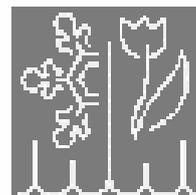




Universität Hamburg

Department  
Chemie



# **Enantioselektive Oxidation prochiraler Sulfide mit Modellen vanadatabhängiger Haloperoxidasen**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
am Department Chemie  
der Universität Hamburg

von

**Cornelia Wikete**

aus Timișoara / Rumänien

Hamburg 2006



*Meinen Eltern*

---

Erster Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der Disputation: 25.08.2006

---

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2002 bis Juni 2006 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 für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Ich danke Ihm herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die ständige Diskussionsbereitschaft und für die Sicherstellung meiner Finanzierung während der Forschungsarbeiten.

Ganz herzlich möchte ich Gabriella Santoni danken, auf deren Fußstapfen ich in diesem Bereich der Chemie weiter gegangen bin. Für ihre Freundschaft, ihre ständige Hilfsbereitschaft und den vielen Tipps bin ich sehr dankbar.

Jessica, Axel, Marian, Martin, Cerstin, Claudia, Verena, Hoss und Pingsong haben mich freundlich im Arbeitskreis aufgenommen und mich sowohl in als auch außerhalb der Uni unterstützt. Sie haben auch dazu beigetragen, dass ich eine schöne Zeit in Hamburg verbringen konnte.

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

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

Prof. Dr. G. Licini aus der Universität Padua/Italien danke ich für die Möglichkeit, die katalytischen Reaktionen in ihrem Labor durchzuführen und Prof. Dr. L. de Gioia aus Mailand/Italien danke ich für die Durchführung der DFT-Rechnungen. Multo grazie!

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden von überall danken, die mich auch in schwierigen Momenten liebevoll unterstützt haben. Sie haben entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

*Vielen Dank! Mulțumesc! Grazie! Köszönöm!*

---

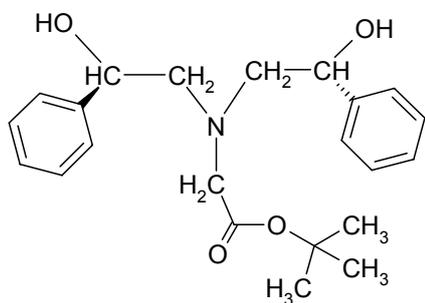
## Abkürzungsverzeichnis

AbfG	Abfallgesetz
abs	absolut
acac	Acetylacetonat
Antr	Anthranyl
ATP	Adenosintriphosphat
Bu	Butyl
BzSPh	Benzylphenylsulfid
ChemverbotsV	Chemikalienverbotsverordnung
CHP	Cumylhydroperoxid
d	dublett
<i>d</i>	Bindungsabstand
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DET	Diethyltartrat
DFT	Density functional theory
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EtOH	Ethanol
e.e.	enantiomeric excess (enantiomeren Überschuss)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FAB	Fast Atom Bombardment
GC	Gas chromatography
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
HPLC	High pressure liquid chromatography
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
m	multipllett
M	Molmasse (g/mol); molare Konzentration (mol/L); Metall
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MeSPh	Methylphenylsulfid
MeSpTol	Methyl- <i>p</i> -tolylsulfid
MS	Massenspektrometrie
NAD(P)H	Nicotinamidadenindinukleotid-Phosphat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P-A	Pirkele-Alkohol
pH	<i>potentia hydrogenii</i>
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	Organischer Rest

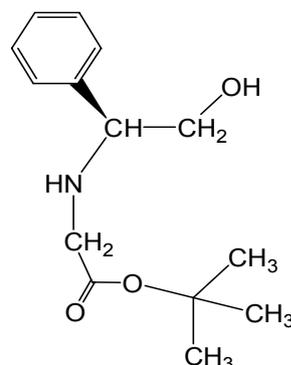
---

RT	Raumtemperatur
s	singulett
S	Sulfid
SO	Sulfoxid
SO <sub>2</sub>	Sulfon
t	Triplett
<i>t</i>	<i>tert</i>
TBHP	tert-Butylhydroperoxid
THF, thf	Tetrahydrofuran (Lösungsmittel, koordiniert)
TMS	Tetramethylsilan
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TT	Tiefemperatur
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbarer Bereich
VBPO	Vanadium-Bromoperoxidase
VCPO	Vanadium-Chloroperoxidase
VHPO	Vanadium-Haloperoxidase
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
$\gamma$	IR: Deformationsschwingung (out of plane)
$\delta$	IR: Deformationsschwingung, NMR: chemische Verschiebung
$\nu$	IR: Valenzschwingung

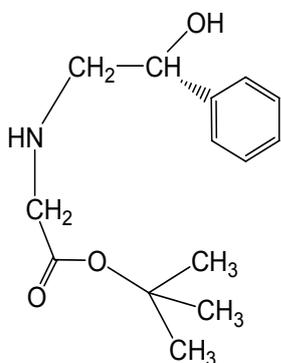
## Verwendete Liganden



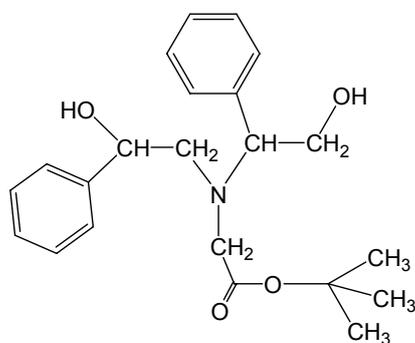
*tert*-Butyl 2-(bis(2-hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetat, **A**



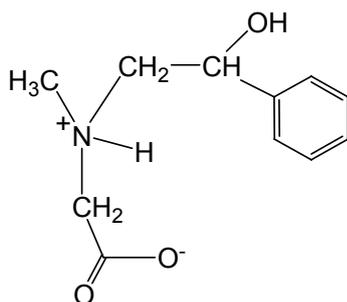
*tert*-Butyl 2-((*S*)-2-hydroxy-1-phenylethylamino)acetat, **B**



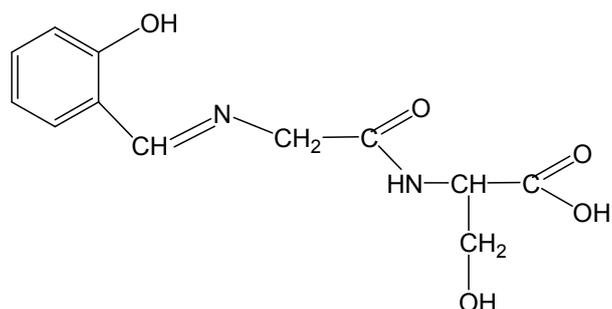
*tert*-Butyl 2-((*R*)-2-hydroxy-2-phenylethylamino)acetat, **C**



*tert*-Butyl 2-(*N*-(2-hydroxy-1-phenylethyl)-*N*-(2-hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetat, **D**



2-(*N*-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-*N*-methylamino)acetat, **E**



(*E*)-2-(2-Hydroxybenzylideneamino)-*N*-(1-carboxy-2-hydroxyethyl)acetamid, **F**

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b> .....	<b>6</b>
2.1	Struktur und Funktion der vanadatabhängigen Haloperoxidasen.....	6
2.2	Modellkomplexe der vanadatabhängigen Haloperoxidasen .....	13
2.3	Katalytische Anwendungen von Vanadium-Komplexen in der enantioselektiven Sulfoxidation.....	16
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>25</b>
4.1	Synthese der Liganden.....	25
4.1.1	Synthese der Aminoalkohole .....	25
4.1.1.1	Kristallstrukturen von Ligand B und C.....	30
4.1.1.2	Charakterisierung von Ligand E .....	34
4.1.2	Synthese des Schiffbasenliganden (F) .....	38
4.2	Synthese der Vanadium(IV)-Verbindungen .....	39
4.2.1	Reaktionen mit Vanadylsulfat $\text{VO}(\text{SO}_4)$ .....	39
4.2.1.1	UV-VIS-Spektroskopie.....	40
4.2.2	Reaktionen mit Vanadylchlorid $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$ .....	42
4.2.2.1	EPR-Spektroskopie .....	43
4.2.3	Reaktionen mit Vanadylacetylacetonat $\text{VO}(\text{acac})_2$ .....	48
4.3	Synthese von Vanadium(V)-Verbindungen.....	53
4.4	Katalytische Oxidation von Sulfiden.....	71
4.4.1	Oxidation von Methylphenylsulfid (MeSPh) mit CHP .....	72
4.4.2	Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid (MeSpTol) mit CHP .....	80
4.4.3	Oxidation von Benzylphenylsulfid (BzSPh) mit CHP .....	85
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b> .....	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>94</b>
7.1	Physikalische Untersuchungsmethoden.....	94
7.1.1	IR-Spektroskopie .....	94
7.1.2	NMR-Spektroskopie .....	94
7.1.3	Elementaranalysen .....	94
7.1.4	Massenspektroskopie .....	95
7.1.5	UV-VIS-Spektroskopie.....	95
7.1.6	EPR-Spektroskopie .....	95
7.1.7	Röntgenstrukturanalyse .....	95
7.1.8	Gaschromatographie (GC) und High Pressure Liquid Chromatography (HPLC).....	96
7.2	Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen.....	96
7.2.1	Allgemeine Arbeitstechniken für die katalytische Oxidation von Sulfiden .....	97
7.3	Darstellungsmethoden .....	100
7.3.1	Synthese und Charakterisierung der Liganden .....	100
7.3.1.1	Darstellung des Liganden A, tert-Butyl 2-(bis(2-hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetat.....	100
7.3.1.2	Darstellung des Liganden B, tert - Butyl 2 - ((S) - 2 - hydroxy-1-phenylethylamino) - acetat .....	101
7.3.1.3	Darstellung des Liganden C, tert-Butyl 2 - ((R) - 2 - hydroxy-2-phenylethylamino)- acetat .....	102
7.3.1.4	Darstellung des Liganden D, tert-Butyl 2-(2-hydroxy-2-phenylethyl-, 2-hydroxy-1-phenylethyl)amino)acetat .....	103

7.3.1.5	Darstellung des Liganden E, 2-(N-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-N-methylamino)acetat.....	103
7.3.1.6	Darstellung des Liganden F, (E)-2-(2-Hydroxybenzylidenamino)-N-(1-carboxy-2-hydroxyethyl)acetamid .....	104
7.3.2	Synthese und Charakterisierung der Vanadium(IV)komplexe .....	105
7.3.2.1	Reaktionen mit Vanadylsulfat VO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	105
7.3.2.1.1	Darstellung des Komplexes 1 .....	105
7.3.2.1.2	Darstellung des Komplexes 2 .....	105
7.3.2.2	Reaktionen mit Vanadylchlorid VOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	106
7.3.2.2.1	Darstellung von Komplex 3, [2-((S)-2-Hydroxy-1-phenylethylamino)acetato]-bis-tetrahydrofuran-oxovanadium(IV).....	106
7.3.2.2.2	Darstellung von Komplex 4, tert-Butylato [2-((S)-2-hydroxy-2-phenylethylamino)acetato]-tetrahydrofuran-oxovanadium(IV) .....	107
7.3.2.3	Reaktionen der Liganden A und B mit Vanadylacetylacetonat VO(acac) <sub>2</sub> .....	107
7.3.2.3.1	Darstellung von Komplex 5, [2-(bis(2-Hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetato]-bis-tetrahydrofuran-oxovanadium(IV).....	107
7.3.2.3.2	Darstellung von Komplex 6, Acetylacetonato-[2-(bis(2-hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetato]vanadium(V).....	108
7.3.2.3.3	Darstellung von Komplex 7, Diaqua[2-((S)-2-hydroxy-1-phenylethylamino)acetato]oxovanadium(IV).....	109
7.3.3	Synthese und Charakterisierung der Vanadium(V)komplexe .....	110
7.3.3.1	Darstellung von Komplex 8, Oxo-iso-propoxo-[bis-(2-phenylethoxy)-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V) .....	110
7.3.3.2	Darstellung von Komplex 9, Methoxo-oxo-[bis-(2-phenylethoxy)-methyl-2-aminoacetat]vanadium(V) .....	110
7.3.3.3	Darstellung von Komplex 10, Oxo-bis(iso-propoxo)[(S)-1-phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V) und Komplex 11, Oxo-iso-propoxo-bis[(S)-1-phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V) .....	111
7.3.3.4	Darstellung von Komplex 12, Methoxo-oxo-[(S)-1-phenylethoxy-2-aminoacetato]vanadium(V) .....	112
7.3.3.5	Darstellung von Komplex 13, Oxo-bis(iso-propoxo)-[(R)-2-phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V) und Komplex 14, Oxo-iso-propoxo-bis[(R)-2-phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V) .....	113
7.3.3.6	Darstellung von Komplex 15, Oxo-bis[(R)-2-Phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato] vanadium(IV) .....	114
7.3.3.7	Darstellung von Komplex 16, Methoxo-oxo-[(R)-2-phenylethoxy, (S)-1-phenylethoxy)-methyl-2-aminoacetat]vanadium(V) .....	115
7.3.3.8	Darstellung von Komplex 17, Methoxo-oxo-[2-(N-((R)-2-hydroxy-2-phenylethyl)-N-methylamino)acetato]vanadium(V).....	116
7.3.3.9	Darstellung von Komplex 18, [N-(Salicyliden)-glycylserinato]oxovanadium(IV).....	117
7.4	Katalytische Oxidation von Sulfiden .....	118
7.4.1	Oxidation von Methylphenylsulfid (MeSPh) mit CHP .....	118
7.4.2	Oxidation von Methyl-p-tolylsulfid (MeSpTol) mit CHP .....	120
7.4.2.1	Katalysator: Ligand A + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (1 : 1)-10Mol% .....	120
7.4.2.2	Katalysator: Komplex 8 .....	121
7.4.2.3	Katalysator: Ligand B + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (1 : 1)-10Mol% .....	121
7.4.2.4	Katalysator: Ligand B + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (2 : 1)-10Mol% .....	122
7.4.2.5	Katalysator: Ligand B + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (1 : 1)-1Mol% .....	122
7.4.2.6	Katalysator: Ligand B hydrolysiert + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (1 : 1) .....	123
7.4.2.7	Katalysator: Ligand B hydrolysiert + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (2 : 1) .....	123
7.4.3	Oxidation von Benzylphenylsulfid (BzSPh) mit CHP .....	125

---

7.4.3.1	Katalysator: Ligand A + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (1 : 1) .....	125
7.4.3.2	Katalysator: Ligand B + VO(OiPr) <sub>3</sub> in situ (1 : 1).....	125
7.5	Kristallographische Daten.....	127
7.5.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ligand B (tert-Butyl 2-((S)-2-hydroxy-1-phenylethylamino)acetat) .....	127
7.5.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ligand C (tert-Butyl 2-((R)-2-hydroxy-2-phenylethylamino)acetat) .....	129
7.5.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ligand E (2-(N-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-N-methylamino)acetat).....	132
7.5.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Komplex 16 (Methoxy-oxo-[(R)-2-phenylethoxy, (S)-1-phenylethoxy]-methyl-2-aminoacetat]vanadium(V).....	134
7.5.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung vom Phenylethylenglykol .....	136
7.5.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung vom VO(OMe) <sub>3</sub> .....	138
7.6	Toxizität von Vanadiumverbindungen .....	142
7.7	Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes .....	143
7.7.1	Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers .....	143
7.7.2	Entsorgung .....	146
7.7.3	Stoffbilanz.....	147
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>148</b>

# 1 Einleitung

Vanadium ist ein Spurenelement, das mit 0.01% Massenanteil am Aufbau der Erdkruste beteiligt ist. Er ist damit etwa ebenso häufig wie Zink.<sup>1</sup>

In gebundener Form kommt es in zahlreichen Eisenerzen, Tonen, Basalten und Ackerböden vor. Die bekanntesten Vanadiumminerale sind *Patronit*  $\text{VS}_4$ , *Vanadinit*  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , *Roscoelit* (*Vanadiumglimmer*)  $\text{K}(\text{Al},\text{V})_2(\text{OH},\text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  und das Uranerz *Carnotit*  $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup> Die wichtigste Quelle für Vanadiumschmelzen ist *Titanmagnetit*, das 0.8% Vanadium enthält. Erdöl kann bis zu 4 % Vanadium in Form von  $\text{VO}^{2+}$ -Porphyrinen enthalten.<sup>3</sup>

Vanadium ist mit einer Konzentration von ca. 30 nM nach Molybdän (100 nM) das zweithäufigste Übergangsmetall im Meerwasser, und ist dort häufiger als Eisen (0.02-1.00 nM). Es liegt als Vanadat(V) in Form von  $\text{Na}^+\text{H}_2\text{VO}_4^-$  Ionenpaaren vor.<sup>4</sup>

In Organismen wurde Vanadium schon 1911 in den *Ascidacea* (Seescheiden), die zur Familie der Tunikaten gehören, entdeckt.<sup>5</sup> Vanadat aus dem Meerwasser wird in speziellen Blutzellen (Vanadocyten) bis zu einer Konzentration von 0.15 M angereichert<sup>6</sup> und zu Vanadium(IV) und Vanadium(III) reduziert. Als Reduktionsmittel scheinen die Tunichrome (Polypeptid-Pigmente, die Catecholreste enthalten) zu dienen.<sup>7</sup>

Aus dem Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) wurde 1972 ein Vanadiumkomplex isoliert<sup>8</sup>, Amavadin, dessen Struktur erst 1999 durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.<sup>9</sup> Vanadium ist an zwei Anionen der Hydroxylamidobis-(propionsäure) koordiniert, hat die ungewöhnliche Koordinationszahl acht, und enthält keine Oxo-Funktion, tritt somit als „nackter“ oder „non-oxo“ Vanadium(IV)-Komplex auf (siehe Abbildung 1).<sup>10,11</sup>

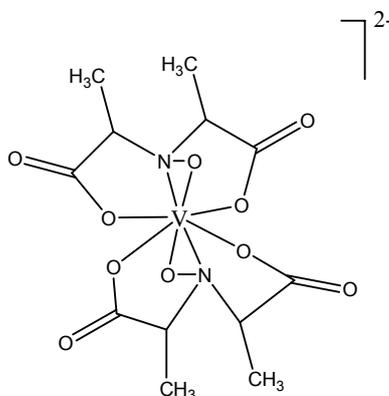
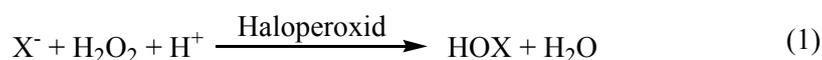
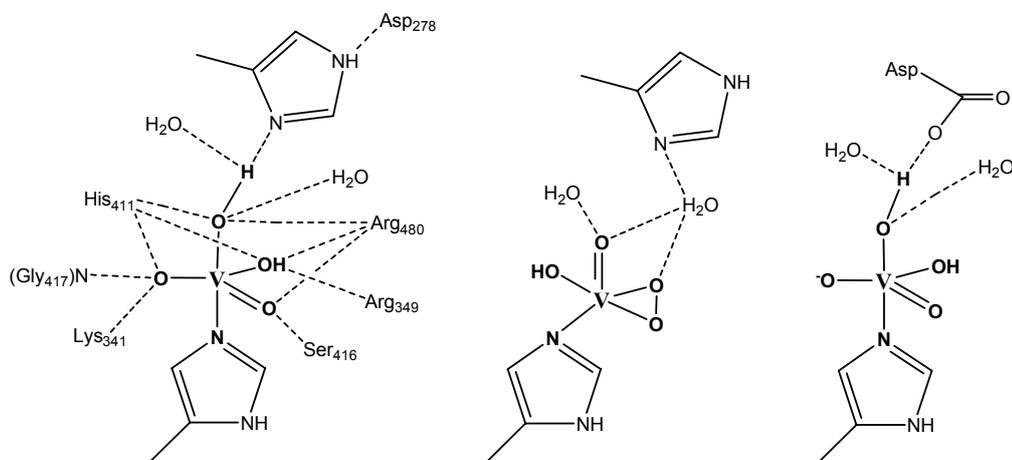


Abbildung 1: Struktur des Amavadins

Aus der braunen Meeresalge *Ascophyllum nodosum* wurde 1984 das erste spezifisch vanadatabhängige Enzym, eine Bromperoxidase isoliert.<sup>12</sup> Vanadat ist ein wichtiger Cofaktor für viele Haloperoxidasen aus den Meeresalgen und Landflechten.<sup>13,14</sup> Vanadium-Haloperoxidasen wurden aus unterschiedlichen Quellen isoliert,<sup>15</sup> darunter auch aus dem niederen Pilz *Curvularia inaequalis* im Jahre 1993.<sup>16</sup> Diese Vanadium-Haloperoxidasen katalysieren die Oxidation der Halogenide mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Unterhalogeniger Säure (Reaktion 1), die weiter (nicht enzymatisch) ein organisches Substrat halogeniert (2). In Abwesenheit von Substrat wird Singulett-Sauerstoff gebildet (3).<sup>1</sup> Diese Enzyme katalysieren auch die Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden. Im Falle prochiraler Thioether verläuft die Reaktion enantioselektiv.<sup>17</sup>



Die Haloperoxidasen aus den Meeresalgen *Ascophyllum nodosum*<sup>18,19</sup> und *Corallina officinalis*,<sup>20</sup> sowie aus Flechten und dem Pilz *Curvularia inaequalis*<sup>21,22,23</sup> wurden intensiv untersucht und die Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Das aktive Zentrum liegt am Ende einer tunnelartigen Tasche des Proteins. Vanadium liegt in einer trigonalbipyramidalen Anordnung vor und ist von vier Oxo/Hydroxo-Liganden und einer Stickstofffunktion eines Histidinrestes koordiniert. Zusätzlich gibt es Wasserstoffbrücken-Kontakte mit einer größeren Zahl von Aminosäure-Seitenketten. Das aktive Zentrum zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem Vanadat-Phosphatase-Komplex der Sauren Phosphatase in Ratten (Abbildung 2).<sup>24</sup> Vanadium-Haloperoxidasen weisen Phosphatase-Aktivität auf.<sup>25</sup>



**Abbildung 2:** Aktives Zentrum der Bromperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* (links), Peroxoform aus dem Enzym *Curvularia inaequalis* (Mitte), und Vanadat-Phosphatase Komplex der Sauren Phosphatase in Ratten

Eine andere intensiv studierte vanadiumhaltige Enzymklasse ist die Nitrogenase. Vanadium-Nitrogenasen wurden in den stickstofffixierenden Bakterien *Azotobacter chroococcum* und *A. vinelandii* entdeckt. Es handelt sich um alternative Nitrogenasen, die bei Molybdän-Mangel Vanadium statt Molybdän in den entsprechenden Cofaktor einbauen.<sup>26,27</sup> Vanadium ist dort ein Bestandteil eines Eisen-Schwefel-Clusters, koordiniert an drei Sulfidbrücken, ein Stickstoffatom eines Histidinrestes und zwei Sauerstofffunktionen (der Carboxylat- und der Alkoxogruppe) von Homocitrat. Auch hier handelt es sich um einen „non-oxo“ Vanadium-Komplex (siehe Abbildung 3).

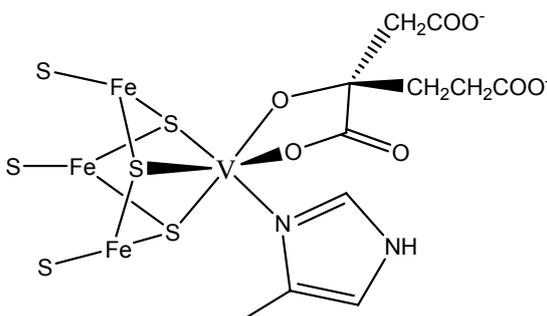


Abbildung 3: Aktives Zentrum der Nitrogenase aus *Azotobacter*

Die Vanadium-Nitrogenasen katalysieren die Reduktion des Distickstoffs zu Ammonium-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung<sup>28</sup>:



Vanadium und dessen Verbindungen sind für Pflanzen, Tiere und Menschen essentiell. Der Mensch enthält ca. 0.3 mg Vanadium je kg Körpergewicht, hauptsächlich in Leber, Lungen, Schilddrüsen, Haare und Nägeln.<sup>29</sup> In größeren Mengen ist es toxisch, der MAK-Wert wurde für  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $0.05 \text{ mg/m}^3$  Luft festgesetzt.<sup>1</sup>

Schon im Jahre 1904 wurde die wachstumshemmende Wirkung von Vanadat auf Hefen erkannt und in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde die Rolle des Vanadiums bei der Chlorophyllsynthese beschrieben.<sup>30</sup> Außerdem ist das Wachstum von Ratten und Kücken von Vanadium abhängig.<sup>31</sup>

Von biologischer Bedeutung ist die Analogie des Vanadats (unter physiologischen Bedingungen  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ) zu Phosphat ( $\text{HPO}_4^-$ ). Vanadat ist ein Inhibitor für zahlreiche phosphatabhängige Enzyme, wie Phosphatasen, Kinasen und Ribonukleasen.<sup>32</sup> 1977 wurde

entdeckt, dass Vanadium die Na/K-ATPase inhibiert.<sup>33</sup> Vanadat kann aber auch bestimmte Phosphatasen und –isomerasen *stimulieren*.<sup>1</sup>

Wechselwirkung des Vanadiums mit biologischen Systemen weisen aber nicht nur Monovanadat, sondern auch Divanadat, Tetravanadat, Pentavanadat und Decavanadat auf.<sup>2</sup> Vor kurzem wurde gezeigt, dass Decavanadat ein biochemisches Hilfsmittel bei der Aufklärung der Muskelkontraktion sein kann.<sup>34</sup>

Vanadium tritt in biologischen Systemen in den Oxidationsstufen +V, +IV und +III auf. Unter aerob physiologischen Bedingungen wird Vanadium(IV) zu Vanadium(V) oxidiert; intrazellulär wird Vanadium(V) zu Vanadyl (Vanadium(IV)) reduziert.<sup>35</sup>

Um die Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden in Lösungen zu verhindern, muss insbesondere Vanadium(IV) an Liganden koordiniert werden. Die überwiegende Spezies in anaeroben, physiologischen Systemen ist  $\text{VO}^{2+}$ .<sup>1</sup>

Eine wichtige potenzielle medizinische Anwendung der Vanadium(IV)- und Vanadium(V)-Komplexe beruht auf deren insulinmimetischer Wirkung.<sup>36</sup> Schon seit dem 19. Jahrhundert (1899) ist bekannt, dass Natriumvanadat den Blutzuckergehalt bei Diabetikern senkt.<sup>37</sup> Seitdem wurden viele Vanadiumkomplexe als Insulinmimetika getestet, u.a. Bis(maltolato)oxovanadium(IV)<sup>38</sup> und Vanadiumkomplexe mit Derivaten der Picolinsäure als Liganden.<sup>39,40</sup> Sie wurden erfolgreich an Ratten und eine Vanadium(V)-Verbindung, mit Dipicolinsäure als Ligand auch an Katzen getestet.<sup>41</sup>

Vanadocen- und einige Peroxo-Komplexe weisen Antitumoraktivität auf.<sup>42</sup>

Breite Anwendung findet Vanadium als Legierungsbestandteil in der Stahlindustrie.<sup>43</sup> Unter den Vanadiumverbindungen hat  $\text{V}_2\text{O}_5$  eine große Bedeutung als Katalysator bei der Schwefelsäureproduktion.  $\text{V}_2\text{O}_5$  katalysiert die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ .<sup>44</sup> Je nach Oxidationsstufe induzieren Übergangsmetalle Redoxreaktionen. So können Vanadiumverbindungen vielfältige Reaktionen katalysieren wie z.B. die Dehydrierung von Alkoholen (Reaktionen 5 und 6), Oxigenierungen von Alkanen, Cycloalkanen oder Aromaten unter Bildung von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen (Reaktionen 7, 8), Epoxidierungen (Reaktion 9), die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden (Reaktion 10) - worüber in dieser Arbeit mehr berichtet wird -, oxidative Kopplungen (Reaktion 11), Oxidation von Carbonylverbindungen (Reaktion 12), oxidative Decarboxylierung (Reaktion 13). Beispiele für vanadiumkatalysierte Reduktionen sind Dehalogenierungen (Reaktion 14),

Desoxygenierungen (Reaktion 15) oder reduktive Kopplungen. Weitere Beispiele sind in der Literatur zu finden.<sup>45</sup>

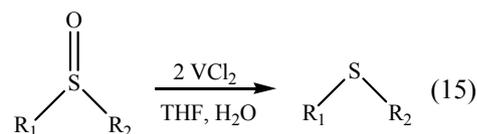
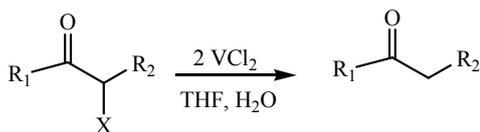
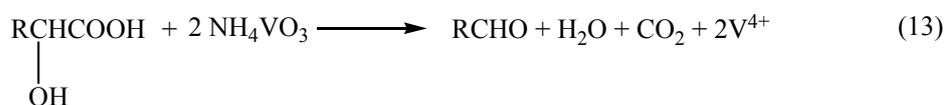
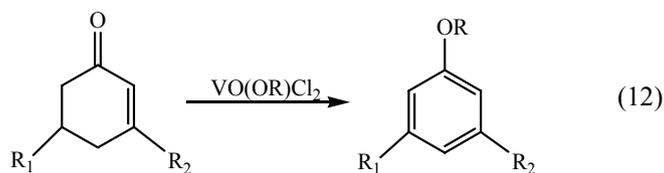
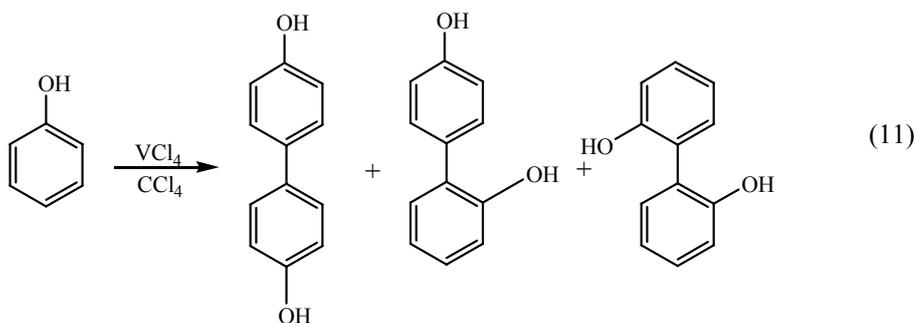
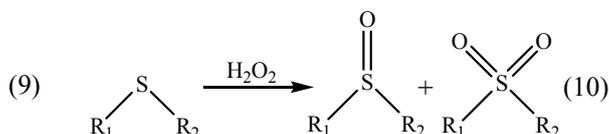
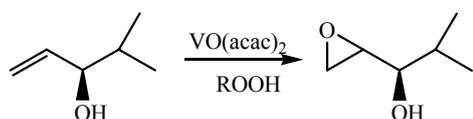
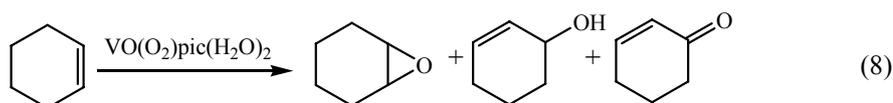
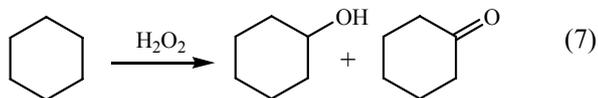
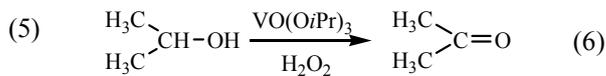
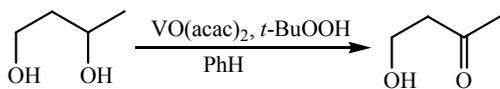


Abbildung 4: Beispiele für vanadiumkatalysierte Reaktionen

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Struktur und Funktion der vanadatabhängigen Haloperoxidasen

Haloperoxidasen sind Enzyme, die die Oxidation von Halogeniden mit Wasserstoffperoxid katalysieren (Reaktionen 1-3 in der Einleitung). Dies geschieht unter Bildung Unterhalogeniger Säure. Die Reaktion ist für die Industrie bedeutend.

Es sind drei Klassen von Haloperoxidasen bekannt: zwei enthalten eine prosthetische Gruppe, nämlich eine Hämgruppe (Häm-Haloperoxidase) oder Vanadat (vanadatabhängige Peroxidase). Die dritte Klasse umfasst metallfreie Haloperoxidasen.<sup>46</sup>

Vanadiumhaloperoxidasen (VHPO) sind im Vergleich zu den Häm-Haloperoxidasen temperaturstabiler (sie bleiben aktiv bis 70° C), sowie Detergens- und Lösungsmittelbeständig.<sup>17</sup>

Die Haloperoxidasen werden anhand des elektronegativsten Halogenids, das bei der Katalyse oxidiert wird, unterschieden. Man kennt Chlorperoxidasen, Bromperoxidasen und Iodperoxidasen. Die Chlorperoxidasen katalysieren die Oxidation von Chlorid, Bromid und Iodid; die Bromperoxidasen katalysieren die Oxidation von Bromid und Iodid; während die Iodperoxidasen nur die Oxidation von Iodid katalysieren.<sup>47</sup> Bromo- und Iodperoxidasen wurden aus Meeresalgen isoliert, Chlorperoxidasen aus niederen Pilzen.

Diese Enzyme katalysieren die Oxidation der Halogenide ( $X^-$ ) mit Wasserstoffperoxid unter Bildung eines „ $X^+$ “-Intermediates, das die Unterhalogenige Säure (Reaktion 1, in der Einleitung),  $X_2$  oder  $X_3^-$  sein kann.<sup>48</sup> Anfangsstudien haben gezeigt, dass Chlorperoxidasen Chlorid zu Unterchloriger Säure oxidieren, Bromid hingegen zu  $Br_3^-$ , HOBr und  $Br_2$ .<sup>49</sup>

Unter milden Bedingungen halogeniert das Intermediat organisches Substrat (Reaktion 2, in der Einleitung), was auch für industrielle Anwendungen interessant ist.<sup>46</sup> Das halogenierte Substrat besitzt vielfältige metabolische und physiologische Funktionen und hat u.a. antimykotische, antibakterielle und Antitumor-Eigenschaften. Man vermutet, dass vanadatabhängige Peroxidasen im Abwehrsystem der Algen eingesetzt werden.<sup>30</sup> Wever<sup>50</sup> zeigte, dass die großen Mengen (ca  $10^4$  t pro Jahr) an bromierten Kohlenwasserstoffen, die von den Meeresalgen produziert werden, eine wichtige Rolle bei der Regulierung der stratosphärischen Ozonschicht spielen.

