Liganden für die EPR-Parameter verantwortlich sind<sup>89</sup>.



#### **Reaktionsgleichung 2.**

Interessanterweise zeigen die EPR-Parameter der reduzierten Form der VBrPO aus *Ascophyllum nodosum* (Messungen in Citratpuffer bei pH 8.4 und pH 4.2) einige Ähnlichkeiten mit den Daten dieser drei Schiff-Base-Komplexe; Tabelle 7. Während die

Unterschiede für  $g_i$  und  $g_i$  bei unterschiedlichem pH nicht besonders ausgeprägt sind, nehmen  $A_{iso}$ ,  $A_i$  und  $A_i$  im Enzym mit abnehmendem pH zu, was auf eine Protonierung einer funktionellen Gruppe am oder in der Nähe des Vanadiums zurückgeführt werden kann<sup>90</sup>.

	Raumter	mperatur	Tieftemperatur			
	A <sub>iso</sub> *	g <sub>iso</sub>	$A_{i} *$	A_ *	g	g_
12	92	1.976	163	57	1.945	1.985
13	99	1.972	165	64	1.956	1.979
14	96	1.978	161	59	1.948	1.989
<b>Red. Form</b> <i>A.n.</i> (Citrat, hoher pH)	87	1.969	160	50	1.948	1.979
<b>Red. Form</b> <i>A.n.</i> (Citrat, niedriger pH)	93	1.970	167	55	1.950	1.980

Tabelle 7: EPR-Daten für die Schiff-Basen Komplexe 12, 13, 14 und für die reduzierte Form der VBrPO aus Ascophyllum nodosum<sup>90</sup> bei Raum- und Tieftemperatur. \* = x  $10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.

Obwohl die Spektren der Komplexe und die des reduzierten Enzyms nicht unter denselben Reaktionsbedingungen aufgenommen wurden und dadurch der Vergleich nur eingeschränkt vorgenommen werden kann, lässt sich sagen, dass **12** das Enzym bei niedrigem pH und **14** bei höherem pH gut modelliert.

# 4.2.2 In situ-Reaktionen zur Bildung von Imin-Vanadium(IV)-Komplexen des Typs VO(O<sub>2</sub>N)H<sub>2</sub>O

Verbindungen des Typs  $V^{IV}O(O_2N)(H_2O)$  stellen wegen ihres  $O_2N$ -Ligandensatzes aussagekräftige Modelle für das aktive Zentrum der reduzierten Form der VHPO dar, deren Struktur bisher noch nicht bekannt ist.

Die Synthese derartiger Komplexe ist seit längerem bekannt<sup>91-92</sup> und erfolgt in einer Eintopfreaktion, in der eine Aldehydkomponente mit einer Aminkomponente (normalerweise einer Aminosäure) zur entsprechenden Schiffbase reagiert, die in Anwesenheit von Vanadylsulfat in einem Wasser/Ethanol Gemisch das gewünschte Produkt bildet. Da der Erfolg der Darstellung vom pH-Wert der Lösung abhängig ist (Hydrolyse der Iminfunktion im sauren Bereich) wird die Reaktion mit Natriumacetat gepuffert.

In dieser Arbeit wurden *o*-Vanillin mit Tyrosinmethylester, und Salicylaldehyd mit Tryphtophan kondensiert (Schema 20).



Schema 20: In situ Reaktionen für die Synthese von Imin-Vanadium(IV)-Komplexen.

Das Produkt 15 fiel aus der wässrig-alkoholischen Lösung als hellgrüner Feststoff aus, während 16 als graues Pulver isoliert wurde. In beiden Fällen gelingt es nicht, die Verbindungen in kristalliner Form zu erhalten: Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse, welche die Anwesenheit eines Äquivalents Wasser anzeigte. Das Wasser in der Koordinationssphäre verhindert die Entstehung von Dimeren<sup>93-94</sup>, die für solche Salicyliden-Komplexe bekannt sind. Strukturvorschläge für die Verbindungen sind in Schema 20 gezeigt. Die Vorschläge basieren auf der Tatsache, dass Oxovanadium-Komplexe mit einem O<sub>4</sub>N-Ligandensatz häufig eine tetragonal-pyramidale Anordnung zeigen, wobei die apikale Position von der Oxo-Gruppe besetzt wird<sup>36</sup>. Das IR-Spektrum zeigt für beide Verbindungen die charakteristische V=O-Valenzschwingung bei 986 15 bzw. 984 cm<sup>-1</sup> 16, die Iminschwingung bei 1626 cm<sup>-1</sup>, und die Schwingungen der Carboxylatfunktion, die - wie die Differenz von 276 cm<sup>-1</sup> zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Schwingung zeigt - einzähnig end-on koordiniert. Abb. 47 zeigt das IR-Spektrum der Verbindung 16. Hier ist die Abwesenheit einer Ester-Schwingung (erwartet bei ca. 1750 cm<sup>-1</sup>) bemerkenswert: Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen wird diese Funktion vermutlich hydrolysiert (diese Tatsache wurde auch mittels Elementaranalyse bestätigt). Die wichtigsten Absorptionen im IR Bereich sind: 3412 für OH, 1626 für COO<sub>as</sub>, 1350 für COO<sub>s</sub>, und 986 für VO; vergl. Abb. 47.



Abb. 47: IR-Spektrum von 16.

### 4.3 Katalytische Oxidation von Sulfiden

Wie bereits erwähnt, katalysieren VHPOs unter leicht sauren Bedingungen die asymmetrische Oxidation organischer Sulfide (Thioether)<sup>31</sup>.

Um den Mechanismus der enzymatischen Sulfoxidation zu verstehen, wurden hier die Komplexe **8a**, **9**, **10** und **11a** als Katalysatoren in der Oxidation prochiraler Thioether eingesetzt. In der Literatur werden verschiedene chirale Vanadium-Verbindungen mit Schiffschen Basen als Liganden<sup>41, 95</sup> als Oxidationskatalysatoren beschrieben (s. Stand der Forschung). In der vorliegenden Arbeit werden solche Untersuchungen daher mit Oxovanadium(V)-Komplexen vorgenommen, die *Aminoalkoholate* als Liganden enthalten. Die Tatsache, dass unterschiedliche VHPOs die Oxidation desselben Substrats mit unterschiedlichen Ausbeuten und e.e., sowie unterschiedlicher Selektivität katalysieren, sollte durch Variation des prochiralen Sulfids, des Oxidans', und des Komplexes untersucht werden.

Die Reaktionen wurden mit zwei verschieden Alkylhydroperoxiden (Cumylhydroperoxid, CHP, und *tert*-Butylhydroperoxid, TBHP) als Oxidationsmitteln durchgeführt. Da die Komplexe wasserempfindlich sind, konnte kein Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Es wurde in Dichlorethan (DCE) gearbeitet mit einem Substrat/Oxidans/Katalysator-Verhältnis von 10/10/1, und mit den entsprechenden Konzentrationen von 0.1M/0.1M/0.01M. Um den Einfluss des Substrats zu untersuchen, wurden außerdem zwei Sulfide eingesetzt: Methyl-*p*-tolylsulfid (MeS*p*Tol) und Benzylphenylsulfid (BzSPh). Als Oxidationsprodukte entstehen neben den Sulfoxiden (SO) auch Sulfone (SO<sub>2</sub>).



4.3.1 Oxidation von MeSpTol mit CHP (Katalysatoren: 8a, 9 und 10)

Schema 21

In Schema 21 ist die Oxidation von MeSpTol mit Cumylhydroperoxid abgebildet. Die Komplexe **8a**, **9** und **10** wurden als Katalysatoren eingesetzt. In Tabelle 8 werden die

#	$SO: SO_2^a$	e.e. (%) <sup>b</sup>	Ausbeute (%) <sup>c</sup>	Zeit (Min.)	Katalysator
1	85:15	31.2 ( <i>S</i> )	100	150	<b>8</b> a
2	72:28	23.0 (S)	100	720	9
3	94:6	11.0 ( <i>S</i> )	100	540	10

Ergebnisse dieser drei Reaktionen zusammengefasst. Zunächst sieht man, dass in allen drei Fällen der Oxidant komplett verbraucht wird.

#### Tabelle 8: Oxidation von MeSpTol mit CHP

a) Durch GC-Analyse bestimmt.

b) Durch HPLC-Analyse bestimmt.

c) Auf das Oxidationsmittel bezogen.

Die besten Resultate wurden erzielt, wenn der Komplex drei chirale Zentren hat: Das bedeutet, dass die Anwesenheit eines zusätzlichen chiralen Kohlenstoffs eine wichtige Rolle für die asymmetrische Induktion spielt. (#1 im Vergleich zu #2 und #3 in Tabelle 8). Der Unterschied im e.e. bei den von Komplexen 9 und 10 katalysierten Reaktionen resultiert wahrscheinlich aus dem größeren sterischen Anspruch des Isopropyl- im Vergleich zum Benzyl-Rest.

Die Graphik Abb.48 zeigt den Reaktionsverlauf für die Oxidation #1 (Tabelle 8). Die Entstehung von Sulfon (mit lila Punkten gekennzeichnet) beinflusst nicht die Menge an enantiomerem Überschuss (gerade grüne Linie). Die Peroxospezies kann zwischen den zwei chiralen Sulfoxiden bei der weiteren Oxidation zum Sulfon nicht unterscheiden. Das Sulfoxid wurde in derselben Konfiguration wie der eingesetze Komplex erhalten.



Abb. 48: Reaktionsverlauf für die Oxidation von MeSpTol in Anwesenheit des Komplexes 8a.

Wiederum wird eine Ausbeute von 100% erhalten, wenn die Reaktion durch den Komplex 11a oder das *in situ* System VO(O*i*Pr)<sub>3</sub>/L4 katalysiert wird (Tabelle 9).

Die Verteilung der Produkte (SO/SO<sub>2</sub>) ist in beiden Fällen ähnlich, die enantiomeren Überschüsse sind praktisch gleich. Das lässt vermuten, dass in Lösung die selbe aktive Spezies vorliegt, die den Sauerstoff auf das Substrat überträgt.

#	$SO: SO_2^a$	e.e. (%) <sup>b</sup>	Ausbeute (%) <sup>c</sup>	Zeit (Min.)	Katalysator
1	88:12	26.0 ( <i>R</i> )	100	120	<b>11a</b>
2	94 : 6	25.0 ( <i>R</i> )	100	30	<b>VOL4(OiPr)</b> <sup>d</sup>

Tabelle 9: Oxidation von MeSpTol mit CHP.

a) Durch GC-Analyse bestimmt.

b) Durch HPLC-Analyse bestimmt.

c) Auf das Oxidationsmittel bezogen.

d) In situ dargestellter Komplex  $(VO(OiPr)_3 / 4 = 1/1)$ .

Für beide Reaktionen wird ein Peroxokomplex als Intermediat postuliert. Diese Annahme wurde durch <sup>51</sup>V-NMR Spektroskopie bestätigt. In Abb. 49 zeigt das Spetrum **a** ein neues Signal bei -510 ppm, welches auftritt, sobald zur Lösung des *in situ*-Systems 1.0 Äquivalent Hydroperoxid gegeben wird. Die Entstehung eines Signals mit derselben chemischen Verschiebung (Abb. 49 Spektrum **b**, mit einem Stern gekennzeichnet) wird beobachtet, wenn zu dem in CDCl<sub>3</sub> gelösten Komplex **11a** ein Äquivalent des Oxidationsmittels zugegeben wird. Um die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den Oxidationen einzustellen, wurden die Messungen bei 273 K durchgeführt. Die Zuordnung des Signals zu einer Monoperoxospezies wird durch die Literatur bestätigt<sup>59, 96</sup>.



Abb. 49: <sup>51</sup>V NMR Spektren in CDCl<sub>3</sub> bei 273 K. a: *in situ* System + 1.0 eq. TBHP. b: 11a + 1.0 eq. TBHP; \* = - 510 ppm, aktive Monoperoxo-Spezies.

Ein denkbarer Mechanismus für die katalytische Oxidation wird in Schema 22 vorgeschlagen: Das Oxidans koordiniert an den Vanadium-Precursor, wobei ein Monoperoxo-Komplex mit ?<sup>2</sup>-gebundenem Alkylperoxid gebildet wird, **b**. Der *side-on* Bindungsmodus der Peroxogruppe ist die bevorzugte Koordination an das Metall in organischen Lösungsmitteln<sup>97</sup>. Da der dreizähnige Ligand infolge des Chelateffektes sehr fest sitzt, ist davon auszugehen, dass die Koordination des Peroxids unter Austausch der Alkoxogruppe erfolgt (s. unten). Der Peroxokomplex transferiert den Sauerstoff zum Sulfid und liefert dadurch das Sulfoxid. Der Rest R<sup>1</sup>O verbleibt am Vanadium; durch Umesterung, **c** in Schema 22, wird der Katalysator zurückgebildet. Auch der direkte Weg, **d**, ist denkbar.



Schema 22: Vorgeschlagener Mechanismus.

Der e.e. ist derselbe, wenn statt **11a** als Katalysator **11b** (mit einem Chloro statt der Methoxygruppe) verwendet wird, was die oben angesprochene Vermutung bezüglich der Position, in der der Peroxoligand in den Komplex eintritt, bestätigt: In Abb. 50 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des isolierten Sulfoxids der Umsetzung mit **11b** gezeigt; die Diskriminierung der beiden Enantiomeren des MeSOPh erfolgt hier über die beiden Diastereomeren, die mit Pirkle-Alkohol ((*R*)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol) gebildet werden: Das Methylsignal, unteres Spektrum in Abb. 50, wird nach der Zugabe

von ca. 5 Äq. Pirkle Alkohol (P.A.) hochfeld verschoben und in zwei Signale aufgespalten, deren Intensitätsverhältnis den e.e. ergibt (oberes Spektrum).



Abb. 50: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Methylsignals des  $CH_3SOPh$  in  $CDCl_3$  (unten) und mit (R)-(-)-Pirkle Alkohol (oben).

Da die Komplexe **8a** und **11a** die besseren Ergebnisse im Bezug auf den e.e. des Sulfoxids lieferten (s. Tabelle 8 und 9), wurden sie intensiver untersucht. Sie besitzen, im Vergleich zu den Komplexen **9** und **10**, ein zusätzliches chirales Zentrum, das vermutlich für den Prozess der chiralen Erkennung wichtig ist.

### 4.3.2 Oxidation von BzSPh mit CHP und TBHP (Katalysatoren 8a und 11a)





Die Ergebnisse der asymmetrischen Oxidation von Benzylphenylsulfid (Schema 23) sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Mit CHP wurde eine Ausbeute von 100% beobachtet. In Abb. 51 werden die Reaktionsverläufe gezeigt: der e.e. ist ca. 10% höher wenn die Reaktion durch den Komplex **8a** katalysiert wird (grüne Geraden in der Graphik). Betrachtet man die Reaktion mit *t*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel (#3 und #4 in Tabelle 10), sinken Ausbeute und enantiomer Überschuss. Höchstwahrscheinlich ist wegen

der im Oxidanten zusätzlich vorhandenen Methylgruppe die Bildung einer Peroxospezies
(Schema 20, b) sterisch gehindert, sodass zwischen den zwei prochiralen Seiten des Sulfids
nicht mehr unterschieden werden kann.

#	Oxidant	$SO: SO_2^a$	e.e. (%) <sup>b</sup>	Ausbeute (%) <sup>c</sup>	Zeit (Min.)	Katalysator
1	CHP	79 : 21	23.6 ( <i>S</i> )	100	270	8a
2	CHP	79 : 21	14.5 ( <i>R</i> )	100	95	11a
3	TBHP	87 : 13	4.7 ( <i>S</i> )	72	120	8a
4	TBHP	85 : 15	4.0 ( <i>R</i> )	86	120	11a

#### Tabelle 10: Oxidation von BzSPh mit CHP und TBHP

- a) Durch GC-Analyse bestimmt.
- b) Durch HPLC-Analyse bestimmt.
- c) Auf das Oxidationsmittel bezogen.



Abb. 51: Reaktionsverlauf für die Oxidation von BzSPh mit CHP in Anwesenheit des Komplexes 8a (links) und des Komplexes 11a (rechts).

### 4.3.3 Oxidation von MeSpTol mit TBHP (Katalysatoren 8a und 11a)

Wenn man schließlich die Oxidation von MeSpTol mit TBHP in Gegenwart der beiden Katalysatoren betrachtet (Schema 24), fällt die Ausbeute auf 60% und der e.e. auf ca. 24% (Tabelle 11). Auch in diesem Fall scheint die *t*-Butylgruppe und nicht die unterschiedlichen Reste R am Liganden die Unterschiede zu dominieren.



#	$SO: SO_2^a$	e.e. (%) <sup>b</sup>	Ausbeute (%) <sup>c</sup>	Zeit (Min.)	Katalysator
1	100:0	24.8 (S)	58	120	8a
2	100:0	22.0 ( <i>R</i> )	69	120	<b>11a</b>

#### Tabelle 11: Oxidation von MeSpTol mit TBHP

a) Durch GC-Analyse bestimmt.

b) Durch HPLC-Analyse bestimmt.

c) Auf das Oxidationsmittel bezogen.

Der größte Enantiomerenüberschuss an Sulfoxid in den hier beschriebenen Versuchen betrug ca. 30%, was nicht besonders hoch ist, wenn man an der chiralen Induktion des Verlaufes interessiert ist. Ein Grund für die geringe asymmetrische Erkennung könnte sterischer Natur sein. Für das gleiche Substrat aber zwei unterschiedliche Oxidationsmittel sind Ausbeute und e.e. bei Verwendung von CHP als Oxidant deutlich besser.

Um einen Überblick über die Faktoren zu erhalten, die den Mechanismus der asymmetrischen Oxidation beinflussen bzw. regulieren, werden in Tabelle 12 die Ergebnisse der durch **8a** katalysierten Reaktionen zusammengefasst. Zwei sterisch unterschiedliche Sulfide (MeS*p*Tol und BzSPh) wurden jeweils mit zwei verschiedenen Oxidationsmitteln (CHP und TBHP) oxidiert.

#	Sulfid	Oxidant	e.e. (%) ( <i>S</i> )	Ausbeute (%)
1	MeSpTol	CHP	31.2	100
2	BzSPh	CHP	23.6	100
3	MeS <i>p</i> Tol	TBHP	24.8	58
4	BzSPh	TBHP	4.7	72

Tabelle 12: Oxidation von Alkyl-arylsulfiden mi	t organischen Peroxiden in Anwesenheit von 8a.
---	--

Vergleicht man die Ergebnisse für dasselbe Oxidans aber die zwei unterschiedlichen Sulfide, so sind die Resultate für MeS*p*Tol besser, also dort, wo ein stärkerer sterischer Anspruch der Reste am S vorliegt.

Betrachtet man nun die Kristall-Struktur des Komplexes **8a**, so wird erkennbar, dass das Oxidationsmittel aus sterischen Gründen nur vor der hinteren Seite angreifen kann (in Abb. 52 mit einem Pfeil angezeigt), d.h. weit entfernt von den chiralen Zentren. Das Vorhandensein von mehr als einem Isomer in der Lösung (s. S. 24 u. folgende) hat eine geringere asymmetrische Induktion zur Folge, weil sich mehrere Übergangszustände bilden können (Schema 22).



Abb. 52: Mögliche Angreifseite des Peroxids an das Vanadium-Zentrum in 8a.

Der Tryptophan-haltige Oxo-Vanadium(IV) Komplex **16** wurde ebenfalls als Katalysator für die in Schema 21 dargestellte Reaktion eingesetzt. Nach 540 Minuten betrug die Ausbeute 91%, aber das Sulfoxid wurde in racemischer Form erhalten. Die Bildung von Sulfon wurde nicht beobachtet. Der Mangel an asymmetrischer Induktion könnte auf die Struktur des Komplexes zurückgeführt werden: Nur ein chirales Zentrum, das auch relativ weit entfernt vom aktiven Metall liegt, ist wahrscheinlich nicht genug, um eine geeignete chirale Umgebung in der Nähe des Vanadiums zu schaffen. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit den Resultaten von Bolm *et al.*<sup>86</sup>, wo auch mit Schiff-Base-Oxovanadium(IV)-Komplexen nur racemisches Sulfoxid erhalten wurde.



# 5.1 Zusammenfassung

## Modelle für die Sulfidoxigenase-Aktivität vanadatabhängiger Haloperoxidasen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung des aktiven Zentrums vanadatabhängiger Haloperoxidasen. Derartige Peroxidasen kommen hauptsächlich in marinen Algen vor, wurden aber auch in einem niederen Pilz und in einer Flechte gefunden. Allen ist gemeinsam, dass Vanadat(V) im aktiven Zentrum kovalent an ein Histidin gebunden ist, wobei Vanadium trigonal-bipyramidal koordiniert ist. Neben der originären Funktion dieser Enzyme, der Oxidation von Halogenid mittels Peroxid zu Unterhalogeniger Säure, wurde auch eine Sulfidoxigenase-Aktivität beobachtet, wobei bei der Verwendung prochiraler Sulfide als Substrate die Bildung der Sulfoxide meist enantioselektiv erfolgt. Die in der Arbeit dargestellten Modellkomplexe werden in Hinblick auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Sulfidoxidation mit chiraler Induktion untersucht.

Als geeignete Modelle wurden zwei unterschiedliche Systeme ausgewählt: Das erste System umfasst Vanadiumkomplexe mit bi- und trichiralen Amino-*bis*(ethanolaten), die über einen ONO-Ligandensatz verfügen und mithin die Koordinatiossphäre des Vanadiums in den Enzymen ( $O_4N$ ) dann zu modellieren vermögen, wenn zusätzlich zwei Sauerstofffunktionen, z.B. in Form der doppelt gebundenen Oxogruppe und eines Alkoxoliganden eingebracht werden. Das zweite System betrifft Vanadiumkomplexe mit Schiffbaseliganden aus Salicylaldehyden und Phenylethylamin oder Aminosäuren. Solche Liganden verfügen über eine Iminfunktion, mit der die Koordination des Histidins in den Enzymen modelliert wird.

Die chiralen Aminoalkohole H<sub>2</sub>L, **1-4**, wurden durch Ringöffnungsreaktion aus Epoxiden und Aminen dargestellt, wie dies in der Abb. S1 gezeigt ist.



Abb. S1: Synthese enantioreiner Aminoalkohole.

Die Umsetzung von H<sub>2</sub>L mit Oxovanadium-*tris*(isopropylat), VO(O*i*Pr)<sub>3</sub>, im Methanol führte zu Komplexen der Zusammensetzung [VO(OMe)L] (**8a**, **9**, **10**, **11a**), von denen **8a**, **9** und **11a** mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden konnten; vergl. Abb. S2. Bei Umsetzung von Na<sub>2</sub>L mit VOCl<sub>2</sub> werden die Chlorokomplexe [VOCl(L)] (**8b**, **11b**) erhalten. Die Komplexe zeigen die für Vanadiumkomplexe der Koordinationszahl 5 seltene trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit der Methoxogruppe und dem Amin-N in den axialen Positionen. Die Verzerrungen in Richtung auf eine tetragonale Pyramide liegen bei  $\tau$ -Werten von 0.75 bis 0.65.



Abb. S2: Molekülstrukturen von 8a, 9 und 11a<sup>-</sup>1/2CH<sub>3</sub>OH.