Weiterhin können die Haloperoxidasen als Biozid mit Antifouling-Eigenschaften, oder als Bestandteil in Desinfektionsmitteln und als Bleichmittel verwenden werden.<sup>51</sup>

Die erste Haloperoxidase, die isoliert und am intensivsten untersucht wurde, ist die Bromo-Peroxidase aus der Meeresalge *Ascophyllum nodosum*.<sup>12</sup> Es handelt sich um ein Homodimer mit der Molmasse von 105000 g/mol. Mit ca. 25% ist der Gehalt an sauren Aminosäuren besonders groß.<sup>30</sup> Verschiedene Untersuchungsmethoden wurden angewendet, um der Struktur der Haloperoxidasen näher zu kommen.<sup>52</sup> Durch Röntgenkristallographie wurde zunächst die Struktur der VCPO (Vanadium-Chloroperoxidase) aus *Curvularia inaequalis* bestimmt,<sup>21,22</sup> gefolgt von der Struktur der VBPO (Vanadium-Bromoperoxidase) aus *Ascophyllum nodosum*.<sup>18</sup> Die Strukturen der VBPO aus *Corallina officinalis* und *Corallina pilulifera* sind ebenfalls bekannt.<sup>20,53</sup> Die Strukturen der Vanadium-Haloperoxidasen (VHPO) sind jeweils sehr ähnlich untereinander. Das Vanadium liegt in einer trigonal-bipyramidalen Anordnung vor, ist kovalent an den Stickstoff eines Histidinrestes gebunden, mit einer Hydroxylgruppe in einer apikalen Position (über Wasserstoffbrücken an den Stickstoff eines anderen Histidinrestes gebunden) (siehe Abbildung 2 in der Einleitung). Die Aminosäuren, die über Wasserstoffbrücken an das aktive Zentrum der VHPO gebunden sind, enthalten saure Gruppen (Asp), basische Gruppen (Asn und Arg) und alkoholische Gruppen (Ser). Die Abstände  $d(\text{V-O})$  liegen im Bereich von 1.8 – 2.2 Å.<sup>4</sup> Ein Unterschied zwischen der Struktur der VBPO und VCPO besteht darin, dass das hydrophile His411 der VBPO durch ein hydrophobes Phe397 in der VCPO ersetzt ist, wie in Abbildung 5 gezeigt.<sup>18</sup>

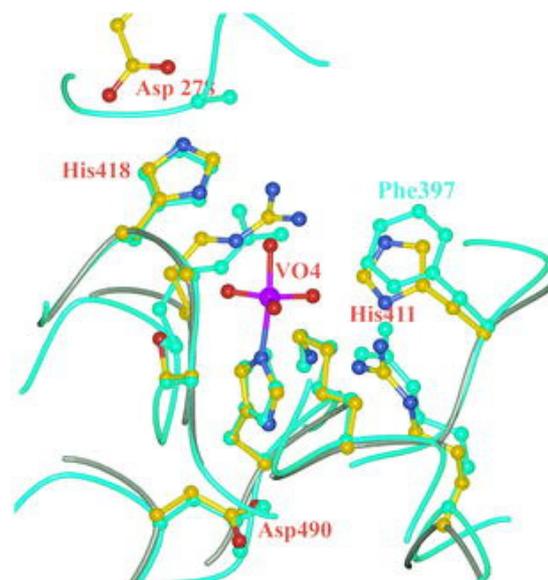
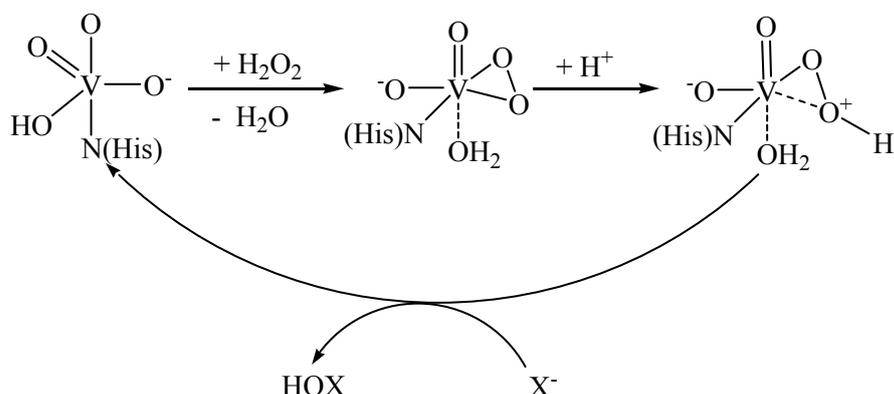


Abbildung 5: Die zwei aktiven Zentren der VBPO aus *Ascophyllum nodosum* und der VCPO aus *Curvularia inaequalis* übereinander gelegt.

Um den Mechanismus der Oxidation der Halogenide in Gegenwart von VHPO zu verstehen, wurden in den letzten Jahren viele Untersuchungen durchgeführt.<sup>54,55,56</sup> Ein Peroxokomplex wurde als Intermediat vorgeschlagen,<sup>57</sup> und durch Röntgendiffraktometrie 1997 bestätigt.<sup>22</sup> Im Vergleich zu den Häm-Haloperoxidasen, in denen das Eisenion während der Katalyse zwischen den Oxidationsstufen +3 und +4 wechselt,<sup>58</sup> bleibt bei den VHPO die Oxidationszahl des Vanadiumions unverändert bei +5. Eine Umordnung der Struktur findet von einer trigonal-bipyramidalen Anordnung in der nativen zu einer verzerrt tetragonal-pyramidalen Anordnung in der Peroxoform (Abbildung 6) jedoch statt.<sup>4</sup> Das Vanadiumzentrum wirkt als starke Lewis Säure in der Aktivierung des Oxidans.<sup>52</sup> Es wurde ein Hydroperoxointermediat postuliert,<sup>59</sup> das durch <sup>17</sup>O-NMR Messungen der VBPO von *Ascophyllum nodosum*, die mit <sup>17</sup>O angereicherten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt wurde, bestätigt wurde.<sup>60</sup>



**Abbildung 6: Vorgeschlagener Mechanismus für die Oxidation von Halogeniden mit VHPO als Katalysator**

Ligtenbarg und Mitarbeiter<sup>61</sup> zeigten, dass die axiale Hydroxogruppe, die über eine Wasserstoffbrücke an den Stickstoff eines Histidinrestes gebunden ist, eine wichtige Rolle spielt. Diese Wasserstoffbrückenbindung macht die OH-Gruppe nukleophiler. Es wird folgender Mechanismus vorgeschlagen (Abbildung 7):

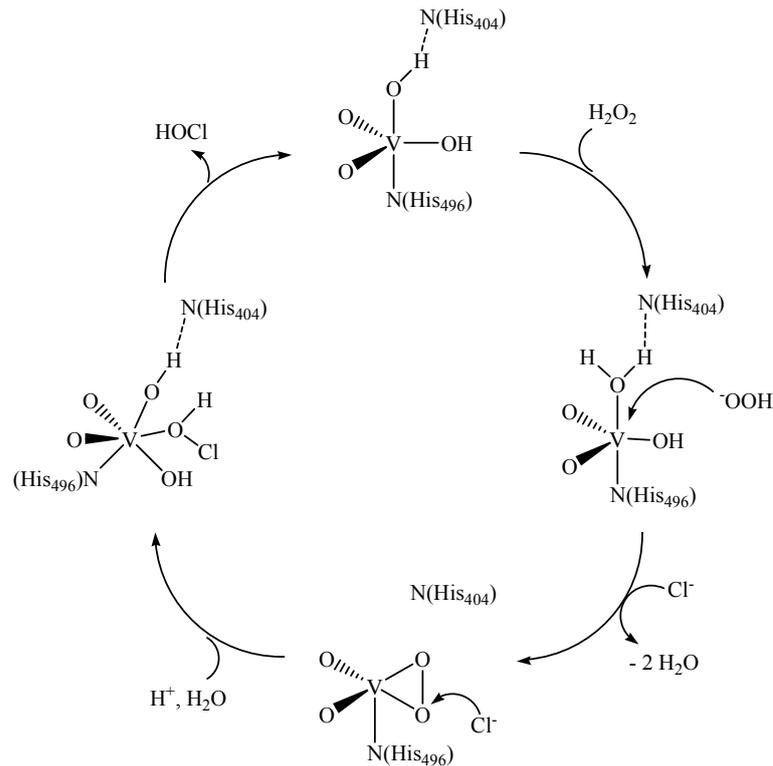


Abbildung 7: Vorgeschlagener katalytischer Mechanismus für VCPO

Beim niedrigem pH-Wert ist die Halogenierung inhibiert und man vermutet, dass dies eine Folge der Nichtausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung des Histidins mit der axialen OH-Gruppe ist (Protonierung des His).

Eine wichtige Frage bei der Erläuterung des Mechanismus ist die nach dem Ort des nukleophilen Angriffs durch das Halogen. A. Butler<sup>59</sup> schlug vor, dass der Angriff direkt am Vanadiumzentrum oder am protonierten Sauerstoff der Hydro-Peroxogruppe stattfinden kann (Abbildung 8 a und b).

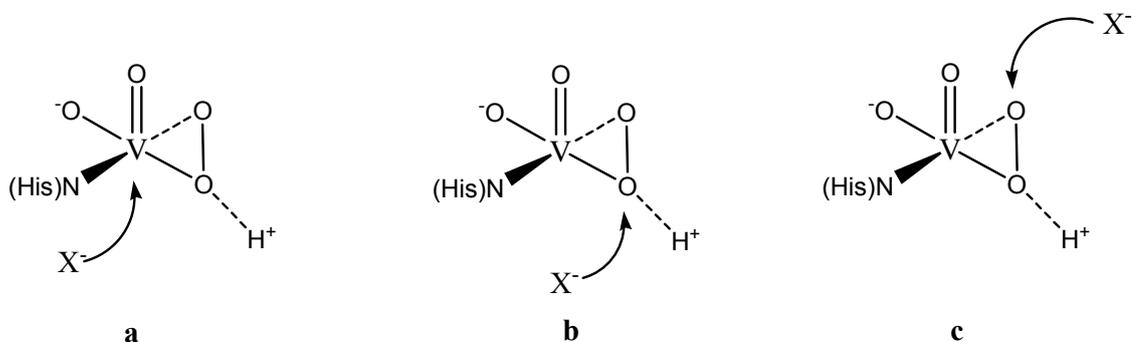
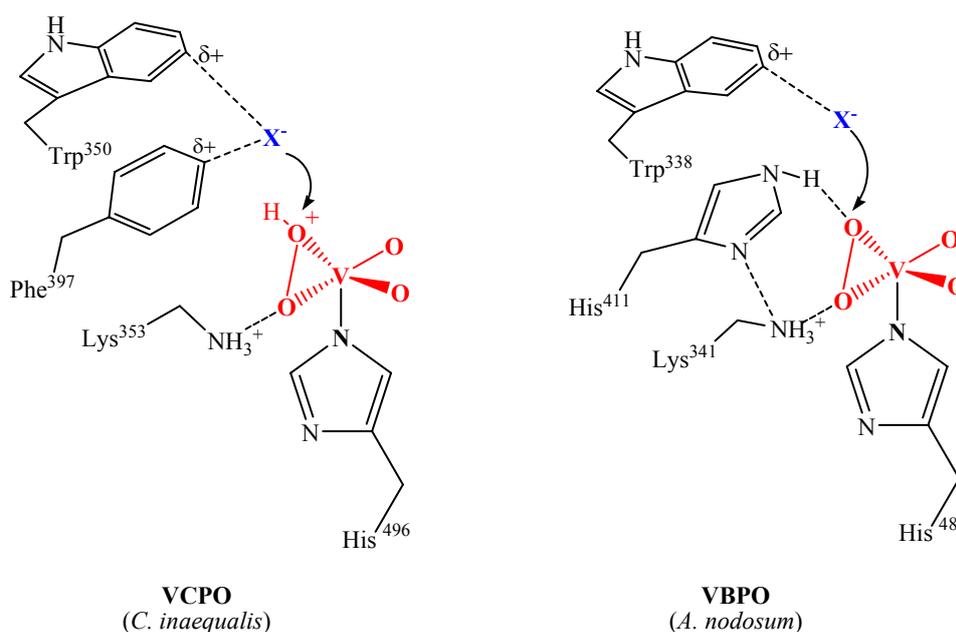


Abbildung 8: Angriffsmöglichkeiten des Halogenids am Peroxointermediat

Neue DFT (Density functional theory)-Berechnungen haben hingegen gezeigt, dass der nukleophile Angriff am unprotonierten Sauerstoffatom der Peroxogruppe am günstigsten ist (Abbildung 8 c).<sup>62</sup>

In Anlehnung an die Literatur<sup>21,25,62</sup> erläuterten Hasan und Mitarbeiter<sup>51</sup> die Unterschiede zwischen VCPO und VBPO (Abbildung 9): Die Bindung des Halogenids wird in VCPO von Phe397 und Trp350 unterstützt. VBPO enthält anstelle von Phe397 ein His411. Das His411 deprotoniert bei der VBPO die Hydroperoxo-Zwischenstufe, wodurch die Oxidationskraft dieses Enzymes reduziert wird und die Affinität zu den Halogeniden sinkt.



**Abbildung 9: Angriff der Halogenide auf die Peroxogruppe der VCPO (aus *Curvularia inaequalis*) und der VBPO (aus *Ascophyllum nodosum*)**

Die Aminosäuren Lys353 (in VCPO) und Lys341 (in VBPO), die am nächsten zur Peroxogruppe liegen, scheinen durch Polarisierung der Peroxogruppe eine wichtige Rolle in der Katalysereaktion zu spielen.<sup>63</sup> Es wurde gezeigt, dass Lys353 aus der VCPO ein wichtiger Faktor in der Abstimmung der Reaktivität des Enzyms gegenüber den Br<sup>-</sup> - und Cl<sup>-</sup> - Ionen ist.<sup>62</sup> In VBPO aus *Ascophyllum nodosum* bildet Lys341 Wasserstoffbrücken zu His411, was zu einer Senkung der Polarisierbarkeit der Peroxogruppe führt (Abbildung 9).

In den letzten Jahren wurden vermehrt Modellstudien (korreliert mit experimentellen Methoden) zur Reaktivität und zum Mechanismus der VHPO durchgeführt.<sup>49,64,65</sup> Auf Grund von quanten- und molekular-mechanischen Rechnungen in Verbindung mit DFT-Berechnungen, die von Zampella und Mitarbeiter<sup>62</sup> durchgeführt wurden, postulieren Kravitz und Mitarbeiter<sup>66</sup> den folgenden Mechanismus (Abbildung 10):

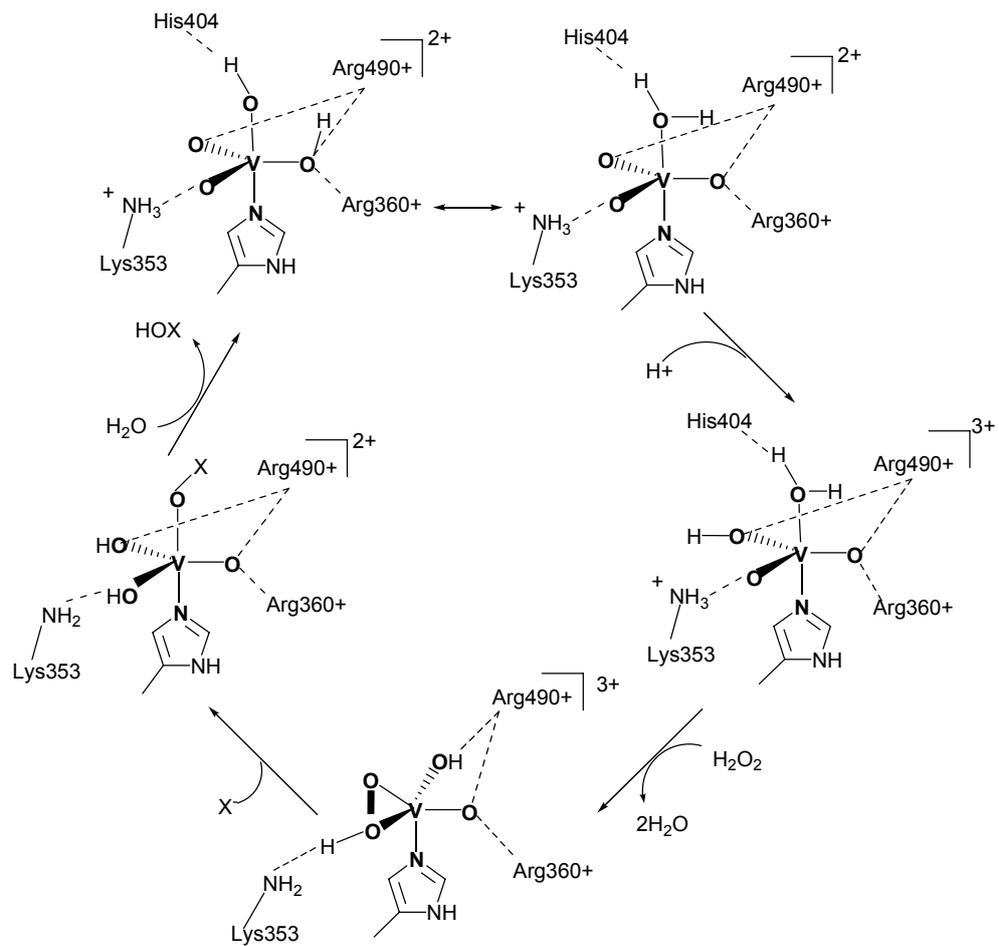


Abbildung 10: Vorgeschlagener Reaktionszyklus der VCPO

Neue Rechnungen von Rauegi und Mitarbeitern<sup>67</sup> zeigen, dass die Bindung von Hydrogenperoxid nicht direkt an der Protonierung des Vanadat-Kofaktors beteiligt ist. Eine niedrige freie Energie wurde erhalten, wenn das Hydrogenperoxid die axiale Hydroxogruppe unter Bildung eines Hydroperoxid-Intermediats (siehe Abbildung 11) angreift, das unter Aufnahme eines weiteren Protons und Wasserspaltung die Peroxo-Spezies bildet.

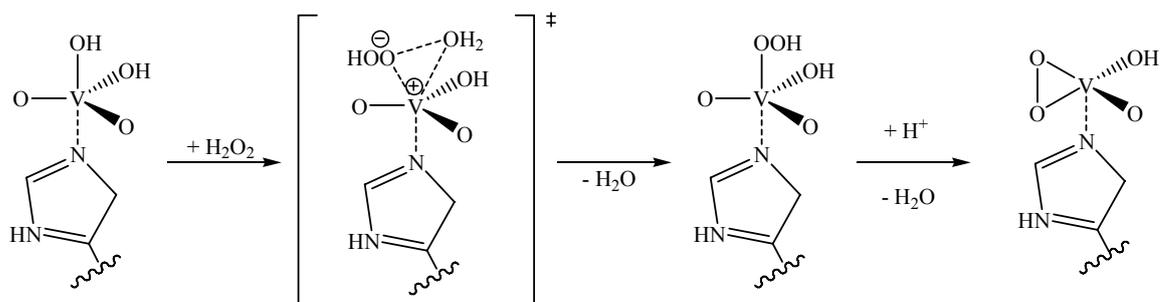
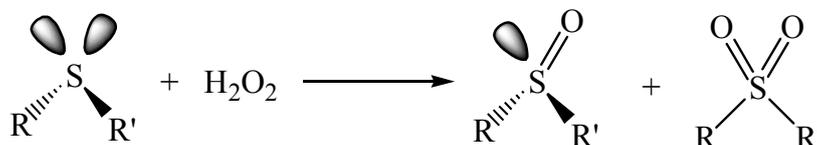


Abbildung 11: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung des Peroxovanadat-Kofaktors

Neben der katalytischen Oxidation der Halogenide wurde gezeigt,<sup>59,68</sup> dass die VHPO auch die Oxidation der prochiralen Sulfide zu Sulfoxiden und Sulfonen katalysieren (Abbildung 12):



**Abbildung 12: Oxidation prochiraler Sulfide zu Sulfoxiden und Sulfonen**

Andersson und Mitarbeiter testeten als erstes die Oxidation verschiedener bizyklischer aromatischer Sulfide und von Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) mit Wasserstoffperoxid, katalysiert durch die VBPO der Meeresalge *Corallina officinalis*.<sup>69</sup> Die asymmetrische Oxidation mit bizyklischen aromatischen Sulfiden lieferte hohe e.e.-Werte (90%), während mit Methyl-*p*-tolylsulfid keine Enantioselektivität zu beobachten war. Es wurde keine Weiteroxidation zu Sulfonen beobachtet. Andere Sulfide, die mit derselben VBPO große Enantioselektivität aufweisen, sind aromatische Sulfide mit Carboxylatresten.<sup>70</sup> Die VBPO aus *Ascophyllum nodosum* zeigte hingegen gute katalytische Wirkung bei der Oxidation des Methylphenylsulfids. Ein e.e.-Wert von 83% bei 52% Ausbeute wurde erhalten.<sup>17</sup> Bei einer geringen Konzentration an Wasserstoffperoxid wurde ein e.e. von 91% erreicht. Es wurden auch andere Sulfoxidationen unter milden sauren Bedingungen mit Methylphenylsulfid (MeSPh) getestet, auch mit der VBPO aus *Corallina pilulifera* und der VCPO aus *Curvularia inaequalis*. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1: Zusammenfassung einiger Sulfoxidationsreaktionen, katalysiert durch die VHPO**

Enzym	Substrat	Ausbeute (%)	e.e. (%)
VBPO ( <i>A. nodosum</i> )	MeSPh	52	83 ( <i>R</i> )
VBPO ( <i>A. nodosum</i> )	MeSpTol	18	82 ( <i>R</i> )
VBPO ( <i>C. pilulifera</i> )	MeSPh	45	30 ( <i>S</i> )
VCPO ( <i>C. inaequalis</i> )	MeSPh	56	Racemat

Obwohl die molekularen Strukturen dieser Enzyme sehr ähnlich sind (siehe Abbildung 5 und Abbildung 9), treten Unterschiede in den enantiomeren Überschüssen und den Ausbeuten deutlich hervor. Dies kann durch die Orientierung des Substrates in der näheren Umgebung des Vanadiumzentrums erklärt werden. Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, ist Phe397 bei der VCPO (*Curvularia inaequalis*) durch His411 in VBPO (*Ascophyllum nodosum*) ersetzt. In *Corallina officinalis* und *Corallina pilulifera* ist Trp350 durch die Aminosäure Arginin ersetzt.<sup>51</sup>

Die Stereoselektivität wird von vielen Faktoren beeinflusst, wie den pH-Wert oder Zusatz von Reagenzien. Es wurde gezeigt, dass ein Überschuss an Wasserstoffperoxid bei den Katalysereaktionen mit VBPO von *Corallina officinalis* die Ausbeute und die Stereoselektivität verkleinert.<sup>69</sup>

Untersuchungen zum Mechanismus der Sulfoxidation zeigen, dass wie im Falle der Oxidation von Halogeniden eine Peroxospezies als Intermediat auftritt,<sup>57,71</sup> die direkt vom Sulfid angegriffen wird.<sup>68</sup> Möglich ist auch, dass zunächst die Peroxogruppe protoniert und sodann vom Sulfid angegriffen wird.<sup>4,72</sup>

## 2.2 Modellkomplexe der vanadatabhängigen Haloperoxidasen

Um die Reaktivität der vanadatabhängigen Haloperoxidasen (VHPO) besser zu verstehen und nachzuahmen, wurden in den letzten Jahren viele Modellkomplexe synthetisiert.

Um das aktive Zentrum der VHPO zu modellieren (siehe Abbildung 2 in der Einleitung) sollten die Komplexe einen  $\text{NO}_4$  Ligandendonsatz in einer trigonal-bipyramidalen Anordnung aufweisen, die Stickstofffunktion sollte eine Iminfunktion, und eine der Sauerstofffunktionen eine Aqua- oder Hydroxogruppe sein. Man kennt wenige Komplexe, die diese Bedingungen erfüllen.<sup>4</sup> Es gibt aber eine große Anzahl von Komplexen, die sehr nahe der Struktur der VHPO sind und auch die Funktion der VHPO gut modellieren.

Es wurden drei Klassen von Modellkomplexen für VHPO beschrieben: (a) Vanadium(IV)- und Vanadium(V)-Komplexe mit Liganden mit einem  $\text{N}_x\text{O}_y$  Donorsatz, (b) Peroxovanadium-Komplexe und (c) Komplexe, die Wasserstoffbrückenbindungen wie in der VHPO aufweisen.<sup>46</sup>

(a) In der ersten Modellklasse sind die Schiffbase-Komplexe die meist verbreiteten Modelle der VHPO, da der Imin-Stickstoff-Donator den Bindungsmodus des Histidin-Restes gut nachahmt. In Abbildung 13 sind einige Schiffbasen-Komplexe dargestellt:<sup>19,49,73</sup>

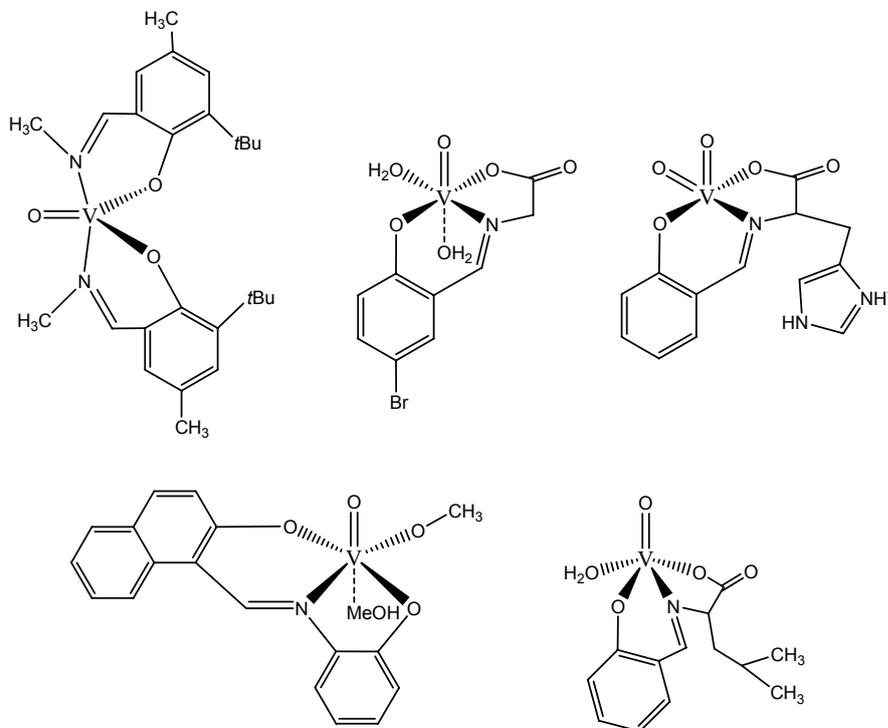


Abbildung 13: Modellkomplexe für die VHPO mit Schiffbase-Liganden

Eine andere Modellklasse sind Komplexe, die Hydroxyethylimine oder Hydroxyethyliminoacetate als Ligandensystem aufweisen:<sup>73,74,75,76</sup>

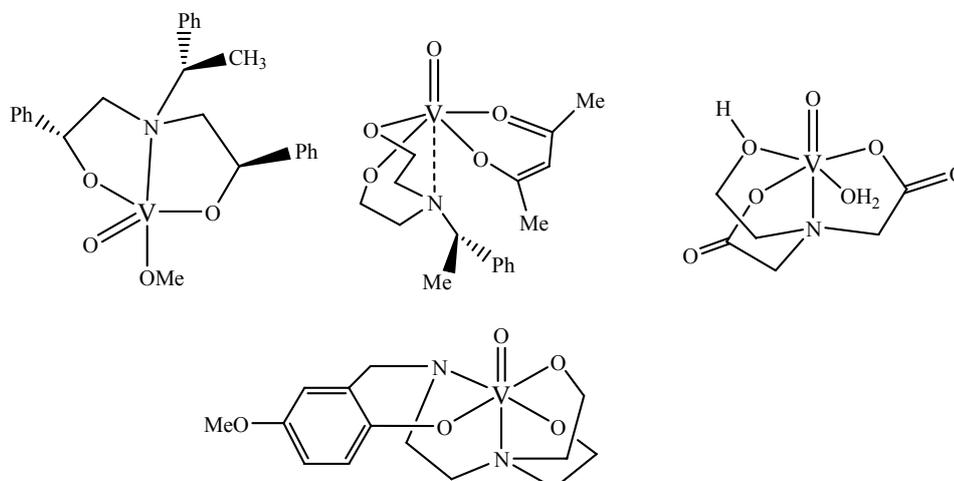


Abbildung 14: Modellkomplexe für VHPO mit Hydroxyethylimino-Liganden

(b) Die Peroxovanadium-Komplexe sind eine wichtige Modellklasse der VHPO. Sie sind Intermediate im Katalysezyklus und werden als Katalysatoren in der organischen Synthese verwendet.<sup>45,77</sup> Es sind Komplexe mit einer, zwei, drei oder vier Peroxogruppen bekannt. Als Modelle der VHPO sind nur Vanadiumkomplexe mit einer oder zwei Peroxogruppen von Bedeutung. Die Peroxogruppen sind side-on an das Vanadium gebunden, mit einer V-O Bindungslänge von ca. 1.85 Å und der O-O Bindung von ca. 1.4 Å.<sup>46</sup> In Abbildung 15 sind drei Beispiele von Peroxokomplexen gezeigt, die die VHPO modellieren:<sup>52,57,78</sup>

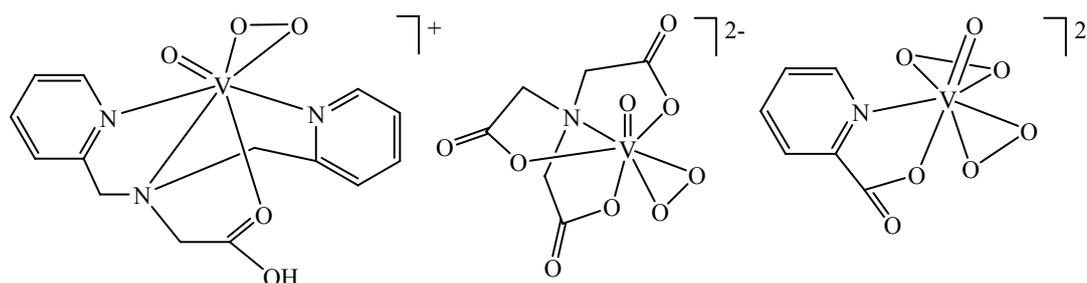


Abbildung 15: Peroxovanadium-Komplexe als Modelle für VHPO

(c) Komplexe, die Wasserstoffbrückenbindungen wie in den VHPO aufweisen, sind zur Zeit wenig bekannt.<sup>63</sup> Die erste derartige Verbindung wurde von Kimplin und Mitarbeitern erhalten (Abbildung 16 links).<sup>71</sup>

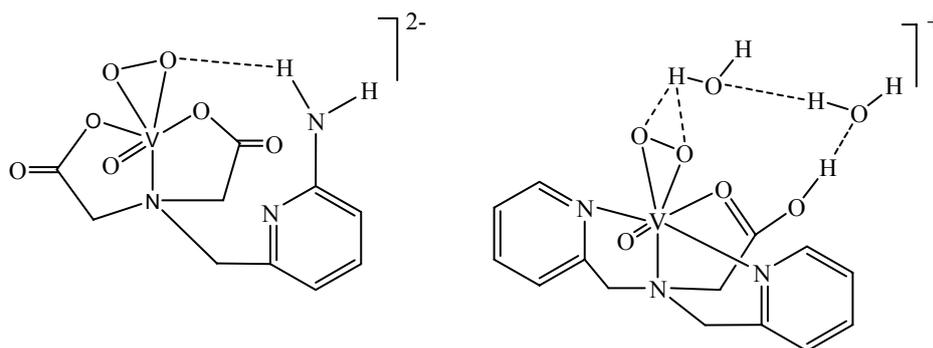


Abbildung 16: Modellkomplexe für VHPO, die Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen

### 2.3 Katalytische Anwendungen von Vanadium-Komplexen in der enantioselektiven Sulfoxidation

Da viele Substanzen heutzutage in enantiomerenreiner Form benutzt werden (Arzneimittel, Nahrungs- und Aromastoffe), hat die Synthese chiraler Verbindungen in der letzten Zeit stark zugenommen.<sup>79</sup>

Chirale Sulfoxide sind eine wichtige Verbindungsklasse, die als chirale Auxiliare in asymmetrischen Synthesen verwendet werden.<sup>80</sup> Sie werden auch als synthetische Zwischenstufen und bioaktive Moleküle eingesetzt.<sup>81</sup> Einige neuartige Materialien, wie z. B. Flüssigkristalle, basieren u.a. auf besonderen Strukturmerkmalen chiraler Sulfoxide.<sup>82</sup>

Die Sulfoxidgruppe enthält vier verschiedene Substituenten (ein freies Elektronenpaar, die Oxogruppe und zwei Alkyl- bzw. Arylreste) und ist optisch sehr stabil, da der thermisch induzierte sterische Übergang zwischen den beiden Enantiomeren erst bei ca. 200° C stattfindet (Abbildung 17).<sup>79</sup>

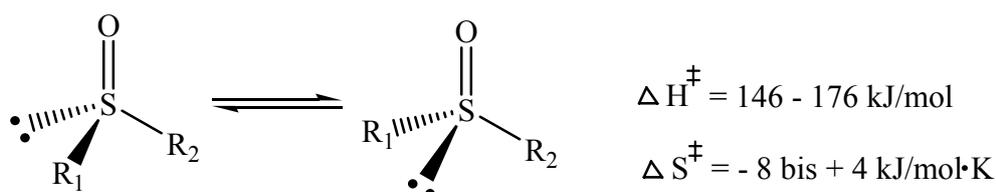


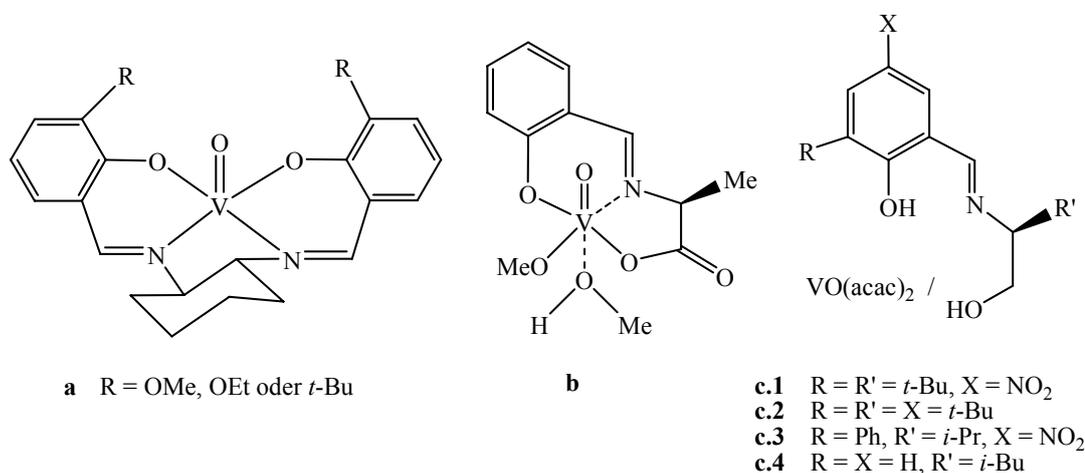
Abbildung 17: Der Übergang zwischen zwei Enantiomeren bei Sulfoxiden

Eine weitverbreitete Methode zur Herstellung chiraler Sulfoxide war die Andersen Synthese<sup>83</sup>, bei der ein chiraler Alkohol (meistens (-)-Menthol) mit Sulfinylchloriden zu epimeren Sulfinaten umgewandelt wird, die dann weiter mittels organometallischer Reagenzien substituiert werden. Nachdem 1980 Sharpless<sup>84</sup> (der 2001 den Nobelpreis für sein Gesamtwerk im Bereich chiral-katalysierten Oxidationsreaktionen erhielt) die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart chiraler Titankomplexe und Diethyltartrat (DET) entdeckt hat, haben Kagan<sup>85</sup> und Modena<sup>86</sup> fast gleichzeitig (1984) dieselbe Methode mit ein paar Änderungen (Zugabe eines Äquivalentes an Wasser, Überschuss an DET) erfolgreich bei der Oxidation der Sulfide getestet. Die Bildung der Sulfoxide erfolgte mit hohem Enantiomerenüberschuss. Als Katalysator wurde auch VO(OiPr)<sub>3</sub> getestet, es wurde nur ein e.e.-Wert von 6 - 8% erhalten.