Detaillierte <sup>1</sup>H und insbesondere <sup>51</sup>V-NMR Untersuchungen der Lösungen dieser Komplexe zeigen, dass in Lösung komplexe Gleichgewichte vorliegen, an denen einerseits Monomere und Dimere (oder Oligomere) beteiligt sind, andererseits Isomere, die sich aus unterschiedlichen Ligandenanordnungen in der trigonalen Bipyramide ergeben (Abb. S3). Im Falle der Verbindung **8a** z.B. werden die Austauschverhältnisse, an denen vier der insgesamt fünf in Lösung vorliegenden Spezies beteiligt sind, durch das 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Spektrum der Abb. S4 beschrieben.



Abb. S3



Abb. S4: 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Spektrum von 8a in CDCl<sub>3</sub>.

Schiffsche Basen HL' aus Salicylaldehyden (sal) und Phenylethylamin reagieren mit  $VO(acac)_2$  (acac = Acetylacetonat(1-)) zu den verzerrt trigonal-bipyramidalen  $V^{IV}$  Komplexen [VO(L')<sub>2</sub>] **12** und **13** (sal = 5-Chloro-salicylaldehyd bzw. 2-Hydroxy-naphthaldehyd(1)), bzw. mit VOCl<sub>2</sub> zum verzerrt tetragonal-pyramidalen Komplex **14** (sal = Salicylaldehyd). Die  $\tau$ -Parameter liegen bei 0.66 (**12** und **13**) bzw. 0.44 (**14**). **12**, **13**, **14** und der Ligand **6** (sal = 5-Chloro-salicylaldehyd) konnten strukturell charakterisiert werden; vergl. Abb. S5 und S6.



Fig. S5: Vergleich zwischen den Molekülstrukturen von Ligand 6 und Komplex 12.

Die Komplexe zeigen im EPR Eigenschaften, die denen der reduzierten Peroxidasen sehr ähnlich sind. So nehmen die für die Bindungsmodi und elektronischen Eigenschaften besonders aussagekräftigen parallelen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten



A<sub>1</sub> im anisotropen Spektrum Werte zwischen 161 und 165  $\cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>, in der reduzierten Peroxidase aus *A. nodosum* in Abhängigkeit vom pH Werte von 160-167  $\cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> an.

Abb. S6: Molekülstrukturen von 13 (links) und 14 (rechts).

Werden als Aldehydkomponente *o*-Vanillin und als Aminkomponente Tyrosin oder Tryptophan eingesetzt, so erhält man mit den daraus resultieren Schiffbasen Komplexe der Zusammensetzung [VO(H<sub>2</sub>O)L'].

Die Komplexe **8a**, **9**, **10**, **11a** und das *in situ* System  $VO(OiPr)_3/L4$  wurden als Katalysatoren in der Oxidation prochiraler Sulfide (Methyl-*p*-Tolylsulfid, MeS*p*Tol; Benzylphenylsulfid, BzSPh) mit Cumylhydroperoxid (CHP) oder *t*-Butylhydroperoxid (TBHP) eingesetzt und das Produktspektrum hinsichtlich Zeitablauf und Verteilung auf die Oxidationsprodukte Sulfoxid (SO) und Sulfon (SO<sub>2</sub>) sowie den Enantiomerenüberschuss (e.e.) hin untersucht. Ein typisches Beispiel zeigt die Abb. S7.



Abb. S7: Reaktionsverlauf für die Oxidation von MeSpTol mit CHP.

Alle eingesetzten Komplexe wirken als enantioselektive Katalysatoren, wenn auch in Abhängigkeit vom Komplex, vom Substrat und vom Oxidationsmittel mit unterschiedlichen e.e. Besonderes hohe Umsätze (von 100%) und brauchbare e.e. (von bis zu 31%) ergeben sich mit dem Katalysator 8a (vergl. Abb. S2 links) bei Verwendung von MeSpTol (mit sehr unterschiedlichen Resten R am Schwefel) und des sterisch weniger belasteten CHP. Wie <sup>51</sup>V NMR-Untersuchungen von Lösungen des Komplexes **11a** (Abb. S2 rechts) bzw. des Systems VO(OiPr)<sub>3</sub>/L4 in CDCl<sub>3</sub> in Gegenwart von TBHP zeigen, ist ein Peroxokomplex des Vanadiums, wahrscheinlich der Zusammensetzung [VO(OOR)L] die aktive Spezies. Der auf dieser Basis vorgeschlagene Mechanismus der Sulfidoxigenierung ist in Abb. S8 dargelegt.



Abb. S8: Vorgeschlagene Mechanismus der Sulfidoxigenierung.

## 5.2 Summary

#### Models for the sulfideoxigenase activity of vanadate-dependent haloperoxidases

The objective of the present work is to model the active centre of vanadate-dependent peroxidases. These peroxidases mainly occur in marine algae, but have also been found in a primitive fungus and in a lichen. A common feature is the active centre vanadate, covalently bound to a histidine, with vanadium in a trigonal-bipyramidal environment. Apart of the original function of these enzymes, the oxidation of halides to hypohalous acids by peroxide, a sulfideoxigenase activity has also been noted. In case of prochiral sulfides as substrates, the formation of the sulfoxides in most cases is enantio-selective. The model compounds synthesised in this work are investigated with respect to their potential as catalysts in sulfide oxidation with chiral induction.

Two different systems have been chosen as suitable models: the first of these systems comprises vanadium complexes with bi and trichiral amino-bis(alcoholates), which have available an ONO-donor set and thus can model the coordination sphere of vanadium in the enzymes ( $O_4N$ ) if two additional oxygen functions are provided, such as the doubly bonded oxo group along with an alkoxo ligand. The second system encompassed vanadium complexes with Schiff base ligands based on salicylaldehydes and phenylethylamine or amino acids. These ligands contain an imine function and thus model the coordination of histidin in the enzymes.

The chiral aminoalcohols  $H_2L$ , **1-4**, were prepared by ring-opening reactions from epoxides and amines as shown in Fig. S1.



Fig. S1: Synthesis of enantiopure aminoalcohols.
The reaction of H<sub>2</sub>L with oxovanadium-tris(isopropylate), VO(OiPr)<sub>3</sub> in methanol yields the complexes [VO(OMe)L] (**8a**, **9**, **10**, **11a**), **8a**, **9** and **11a** have been characterised by Xray diffraction; cf. Fig. S2. If Na<sub>2</sub>L is reacted with VOCl<sub>2</sub>, the chloro complexes [VOCl(L)] (**8b**, **11b**) are generated. The compounds exhibit the trigonal-bipyramidal coordination geometry, which is rare in vanadium complexes of coordination number 5. The methoxy ligand and the amin-N occupy the axial positions. Distortions towards the square pyramid are quantified by  $\tau$  values between 0.75 and 0.65.



Fig. S2: Crystal structures of 8a, 9 and 11a<sup>-1</sup>/2CH<sub>3</sub>OH.

Detailed <sup>1</sup>H and, in particular, <sup>51</sup>V NMR investigations of solutions of the complexes reveal complex equilibria, with the participation of (i) monomers and dimers (or oligomers) and (ii) isomers resulting from differing arrangements of the ligand system in the trigonal bipyramid (Fig. S3). In the case of compound **8a**, e.g., the equilibrium situation for four of the overall five species present in solution is appropriately described by the 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR spectrum shown in Fig. S4.



Fig. S3



Fig. S4: 2D-EXSY <sup>51</sup>V NMR Spectrum of 8a in CDCl<sub>3</sub>.

Schiff bases HL' formed from salicylaldehydes (sal) and phenylethylamine react with  $VO(acac)_2$  (acac = acetylacetonate(1-)) to form distorted trigonal bipyramidal  $V^{IV}$  complexes [VO(L')<sub>2</sub>] **12** and **13** (sal = 5-chloro-salicylaldehyde and 2-hydoxynaphthaldehyde(1)), and with VOCl<sub>2</sub> to yield the distorted square-pyramidal complex **14** (sal = salicylaldehyde). The  $\tau$  parameters amount to 0.66 (**12** and **13**) and 0.44 (**14**). **12**, **13** and **14**, and the ligand **6** (sal = 5-chloro-salicylaldehyde) have been structurally characterised, see Figs. S5 and S6.



Fig. S5: Comparison between the crystal structures of ligand 6 and complex 12.

The complexes exhibit EPR properties reminiscent to those of the reduced peroxidases. Thus, the parallel component of the anisotropic hyperfine coupling constant  $A_{\parallel}$ , which is particularly diagnostic for the binding functions and electronic properties, is 161-165  $\cdot 10^{-4}$ 

cm<sup>-1</sup> in the model complexes, and 160-167  $\cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> in the reduced *A. nodosum* peroxidase, depending on pH.



Fig. S6: Crystal structures of 13 and 14.

If *o*-vanillin is employed as the aldehyde component and the amino acids tyrosine or tryptophane as the amine constituent, the resulting Schiff base complexes have composition  $[VO(H_2O)L']$ .

The complexes **8a**, **9**, **10**, **11a** and the *in situ* system  $VO(OiPr)_3/L4$  were used as catalysts in the oxidation of prochiral sulfides (methyl-*p*-tolylsulfide, MeS*p*Tol; benzylphenylsulfide, BzSPh) by cumylhydroperoxide (CHP) or *t*-butylhydroperoxide (TBHP), and the product spectrum evaluated with respect to the reaction time, the product distribution (among sulfoxide SO and sulfone SO<sub>2</sub>) and the enantiomeric excess e.e. A typical example is presented in Fig. S7.



Fig. S7: Oxidation of MeSpTol mit CHP.

All of the complexes employed act as enantioselective catalysts. Their efficacy depends, however, on the nature of the complex, the substrate and the oxidant. A particularly high turn-over (of 100%) and reasonable e.e. (up to 31%) was observed for catalyst **8a** (cf. Fig. S2 left) if MeS*p*Tol (with very different substituents on the sulfur) was used as the substrate and the sterically less prominent CHP as oxidant. According to <sup>51</sup>V NMR studies of solutions of **11a** (Fig. S2 right) and the system VO(O*i*Pr)<sub>3</sub>/**L4** in CDCl<sub>3</sub> in the presence of TBHP, a peroxo complex, possibly of composition [VO(OOR)L] is the active species. On this basis, a mechanism for the sulfide oxigenation is presented in Fig. S8.



Fig. S8: Proposed mechanism for the sulfide oxigenation.

# 6. Experimenteller Teil

## 6.1 Untersuchungsmethoden

## 6.1.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren von Flüssigkeiten wurden als Filme zwischen NaCl-Fenstern, die von Feststoffen an KBr-Preßlingen an einem FTIR-Spektrometer 1720 FT der Firma Perkin-Elmer aufgenommen (v-Bereich: 400-4000 cm<sup>-1</sup>).

## 6.1.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von <sup>1</sup>H NMR Spektren erfolgte sowohl an einem Spektrometer AM 360 der Firma Bruker bei 360.14 MHz als auch an einem Gerät Gemini-200 BB der Firma Varian bei 199.98 MHz in 5-mm-Röhrchen über einen Meßbereich von 0 bis 14 ppm relativ zu TMS (interner Standard).

<sup>13</sup>C NMR spektroskopische Messungen wurden an einem Spektrometer AM 360 der Firma Bruker bei 90.56 MHz in 10-mm-Röhrchen und auch an einem Gerät Gemini-200 BB der Firma Varian bei 50.30 MHz in 5-mm-Röhrchen über einen Meßbereich von 0 bis 200 ppm relativ zu TMS (interner Standard) durchgeführt.

<sup>51</sup>V NMR Spektren wurden in 10-mm-Röhchen an einem Spektrometer AM 360 der Firma Bruker über einen Meßbereich von 300 bis -1000 ppm relativ zu VOCl<sub>3</sub> (externer Standard) aufgenommen.

2D-EXSY <sup>51</sup>V Spektroskopie: Die <sup>51</sup>V-homonuclearen Messungen wurden an einem Bruker Avance 400 Instrument bei 105.198 MHz in zugeschmolzenen 5mm-Röhrchen nach der Standard NOESYPH Puls Sequenz ( $90^{\circ}$ -t<sub>1</sub>- $90^{\circ}$ -T<sub>m</sub>- $90^{\circ}$ ), Mischzeit 2 ms, durchgeführt.

# 6.1.3 EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden in 4-mm-Röhrchen an einem Spektrometer ESP 300E der Firma Bruker bei 9.74 GHz bei Raumtemperatur bzw. bei 100 K aufgenommen. Die Probenkonzentrationen betrugen dabei ca. 1 bis 5 mM.

### 6.1.4 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden durch Mikroverbrennungsanalyse auf einem Gerät der Firma Carlo Erba durchgeführt.

Die quantitativen Vanadiumbestimmungen erfolgten nach Aufschluß der Proben in  $HNO_3 / H_2SO_4$  und Reduktion des Vanadiums mit  $Na_2S_2O_3$  photometrisch (bei 460 nm) als  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ .

#### 6.1.5 Massenspektometrie

Die ESI-TOF massenspektrometrische Analyse wurde auf einem Mariner Gerät der Firma Perspective Biosystem mit Electrospray Ionization und einem Time-of-Flight Analysator durchgeführt. Die Konzentration der Probe betrug 10<sup>-5</sup> M, als mobile Phase wurde Methanol verwendet mit einem Kapillarspotenzial von 100 V.

Die FAB massenspektrometrische Analyse wurde auf einem 70-250S Gerät der Firma VG-Analytical mit Xenon als Stoßgas und Methanitromethylalkohol als Matrix durchgeführt.

Die EI massenspektrometrische Analyse wurde auf einem MAT 311A Gerät der Firma Varian mit einem Elektronenbeschuss von 70 eV durchgeführt.

# 6.1.6 Gaschromatographie (GC) und High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Die gaschromatographischen Analysen wurden auf einem Hewlett-Packard 5890 series II Gerät mit einer FFAP EC-1000 Kapillarsäule (30 m x 0.25 mm, Schichtdicke 0.25  $\mu$ m) durchgeführt. Die folgenden Instrument-Bedingungen wurden für die Analyse beachtet:

Starttemperatur = 55 °C für 1 Minute; Rate = 15 °C / min; Endtemperatur = 200 °C für 30 Minuten.

Der enantiomeren-Überschuss (e.e.) von Sulfoxiden wurde durch HPLC-Analyse auf einem Shimadzu LC-10AT Gerät, unter Verwendung eines UV Shimadzu SPD-10A ( $\lambda$  = 241 nm) Detektors, und mit eines R5A Shimadzu Chromatopac Integrators bestimmt. Der Chromatograph wurde mit einer chiralen Säule Lichrosorb S 100, *R*,*R*-Dach DNB spherical 250 x 4.0 mm ausgerüstet. Als Elutionsmittel wurde eine Mischung aus *n*-Hexan/*Iso*propanhol 9/1 (Durchflussrate = 0.6 mL/min, Druck = 17 kg/cm<sup>2</sup>) verwendet. Der e.e. wurde auch durch <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie mittels des chiralen Auxiliars (*R*)-(-)-bzw. (*S*)-(+)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol bestimmt.

### 6.1.7 Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen durchgeführt, die unter Schutzgasatmosphäre in ein inertes, zähflüssiges Paraffinöl gegeben und unter Schutztgas aufbewahrt wurden. Die Messungen der Beugungsmuster erfolgten nach der  $\theta/2\theta$ -Methode auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma Brucker mit der Bezeichnung SMART CCD, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT<sup>98</sup> ausgelesen. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS<sup>99</sup>. Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund von systhematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP<sup>100</sup> vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der direkten Methode durch das Programm SHELXL-97<sup>101</sup> gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97<sup>94</sup> herangezogen. Wasserstoffatome wurden in ideale Positionen gerechnet (Reiter-Modell). Strukturzeichnungen wurden mit dem Programm XSHELL<sup>102</sup> angefertigt. Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen befinden sich in Anhang und sind beim Cambridge Cristallographic Data Centre hinterlegt (bis auf der Strukturen des Liganden **6** und Komplexes **12**).

### 6.2 Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden alle Reaktionen mit Hilfe der Schlenktechnik unter  $N_2$  durchgeführt. Die erhaltenen Produkten wurden im Vakuum getrocknet und unter  $N_2$  aufbewahrt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und über frisch regeneriertem Molekularsieb aufbewahrt.

Dichlormethan p. A. wurde 24 Stunden über Calciumhydrid gekocht und anschließend auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

1,2-Dichloroethan wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt (4 mal mit 100 mL  $H_2SO_4$  pro 1 L Lösungsmittel), mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid über Nacht getrocknet, und anschließend auf Phosphorpentoxid destilliert.

Methanol und Ethanol p.A. wurden über Magnesiumspäne unter Zusatz von 1 mL CCl<sub>4</sub> pro Liter Lösungsmittel 5 Stunden unter Rückfluss gekocht und auf Molekularsieb (3Å) destilliert.

Tetrahydrofuran p. A. wurde mehrere Tage über Natrium gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

Toluol wurde 24 Stunden über Natrium gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

Alle deuterierten Lösungsmittel für die NMR-spektroskopische Untersuchungen an Vanadium(V)-Verbindungen wurden analog den oben beschriebenen Verfahren absolutiert.

DMSO-d<sub>6</sub> wurde 5 Stunden über Calciumhydrid unter Rückfluss gekocht und anschließend bei vermindertem Druck destilliert.

Molekularsieb (3 und 4Å) wurde 8 Stunden im Vakuum beim 200°C regeneriert.

Alle verwendeten Chemikalien wurden über den einschlägigen Handel (Acros Organics, Aldrich, Carlo Erba, Fluka, Merck) bezogen.

Cumylhydroperoxid (Fluka, 80%) wurde bei  $0^{\circ}$ C über Molekularsieb aufbewahrt. *tert*-Butylhydroperoxid (Fluka) wurde durch Destillation bei reduziertem Druck (S.P. =

33 °C/16 mmHg) gereinigt und bei 0°C aufbewahrt. Benzylphenylsulfid wurde nach der Literatur dargestellt<sup>103</sup>.

# 6.2.1 Allgemeine Arbeitstechnik für die katalytische Oxidation von Sulfiden<sup>104</sup>

In einem 1mL-Reaktor wurden 0.11 mmol Sulfid, 0.01 mmol Komplex und 0.07 mmol des internen Standards in 1 mL 1,2-Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde danach bei 0°C gekühlt. Unter Rühren und Stickstoffsatmosphere wurden sodann 0.11 mmol des Oxidationsmittels hinzugegeben. Nach bestimmten Zeitabständen wurden 50 µL der Reaktionslösung entnommen, durch die Zugabe eines Überschusses von Dibutylsulfid sofort gequencht, und die Reaktionsmischung durch GC (nach der Methode des interner Standards) und HPLC (für die e.e.-Bestimmung) untersucht.

<u>Methode des interner Standards</u>: Bei bekannten Responsfaktor (F) von Edukten und Produkten (experimentell bestimmt), und bei bekannter Konzentration des internen Standards ([Stand]), erhält man die Menge des Produktes aus den Integralen der Signalen in Bezug auf das Integral des Standards:

[Produkt] = (Integral Produkt / Interner Standard) \* ([Stand] / F)

Der Enantiomeren-Überschuss wurde nach der folgenden Gleichung bestimmt:

e.e. (*R*) (%) = ([**R**]-[**S**]) / ([**R**]+[**S**]) \* 100 e.e. (*S*) (%) = ([**S**]-[**R**]) / ([**R**]+[**S**]) \* 100

Zu den Retentionszeiten (T<sub>R</sub>) und Faktoren (F) siehe unten.

-Methyl-*p*-toylsulfid, Methyl-*p*-toylsulfoxid, Methyl-*p*-toylsulfon:

T <sub>R</sub> (Sulfid)	= 9.7 min	$F_{S}$	= 0.83
T <sub>R</sub> (Sulfoxid)	= 17.9 min	$F_{SO}$	= 0.65
T <sub>R</sub> (Sulfon)	= 25.0 min	$F_{SO2}$	= 0.66
$T_R(Stand = Benzophenon)$	= 20.2 min		
$T_R(Sulfoxid)(R)$	= 16.2 min		
$T_R(Sulfoxid)(S)$	= 18.7 min		

-Benzylphenylsulfid, Benzylphenylsulfoxid, Benzylphenylsulfon:

T <sub>R</sub> (Sulfid)	= 10.8 min		
T <sub>R</sub> (Sulfoxid)	= 13.5 min	$F_{SO}$	= 0.64
T <sub>R</sub> (Sulfon)	= 14.0 min	$F_{SO2}$	= 0.99
$T_R(Stand = 4$ -Methylbenzophenon)	= 11.3 min		
$T_R(Sulfoxid)(R)$	= 23.9 min		
$T_R(Sulfoxid)(S)$	= 30.2 min		

## 6.3 Darstellungsmethoden

#### 6.3.1 Ligandensynthesen

Folgende Aminoalkohole (**1-4**) wurden nach modifizierten Literaturangaben synthetisiert<sup>105</sup>.

#### 6.3.1.1 (S,S)-bis-(2-Hydroxy-propan)-(S)-1-phenyl-ethylamin, 1

Eine Mischung aus den flüssigen Edukten [1.00 g (17.2 mmol) (*S*)-(-)Propenoxid und 1.04 g (8.6 mmol) (*S*)-(-)Phenyl-ethylamin] wurde 4 Tagen bei 40°C in einem 5 mL Rundkolben umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch flash chromatography über Kieselgel 60 (Mecherey-Nagel, 230-400 mesh ASTM) mit Hexan/Essigester 1/1 als Eluent aufgetrennt. Der erhaltene Ligand als hellgelbes Öl wurde im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet.

Ausbeute: 1.47 g (72 %).

Elementaranalyse  $C_{14}H_{27}NO_2$  (M = 237.33 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte H 9.56 (9.56), C 73.33 (73.80), N 7.83 (7.81).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) = 7.42-7.28 (m, 5H, aromatisch); 4.06-3.98 (q, 6.8; 1H, N-C**H**Ph-CH<sub>3</sub>); 3.90-3.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-C**H**CH<sub>3</sub>-OH); 2.61-2.19 (dd, 13.4 und 2.4; 2H, N-C**H**<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>OH); 2.58 (b, 2H, CHCH<sub>3</sub>-O**H**); 1.38 (d, 6.8; 3H, NCHPh-C**H**<sub>3</sub>); 1.08 (d, 6.3; 6H, CHC**H**<sub>3</sub>-OH).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 128.50, 127.78, 127.27 (aromatisch); 64.45 (CH<sub>2</sub>-CHMe-OH); 58.10 (N-CHPhCH<sub>3</sub>); 57.95 (N-CH<sub>2</sub>-CHPhOH); 20.05 (CHCH<sub>3</sub>OH); 10.99 (NCHPh-CH<sub>3</sub>).

IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3400, v(OH); 3086, 3062, 3029, v(CH); 2855, v(R<sub>2</sub>N-CH); 1602, 1495, 1451, (CC Ring stretch); 1071, v(CO); 738, 701,  $\delta$ (CH) und  $\delta$ (CC).



# 6.3.1.2 (S,S)-bis-(2-Hydroxy-propan)-benzylamin, 2

In einem 10 mL Rundkolben wurden 1.66 g (28.5 mmol) (*S*)-(-)Propenoxid und 1.51 g (14.3 mmol) Benzylamin in 5 mL Dichloromethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 7 Tagen bei 40 °C gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch flash chromatography über Kieselgel 60 (Mecherey-Nagel, 230-400 mesh ASTM) mit Hexan/Essigester 7/3 als Eluent aufgetrennt. Das Produkt wurde im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet und als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.52 g (78.6 %).

Elementaranalyse  $C_{13}H_{21}NO_2$  (M = 223.32 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 9.43 (9.48), C 69.63 (69.92), N 6.52 (6.27).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) = 7.35-7.28 (m, 5H, aromatisch); 3.94-3.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-C**H**CH<sub>3</sub>-OH); 3.89 (d, 13.6; 1H, N-C**H**<sub>2</sub>Ph); 3.51 (d, 13.6; 1H, N-C**H**<sub>2</sub>Ph); 2.65 (br, 2H, CHCH<sub>3</sub>-O**H**); 2.45 (d, 6.1; 4H, N-C**H**<sub>2</sub>-CHMeOH); 1.10 (d, 6.1; 6H, CHC**H**<sub>3</sub>-OH).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.38, 128.94, 128.50, 127.36 (aromatisch); 63.97 (CH<sub>2</sub>-CHMe-OH); 62.07 (N-CH<sub>2</sub>-CHMeOH); 59.76 (N-CH<sub>2</sub>Ph); 20.26 (CHCH<sub>3</sub>OH).

IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3399, ν(OH); 3085, 3062, 3027, ν(CH); 2822, ν(R<sub>2</sub>N-CH); 1602, 1495, 1453, (CC Ring stretch); 1055, ν(CO); 742, 699, δ(CH) und δ(CC).

### 6.3.1.3 (S,S)-bis-(2-Hydroxy-propan)-isopropylamin, 3

In einem 10 mL Rundkolben wurden 1.660 g (28.05 mmol) (*S*)-(-)Propenoxid und 0.845 g (14.3 mmol) *Iso*propylamin in 5 mL Dichloromethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 4 Tagen bei 40 °C erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch flash chromatography über Kieselgel 60 (Mecherey-Nagel, 230-400 mesh ASTM) mit Hexan/Essigester 7/3 als Eluent aufgetrennt. Das erhaltene goldfarbene Öl wurde im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet.

Ausbeute: 1.47 g (71.4%).

Elementaranalyse  $C_9H_{21}NO_2$  (M = 117.19 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 12.03 (12.08), C 60.98 (61.68), N 7.51 (7.99).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) = 3.79 (br, 2H, CHCH<sub>3</sub>-OH); 3.72-3.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-OH); 2.95-2.75 (e, 6.6; 1H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.34-2.06 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CHMeOH); 1.01-0.98 (d, 5.86; 6H, CHCH<sub>3</sub>-OH); 0.96-0.93 (d, 6.6; 3H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.84-0.81 (d, 6.6; 3H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 63.90 (CH<sub>2</sub>-CHMe-OH); 57.69 (N-CH<sub>2</sub>-CHMeOH); 50.65 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 20.42 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 20.07 (CHCH<sub>3</sub>OH); 15.17 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



### 6.3.1.4 (R,R)-bis-(2-Phenylethanol)-(R)-1-phenylethylamin, 4

Eine Mischung aus den flüssigen Edukten [5.0 g (41.61 mmol) (R)-(+)-Styroloxid und 2.5 g (20.80 mmol) (R)-(+)-Phenylethylamin] wurde 5 Tagen bei 40°C in einem 10 mL Rundkolben umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch flash chromatography über Kieselgel 60 (Mecherey-Nagel, 230-400 mesh ASTM) mit Hexan/Essigester 8/2 als Eluent aufgetrennt. Das Produkt, erhalten als hellgelbes Öl, wurde im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

Ausbeute 5.80 g (82.0 %).

Elementaranalyse  $C_{24}H_{27}NO_2$  (M = 361.48g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 7.61 (7.53), C 79.68 (79.74), N 3.51 (3.87).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) = 7.33-7.23 (m; 15H, aromatisch); 4.63-4.59 (dd, 3.7 and 9.4; 2H, CH<sub>2</sub>-C**H**Ph-OH); 4.09-4.04 (q, 6.9; 1H, N-C**H**Ph-CH<sub>3</sub>); 3.80 (bs; 2H, CHPh-O**H**); 2.74-2.64 (m; 4H, N-C**H**<sub>2</sub>-CHPhOH); 1.47-1.45 (d, 6.9; 3H, NCHPh-C**H**<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 142.29, 128.37, 128.08, 127.54, 127.44, 125.82 (aromatisch); 71.08 (CH<sub>2</sub>-CHPh-OH); 60.50 (N-CHPhCH<sub>3</sub>); 59.56 (N-CH<sub>2</sub>-CHPhOH); 17.72 (NCHPh-CH<sub>3</sub>). IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3368, v(OH); 3085, 3061, 3027, v(CH); 2853, v(NC); 1603, 1585, 1493, 1450, (CC Ring stretch); 1092, v(CO); 755, 700, δ(CH) und δ(CC).



Folgende Imin-Liganden (5-7) wurden nach Literaturangaben<sup>106</sup> dargestellt:

### 6.3.1.5 N-(2-hydroxy-benzo)-(R)-1-phenylethylimin, 5

1.03 g (8.50 mmol) Salicylaldehyd wurden mit 1.07 g (8.50 mmol) (R)-(+)-Phenylethylamin in ca. 25 mL Toluol für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung eingeengt und der Rückstand zweimal aus abs. Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute 1.84 g (96.4%).

Elementaranalyse  $C_{15}H_{15}NO$  (M = 225.29 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 7.03 (6.71), C 79.57 (79.97), N 6.23 (6.22).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung): 13.55 (bs, 1H, OH); 8.41 (s, 1H, HC=N); 7.37-7.22 (m, 7H, aromatisch); 6.98-6.83 (m, 2H, aromatisch); 4.55 (q, 6.6;1H, CH<sub>3</sub>CHPh); 1.64 (d, 6.6; 3H, CH<sub>3</sub>CHPh).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (Zuordnung): 163.3 (HC=N); 132.2, 131.3, 128,6, 127.2, 126.3, 118.5, 116.9 (aromatisch); 68.5 (CH<sub>3</sub>CHPh); 24.9 (CH<sub>3</sub>CHPh).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3085, 3058, 3033, 2980 v(CH); 1627 v(NC); 1578, 1494, (CC Ring Stretch); 1150 v(CO); 915  $\delta$ (CH)<sub>biSubst</sub>; 761, 701  $\delta$ (CH)<sub>monoSubst</sub>.



#### 6.3.1.6 N-(5-Chloro-2-hydroxy-benzo)-(S)-1-phenylethylimin, 6

1.25 g (7.98 mmol) 5-Chlorsalicylaldehyd wurden mit 0.96 g (7.91 mmol) (S)-(-)-Phenylethylamin in ca. 30 mL Toluol für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung eingeengt und der Rückstand zweimal aus abs. Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde in gelben, nadelförmigen Einkristalle erhalten. Ausbeute 1.92 g (93.5%). Elementaranalyse  $C_{15}H_{14}NOCl (M = 259.74 \text{ g mol}^{-1})$ ; in Klammern die berechneten Werte: H 5.65 (5.43), C 69.12 (69.36), N 5.47 (5.39).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung): 13.52 (bs, 1H, OH); 8.32 (s, 1H, HC=N); 7.38-7.20 (m, 7H, aromatisch); 6.91 (d, 8.5; 1H, aromatisch); 4.62-4.52 (q, 6.6; 1H, CH<sub>3</sub>CHPh); 1.64 (d, 6.6; 3H, CH<sub>3</sub>CHPh).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (Zuordnung): 162.2 (HC=N); 159.6 (Cl-C); 143.2, 132.1, 130.4, 128,7, 127.4, 126.3, 119.5, 118.5 (aromatisch); 68.4 (CH<sub>3</sub>CHPh); 24.7 (CH<sub>3</sub>CHPh).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3446 v(O-H); 3061, 3024, 2983, 2937 v(CH); 1634 v(N=C); 1478, 1453, (CC Ring stretch); 1375, 1277 v(CO); 1090 v(C-Cl); 823  $\delta$ (CH) trisSubst; 697, 644  $\delta$ (CH)monoSubst.



# 6.3.1.7 N-(2-Hydroxy-naphthyl)-(S)-1-phenylethylimin, 7

1.43 g (8.30 mmol) 2-Hydroxy-naphthylaldehyd wurden mit 1.00 g (8.31 mmol) (*S*)-(-)-Phenylethylamin in ca. 30 mL Toluol für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung eingeengt und der Rückstand zweimal aus abs. Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als dunkelgelbes Pulver erhalten.

Ausbeute 2.06 g (90.4%).

Elementaranalyse  $C_{19}H_{17}NO$  (M = 275.13 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 6.11 (6.22), C 81.53 (82.88), N 5.00 (5.09).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung): 14.70 (b, 1H, OH), 8.86 (s, 1H, N=CH), 7.82 (d, 8.3; 1H, aromatisch), 7.69 (d, 9.3; 1H, aromatisch), 7.64 (d, 7.8; 1H, aromatisch), 7.50-7.19 (m, 7 H, aromatisch), 7.07 (d, 9.3; 1H, aromatisch), 4.81 (q, 6.6; 1H, NCHCH<sub>3</sub>), 1.76 (d, 6.6; 3H, NCHCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (Zuordnung): 156.9 (HC=N), 142.5 ( $C_{quat}$ -aromatisch), 136.7 (HC-aromatisch), 133.6 ( $C_{quat}$ -aromatisch), 129.2, 128.9, 127.8 (HC-aromatisch), 126.6 ( $C_{quat}$ -aromatisch), 126.3 (HC-aromatisch), 122.8 (HC-aromatisch), 118.1 (HC-aromatisch), 63.3 (NCHCH<sub>3</sub>), 24.3 (NCHCH<sub>3</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3469, ν(OH); 3062, 3031, 2983, 2929 ν(CH); 1626 ν(NC); 1542, 1492, (CC Ring Stretch); 1067, 1028 ν(CO); 750, 740, 699 δ(CH) und δ(CC).



#### 6.3.2 Synthesen der Alkohoxo-Vanadium(V)-Komplexe

Folgende Vanadium(V)-oxid-alkoholate (**8a**, **9**, **10** und **11a**) wurden nach modifizierten Literaturangaben dargestellt<sup>74</sup>:

# 6.3.2.1 Methoxo-oxo-[(*S*,*S*)-*bis*-(propan-2-oxy)-(*S*)-1-phenyl-ethylamino]vanadium(V), 8a

In einem 50 mL 2-Hals-Rundkolben wurden 0.5055 g (2.13 mmol) des Liganden 1 in 15 mL Dichlormethan gelöst. Zur dieser Lösung wurden 0.4954 g (2.03 mmol) Vanadium(V)oxid-triisopropylat, in 10 mL Dichlormethan gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich von farblos nach gelb, und nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Das Produkt ([VO(O*i*Pr)1]) wurde als grüngelber Feststoff erhalten und mit Methanol zu **8a** quantitativ umgeestert. Aus der methanolischen gesättigten Lösung wurden nach 2 Wochen bei -20 °C gelbe würfelförmige Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Elementaranalyse  $C_{15}H_{24}NO_4V$  (M = 333.11 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 7.12 (7.26), C 53.31 (54.05), N 4.06 (4.20).

51V NMR (toluol-d<sub>8</sub>): d (Integral) = -421.0 (1.0), -455.4 (0.3), -463.1 (1.2), -473.7 (0.8). <sup>51</sup>V NMR (THF-d<sub>8</sub>): = -404.5 (1.0), -450.9 (1.1), -456.7 (0.8), 470.2 (0.2).

 $^{51}$ V NMR (CDCl<sub>3</sub>): = -412.7 (1.0), -445.4 (1.1), -452.3 (0.4), 460.7 (0.3).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2969, 2929, ν(CH); 2789, ν(R<sub>2</sub>N-CH); 1636, 1451, (CC Ring stretch); 1090, ν(CO); 968, ν(VO); 746, 706, δ(CH) und δ(CC).

ESI-TOF MS [(Zuordnung), relative Häufigkeit (%)]: m/z = 333.9 [(**8a** + H)<sup>+</sup>, 42]; 355.9 [(**8a** + Na)<sup>+</sup>, 100].



# 6.3.2.2 Methoxo-oxo-[(*S*,*S*)-*bis*-(propan-2-oxy)-benzylamino]vanadium(V), 9

Die Verbindung **9** wurde analog zu **8a** durch die Reaktion von 0.790 g (3.53 mmol) des Liganden **2** mit 0.8227 g (3.30 mmol) Vanadium(V)-oxid-triisopropylat dargestellt. Das Produkt ([VO(O*i*Pr)**2**]), als grüngelber Feststoff erhalten, wurde mit Methanol zu **9** quantitativ umgeestert. Aus der methanolischen Lösung wurden nach einigen Tagen bei -20 °C gelbe, würfelförmige Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse  $C_{14}H_{22}NO_4V$  (M = 319.27 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 6.74 (6.95), C 50.95 (52.67), N 4.14 (4.39).

<sup>51</sup>V NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (Integral): -419.8 (1.0); -447.5 (0.2); -457.5 (0.2).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung): 7.40-7.28 (m, 5H, aromatisch); 5.55 (m, 1H, CH<sub>2</sub>C**H**CH<sub>3</sub>-OV); 4.99 (m, 1H, CH<sub>2</sub>C**H**MeO-V); 4.87 (s, 3H, C**H**<sub>3</sub>O-V); 4.75 (d, 15.0; 1H, NC**H**<sub>2</sub>Ph); 4.42 (d, 15.0; 1H, NC**H**<sub>2</sub>Ph); 2.88 (m, 4H, NC**H**<sub>2</sub>CHMeO); 1.36 (d, 6.1; 3H, CHC**H**<sub>3</sub>OV); 1.27 (d, 5.9; 3H, CHC**H**<sub>3</sub>O-V).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) (Zuordnung): 133.07, 131.05, 128.70 (aromatisch); 81.10 (CH<sub>2</sub>CHMeO-V); 80.60 (CH<sub>2</sub>CHMeO-V); 70.76 (CH<sub>3</sub>O-V); 66.83 (NCH<sub>2</sub>Ph); 62.00 (NCH<sub>2</sub>CHMeO-V); 59.12 (NCH<sub>2</sub>CHMeO-V); 21.42 (CHCH<sub>3</sub>O-V); 21.24 (CHCH<sub>3</sub>O-V).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3028, 2969, 2926, v(CH); 2867, v(R<sub>2</sub>N-CH); 1630, 1494, 1454, (CC Ring stretch); 1067, v(CO); 9.58, 974, v(VO); 755, 707,  $\delta$ (CH) und  $\delta$ (CC).



# 6.3.2.3 Methoxo-oxo-[(*S*,*S*)-*bis*-(propan-2-oxy)-isopropylamino] vanadium(V), 10

Die Verbindung **10** wurde analog zur **8a** durch die Reaktion von 0.790 g (3.53 mmol) des Liganden **3** mit 0.8227 g (3.30 mmol) Vanadium(V)-oxid-triisopropylat dargestellt. Das Produkt ([VO(O*i*Pr)**3**]), als gelbes Öl erhalten, wurde mit Methanol zu **10** umgeestert. Ausbeute 0.6149g (68.7 %).

Elementaranalyse  $C_{10}H_{22}NO_4V$  (271.23 M = g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 7.74 (8.18), C 43.71 (44.28), N 5.07 (5.16).

<sup>51</sup>V NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (Ititegral): -418.7 (1); -444.3 (0.1); -454.5 (0.3).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung): 5.26 (br, 1H, CH<sub>2</sub>C**H**CH<sub>3</sub>-OV); 5.03 (br, 1H, CH<sub>2</sub>C**H**MeO-V); 4.81 (br, 3H, C**H**<sub>3</sub>O-V); 3.67-2.18 (m, 5H, NC**H**<sub>2</sub>CH und NC**H**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.36-1.33 (d, 5.8; 6H, CH<sub>2</sub>CHC**H**<sub>3</sub>O-V); 1.29-1.24 (d, 5.8; 6H, NCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



# 6.3.2.4 Methoxo-oxo-[(R,R)-bis-(2-Phenylethoxy)-(R)-1-phenylethylamino]vanadium(V), 11a-1/2CH<sub>3</sub>OH

Die Verbindung **11a** wurde analog zur **8a** durch die Reaktion von 1.20 g (3.32 mmol) des Liganden **4** mit 0.375 g (3.02 mmol) Vanadium(V)-oxid-triisopropylat dargestellt. Das Produkt ([VO(OiPr)L**4**]), als grüngelber Feststoff erhalten, wurde mit Methanol zu **11a** quantitativ umgeestert. Aus der methanolischen Lösung wurden nach einer Woche bei -20 °C hellgelbe Einkristalle in Form von Plättchen erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse (C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>'CH<sub>3</sub>OH (M = 471.96 gmol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 6.30 (6.39), C 64.78 (64.69), N 2.83 (2.96), V 11.02 (10.76). <sup>51</sup>V NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (Integral): -414.0 (1.0), -457.1 (1.0). <sup>51</sup>V NMR (Toluol-d<sub>8</sub>) d (Integral): -414.9 (1.0), -457.0 (1.0), -464.7 (0.1). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3377, v(OH); 3068, 2966, v(CH); 2343, v(NC); 1654, 1601, 1449, (CC Ring stretch); 1095, v(CO);973, v(VO) 755, 697,  $\delta$ (CH) und  $\delta$ (CC). FAB-MS: [(Zuordnung), relative Häufigkeit (%)]: m/z = 426.2 [(**11** – CH<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>, 5]; 362.3 [(**4** + H)<sup>+</sup>, 50]; [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHCH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH)N=CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 100].



# 6.3.3 Synthese der Chloro-Vanadium(V)-Komplexe

Die Verbindungen **8b** und **11b** wurden nach modifizierten Literaturangaben dargestellt<sup>107</sup>:

# 6.3.3.1 Chloro-oxo-[(*S*,*S*)-*bis*-(propan-2-oxy)-(*S*)-1-phenyl-ethylamino] vanadium(V), 8b<sup>-</sup>1/2THF<sup>-</sup>3/2(H<sub>2</sub>O)

In 20 mL einer methanolischen Lösung von 98.0 mg (4.26 mmol) Natrium wurden zu 10 mL einer metanolischen Lösung von 460.0 mg (1.94 mmol) Ligand **2** tropfenweise zugegeben. Das so erhaltene Natriumsalz des Liganden wurde in 20 mL THF gelöst und in 15 mL einer THF Lösung von 507.8 mg (1.80 mmol) VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> getropft. Während der Zugabe änderte sich die Farbe von Blau nach Hellbraun. Nachdem das NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel abegezogen waren, wurde der zurückgebliebene braune Feststoff mit 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 380.9 mg (52.8%).

Elementaranalyse  $C_{14}H_{21}NO_3CIV(H_2O)3/2(THF)1/2$  (M = 400.79 g mol<sup>-1</sup>) in Klammern die berechnete Werte H 7.01 (7.04), C 48.01 (47.95), N 3.04 (3.49).

<sup>51</sup>V NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : -450.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (Multiplizität, J (Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung): 7.56-7.50 (b, 5H, aromatisch); 5.58-5.47 (b, 2H, CH<sub>3</sub>CHO-V); 4.85 (b, 1H, NCHCH<sub>3</sub>); 4.50 (b, 1H, NCH<sub>2</sub>CHO); 4.20 (b, 1H, NCH<sub>2</sub>CHO); 3.75 (b, 1.5 H, CH<sub>2</sub>O von thf); 2.91 (b, 2H, NCH<sub>2</sub>CHO); 1.83-1.80 (b, 3 H, NCHCH<sub>3</sub> und 1.5 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O von thf); 1.35 (b, 3 H, CH<sub>3</sub>CHO-V); 1.14 (b, 3 H, CH<sub>3</sub>CHO-V).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3296, ν(OH); 2974, 2931, 2879 ν(CH); 2650, ν(NC); 1629, 1498, (CC ring stretch); 1143, 1075, ν(CO); 997, ν(VO); 746, 703, δ(CH) und δ(CC); 424, ν(VCl).



# 6.3.3.2 Chloro-oxo-[(*R*,*R*)-*bis*(2-Phenylethoxy)-(*R*)-1-phenyl-ethylamino] vanadium(V), 11b<sup>-</sup>1/2THF<sup>-</sup>2(H<sub>2</sub>O)

Zu 30 mL einer methanolischen Lösung von 180.0 mg (7.85 mmol) Natrium wurden 1.35 g (3.75 mmol) Ligand **1**, gelöst in 20 mL Methanol, tropfenweise zugegeben. Die Bildung des hellgelben Na-Alkoholates wurde mittels IR-Spektroskopie bestätigt, nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wurde. Das Alkoholat wurde in 30 mL THF gelöst und zu 20 mL einer THF Lösung von 1.04 g (3.70 mmol) VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> zugetropft.

Während der Zugabe änderte sich die Farbe von Blau zum Hellbraun. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunde gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff (NaCl) wurde abfiltriert und das Filtrat abgezogen. Das zurückbleibende braune Feststoff wurde mit 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 243.1 mg (65.7%).

Elementaranalyse  $C_{24}H_{25}NO_3CIV*2(H_2O)*1/2(THF)$  (M = 533.94 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 5.42 (6.23), C 58.26 (58.49), N 2.67 (2.62), V 9.88 (9.54). <sup>51</sup>V NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -459.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3270, v(OH); 3062, 3031, 3031 v(CH); 2602, v(NC); 1698, 1585, 1495, (CC Ring Stretch); 1094, 1062, v(CO); 998, v(VO); 760, 701,  $\delta$ (CH) und  $\delta$ (CC); 423, v(VCl).



#### 6.3.4 Synthese der Vanadium(IV)-Komplexe

Folgende Schiffbase-Vanadium(IV)-Komplexe (**12-14**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt<sup>86</sup>:

# 6.3.4.1 *bis*[N-(2-Oxido-5-chlorsalicyliden)-(*S*)-1-phenylethylimin] oxovanadium(IV), 12<sup>·</sup>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

0.53 g (2.0 mmol) Vanadyl-*bis*(acetylacetonat) wurden mit 1.19 g (4.00 mmol) Ligand **6** in 25 mL Ethanol gelöst und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende braune Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach 2 Monaten bei -20 °C rot-braune Einkristalle in Form von Plättchen.

Ausbeute 0.98 g (83.8 %).

Elementaranalyse  $C_{30}H_{26}N_2O_3Cl_2V(C_7H_9)$  (M=584.40 gmol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 4.68 (4.48), C 60.98 (61.66), N 4.74 (4.79).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3061, 3032, 2976, 2934 v(CH); 1623 v(N=C); 1539, 1464, (CC Ring stretch); 1310, 1293 v(CO); 1054 v(C-Cl); 984, v(VO); 825  $\delta$ (CH) *trisSubst*; 698, 668  $\delta$ (CH)*monoSubst*.

EPR (Tol, RT):  $g_{iso} = 1.976$ ,  $A_{iso} = 92.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

EPR (Tol, 100 K):  $g_{-} = 1.985$ ,  $A_{-} = 57 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{+} = 1.945$ ,  $A_{+} = 163 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



# 6.3.4.2 *bis*[N-(2-Oxido-naphthyliden)-(*S*)-1-phenylethylimin] oxovanadium(IV), 13

0.35 g (0.64 mmol) Vanadyl-*bis*(acetylacetonat) wurden mit 0.50 g (1.29 mmol) Ligand **7** in 20 mL Toluol gelöst und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Der verbleibende braune Rückstand wurde aus 5 mL einer Ethanol-Toluol Mischung umkristallisiert. Nach mehreren Wochen bei -20 °C kristallisierten dunkelrote nadelformige Einkristalle aus.

Ausbeute 0.249 g (63.2 %)

Elementaranalyse  $C_{38}H_{32}N_2O_3V$  (M = 615.63 gmol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 5.66 (5.24), C 74.03 (74.15), N 4.32 (4.55).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3062, 3031, 2983, 2927 v(CH); 1630 v(NC); 1548, 1475, (CC Ring Stretch); 1082 v(CO); 980 v(VO); 833  $\delta$ (CH)<sub>biSubst</sub>; 750, 698  $\delta$ (CH)<sub>monoSubst</sub>.