Oxovanadium(IV)-Komplexe mit Schiffbase-Liganden, wie in Abbildung 18a abgebildet, wurde von Nakajima und Mitarbeitern<sup>87,88</sup> als Katalysatoren in der enantiomeren

Sulfoxidation von Methylphenylsulfid (MeSPh) mit Cumylhydroperoxid getestet. Es wurden Ausbeuten bis zu 96% erhalten; der e.e.-Wert war aber nie größer als 42%. Vor Kurzen wurden Sulfoxidationen mit ähnlichen Vanadiumkomplexen, wie **a** in Abbildung 18, mit großer Enantioselektivität (bis zu 95%) durchgeführt.<sup>89</sup> Der Vanadiumkomplex **b** in Abbildung 18 wurde als Katalysator (10 mol%) mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidans getestet, ein e.e.-Wert von 14% wurde erhalten.<sup>90</sup>

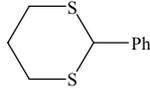
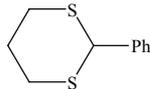
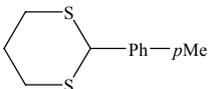
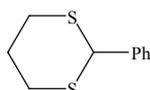
1995 untersuchten Bolm und Bienewald<sup>91</sup> ein *in situ* eingesetzten Katalysatorsystem (aus einer Schiffbase und VO(acac)<sub>2</sub>) –Abbildung 18c - bei Raumtemperatur, hinsichtlich der Oxidation verschiedener Sulfide mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel. Mit MeSPh und Ligand **c.1** wurde eine Ausbeute von 94% bei einem e.e.-Wert von 70% erhalten Die besten Ergebnisse wurden mit Dithioacetal erzielt (Ausbeute 84% und e.e. 85%).<sup>92</sup>



**Abbildung 18:** Vanadiumkomplexe, die bei der Sulfoxidation verschiedener Sulfide eingesetzt wurden.

Unterschiedliche Substituenten am Liganden führen zu unterschiedlicher Enantioselektivität. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Reaktionen zusammengefasst. Neben dem Sulfoxid wird auch das entsprechende Sulfon erhalten.

Tabelle 2: Katalytische enantioselektive Oxidation von Sulfiden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Kat.: 1 mol% VO(acac)<sub>2</sub> und 1.5 mol% Ligand c

Ligand	Sulfid	Ausbeute (%)	e.e. (%)
c.1	Me-S-Ph	94	70
c.2	Me-S-Ph	73	59
c.1	<i>i</i> -Pr-S-Ph	64	62
c.1	<i>t</i> -Bu-S-CH <sub>2</sub> -Ph	91	65
c.1	Me-S-Ph- <i>p</i> NO <sub>2</sub>	55	63
c.1		77 ( <i>trans</i> )	76
c.2		84 ( <i>trans</i> )	85
c.2		79	77
c.3		80	88
c.3	Ph-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-Ph	41	95
c.2	<i>t</i> -Bu-S-S- <i>t</i> -Bu	98	91

Seit dieser Veröffentlichung (1995)<sup>91</sup> haben mehrere Arbeitsgruppen die katalytische Sulfoxidation mit verschiedenen Liganden dieser Art erforscht.<sup>57,93</sup> Skarzewsky und Mitarbeiter<sup>94</sup> erhielten bei der Sulfoxidation von 1,2-bis(phenylthio)ethan mit Ligand c.3 das entsprechende Bis(sulfoxid) mit einem e.e.-Wert von 95% (siehe Tabelle 2) Bei der Sulfoxidation von *t*-butyl-disulfid mit Ligand c.2 erhielten Cogan und Mitarbeiter<sup>93</sup> das Monosulfoxid mit einem e.e.-Wert von 91%. Zeng und Mitarbeiter<sup>95</sup> zeigten vor Kurzem, dass bei der Sulfoxidation von Thioanisol mit 2 Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Ligand c.4 (Abbildung 18) als Katalysator ein e.e. von 99% erhalten wird, mit einer Ausbeute von 41%.

Van de Velde und Mitarbeiter<sup>96</sup> verankerten im Zeolith Y den Vanadiumkomplex mit Ligand **c.2** und erhielten bei der Sulfoxidation von Methylphenylsulfid ein Racemat.

Es wurden viele Untersuchungen durchgeführt, um dem Mechanismus dieser Reaktion näher zu kommen.<sup>80</sup> Es wurde gezeigt, dass ein langsamer Zusatz von Oxidans den e.e.-Wert vergrößert.<sup>97</sup> Auf der Basis von <sup>51</sup>V-NMR-Messungen wurde für den Sauerstofftransfer die Bildung von Peroxospezies (Abbildung 19) postuliert.<sup>92</sup> Auch Diperoxovanadium-Verbindungen können sich bilden.<sup>98</sup>

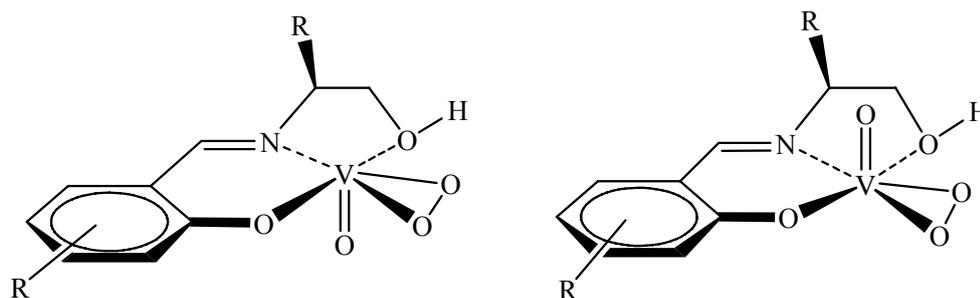


Abbildung 19: Postulierte Peroxospezies bei der Sulfoxidation mit Liganden des Typus **c**

Balcells und Mitarbeiter<sup>99</sup> führten DFT-Rechnungen für das katalytische System durch, das von Cogan und Mitarbeitern<sup>93</sup> experimentell untersucht worden war, u.a. für die folgende Reaktion:

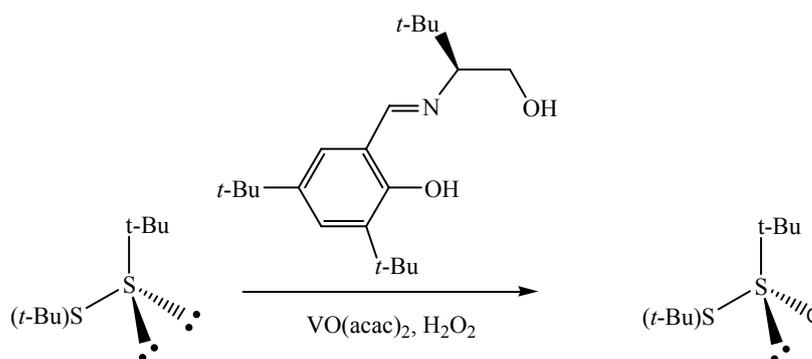
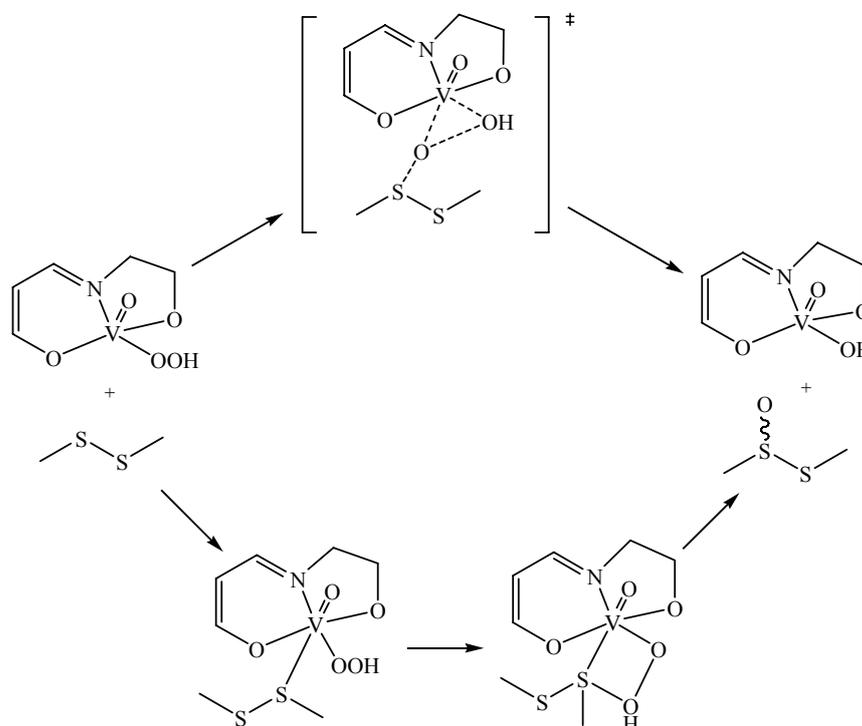


Abbildung 20: Experimentelles System von Cogan und Mitarbeitern<sup>93</sup>

Sie vereinfachten das System, indem sie als Ligand  $\text{OH-CH=CH-CH=N-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$  (der keine Chiralität aufweist) und als Sulfid 1,2-Dimethyldisulfan ( $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ ) verwendeten. Es wurden zwei mögliche Isomere, die Hydroperoxo –  $[\text{V(O)(L)(OOH)}]$  und die Peroxoform

$[V(O)(LH)(OO)]$  des Katalysators berechnet. Es wurden zwei Reaktionswege postuliert: eine direkte Überführung (Abbildung 21 oben) und eine Insertion (Abbildung 21 unten):

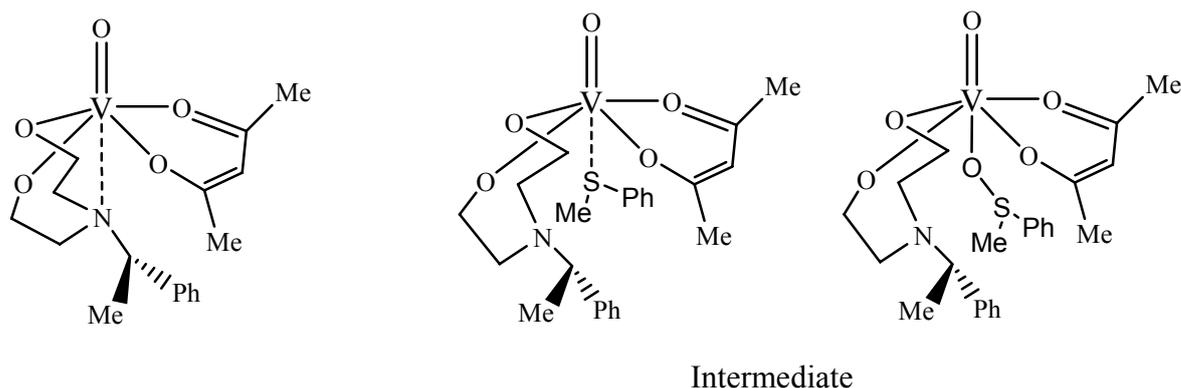


**Abbildung 21: Postulierte Reaktionswege bei der Sulfoxidation: direkte Überführung (oben) und Insertion (unten).**

Die Rechnungen zeigten, dass die direkte Überführung begünstigt ist. Die Dissoziation der O-O Bindung des Oxidans geschieht gleichzeitig mit der Bildung der S-O – Bindung. Das Schwefelatom ist nie direkt an Vanadium gebunden.

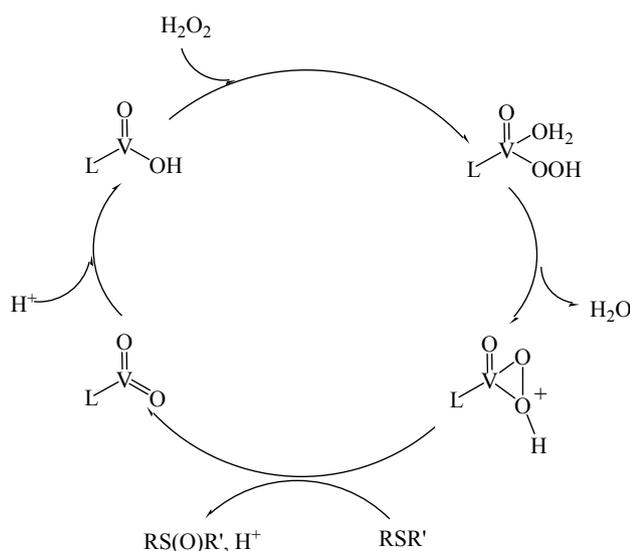
Kürzlich verbesserte dieselbe Forschungsgruppe<sup>100</sup> das System, indem sie den realen Liganden und das reale Sulfid zugrunde legten (Abbildung 20), und die Reste R variierten. Die Modellrechnungen (bestätigt durch Experimente), zeigten dass die Wahl des Liganden einen beträchtlichen Einfluss auf die Enantioselektivität hat.

Chirale Vanadiumkomplexe mit Aminoalkoholat-Liganden wurden in den letzten Jahren auch bei der Sulfoxidation von Sulfiden eingesetzt. In unserer Gruppe<sup>101</sup> wurde durch <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie gezeigt, dass bei der Sulfoxidation von MeSPh mit dem Komplex in Abbildung 22 links Intermediate gebildet werden (Abbildung 22 rechts), in denen möglicherweise die lange N-V-Bindung (2.5 Å) durch das Sulfidsubstrat ersetzt wird.



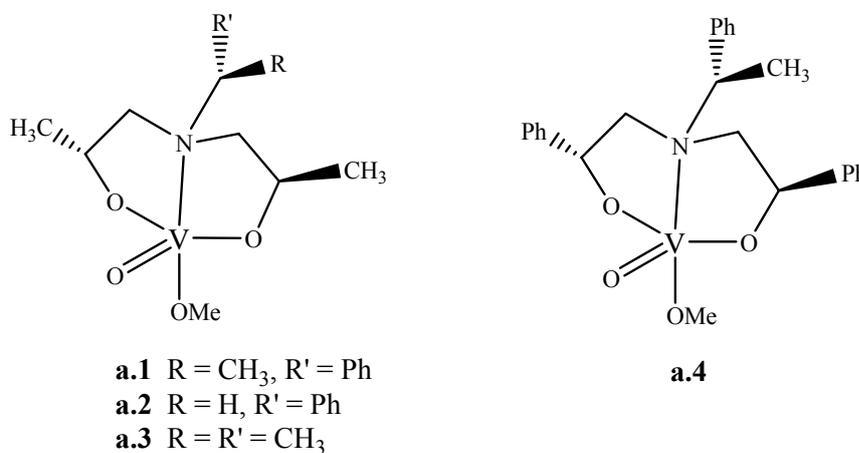
**Abbildung 22: Vanadiumkomplex mit Aminoalkoholat-Ligand und dessen Intermediate bei der Sulfoxidation von MeSPh**

Smith und Pecoraro untersuchten 2002<sup>72</sup> einige Vanadiummonoperoxo-Komplexe mit Aminoacetat oder Hydroxyethyliminoacetat als Liganden (die schon erfolgreich bei der Oxidation von Halogeniden eingesetzt worden waren)<sup>57</sup> in der Oxidation einiger Aryl-Alkyl-Sulfide. Die Oxidation wurde mit Hilfe von UV-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie verfolgt. Es wurde auch der Mechanismus der Sulfoxidation untersucht und mit dem der Oxidation der Halogenide verglichen: Bei der Oxidation der Halogenide wird bei jedem Zyklus ein Äquivalent Säure verbraucht, bei der Sulfoxidation wird die Säure nicht verbraucht; es scheint, dass das Proton hier nur eine Aktivierungsfunktion hat. Folgender Mechanismus wurde postuliert:



**Abbildung 23: Katalytischer Zyklus für die Sulfoxidation**

Neue Vanadiumkomplexe mit Aminoalkoholat-Liganden (Abbildung 24) wurden in unserer Arbeitsgruppe von Santoni synthetisiert und bei der Sulfoxidation verschiedener Sulfide eingesetzt.<sup>74,102</sup>



**Abbildung 24: Vanadiumkomplexe mit Aminoalkoholatliganden bei der Sulfoxidation verschiedener Sulfide**

Das Vanadiumzentrum liegt hier in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung vor, umgeben von einem NO<sub>4</sub> – Donorsatz. Es wurden verschiedene Faktoren untersucht, die die Sulfoxidation beeinflussen, wie z. B.: Art des Sulfides, des Oxidans oder des Komplexes. Die besten Ergebnisse wurden bei der Sulfoxidation von Methyl-*p*-tolyl-Sulfid (MeSpTol) mit Komplex **a.1** (Abbildung 24) erhalten (e.e.-Wert von 31.2%; vollständiger Reaktionsablauf nach 150 Min.; siehe Tabelle 3). Bei der Sulfoxidation von MeSpTol, in der ein *in situ* Katalysator (derselbe Ligand wie bei Komplex **a.1** mit VO(OiPr)<sub>3</sub>) eingesetzt wurde, war die Reaktion nach 30 Min. vollständig, dabei wurde ein geringerer e.e.-Wert erhalten. Als Oxidans wurden Cumylhydroperoxid (CHP) und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) verwendet, wobei mit CHP bessere Werte erhalten wurden. Die kleinen e.e.-Werte sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Komplexe in Lösung gerüstflexibel sind, und damit als Isomere vorliegen, was durch die <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Eines der Isomere sollte die Oxogruppe in der äquatorialen Position, das andere in der axialen Position haben.

Tabelle 3: Katalytische enantioselektive Oxidation von MeSpTol mit Cumylhydroperoxid

Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans	Zeit (Min.)
a.1	85 : 15	31.2 (S)	100	150
a.2	72 : 28	23.0 (S)	100	720
a.3	94 : 6	11.0 (S)	100	540
a.4	88 : 12	26.0 (R)	100	120
Ligand a.1, VO(OiPr) <sub>3</sub> <i>in situ</i>	94 : 6	25.0 (R)	100	30

### 3 Zielsetzung

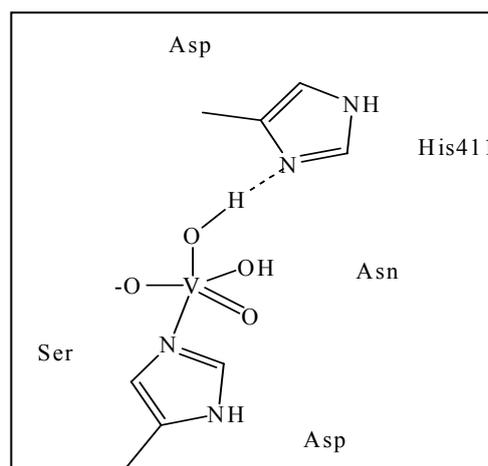
Das Ziel dieser Arbeit war es, chirale Vanadiumkomplexe zu synthetisieren (und anschließend zu charakterisieren), die das aktive Zentrum der vanadatabhängigen Haloperoxidasen modellieren. Zusätzlich sollten die katalytischen Eigenschaften dieser Vanadiumkomplexe bei der Sulfoxidation prochiraler Sulfoxide untersucht werden.

Diese Arbeit baut auf frühere Untersuchungen von G. Santoni.<sup>133</sup> Dabei sollte eine bessere Stabilität der Komplexe erreicht und somit die Enantioselektivität erhöht werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden chirale Vanadiumkomplexe synthetisiert, die das aktive Zentrum der Haloperoxidasen modellieren. Weiterhin wurden die Vanadiumkomplexe als Katalysatoren in der Oxidation prochiraler Sulfide zu Sulfoxiden getestet.

In den Vanadiumhaloperoxidasen ist Vanadium umgeben von vier Oxo/Hydroxo-Liganden und einer Stickstofffunktion eines Histidinrestes. Das aktive Zentrum ist von einem Proteingerüst umgeben (Abbildung 25). Um dieses aktive Zentrum zu modellieren, wurden Aminoalkoholate und Schiffbasen als Liganden verwendet. Vanadiumkomplexe dieser Art wurden schon in unserer Arbeitsgruppe als Katalysatoren in der asymmetrischen Sulfoxidation getestet. Die Ergebnisse in Lösung zeigten, dass die Vanadiumkomplexe gerüstflexibel sind.<sup>74</sup> Um eine bessere Stabilität der Vanadiumkomplexe zu gewährleisten, sollte zusätzlich eine Carboxylatfunktion in den Liganden eingebaut werden, um so eine weitere Koordinationsstelle für das Vanadium bereit zu stellen. Die so synthetisierten Liganden enthalten also eine Amin-, eine Carboxylat- sowie Alkoholatgruppen als Donatoren für die Koordination an Vanadium. Neben solchen Aminoalkoholaten wurden auch Schiffbasen eingesetzt.



**Abbildung 25: Aktives Zentrum der Vanadiumbromoperoxidase der Meeresalge *Ascophyllum nodosum***

### 4.1 Synthese der Liganden

#### 4.1.1 Synthese der Aminoalkohole

In Abbildung 26 sind die hier dargestellten, enantio-reinen Liganden gezeigt. Die Liganden **A**, **B**, **C** und **D** wurden durch die Umsetzung von (*R*)-Styrenoxid mit *tert*-Butylglycinat über Kieselgel synthetisiert.<sup>103,104,105</sup> Die Reaktionsmischung wurde 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt und durch Flash-Chromatographie mit Hexan/Essigester als

Eluierungsmittel über Kieselgel aufgetrennt. Bei der 1 : 1 Umsetzung der Edukte ((*R*)-Styrenoxid : *tert*-Butylglycinat) wurden die Liganden **A**, **B** und **C** mit einer Ausbeute von 10%, 32% und 20% erhalten. Eine 2 : 1 Umsetzung der Edukte führte zu einer höheren Ausbeute für den Liganden **A** (38%) und **B** (37%). Der Ligand **D** wurde nur in geringer Menge erhalten.

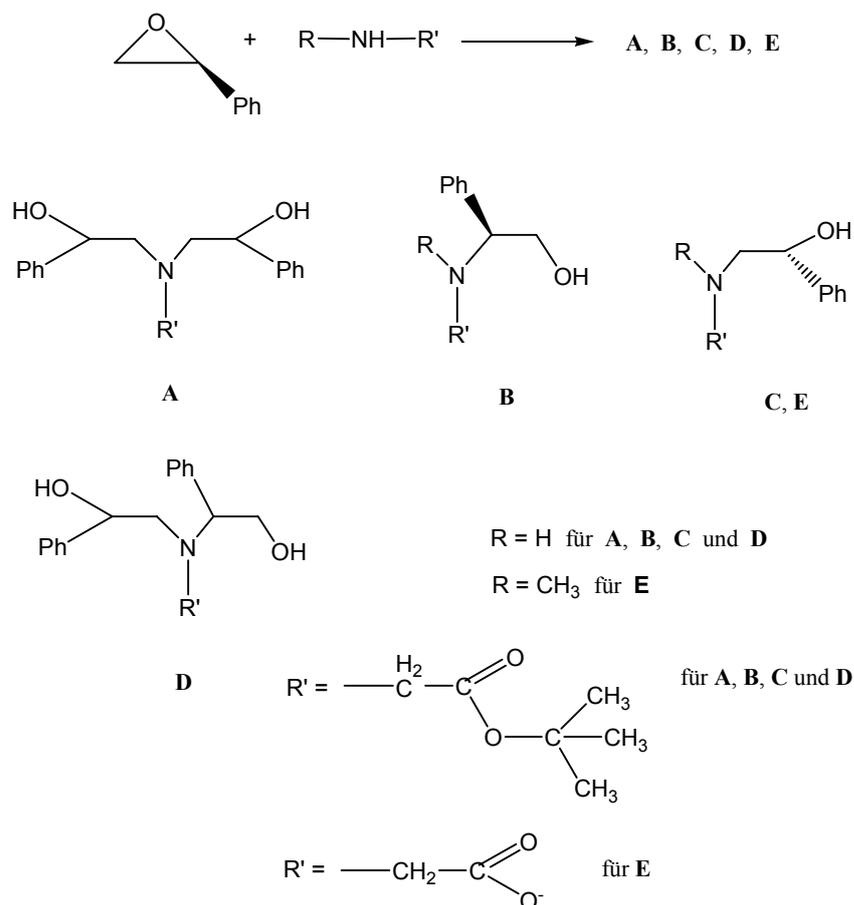


Abbildung 26: Syntheseweg für die Liganden **A**, **B**, **C**, **D** und **E**

Die Liganden **A** und **D** sind zweiarmlige Liganden und besitzen 2 Chiralitätszentren, nämlich in den  $\beta,\beta$ -Positionen (Ligand **A**) bzw. den  $\alpha,\beta$ -Positionen (Ligand **D**) ( $\alpha$  und  $\beta$  bezüglich der Aminogruppe). Die Liganden **B** und **C** hingegen sind einarmige Liganden und besitzen je ein Chiralitätszentrum. Sie unterscheiden sich durch die Position des Phenylringes: im Ligand **B** liegt die Phenylgruppe in der  $\alpha$ -Position zur Aminogruppe, im Ligand **C** in der  $\beta$ -Position.

Die Charakterisierung der Liganden erfolgte mittels IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und der Elementaranalyse.

Die IR-Spektren der Liganden unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die charakteristische C=O - Valenzschwingung der Estergruppe kommt als eine starke Bande bei

ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Auch die aromatischen C-H - Ringschwingungen sind als charakteristische Banden im Bereich  $698\text{--}761\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die IR-Spektren der Liganden **B** und **C** weisen durch die Banden der N-H - Valenzschwingung bei ca.  $3320\text{ cm}^{-1}$  und die der N-H - Deformationsschwingung bei ca.  $1583\text{ cm}^{-1}$  auf das Vorhandensein der NH-Gruppe hin.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ) konnten die Peaks der Wasserstoffatome anhand der chemischen Verschiebung und der Multiplizitäten gut zugeordnet werden. Im Falle des Liganden **B** handelt es sich bei den  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$  Protonen um ein *ABX*-System. Die vier *AB*-Linien (entsprechend der  $\text{CH}_2$  - Gruppe) sind auf Grund von *X* (Proton der  $\text{CH}$ -Gruppe) jeweils in ein Dublett aufgespalten. Proton *X*, das mit beiden Protonen *A* und *B* koppelt, liefert vier Linien von etwa gleicher Intensität. So kann man im Spektrum (Abbildung 27) zwölf Linien erkennen. Es ist anzumerken, dass im Falle des Liganden **B** die Signale der Protonen der  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}t\text{Bu}$  - Gruppe als ein Dublett von Dubletts erscheinen, im Unterschied zu den Liganden **A** und **C**, wo diese als ein Singulett auftreten: Im Liganden **B**, wo die Phenylgruppe in der  $\alpha$ -Position zur Stickstoffgruppe liegt, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den Protonen der  $\text{CH}_2$  - Gruppe und den Protonen der Phenylgruppe. In den Liganden **A** und **C** liegt die Phenylgruppe weit entfernt von der  $\text{CH}_2$  - Gruppe, so dass im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die  $\text{CH}_2$  - Protonen im  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}t\text{Bu}$  - Fragment nur ein Singulett beobachtet wird.

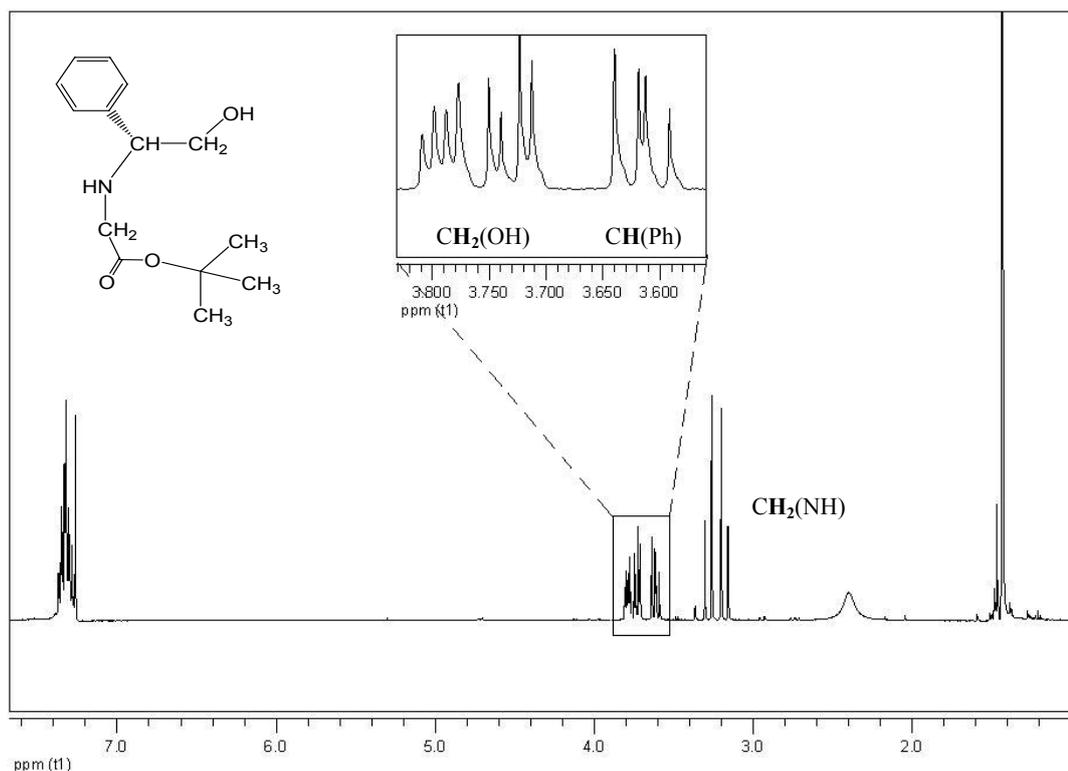


Abbildung 27:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden **B** mit Dehnung im Bereich 3.5 – 3.9 ppm

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen der Verbindungen. In Abbildung 28 ist das APT-Spektrum des Liganden A abgebildet:

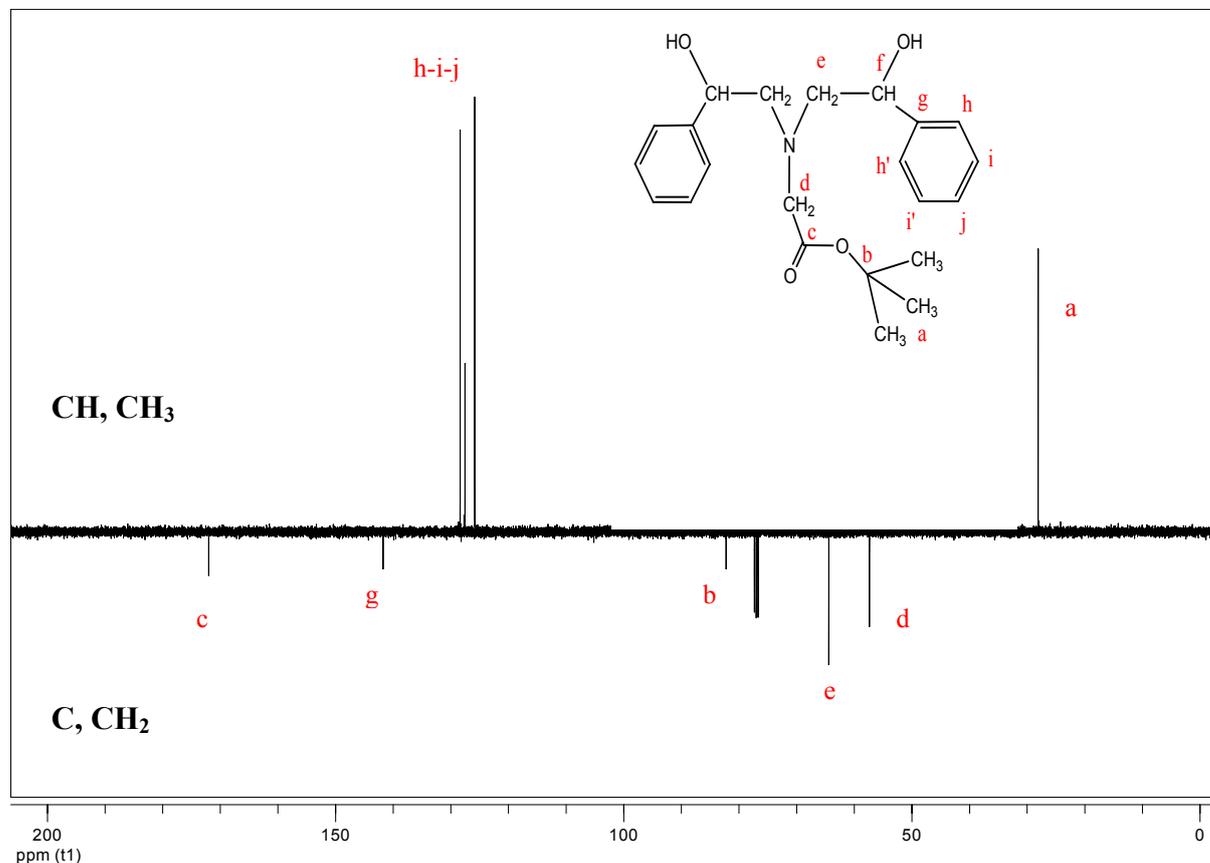


Abbildung 28:  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Spektrum des Liganden A

Die primären und tertiären Kohlenstoffe treten oberhalb der Basislinie des Spektrums auf, die quartären und sekundären unterhalb. So können die entsprechenden Signale gut zugeordnet werden: Das intensive Signal bei 28.06 ppm (Signal a) entspricht den drei Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe, das Signal bei 171.50 ppm (Signal c) entspricht der Carboxylatgruppe. Die Kohlenstoffatome des Phenylrings sind eindeutig zu erkennen zwischen 127.93 und 139.44 ppm. Die zwei intensiveren Signale entsprechen den Kohlenstoffatomen h und i, beziehungsweise h' und i', die untereinander jeweils chemisch äquivalent sind.

Das Massenspektrum des Liganden B zeigt den Peak für das Molekül-Ion bei  $m/z = 252$  gemäß  $[\text{M}+1]^+$ . Das intensivste Fragment-Ionensignal tritt bei  $m/z = 164$  auf. Es entspricht dem  $[\text{Ph}-\text{CH}=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}]^+$  - Ion und entsteht bei der Abspaltung der Radikale  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  aus dem Molekül-Ion (Abbildung 29). Das nächst intensive Fragment-

Ionensignal, das bei  $m/z = 220$  auftritt, kann durch die Abspaltung des Methanolat-Radikals (Abbildung 29), oder durch die Abspaltung zweier Methylradikale und eines Protons (Abbildung 30) aus dem Molekül-Ion erklärt werden. Durch weitere Abspaltung eines Acetylen-, eines  $\text{CO}_2$ - und eines Ethanolmoleküls erhält man ein Signal des Ionenfragmentes bei  $m/z = 118$ , das  $[\text{CH}_2=\text{N}=\text{CH-Ph}]^+$  entspricht (Abbildung 30). Dasselbe Fragment erhält man auch durch die Abspaltung eines  $\text{CO}_2$  und eines Protons aus dem Ion  $[\text{Ph-CH}=\text{NH-CH}_2\text{-COOH}]^+$ .

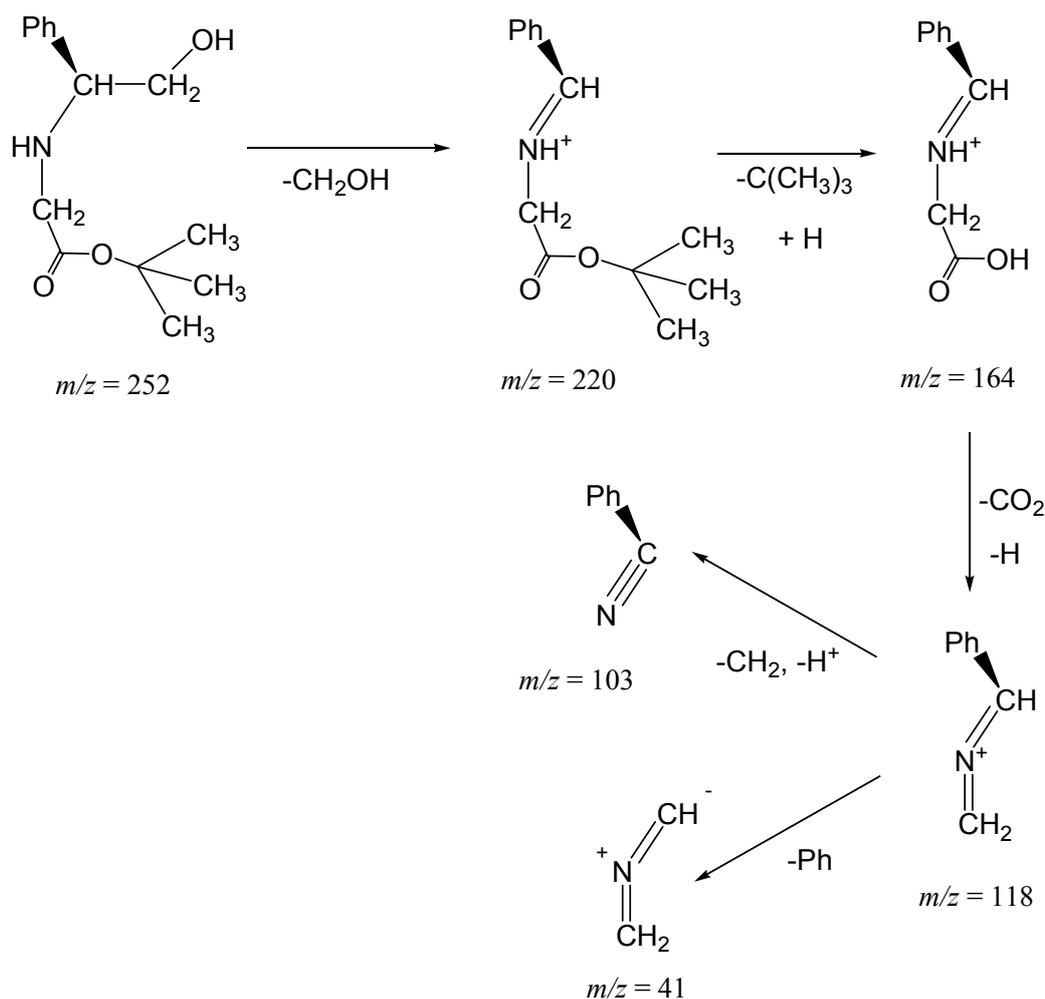


Abbildung 29: Hauptfragmentierung von Ligand B im Massenspektrum

Die Fragmentierungsmuster sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 abgebildet. Zusätzlich kann im Massenspektrum noch ein Signal bei  $m/z = 57$  beobachtet werden, das dem *tert*-Butylradikal zugeordnet wird.

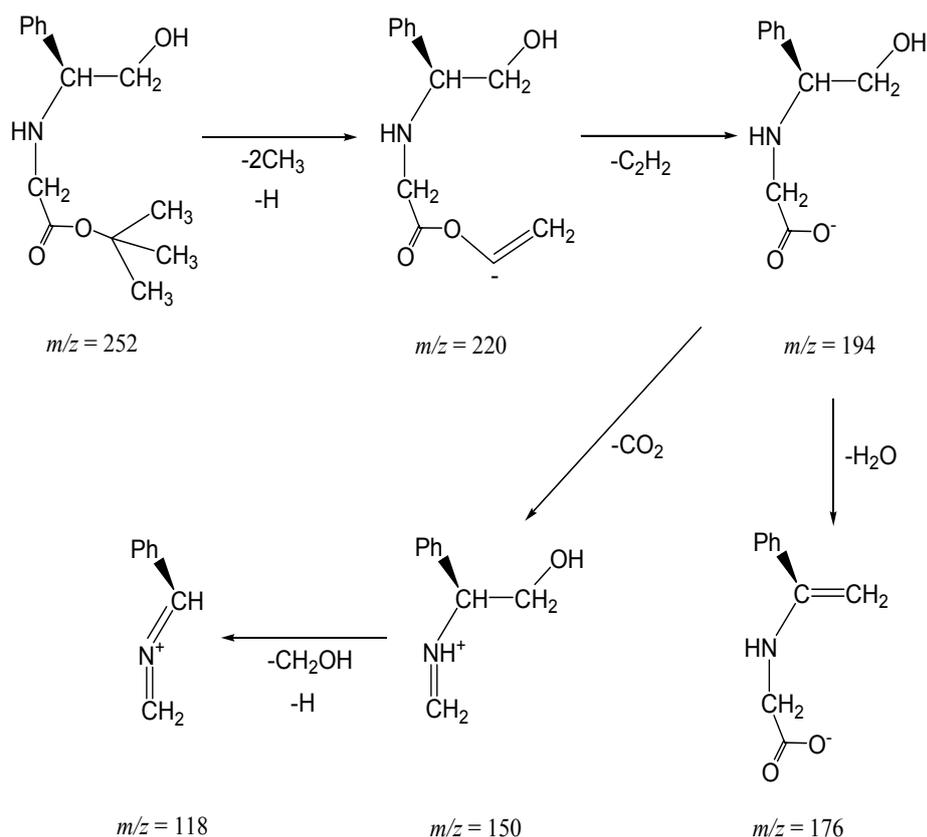


Abbildung 30: Darstellung weiterer Spaltungsmuster des Liganden **B** in Massenspektrum

Die Elementaranalyse bestätigt mit guten Werten die Bildung der Liganden **A**, **B** und **C**.

#### 4.1.1.1 Kristallstrukturen von Ligand **B** und **C**

Durch Umkristallisieren von Ligand **B** und **C** in  $H_2O:MeOH$  (1:2), konnten nadelförmige, farblose Einkristalle erhalten werden (Abbildung 31). Zur weiteren Charakterisierung wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die Verbindungen kristallisieren in der chiralen, orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Für Ligand **B** wurde die (*S*)-Form erhalten und für Ligand **C** die (*R*)-Form. Die Bindungsabstände und –winkel der beiden Liganden sind vergleichbar untereinander und auch mit den Literaturwerten ähnlicher Verbindungen.<sup>106</sup> Sie liegen in den erwarteten Bereichen (Tabelle 4 und Tabelle 5).

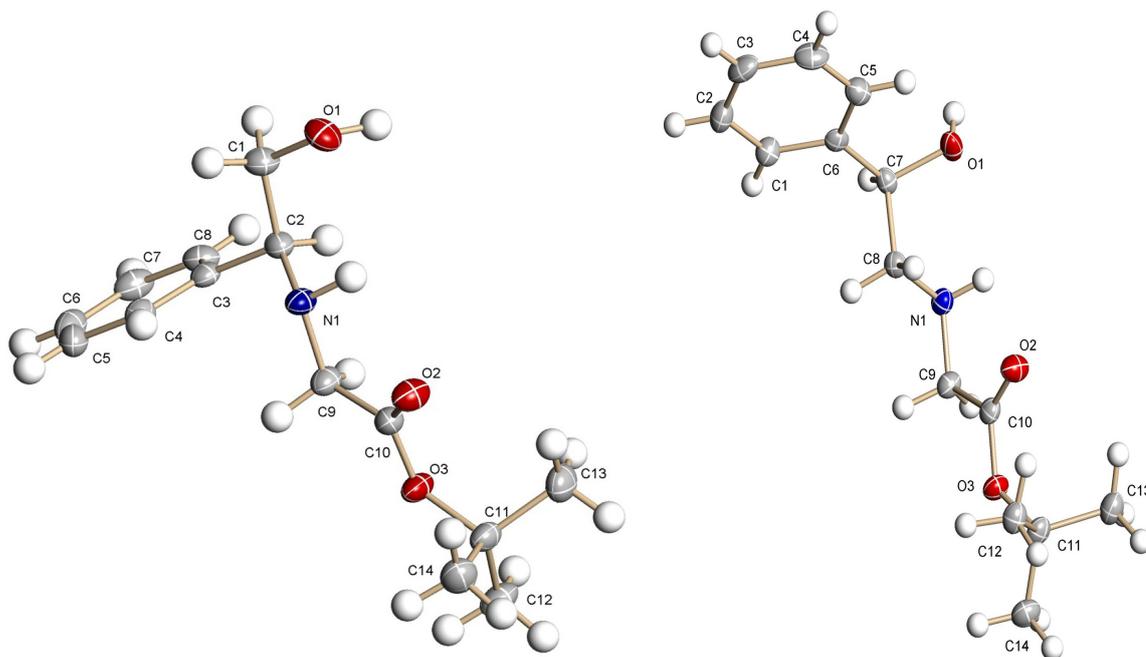


Abbildung 31: XSHELL-Zeichnung von Ligand B (links) und Ligand C (rechts), Elipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Liganden B und C

Bindungslängen (Å)			
Ligand B		Ligand C	
C(2)-N(1)	1.4792(17)	C(8)-N(1)	1.469(2)
C(9)-N(1)	1.4655(17)	C(9)-N(1)	1.462(2)
C(1)-C(2)	1.5234(19)	C(7)-C(8)	1.514(2)
C(2)-C(3)	1.5140(18)	C(6)-C(7)	1.518(2)
C(9)-C(10)	1.5073(19)	C(9)-C(10)	1.521(2)
C(10)-O(2)	1.2001(16)	C(10)-O(2)	1.199(2)
C(10)-O(3)	1.3418(16)	C(10)-O(3)	1.339(2)
C(11)-O(3)	1.4825(19)	C(11)-O(3)	1.489(2)
C(1)-O(1)	1.4239(17)	C(7)-O(1)	1.422(2)

Die Bindungswinkel N(1)-C(2)-C(1) und N(1)-C(2)-C(3) im Falle des Liganden B und O(1)-C(7)-C(8) und C(8)-C(7)-C(6) im Falle des Liganden C (Tabelle 5) weisen auf eine leicht verzerrte Tetraeder-Anordnung am C(2) (Ligand **B**) bzw. C(7) (Ligand **C**) hin.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel (°) der Liganden B und C

Bindungswinkel (°)			
Ligand B		Ligand C	
C(9)-N(1)-C(2)	111.33(12)	C(9)-N(1)-C(8)	114.84(14)
N(1)-C(2)-C(1)	108.87(13)	N(1)-C(8)-C(7)	109.25(14)
N(1)-C(9)-C(10)	111.52(12)	N(1)-C(9)-C(10)	115.44(15)
O(1)-C(1)-C(2)	113.42(13)	O(1)-C(7)-C(8)	107.55(14)
N(1)-C(2)-C(3)	111.76(12)	C(8)-C(7)-C(6)	111.78(14)

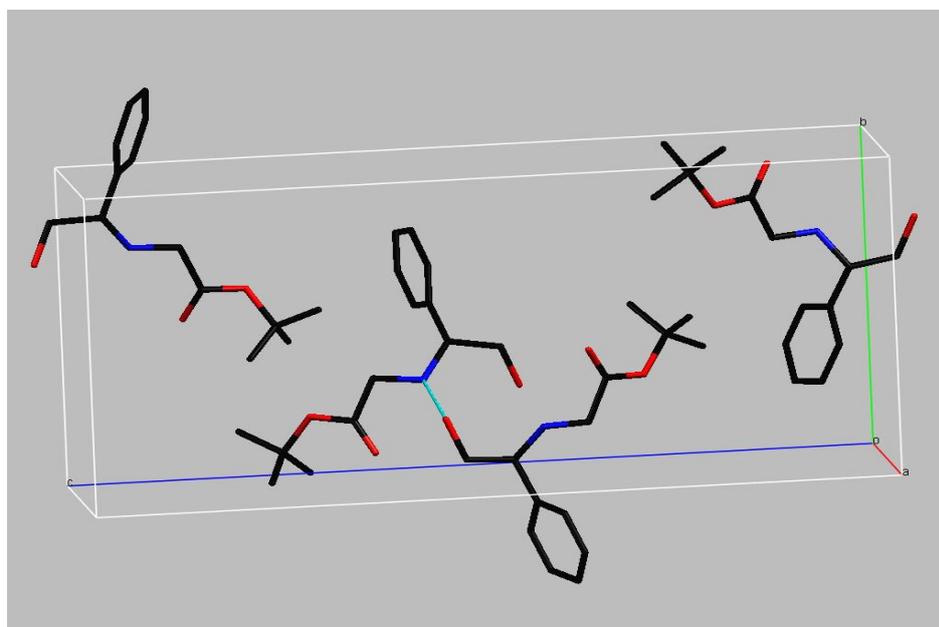


Abbildung 32: Elementarzelle des Liganden B. Farbcode: N (blau), O (rot), Wasserstoffbrücke (hellblaue Linie)

In den Elementarzellen von Ligand **B** und **C** liegen vier Formeleinheiten vor. Wie in Abbildung 32 und Abbildung 34 zu sehen, treten zwischen der Hydroxylgruppe einer Formeleinheit und der Stickstoffgruppe einer anderen Formeleinheit Wasserstoffbrücken auf. Der Abstand O(1)-H...N(1) beträgt 2.864 Å (für Ligand **B**) und 2.836 Å (für Ligand **C**).

Die Phenylringe benachbarter B-Moleküle des Liganden B sind parallel zueinander angeordnet und weisen einen Abstand von 5.854 Å auf (Abbildung 33).

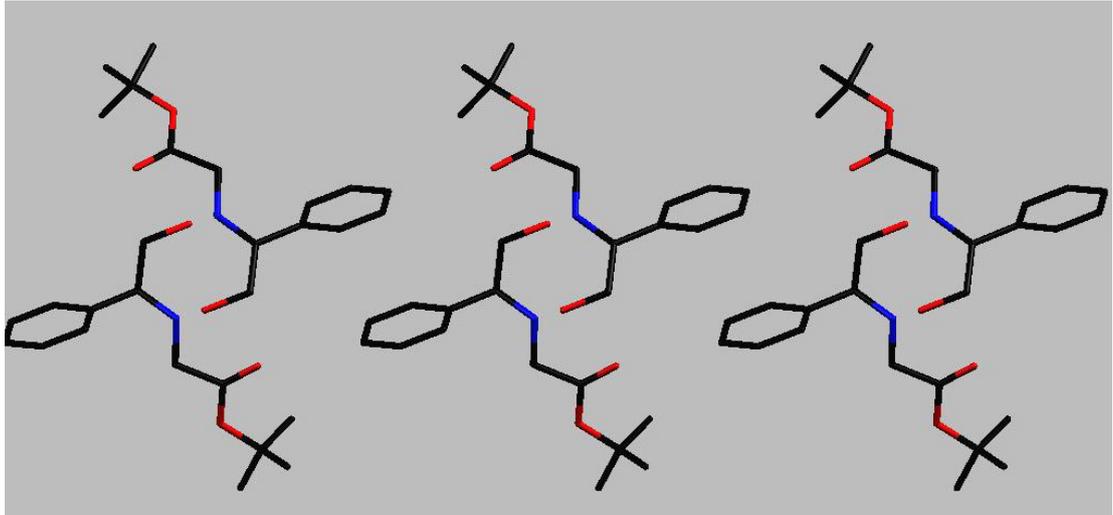


Abbildung 33: Supramolekulare Anordnung von Ligand B entlang der a-Achse

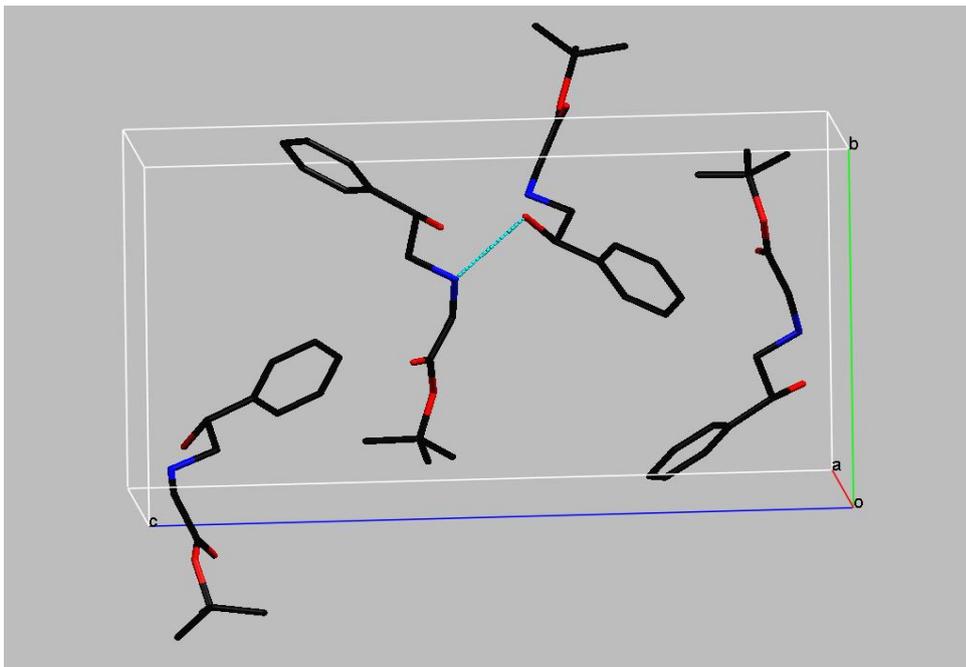


Abbildung 34: Elementarzelle des Liganden C. Farbcode: N (blau), O (rot),  
Wasserstoffbrücke (hellblaue Linie)

Im Falle des Liganden C sind die Moleküle in der Elementarzelle in vier Schichten angeordnet (Abbildung 35). In Gegensatz zu Ligand B weisen in Ligand C die parallel angeordneten Phenylringe einen doppelt so großen Abstand (von 10.948 Å) auf.

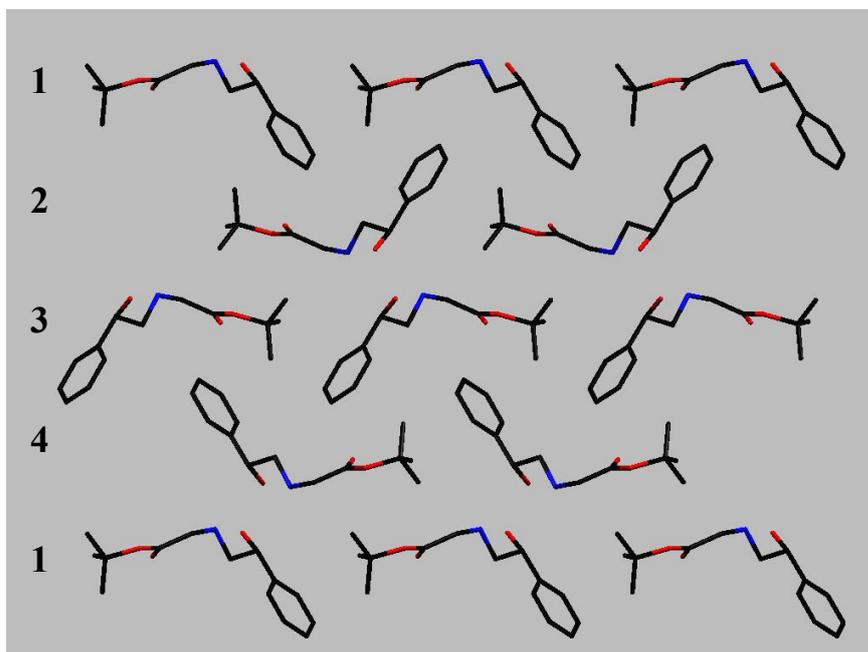
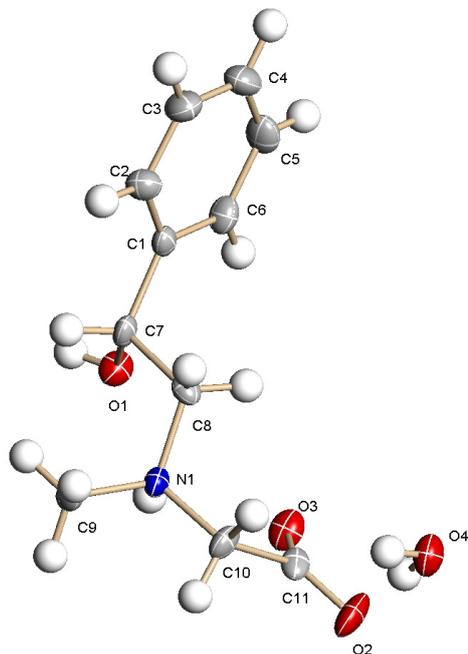


Abbildung 35: Anordnung der Liganden C entlang der a-Achse

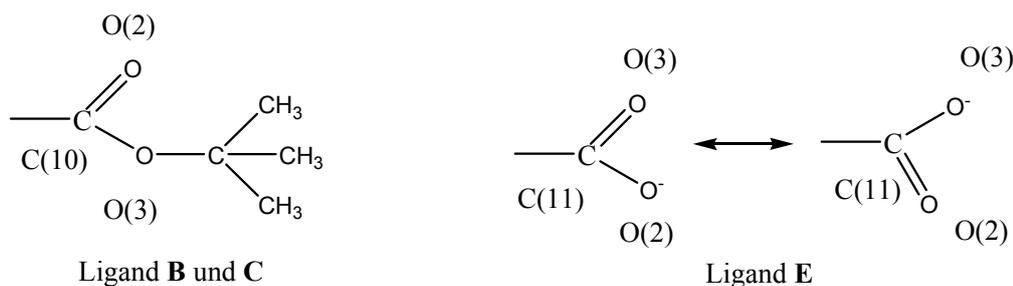
#### 4.1.1.2 Charakterisierung von Ligand E

Der Ligand **E** wurde durch die Umsetzung von (*R*)-Styrenoxid mit Sarcosin *tert*-Butylester-Hydrochlorid, nach Neutralisation des Hydrochlorids mit Natronlauge auf den pH 8, in Anlehnung an die Literatur synthetisiert<sup>107,108,109,110</sup> (vergl. Abbildung 26). Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage unter Rückfluss gerührt und anschließend mit Chloroform extrahiert. Aus der wässrigen Phase wurden nach 2 Wochen nadelförmige Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 36). Es handelt sich bei **E** um ein Zwitterion, mit der negativen Ladung an der Carboxylatgruppe und der positiven Ladung an der Amingruppe. Das kann auch im IR-Spektrum durch die charakteristische antisymmetrische COO<sup>-</sup> - Valenzschwingung der Carboxylatgruppe bei 1631 cm<sup>-1</sup> und die symmetrische COO<sup>-</sup> - Valenzschwingung bei 1325 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Die Bande für die <sup>+</sup>NH-Gruppe bei 2425 cm<sup>-1</sup> ist breit wegen Überlagerung mit C=O Oberschwingungsbanden. Die aromatischen C-H Ringschwingungen sind als zwei charakteristische Banden bei 703 cm<sup>-1</sup> und 762 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Zusätzlich kristallisiert auch ein Wassermolekül mit aus.

**Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkeln (°) des Liganden E****Abbildung 36: XSD-Abbildung des Liganden E, Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit**

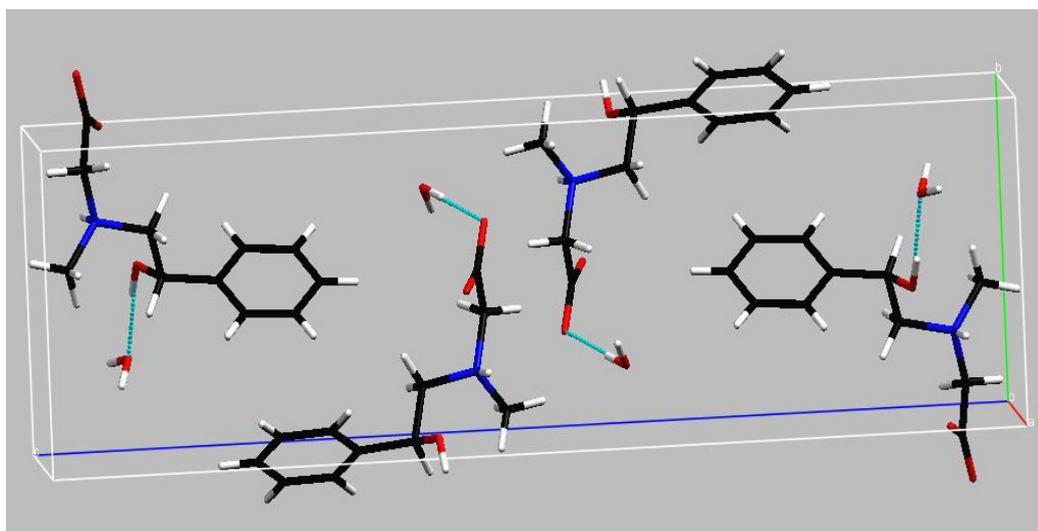
Bindungslängen (Å)	
N(1)-C(8)	1.496(6)
N(1)-C(9)	1.493(6)
N(1)-C(10)	1.497(6)
C(7)-C(8)	1.513(7)
O(1)-C(7)	1.410(6)
C(10)-C(11)	1.543(7)
O(3)-C(11)	1.242(6)
O(2)-C(11)	1.238(6)
Bindungswinkel (°)	
C(9)-N(1)-C(8)	113.6(4)
C(9)-N(1)-C(10)	110.8(4)
C(8)-N(1)-C(10)	112.1(4)
O(2)-C(11)-O(3)	129.1(5)
N(1)-C(10)-C(11)	111.3(4)

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2(1)/n$ . Die Bindungsabstände und -winkel sind vergleichbar den Werten von Ligand C und auch mit den Literaturwerten ähnlicher Verbindungen.<sup>106</sup> Sie liegen im erwarteten Bereich (Tabelle 6). Die Bindungslängen  $d(\text{C}-\text{O})$  der Carboxylatgruppe, O(3)-C(11) und O(2)-C(11) (siehe Abbildung 37), sind erwartungsgemäß gleich, im Unterschied zu den Bindungslängen in der Estergruppierung der Liganden B und C, in der die C(10)-O(3) - Bindung deutlich länger ist als die C(10)-O(2) - Bindung (Tabelle 4).

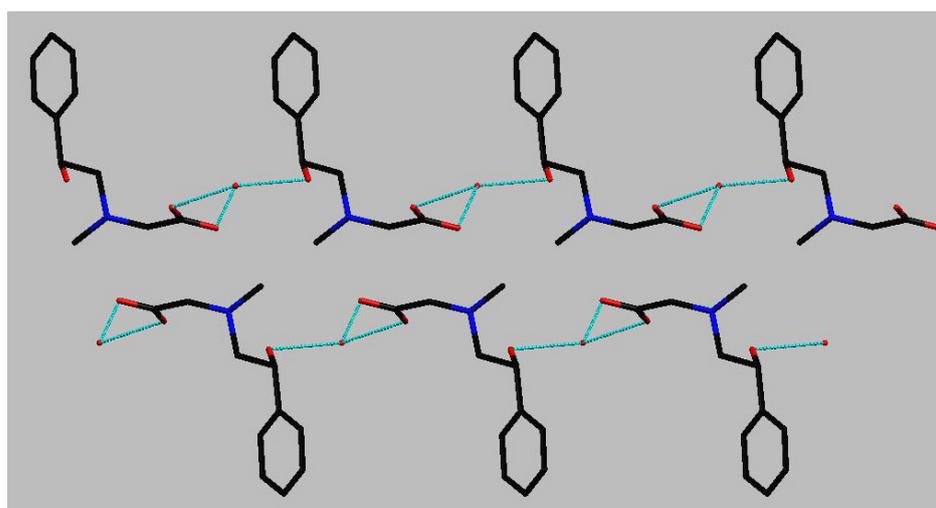
**Abbildung 37: Carboxylat-Gruppe in den Liganden B, C und E**

Die Bindungswinkel von ca.  $111^\circ$  rings um den Stickstoff (Tabelle 6) weisen auf eine leicht verzerrte Tetraeder-Anordnung hin.

Abbildung 38 zeigt, dass in der Elementarzelle des Liganden **E** vier Formeleinheiten vorliegen. Jedes Ligandenmolekül ist über Wasserstoffbrückbindung an ein Wassermolekül gebunden: Das Wassermolekül liegt zwischen zwei Liganden und ist in Kontakt mit der Hydroxydgruppe des einen Liganden (mit einer Bindungslänge von  $2.648\text{\AA}$ ) und mit der Carboxylatfunktion des anderen Liganden ( $2.752\text{\AA}$ ) (Abbildung 39). Der Abstand zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe beträgt  $9.641\text{\AA}$ .



**Abbildung 38: Elementarzelle des Liganden E. Farbcode: N (blau), O (rot), H (weiss), Wasserstoffbrücken (hellblaue Linien)**



**Abbildung 39: Orientierung des Liganden E entlang der a Achse (die Wasserstoffbrücken sind mit gestrichelten hellblauen Linien dargestellt)**

Bei der Synthese des Liganden **E** wurde auch ein Nebenprodukt erhalten, nämlich Phenylethylenglykol. Es bildete sich durch die Öffnung des Styrenoxidrings im alkoholischen Medium und wurde mit Chloroform extrahiert. Nach ein paar Tagen wurden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 40).

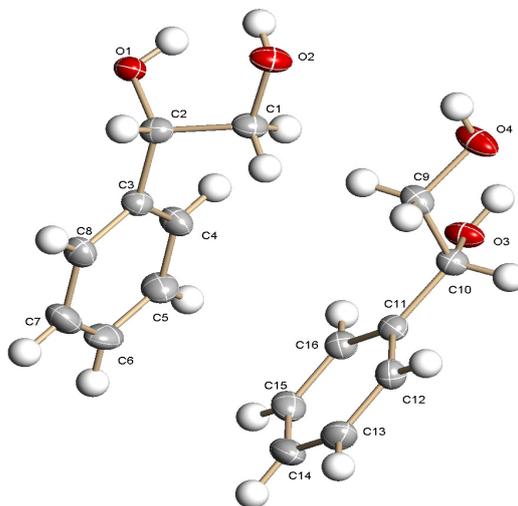


Abbildung 40: XSELL-Zeichnung von Phenylethylenglykol, Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

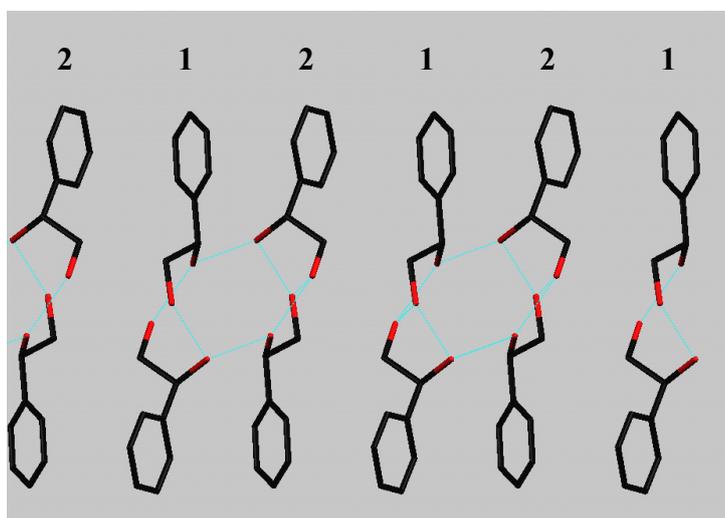


Abbildung 41: Orientierung der Phenylethylenglykol-Moleküle entlang der a Achse  
Farbcode: O (rot), Wasserstoffbrücken (hellblaue Linien)

Die Verbindung, von der bislang noch keine Strukturdaten bekannt waren, kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P-1$ . In der Elementarzelle befinden sich zwei asymmetrische Einheiten, die jeweils aus zwei Molekülen bestehen. Die

Bindungsabstände und –winkel liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungswinkeln O(1)-C(2)-C(1), C(1)-C(2)-C(3) und O(1)-C(2)-C(3) von ca. 111° (Tabelle 7) weisen auf eine leicht verzerrte Tetraeder-Anordnung um das C(2)-Atom hin.