EPR (Tol, RT):  $g_{iso} = 1.972$ ,  $A_{iso} = 99 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

EPR (Tol, 97 K):  $g_{-} = 1.979$ ,  $A_{-} = 64 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{+} = 1.956$ ,  $A_{+} = 165 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



# 6.3.4.3 *bis*[N-(2-Oxido-salicyliden)-(*R*)-1-phenylethylimin] oxovanadium(IV), 14 °C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

0.41 g (1.47 mmol) Vandylchlorid wurden mit 0.66 g (2.95 mmol) Ligand **5** in einer Mischung aus 15 mL Toluol und 10 mL THF gelöst und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende dunkelrote Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert und nach sechs Monaten bei -20 °C kristallisierten purpelrote würfelförmige Einkristalle aus.

Ausbeute 0.63 g (70.5 %).

Elementaranalyse  $C_{30}H_{28}N_2O_3V(C_7H_8)$  (M = 607.65 gmol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: C 72.76 (73.14), H 5.91 (5.97), N 4.24 (4.61).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3085, 3058, 3033, 2980 v(CH); 1616 v(NC); 1545, 1482, (CC Ring Stretch); 1154 v(CO); 989 v(VO); 903  $\delta$ (CH)<sub>biSubst</sub>; 764, 699  $\delta$ (CH)<sub>monoSubst</sub>.

EPR (Tol, RT):  $g_{iso} = 1.978$ ,  $A_{iso} = 96 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

EPR (Tol, 97 K):  $g_{-} = 1.989$ ,  $A_{-} = 59 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{+} = 1.948$ ,  $A_{+} = 161 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



Die Vanadium(IV)-Verbindungen **15** und **16** wurden in Analogie zu Literaturvorschriften<sup>91-92</sup> dargestellt.

Die Lösungsmittel (Wasser und Ethanol) wurden entgast und mit Stickstoff gesättigt.

# 6.3.4.4 Aqua[N-2-oxido-3-methoxybenzyliden-Tyr]oxovanadium(IV), 15<sup>·</sup>H<sub>2</sub>O

0.50 g (2.56 mmol) L-Tyrosinmethylester und 0.69 g (5.12 mmol) Natriumacetat-Trihydrat wurden unter starkem Rühren in ca. 10 mL Wasser (zum Teil) gelöst. Hierzu wurden 0.38 g (2.56 mmol) in ca. 20 mL Ethanol gelöstes 2-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyd gegeben. Die so erhaltene Lösung färbte sich gelb und wurde schließlich tropfenweise mit einer Lösung von 0.648 g (2.56 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat in 10 mL Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich langsam braun. Nach 24 h bei Raumtemperatur schied sich ein hellgrüner Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 5 mL Wasser Diethylether 1/1 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.786 g (73.8 %).

Elementaranalyse  $C_{17}H_{15}NO_6V(H_2O)_2$  (M = 416.28 gmol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte: H 4.83 (4.60), C 48.96 (49.05), N 3.24 (3.36).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3411, v(OH); 3235 v(OH)<sub>H2O</sub>; 3059, 3033, 2980, 2935 v(CH); 1626  $v_{as}$ (COO); 1625 v(CN); 1556, 1515 (CC ring stretch); 1340  $v_s$ (COO); 1251 v(CO); 986, v(VO); 826, 766, 743  $\delta$ (CH).



#### 6.3.4.5 Aqua[N-2-oxido-salicyliden-Trp]oxovanadium(IV), 16

0.408 g (2.0 mmol) L-Tryptophan und 0.544 g (4.0 mmol) Natriumacetat-trihydrat wurden unter starkem Rühren in ca. 10 mL Wasser (zum Teil) gelöst. Hierzu wurden 0.244 g (2.0 mmol) 2-Hydroxybenzaldehyd, in ca. 20 mL Ethanol gelöst, gegeben. Die so erhaltene Lösung färbte sich zitronengelb und wurde schließlich tropfenweise mit einer Lösung von 0.506 g (2.0 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat in 10 mL Wasser versetzt. Nach 24 h bei Raumtemperatur schied sich ein hellgrüner Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 5 mL Wasser Diethylether 1/1 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.636 g (81.3 %).

Elementaranalyse  $C_{18}H_{14}N_2O_4V(H_2O)$  (M = 417.29 g mol<sup>-1</sup>); in Klammern die berechneten Werte C 54.75 (55.25), H 4.37 (4.12), N 7.43 (7.16).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3401 v(OH)<sub>H2O</sub>; 3055, 2920 v(CH); 1650 v<sub>as</sub>(COO); 1625 v(CN); 1546 (CC Ring stretch); 1340 v<sub>s</sub>(COO); 984 v(VO); 821, 744  $\delta$ (CH).



# 6.4 Katalytische Oxidation von Sulfiden

Folgende Reaktionen wurden durchgeführt wie auf S. 71 beschrieben. Jeder Reaktionsverlauf wird in einer entsprechenden Tabelle zusammengefasst.

## 6.4.1 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 8a)



Methyl-p-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex 8a = 3.66 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \,\text{mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
0	0.112	0.000	0.000	
3	0.051	0.066	0.003	31.4
30	0.028	0.083	0.007	31.0
60	0.023	0.088	0.010	31.2
150	0.017	0.089	0.016	31.2

Ausbeute = 100 %

6.4.2 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 9)



Methyl-*p*-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex **9** = 3.19 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
0	0.120	0.000	0.000	
11	0.093	0.032	0.000	24.1
30	0.086	0.037	0.002	22.7
60	0.071	0.044	0.004	20.2
280	0.047	0.056	0.018	23.2
720	0.007	0.064	0.025	23.2

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \,\text{mmol})$ 

Ausbeute = 100 %

### 6.4.3 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 10)



Methyl-*p*-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex **10** = 2.71 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \, \text{mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
0	0.120	0.000	0.000	
5	0.102	0.030	0.000	
10	0.084	0.046	0.000	
20	0.076	0.059	0.000	
30	0.069	0.065	0.000	
60	0.053	0.075	0.000	
120	0.045	0.085	0.000	9.9
240	0.033	0.088	0.006	9.5
540	0.028	0.098	0.006	10.5

Ausbeute = 100%

0.4.4 Oxidation von menyi-p-toryisuntu nint CIII (Kat. <b>11a</b> )
---



Methyl-*p*-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex 11a = 5.12 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxide (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>R</i> )
0	0.112	0.000	0.000	
10	0.080	0.028	0.000	24.7
15	0.074	0.032	0.000	27.6
20	0.057	0.044	0.000	25.2
30	0.050	0.054	0.000	26.7
60	0.028	0.074	0.008	25.0
120	0.016	0.083	0.011	23.7

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \, \text{mmol})$ 

Ausbeute = 100%

6.4.5 Oxidation von Methyl-*p*-tolylsulfid mit CHP (Kat: **11(OiPr)** *in situ*)



Methyl-*p*-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex **11** (**OiPr**) *in situ*:  $H_2L4 = 3.62 \text{ mg} (0.01 \text{ mmol})$ ;

 $VO(OiPr)_3 = 2.45 mg (0.01 mmol)$ 

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \, \text{mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>R</i> )
0	0.112	0.000	0.000	
3	0.048	0.078	0.002	23.4
7	0.026	0.092	0.005	26.0
15	0.025	0.098	0.005	25.5
30	0.017	0.101	0.006	25.4

Ausbeute = 100%

6.4.6 Oxidation von Meth	yl-	<i>p</i> -tolyl	lsulfid	mit	TBHP	(Kat:	<b>8a</b> )



Methyl-*p*-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex 8a = 3.66 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
0	0.112	0.000	0.000	
60	0.043	0.057	0.000	24.8
120	0.042	0.058	0.000	24.8

*Tert*-Butylhydroperoxid =  $5 \mu L (0.11 \text{ mmol})$ 

Ausbeute = 58 %

#### 6.4.7 Oxidation von Methyl-*p*-tolylsulfid mit TBHP (Kat: **11a**)



Methyl-*p*-tolylsulfid = 15.48 mg (0.11 mmol)

Komplex 11 = 5.12 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

*Tert*-Butylhydroperoxid =  $5 \mu L (0.11 \text{ mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>R</i> )
0	0.110	0.000	0.000	
60	0.038	0.062	0.000	22.7
90	0.031	0.067	0.000	
120	0.033	0.069	0.000	21.3

Ausebute = 69 %

6.4.8 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit CHP (Kat: 11a)



Benzyl-phenylsulfid = 20.03 mg (0.11 mmol)

Komplex **11a** = 5.12 mg (0.01 mmol)

4-Methylbenzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \, \text{mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>R</i> )
0	0.110	0.000	0.000	
5	0.061	0.039	0.000	14.3
10	0.045	0.055	0.004	13.4
30	0.029	0.061	0.010	15.0
65	0.016	0.067	0.016	
95	0.010	0.071	0.019	14.2

Ausbeute = 100 %

### 6.4.9 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit TBHP (Kat: 11a)



Benzyl-phenylsulfid = 20.03 mg (0.11 mmol)

Komplex **11a** = 5.12 mg (0.01 mmol)

4-Methylbenzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

*Tert*-Butylhydroperoxid = 5  $\mu$ L (0.11 mmol)

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>R</i> )
0	0.110	0.000	0.000	
31	0.046	0.045	0.09	4
63	0.033	0.057	0.010	4.2
120	0.025	0.064	0.011	
1020	0.011	0.076	0.013	3.9

Ausbeute = 100 %

6.4.10 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit CHP (Kat: 8a)



Benzyl-phenylsulfid = 20.03 mg (0.11 mmol)

Komplex 8a = 3.66 mg (0.01 mmol)

4-Methylbenzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \, \text{mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
0	0.110	0.000	0.000	
20	0.039	0.065	0.004	22.0
30	0.032	0.071	0.005	
45	0.027	0.075	0.007	24.4
120	0.019	0.079	0.011	24.0
270	0.012	0.086	0.012	23.0

Ausbeute = 100 %

# 6.4.11 Oxidation von Benzyl-phenylsulfid mit TBHP (Kat: 8a)



Benzyl-phenylsulfid = 20.03 mg (0.11 mmol)

Komplex 8a = 3.66 mg (0.01 mmol)

4-Methylbenzophenon (Interner Standard) = 15.48 mg (0.07 mmol)

*Tert*-Butylhydroperoxid =  $5 \mu L (0.11 \text{ mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
0	0.112	0.000	0.000	
10	0.050	0.045	0.005	
30	0.040	0.053	0.007	
120	0.036	0.056	0.008	4.7

Ausbeute = 72 %

6.4.12 Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid mit CHP (Kat: 16)



Methyl-p-tolylsulfid = 15.62 mg (0.12 mmol)

Komplex **16** = 4.17 mg (0.01 mmol)

Benzophenon (Interner Standard) = 23.80 mg (0.13 mmol)

Cumylhydroperoxid =  $20 \,\mu L (0.11 \, \text{mmol})$ 

Zeit (min.)	Sulfid (M)	Sulfoxid (M)	Sulfon (M)	e.e. (%) (R)
0	0.120	0.000	0.000	
30	0.113	0.005	0.000	5.4
45	0.110	0.008	0.000	
90	0.083	0.037	0.000	
120	0.070	0.057	0.000	4.3
210	0.047	0.081	0.000	
360	0.025	0.094	0.000	1.1
540	0.015	0.107	0.000	2.2

Ausbeute = 89 %

# 6.5 Kristallographische Daten

# $6.5.1a\ Kristall daten\ und\ Strukturverfeinerung\ von\ C_{15}H_{14}ClNO, 6$

N-(5-Chloro-2-hydroxy-benzo)-(S)-1-phenylethylimin

Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> ClNO		
Molare Masse (g/mol)	259.72		
Messtemperatur (K)	293(2)		
Wellenlänge (Å)	0.71073		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	<i>C</i> 2		
Zellparameter (Å, °)	a = 20.596(4)	$\alpha = 90$	
	b = 5.7619(11)	$\beta = 128.333(3)$	
	c = 14.488(3)	$\gamma = 90$	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1348.6(5)		
Formeleinheiten pro Zelle	4		
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.279		
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.270		
F(000)	544		
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	1.00 x 0.20 x 0.20	)	
Gemessener T-Bereich (°)	1.79 bis 27.50		
Indexbereich	-26<=h<=25, -7<=k<=7, -14<=k<=18		
Gemessene Reflexe	4150		
Unabhängige Reflexe	2669 [R(int) = 0.0	0314]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^{\circ}$	95.8 %		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-	squares on F <sup>2</sup>	
Anzahl der Parameter	2669 / 1 / 166		
Gof an F <sup>2</sup>	1.083		
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0448, $wR2 = 0.1154$		
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1191		
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> )	0.145 und -0.225		
CCDC-Hinterlegungsnummer			
File-Bezeichnung (intern)	6sd6		

Abstände (Å)				
Cl(1)-C(6)	1.745(2)	C(8)-C(10)	1.520(3)	
O(1)-C(3)	1.336(3)	C(8)-H(8A)	0.9800	
O(1)-H(1A)	0.8200	C(10)-C(15)	1.368(4)	
N(1)-C(1)	1.265(3)	C(10)-C(11)	1.386(3)	
N(1)-C(8)	1.472(3)	C(11)-C(12)	1.381(5)	
C(3)-C(4)	1.389(3)	C(11)-H(10A)	0.9300	
C(3)-C(2)	1.415(3)	C(12)-C(13)	1.370(6)	
C(4)-C(5)	1.379(4)	C(12)-H(11A)	0.9300	
C(4)-H(2A)	0.9300	C(13)-C(14)	1.356(6)	
C(5)-C(6)	1.372(4)	C(13)-H(12A)	0.9300	
C(5)-H(3A)	0.9300	C(14)-C(15)	1.381(4)	
C(6)-C(7)	1.372(3)	C(14)-H(13A)	0.9300	
C(7)-C(2)	1.395(3)	C(15)-H(14A)	0.9300	
C(7)-H(5A)	0.9300	C(9)-H(15A)	0.9600	
C(2)-C(1)	1.455(3)	C(9)-H(15B)	0.9600	
C(1)-H(7A)	0.9300	C(9)-H(15C)	0.9600	
C(8)-C(9)	1.517(3)			
	Win	kel(°)		
C(3)-O(1)-H(1A)	109.5	C(9)-C(8)-H(8A)	108.9	
C(1)-N(1)-C(8)	118.68(19)	C(10)-C(8)-H(8A)	108.9	
O(1)-C(3)-C(4)	119.2(2)	C(15)-C(10)-C(11)	118.6(3)	
O(1)-C(3)-C(2)	121.9(2)	C(15)-C(10)-C(8)	121.7(2)	
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(2)	C(11)-C(10)-C(8)	119.7(2)	
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(3)	
C(5)-C(4)-H(2A)	119.6	C(12)-C(11)-H(10A)	120.1	
C(3)-C(4)-H(2A)	119.6	C(10)-C(11)-H(10A)	120.1	
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)	
C(6)-C(5)-H(3A)	119.9	C(13)-C(12)-H(11A)	119.7	
C(4)-C(5)-H(3A)	119.9	C(11)-C(12)-H(11A)	119.7	
C(7)-C(6)-C(5)	120.7(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.8(3)	
C(7)-C(6)-Cl(1)	119.74(19)	C(14)-C(13)-H(12A)	120.1	
C(5)-C(6)-Cl(1)	119.6(2)	C(12)-C(13)-H(12A)	120.1	
C(6)-C(7)-C(2)	120.4(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(4)	
C(6)-C(7)-H(5A)	119.8	C(13)-C(14)-H(13A)	120.0	
C(2)-C(7)-H(5A)	119.8	C(15)-C(14)-H(13A)	120.0	
C(7)-C(2)-C(3)	119.2(2)	C(10)-C(15)-C(14)	121.2(3)	

6.5.1b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 6

C(7)-C(2)-C(1)	119.8(2)	C(10)-C(15)-H(14A)	119.4
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(2)	C(14)-C(15)-H(14A)	119.4
N(1)-C(1)-C(2)	121.7(2)	C(8)-C(9)-H(15A)	109.5
N(1)-C(1)-H(7A)	119.1	C(8)-C(9)-H(15B)	109.5
C(2)-C(1)-H(7A)	119.1	H(15A)-C(9)-H(15B)	109.5
N(1)-C(8)-C(9)	108.60(18)	C(8)-C(9)-H(15C)	109.5
N(1)-C(8)-C(10)	107.31(19)	H(15A)-C(9)-H(15C)	109.5
C(9)-C(8)-C(10)	114.1(2)	H(15B)-C(9)-H(15C)	109.5
N(1)-C(8)-H(8A)	108.9		

# 6.5.2a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{15}H_{24}NO_4V$ , 8a

 $\underline{Methoxo-oxo-[(S,S)-bis-(propan-2-oxy)-(S)-1-phenyl-ethylamino]vanadium(V)}$ 

Summenformel	$C_{15}H_{24}NO_4V$			
Molare Masse (g/mol)	333.29			
Messtemperatur (K)	153(2)			
Wellenlänge (Å)	0.71073			
Kristallsystem	Monoklin			
Raumgruppe	$P2_1$			
Zellparameter (Å, °)	a = 8.2684(3)	a = 90		
	b = 10.9118(4)	$\beta = 95.0470(10)$		
	c = 8.9816(3)	? = 90		
Volumen (Å <sup>3</sup> )	807.21(5)			
Formeleinheiten pro Zelle	2			
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.371			
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.629			
F(000)	352			
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.30 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.10 x 0.10		
Gemessener T-Bereich (°)	2.28 bis 32.53			
Indexbereich	-12<=h<=12, -16<=	=k<=16, -13<=k<=13		
Gemessene Reflexe	22075	22075		
Unabhängige Reflexe	5677 [R(int) = 0.02	93]		
Vollständigkeit bis $\Theta = 32.53^{\circ}$	98.9 %			
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-sq	uares on F <sup>2</sup>		
Anzahl der Parameter	5677 / 1 / 190			
Gof an F <sup>2</sup>	1.036			
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2	= 0.0721		
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0337, wR2	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0729		
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> )	0.485 und -0.279			
CCDC-Hinterlegungsnummer	176660			
File-Bezeichnung (intern)	20gs			

Abstände (Å)				
V(1)-O(1)	1.6042(12)	C(8)-H(12C)	0.9800	
V(1)-O(2)	1.7947(11)	C(9)-C(14)	1.396(2)	
V(1)-O(4)	1.7991(10)	C(9)-C(10)	1.4011(18)	
V(1)-O(3)	1.8119(10)	C(10)-C(11)	1.403(2)	
V(1)-N(1)	2.2615(11)	C(10)-H(10A)	0.9500	
N(1)-C(4)	1.4813(16)	C(6)-H(9A)	0.9800	
N(1)-C(1)	1.4887(15)	C(6)-H(9B)	0.9800	
N(1)-C(7)	1.5216(16)	C(6)-H(9C)	0.9800	
C(4)-C(5)	1.5256(17)	C(13)-C(14)	1.378(2)	
C(4)-H(16A)	0.9900	C(13)-C(12)	1.389(2)	
C(4)-H(16B)	0.9900	C(13)-H(8A)	0.9500	
O(3)-C(5)	1.4280(17)	C(3)-H(7A)	0.9800	
O(4)-C(15)	1.410(2)	C(3)-H(7B)	0.9800	
C(7)-C(9)	1.5215(19)	C(3)-H(7C)	0.9800	
C(7)-C(8)	1.5328(17)	C(14)-H(6A)	0.9500	
C(7)-H(15A)	1.0000	C(12)-C(11)	1.376(3)	
C(5)-C(6)	1.5104(19)	C(12)-H(5A)	0.9500	
C(5)-H(14A)	1.0000	C(1)-H(3A)	0.9900	
C(2)-O(2)	1.4191(17)	C(1)-H(3B)	0.9900	
C(2)-C(3)	1.5120(19)	C(11)-H(2A)	0.9500	
C(2)-C(1)	1.5166(18)	C(15)-H(1A)	0.9800	
C(2)-H(13A)	1.0000	C(15)-H(1B)	0.9800	
C(8)-H(12A)	0.9800	C(15)-H(1C)	0.9800	
C(8)-H(12B)	0.9800			
	Win	ikel (°)		
O(1)-V(1)-O(2)	114.72(6)	C(3)-C(2)-C(1)	111.88(12)	
O(1)-V(1)-O(4)	102.26(6)	O(2)-C(2)-H(13A)	109.0	
O(2)-V(1)-O(4)	95.62(5)	C(3)-C(2)-H(13A)	109.0	
O(1)-V(1)-O(3)	117.72(6)	C(1)-C(2)-H(13A)	109.0	
O(2)-V(1)-O(3)	122.26(6)	C(7)-C(8)-H(12A)	109.5	
O(4)-V(1)-O(3)	95.44(5)	C(7)-C(8)-H(12B)	109.5	
O(1)-V(1)-N(1)	90.25(5)	C(4)-N(1)-C(7)	115.35(10)	
O(2)-V(1)-N(1)	78.98(4)	C(1)-N(1)-C(7)	108.85(10)	
O(4)-V(1)-N(1)	167.49(5)	C(4)-N(1)-V(1)	102.67(8)	
O(3)-V(1)-N(1)	78.35(4)	C(1)-N(1)-V(1)	104.65(7)	
C(4)-N(1)-C(1)	110.66(10)	C(7)-N(1)-V(1)	114.06(8)	

6.5.2b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 8a

C(15)-O(4)-V(1)	120.45(11)	N(1)-C(4)-C(5)	110.12(10)
C(9)-C(7)-N(1)	113.42(10)	N(1)-C(4)-H(16A)	109.6
C(9)-C(7)-C(8)	110.50(11)	C(5)-C(4)-H(16A)	109.6
N(1)-C(7)-C(8)	113.94(10)	N(1)-C(4)-H(16B)	109.6
C(9)-C(7)-H(15A)	106.1	C(5)-C(4)-H(16B)	109.6
N(1)-C(7)-H(15A)	106.1	H(16A)-C(4)-H(16B)	108.1
C(8)-C(7)-H(15A)	106.1	C(5)-O(3)-V(1)	125.86(8)
O(3)-C(5)-C(6)	110.24(11)	C(10)-C(11)-H(2A)	119.9
O(3)-C(5)-C(4)	107.95(10)	O(4)-C(15)-H(1A)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	111.05(11)	O(4)-C(15)-H(1B)	109.5
O(3)-C(5)-H(14A)	109.2	H(1A)-C(15)-H(1B)	109.5
C(6)-C(5)-H(14A)	109.2	O(4)-C(15)-H(1C)	109.5
C(4)-C(5)-H(14A)	109.2	H(1A)-C(15)-H(1C)	109.5
O(2)-C(2)-C(3)	109.90(12)	H(1B)-C(15)-H(1C)	109.5
O(2)-C(2)-C(1)	107.91(11)		

.....