Die Länge der Wasserstoffbrückbindungen zwischen zwei Molekülen beträgt 2.690 Å. Die Moleküle in jeder zweiten Schicht sind gleich orientiert (Abbildung 41). Der Abstand zwischen zwei gleich orientierten aromatischen Ringebenen beträgt 7.258 Å.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel(°) von Phenylethylenglykol

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
C(1)-C(2)	1.510(3)	O(2)-C(1)-C(2)	112.65(18)
O(1)-C(2)	1.441(2)	O(1)-C(2)-C(1)	111.75(17)
O(2)-C(1)	1.424(2)	C(1)-C(2)-C(3)	110.58(17)
C(2)-C(3)	1.515(3)	O(1)-C(2)-C(3)	111.39(17)

#### 4.1.2 Synthese des Schiffbasenliganden (F)

Die Schiffbase F wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>111,112</sup> durch die Kondensation von Glycylserin mit Salicylaldehyd als ein gelbes Pulver erhalten (Abbildung 42).

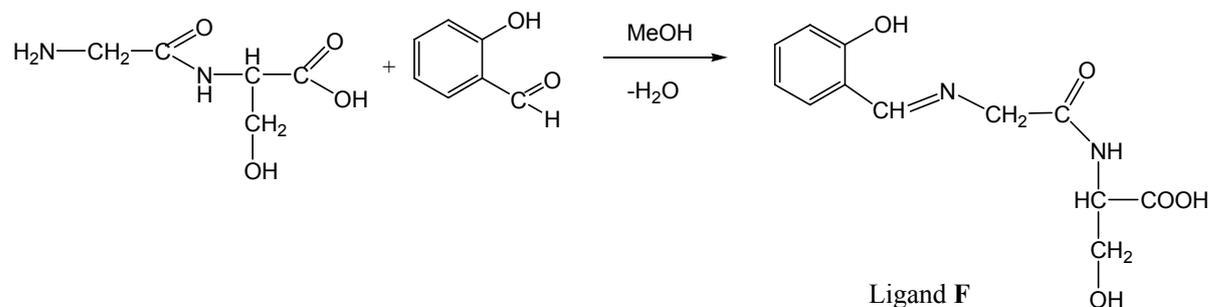


Abbildung 42: Syntheseweg von Ligand F

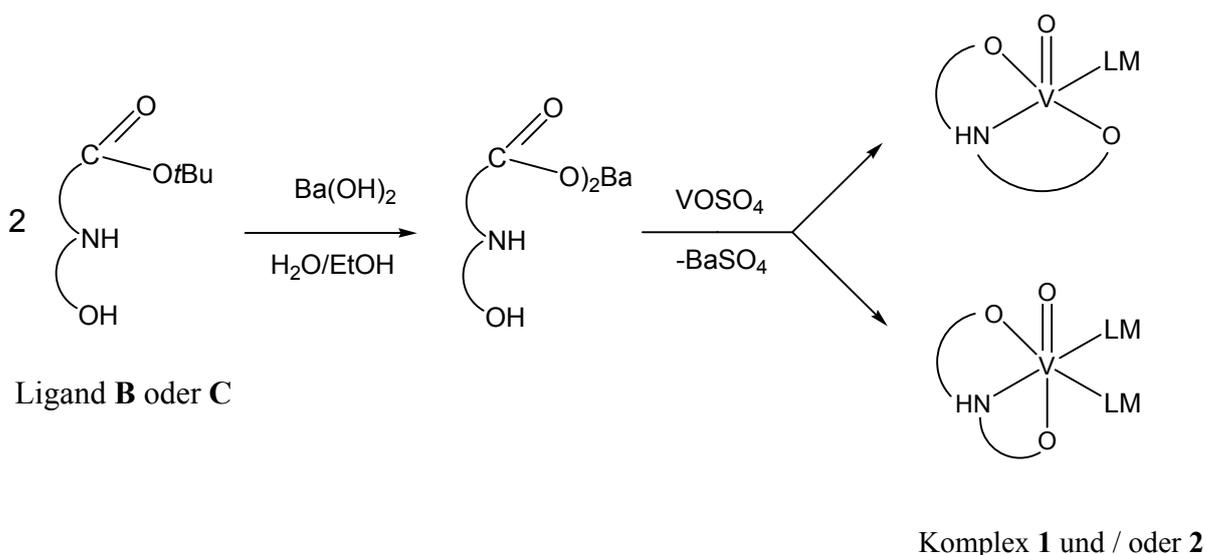
Der Ligand F wurde mit den üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert. Die C=N Valenzschwingung bei 1664 cm<sup>-1</sup> weist auf das Vorhandensein der Imingruppe hin. Diese ist auch im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum durch den Peak bei 8.56 ppm zu erkennen. Da der Ligand nur in DMSO löslich war, waren die Peaks der -CH-CH<sub>2</sub>- Gruppe schwer zu identifizieren, da sie wie Rest-H<sub>2</sub>O im Bereich 3.5–5 ppm liegen. Auch die Signale im Massenspektrum bestätigen die Struktur des Liganden F.

## 4.2 Synthese der Vanadium(IV)-Verbindungen

Zur Darstellung der Vanadium(IV)-Komplexe wurden als Precursoren  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  verwendet.

### 4.2.1 Reaktionen mit Vanadylsulfat $\text{VOSO}_4$

Die Umsetzungen von Ligand **B** und **C** mit Vanadylsulfat erfolgten in einem Wasser-Ethanol-Gemisch, mit einem Molverhältnis der Edukte von 2:1.<sup>112,113</sup> Um einen tridentaten Liganden zu erhalten, wurde zunächst die Estergruppe mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hydrolysiert (Abbildung 43). Ob dabei der in Abbildung 43 gezeigte quadratisch-pyramidale Komplex **1** oder der oktaedrische Komplex **2** entsteht, konnte nicht entschieden werden.



**Abbildung 43:** Schematische Darstellung der Vanadiumkomplexe mit  $\text{VOSO}_4$  als Precursor  
LM steht für Lösungsmittel: siehe Text

Die Hydrolyse wurde mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach der Umsetzung des Liganden mit einer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung tauchte im  $^1\text{H}$ -NMR der für die *tert*-Butyl-Gruppe charakteristische Peak bei ca. 1.5 ppm nicht mehr auf. Auch das IR Spektrum nach Hydrolyse des Liganden zeigt eine neue Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend der antisymmetrischen Valenzschwingung des Carboxylations,  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ . Die scharfen Deformationsschwingungsbanden, entsprechend der Methylgruppe ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) und der Hydroxylgruppe  $\delta(\text{COH})$ , die bei ca.  $1350\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  auftreten, und die Valenzschwingungen

$\nu(\text{C-OR})$ , die bei ca.  $1050\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  liegen, sind im Spektrum des hydrolysierten Liganden nicht mehr zu erkennen.

Die Komplexe wurden als grüne Feststoffe isoliert und mit Hilfe der IR-, UV-VIS-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Die Koordination der Carboxy-, der Amin- und der Hydroxygruppe an Vanadium kann durch die Verschiebung der Valenzschwingungsbanden  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C-N})$  und  $\nu(\text{C-O})$  im IR-Spektrum abgesichert werden (siehe Tabelle 8). Die typische Valenzschwingungsbande der V=O-Bindung liegt bei ca.  $980\text{ cm}^{-1}$ . Die Valenzschwingungsbande  $\nu(\text{M-O})$  bei  $609\text{ cm}^{-1}$  (Komplex mit Ligand **B**) bzw.  $506\text{ cm}^{-1}$  (Komplex mit Ligand **C**) weist auf die Koordination der deprotonierten Hydroxylgruppen an Vanadium hin. Die  $\Delta$  Werte [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] von 321 (Komplex mit Ligand **B**) und 327 (Komplex mit Ligand **C**) sprechen für eine einzählige Koordination der Carboxylatfunktion.<sup>114</sup>

**Tabelle 8: Ausgewählte IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) für die Produkte aus der Umsetzungen von Ligand B und C mit  $\text{VOSO}_4$**

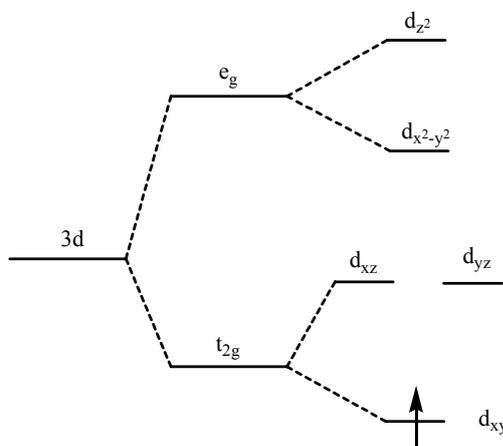
	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
Freier Ligand		1730			1232	1143
Komplex mit Ligand <b>B</b>	979		1630	1309	1188	1113
Komplex mit Ligand <b>C</b>	985		1635	1308	1244	1155

Die Werte der Elementaranalyse lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung in Einklang bringen.

#### 4.2.1.1 UV-VIS-Spektroskopie

In der Grundzustandskonfiguration des Vanadylions ( $\text{VO}^{2+}$ ) liegt, bei Annahme von  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie, das einzelne Elektron im  $d_{xy}$ -Orbital (Abbildung 44). Die erwarteten Übergänge sind  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$  (Bande I)  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (II) und  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  (III).<sup>115,116</sup> Diese d-d-Übergänge entsprechen den drei bis vier schwachen Banden, die in den UV-VIS-Spektren von Vanadylkomplexen beobachtet werden. Die Banden werden bei Raumtemperatur im Bereich  $1200\text{-}350\text{ nm}$  erwartet. Bande I liegt im Bereich  $900\text{-}625\text{ nm}$ , die Bande II im

Bereich 690–530 nm und Bande III zwischen 480 und 330 nm. Im UV-VIS-Spektrum tritt die erste Bande meistens als eine breite Bande auf (ein CD-Spektrum kann hingegen in diesem Bereich deutlich zwei Banden unterscheiden).<sup>117</sup> Bande III ist meist überdeckt von den Charge-Transfer-Banden, oder nur als Schulter ausgebildet.



**Abbildung 44: Energieniveauschema und Elektronenbelegung für ein Vanadylion (bei C<sub>4v</sub>-Symetrie)**

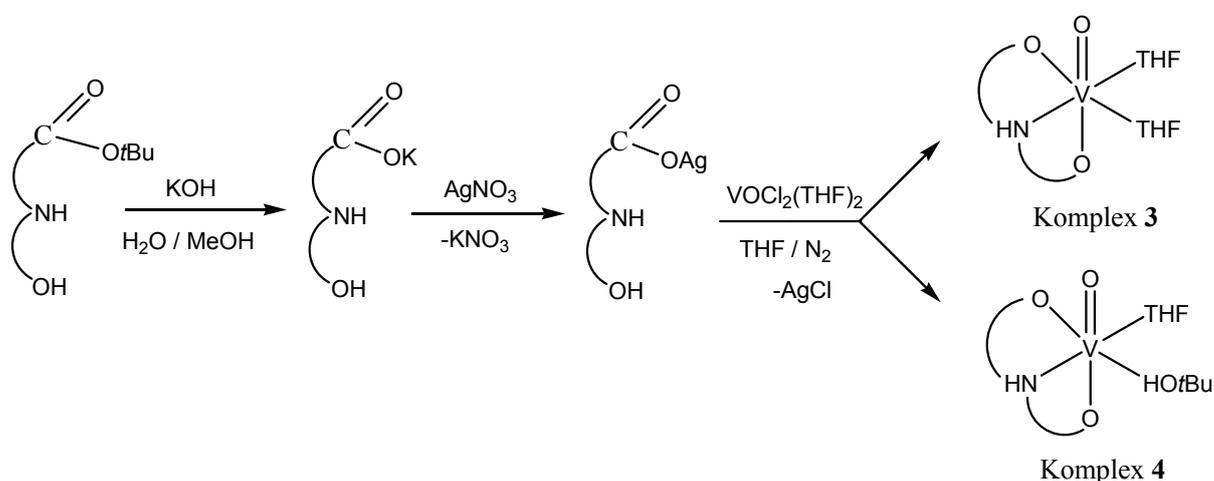
Das UV-VIS-Spektrum des Vanadylkomplexes [VOL], dargestellt aus VOSO<sub>4</sub> und Ligand C in DMSO, weist auf das Vorhandensein eines V<sup>IV</sup>-Komplexes hin: die Banden bei 819 nm, 573 nm und 335 nm entsprechend den drei Übergangsmöglichkeiten des ungepaarten Elektrons des Vanadiums. Die Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich 16–250 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 335 nm tritt wegen Überlappung mit den π-π Charge-Transfer Banden (die vom aromatischen Ring des Liganden herrühren) lediglich als Schulter in Erscheinung.

Die Vanadiumkomplexe wurden aus DMF umkristallisiert. Es bildeten sich nach ein paar Monaten Einkristalle, die aber für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Es können für diese Komplexe zwei Strukturen vorgeschlagen werden (Abbildung 43), in denen das Vanadium entweder in einer quadratisch-pyramidalen Anordnung,<sup>113</sup> oder in einer quadratisch-bipyramidalen Anordnung<sup>118</sup> (mit der Oxo-Gruppe in der axialen Position) vorliegt. Welche der Strukturen realisiert wird, ist u.a. abhängig von der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, die an Vanadium koordinieren. Als Lösungsmittel (LM) könnten Ethanol, Wasser oder DMF in Betracht kommen.

#### 4.2.2 Reaktionen mit Vanadylchlorid $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$

Da die Strukturen der Komplexe mit  $\text{VOSO}_4$  nicht eindeutig geklärt werden konnten (das  $\text{BaSO}_4$  konnte nicht immer vollständig abgetrennt werden), wurde eine reaktivere Ausgangsverbindung gewählt: Vanadylchlorid,  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$ .

Der Ligand **B** wurde mit  $\text{KOH}$  hydrolysiert, wobei sich das Kaliumsalz bildet (Abbildung 45). Die Hydrolyse wurde mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verifiziert (Verschwinden des Signals bei ca. 1.5 ppm, entsprechend der *tert*-Butyl-Gruppe). Als nächster Schritt wurde das Kaliumsalz mit Silbernitrat versetzt<sup>119,120</sup> und das entstehende Silbersalz mit Vanadylchlorid ( $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$ ) umgesetzt (Abbildung 45). Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss über 24 Stunden durchgeführt.



**Abbildung 45:** Schematische Darstellung der Vanadiumkomplexe mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  als Precursor

Es bildete sich ein grün-grauer Niederschlag (Komplex **3**) der nach dem Waschen mit Aceton getrocknet und sowohl mit Hilfe der IR- und EPR-Spektroskopie, als auch mittels CHN-Analyse sowie FAB-Massenspektroskopie charakterisiert wurde.

Das IR Spektrum des Komplexes **3** weist auf eine einzählige Koordination des Carboxylations an Vanadium hin (der  $\Delta$  Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] beträgt  $320 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebung der Deformationsschwingung der Amingruppe,  $\delta(\text{N-H})$ , von  $1584 \text{ cm}^{-1}$  im freien Liganden auf  $1593 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex, und die Verschiebung der  $\nu(\text{C-N})$  Bande im Vergleich zum freien Liganden zeigt, dass die Amingruppe auch an Vanadium koordiniert (Tabelle 9). Die Koordination der Hydroxylgruppe des Liganden wird durch die Verschiebung der  $\nu(\text{C-O})$  Bande gestützt (Tabelle 9). Die Valenzschwingung des Vanadylions tritt bei  $955 \text{ cm}^{-1}$  auf, mit einer Verschiebung von  $34 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum

Vanadylion des  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$ . Die THF-Gruppen, die an Vanadium koordinieren, lassen sich im Spektrum durch die Deformationsschwingungsbande  $\delta(\text{C-H})$  bei  $1451\text{ cm}^{-1}$  und die Valenzschwingungsbande  $\nu(\text{C-OC})$  bei  $1070\text{ cm}^{-1}$  nachweisen.

**Tabelle 9: Ausgewählte IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) für die Produkte aus der Umsetzung von Ligand B mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$**

	$\nu(\text{V=O})$	$\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
Freier Ligand				1232	1143
$\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	921				
Grün-grauer Komplex <b>3</b>	955	1623	1303	1251	1070
Grüner Komplex <b>4</b>	982	1600	1385		1155

Aus der Mutterlauge obiger Umsetzung wurde nach ein paar Tagen ein grüner Niederschlag erhalten (Komplex **4**), dessen IR-Spektrum auf einen neuen Komplex hinweist. Die Valenzschwingungsbande des Vanadyliums erscheint bei  $982\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine abweichende Koordinationssphäre in der näheren Umgebung des Vanadiumions schließen lässt. Bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  erscheint im Spektrum eine breite Bande, die der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{COO}^-$  Gruppe und der Deformationsschwingung der N-H Funktion ( $\delta(\text{N-H})$ ) entspricht. Die intensive Doppelbande bei  $1385\text{ cm}^{-1}$  entspricht der symmetrischen Deformationsschwingung der *t*-Butylgruppe ( $\delta_{\text{sym}}(\text{C}(\text{CH}_3))$ ). In diesen Bereich fällt auch die symmetrische Valenzschwingung der  $\text{COO}^-$  Gruppe. Der  $\Delta$  Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] beträgt 215, ein Wert, der eine einzählige Koordination des Carboxylatgruppe widerspiegelt.

Da diese Komplexe paramagnetisch sind, erwies sich die EPR-Spektroskopie als eine gute Methode zur Charakterisierung.

#### 4.2.2.1 EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektroskopie (Electron Paramagnetic Resonance) ist eine Hochfrequenzspektroskopie, die zur Untersuchung von Stoffen mit ungepaarter Elektronenkonfiguration (paramagnetischen Stoffen) geeignet ist. Der Zeemann-Effekt wird

hier berücksichtigt. Durch die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit einem von außen angelegten Magnetfeld nehmen die ungepaarten Elektronen zwei Zustände unterschiedlicher Energien ein (Abbildung 46): hat der Spin des Elektrons dieselbe Orientierung wie das Magnetfeld, liegt er auf einem tieferen Energieniveau ( $m_s = -1/2$ ), und wenn der Spin antiparallel zum Magnetfeld ist, wird die Energie des Elektrons angehoben ( $m_s = +1/2$ ).<sup>121</sup>

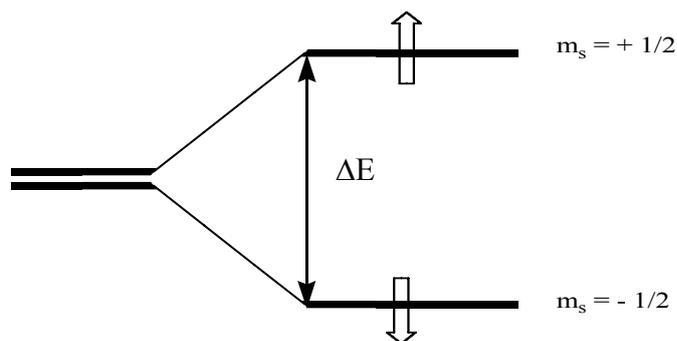


Abbildung 46: Energieniveaus von ungepaarten Elektronen in einem Magnetfeld

Die Energiedifferenz beträgt:

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (16)$$

mit  $g$  = g-Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor,  $\mu_B$  = Bohr'sches Magneton,  $B_0$  = magnetische Feldstärke.

Wird die Probe einer elektromagnetischen Strahlung (mit der Frequenz  $\nu$ ) ausgesetzt, so tritt Absorption ein, sobald die Resonanzbedingung

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (17)$$

erfüllt ist, wobei  $h$  das Plank'sche Wirkungsquantum ist.

Die EPR-Spektroskopie ist ein Mikrowellenverfahren, da die Strahlung (bei einem Magnetfeld von 0.3 T) eine Frequenz des elektromagnetischen Feldes von 10 GHz hat.

Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie wird in der EPR-Spektroskopie die Frequenz konstant gehalten und die magnetische Feldstärke variiert.

Da Vanadium(IV) ein ungepaartes Elektron besitzt, (siehe Energieniveauschema in Abbildung 44) sind die Vanadium(IV)-Komplexe für EPR-spektroskopische Untersuchungen gut geeignet. Durch die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment des Vanadiumkerns, Kernspin  $I = 7/2$ , resultieren unter isotropen Bedingungen acht Linien ( $2I + 1$ ).

Die  $g$ -Werte für Verbindungen mit einer  $\text{VO}^{2+}$ - Einheit liegen im Bereich von 1.9500 – 2.0000 (sie sind damit kleiner als der  $g$ -Wert des freien Elektrons  $g = 2.0023$ ) und geben Aufschluss über die elektronische Struktur des Systems. Das Zentrum des EPR-Spektrums ist durch den  $g$ -Wert charakterisiert.

Eine wichtige Eigenschaft der EPR-Spektren ist die Hyperfeinstruktur, die Aufspaltung einzelner Resonanzlinien in mehrere Komponenten. Sie hat die Ursache in der magnetischen Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem magnetischen Dipolmomenten der Kerne. Der Elektronenspin erzeugt ein Magnetfeld, welches das äußere Magnetfeld je nach der Orientierung des Kernspins verstärkt oder abschwächt. Das gesamte lokale Feld ist dann:

$$B_{\text{lokal}} = B_0 + A_0 \cdot m_s \quad (18)$$

mit  $m_s = \pm 1/2$  und  $A_0 =$  Hyperfeinkopplungskonstante.

Die Kopplungskonstante ist ein Maß für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons vom Vanadium in die koordinierten Liganden. Je stärker ein Ligand das ungepaarte Elektron zu delokalisieren vermag, desto kleiner ist die Hyperfeinkopplungskonstante  $A_0$ .

Bei Tieftemperaturmessungen werden die EPR-Spektren weiter aufgespalten in mindestens zwei Gruppen von acht Linien. Das anisotrope Spektrum hat eine parallele und eine senkrechte Komponente, entsprechend der Wechselwirkungen parallel und senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Es werden dabei zwei Hyperfeinkopplungskonstanten ( $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$ ) und zwei  $g$ -Faktoren ( $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$ ) bestimmt. Die  $z$ -Achse liegt parallel zum äußeren Magnetfeld und zeigt in die Richtung der Oxovanadiumeinheit (Abbildung 47).  $A_{\parallel}$  erlaubt die Identifizierung der näheren Umgebung des Zentralatoms, es gibt Auskunft über die Natur der äquatorialen Ligandenfunktionen.

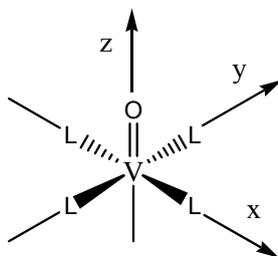
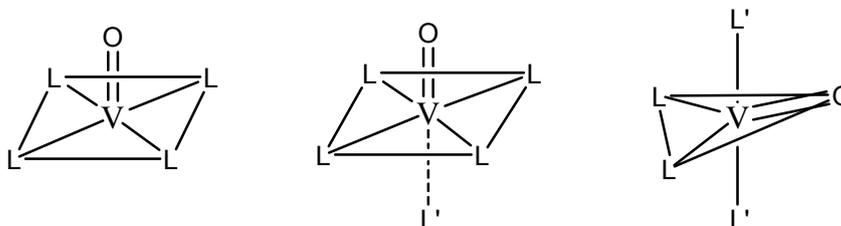


Abbildung 47: Lage des Koordinationssystems

Die Additivitätsregel von Chasteen<sup>122</sup> gibt einen Zusammenhang zwischen der Anzahl und Art der Liganden und der Größe der Hyperfeinkopplungskonstanten  $A_{\parallel}$  an. Jede Donorfunktion bringt einen spezifischen Beitrag zu  $A_{\parallel}$ ; die Summe der einzelnen Komponenten in der äquatorialen Ebene ergibt den gesamten  $A_{\parallel}$ -Wert. Der partielle  $A_{\parallel}$ -Wert variiert zwischen  $31.9 \cdot 10^{-4}$  und  $45.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , mit einer Fehlergrenze von  $\pm 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Liganden mit starken Elektronendonorfunktionen bringen geringe Beiträge zu  $A_{\parallel}$  als die mit schwächeren Elektronendonorfunktionen.<sup>123</sup>

Die äquatorialen Donorsätze, die in dieser Arbeit zu erwarten sind, sind  $\text{NO}_2\text{LM}$ ,  $\text{NO}(\text{LM})_2$  und  $(\text{NO})_2$  Donorsätze. N steht für den Stickstoff der Aminogruppe, O für den Sauerstoff der Hydroxygruppe und der Carboxylatgruppe, und LM für das entsprechende Lösungsmittel, das an der Koordination des Vanadiums beteiligt sein kann ( $\text{H}_2\text{O}$ , THF, ROH, DMSO). Die einzelnen Beiträge dieser Gruppen sind:  $\text{RNH}_2 = 40.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{RO}^- = 35.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{RCOO}^- = 42.7 \text{ cm}^{-1}$  und  $\text{H}_2\text{O} = 45.7 \text{ cm}^{-1}$ .

Oxovanadium(IV)-Komplexe zeigen im Allgemeinen quadratisch-pyramidale oder quadratisch-bipyramidale Anordnungen mit dem Vanadylsauerstoff in einer axialen Position, aber auch trigonal-bipyramidale Anordnungen (pentakoordinierte Komplexe) wie in der Abbildung 48 gezeigt wird.



**Abbildung 48: Mögliche Anordnungen für Oxovanadium(V)-Komplexe**

Komplexe, bei denen die  $\text{V}=\text{O}$  Gruppe parallel zum Magnetfeld orientiert ist, weisen eine größere Hyperfeinkopplungskonstante auf als solche, bei denen diese Gruppe äquatorial orientiert ist. Cornman und Mitarbeiter<sup>124</sup> zeigten, dass die Hyperfeinkopplungskonstante in den pentakoordinierten Vanadylkomplexen vom  $\tau$ -Parameter abhängig ist.  $A_{\parallel}$  ist in den hexakoordinierten Komplexen um  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  größer als in den pentakoordinierten.<sup>125</sup>

Die EPR-Spektroskopie wurde auch zur Untersuchung der Metallzentren in biologischen Systemen verwendet. So wurde schon im Jahr 1986 durch die EPR-

Spektroskopie das Vanadiumzentrum in der reduzierten (inaktiven) Bromperoxidase aus der Meeresalge *Ascophyllum nodosum* identifiziert.<sup>126</sup> EPR Spektren der reduzierten Bromperoxidase bei hohem und niedrigem pH wurde von de Boer und Mitarbeiter<sup>127</sup> als auch von Smith und Mitarbeiter<sup>128</sup> erhalten. Die Daten stimmen nahezu überein; bei hohem pH wurde ein  $A_{\parallel}$ -Wert von  $160 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  erhalten, und bei niedrigem pH ein  $A_{\parallel}$  von  $167 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Die isotropen (bei RT gemessenen) und anisotropen (bei 97 K gemessenen) EPR-Spektren der Komplexe **3** und **4**, in DMSO bzw. MeOH, zeigen typische Aufspaltungsmuster für Vanadium(IV)komplexe. Unter isotropen Bedingungen resultieren acht Linien, gemäß  $2I + 1 = 8$  (Kernspin für Vanadium  $I = 7/2$ ). Unter anisotropen Bedingungen werden die Signale noch weiter aufgespaltet (Abbildung 49). Die parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten (in der Abbildung 49 mit roten Punkten markiert) der beiden Komplexe beträgt ca.  $A_{\parallel} = 179 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; die g-Werte liegen im erwarteten Bereich bei ca. 1.94 (siehe Tabelle 10). Die Auswertung erfolgte mit Hilfe von SimFonia.<sup>129</sup> Eine rhombische Verzerrung wird nicht beobachtet, sodass von tetragonaler Symmetrie (tertagonale Pyramide oder Bipyramide) ausgegangen werden kann.

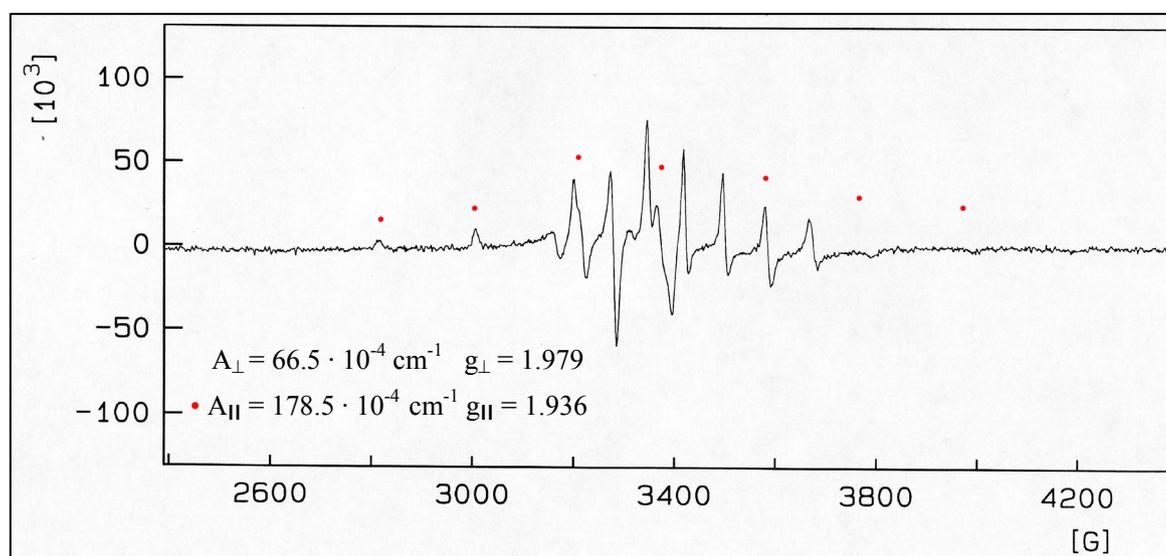


Abbildung 49: Anisotropes EPR-Spektrum von Komplex 4 in DMSO bei 96 K

Eine eindeutige Bestimmung des äquatorialen Donorsatzes durch den Vergleich der experimentellen mit den berechneten Werten war nicht möglich. Nach Berücksichtigung der

IR-Daten, des Vanadiumgehaltes und der Daten aus der FAB-Massenspektrometrie ist aber eine Besetzung der äquatorialen Ebene durch das Stickstoffatom der Amingruppe sowie der zugehörigen Carboxylatfunktion der Liganden wahrscheinlich. Die anderen zwei Positionen würden von den Sauerstoffatomen des Lösungsmittels besetzt (DMSO im Falle von Komplex **3** oder MeOH im Falle von Komplex **4**). Mit einem solchen äquatorialen Ligandensatz ergäbe sich nach der Additivitätsregel von Chasteen<sup>122</sup> mit  $A_{\parallel} = 174 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ein etwas zu kleiner Wert. Für neutrale, schwach bindende Liganden wie DMSO und MeOH sind allerdings keine genauen partiellen Beiträge zu  $A_{\parallel}$  zugänglich.

Das FAB-Massenspektrum des Komplexes **4** zeigt den Peak für das Molekül-Ion bei  $m/z = 407.2$  gemäß  $[M+1]$ ,  $M = \text{VOL}(\text{thf})(t\text{BuOH})$ ; vergl. Abbildung 45.

**Tabelle 10: EPR-Parameter der Komplexe 3 und 4**

	isotrope EPR-Daten		anisotrope EPR-Daten			
	$g_0$	$A_0 [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp} [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$A_{\parallel} [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$
Komplex <b>3</b> in DMSO			1.979	1.936	66.7	179.0
Komplex <b>4</b> in DMSO	1.975	97.4	1.979	1.936	66.5	178.5
Komplex <b>4</b> in MeOH	1.970	102.0	1.980	1.939	67.5	179.0

#### 4.2.3 Reaktionen mit Vanadylacetylacetonat $\text{VO}(\text{acac})_2$

Bei einem weiterem Precursor, der in Anlehnung an die Literatur<sup>130</sup> verwendet worden ist, handelt es sich um  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Die Umsetzung von Ligand **A** und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (Verhältnis 1:1) wurde in drei verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Aceton und THF) getestet. In allen drei Lösungsmitteln wurde die Umsetzung bei  $40^\circ \text{ C}$  über sechs Stunden geführt. Es bildeten sich grüne Niederschläge.

Bei der Durchführung der Reaktion in Ethanol, die unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurde, bildete sich ein hellgrüner Niederschlag erst, nachdem THF hinzugefügt

und die Lösung bei  $-18^{\circ}\text{C}$  für zwei Wochen aufbewahrt wurde. Die Fällungsversuche mit Pentan und Diethylether verliefen erfolglos.

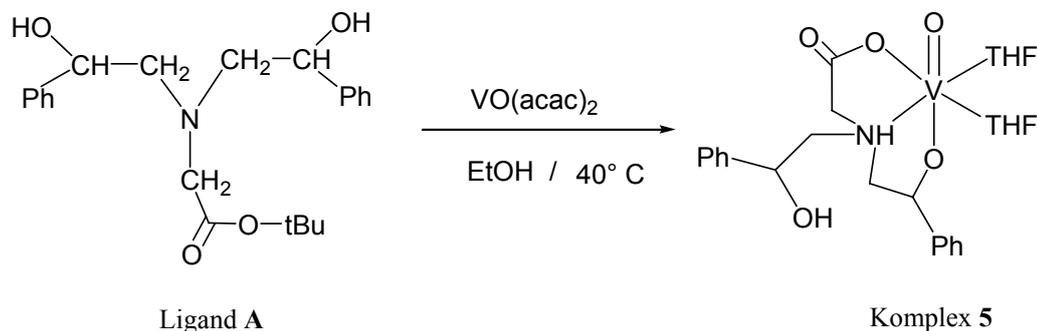


Abbildung 50: Darstellung des Komplexes 5 mit Ligand A und  $\text{VO}(\text{acac})_2$

Nach der Charakterisierung der Niederschläge mit Hilfe der IR- und EPR-Spektroskopie wird für den Komplex 5 die in Abbildung 50 gezeigte Struktur vorgeschlagen.

Die charakteristische Valenzschwingungsbande für die  $\text{V}=\text{O}$ -Gruppierung liegt im IR-Spektrum bei  $990\text{ cm}^{-1}$ . Sie ist im Vergleich zur  $\nu(\text{V}=\text{O})$  des Precursors  $\text{VO}(\text{acac})_2$  ( $\nu(\text{V}=\text{O}) = 998\text{ cm}^{-1}$ ) um 8 Wellenzahlen verschoben. Die Koordination der Carboxy-, der Amin- und der Hydroxygruppe an Vanadium kann durch die Verschiebung der Valenzschwingungsbanden  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N})$  und  $\nu(\text{C}-\text{O})$  im IR-Spektrum plausibel gemacht werden (siehe Tabelle 11). Der  $\Delta$  Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] von 263 weist auch hier wieder auf die einzähnige Koordination der Carboxylatfunktion hin.<sup>112</sup> Die Koordination des THF an Vanadium wird durch die Verschiebung der Valenzschwingungsbanden  $\nu(\text{C}=\text{O})$  von  $1726\text{ cm}^{-1}$  auf  $1719\text{ cm}^{-1}$  und der  $\nu(\text{C}-\text{O})$  Bande von  $1070\text{ cm}^{-1}$  und  $1032\text{ cm}^{-1}$  auf  $1093\text{ cm}^{-1}$  und  $1036\text{ cm}^{-1}$  belegt.

Tabelle 11: Ausgewählte IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) für die Produkte aus der Umsetzung von Ligand A mit  $\text{VO}(\text{acac})_2$

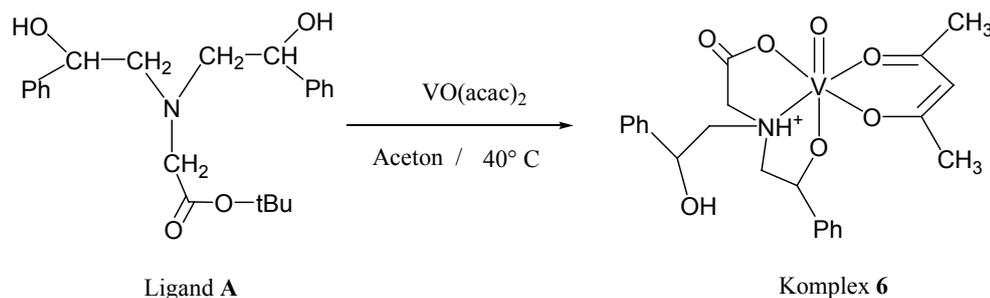
	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
Freier Ligand				1221	1145
$\text{VO}(\text{acac})_2$	998				
Komplex 5	990	1635	1372	1183	1093
Komplex 6	973	1640		1253	1093 1064

Die EPR Daten des Komplexes **5** sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Der nach der Additivitätsregel von Chasteen<sup>122</sup> berechnete  $A_{\parallel}$ -Wert beträgt  $174 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Bei der Umsetzung von Ligand **A** und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  in Aceton (die Reaktion wurde in diesem Fall nicht unter Schutzgas durchgeführt) bildete sich ein Vanadium(V)-Komplex (Komplex **6**). Im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum kann ein Signal bei -550 ppm beobachtet werden. Es entspricht einem Vanadiumkomplex, in dem die Koordinationssphäre von Alkoxidfunktionen dominiert ist.<sup>131</sup> Nach Zugabe von Pentan bildete sich ein grüner Niederschlag. Im IR-Spektrum des Komplexes **6** treten die Banden des Acetylacetons auf; einer der acac-Liganden verbleibt somit im Komplex. Das Verschwinden der Valenzschwingungsbande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des Liganden **A** bei  $1732 \text{ cm}^{-1}$  (die der Estergruppe zugeordnet wurde), und das Auftreten der Bande bei  $1640 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex (die einer  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$  Schwingung entspricht) weist auf die Koordinierung der Carboxylatfunktion an Vanadium hin. Die symmetrische Valenzschwingungsbande  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ , die im Bereich  $1300\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$  auftritt<sup>132</sup>, ist hier nicht zu identifizieren, da in diesem Bereich auch die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe vom Acetylacetonat liegt. Die Verschiebung der Valenzschwingungsbanden  $\nu(\text{C-N})$  und der  $\nu(\text{C-O})$  im IR-Spektrum entspricht der Koordination der Amin- und der Hydroxygruppe an Vanadium (siehe Tabelle 11). Im IR-Spektrum wird weiterhin eine Doppelbande, zentriert bei  $2360 \text{ cm}^{-1}$ , zu beobachten, die auf die Valenzschwingung des protonierten Amin-Stickstoffs,  $\nu(^+\text{NH})$ , zurückzuführen ist.

Vom Komplex **6** wurde auch ein FAB-Massenspektrum aufgenommen. Der Peak für das Molekül-Ion tritt bei  $m/z = 481$  (gemäß  $[\text{M}+1]$ ) auf. Das intensivste Fragment-Ionensignal findet sich bei  $m/z = 380$ . Es entsteht bei der Abspaltung des Acetylacetonats und eines Protons.

Auf der Basis dieser Charakterisierung des Komplexes wird folgende Struktur vorgeschlagen (Abbildung 51):



**Abbildung 51:** Darstellung des Komplexes 6 durch Umsetzung des Liganden A mit  $\text{VO(acac)}_2$

In Anlehnung an die Literatur<sup>133</sup> wurde eine ähnliche Reaktion auch in Toluol durchgeführt. Diesmal wurde der Ligand **B** mit  $\text{VO(acac)}_2$  in einem Verhältnis Ligand: $\text{VO(acac)}_2$  = 2:1 umgesetzt und bei  $90^\circ\text{C}$  24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Ein grüner Niederschlag (Komplex 7) fiel aus und wurde mit Hilfe der IR- und EPR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert. Im IR-Spektrum tritt eine Verschiebung der Valenzschwingungsbanden  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C-N})$  und  $\nu(\text{C-O})$  im Vergleich zum freien Liganden auf (siehe Tabelle 12), was auf die Koordination der Carboxy-, der Amin- und der Hydroxygruppe an Vanadium zurückzuführen ist.

**Tabelle 12:** Ausgewählte IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) für das Produkt aus der Umsetzung von Ligand B mit  $\text{VO(acac)}_2$

	$\nu(\text{V=O})$	$\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
Freier Ligand				1232	1143
$\text{VO(acac)}_2$	998				
Komplex 7	984	1640	1372	1261	1154

Der  $\Delta$  Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] von  $268\text{ cm}^{-1}$  weist wieder auf eine einzählige Koordination der Carboxylatfunktion hin.<sup>112</sup> Die Valenzschwingungsbande  $\nu(\text{V=O})$  erscheint im IR-Spektrum bei  $984\text{ cm}^{-1}$ , und bei  $481\text{ cm}^{-1}$  taucht die Valenzschwingung  $\nu(\text{V-O})$  auf. Die Aromatenschwingungen des Liganden sind ebenfalls im Spektrum indizierbar, und zwar durch die Ringschwingung bei  $1497\text{ cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingungen bei  $763$  und  $701\text{ cm}^{-1}$ .

Aus dem FAB-Massenspektrum konnte der Peak für das Molekül-Ion durch ein Signal bei  $m/z = 297$  ( $[M+1]^+$ ) gefunden werden. Mit Hilfe dieser Daten und anhand der EPR Daten (siehe Tabelle 13) wird folgende Struktur für den Komplex **7** vorgeschlagen (Abbildung 52):

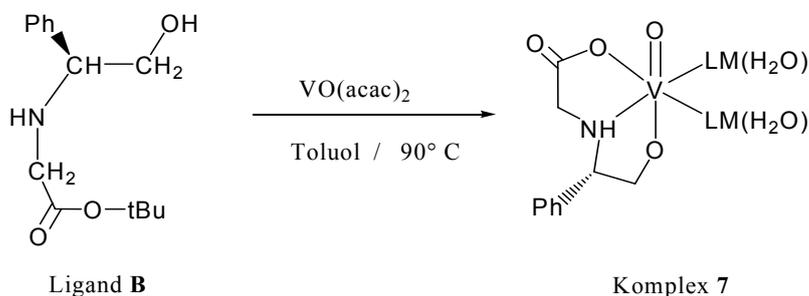


Abbildung 52: Darstellung des Komplexes **7** aus Ligand **B** und  $\text{VO}(\text{acac})_2$

Der nach der Additivitätsregel von Chasteen<sup>122</sup> berechnete  $A_{\parallel}$ -Wert beträgt  $173 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Das ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Simulation erhaltenem, experimentellem Wert. Die Elementaranalyse stimmt überein mit den errechneten Werten, wenn als Lösungsmittelmoleküle Wasser berücksichtigt wird. Das Wasser ist offenbar im Rahmen der Präparation eingeschleppt worden.

Tabelle 13: EPR-Parameter der Komplexe **5** und **7**

	isotrope EPR-Daten		anisotrope EPR-Daten			
	$g_0$	$A_0 [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp} [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	$A_{\parallel} [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$
Komplex <b>5</b> in DMSO			1.982	1.939	69.0	175.0
Komplex <b>7</b> in MeOH	1.978	97.5	1.979	1.941	64.2	173.0

### 4.3 Synthese von Vanadium(V)-Verbindungen

Zur gezielten Darstellung der Vanadium(V)-Komplexe wurde  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  als Precursor verwendet.

Ligand **A** wurde mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in Dichlormethan umgesetzt. Hierbei bildete sich ein Intermediat, das unter Zugabe von Methanol zum Komplex **9** umgeestert wurde (Abbildung 53). Da Vanadium(V)-Komplexe diamagnetisch sind, konnte der Reaktionsverlauf mit Hilfe der  $^{51}\text{V}$ -NMR Spektroskopie verfolgt werden.

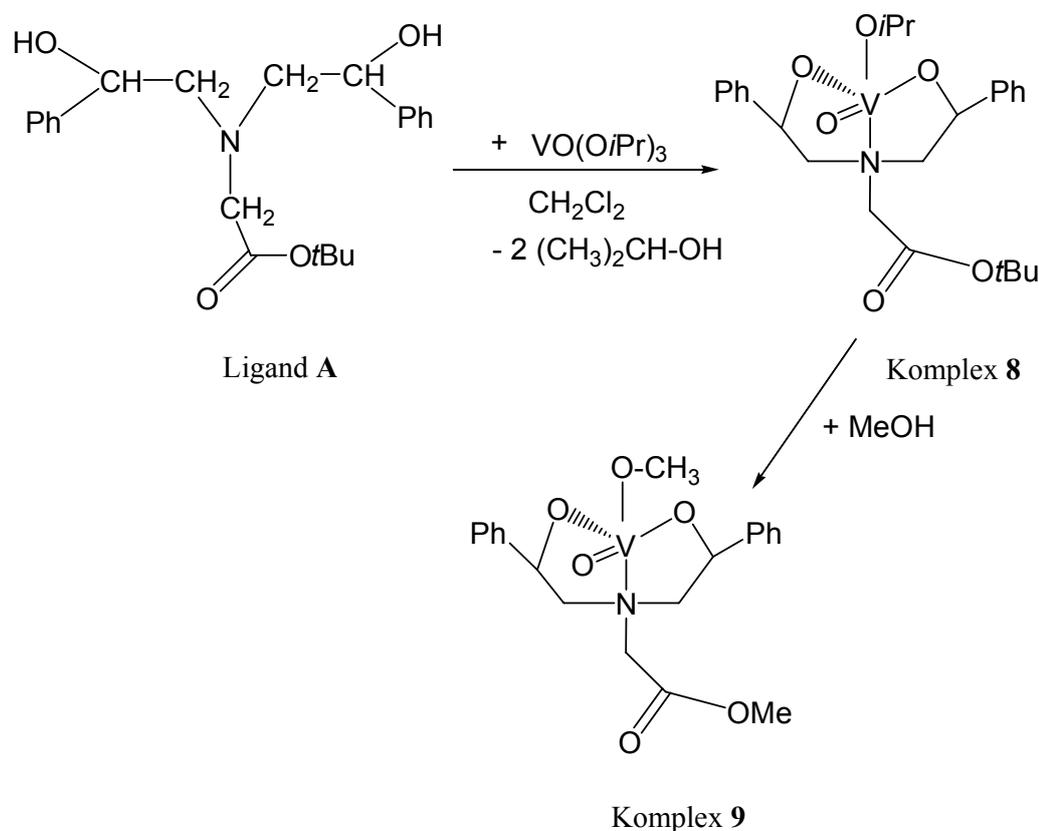


Abbildung 53: Darstellung der Komplexe **8** und **9** aus Ligand **A** und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$

Während nach 30 Minuten Reaktionszeit im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum die Peaks bei -625 ppm und -628 ppm, entsprechend den Edukten  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{O}t\text{Bu})$ , beobachtet werden (Abbildung 54, I), bemerkt man nach vier Stunden, dass diese Peaks verschwunden sind, was anzeigt, dass die Reaktion zu Ende gekommen ist (Abbildung 54, II). Die zwei neuen Peaks bei -449 ppm und -470 ppm weisen auf das Vorhandensein von Isomeren hin. In der Lösung können Gleichgewichte zwischen Isomeren auftreten, wie sie in Abbildung 55 skizziert sind. Aus der Literatur<sup>133,134</sup> ist bekannt, dass bei Aminoalkoholat-Komplexen dieser Art ( $\text{ML}_5$ -Komplexe) die Koordinationsgeometrie zwischen einer trigonal-

bipyramidalen und einer quadratisch-pyramidalen Anordnung liegen kann. Wenn, wie im vorliegenden Falle, die trigonal-bipyramidale Anordnung realisiert ist, kann infolge Gerüstflexibilität ein Austausch zwischen äquatorialen und axialen Position erfolgen. Der Austausch erfolgt dabei über einen quadratisch-pyramidalen Zwischenzustand (Berry-Rotation). In der trigonal-bipyramidalen Anordnung liegt bei einem der Isomeren die Methoxigruppe in einer axialen, im anderen in einer äquatorialen Position.

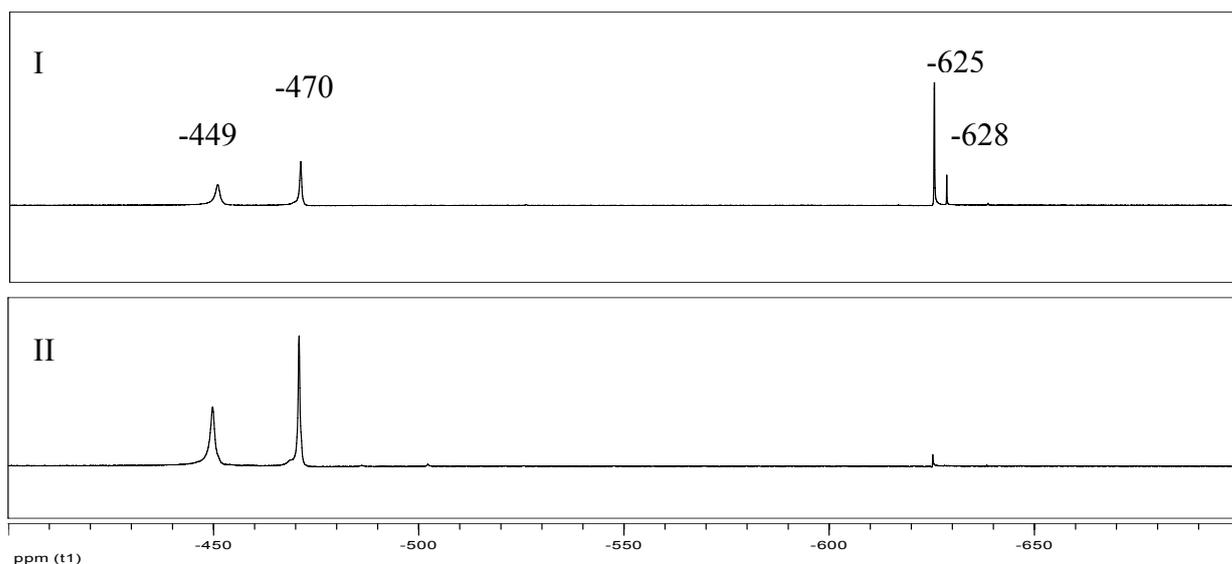


Abbildung 54:  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum des Komplexes 8 während des Reaktionsverlaufs  
Oben (I) – nach einer Stunde, unten (II) – nach vier Stunden

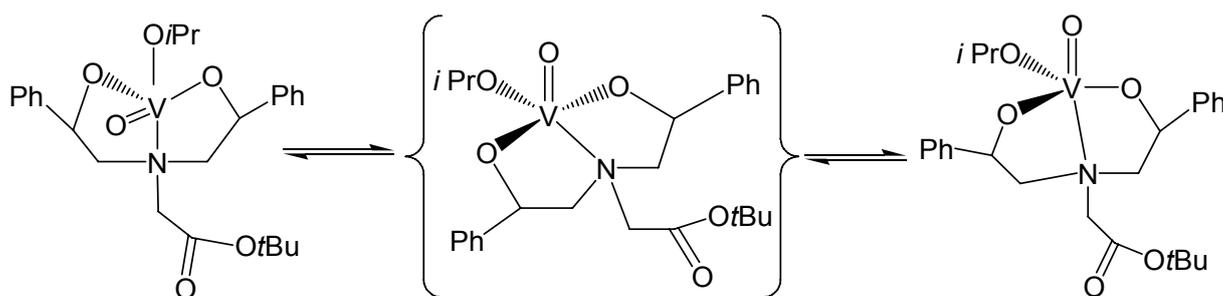
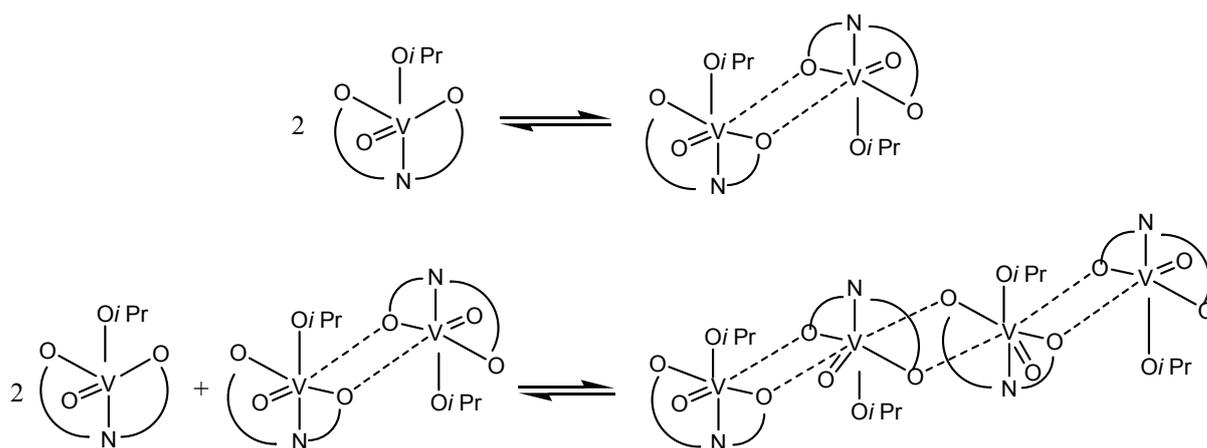


Abbildung 55: Isomeren-Umwandlung im Komplex 8

Ein solches, in Abbildung 55 dargestelltes Gleichgewicht kann allerdings den beträchtlichen Unterschied der chemischen Verschiebung der beiden Signale (21 ppm) nur schwer erklären. Als alternative Erklärung bieten sich Gleichgewichte zwischen Monomeren und Oligomeren an. Alkoxovanadium-Komplexe dieser Art neigen dazu, in Lösung Dimere und Oligomere zu bilden<sup>135,136</sup>. Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie erweist sich als eine gute Methode zur Untersuchung von Gleichgewichtsprozessen zwischen Monomeren, Dimeren

und Oligomeren in Lösung<sup>137</sup>. Crans und Mitarbeiter<sup>138</sup> untersuchten das erste Mal im Jahre 1990 die Austauschverhältnisse zwischen den in Lösung nebeneinander vorliegenden Spezies durch zweidimensionale Austausch-Spektroskopie (Exchange Spectroscopy; 2D-EXSY). Sie zeigten, dass der bedeutendste Weg zur Bildung des Monomeren der unimolekulare Zerfall eines Dimeren ist, und dass sich ein Dimer durch Dimerisation eines Monomeren bildet. Ein Tetramer bildet sich hingegen aus zwei Monomeren und einem Dimer; vergl. Abbildung 56:



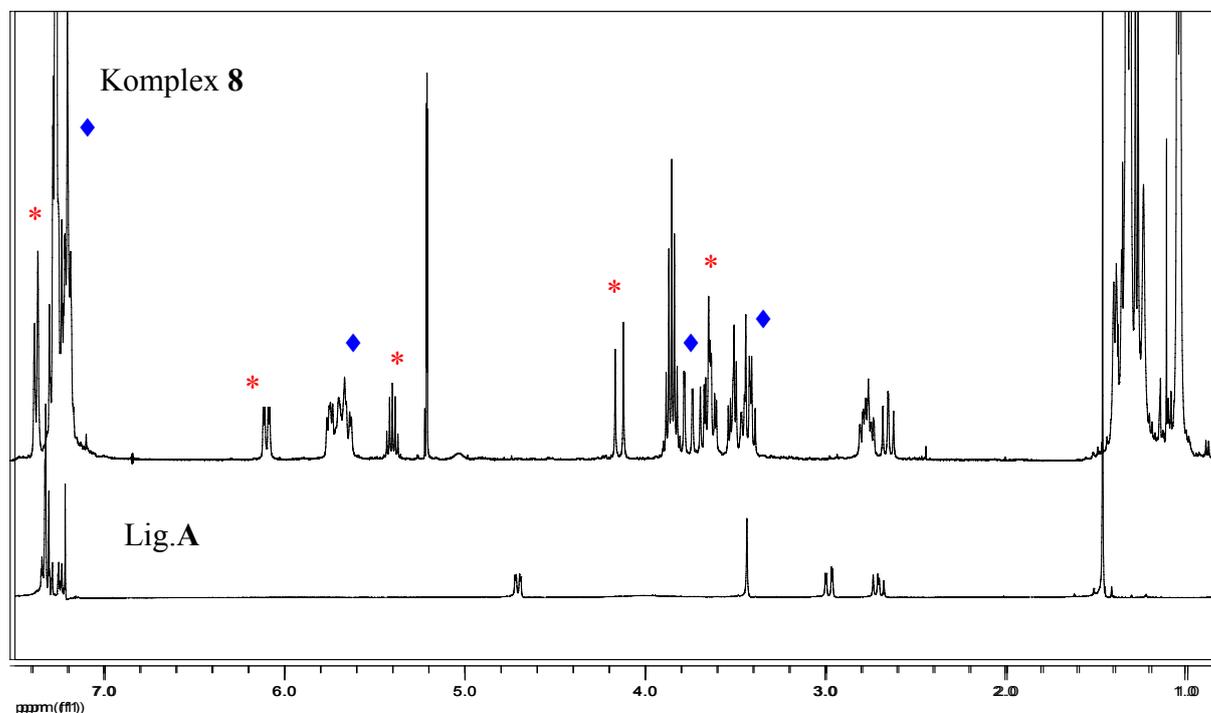
**Abbildung 56: Schematische Darstellung der Bildung von Dimeren und Tetrameren**

Die Gleichgewichtslage ist vom pH, von der Temperatur und der Vanadiumkonzentration abhängig. Die Bildung des Monomeren ist aus entropischen Gründen bevorzugt; das Signal für das Monomer erscheint im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum bei tiefem Feld<sup>139,140</sup>. Entsprechend können wir auch in unserem Fall das Signal bei -445 ppm dem Monomeren und das Signal bei -470 ppm einem Oligomeren zuordnen. Das Verhältnis der integralen Intensitäten beträgt ca 1:1.

Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **8** (Abbildung 57, oben) konnten die Signale des Monomeren (\*) und des Dimeren/Oligomeren (♦) gut zugeordnet werden. Sie liegen ebenfalls im Verhältnis 1:1 vor.

Die Koordination der deprotonierten Hydroxylgruppe an Vanadium kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 57 oben) durch die Verschiebung des Signals des dem Alkoholat-Sauerstoff benachbarten Protons der  $\text{CH}(\text{Ph})$ -Gruppierung bestätigt werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Liganden (Abbildung 57 unten) erscheint das Signal bei 4.70 ppm, im Komplex verschiebt es sich um 1.43 ppm und erscheint so bei 6.13 ppm. Ein Vergleich der

beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt, dass der Ligand vollständig umgesetzt wurde. Das Proton der an Vanadium gebundenen Isopropylatgruppe,  $\text{V-O-CH}(\text{CH}_3)_2$ , erscheint als Septett bei 5.43 ppm. Im Spektrum ist noch der Isopropylalkohol (der sich während der Reaktion bildet) durch das Septett bei 3.88 ppm und das Dublett bei 1.08 ppm zu erkennen.

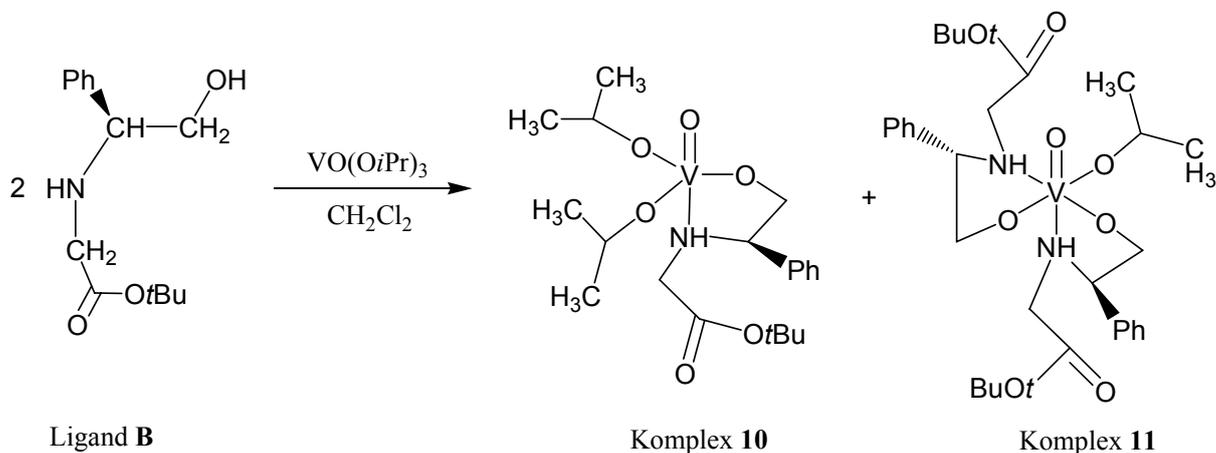


**Abbildung 57:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ligand A (unten) in  $\text{CDCl}_3$  und Komplex 8 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (oben), \* -Signale des Monomeren, ◆ - Signale des Oligomeren

Das IR-Spektrum des Komplexes **9** weist auf die Koordination der Alkoholat- und der Amingruppe durch die Verschiebung der Valenzschwingungsbanden  $\nu(\text{C-N})$  von  $1221\text{ cm}^{-1}$  (im freien Liganden) auf  $1271\text{ cm}^{-1}$  (im Komplex) und der  $\nu(\text{C-O})$  von  $1145\text{ cm}^{-1}$  und  $1039\text{ cm}^{-1}$  (im freien Liganden) auf  $1156\text{ cm}^{-1}$  und  $1057\text{ cm}^{-1}$  (im Komplex) hin. Die typische Valenzschwingungsbande der  $\text{V=O}$ -Gruppe liegt bei  $977\text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung der Valenzschwingungsbande der Carboxylgruppe,  $\nu(\text{C=O})$ , von  $1728\text{ cm}^{-1}$  auf  $1656\text{ cm}^{-1}$  bestätigt die erfolgte Umesterung (vergl. Abbildung 53). Die Banden für die aromatischen Schwingungen ( $\nu(\text{Aryl-H})$ ,  $\nu(\text{C=C Ring})$  und  $\delta(\text{Aryl-H})$ ) liegen in den erwarteten Bereichen.

Die Elementaranalyse bestätigt die erfolgreiche Umsetzung des Liganden **A** mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  zum Komplex **9**.

Bei der Umsetzung von Ligand **B** und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  (2:1) in Dichlormethan treten im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum des Produktes drei Signale bei -450, -479 und -520 ppm auf, die den zwei Komplexen **10** und **11** zugeordnet werden; siehe Abbildung 58:



**Abbildung 58:** Darstellung der Komplexes **10** und **11** aus Ligand **B** und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$

In unserer Arbeitsgruppe konnte früher gezeigt werden,<sup>141</sup> dass die Abschirmung des  $^{51}\text{V}$ -Kernes mit Zunahme der Elektronegativität der Ligandenfunktionen, die an Vanadium koordinieren, zunimmt, also abhängig ist von elektronischen Faktoren. Zugleich nimmt die Abschirmung mit der Zunahme der Konzentration ab, was primär auf Assoziierung zurückgeführt wird. Bei hohem sterischen Anspruch verschwindet dieser Effekt. Die Abschirmung nimmt weiterhin mit zunehmender Koordinationszahl ab.<sup>135,142</sup> Das Signal bei -520 ppm wurde dementsprechend dem Komplex **10** zugeordnet. Die Signale bei -450 und -479 ppm dem Komplex **11** (wobei wieder zwei Isomere vorliegen, z. B. Monomer und Oligomer). Nach einer Stunde Reaktionszeit erscheinen die Signale in einem Verhältnis von 0.10:0.92:1.00 (Abbildung 59, I). Es bildet sich zunächst der Komplex **10**. Nach fünf Stunden Reaktionszeit liegt das Verhältniss bei 0.64:1.82:1.00 (Abbildung 59, II), und gegen Ende der Reaktion (wenn das Signal für  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  verschwunden ist), bei 1.99:2.37:1.00 (Abbildung 59, III). Man kann schlussfolgern, dass mit zunehmender Reaktionsdauer wegen der Zunahme der Konzentration an Komplex **11** zunehmend Oligomere (-479 ppm) gebildet werden. Der Komplex **11** fiel als ein grüner Niederschlag aus. Die Elementaranalyse bestätigte die Bildung des Komplexes **11**.

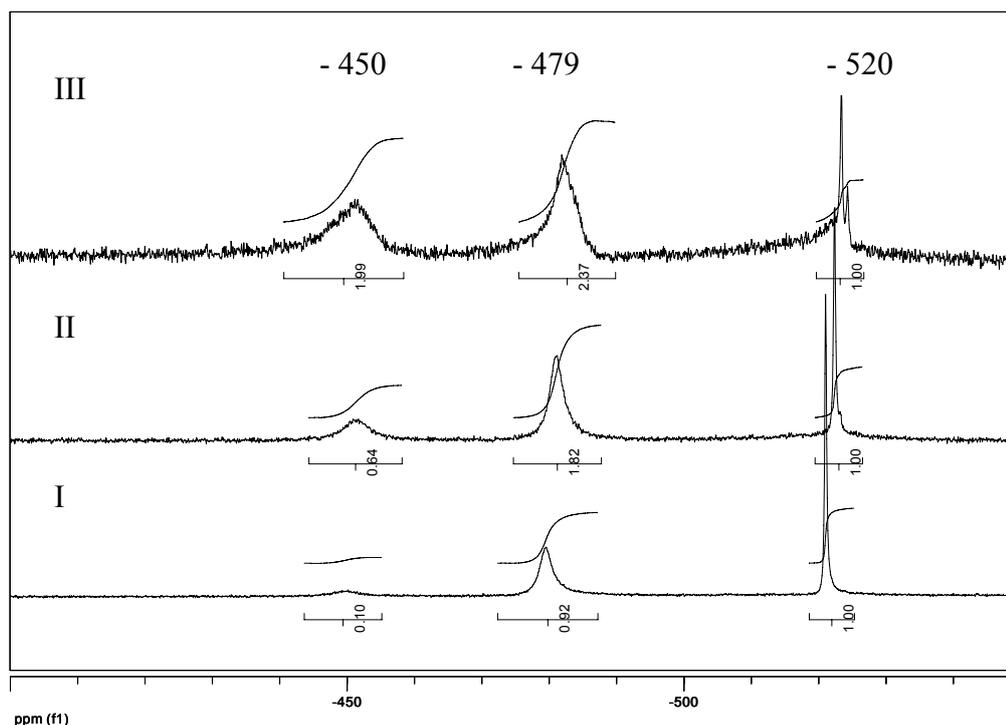


Abbildung 59:  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum der Komplexe 10 und 11 während des Reaktionsverlaufs. Unten (I) – nach einer Stunde; Mitte (II) – nach fünf Stunden; Oben (III) – am Ende der Reaktion

Um den zweizähligen Ligand **B** in einen dreizähligen Liganden zu überführen, wurde die Estergruppe hydrolysiert. Die Hydrolyse erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>143,144,145,146</sup> mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan unter Stickstoff-Atmosphäre (Abbildung 60):

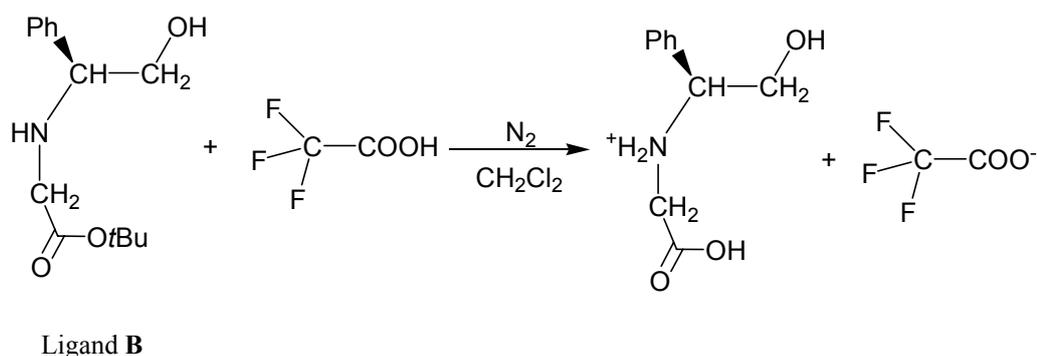


Abbildung 60: Reaktionsweg der Hydrolyse des Liganden **B** mit Trifluoressigsäure

Die so erhaltene Lösung wurde im Vakuum eingengt, und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Das weiße Produkt wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als das Trifluoracetat des Kations  $\text{OH-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-NH}_2^+\text{-CH}_2\text{-COOH}$  identifiziert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte das Verschwinden der *tert*-Butylgruppe bei 1.4 ppm beobachtet werden, und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können die Signale für die Kohlenstoffe des Trifluoracetats

zugeordnet werden. Sodann wurde das Ammoniumsalz mit  $K_2CO_3$ -Lösung in das freie Amin überführt. Die entstandenen Kaliumsalze  $OH-CH_2-CH(C_6H_5)-NH-CH_2-COOK$ ,  $F_3C-COOK$  und  $K_2CO_3$  wurden auf einer Säule mit Sephadex G-10 nach dem Molekulargewicht getrennt. Das Kaliumsalz des abgetrennten Liganden,  $OH-CH_2-CH(C_6H_5)-NH-CH_2-COOK$ , wurde in getrocknetem Methanol gelöst und in  $VO(OiPr)_3$  eingetropft. Es entstand eine gelbe Lösung des Komplexes **12**, die mit Hilfe der  $^{51}V$ -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

Das  $^{51}V$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -544 ppm. Das IR-Spektrum weist auf eine einzählige Koordination der Carboxylatfunktion hin (der  $\Delta$ -Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] beträgt  $311 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebung der Deformationsschwingung der Amingruppe  $\delta(\text{N-H})$  von  $1584 \text{ cm}^{-1}$  im freien Liganden zu  $1569 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex, und die Verschiebung der  $\nu(\text{C-N})$  Bande im Vergleich zu der des freien Liganden zeigt, dass die Amingruppe ebenfalls an Vanadium koordiniert. Die Valenzschwingung für die  $V=O$ -Gruppe tritt bei  $916 \text{ cm}^{-1}$  auf, und die Valenzschwingung  $\nu(\text{V-O}_{\text{hydroxylat}})$  wird bei  $646 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Da eine Fällung mit unpolaren Lösungsmitteln sich als erfolglos erwies, blieben nur diese zwei Methoden zur Charakterisierung des Komplexes. Folgende Strukturen werden vorgeschlagen (Abbildung 61):

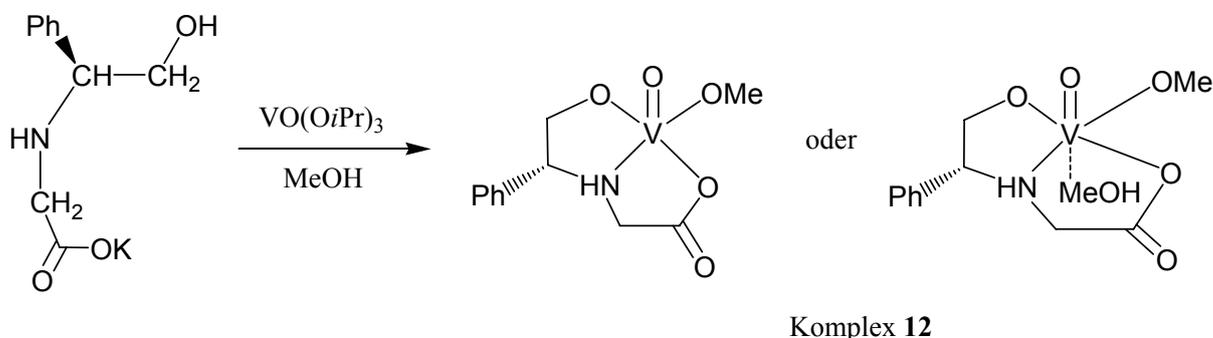


Abbildung 61: Darstellung des Komplexes 12

Unter den selben Bedingungen wie im Falle der Umsetzung von Ligand **B** wurde auch Ligand **C** ( $L_C$ ) mit  $VO(OiPr)_3$  im Verhältnis 2:1 zur Reaktion gebracht. Das  $^{51}V$ -NMR-Spektrum während der Reaktion zeigte Signale bei -505 und -467 ppm, die den Komplexen  $VO L_C(OiPr)_2$  (Komplex **13**) und  $VO(L_C)_2(OiPr)$  (Komplex **14**) (Abbildung 64) im Verhältnis 2:1 zugeordnet werden können. Nach neun Stunden Reaktionszeit taucht ein neues, schwaches Signal bei -640 ppm auf, dass dem  $VO(OiPr)_2(OtBu)$  entsprechen kann, entsprechend eines Austausches der *iso*-Propylgruppe gegen die *tert*-Buthylgruppe. Die Signale für die Ester waren am Ende der Reaktion wieder verschwunden

Bemerkenswert ist, dass nach 15 Tagen Aufbewahrung bei 4° C das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum kein Signal mehr zeigte. Das EPR-Spektrum hingegen zeigte bei Raumtemperatur (Abbildung 62) und Tieftemperatur (Abbildung 63) die für Vanadium(IV)-Komplexe typischen Aufspaltungsmuster.