# 6.5.3a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{14}H_{22}NO_4V$ , 9

Methoxo-oxo-[(S,S)-bis-(propan-2-oxy)-benzylamino]vanadium(V)

Summenformel	$C_{14}H_{22}NO_4V$			
Molare Masse (g/mol)	319.27			
Messtemperatur (K)	153(2)			
Wellenlänge (Å)	0.71073			
Kristallsystem	Orthorhombisch			
Raumgruppe	$P2_{1}2_{1}2_{1}$			
Zellparameter (Å, °)	a = 10.1615(10)	$\alpha = 90$		
	b = 13.4671(13)	$\beta = 90$		
	c = 33.682(3)	$\gamma = 90$		
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4609.3(8)			
Formeleinheiten pro Zelle	12			
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.380			
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.657			
F(000)	2016			
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.60 x 0.57 x 0.41			
Gemessener T-Bereich (°)	2.36 bis 27.50			
Indexbereich	-13<=h<=13, -17<	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -43<=k<=33		
Gemessene Reflexe	56674			
Unabhängige Reflexe	10570 [R(int) = 0.2]	2201]		
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^{\circ}$	99.9 %			
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-sc	quares on F <sup>2</sup>		
Anzahl der Parameter	10570 / 0 / 541			
Gof an F <sup>2</sup>	1.061			
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0515, wR2	= 0.1146		
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0576, $wR2 = 0.1191$			
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> )	0.773 und -0.512			
CCDC-Hinterlegungsnummer	187671			
File-Bezeichnung (intern)	19gs			

Abstände (Å)				
V(1)-O(1)	1.591(2)	C(20)-C(21)	1.390(4)	
V(1)-O(4)	1.787(3)	C(20)-H(20A)	0.9500	
V(1)-O(2)	1.787(2)	C(21)-H(21A)	0.9500	
V(1)-O(3)	1.792(2)	C(22)-C(23)	1.519(4)	
V(1)-N(1)	2.338(3)	C(22)-H(22A)	0.9900	
N(1)-C(1)	1.480(3)	C(22)-H(22B)	0.9900	
N(1)-C(4)	1.484(3)	C(23)-C(24)	1.521(4)	
N(1)-C(7)	1.493(3)	C(23)-H(23A)	1.0000	
O(3)-C(5)	1.439(5)	C(24)-H(24A)	0.9800	
O(2)-C(2)	1.422(5)	C(24)-H(24B)	0.9800	
O(4)-C(14)	1.423(5)	C(24)-H(24C)	0.9800	
C(7)-C(8)	1.523(4)	C(25)-C(26)	1.516(4)	
C(7)-H(1A)	0.9900	C(25)-H(25A)	0.9900	
C(7)-H(1B)	0.9900	C(25)-H(25B)	0.9900	
C(8)-C(9)	1.396(4)	C(26)-C(27)	1.510(4)	
C(8)-C(13)	1.398(4)	C(26)-H(26A)	1.0000	
C(13)-C(12)	1.379(5)	C(27)-H(27A)	0.9800	
C(13)-H(3A)	0.9500	C(27)-H(27B)	0.9800	
C(12)-C(11)	1.387(5)	C(27)-H(27C)	0.9800	
C(12)-H(4B)	0.9500	C(28)-H(28A)	0.9800	
C(11)-C(10)	1.368(5)	C(28)-H(28B)	0.9800	
C(11)-H(5A)	0.9500	C(28)-H(28C)	0.9800	
C(10)-C(9)	1.413(5)	V(3)-O(12)	1.605(2)	
C(10)-H(6A)	0.9500	V(3)-O(11)	1.779(2)	
C(9)-H(7A)	0.9500	V(3)-O(10)	1.801(2)	
C(4)-C(5)	1.499(4)	V(3)-O(9)	1.8193(19)	
C(4)-H(8A)	0.9900	V(3)-N(3)	2.352(2)	
C(4)-H(8B)	0.9900	N(3)-C(29)	1.476(4)	
C(5)-C(6)	1.509(4)	N(3)-C(39)	1.485(4)	
C(5)-H(9A)	1.0000	N(3)-C(36)	1.485(3)	
C(6)-H(10A)	0.9800	O(9)-C(37)	1.427(4)	
C(6)-H(10B)	0.9800	O(10)-C(40)	1.426(4)	
C(6)-H(10C)	0.9800	O(11)-C(42)	1.414(4)	
C(1)-C(2)	1.513(4)	C(29)-C(30)	1.520(4)	
C(1)-H(11A)	0.9900	C(29)-H(29A)	0.9900	
C(1)-H(11B)	0.9900	C(29)-H(29B)	0.9900	

6.5.3b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 9

C(2)-C(3)	1.520(4)	C(30)-C(35)	1.390(5)
C(2)-H(12A)	1.0000	C(30)-C(31)	1.403(4)
C(3)-H(13A)	0.9800	C(31)-C(32)	1.398(5)
C(3)-H(13B)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9500
C(3)-H(13C)	0.9800	C(32)-C(33)	1.373(6)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9500
C(14)-H(14B)	0.9800	C(33)-C(34)	1.383(5)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9500
V(2)-O(8)	1.607(2)	C(34)-C(35)	1.391(5)
V(2)-O(7)	1.789(2)	C(34)-H(34A)	0.9500
V(2)-O(6)	1.814(2)	C(35)-H(35A)	0.9500
V(2)-O(5)	1.816(2)	C(36)-C(37)	1.518(4)
V(2)-N(2)	2.317(2)	C(36)-H(36A)	0.9900
N(2)-C(22)	1.481(4)	C(36)-H(36B)	0.9900
N(2)-C(25)	1.488(3)	C(37)-C(38)	1.519(4)
N(2)-C(15)	1.494(3)	C(37)-H(37A)	1.0000
O(5)-C(23)	1.415(3)	C(38)-H(38A)	0.9800
O(6)-C(26)	1.429(3)	C(38)-H(38B)	0.9800
O(7)-C(28)	1.392(4)	C(38)-H(38C)	0.9800
C(15)-C(16)	1.516(4)	C(39)-C(40)	1.521(4)
C(15)-H(15A)	0.9900	C(39)-H(39A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900	C(39)-H(39B)	0.9900
C(16)-C(21)	1.390(4)	C(40)-C(41)	1.521(4)
C(16)-C(17)	1.402(4)	C(40)-H(40A)	1.0000
C(17)-C(18)	1.376(5)	C(41)-H(41A)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9500	C(41)-H(41B)	0.9800
C(18)-C(19)	1.377(5)	C(41)-H(41C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9500	C(42)-H(42C)	0.9800
C(19)-C(20)	1.382(5)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9500	C(42)-H(42B)	0.9800
Winkel (°)			
O(1)-V(1)-O(4)	101.91(13)	N(2)-C(22)-C(23)	108.6(2)
O(1)-V(1)-O(2)	114.29(15)	N(2)-C(22)-H(22A)	110.0
O(4)-V(1)-O(2)	96.74(13)	C(23)-C(22)-H(22A)	110.0
O(1)-V(1)-O(3)	111.10(16)	N(2)-C(22)-H(22B)	110.0
O(4)-V(1)-O(3)	98.05(12)	C(23)-C(22)-H(22B)	110.0
O(2)-V(1)-O(3)	127.71(15)	H(22A)-C(22)-H(22B)	) 108.4
O(1)-V(1)-N(1)	91.01(11)	O(5)-C(23)-C(22)	107.2(2)
O(4)-V(1)-N(1)	167.06(11)	O(5)-C(23)-C(24)	109.7(2)
O(2)-V(1)-N(1)	77.06(11)	C(22)-C(23)-C(24)	110.4(3)
-------------------	------------	---------------------	------------
O(3)-V(1)-N(1)	77.58(10)	O(5)-C(23)-H(23A)	109.8
C(1)-N(1)-C(4)	113.0(2)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.8
C(1)-N(1)-C(7)	112.8(2)	C(24)-C(23)-H(23A)	109.8
C(4)-N(1)-C(7)	112.1(2)	C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
C(1)-N(1)-V(1)	102.82(18)	C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
C(4)-N(1)-V(1)	104.40(17)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(7)-N(1)-V(1)	110.98(18)	C(23)-C(24)-H(24C)	109.5
C(5)-O(3)-V(1)	121.4(2)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(2)-O(2)-V(1)	127.3(2)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(14)-O(4)-V(1)	130.6(2)	N(2)-C(25)-C(26)	107.9(2)
N(1)-C(7)-C(8)	114.7(2)	N(2)-C(25)-H(25A)	110.1
N(1)-C(7)-H(1A)	108.6	C(26)-C(25)-H(25A)	110.1
C(8)-C(7)-H(1A)	108.6	N(2)-C(25)-H(25B)	110.1
N(1)-C(7)-H(1B)	108.6	C(26)-C(25)-H(25B)	110.1
C(8)-C(7)-H(1B)	108.6	H(25A)-C(25)-H(25B)	108.4
H(1A)-C(7)-H(1B)	107.6	O(6)-C(26)-C(27)	112.1(2)
C(9)-C(8)-C(13)	118.9(3)	O(6)-C(26)-C(25)	106.4(2)
C(9)-C(8)-C(7)	119.2(3)	C(27)-C(26)-C(25)	111.6(2)
C(13)-C(8)-C(7)	121.8(3)	O(6)-C(26)-H(26A)	108.9
C(12)-C(13)-C(8)	121.0(3)	C(27)-C(26)-H(26A)	108.9
C(12)-C(13)-H(3A)	119.5	C(25)-C(26)-H(26A)	108.9
C(8)-C(13)-H(3A)	119.5	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
C(13)-C(12)-H(4B)	120.1	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(11)-C(12)-H(4B)	120.1	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(10)-C(11)-H(5A)	119.8	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(12)-C(11)-H(5A)	119.8	O(7)-C(28)-H(28A)	109.5
C(11)-C(10)-C(9)	120.4(3)	O(7)-C(28)-H(28B)	109.5
C(11)-C(10)-H(6A)	119.8	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(9)-C(10)-H(6A)	119.8	O(7)-C(28)-H(28C)	109.5
C(8)-C(9)-C(10)	119.4(3)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(8)-C(9)-H(7A)	120.3	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(10)-C(9)-H(7A)	120.3	O(12)-V(3)-O(11)	102.60(10)
N(1)-C(4)-C(5)	107.6(2)	O(12)-V(3)-O(10)	114.68(12)
N(1)-C(4)-H(8A)	110.2	O(11)-V(3)-O(10)	97.83(10)
C(5)-C(4)-H(8A)	110.2	O(12)-V(3)-O(9)	113.83(12)
N(1)-C(4)-H(8B)	110.2	O(11)-V(3)-O(9)	97.67(10)

C(5)-C(4)-H(8B)	110.2	O(10)-V(3)-O(9)	123.82(10)
H(8A)-C(4)-H(8B)	108.5	O(12)-V(3)-N(3)	88.70(9)
O(3)-C(5)-C(4)	106.0(3)	O(11)-V(3)-N(3)	168.69(10)
O(3)-C(5)-C(6)	109.5(3)	O(10)-V(3)-N(3)	77.21(9)
C(4)-C(5)-C(6)	113.5(3)	O(9)-V(3)-N(3)	77.29(8)
O(3)-C(5)-H(9A)	109.2	C(29)-N(3)-C(39)	112.8(2)
C(4)-C(5)-H(9A)	109.2	C(29)-N(3)-C(36)	112.0(2)
C(6)-C(5)-H(9A)	109.2	C(39)-N(3)-C(36)	111.3(2)
C(5)-C(6)-H(10A)	109.5	C(29)-N(3)-V(3)	112.37(17)
C(5)-C(6)-H(10B)	109.5	C(39)-N(3)-V(3)	103.10(17)
H(10A)-C(6)-H(10B)	109.5	C(36)-N(3)-V(3)	104.73(16)
C(5)-C(6)-H(10C)	109.5	C(37)-O(9)-V(3)	120.27(16)
H(10A)-C(6)-H(10C)	109.5	C(40)-O(10)-V(3)	125.58(19)
H(10B)-C(6)-H(10C)	109.5	C(42)-O(11)-V(3)	130.8(2)
N(1)-C(1)-C(2)	107.7(2)	N(3)-C(29)-C(30)	116.9(2)
N(1)-C(1)-H(11A)	110.2	N(3)-C(29)-H(29A)	108.1
C(2)-C(1)-H(11A)	110.2	C(30)-C(29)-H(29A)	108.1
N(1)-C(1)-H(11B)	110.2	N(3)-C(29)-H(29B)	108.1
C(2)-C(1)-H(11B)	110.2	C(30)-C(29)-H(29B)	108.1
H(11A)-C(1)-H(11B)	108.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	107.3
O(2)-C(2)-C(1)	107.0(2)	C(35)-C(30)-C(31)	118.6(3)
O(2)-C(2)-C(3)	109.7(3)	C(35)-C(30)-C(29)	120.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)	112.4(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.8(3)
O(2)-C(2)-H(12A)	109.2	C(32)-C(31)-C(30)	119.9(3)
C(1)-C(2)-H(12A)	109.2	C(32)-C(31)-H(31A)	120.0
C(3)-C(2)-H(12A)	109.2	C(30)-C(31)-H(31A)	120.0
C(2)-C(3)-H(13A)	109.5	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(3)
C(2)-C(3)-H(13B)	109.5	C(33)-C(32)-H(32A)	119.8
H(13A)-C(3)-H(13B)	109.5	C(31)-C(32)-H(32A)	119.8
C(2)-C(3)-H(13C)	109.5	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(3)
H(13A)-C(3)-H(13C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	119.8
H(13B)-C(3)-H(13C)	109.5	C(34)-C(33)-H(33A)	119.8
O(4)-C(14)-H(14A)	109.5	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(3)
O(4)-C(14)-H(14B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34A)	120.1
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(35)-C(34)-H(34A)	120.1
O(4)-C(14)-H(14C)	109.5	C(30)-C(35)-C(34)	121.0(3)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(30)-C(35)-H(35A)	119.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	119.5
O(8)-V(2)-O(7)	101.01(10)	N(3)-C(36)-C(37)	107.5(2)

O(8)-V(2)-O(6)	112.46(11)	N(3)-C(36)-H(36A)	110.2
O(7)-V(2)-O(6)	98.55(9)	C(37)-C(36)-H(36A)	110.2
O(8)-V(2)-O(5)	114.71(11)	N(3)-C(36)-H(36B)	110.2
O(7)-V(2)-O(5)	96.77(10)	C(37)-C(36)-H(36B)	110.2
O(6)-V(2)-O(5)	126.06(10)	H(36A)-C(36)-H(36B)	108.5
O(8)-V(2)-N(2)	90.15(9)	O(9)-C(37)-C(36)	106.2(2)
O(7)-V(2)-N(2)	168.76(10)	O(9)-C(37)-C(38)	110.2(2)
O(6)-V(2)-N(2)	78.11(8)	C(36)-C(37)-C(38)	112.6(2)
O(5)-V(2)-N(2)	77.12(8)	O(9)-C(37)-H(37A)	109.2
C(22)-N(2)-C(25)	111.4(2)	C(36)-C(37)-H(37A)	109.2
C(22)-N(2)-C(15)	111.7(2)	C(38)-C(37)-H(37A)	109.2
C(25)-N(2)-C(15)	112.8(2)	C(37)-C(38)-H(38A)	109.5
C(22)-N(2)-V(2)	102.77(15)	C(37)-C(38)-H(38B)	109.5
C(25)-N(2)-V(2)	104.70(15)	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(15)-N(2)-V(2)	112.88(16)	C(37)-C(38)-H(38C)	109.5
C(23)-O(5)-V(2)	127.26(17)	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
C(26)-O(6)-V(2)	122.52(16)	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
C(28)-O(7)-V(2)	131.0(2)	N(3)-C(39)-C(40)	107.4(2)
N(2)-C(15)-C(16)	115.0(2)	N(3)-C(39)-H(39A)	110.2
N(2)-C(15)-H(15A)	108.5	C(40)-C(39)-H(39A)	110.2
C(16)-C(15)-H(15A)	108.5	N(3)-C(39)-H(39B)	110.2
N(2)-C(15)-H(15B)	108.5	C(40)-C(39)-H(39B)	110.2
C(16)-C(15)-H(15B)	108.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	108.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.5	O(10)-C(40)-C(41)	109.3(3)
C(21)-C(16)-C(17)	118.0(2)	O(10)-C(40)-C(39)	106.0(2)
C(21)-C(16)-C(15)	120.8(3)	C(41)-C(40)-C(39)	111.6(3)
C(17)-C(16)-C(15)	121.2(3)	O(10)-C(40)-H(40A)	109.9
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(3)	C(41)-C(40)-H(40A)	109.9
C(18)-C(17)-H(17A)	119.7	C(39)-C(40)-H(40A)	109.9
C(16)-C(17)-H(17A)	119.7	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(17)-C(18)-C(19)	120.7(3)	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	119.7	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(19)-C(18)-H(18A)	119.7	C(40)-C(41)-H(41C)	109.5
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(3)	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(18)-C(19)-H(19A)	120.0	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(20)-C(19)-H(19A)	120.0	O(11)-C(42)-H(42A)	109.5
C(19)-C(20)-C(21)	119.6(3)	O(11)-C(42)-H(42B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20A)	120.2	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(21)-C(20)-H(20A)	120.2	O(11)-C(42)-H(42C)	109.5

C(16)-C(21)-C(20)	121.2(3)	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(16)-C(21)-H(21A)	119.4	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(20)-C(21)-H(21A)	119.4		

# 6.5.4a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C<sub>25.5</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4.5</sub>V, 11a <sup>•</sup>1/2CH<sub>3</sub>OH

 $\underline{Methoxo-oxo-[(R,R)-bis(2-Phenylethoxy)-(R)-1-phenyl-ethylamino]vanadium(V)}$ 

Summenformel	$C_{25.5}H_{30}NO_{4.5}V$	
Molare Masse (g/mol)	473.45	
Messtemperatur (K)	153(2)	
Wellenlänge (Å)	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>C</i> 2	
Zellparameter (Å, °)	a = 16.5663(14)	$\alpha = 90$
	b = 19.7046(8)	$\beta = 105.7060(10)$
	c = 15.4080(13)	$\gamma = 90$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2384.6(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.319	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.449	
F(000)	996	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.60 x 0.20 x 0.10	1
Gemessener T-Bereich (°)	2.46 bis 27.55	
Indexbereich	-21<=h<=21, -12<	<=k<=12, -20<=k<=19
Gemessene Reflexe	14215	
Unabhängige Reflexe	5351 [R(int) = 0.0	415]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.55^{\circ}$	98.7 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-s	squares on F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	5351 / 2 / 300	
Gof an F <sup>2</sup>	0.832	
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2	2 = 0.0519
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0594, wR2	2 = 0.0554
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> )	0.812 und -0.442	
CCDC-Hinterlegungsnummer	176659	
File-Bezeichnung (intern)	3gs	

Abstände (Å)				
V(1)-O(1)	1.5933(15)	C(10)-H(10A)	1.0000	
V(1)-O(4)	1.7921(15)	C(11)-C(16)	1.373(3)	
V(1)-O(2)	1.8023(13)	C(11)-C(12)	1.388(3)	
V(1)-O(3)	1.8092(16)	C(12)-C(13)	1.388(3)	
V(1)-N(1)	2.2906(18)	C(12)-H(12A)	0.9500	
O(2)-C(10)	1.414(3)	C(13)-C(14)	1.369(3)	
O(3)-C(18)	1.414(3)	C(13)-H(13A)	0.9500	
O(4)-C(25)	1.421(3)	C(14)-C(15)	1.373(3)	
O(5)-C(26)	1.486(4)	C(14)-H(14A)	0.9500	
O(5)-H(26)	0.8399(10)	C(15)-C(16)	1.385(3)	
N(1)-C(9)	1.479(2)	C(15)-H(15A)	0.9500	
N(1)-C(17)	1.480(3)	C(16)-H(16A)	0.9500	
N(1)-C(1)	1.523(3)	C(17)-C(18)	1.524(3)	
C(1)-C(3)	1.524(3)	C(17)-H(17A)	0.9900	
C(1)-C(2)	1.527(3)	C(17)-H(17B)	0.9900	
C(1)-H(1B)	1.0000	C(18)-C(19)	1.507(3)	
C(2)-H(2A)	0.9800	C(18)-H(18)	1.0000	
C(2)-H(2B)	0.9800	C(19)-C(20)	1.375(3)	
C(2)-H(2C)	0.9800	C(19)-C(24)	1.389(3)	
C(3)-C(8)	1.375(3)	C(20)-C(21)	1.379(3)	
C(3)-C(4)	1.390(4)	C(20)-H(20A)	0.9500	
C(4)-C(5)	1.379(4)	C(21)-C(22)	1.379(3)	
C(4)-H(4A)	0.9500	C(21)-H(21A)	0.9500	
C(5)-C(6)	1.382(4)	C(22)-C(23)	1.365(3)	
C(5)-H(5A)	0.9500	C(22)-H(22A)	0.9500	
C(6)-C(7)	1.380(4)	C(23)-C(24)	1.377(3)	
C(6)-H(6A)	0.9500	C(23)-H(23A)	0.9500	
C(7)-C(8)	1.373(3)	C(24)-H(24)	0.9500	
C(7)-H(7A)	0.9500	C(25)-H(25A)	0.9800	
C(8)-H(8A)	0.9500	C(25)-H(25B)	0.9800	
C(9)-C(10)	1.525(3)	C(25)-H(25C)	0.9800	
C(9)-H(9A)	0.9900	C(26)-H(26A)	0.9800	
C(9)-H(9B)	0.9900	C(26)-H(26B)	0.9800	
C(10)-C(11)	1.505(3)	C(26)-H(26C)	0.9800	
	Wink	cel(°)		
O(1)-V(1)-O(4)	102.70(7)	C(9)-C(10)-H(10A)	109.0	

6.5.4b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 11a<sup>-</sup>1/2CH<sub>3</sub>OH

O(1)-V(1)-O(2)	113.76(8)	C(16)-C(11)-C(12)	118.3(2)
O(4)-V(1)-O(2)	97.80(8)	C(16)-C(11)-C(10)	121.1(2)
O(1)-V(1)-O(3)	118.87(8)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(2)
O(4)-V(1)-O(3)	93.20(7)	C(11)-C(12)-C(13)	120.3(2)
O(2)-V(1)-O(3)	121.94(7)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.9
O(1)-V(1)-N(1)	89.24(7)	C(13)-C(12)-H(12A)	119.9
O(4)-V(1)-N(1)	167.77(7)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(3)
O(2)-V(1)-N(1)	79.44(7)	C(14)-C(13)-H(13A)	120.0
O(3)-V(1)-N(1)	78.51(7)	C(12)-C(13)-H(13A)	120.0
C(10)-O(2)-V(1)	123.91(14)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(2)
C(18)-O(3)-V(1)	126.98(14)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.7
C(25)-O(4)-V(1)	120.62(14)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.7
C(26)-O(5)-H(26)	104(4)	C(14)-C(15)-C(16)	118.9(3)
C(9)-N(1)-C(17)	111.12(17)	C(14)-C(15)-H(15A)	120.6
C(9)-N(1)-C(1)	108.96(16)	C(23)-C(22)-C(21)	119.2(3)
C(17)-N(1)-C(1)	114.69(17)	C(23)-C(22)-H(22A)	120.4
C(9)-N(1)-V(1)	103.64(12)	C(21)-C(22)-H(22A)	120.4
C(17)-N(1)-V(1)	102.80(12)	C(22)-C(23)-C(24)	121.3(3)
C(1)-N(1)-V(1)	115.02(13)	C(22)-C(23)-H(23A)	119.4
N(1)-C(1)-C(3)	113.18(18)	C(24)-C(23)-H(23A)	119.4
N(1)-C(1)-C(2)	112.95(18)	C(23)-C(24)-C(19)	119.9(3)
C(3)-C(1)-C(2)	111.6(2)	C(23)-C(24)-H(24)	120.0
N(1)-C(1)-H(1B)	106.2	C(19)-C(24)-H(24)	120.0
C(3)-C(1)-H(1B)	106.2	O(4)-C(25)-H(25A)	109.5
C(2)-C(1)-H(1B)	106.2	O(4)-C(25)-H(25B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5	O(4)-C(25)-H(25C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	O(5)-C(26)-H(26A)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	O(5)-C(26)-H(26B)	109.5
C(8)-C(3)-C(4)	117.8(2)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(8)-C(3)-C(1)	119.3(2)	O(5)-C(26)-H(26C)	109.5
C(4)-C(3)-C(1)	122.9(2)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(2)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4A)	119.4	C(16)-C(15)-H(15A)	120.6
C(3)-C(4)-H(4A)	119.4	C(11)-C(16)-C(15)	121.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(3)	C(11)-C(16)-H(16A)	119.1
C(4)-C(5)-H(5A)	120.2	C(15)-C(16)-H(16A)	119.1