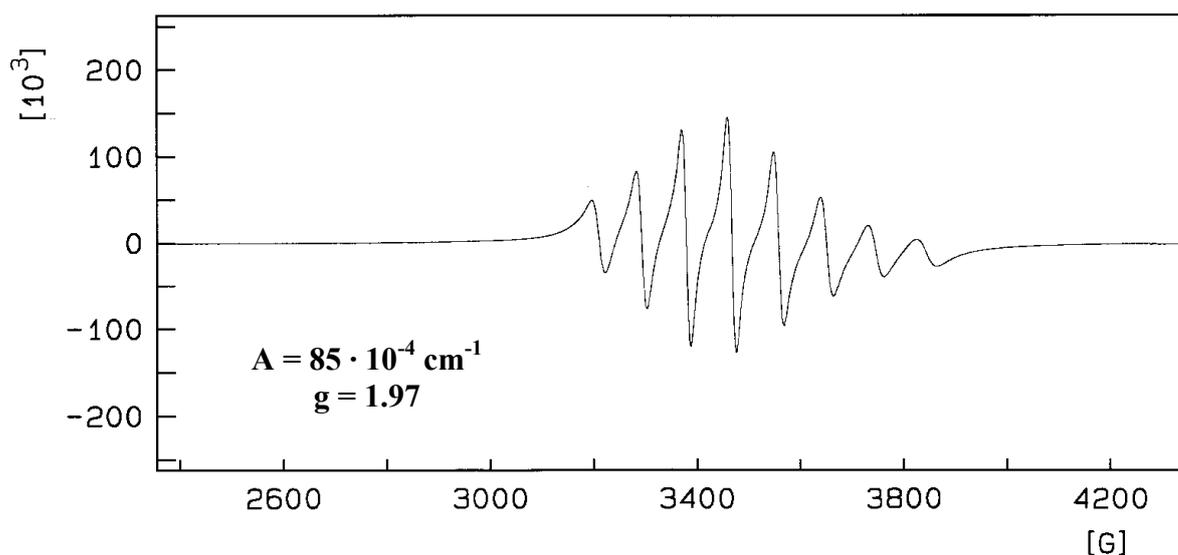


Abbildung 62: Isotropes EPR-Spektrum des reduzierten Komplex 15 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur

Die durch Simulation angepasste parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten in Abbildung 63 (mit roten Punkten markiert) beträgt  $A_{\parallel} = 156 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , der g-Faktor 1.95. Bei einem äquatorialen Donorsatz aus zwei Hydroxo- und zwei Amingruppen wird mit der Additivitätsregel<sup>123</sup> ein  $A_{\parallel}$ -Wert von  $158 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Der stimmt mit dem aus dem Experiment erhaltenem Wert innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

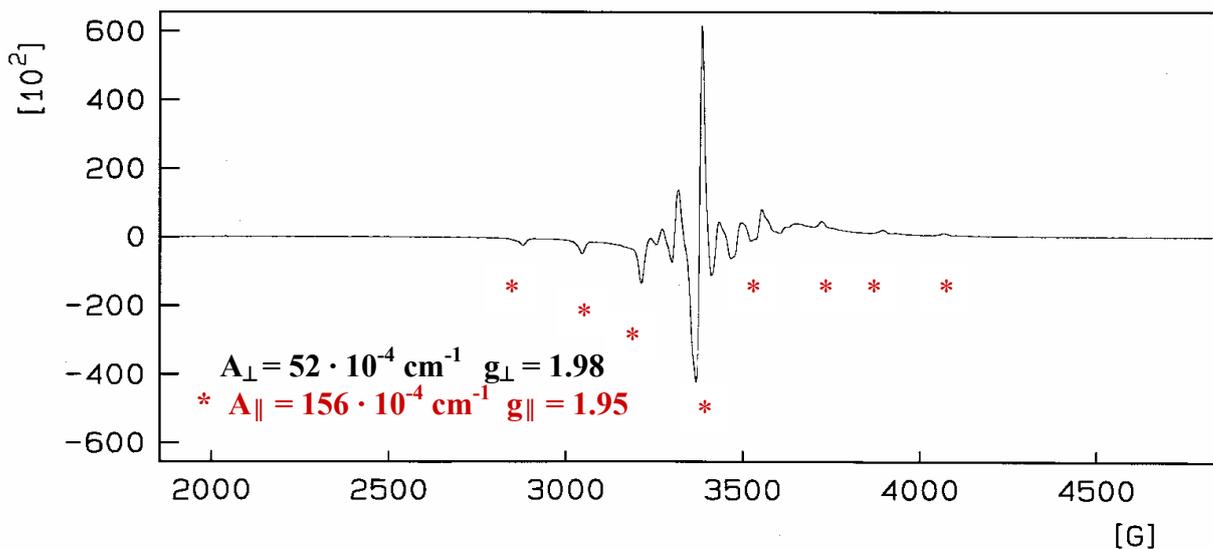


Abbildung 63: Anisotropes EPR-Spektrum des reduzierten Komplexes 15 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 96 K

Eine plausible Erklärung für die Bildung des Vanadium(IV)-Komplexes (Komplex 15) aus Komplex 14 ist eine Redoxreaktion zwischen 14 und Isopropanol (das dabei zu Aceton oxidiert wird); Abbildung 64

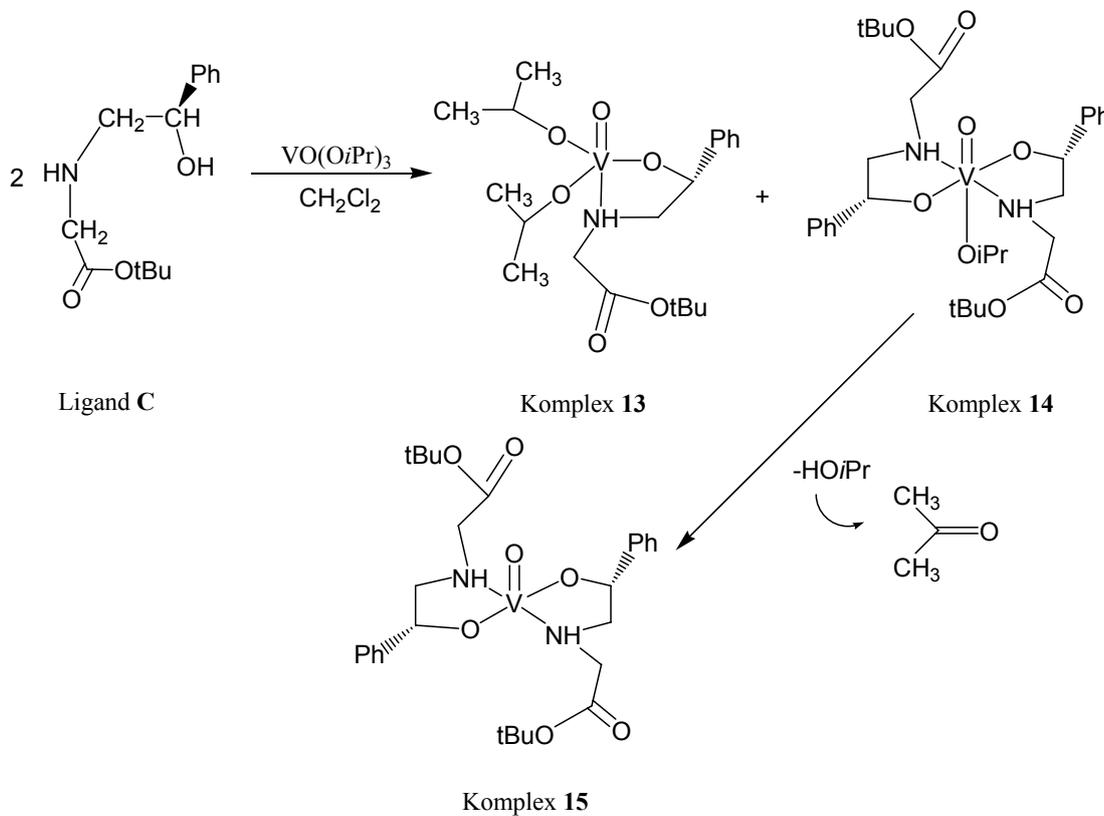


Abbildung 64: Darstellung der Komplexen 13 und 14 aus Ligand C und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , und die weitere Umsetzung zu Komplex 15

Ligand **D** wurde mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt (Abbildung 65); hierbei kommt es zu einer Umesterung des Liganden **D**:

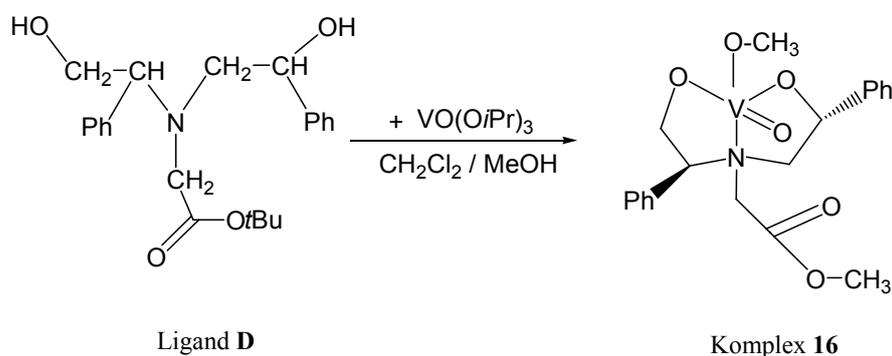


Abbildung 65: Darstellung des Komplexes 16 aus Ligand **D** und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$

Das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zeigt Peaks bei -451 ppm und -471 ppm, die wieder auf das Vorhandensein von Isomeren hinweisen. Aus der gesättigten methanolischen Lösung wurden nach 3 Wochen Lagerung bei  $-20^\circ\text{C}$  gelbe, nadelförmige Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex 16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  und liegt in einer verzerrten, trigonal-bipyramidalen Anordnung (Abbildung 66) vor. Der  $\tau$ -Parameter beträgt 0.72 (der  $\tau$ -Parameter nimmt im Fall idealer trigonal-bipyramidalen Anordnung den Wert 1, im Fall einer tetragonalen Pyramide den Wert 0 an).

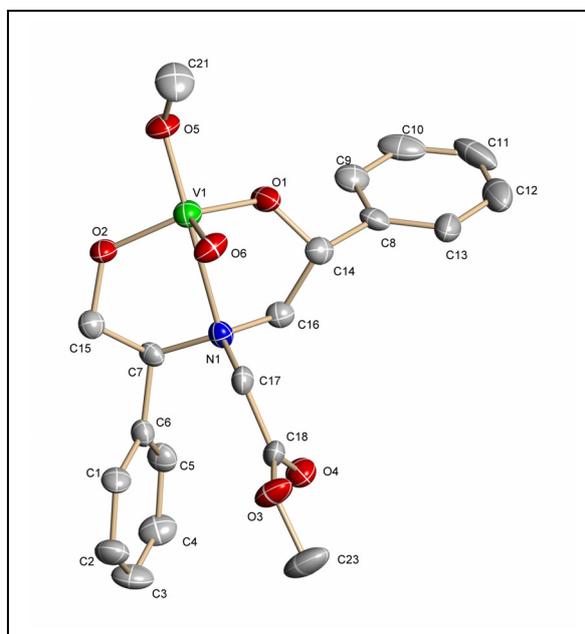


Abbildung 66: XSHELL-Zeichnung von Komplex 16 [ $\text{VO}(\text{R}, \text{S-L}_D)(\text{OMe})$ ]. Elipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau), V (grün), N (blau), O (rot)

Vanadium ist 0.377 Å vom Zentrum der trigonalen Ebene entfernt, die von der Oxo-Funktion und den zwei Sauerstoffatomen der Hydroxygruppen des Liganden gebildet wird. Die Winkel zwischen dem Vanadiumzentrum und den drei Ecken betragen 109.3(3), 112.6(2) und 124.3(2)°, und weichen somit leicht von dem idealen Winkel von 120° ab. In der axialen Position befinden sich der Amin-Stickstoff und die Methoxygruppe mit einem Winkel O(5)-V(1)-N(1) von 167.8(2)°.

Vergleicht man die Bindungswinkel des Komplexes 16 (Tabelle 14) mit denen eines ähnlichen Aminoalkoholat-Komplexes, der in unserer Arbeitsgruppe von Santoni<sup>133</sup> hergestellt wurde (Abbildung 67), so werden Unterschiede erkennbar: Die Winkel in Santonis Komplex betragen 113.76(8), 118.87(8) und 121.94(7)°. Entsprechend ändert sich auch der  $\tau$ -Parameter (von 0.76 in Santonis Komplex zu 0.72 in Komplex 16), die Verzerrung in Komplex 16 ist also etwas größer.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) des Komplexes 16 und in Santonis Komplex<sup>133</sup>

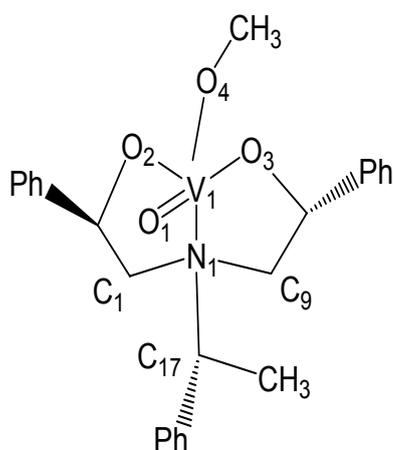


Abbildung 67: Santonis Aminoalkoholat-Komplex<sup>133</sup>

Bindungslängen (Å)			
Santonis Komplex		Komplex 16	
V(1)-O(1)	1.593(2)	V(1)-O(6)	1.590(5)
V(1)-O(2)	1.802(1)	V(1)-O(1)	1.807(5)
V(1)-O(3)	1.809(2)	V(1)-O(2)	1.808(5)
V(1)-O(4)	1.792(2)	V(1)-O(5)	1.749(4)
V(1)-N(1)	2.291(2)	V(1)-N(1)	2.562(5)
N(1)-C(1)	1.479(2)	N(1)-C(16)	1.485(8)
N(1)-C(9)	1.480(3)	N(1)-C(7)	1.502(8)
N(1)-C(17)	1.523(3)	N(1)-C(17)	1.470(8)

Die räumliche Anordnung der Liganden um das Vanadiumzentrum wird somit durch den Rest am Stickstoff beeinflusst. Eine Rolle spielt im Komplex 16 offenbar die Phenylgruppe in der  $\alpha$ -Position zur Aminogruppe: es kommt zu einer deutlichen Verkleinerung des Winkels von 118.87(8)° (O(1)-V(1)-O(3), Santonis Komplex) auf 112.6(2)° (O(6)-V(1)-O(2), Komplex 16). Die Abwinkelung in der Achse N-V-O ist dagegen in beiden Komplexen identisch: 167.8(2)° in Komplex 16; (167.77(7)° in Santonis Komplex.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel (°) des Komplexes 16 und in Santonis Komplex

Bindungswinkel (°)			
Santonis Komplex		Komplex 16	
O(1)-V(1)-O(2)	113.76(8)	O(6)-V(1)-O(1)	109.30(3)
O(1)-V(1)-O(3)	118.87(8)	O(6)-V(1)-O(2)	112.60(2)
O(1)-V(1)-O(4)	102.70(7)	O(6)-V(1)-O(5)	106.00(3)
O(2)-V(1)-O(3)	121.94(7)	O(2)-V(1)-O(1)	124.30(2)
O(1)-V(1)-N(1)	89.24(7)	O(6)-V(1)-N(1)	85.90(2)
O(2)-V(1)-N(1)	79.44(7)	O(1)-V(1)-N(1)	73.21(19)
O(3)-V(1)-N(1)	78.51(7)	O(2)-V(1)-N(1)	74.83(18)
O(4)-V(1)-N(1)	167.77(7)	O(5)-V(1)-N(1)	167.80(2)

Der sterische Einfluss der unterschiedlichen Reste am C(17) in den beiden Komplexen macht sich auch bemerkbar in den Bindungsabständen (Tabelle 14). Der Abstand  $d(\text{C17-N1})$  in Komplex **16** ist mit 0.042 Å kleiner als in Santonis Komplex. Der Abstand  $d(\text{V-N})$  ist im Komplex **16** mit 0.26 Å sehr viel größer als in Santonis Komplex, was in dem Fall auch auf die Phenylgruppe in der  $\alpha$ -Position zur Amingruppe zurückzuführen ist. Im Komplex **16** liegt dieser Wert bei 2.56(5) Å. Er liegt damit noch im erwarteten Bereich für Vanadiumkomplexe mit Stickstoff in der axialen Position, wenn in der zweiten axialen Position ein Ligand mit starkem *trans*-Einfluss sitzt<sup>147</sup>. Die Bindungslängen  $d(\text{V-N})$  zu Stickstoff-Funktionen in äquatorialen Positionen liegen üblicherweise im Bereich 2.28-2.38 Å, die für Stickstoff-Funktionen in axialen Positionen bei ca. 2.40 Å.<sup>75,148</sup> Im Allgemeinen ist die V-N Bindung in der *trans*-Position zur Oxogruppe mit 0.153–0.162 Å länger als die V-N Bindung in *cis*-Position<sup>149,150,151</sup>. Die V-O- und V=O-Bindungslängen liegen in den erwarteten Bereichen für NO<sub>4</sub>-Ligandensätze<sup>152</sup>.

In der Elementarzelle des Komplexes **16** liegen zwei Formeleinheiten vor (Abbildung 68). Zur Anordnung der Moleküle im Kristall siehe Abbildung 69. Kurze intermolekulare Kontakte liegen nicht vor.

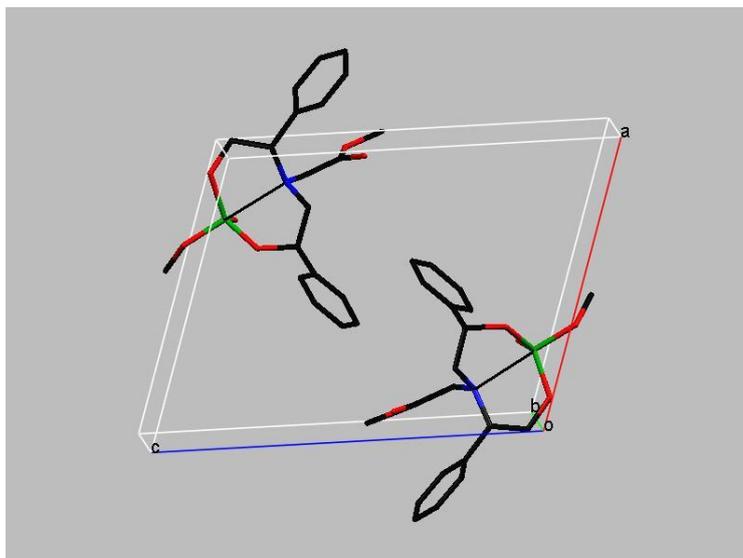


Abbildung 68: Elementarzelle von Komplex 16. Farbcode: V (grün), N (blau), O (rot).

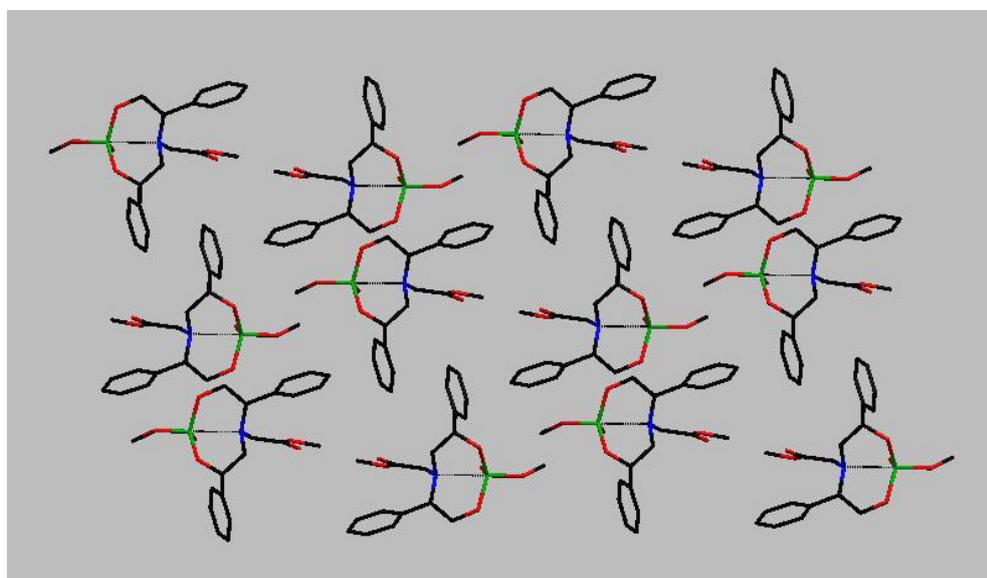
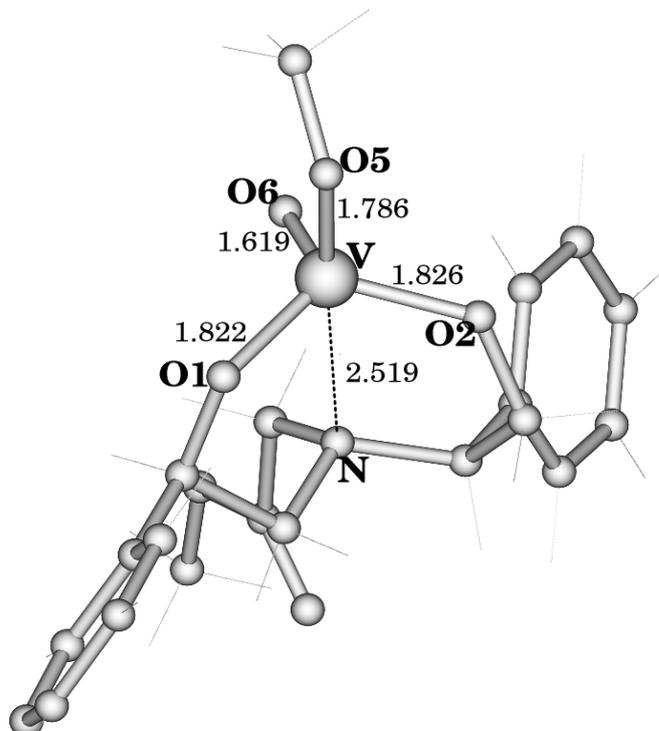


Abbildung 69: Supramolekulare Anordnung von Komplex 16 entlang der b-Achse

Quantenmechanische Rechnungen erwiesen sich als gute Methode zur Untersuchung struktureller und elektronischer Eigenschaften der Komplexe, die das aktive Zentrum der Haloperoxidasen modellieren.<sup>49</sup> So wurden auch für den Komplex **16** DFT (Density Functional Theory) Modellrechnungen durchgeführt. Die berechneten Bindungslängen stimmen mit denen im Kristall überein (Tabelle 16). Auch die lange V-N Bindung, die im

Komplex 2.56(5) Å beträgt, wurde durch DFT-Rechnungen mit einem Wert von 2.519 Å bestätigt (Abbildung 70).

**Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) des Komplexes 16 im Kristall, sowie berechnet mittels DFT**



Bindung	Bindungslängen im Kristall [Å]	Berechnete Bindungslängen [Å]
N(1) – V(1)	2.562(5)	2.519
O(1) – V(1)	1.807(5)	1.822
O(6) – V(1)	1.590(5)	1.619
O(5) – V(1)	1.749(4)	1.786
O(2) – V(1)	1.808(5)	1.826

**Abbildung 70: Optimierte (aus DFT-Rechnungen) Struktur des Komplexes 16**

Ligand E ( $L_E$ ) wurde ebenfalls mit  $VO(OiPr)_3$  in wasserfreiem Methanol in einem Verhältnis 1:1 umgesetzt. Es entstanden die Komplexe  $VOL_E(OMe)$  (Komplex 17) und  $VO(OMe)_3$  im Verhältnis 1:0.3, wie das  $^{51}V$ -NMR-Spektrum bestätigt. Das  $^{51}V$ -NMR-Spektrum zeigt in Chloroform Signale bei -448, -465 und -557 ppm. Die ersten zwei Signale sind auf das Vorhandensein von Isomeren des Komplexes  $VOL_E(OMe)$  zurückzuführen, das Signal bei -557 ppm auf  $VO(OMe)_3$ .

Die infrarotspektroskopischen Daten bestätigen die vollständige Koordination des Liganden E an das Zentralatom durch die Verschiebung der  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$  um  $10 \text{ cm}^{-1}$  (von  $1631 \text{ cm}^{-1}$  im freien Ligand zu  $1641 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex) und das Auftreten der neuen  $\nu(\text{V}=\text{O})$  bei  $967 \text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin tritt im Spektrum die Deformationsschwingung  $\delta(\text{COH})$  bei  $1401 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr auf. Die einzählige Koordination des Carboxylations an Vanadium wird durch den  $\Delta$ -Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] von  $264 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt.

Kristalle des Komplexes 17 konnten nicht erhalten werden.

Bei der Umsetzung der Liganden  $L_E$  mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in methanolischer Lösung wurde, wie zunächst durch das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum angezeigt (s.o.), durch Umesterung auch der Trimethylester der hypothetischen Orthovanadinsäure,  $\text{VO}(\text{OMe})_3$ , als Nebenprodukt erhalten (Abbildung 71).

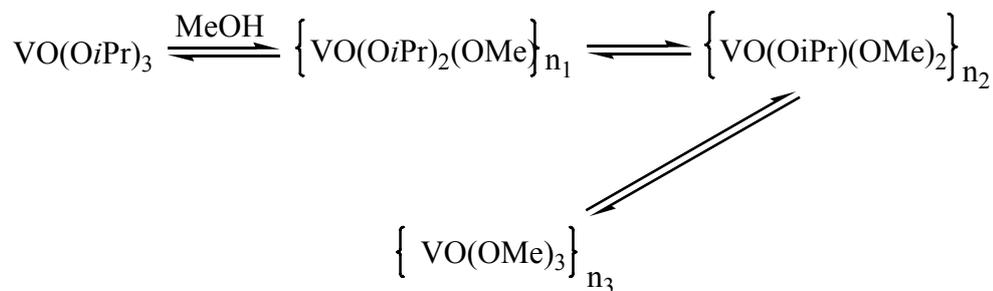


Abbildung 71: Darstellung von  $[\text{VO}(\text{OMe})_3]$  durch Umesterung von  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  mit  $\text{MeOH}$ ,  $n_1 < n_2 < n_3$

Nach zwei Tagen wurden gelbe nadelförmige Kristalle aus der Lösung isoliert, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 72):

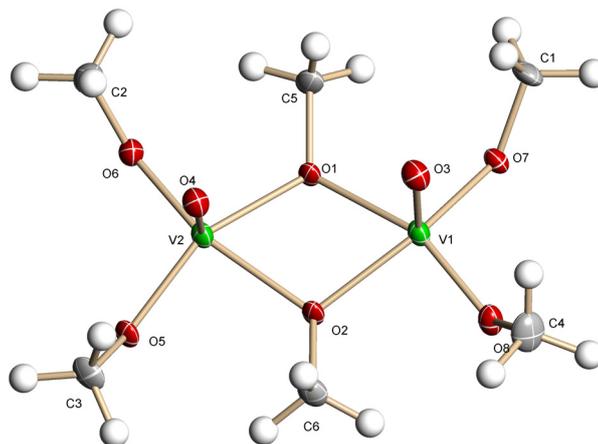


Abbildung 72: XSHELL-Zeichnung von  $\text{VO}(\text{OMe})_3$ , Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Kristallstruktur von  $[\text{VO}(\text{OMe})_3]_n$  ist schon seit 1966<sup>153</sup> bekannt. Nach den Literaturdaten kristallisiert das Produkt in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Kristalldaten wurden aber als unsicher bezeichnet, und im Jahre 2000 zeigten Spandl und Mitarbeiter<sup>154</sup>, dass die Verbindung in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  kristallisiert. Die Neubestimmung bestätigte im Wesentlichen die ursprünglich ermittelte Struktur, allerdings mit korrigierten Symmetrie- und Abstands- bzw. Winkelwerten. Die hier erhaltenen Kristalldaten sind mit den Daten von 2000 vergleichbar. In vorliegendem Fall ist ein besserer Wert  $R_1$  [ $I > 2 \sigma(I)$ ] von 0.0400 bzw.  $wR_2$  von 0.0840 erhalten worden. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel können der Tabelle 17 entnommen werden.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel(°) von  $\text{VO}(\text{OMe})_3$

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
V(1)-O(1)	2.045(2)	O(3)-V(1)-O(7)	98.28(10)
V(1)-O(2)	1.984(2)	O(1)-V(1)-O(2)	69.79(8)
V(1)-O(3)	1.584(2)	O(2)-V(2)-O(1)	69.91(8)
V(2)-O(1)	1.978(2)	O(3)-V(1)-O(8)	98.29(10)
V(2)-O(2)	2.044(2)	O(8)-V(1)-O(7)	103.12(9)

Im  $[\text{VO}(\text{OMe})_3]_n$  liegen *syn*-coplanare zweikernige Einheiten vor, in denen das Vanadium oktaedrisch von sechs Sauerstofffunktionen umgeben ist. Die  $\text{VO}_6$ -Oktaedern sind untereinander über Kanten zentrosymmetrisch verknüpft, wodurch es zur Bildung der in Abbildung 73 gezeigten Kettenstrukturen kommt.