C(6)-C(5)-H(5A)	120.2	N(1)-C(17)-C(18)	110.63(18)
C(7)-C(6)-C(5)	119.8(3)	N(1)-C(17)-H(17A)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	120.1	C(18)-C(17)-H(17A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	120.1	N(1)-C(17)-H(17B)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	119.8(2)	C(18)-C(17)-H(17B)	109.5
C(8)-C(7)-H(7A)	120.1	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.1
C(6)-C(7)-H(7A)	120.1	O(3)-C(18)-C(19)	112.65(19)
C(7)-C(8)-C(3)	121.8(2)	O(3)-C(18)-C(17)	107.15(18)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.1	C(19)-C(18)-C(17)	109.56(19)
C(3)-C(8)-H(8A)	119.1	O(3)-C(18)-H(18)	109.1
N(1)-C(9)-C(10)	109.85(17)	C(19)-C(18)-H(18)	109.1
N(1)-C(9)-H(9A)	109.7	C(17)-C(18)-H(18)	109.1
C(10)-C(9)-H(9A)	109.7	C(20)-C(19)-C(24)	118.5(2)
N(1)-C(9)-H(9B)	109.7	C(20)-C(19)-C(18)	122.1(2)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.7	C(24)-C(19)-C(18)	119.3(2)
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.2	C(19)-C(20)-C(21)	121.2(2)
O(2)-C(10)-C(11)	112.10(19)	C(19)-C(20)-H(20A)	119.4
O(2)-C(10)-C(9)	106.62(17)	C(21)-C(20)-H(20A)	119.4
C(11)-C(10)-C(9)	111.16(18)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(3)
O(2)-C(10)-H(10A)	109.0	C(20)-C(21)-H(21A)	120.0
C(11)-C(10)-H(10A)	109.0	C(22)-C(21)-H(21A)	120.0

# 6.5.5a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{37}H_{34}Cl_2N_2O_3V$ , $12^{\circ}C_7H_8$

 $\underline{bis} [N-(2-Oxido-5-chlorsalicyliden)-(S)-1-phenylethylimin] ox ovanadium (IV)$ 

Summenformel	$C_{37}H_{34}Cl_2N_2O_3V$	
Molare Masse (g/mol)	676.50	
Messtemperatur (K)	153(2)	
Wellenlänge (Å)	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>C</i> 2	
Zellparameter (Å, °)	a = 27.562(10)	$\alpha = 90$
	b = 9.843(4)	$\beta = 110.206(5)$
	c = 26.608(10)	$\gamma = 90$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6774(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.327	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.489	
F(000)	2808	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.25 x 0.20 x 0.10	
Gemessener T-Bereich (°)	1.57 bis 24.99	
Indexbereich	-32<=h<=32, -11<	<=k<=11, -31<=k<=31
Gemessene Reflexe	33889	
Unabhängige Reflexe	11940 [R(int) = 0	.1339]
Vollständigkeit bis $\Theta = 24.99^{\circ}$	100.0 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-s	squares on F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	11940 / 21 / 707	
Gof an F <sup>2</sup>	0.995	
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0898, wR2	2 = 0.1530
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1544, wR2	2 = 0.1756
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> )	0.390 und -0.287	
CCDC-Hinterlegungsnummer		
File-Bezeichnung (intern)	74gsinew	

	Abstände (Å)				
V(1)-O(1)	1.592(5)	C(581)-C(591)	1.3900		
V(1)-O(3)	1.912(4)	C(61)-C(72)	1.460(16)		
V(1)-O(2)	1.915(4)	C(51)-C(52)	1.458(10)		
V(1)-N(1)	2.076(6)	C(53)-C(541)	1.468(11)		
V(1)-N(2)	2.085(6)	C(53)-C(60)	1.514(14)		
V(2)-O(4)	1.581(6)	C(53)-C(54)	1.564(12)		
V(2)-O(6)	1.909(5)	C(24)-C(25)	1.3900		
V(2)-O(5)	1.914(6)	C(24)-C(29)	1.3900		
V(2)-N(4)	2.086(7)	C(25)-C(26)	1.3900		
V(2)-N(3)	2.093(7)	C(26)-C(27)	1.3900		
Cl(1)-C(4)	1.777(8)	C(27)-C(28)	1.3900		
Cl(2)-C(19)	1.751(8)	C(28)-C(29)	1.3900		
Cl(3)-C(34)	1.754(10)	C(241)-C(251)	1.3900		
Cl(4)-C(49)	1.743(9)	C(241)-C(291)	1.3900		
O(2)-C(1)	1.345(8)	C(12)-C(13A)	1.60(7)		
O(3)-C(16)	1.311(8)	C(13A)-C(14A)	1.84(7)		
O(5)-C(31)	1.298(11)	C(13B)-C(14B)	1.36(2)		
O(6)-C(46)	1.317(9)	C(16)-C(21)	1.400(10)		
N(1)-C(7)	1.295(8)	C(16)-C(17)	1.415(9)		
N(1)-C(8)	1.513(8)	C(17)-C(18)	1.388(9)		
N(2)-C(22)	1.279(8)	C(18)-C(19)	1.352(11)		
N(2)-C(23)	1.517(8)	C(19)-C(20)	1.366(10)		
N(3)-C(37)	1.295(9)	C(20)-C(21)	1.400(9)		
N(3)-C(38)	1.517(9)	C(21)-C(22)	1.445(9)		
N(4)-C(52)	1.282(10)	C(23)-C(24)	1.469(9)		
N(4)-C(53)	1.509(9)	C(23)-C(30)	1.513(11)		
C(1)-C(6)	1.375(10)	C(23)-C(241)	1.525(11)		
C(1)-C(2)	1.399(10)	C(31)-C(32)	1.400(11)		
C(2)-C(3)	1.361(11)	C(31)-C(36)	1.437(12)		
C(3)-C(4)	1.354(11)	C(32)-C(33)	1.386(13)		
C(4)-C(5)	1.392(10)	C(33)-C(34)	1.370(13)		
C(5)-C(6)	1.413(10)	C(34)-C(35)	1.340(11)		
C(6)-C(7)	1.462(9)	C(35)-C(36)	1.432(12)		
C(8)-C(15)	1.491(10)	C(36)-C(37)	1.435(10)		
C(8)-C(9)	1.529(11)	C(38)-C(39)	1.491(11)		
C(9)-C(14B)	1.330(16)	C(38)-C(45)	1.518(10)		

6.5.5b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 12·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

C(9)-C(10)	1.355(11)	C(39)-C(44)	1.368(11)
C(9)-C(14A)	1.34(7)	C(39)-C(40)	1.387(11)
C(10)-C(11)	1.379(12)	C(61)-C(62)	1.463(15)
C(11)-C(12)	1.336(15)	C(62)-C(63)	1.3900
C(12)-C(13B)	1.36(2)	C(62)-C(67)	1.3900
C(40)-C(41)	1.391(12)	C(63)-C(64)	1.3900
C(41)-C(42)	1.380(13)	C(64)-C(65)	1.3900
C(42)-C(43)	1.349(13)	C(65)-C(66)	1.3900
C(43)-C(44)	1.396(13)	C(66)-C(67)	1.3900
C(46)-C(51)	1.390(11)	C(72)-C(73)	1.3900
C(46)-C(47)	1.394(9)	C(72)-C(77)	1.3900
C(47)-C(48)	1.354(11)	C(73)-C(74)	1.3900
C(48)-C(49)	1.403(12)	C(74)-C(75)	1.3900
C(49)-C(50)	1.370(11)	C(75)-C(76)	1.3900
C(50)-C(51)	1.424(11)	C(76)-C(77)	1.3900
C(251)-C(261)	1.3900	C(81)-C(82)	1.571(18)
C(261)-C(271)	1.3900	C(82)-C(83)	1.3900
C(271)-C(281)	1.3900	C(82)-C(87)	1.3900
C(281)-C(291)	1.3900	C(83)-C(84)	1.3900
C(54)-C(55)	1.3900	C(84)-C(85)	1.3900
C(54)-C(59)	1.3900	C(85)-C(86)	1.3900
C(55)-C(56)	1.3900	C(86)-C(87)	1.3900
C(56)-C(57)	1.3900	C(91)-C(92)	1.491(18)
C(57)-C(58)	1.3900	C(92)-C(93)	1.3900
C(58)-C(59)	1.3900	C(92)-C(97)	1.3900
C(541)-C(551)	1.3900	C(93)-C(94)	1.3900
C(541)-C(591)	1.3900	C(94)-C(95)	1.3900
C(551)-C(561)	1.3900	C(95)-C(96)	1.3900
C(561)-C(571)	1.3900	C(96)-C(97)	1.3900
C(571)-C(581)	1.3900		
	Win	nkel(°)	
O(1)-V(1)-O(3)	116.9(2)	C(11)-C(12)-C(13A)	123(2)
O(1)-V(1)-O(2)	117.9(2)	C(13B)-C(12)-C(13A)	30.8(14)
O(3)-V(1)-O(2)	125.2(2)	C(12)-C(13A)-C(14A)	105(4)
O(1)-V(1)-N(1)	97.5(2)	O(2)-C(1)-C(6)	123.8(6)
O(3)-V(1)-N(1)	84.0(2)	O(2)-C(1)-C(2)	117.1(7)
O(2)-V(1)-N(1)	88.0(2)	C(6)-C(1)-C(2)	119.1(7)
O(1)-V(1)-N(2)	97.7(2)	C(3)-C(2)-C(1)	120.9(8)
O(3)-V(1)-N(2)	87.2(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.5(8)

O(2)-V(1)-N(2)	86.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	122.8(8)
N(1)-V(1)-N(2)	164.7(2)	C(3)-C(4)-Cl(1)	121.3(7)
O(4)-V(2)-O(6)	117.2(3)	C(5)-C(4)-Cl(1)	115.9(7)
O(4)-V(2)-O(5)	115.3(3)	C(4)-C(5)-C(6)	116.9(8)
O(6)-V(2)-O(5)	127.5(3)	C(1)-C(6)-C(5)	120.7(7)
O(4)-V(2)-N(4)	97.1(3)	C(1)-C(6)-C(7)	123.2(7)
O(6)-V(2)-N(4)	87.3(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116.0(7)
O(5)-V(2)-N(4)	85.9(3)	N(1)-C(7)-C(6)	125.2(7)
O(4)-V(2)-N(3)	98.3(3)	O(3)-C(16)-C(21)	124.3(6)
O(6)-V(2)-N(3)	86.0(2)	O(3)-C(16)-C(17)	117.5(7)
O(5)-V(2)-N(3)	87.2(3)	C(21)-C(16)-C(17)	118.2(7)
N(4)-V(2)-N(3)	164.6(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(8)
C(1)-O(2)-V(1)	132.7(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(7)
C(16)-O(3)-V(1)	131.1(5)	C(18)-C(19)-C(20)	121.0(7)
C(31)-O(5)-V(2)	133.6(5)	C(18)-C(19)-Cl(2)	120.4(6)
C(46)-O(6)-V(2)	134.5(5)	C(20)-C(19)-Cl(2)	118.5(7)
C(7)-N(1)-C(8)	116.6(6)	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(8)
C(7)-N(1)-V(1)	126.8(5)	C(20)-C(21)-C(16)	119.2(7)
C(8)-N(1)-V(1)	116.4(4)	C(20)-C(21)-C(22)	118.9(7)
C(22)-N(2)-C(23)	113.4(6)	C(16)-C(21)-C(22)	121.6(6)
C(22)-N(2)-V(1)	125.7(5)	N(2)-C(22)-C(21)	125.7(7)
C(23)-N(2)-V(1)	120.5(4)	C(24)-C(23)-C(30)	112.8(8)
C(37)-N(3)-C(38)	116.3(7)	C(24)-C(23)-N(2)	113.3(8)
C(37)-N(3)-V(2)	126.8(5)	C(30)-C(23)-N(2)	108.6(6)
C(38)-N(3)-V(2)	116.6(5)	C(24)-C(23)-C(241)	107.4(10)
C(52)-N(4)-C(53)	115.3(7)	C(30)-C(23)-C(241)	119.5(9)
C(52)-N(4)-V(2)	126.0(5)	N(2)-C(23)-C(241)	112.1(9)
C(53)-N(4)-V(2)	118.7(5)	O(5)-C(31)-C(32)	120.8(9)
C(15)-C(8)-N(1)	109.7(6)	O(5)-C(31)-C(36)	123.3(7)
C(15)-C(8)-C(9)	116.4(7)	C(32)-C(31)-C(36)	115.9(10)
N(1)-C(8)-C(9)	111.6(6)	C(33)-C(32)-C(31)	122.8(10)
C(14B)-C(9)-C(10)	116.5(11)	C(34)-C(33)-C(32)	118.9(8)
C(14B)-C(9)-C(14A)	129.3(18)	C(35)-C(34)-C(33)	123.2(10)
C(10)-C(9)-C(14A)	127(3)	C(35)-C(34)-Cl(3)	119.1(9)
C(14B)-C(9)-C(8)	123.2(10)	C(33)-C(34)-Cl(3)	117.6(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(8)	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(9)
C(14A)-C(9)-C(8)	108.0(18)	C(35)-C(36)-C(37)	117.3(9)
C(9)-C(10)-C(11)	121.9(10)	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.5(11)	C(37)-C(36)-C(31)	122.3(8)

C(11)-C(12)-C(13B)	117.0(13)	N(3)-C(37)-C(36)	125.5(8)
C(9)-C(14A)-C(13A)	112(3)	C(39)-C(38)-N(3)	114.1(6)
C(12)-C(13B)-C(14B)	121.7(13)	C(39)-C(38)-C(45)	114.9(7)
C(9)-C(14B)-C(13B)	121.9(14)	N(3)-C(38)-C(45)	107.9(6)

# $6.5.6a\ Kristall daten\ und\ Strukturverfeinerung\ von\ C_{38}H_{32}N_2O_3V, 13$

*bis*[N-(2-Oxido-naphthyliden)-(S)-1-phenylethylimin]oxovanadium(IV)

Summenformel	$C_{38}H_{32}N_2O_3V$	
Molare Masse (g/mol)	615.60	
Messtemperatur (K)	153(2)	
Wellenlänge (Å)	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zellparameter (Å, °)	a = 13.5296(7)	$\alpha = 90$
	b = 14.5250(8)	$\beta = 90.613(10)$
	c = 15.4057(8)	$\gamma = 90$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3027.3(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.351	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.369	
F(000)	1284	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.80 x 0.20 x 0.10	
Gemessener T-Bereich (°)	1.32 bis 26.00	
Indexbereich	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -19<=k<=19	
Gemessene Reflexe	62369	
Unabhängige Reflexe	11848 [R(int) = $0.1117$ ]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.00^{\circ}$	99.8 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-se	quares on F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	11848 / 1 / 783	
Gof an F <sup>2</sup>	0.833	
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2	= 0.0688
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0846, wR2	= 0.0765
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> )	0.390 und -0.372	
CCDC-Hinterlegungsnummer	196347	
File-Bezeichnung (intern)	29gs	

Abstände (Å)			
V(1)-O(1)	1.611(2)	C(34)-C(33)	1.389(5)
V(1)-O(3)	1.900(3)	C(25)-C(30)	1.416(5)
V(1)-O(2)	1.904(3)	C(17)-C(16)	1.362(8)
V(1)-N(2)	2.065(3)	C(20)-C(21)	1.439(5)
V(1)-N(1)	2.085(3)	C(6)-C(7)	1.348(6)
O(2)-C(3)	1.327(4)	C(19)-C(14)	1.371(6)
O(3)-C(22)	1.332(4)	C(53)-C(52)	1.359(5)
N(1)-C(1)	1.279(4)	C(53)-C(54)	1.423(6)
N(1)-C(13)	1.521(5)	C(40)-C(41)	1.395(5)
N(2)-C(20)	1.283(4)	C(40)-C(39)	1.437(5)
N(2)-C(31)	1.508(5)	C(40)-C(48)	1.439(5)
C(22)-C(21)	1.386(5)	C(14)-C(15)	1.376(5)
C(22)-C(23)	1.430(5)	C(29)-C(30)	1.425(5)
C(11)-C(6)	1.409(6)	C(29)-C(21)	1.455(5)
C(11)-C(5)	1.422(6)	C(33)-C(38)	1.377(5)
C(11)-C(10)	1.422(6)	C(33)-C(31)	1.519(5)
C(24)-C(23)	1.349(5)	C(2)-C(3)	1.384(5)
C(24)-C(30)	1.416(5)	C(7)-C(8)	1.385(7)
C(4)-C(5)	1.335(5)	C(15)-C(16)	1.361(7)
C(4)-C(3)	1.444(5)	V(2)-O(4)	1.603(3)
C(35)-C(34)	1.356(5)	V(2)-O(5)	1.909(3)
C(35)-C(36)	1.397(5)	V(2)-O(6)	1.913(3)
C(28)-C(27)	1.376(5)	V(2)-N(3)	2.085(3)
C(28)-C(29)	1.403(5)	V(2)-N(4)	2.100(3)
C(36)-C(37)	1.390(5)	O(5)-C(41)	1.316(4)
C(13)-C(14)	1.502(5)	O(6)-C(60)	1.326(4)
C(13)-C(12)	1.526(5)	N(3)-C(39)	1.317(4)
C(32)-C(31)	1.536(5)	N(3)-C(50)	1.513(5)
C(1)-C(2)	1.440(5)	N(4)-C(58)	1.288(4)
C(10)-C(9)	1.404(6)	N(4)-C(69)	1.512(4)
C(10)-C(2)	1.457(5)	C(41)-C(42)	1.425(5)
C(9)-C(8)	1.387(5)	C(68)-C(67)	1.401(5)
C(37)-C(38)	1.392(5)	C(68)-C(63)	1.409(5)
C(27)-C(26)	1.391(5)	C(68)-C(62)	1.422(5)
C(26)-C(25)	1.361(5)	C(61)-C(62)	1.332(5)
C(18)-C(17)	1.380(8)	C(61)-C(60)	1.434(5)

6.5.6b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 13

C(18)-C(19)	1.406(6)		
	Winkel (°)		
O(1)-V(1)-O(3)	119.56(14)	C(38)-C(33)-C(31)	122.6(4)
O(1)-V(1)-O(2)	117.26(14)	C(34)-C(33)-C(31)	119.6(3)
O(3)-V(1)-O(2)	123.18(12)	C(22)-C(21)-C(20)	120.8(4)
O(1)-V(1)-N(2)	99.29(12)	C(22)-C(21)-C(29)	119.0(4)
O(3)-V(1)-N(2)	86.19(12)	C(20)-C(21)-C(29)	120.1(3)
O(2)-V(1)-N(2)	85.03(12)	N(2)-C(31)-C(33)	113.3(3)
O(1)-V(1)-N(1)	98.72(13)	N(2)-C(31)-C(32)	109.6(3)
O(3)-V(1)-N(1)	85.70(12)	C(33)-C(31)-C(32)	114.5(3)
O(2)-V(1)-N(1)	85.97(12)	C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)
N(2)-V(1)-N(1)	161.97(11)	C(3)-C(2)-C(10)	119.7(4)
C(3)-O(2)-V(1)	132.8(2)	C(1)-C(2)-C(10)	119.6(4)
C(22)-O(3)-V(1)	134.8(2)	C(24)-C(30)-C(25)	121.1(4)
C(1)-N(1)-C(13)	116.8(3)	C(24)-C(30)-C(29)	119.5(4)
C(1)-N(1)-V(1)	125.7(3)	C(25)-C(30)-C(29)	119.4(4)
C(13)-N(1)-V(1)	117.3(2)	O(2)-C(3)-C(2)	124.1(4)
C(20)-N(2)-C(31)	115.9(3)	O(2)-C(3)-C(4)	115.7(4)
C(20)-N(2)-V(1)	127.6(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.1(4)
C(31)-N(2)-V(1)	116.4(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119.4(5)
O(3)-C(22)-C(21)	123.5(4)	C(16)-C(15)-C(14)	121.7(6)
O(3)-C(22)-C(23)	115.7(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.2(7)
C(21)-C(22)-C(23)	120.8(4)	O(4)-V(2)-O(5)	116.78(14)
C(6)-C(11)-C(5)	121.4(5)	O(4)-V(2)-O(6)	115.78(14)
C(6)-C(11)-C(10)	119.5(5)	O(5)-V(2)-O(6)	127.42(12)
C(5)-C(11)-C(10)	119.1(4)	O(4)-V(2)-N(3)	98.55(13)
C(23)-C(24)-C(30)	121.6(4)	O(5)-V(2)-N(3)	86.78(12)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(4)	O(6)-V(2)-N(3)	84.26(12)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(4)	O(4)-V(2)-N(4)	99.83(13)
C(4)-C(5)-C(11)	122.5(4)	O(5)-V(2)-N(4)	87.16(12)
C(27)-C(28)-C(29)	121.0(4)	O(6)-V(2)-N(4)	85.55(12)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)	N(3)-V(2)-N(4)	161.45(12)
C(37)-C(36)-C(35)	118.8(4)	C(41)-O(5)-V(2)	134.0(3)
C(14)-C(13)-N(1)	111.3(3)	C(60)-O(6)-V(2)	132.1(2)
C(14)-C(13)-C(12)	114.9(4)	C(39)-N(3)-C(50)	116.0(3)
N(1)-C(13)-C(12)	108.9(3)	C(39)-N(3)-V(2)	126.7(3)
N(1)-C(1)-C(2)	127.0(4)	C(50)-N(3)-V(2)	117.2(2)
C(9)-C(10)-C(11)	117.3(4)	C(58)-N(4)-C(69)	115.3(3)
C(9)-C(10)-C(2)	124.3(4)	C(58)-N(4)-V(2)	123.6(3)

O(1)-V(1)-O(3)	119.56(14)	C(69)-N(4)-V(2)	121.0(2)
O(1)-V(1)-O(2)	117.26(14)	O(5)-C(41)-C(40)	125.2(4)
O(3)-V(1)-O(2)	123.18(12)	O(5)-C(41)-C(42)	115.8(4)
O(1)-V(1)-N(2)	99.29(12)	C(40)-C(41)-C(42)	119.0(4)
O(3)-V(1)-N(2)	86.19(12)	C(67)-C(68)-C(63)	119.5(4)
O(2)-V(1)-N(2)	85.03(12)	C(67)-C(68)-C(62)	118.9(4)
O(1)-V(1)-N(1)	98.72(13)	C(63)-C(68)-C(62)	121.5(4)
O(3)-V(1)-N(1)	85.70(12)	C(62)-C(61)-C(60)	119.5(4)
O(2)-V(1)-N(1)	85.97(12)	C(44)-C(45)-C(46)	118.4(4)
N(2)-V(1)-N(1)	161.97(11)	C(53)-C(52)-C(57)	120.0(4)
C(3)-O(2)-V(1)	132.8(2)	C(53)-C(52)-C(50)	121.4(4)
C(22)-O(3)-V(1)	134.8(2)	C(57)-C(52)-C(50)	118.6(4)
C(1)-N(1)-C(13)	116.8(3)	C(47)-C(48)-C(49)	116.5(4)
C(1)-N(1)-V(1)	125.7(3)	C(47)-C(48)-C(40)	124.1(4)
C(13)-N(1)-V(1)	117.3(2)	C(49)-C(48)-C(40)	119.4(4)
C(20)-N(2)-C(31)	115.9(3)	C(43)-C(42)-C(41)	121.3(4)
C(20)-N(2)-V(1)	127.6(3)	C(65)-C(66)-C(67)	121.3(4)
C(31)-N(2)-V(1)	116.4(2)	C(45)-C(44)-C(49)	122.8(4)
O(3)-C(22)-C(21)	123.5(4)	C(55)-C(56)-C(57)	121.5(5)
O(3)-C(22)-C(23)	115.7(3)	C(64)-C(63)-C(68)	122.5(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120.8(4)	C(60)-C(59)-C(67)	120.3(4)
C(6)-C(11)-C(5)	121.4(5)	C(60)-C(59)-C(58)	119.4(4)
C(6)-C(11)-C(10)	119.5(5)	C(67)-C(59)-C(58)	120.0(4)
C(5)-C(11)-C(10)	119.1(4)	N(3)-C(39)-C(40)	126.4(4)
C(23)-C(24)-C(30)	121.6(4)	C(61)-C(62)-C(68)	122.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(4)	C(46)-C(47)-C(48)	121.6(4)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(4)	O(6)-C(60)-C(59)	124.0(4)
C(4)-C(5)-C(11)	122.5(4)	O(6)-C(60)-C(61)	116.3(3)
C(27)-C(28)-C(29)	121.0(4)	C(59)-C(60)-C(61)	119.7(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)	C(44)-C(49)-C(43)	121.2(4)
C(37)-C(36)-C(35)	118.8(4)	C(44)-C(49)-C(48)	120.0(4)
C(14)-C(13)-N(1)	111.3(3)	C(43)-C(49)-C(48)	118.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	114.9(4)	C(47)-C(46)-C(45)	120.8(4)
N(1)-C(13)-C(12)	108.9(3)	C(71)-C(69)-N(4)	110.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	127.0(4)	C(71)-C(69)-C(70)	115.8(3)
C(9)-C(10)-C(11)	117.3(4)	N(4)-C(69)-C(70)	110.8(3)
C(9)-C(10)-C(2)	124.3(4)	C(42)-C(43)-C(49)	121.6(4)
C(11)-C(10)-C(2)	118.4(4)	C(56)-C(55)-C(54)	119.8(5)
C(8)-C(9)-C(10)	120.8(5)	C(73)-C(72)-C(71)	121.0(4)

C(36)-C(37)-C(38)	119.9(4)	N(3)-C(50)-C(51)	108.4(3)
C(28)-C(27)-C(26)	121.5(4)	N(3)-C(50)-C(52)	112.1(3)
C(25)-C(26)-C(27)	119.0(4)	C(51)-C(50)-C(52)	115.3(3)
C(17)-C(18)-C(19)	118.7(6)	C(33)-C(38)-C(37)	121.1(4)
C(35)-C(34)-C(33)	122.4(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121.1(5)
C(26)-C(25)-C(30)	121.4(4)	C(68)-C(67)-C(66)	117.6(4)
C(16)-C(17)-C(18)	120.2(6)	C(68)-C(67)-C(59)	118.6(4)
N(2)-C(20)-C(21)	126.9(4)	C(66)-C(67)-C(59)	123.7(4)
C(7)-C(6)-C(11)	121.8(5)	C(75)-C(74)-C(73)	120.0(5)
C(14)-C(19)-C(18)	120.7(5)	C(74)-C(73)-C(72)	120.0(5)
C(52)-C(53)-C(54)	119.4(4)	C(66)-C(65)-C(64)	120.5(4)
C(41)-C(40)-C(39)	120.8(4)	N(4)-C(58)-C(59)	128.2(4)
C(41)-C(40)-C(48)	120.0(4)	C(52)-C(57)-C(56)	119.2(4)
C(39)-C(40)-C(48)	119.3(3)	C(63)-C(64)-C(65)	118.6(4)
C(19)-C(14)-C(15)	118.3(5)	C(74)-C(75)-C(76)	120.6(4)
C(19)-C(14)-C(13)	118.1(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.9(4)
C(15)-C(14)-C(13)	123.6(5)	C(76)-C(71)-C(72)	117.1(4)
C(28)-C(29)-C(30)	117.6(3)	C(76)-C(71)-C(69)	118.8(4)
C(28)-C(29)-C(21)	123.7(3)	C(72)-C(71)-C(69)	124.0(4)
C(30)-C(29)-C(21)	118.7(3)	C(75)-C(76)-C(71)	121.2(4)
C(38)-C(33)-C(34)	117.8(4)		

## 6.5.7a Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>V, 14·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

bis[N-(2-Oxido-salicyliden)-(R)-1-phenylethylimin]oxovanadium(IV)

Summenformel	$C_{37}H_{36}N_2O_3V$		
Molare Masse (g/mol)	607.62		
Messtemperatur (K)	153(2)		
Wellenlänge (Å)	0.71073		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	$P2_{1}2_{1}2_{1}$		
Zellparameter (Å, °)	a = 9.8519(6)	$\alpha = 90$	
	b = 17.7000(10)	$\beta = 90$	
	c = 18.1369(10)	$\gamma = 90$	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3162.5(3)		
Formeleinheiten pro Zelle	4		
Berechnete Dichte (Mg/m <sup>3</sup> )	1.276		
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.352		
F(000)	1276		
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.43 x 0.22 x 0.17		
Gemessener T-Bereich (°)	225 bis 27.50	225 bis 27.50	
Indexbereich	-12<=h<=12, -22<=k<=22, -23<=k<=2		
Gemessene Reflexe	38172		
Unabhängige Reflexe	7218 [R(int) = 0.0652]		
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.00^{\circ}$	99.9 %		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-so	quares on F <sup>2</sup>	
Anzahl der Parameter	7218 / 1 / 378		
Gof an F <sup>2</sup>	0.910		
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0531, wR2	= 0.1135	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0790, wR2	= 0.1226	
Restelektronendichte (eA <sup>-3</sup> ) 0.484 und -0.345			
CCDC-Hinterlegungsnummer	204017		
File-Bezeichnung (intern)	dd7gs		

Abstände (Å)			
V(1)-O(1)	1.592(2)	C(27)-C(29)	1.383(5)
V(1)-O(3)	1.905(2)	C(27)-H(31A)	0.9500
V(1)-O(2)	1.910(2)	C(29)-H(33A)	0.9500
V(1)-N(2)	2.100(3)	C(11)-H(34A)	0.9500
V(1)-N(1)	2.112(3)	C(15)-C(14)	1.393(6)
N(2)-C(22)	1.281(4)	C(15)-H(35A)	0.9500
N(2)-C(23)	1.518(4)	C(13)-C(14)	1.361(6)
O(2)-C(1)	1.324(4)	C(13)-H(36A)	0.9500
O(3)-C(16)	1.315(4)	C(14)-H(37A)	0.9500
N(1)-C(7)	1.283(4)	C(31)-C(32)	1.3900
N(1)-C(8)	1.506(4)	C(31)-C(36)	1.3900
C(17)-C(18)	1.408(5)	C(31)-C(37)	1.5204(10)
C(17)-C(16)	1.418(4)	C(32)-C(33)	1.3900
C(17)-C(22)	1.457(4)	C(32)-H(32A)	0.9500
C(7)-C(2)	1.450(4)	C(33)-C(34)	1.3900
C(7)-H(7A)	0.9500	C(33)-H(33A)	0.9500
C(25)-C(26)	1.381(5)	C(34)-C(35)	1.3900
C(25)-C(30)	1.381(5)	C(34)-H(34A)	0.9500
C(25)-C(23)	1.520(5)	C(35)-C(36)	1.3900
C(23)-C(24)	1.523(4)	C(35)-H(35A)	0.9500
C(23)-H(9A)	1.0000	C(36)-H(36A)	0.9500
C(22)-H(10A)	0.9500	C(37)-H(37A)	0.9800
C(5)-C(6)	1.364(4)	C(37)-H(37B)	0.9800
C(5)-C(4)	1.373(5)	C(37)-H(37C)	0.9800
C(5)-H(11A)	0.9500	C(8)-H(17A)	1.0000
C(18)-C(19)	1.372(5)	C(9)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(12A)	0.9500	C(9)-H(18B)	0.9800
C(20)-C(19)	1.377(5)	C(9)-H(18C)	0.9800
C(20)-C(21)	1.379(5)	C(6)-H(19A)	0.9500
C(20)-H(13A)	0.9500	C(19)-H(20A)	0.9500
C(10)-C(11)	1.367(5)	C(2)-C(3)	1.382(4)
C(10)-C(15)	1.381(5)	C(26)-C(28)	1.392(5)
C(10)-C(8)	1.503(5)	C(26)-H(22A)	0.9500
C(1)-C(6)	1.396(4)	C(24)-H(23A)	0.9800
C(1)-C(2)	1.406(5)	C(24)-H(23B)	0.9800
C(30)-C(29)	1.379(5)	C(24)-H(23C)	0.9800
C(30)-H(16A)	0.9500	C(16)-C(21)	1.400(4)

6.5.7b Tabelle der Bindungslängen (Å) und -winkel(°) für 14<sup>·</sup>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

C(8)-C(9)	1.500(5)	C(3)-C(4)	1.380(5)
C(4)-H(29A)	0.9500	C(3)-H(25A)	0.9500
C(12)-C(13)	1 360(6)	C(21)-H(26A)	0.9500
C(12)-C(11)	1.387(6)	C(28)-C(27)	1.389(6)
C(12) - H(30A)	0.9500	C(28) - H(27A)	0.9500
	Wink	$\operatorname{cel}(^{\mathrm{o}})$	0.7200
O(1)-V(1)-O(3)	113 15(12)	C(3)-C(2)-C(1)	119 6(3)
O(1) - V(1) - O(2)	113.15(12)	C(3) - C(2) - C(7)	119.0(3)
O(1) - V(1) - O(2)	113.30(12) 133.28(11)	C(3)-C(2)-C(7)	110.5(5)
O(3) V(1) O(2) O(1) - V(1) - N(2)	98 56(11)	C(25) - C(26) - C(28)	122.1(3) 120.3(3)
O(1) - V(1) - N(2) O(3) V(1) N(2)	98.30(11) 86.00(0)	C(25) - C(26) - C(28)	120.3(3)
O(3) - V(1) - N(2)	80. <i>99</i> (9) 85.57(0)	C(23)-C(20)-H(22A)	119.9
O(2) - V(1) - N(2) O(1) V(1) N(1)	83.37(9) 101.74(11)	C(28)-C(20)-H(22A)	119.9
O(1) - V(1) - N(1)	101.74(11)	C(23)-C(24)-H(23A)	109.5
O(3)-V(1)-N(1)	83.79(10)	C(23)-C(24)-H(23B)	109.5
O(2)-V(1)-N(1)	87.61(10)	H(23A)-C(24)-H(23B)	109.5
N(2)-V(1)-N(1)	159.65(10)	C(23)-C(24)-H(23C)	109.5
C(22)-N(2)-C(23)	115.6(3)	H(23A)-C(24)-H(23C)	109.5
C(22)-N(2)-V(1)	127.4(2)	H(23B)-C(24)-H(23C)	109.5
C(23)-N(2)-V(1)	116.7(2)	O(3)-C(16)-C(21)	119.4(3)
C(1)-O(2)-V(1)	134.5(2)	O(3)-C(16)-C(17)	123.4(3)
C(16)-O(3)-V(1)	134.1(2)	C(21)-C(16)-C(17)	117.1(3)
C(7)-N(1)-C(8)	116.5(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.3(4)
C(7)-N(1)-V(1)	124.9(2)	C(4)-C(3)-H(25A)	119.3
C(8)-N(1)-V(1)	118.67(19)	C(2)-C(3)-H(25A)	119.3
C(18)-C(17)-C(16)	119.7(3)	C(20)-C(21)-C(16)	121.8(3)
C(18)-C(17)-C(22)	118.3(3)	C(20)-C(21)-H(26A)	119.1
C(16)-C(17)-C(22)	122.0(3)	C(16)-C(21)-H(26A)	119.1
N(1)-C(7)-C(2)	127.9(3)	C(27)-C(28)-C(26)	120.5(4)
N(1)-C(7)-H(7A)	116.1	C(27)-C(28)-H(27A)	119.8
C(2)-C(7)-H(7A)	116.1	C(26)-C(28)-H(27A)	119.8
C(26)-C(25)-C(30)	118.8(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.8(3)
C(26)-C(25)-C(23)	122.5(3)	C(5)-C(4)-H(29A)	120.6
C(30)-C(25)-C(23)	118.7(3)	C(3)-C(4)-H(29A)	120.6
N(2)-C(23)-C(25)	112.3(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(4)
N(2)-C(23)-C(24)	107.8(3)	C(13)-C(12)-H(30A)	119.9
C(25)-C(23)-C(24)	114.8(3)	C(11)-C(12)-H(30A)	119.9
N(2)-C(23)-H(9A)	107.2	C(29)-C(27)-C(28)	119.0(4)
C(25)-C(23)-H(9A)	107.2	C(29)-C(27)-H(31A)	120.5
C(24)-C(23)-H(9A)	107.2	C(28)-C(27)-H(31A)	120.5

N(2)-C(22)-C(17)	125.4(3)	C(30)-C(29)-C(27)	120.1(4)
N(2)-C(22)-H(10A)	117.3	C(30)-C(29)-H(33A)	119.9
C(17)-C(22)-H(10A)	117.3	C(27)-C(29)-H(33A)	119.9
C(6)-C(5)-C(4)	121.1(3)	C(10)-C(11)-C(12)	121.7(4)
C(6)-C(5)-H(11A)	119.5	C(10)-C(11)-H(34A)	119.2
C(4)-C(5)-H(11A)	119.5	C(12)-C(11)-H(34A)	119.2
C(19)-C(18)-C(17)	121.3(3)	C(10)-C(15)-C(14)	120.4(4)
C(19)-C(18)-H(12A)	119.4	C(10)-C(15)-H(35A)	119.8
C(17)-C(18)-H(12A)	119.4	C(14)-C(15)-H(35A)	119.8
C(19)-C(20)-C(21)	121.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.1(4)
C(19)-C(20)-H(13A)	119.5	C(12)-C(13)-H(36A)	120.5
C(21)-C(20)-H(13A)	119.5	C(14)-C(13)-H(36A)	120.5
C(11)-C(10)-C(15)	117.7(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.9(4)
C(11)-C(10)-C(8)	120.2(3)	C(13)-C(14)-H(37A)	119.5
C(15)-C(10)-C(8)	122.1(3)	C(15)-C(14)-H(37A)	119.5
O(2)-C(1)-C(6)	119.4(3)	C(32)-C(31)-C(36)	120.0
O(2)-C(1)-C(2)	122.7(3)	C(32)-C(31)-C(37)	119.3(6)
C(6)-C(1)-C(2)	117.9(3)	C(36)-C(31)-C(37)	120.7(6)
C(29)-C(30)-C(25)	121.3(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120.0
C(29)-C(30)-H(16A)	119.3	C(31)-C(32)-H(32A)	120.0
C(25)-C(30)-H(16A)	119.3	C(33)-C(32)-H(32A)	120.0
C(9)-C(8)-C(10)	115.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0
C(9)-C(8)-N(1)	109.3(3)	C(32)-C(33)-H(33A)	120.0
C(10)-C(8)-N(1)	112.6(3)	C(34)-C(33)-H(33A)	120.0
C(9)-C(8)-H(17A)	106.2	C(35)-C(34)-C(33)	120.0
C(10)-C(8)-H(17A)	106.2	C(35)-C(34)-H(34A)	120.0
N(1)-C(8)-H(17A)	106.2	C(33)-C(34)-H(34A)	120.0
C(8)-C(9)-H(18A)	109.5	C(34)-C(35)-C(36)	120.0
C(8)-C(9)-H(18B)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	120.0
H(18A)-C(9)-H(18B)	109.5	C(36)-C(35)-H(35A)	120.0
C(8)-C(9)-H(18C)	109.5	C(35)-C(36)-C(31)	120.0
H(18A)-C(9)-H(18C)	109.5	C(35)-C(36)-H(36A)	120.0
H(18B)-C(9)-H(18C)	109.5	C(31)-C(36)-H(36A)	120.0
C(5)-C(6)-C(1)	121.2(3)	C(31)-C(37)-H(37A)	109.5
C(5)-C(6)-H(19A)	119.4	C(31)-C(37)-H(37B)	109.5
C(1)-C(6)-H(19A)	119.4	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(18)-C(19)-C(20)	119.1(3)	C(31)-C(37)-H(37C)	109.5
C(18)-C(19)-H(20A)	120.4	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
C(20)-C(19)-H(20A)	120.4	H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5

#### 6.6 Toxizität

#### 6.6.1 Toxizität von Vanadiumverbindungen

Über das Gefahrenpotenzial Vanadium-haltiger Verbindungen gibt es bislang nur relativ wenige Untersuchungen, wobei die Auswirkungen von toxischen Effekten auf den Menschen nur einen kleinen Teil dieser Untersuchungen ausmachen.

In erster Linie untersucht worden sind vier- und fünfwertige Verbindungen des Vanadiums, weil angenommen wird, dass die Verbindungen in den höheren Oxidationsstufen ein größeres Risiko darstellen. Fünfwertiges Vanadium, insbesondere in Form von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder Vanadat, kann durch Endocytose oder über Phosphat-Ionenkanäle ins Zellinnere gelangen<sup>108</sup>. Hier kann Vanadat mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Glutathion, oder NAD(P)H reagieren, wodurch einerseits auf Grund des Verlustes an zelleigenen Reduktionsmitteln die Zelle anfälliger gegenüber anderen toxischen Stoffen wird, anderseits kann das resultierende vierwertige Vanadium seinerseits wieder durch Sauerstoff zurückoxidiert werden. Pentavalentes Vanadium besitzt eine beträchtliche Toxizität: Es vermag reaktive Sauerstoffspezies zu erzeugen, in wichtige Phosphorylierungsprozesse einzugreifen sowie Enzyme zu inhibieren, welche sowohl in cytoplasmatische als auch in Prozesse des Zellkerns eingebunden sind. Darüber hinaus greift Vanadium(V) in immunologische Prozesse ein, d.h. es vermag die Immunantwort auf bestimmte Viren und Bakterien drastisch zu vermindern. So wurde z. B. gezeigt, dass bei längerem Kontakt mit erhöhten Dosen Vanadiumpentoxid Krankheiten wie Asthma, Rhinitis, Pharygitis und Bronchitis verstärkt auftraten. Zudem traten durch Sekundäreffekte vermehrt Fälle von Lungenkrebs auf. Überdies vermag Vanadium auch Rezeptor-Proteine zu modifizieren, wodurch veränderte Bindungsaffinitäten derselben resultieren und damit verbunden auch Veränderungen der regulatorischen Eigenschaften einhergehen.

Eine Veröffentlichung auf diesem Gebiet<sup>109</sup> gibt Auskünfte über mutagene, teratogene und carcinogene Eigenschaften von Vanadium-Verbindungen. Dabei wurde festgestellt, dass es schwach mutagen in bestimmten biologischen Systemen wirken kann, was auf die Bildung von DNA-Querverbindungen durch in erster Linie Vanadium(V) zurückgeführt wird. Desweitern kann es in hohen Konzentrationen cytotoxisch wirken, d. h. es verändert Zellfunktionen in der Mitose-Phase. Außerdem kann vierwertiges Vanadium die DNA-Synthese und DNA-Reparatur beeinflussen; so bewirkt Vanadylsulfat in bestimmten

Organismengruppen die Stimulierung des Thymidineinbaus in die DNA-Strangbrüche in menschlichen Leukocyten hervorrufen.

Über direkte carcinogene Wirkungen des Vanadiums liegen bislang keine Erkentnisse vor. Es besteht jedoch möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Stimulierung der Tyrosin-Kinase durch Vanadat und der Bedeutung dieses Enzyms für Onkogene, so dass eine carcinogene Wirkung unter bestimmten Bedingungen nicht ausgeschlossen werden kann. Teratogene Eigenschaften von Vanadium-Verbindungen können bislang nur vermutet werden. Profunde Aussagen darüber sind heute jedoch nicht möglich.

#### 6.7 Aspekte des Arbeits - und Umweltschutzes

#### 6.7.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers<sup>110</sup>

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

Als Gefahrstoffe sind im Chemikaliengesetz definiert:

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

Wenn sehr giftige oder giftige Stoffe in den Verkehr gebracht oder abgegeben werden, ist dies nur dann rechtlich zulässig, wenn die verantwortliche Person volljährig ist, die erforderliche Zuverlässigkeit besitzt und die Sachkenntnis nach der (ChemverbotsV) Chemikalienverbotsverodnung nachgewiesen hat. Für einen verantwortungsvollen Umgang mit Chemikalien muss der Chemiker Kenntnis über die wesentlichen Eigenschaften der Gefahrstoffe, über die mit ihrer Verwendung verbundenen Gefahren und über die einschlägigen Vorschriften haben, wie dies nach § 5 der ChemverbotsV definiert ist.

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

Außerdem sind Kenntnisse der Tatbestände der fahrlässigen Tötung und Körperverletzung sowie der Vergiftung (§§ 222, 230 und 229 StGB), des strafbaren Inverkehrbringens von Giften und die Ordnungswidrigkeiten beim Inverkehrbringen von und beim Umgang mit Giften für den Chemiker von Bedeutung. Er sollte weiterhin vertraut sein mit dem Gefahrguttransportrecht, dem Abfallrecht, dem Lebensmittelgesetz, dem Bundesimmisionsschutzgesetz sowie dem Wasserhaushaltsgesetz.

Durch die GUV 19.17 (Gesundheitsschutz beim Umgang mit Gefahrstoffen) wird der Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich näher bestimmt. Daneben sind die einschlägigen Vorschriften der Unfallversicherungsträger, wie z.B. die Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz für Laboratorien (GUV 16.17) sowie DIN-Normen zu beachten.

Abschließend werden noch Betriebsanweisungen für zwei häufig in dieser Arbeit verwendeten Gefahrstoffe, die Ausgangssubstanz Vanadium(V)oxid-triisopropylat und das Lösungsmittel Toluol aufgeführt:

#### Vanadium(V)oxid-triisopropylat

Arbeitsplatz: Raum 532, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie.

Gefahren für Mensch und Umwelt: R 10 Entzündlich; R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

*Schutzmaβnahmen und Verhaltensregeln*: Von Zündquellen fernhalten; nicht rauchen. Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Beschmutze, getränkte Kleidung sofort ausziehen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe, Schutzbrille und Schutzkleidung tragen.Verschüttete Mengen mit Universalbinder aufnehmen und als Sondermüll beseitigen.

*Erste Hilfe*: Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser mind. 5 min lang bei geöffnetem Lidspalt ausspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

*Sachgerechte Entsorgung*: Mit viel Wasser hydrolisieren und die entstandene Lösung den sauren metallsalzhaltigen Lösungen zuführen.

#### <u>Toluol</u>

Arbeitsplatz: Raum 532, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie.

Gefahren für Mensch und Umwelt: R 11 Leichtentzündlich; R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

*Schutzmaβnahmen und Verhaltensregeln*: Hohes Risisko der Entzündung von Dampfen auch bei Raumtemperatur. Gefahr elektrostatischen Aufladung bei der Handhabung. Schutzausrüstung tragen. Kontakt mit Haut und Augen vermeiden. Dämpfe nicht einatmen. Offene Flamme auslöschen. Zündquellen entfernen. Nicht rauchen. Funken vermeiden. Vorsichtsmaßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

Erste Hilfe:

Einatmen: Betroffenen an die frische Luft bringen, umgehend ärtzliche Hilfe sicherstellen.

Haut: Kontaminierte Kleidung entfernen. Haut sofort mit Wasser und Seife abwaschen.

Augen: Augen bei geöffnetem Lidspalt mit reichlich fließendem Wasser spülen.

Verschlucken: Kein Erbrechen herbeiführen. Nichts zu trincken geben. Sofort Arzt hizuziehen.

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

#### 6.7.2 Entsorgung

Zu einem verantwortungsvollen Arbeiten mit Chemikalien jeglicher Art gehört insbesondere die sachgerechte Entsorgung, welche in der BRD durch das 1986 erneuerte Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (AbfG) reglementiert ist. Danach soll sich die Entsorgung nicht nur auf die Sammlung und regelgerechte Umwandlung gefährlicher Stoffe in weniger gefährliche Substanzen beschränken, sondern es soll, soweit möglich, durch die Wahl geeigneter Verfahren die bereits im Labor entstehende Abfallmenge auf ein Minimum reduziert werden. Dabei sind verschiedene Maßnahmen möglich, wie z. B. die Durchführung entsprechend klein dimensionierter Forschungsansätze, die Wiedergewinnung bestimmter Lösungsmittel wie Aceton und Ethanol, die in erster Linie zu Reinigungszwecken benutzt werden. Auch ist der Ersatz sehr gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche Stoffe zu prüfen und gegebenenfalls auch vorzunehmen. So ist bei vielen Synthesen der Ersatz von Benzol und Methanol durch die weniger gefährlichen Lösungsmittel Toluol und Ethanol durchaus möglich, nachstehend sind die wichtigsten Entsorgungsarten der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe aufgezählt.

- Die getrennte Sammlung von halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmitteln erfolgte in lösungsmittelbeständigen und bruchsicheren PE-Kanistern mit einem maximalen Fassungvermögen von 5 Litern. Dabei wurden die Lösungsmittel vor der Entsorgung destillativ von etwaigen Metallverbindungen getrennt.
- Mit Chemikalien kontaminierte Papierfilter, Butylschläuche, DC-Folien etc. wurden dem Sammelbehälter für kontaminierte Betriebsmittel zugeführt.
- Glasgefäße wurden nach entsprechender Reinigung und Entfernung aller Etiketten dem normalen Glasmüll zugeführt.
- Verunreinigte Heizbäder und Öl aus Vakuumpumpen gelten als stark kontaminiertes Altöl und wurden als Sondermüll der Entsorgung zugeführt.
- Alle metallhaltigen Rückstände wurden mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxid oxidativ aufgeschlossen und nach Verkochen des überschüssigen Peroxids und Abstumpfung mit Soda oder Natriumhydroxid dem Abfallbehälter für metallhaltige anorganische Säuren zugeführt.

#### 6.7.3 Stoffbilanz

Folgend wird ein Überblick über die für ca. 120 Forschungsansätze verwendeten Chemikalienmengen gegeben. Aufgelistet sind die Substanzen mit dem größten Anteil am Gesamtverbrauch.

- An Metallkomponenten wurden 7.3 g Vanadium(V)oxid-triisopropylat, 6.2 g
   Vanadylchlorid, 4.2 g Vanadylacetylacetonat und 6.5 g Vanadylsulfat eingesetzt.
   Daraus wurden 32 g vanadiumhaltige Zielverbindungen erhalten. Ca. 10 g Natrium und 5 g Magnesium wurden f
  ür die Trocknung der Lösungsmittel verbraucht.
- Insgesamt wurden etwa 60 L Lösungsmittel verbraucht, davon ca. 40 L für Ligandendarstellungen (18 L Petrolether, 8 L Ethylacetat, 5 L Dichlomethan, 5 L Toluol, ferner Methanol, Ethanol, Pentan, Chloroform und Dimethylsulfoxid). Für Forschungsansätze wurden im wesentlichen 7 L Dichlormethan, 5 L Toluol, 2 L Methanol, 2 L Ethanol, in geringeren Mengen Wasser, Chloroform und Pentan eingesetzt.
- Zu Reinigungszwecken wurden 3 L Schwefelsäure und 6 L 30% iges Wasserstoffperoxid sowie 10 L Extran und 3 L Aceton verwendet.

### 7. Literatur

- <sup>1</sup> B. Mason *Principles of Geochemistry* **1966**, 3<sup>rd</sup> Edition Wiley, New York.
- <sup>2</sup> H.T. Evans, S. Landergren *Handbook of Geochemistry* **1978**, Section 23, Springer-Verlag, Berlin.
- <sup>3</sup> H.E.Hilliard *Bureau of Mines Minerals* **1992**, U.S. Department of the Interior, Washington D. C.
- <sup>4</sup> J.O. Nriago *Vanadium in the Environment* **1998**, Ch. 1, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- <sup>5</sup> J. Alexander Vanadium and some of its industrial applications. Chem. And Indust. **1929**, 49, 871.
- <sup>6</sup> R. Meyers *Jahrb. Chem.* **1899**, *9*, 304.
- <sup>7</sup> a) A. Butler, M.J. Clague, G.E. Meister *Chem. Rev.* 1994, 94, 625.
  b) T. Hirao *Chem. Rev.* 1997, 97, 2707.
- <sup>8</sup> a) L.C. Cantley, L.G. Cantley, L. Josephson *J. Biol. Chem.* **1978**, 253, 7361.
  b) A. Stern, X. Yin, S.-S. Tsang, A. Davison J. Moon *Biochem. Cell Biol.* **1993**, 71, 103.
- <sup>9</sup> R.N. Lindquist, J.L. Lynn, G.E. Lienhard J. Am. Chem. Soc. **1973**, *96*, 8762-8768.
- a) G.R. Hanson, Y. Sun, C. Orvig *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 6507.
  b) M. Melchior, K.H. Thomson, J.M. Jong, S.J. Rettig, E. Shuter, V.G. Yuen, Y. Zhou, J.H. McNeill, C. Orvig *Inorg. Chem.* 1999, *38*, 2288.
  c) M. Melchior, S.J. Rettig, B.D. Liboiron, K.H. Thompson, V.G. Yuen, J.H. McNeill, C. Orvig *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 4686.
- <sup>11</sup> J.H. McNeill, V.G. Yuen, H.R. Hoveyda, C. Orvig *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 1489.
- <sup>12</sup> H.V. Weiss, M.A. Guttman, J. Korkish, I. Steffans *Talanta* **1977**, *24*, 509.
- <sup>13</sup> T.Ishii, I. Nakai *Metal Ions in Biological systems* **1995**, Sigel Eds, New York, 491.
- <sup>14</sup> A.A.F.d.C.T. Carrando, M.T.L.S. Duarte, J.C. Pessoa, J.A.L. Silva, J.J.R.F. da Silva, M.C.T.A. Vaz, L.F. Vilas-Boas *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1158.
- <sup>15</sup> a) B.J. Hales, E.E. Case, J.E. Morningstar, M.F. Dzeda, L.A. Mauterer Biochemistry 1986, 25, 7251.
  b) R.L. Robson, R.R. Eady, T.H. Richardson, R.W. Miller, M. Hawkins, J.R. Postgate Nature 1986, 322, 388.
- <sup>16</sup> H.B. Ten Brink, A. Tuynman, H.L. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H.E. Schoemaker, R. Wever *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6780.

- a) H. Vilter *Phytochem.* 1984, 23, 1387.
  b) E. De Boer, Y. van Kooyk, M.G.M. Tromp, H. Plat, R. Wever *Biochim. Biophys. Acta* 1986, 869, 48.
  c) M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg *J. Mol. Biol.* 1999, 293, 595.
- <sup>18</sup> A. Messeschmidt, R. Wever *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 392.
- <sup>19</sup> H.B. Ten Brink, H.E. Schoemaker, R. Wever *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 132.
- <sup>20</sup> R. Wever, B.E. Krenn Vanadium in Biological Systems 1990, D.N. Chasteen Ed., Kluwer, Dordrecht, 81.
- <sup>21</sup> E.G.M. Vollenbroek, L.H. Simons, J.W.M.P. van Schijndel, P. Barnett, M. Balzar, H.L. Decker, C. van der Linden, R. Wever *Biochem. Soc. Chem.* **1995**, *23*, 267.
- <sup>22</sup> A. Butler, A.H. Baldwin *Metal Sites in Proteins & Models* **1997**, *89*, P. Sadler, H.A.O. Hill, A. Thompson, Springer-Verlag, 109.
- <sup>23</sup> A. Messerschmidt, R. Prade, R. Wever *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 309.
- <sup>24</sup> M. Casný, D. Rehder, H. Schmidt, H. Vilter, V. Conte J. Inorg. Biochem. **2000**, 80, 157.
- <sup>25</sup> V. Conte, O. Bortolini, M. Carraro, S. Moro J. Inorg. Biochem. **2000**, 80, 41.
- <sup>26</sup> M. Casný, D. Rehder *Chem. Commun.* **2001**, *10*, 921.
- <sup>27</sup> C. Kimblin, X. Bu, A. Butler *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 161.
- <sup>28</sup> G. Colpas, B.J. Hamstra, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3469.
- <sup>29</sup> M.A. Andersson, A. Willets, S.G. Allenmark J. Org. Chem. **1997**, 62, 8455.
- <sup>30</sup> M.A. Andersson, S.G. Allenmark *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15293.
- <sup>31</sup> H.B. Ten Brink, A. Tuynman, H.L. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H.E. Schoemaker, R. Wever *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6780.
- <sup>32</sup> A. Messerschmidt, R. Wever *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 392.
- <sup>33</sup> M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 595.
- <sup>34</sup> D. Rehder, C. Schulzke, H. Dau, C. Meinke, J. Hass, M. Epple J. Biol. Inorg. *Chem.* **2000**, *80*, 115.
- <sup>35</sup> M. Bashirpoor, H. Schmidt, C. Schulzke, D. Rehder *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 651.

- <sup>36</sup> V. Vergopoulos, W. Priebsch, M. Fritzche, D. Rehder *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1844.
- a) M.C. Carreño *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1717.
  b) G. Solladié *Synthesis* **1981**, 185.
- <sup>38</sup> M.C. Andersen, *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides* **1988**, Eds.: S. Patai, Z. Rappoport, C.J. M. Stirling, John Wiley & Sons, Chichester, England, Kap. 3 u 16.
- <sup>39</sup> V. Conte, F. Di Furia, G. Licini *Applied Catalysis A: General* **1997**, *157*, 335.
- <sup>40</sup> K.K. Andersen, W. Gaffield, N.E. Papanikolaou, J.W. Foley, R.I. Perkins *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5637.
- <sup>41</sup> H.B. Kagan, F. Rebiere *Synlett* **1990**, 643.
- <sup>42</sup> F. Di Furia, G. Modena, R. Deraglia *Synthesis* **1984**, 325.
- <sup>43</sup> K. Nakajima, M. Kojima, J. Fujita *Chem. Lett.* **1986**, 1483.
- <sup>44</sup> M. Palucki, P. Hanson, E.N. Jacobsen *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7111.
- <sup>45</sup> F. Di Furia, G. Modena, R. Curci *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4637.
- <sup>46</sup> Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1990**, 1378.
- <sup>47</sup> C. Bolm, F. Bienewald *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2883.
- <sup>48</sup> D.E. Cogan, G. Liu, K. Kim, B.J. Backes, J.A. Ellman *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8011.
- <sup>49</sup> A.H. Vetter, A. Berkessel *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1741.
- <sup>50</sup> T. Hirao *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2707.
- <sup>51</sup> R.A. Sheldon, J.K. Kochi *Metal Catalyzed Oxidation of Organic Compounds* **1981**, Academic Press, New York.
- <sup>52</sup> A. Butler, M.J. Clague, G.E. Meister *Chem. Rev.* **1994**, 625.
- <sup>53</sup> V. Conte, F. Di Furia, G. Modena *Organic Peroxides* **1992**, W. Ando Ed., Wiley, Chichester, UK, 559.
- <sup>54</sup> D. Schwarzenbach *Helv. Chim. Acta* **1972**, 2990.
- <sup>55</sup> H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3101.
- <sup>56</sup> M. Postel, C. Brevard, H. Arzoumanian, J.G. Riess J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 4922.

- <sup>57</sup> V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, O. Bortolini *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4581.
- <sup>58</sup> H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, J. Fischer, R. Weiss *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 467.
- <sup>59</sup> D. Begin, F.W.B. Einstein, J. Field *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1785.
- <sup>60</sup> W. Winter, C. Mark, V. Schurig *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2045.
- <sup>61</sup> S.E. Jacobson, R. Tang, F. Mares *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3055.
- <sup>62</sup> P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler J. Organomet. Chem. **1983**, 250, 291.
- <sup>63</sup> G. Amato, A. Arcoria, F.P. Ballisteri, G.A. Tomaselli, O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165.
- <sup>64</sup> a) R.I. de la Rosa, M.J. Clague, A. Butler J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 760.
  b) M.J. Clague, A. Butler J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 3475.
  c) M.J. Clague, N.L. Keder, A. Butler J. Am. Chem. Soc. 1993, 32, 4754.
- <sup>65</sup> T.S. Smith, V.L. Pecoraro *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6754.
- <sup>66</sup> D.C. Crans, C. Haojiang, O.P. Anderson, M.M. Miller J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 6769.
- <sup>67</sup> S. Ooi, M. Nishizawa, K. Matzsumoto, K. Saito *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 452.
- <sup>68</sup> M. Mahroof-Tahir, A.D. Keramidas, R.B. Goldfarb, O.P. Anderson, M.M. Miller, D.C. Crans *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1657.
- <sup>69</sup> A.D. Keramidas, S. M. Miller, O. P. Anderson, D. C. Crans J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 8901.
- <sup>70</sup> K. Kawabe, M. Tadokoro, A. Ichimura, Y. Kojima, T. Takino, H. Sakurai *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7937.
- <sup>71</sup> Y. Chen, Q. Liu, Y. Deng, H. Zhu, H.F. Chen, D. Liao, E. Gao *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3725.
- <sup>72</sup> I.D. Brown, D. Altermatt *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- <sup>73</sup> A. Duch, W. Priebsch, D. Rehder, C. Weidemann *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 584.
- <sup>74</sup> W. Priebsch, D. Rehder *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3013.
- <sup>75</sup> D.C. Crans, F. Jiang, J. Chen, O.P. Anderson, M.M. Miller *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1038.

- <sup>76</sup> D.C. Crans, C.D. Rithner, L.A. Theisen J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 2901.
- <sup>77</sup> D. Rehder *Bull. Magn. Reson.* **1982**, *4*, 33.
- <sup>78</sup> E.L. Mutterties, L.J. Guggenberger *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748.
- <sup>79</sup> J. Jeener, B.H. Meier, P. Bachmann, R.R. Ernst J. Chem. Phys. **1979**, *71*, 4546.
- <sup>80</sup> R. Davis, M. Frearson *Mass Spectrometry* **1989**, John Wiley & Sons Inc., Colchester, Essex, G.B.
- <sup>81</sup> I.D. Brown, D. Altermatt Acta Crystallogr. **1985**, *B41*, 244.
- <sup>82</sup> A.D. Keramidas, S.M. Miller, O.P. Anderson, D.C. Crans J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 8901.
- <sup>83</sup> K. Kawabe, M. Tadokoro, A. Ichimura, Y. Kojima, T. Takino, H. Sakurai J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 7937.
- <sup>84</sup> Y. Chen, Q. Liu, Y. Deng, H. Zhu, H. F. Chen, D. Liao, E. Gao *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3725.
- <sup>85</sup> D. Rehder, M. Casný, E. Kiss, G. Santoni *Challenges for Coordination Chemistry in the New Century* **2001**, M. Melnik, A. Sirota Eds, Slovak Technical University Press, Bratislava.
- <sup>86</sup> C. Bolm, T.K.K. Khanh Luong, K. Harms *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 887.
- a) D.C. Crans, C. Haojiang, O.P. Anderson, M.M.Miller J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6769.
  b) S. Ooi, M. Nishizawa, K. Matzsumoto, K. Saito Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 452.
  c) M. Mahroof-Tahir, A.D. Keramidas, R.B. Goldfarb, O.P. Anderson, M.M. Miller, D.C. Crans Inorg. Chem. 1997, 36, 1657.
- <sup>88</sup> N.D. Chasteen *Biological Magnetic Resonance* **1981**, L.J. Berlen, J. Renban Ed., Plenum Press, New York, 53.
- <sup>89</sup> A.J. Tasiopouloulos, A.N. Troganis, A. Evangelou, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, Y. Deligiannakis, T.A. Kabanos *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 910.
- <sup>90</sup> E. de Boer, K. Boon, R. Wever *Biochemistry* **1988**, 27, 1629.
- <sup>91</sup> L.J. Theriot, G. Carlisle, H.J. Hiu J. Inorg. Nucl. Chem. **1969**, *31*, 2841.
- <sup>92</sup> L. Casella, M. Gulotti, A. Pintar, S. Colonna, A. Manfredi *Inorg. Chim. Acta* 1988, 144, 89.

93	I. Cavaco, J.C. Pessoa, D. Costa, M.T. Duarte, R.D. Gillard, P. Matias J. Chem. Soc., Dal ton Trans. <b>1994,</b> 149.
94	C.J. Carrano, C.M. Nunn, R. Quan, J.A. Bonadies, V.L. Pecoraro <i>Inorg. Chem.</i> <b>1990</b> , <i>29</i> , 944.
95	a) K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> <b>1989</b> , <i>62</i> , 760.
	b) K. Nakajima, M. Kojima, K. Kojima, J. Fujita <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> <b>1990</b> , <i>63</i> , 260
	c) C. Bolm, F. Bienewald Angew. Chem. Int. Engl. <b>1996</b> , <i>34</i> , 2640.
96	a) K.P. Bryliakov, N.N. Karpyshev, S.S. Fominsky, A.G. Tolstikov, E.P. Talsi J. Mol. Catal. A. 2001, 171, 73.
	<ul> <li>b) J.S. Jaswald, A.S. Iracey <i>Inorg. Chem.</i> 1991, <i>30</i>, 3718.</li> <li>c) V. Conte, O. Bortolini, M. Carraro, S. Moro <i>J. Inorg. Biochem.</i> 2000, <i>80</i>, 41.</li> </ul>
97	F. Di Furia, G. Modena Rev. Chem. Intermed. 1985, 6, 51.
98	Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, Program for data reduction, 2000.
99	SADABS, Program for area detector absortion corrections, Siemens Analytical X- Ray Instruments.
100	G. Sheldrick, SHELXTL-NT V. 5.1, <b>1997</b> , Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instrum. Inc., Madison, Wisconsin, USA.
101	G. Sheldrick, SHELXS-97, <b>1997</b> , Program for Crystal Structure Refinement, Univerität Göttingen.
102	Bruker AXS, XSHELL, V 4.01, <b>2000</b> .
103	R.A. Cutler, R.J. Stenger, C.M. Suter J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 5475.
104	M. Bonchio, G. Licini, G. Modena, O. Bortolini, S. Moro, W.A. Nugent J. Am. Chem. Soc. <b>1999</b> , 121, 6261.
105	a) J. March Advanced Organic Chemistry <b>1992</b> (Fourth Edition) John Wiley & Sons New York, 4116
	b) J-i. Yamada, Y. Yumoto, Y. Yamamoto <i>Tetrahedron Lett.</i> <b>1989</b> , <i>30</i> , 4255.
106	M.J. O'Connor, R.E. Ernst, J.E. Schoenborn, R.H. Holm J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1744.
107	A. Hodge Inorg. Chim. Acta 1972, 491.
108	M.D. Cohen Toxicol. Ecotoxicol. News 1996, 3, 132.
109	A. Leonard, G.B. Berber Mutat. Res. 1994, 317, 81.

<sup>110</sup> G. Borchert *Recht für Chemiker* **1994** S. Hirzel Verlag, Stuttgart.

#### Wissenschaftliche Publikationen

Gabriella Santoni

(Stand: Mai 2003)

"RS<sup>+</sup>" as a Coupling Reagent for Phosphorylation and Carboxylic Acid Activation G. Modena, L. Pasquato, G. Santoni *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3457.

Model Compounds of Biogenic Vanadium Complexes in Medicinal and Catalytical Application

M. Casný, E. Kiss, D. Rehder, G. Santoni in *Challenges for Coordination Chemistry in the New Century* **2001**, M. Melnik and A. Sirota Eds, Bratislava, 15.

The medicinal and catalytical potential of model complexes of vanadate-dependent haloperoxidases

G. Licini, B. Meier, D. Rehder, G. Santoni, C. Schulzke Coord. Chem. Rev. 2003, 237, 53.

Oxo-transfer to prochiral sulfides catalyzed by oxovanadium(V) compounds that model the active center of haloperoxidases

G. Licini, D. Rehder, G. Santoni Chem. Eur. J. (angenommen)

### Lebenslauf

Gabriella Santoni

11.01.1972	Geboren in Arco (Italien)
Juli 1991	Liceo ginnasio "A. Maffei" in Riva del Garda (Italien): Erlangen der Hochschulreife
Okt. 1991	Beginn des Chemiestudiums an der Università degli Studi di Padova (Italien)
Mai 1996 - Aug. 1996	Auslandsaufenthalt an der Georg-August Universität Göttingen, Institut für Organische Chemie, bei Prof. Dr. O. Reiser, im Rahmen eines Erasmus-Socrates Stipendiums
16.12.1998	Zuerkennung des Diploms (Laurea) Thema der Diplomarbeit: "Stereoselektive Oxidation von Arylbenzyl- Sulfiden mit chiralen Peroxokomplexen des Titans(IV)" unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Licini
Jan. 1999 - Okt. 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der Università degli Studi di Padova im Rahmen des Projektes: "Oxidative Acylierung" unter der Betreuung von Prof. G. Modena
Mai 1999	Zulassung zum staatlich-geprüften Chemiker (Italien)
Nov. 1999	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. D. Rehder am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg Thema der Doktorarbeit: "Vanadium Komplexe mit gemischten, asymmetrischen O,N-Liganden"
Nov. 1999 - Mai 2000	Stipendium im Rahmen der Università degli Studi di Padova (Ufficio Formazione Post Laurea) für eine Auslandsaufenthalt
seit Mai 2000	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
Sept. 2000	Vortrag im Rahmen der jährlichen COST D12-Tagung in Padova (Italien)
Aug. 2001	Vortrag im Rahmen der jährlichen COST D12-Tagung in Hamburg
Okt. 2001- Dez. 2001	Auslandsaufenthalt im Rahmen der Dissertation an der Universitä degli Studi di Padova, Institut für Organische Chemie, bei Prof. Dr. G. Licini; Finazierung durch das Erasmus-Socrates Stipendium und das Graduierten Kolleg (DFG)
Mai 2002	Vortrag im Rahmen der jährlichen COST D12-Tagung in Lissabon (Portugal)
Sept. 2002	Posterbeitrag auf dem "14 <sup>th</sup> International Symposium on Chirality" in Hamburg
Sept. 2002	Vortrag auf dem "Norddeutschen Doktoranden Kolloquium" Worpswede