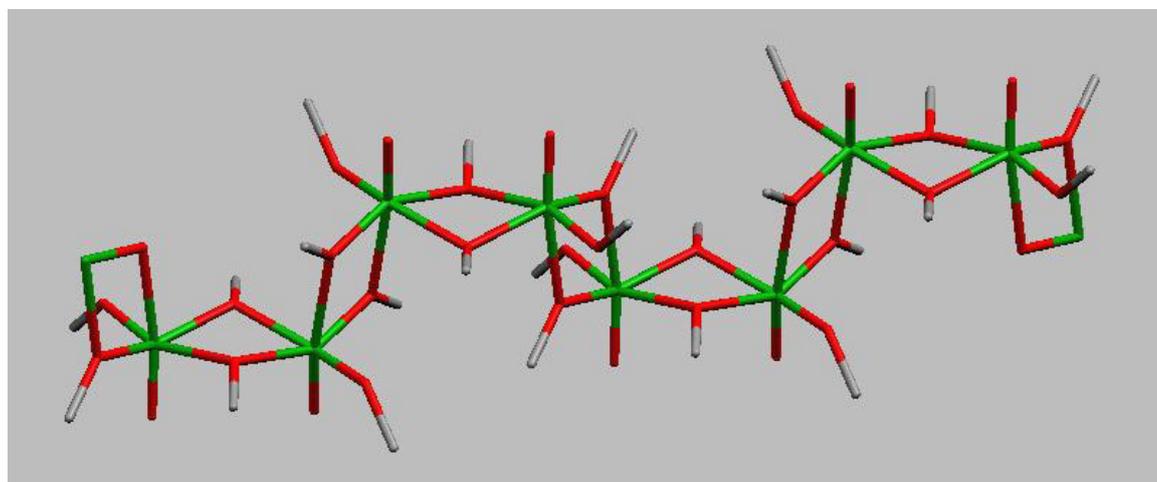
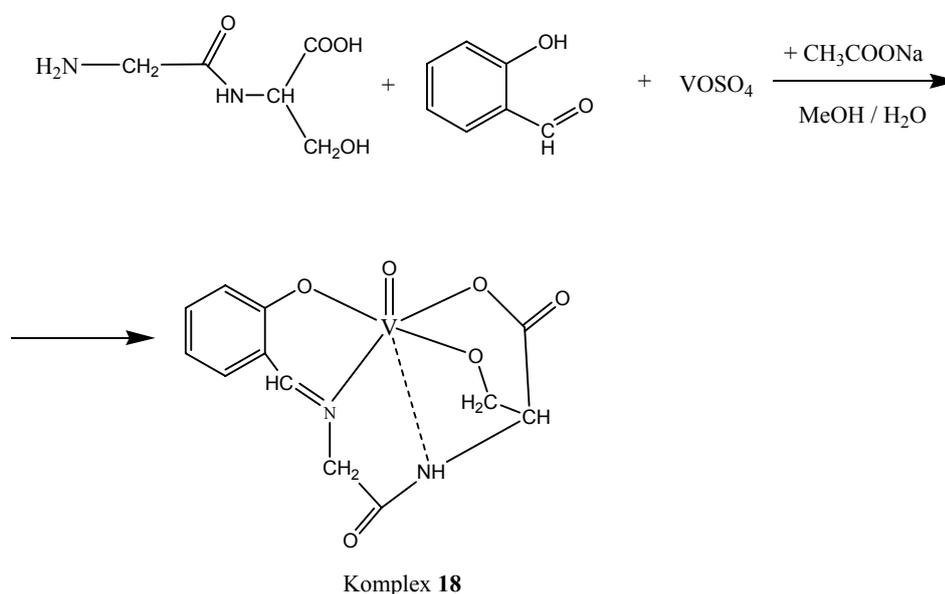


Abbildung 73: Ausschnitt der Kettenstruktur von  $[\text{VO}(\text{OMe})_3]_n$ . Farbcode: V(grün), O(rot)

Eine andere im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Klasse von Komplexen sind Schiffbase-Komplexe. Durch die Koordination des Imin-Stickstoffs an Vanadium modellieren sie den Bindungsmodus des Histidinrestes in Enzymen. Schiffbase-Komplexe des Vanadiums sind seit längerer Zeit bekannt.<sup>112</sup>

Die Darstellung der Komplexe erfolgte in Eintopfreaktionen durch Kondensation von Glycylserin mit Salicylaldehyd in Anwesenheit von Vanadylsulfat  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ . Die Umsetzung erfolgte in einem Verhältnis Metall:Ligand = 1:1. Um den pH-Wert zu regulieren, wurde die Reaktion mit Natriumacetat gepuffert. Die Reaktion wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Wasser (2.5:1) durchgeführt (Abbildung 74).



**Abbildung 74: Darstellungsschema und Strukturvorschlag des Schiffbase-Komplexes 18**

Das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum der Lösung (Signale bei -505, -526, -552 und -559 ppm) zeigt, dass parallel zur Koordination des Liganden eine Oxidation des Vanadiums in die Stufe +V erfolgt ist. Es wurden Fällungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Das beste Ergebnis wurde mit Diethylether erhalten, mit dem ein grüner Niederschlag (Komplex **18**), erhalten wurde, der mit Hilfe von IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden konnte.

Die Verschiebung der Valenzschwingungsbande  $\nu(\text{C}=\text{N})$  von  $1664\text{ cm}^{-1}$  (im freien Liganden **F**) nach  $1682\text{ cm}^{-1}$  im Komplex zeigt, dass die Imingruppe an Vanadium koordiniert. Weiterhin ist auch die  $\nu(\text{C}-\text{N})$  von  $1259\text{ cm}^{-1}$  (im Liganden **F**) nach  $1297\text{ cm}^{-1}$  im Komplex verschoben. Die Verschiebung der  $\delta(\text{N}_{\text{amid}}-\text{H})$  von  $1556\text{ cm}^{-1}$  (im freien Liganden **F**) nach  $1546\text{ cm}^{-1}$  im Komplex weist auf eine Beteiligung der NH-Gruppe der Amidfunktion an

---

der Koordination hin. Die Koordination der deprotonierten Hydroxylgruppe an Vanadium kann durch das Verschwinden der Deformationsschwingungsbande  $\delta(\text{C-H})$  bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  und durch die Verschiebung der  $\nu(\text{C-O})$ -Bande bestätigt werden. Der  $\Delta$  Wert [ $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ] von 230 entspricht der einzählige Koordination der Carboxylat-Funktion. Die Valenzschwingung für die Oxovanadium-Gruppe tritt bei  $967\text{ cm}^{-1}$  auf.

Auch im  $^1\text{HNMR}$ -Spektrum wird eine Verschiebung des  $-\text{CH}=\text{N}$ -Protons von 8.56 ppm (im freien Ligand **F**) auf 8.06 ppm im Komplex beobachtet, was die Koordination des Imin-N zusätzlich stützt.

Die Elementaranalyse bestätigt die Bildung des Komplexes **18** zusätzlich mit zwei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Molekülen.

## 4.4 Katalytische Oxidation von Sulfiden

Chirale Sulfoxide sind eine wichtige Verbindungsklasse, die in den letzten Jahren als chirale Auxiliare in asymmetrischen Synthesen Verwendung gefunden haben.<sup>79</sup> Sie werden weiterhin als synthetische Zwischenstufen und bioaktive Moleküle eingesetzt.<sup>81</sup> Einige „Materialien“, wie Flüssigkristalle, basieren u.a. auf besonderen Strukturmerkmalen chiraler Sulfoxide.

Es ist bekannt, dass die Vanadiumhaloperoxidasen die asymmetrische Oxidation prochiraler organischer Sulfide katalysieren.<sup>17,68</sup> Die meisten bislang vorgestellten Vanadiumverbindungen, die diese Reaktionen modellieren, enthalten Schiffsbasen als Liganden.<sup>80,82</sup> Colpas und Mitarbeiter<sup>57</sup> berichteten aber auch über die katalytische Aktivität von Modellkomplexen mit tridentaten Liganden, wie Aminocarboxylaten oder Aminoalkoholaten.

In unserer Arbeitsgruppe wurden Oxovanadium(V)-Komplexe, die chirale Aminoalkoholate als Liganden enthalten, als Katalysatoren in der Oxidation prochiraler Thioether eingesetzt.<sup>74</sup>

Um den Mechanismus der enzymatischen Sulfoxidation besser zu verstehen, wurden im Folgenden verschiedene Komplexe als Katalysatoren in der Modellierung der enzymatischen Sulfoxidation getestet. Die Katalysatoren wurden *in situ* ( $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  mit den entsprechenden Liganden) oder als fertige Komplexe eingesetzt. Als Substrat wurden drei Sulfide verwendet: Methylphenylsulfid (MeSPh), Methyl-*p*-Tolylsulfid (MeSpTol) und Benzylphenylsulfid (BzSPh). Als Oxidationsmittel diente Cumylhydroperoxid (CHP). Wasserstoffperoxid (30% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) konnte nicht eingesetzt werden, da die Komplexe wasserempfindlich sind. Die Reaktionen wurden sowohl bei Raumtemperatur (RT), als auch bei  $-20^\circ\text{C}$  in Dichlorethan (DCE) durchgeführt. Die Reaktionen wurden mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR (RT) und die bei  $-20^\circ\text{C}$  mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) ( $-20^\circ\text{C}$ ) verfolgt. Als Oxidationsprodukt bildeten sich neben den entsprechenden Sulfoxiden auch Sulfone.

#### 4.4.1 Oxidation von Methylphenylsulfid (MeSPh) mit CHP

Methylphenylsulfid (MeSPh) wurde mit Cumylhydroperoxid (CHP) bei Raumtemperatur nach folgendem Reaktionsschema umgesetzt (Abbildung 75). Als Produkte entstanden Methylphenylsulfoxid (SO) und Methylphenylsulfon (SO<sub>2</sub>).

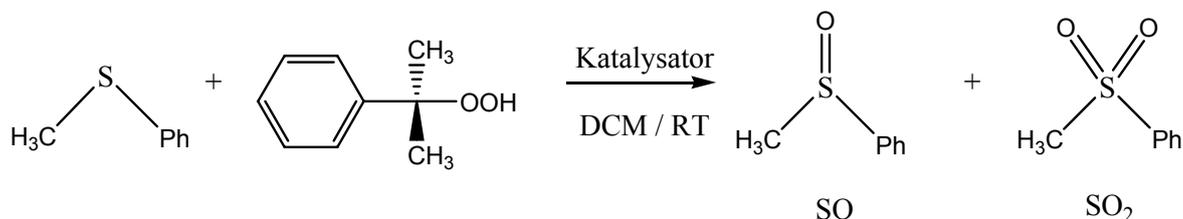


Abbildung 75: Oxidation von MeSPh mit CHP

Als Katalysatoren wurden der Komplex **8**, das *in situ* Gemisch aus Ligand **B** und VO(O*i*Pr)<sub>3</sub>, sowie die Komplexe **10**, **12**, **13**, **15** und **18** eingesetzt (vergl. Abbildung 76).

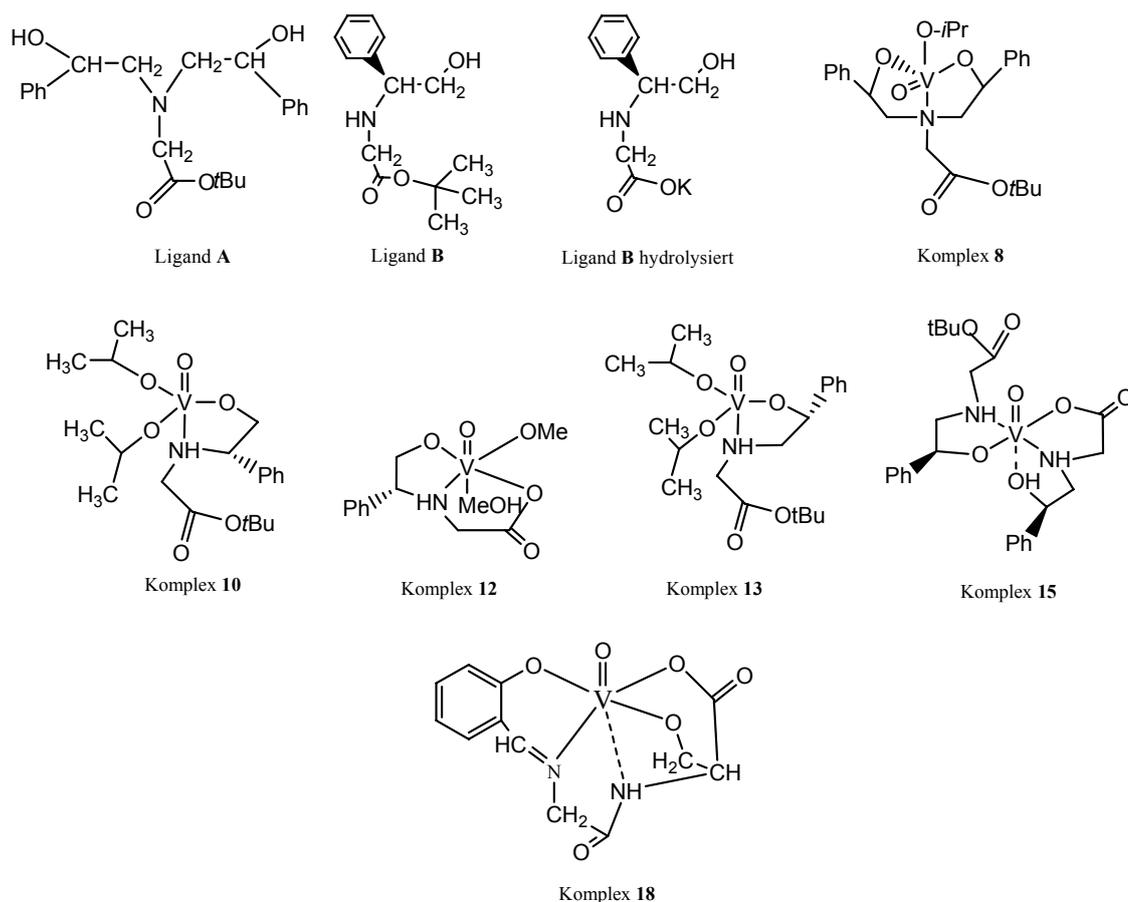


Abbildung 76: Übersicht über Komplexe, die bei den katalytisch geführten Sulfidoxidationen eingesetzt wurden

Komplex **8**, der sich bei der Umsetzung von Ligand A mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  (1:1) bildet, wurde im Verhältnis Katalysator:CHP:Sulfid = 1:10:10 (10 Mol% Kat.) eingesetzt. Die Reaktion wurde mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Zunächst wurde der Komplex mit CHP umgesetzt; die Farbe änderte sich dabei von braun nach orange, was auf die Bildung eines Peroxokomplexes hindeutet. Die Bildung eines Peroxokomplexes wird durch das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum bestätigt, in dem Signale bei -521 und -540 ppm (Abbildung 77 und Abbildung 78, II) auftreten, die zwei möglichen Isomeren entsprechen können, in denen die Oxogruppe in der axialen bzw. in der äquatorialen Position steht; vergleiche Kapitel 4.3, Abbildung 55, sowie Abbildung 81.<sup>155,156</sup> Nach der Zugabe von Sulfid verschwinden im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 77, III) die Signale des Peroxokomplexes, und es treten die Signale des Komplexes **8** erneut (bei -449 und -470 ppm) auf. Zusätzlich sind Signale bei -490 und -501 ppm zu erkennen, die dem Alkoxokomplex III (Abbildung 78) zugeordnet wurden.

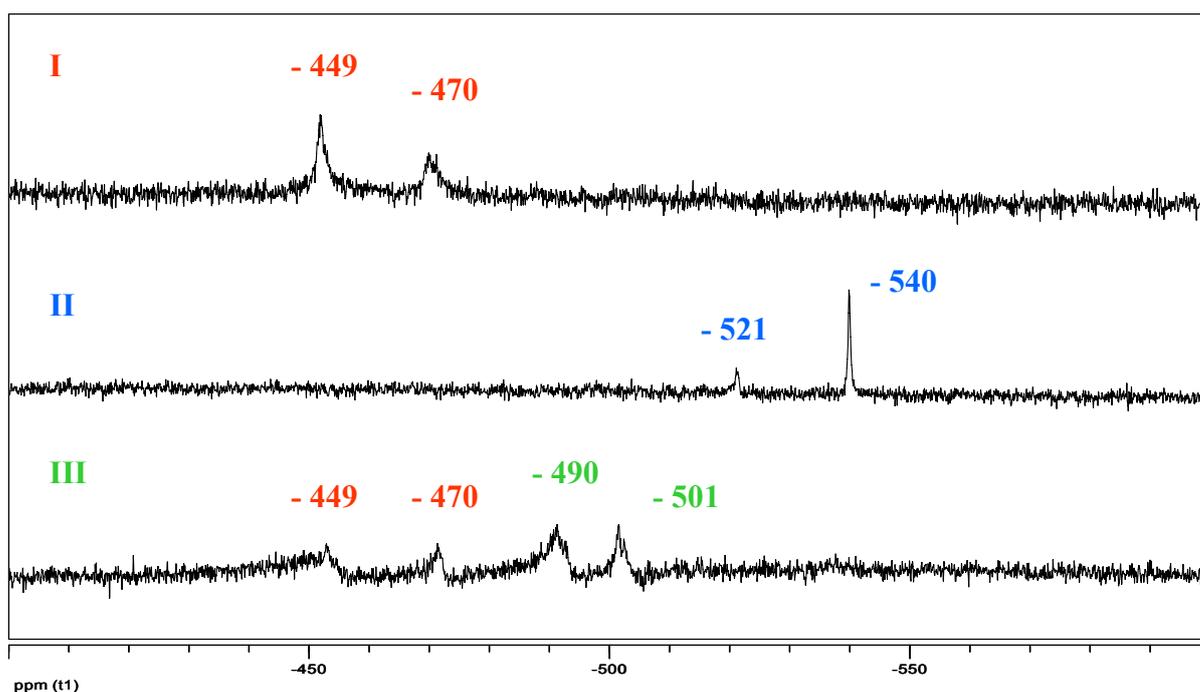


Abbildung 77:  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum während der Katalysereaktion. Oben (I) – Spektrum des Komplexes **8**, Mitte (II) – nach Zugabe des CHP, unten (III) – nach Zugabe vom Sulfid (MeSPh). Vergl. Abbildung 75

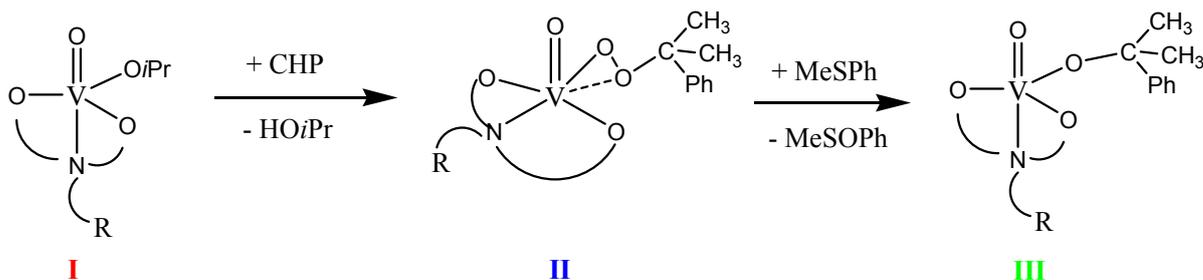
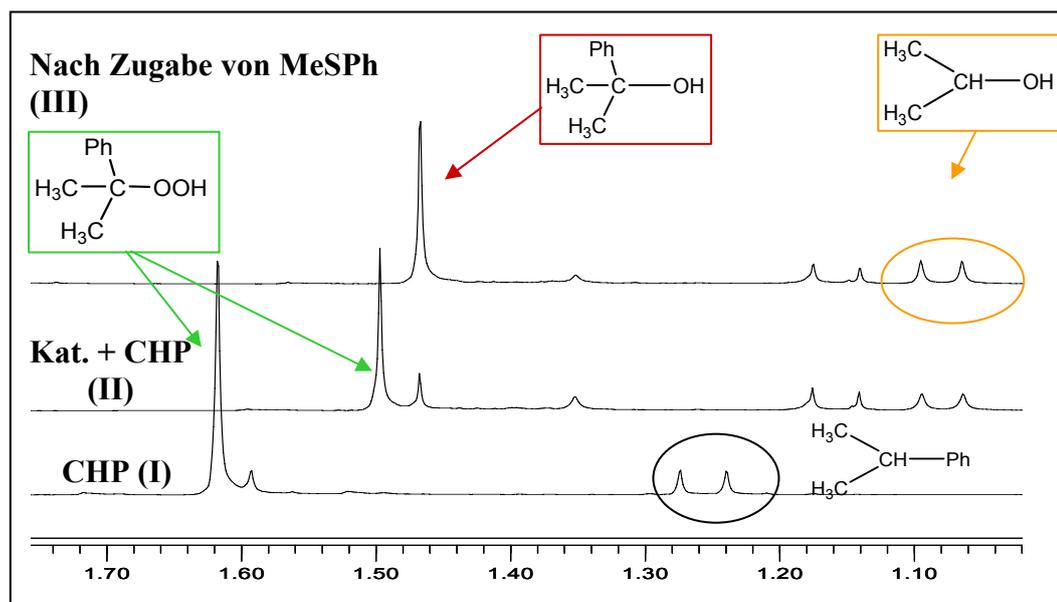


Abbildung 78: Vanadiumkomplexe im Verlauf der Katalysereaktion

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 79) kann man den Verlauf der Reaktionen im Bereich 1–2 ppm verfolgen. Das untere Spektrum (I) in Abbildung 79 zeigt das Cumylhydroperoxid (CHP). Bei 1.62 ppm liegt das Signal der Methylprotonen des CHP, und bei 1.26 ppm das Dublett für die Methylprotonen des im CHP enthaltenen Cumols (17%). Das Septett für den Proton des primären Kohlenstoffs liegt bei 2.78 ppm ( $J = 6.9$  Hz) und damit außerhalb des in Abbildung 79 dargestellten Bereichs. Das intensitätsschwache Signal bei 1.6 ppm kann den Protonen des Cumylalkohols entsprechen. Nach Zugabe des Katalysators (Abbildung 79, II) verschieben sich die Signale um 0.12 ppm in Richtung höheren Feldes. Zusätzlich tauchen auch die Signale der Methylprotonen des *Isopropylalkohols* als Dublett bei 1.07 ( $J = 6.12$  Hz) ppm auf. Der *Isopropylalkohol* wird, wie in der Reaktionsgleichung Abbildung 78 gezeigt, aus dem Vanadiumkomplex eliminiert. Nach Zugabe von MeSPh (Abbildung 79, III) ist das Signal des Oxidans CHP verschwunden, d.h. 100% des Oxidans wurden verbraucht. Das neu auftretende Signal bei 1.46 ppm entspricht dem Cumylalkohol und/oder dem Alkoxokomplex III in Abbildung 78.

Abbildung 79:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Ausschnitt) während der Katalysereaktion. Unten (I) – Spektrum des Oxidans (CHP), Mitte (II) – nach Zugabe des Katalysators, Oben (III) – nach Zugabe vom Sulfid (MeSPh)

Für die Katalysereaktion wird folgender Mechanismus vorgeschlagen (Abbildung 80):

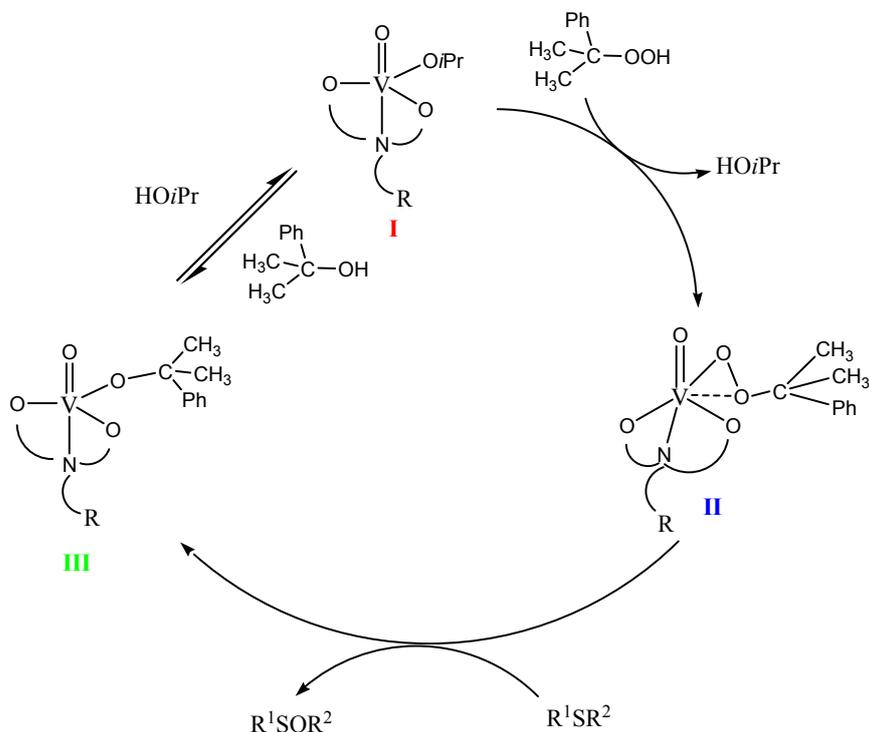


Abbildung 80: Vorgeschlagener Mechanismus der Katalysereaktion

Der Katalysator (**I**) in Abbildung 80 bildet mit dem Oxidans den Peroxokomplex (**II**), der nach Zusatz von Sulfid ein Sauerstoffion überträgt (es bildet sich das Sulfoxid) und in den Alkoxokomplex (**III**) übergeht. Der Alkoxokomplex **III** wird schließlich zum Ausgangskomplex (Katalysator) umgestert. Es ist bekannt,<sup>133</sup> dass der *side-on* Bindungsmodus der Peroxogruppe die bevorzugte Koordination an das Metall in organischen Lösungsmitteln ist. DFT-Rechnungen für einen Peroxokomplex des Vanadiums mit einem Amino-*bis*(ethanolato)-Liganden, der in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurde, zeigten hingegen, dass der *end-on* Bindungsmodus bevorzugt ist (siehe Abbildung 81), wobei der Energieunterschied zwischen den beiden in Abbildung 81 dargestellten Isomeren (mit der Oxo-Funktion in äquatorialer bzw. axialer Position) nur 3.5 kcal/mol beträgt.

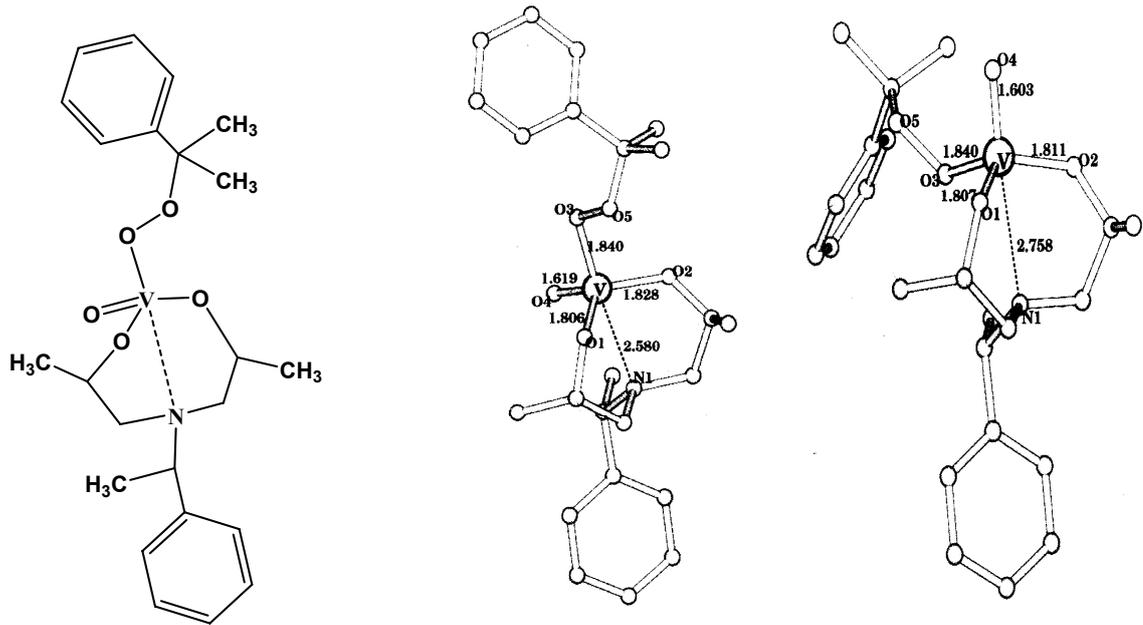


Abbildung 81: Schemazeichnung (links) und DFT-Strukturen (Mitte und rechts) eines Cumylperoxovanadium-Komplexes mit einem trichiralen Amino-*bis*(ethanolato)-Liganden

Das Verhältnis Sulfoxid (SO) : Sulfon (SO<sub>2</sub>) kann mit Hilfe eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmt werden. Die Signale des Sulfoxids (SO) und des Sulfons (SO<sub>2</sub>) erscheinen bei 2.60 und 2.94 ppm (Abbildung 82) im Verhältnis 98:2. Zusätzlich ist auch das Signal des MeSPh bei 2.38 ppm zu bemerken, was anzeigt, dass das Sulfid nicht vollständig reagiert hat.

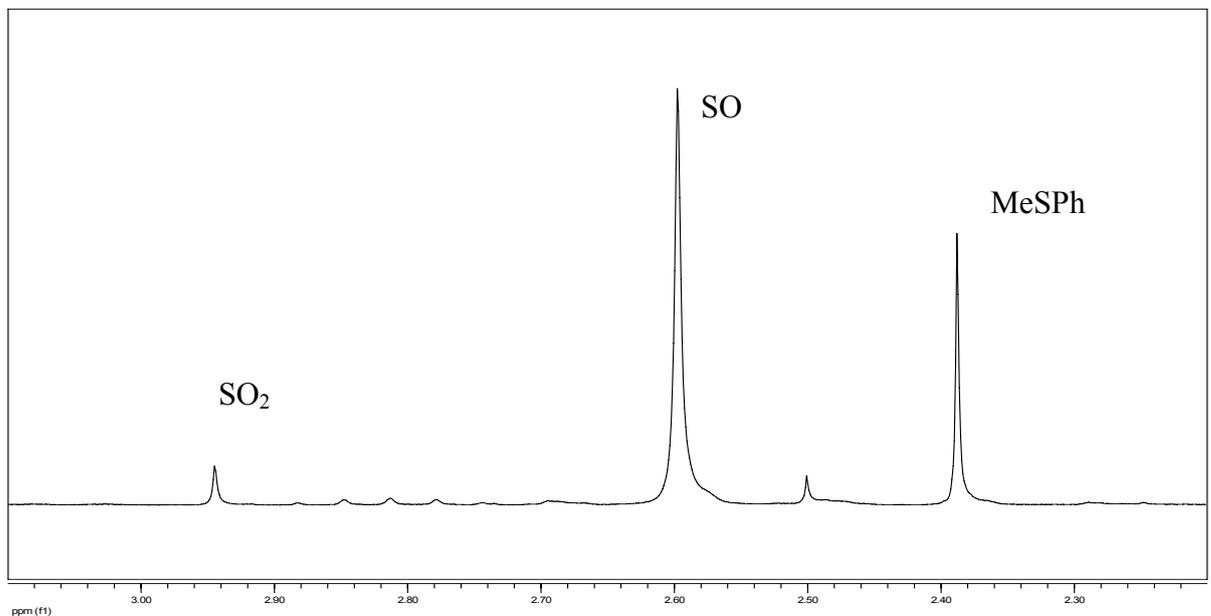


Abbildung 82: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) der Katalysereaktion mit der Entstehung des Methylphenylsulfoxids (SO) und des Methylphenylsulfons (SO<sub>2</sub>)

Bei der Anwendung von Ligand **B** und VO(OiPr)<sub>3</sub> (1:1) *in situ* wurde ein Verhältnis Komplex:Oxidans:Sulfid von 1:10:10 und 1:100:100 verwendet. Wie die Daten in der Tabelle 18 zeigen, verläuft die Reaktion mit 1% Katalysator langsamer. Auch nach sechs Stunden ist die Reaktion noch nicht beendet. Das Verhältnis SO:SO<sub>2</sub> wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, und der Enantiomeren-Überschuss (e.e.) durch HPLC-Analyse. Der e.e. war in beiden Fällen gleich Null.

**Tabelle 18: Oxidation von MeSPH mit CHP in Gegenwart von Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> bzw. Komplex 10 bei Raumtemperatur**

Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	Verbrauch an Oxidans (%)	Reaktionsdauer
L <sub>B</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> (1:1), 10% Kat.	79 : 21	78	10 Min.
	78 : 22	100	6 h
L <sub>B</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> (1:1), 1% Kat.	97 : 3	77	10 Min.
	91 : 9	94	6 h
	89 : 11	100	12 h
Komplex <b>10</b> 10% Kat.	99 : 1	54	10 Min.
	96 : 4	100	1:30 h
Komplex <b>10</b> 5% Kat.	88 : 12	84	10 Min.
	86 : 14	100	1 h

Ligand **B** und VO(OiPr)<sub>3</sub> wurden weiterhin auch in einen Verhältnis 2:1 umgesetzt. Der dabei entstehende Komplex **10** wurde in einem Verhältnis zum CHP und Sulfid von 1:10:10 und 1:20:10 (5% Kat. Bezogen auf CHP) eingesetzt. In letzterem Falle verläuft die Oxidation des Methylphenylsulfids schneller (nach einer Stunde ist das Oxidans komplett verbraucht), und auch der Anteil an Sulfon (SO<sub>2</sub>) ist größer (siehe Tabelle 18). Das Verhältniss SO:SO<sub>2</sub> ändert sich im Reaktionsverlauf nur unwesentlich. Der Enantiomeren-Überschuss wurde in diesem Fall durch Hinzufügen eines chiralen Hilfsreagenzes, dem Pirkle-Alkohol ((*R*)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol) (Abbildung 83), bestimmt. Die NMR-Spektren der Enantiomeren (+)MeSOPh und (-)MeSOPh sind in optisch inaktiven Lösungsmitteln identisch. In optisch aktivem Medium (bei Zugabe von Pirkle-Alkohol (P-A)) bilden sich diastereomere Anlagerungskomplexe (Abbildung 84), die unterschiedliche Spektren liefern.<sup>157</sup>

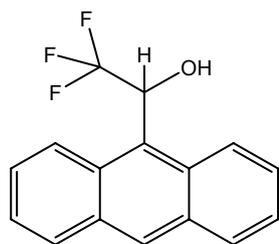


Abbildung 83: Pirkle-Alkohol (P-A)

Im Pirkle-Alkohol sind zwei Wasserstoffatome (das Hydroxylproton und das Benzylproton), in Wasserstoffbindungen mit den Sulfoxiden involviert (Abbildung 84).

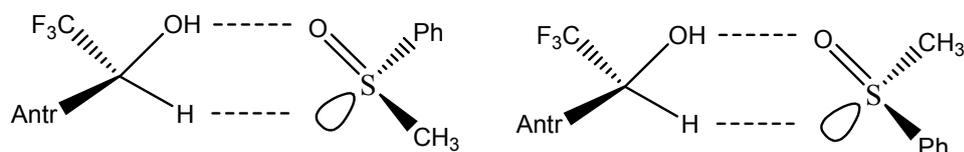


Abbildung 84: Bildung der diastereomeren Anlagerungskomplexe durch die Interaktion des Pirkle-Alkohols (Antr steht für Anthranyl) mit den zwei Enantiomeren des Sulfoxides (MeSOPh)

Die Methylgruppe, die *syn* zur Antranylgruppe liegt, wird abgeschirmt durch den aromatischen Substituenten. Wegen dieser Abschirmung tauchen die Protonen der *syn*-Methylgruppe im Vergleich denen der *anti*-Methylgruppe bei höherem Feld auf.<sup>158</sup>

Auch bei dieser Reaktion ergab sich ein e.e. von Null.

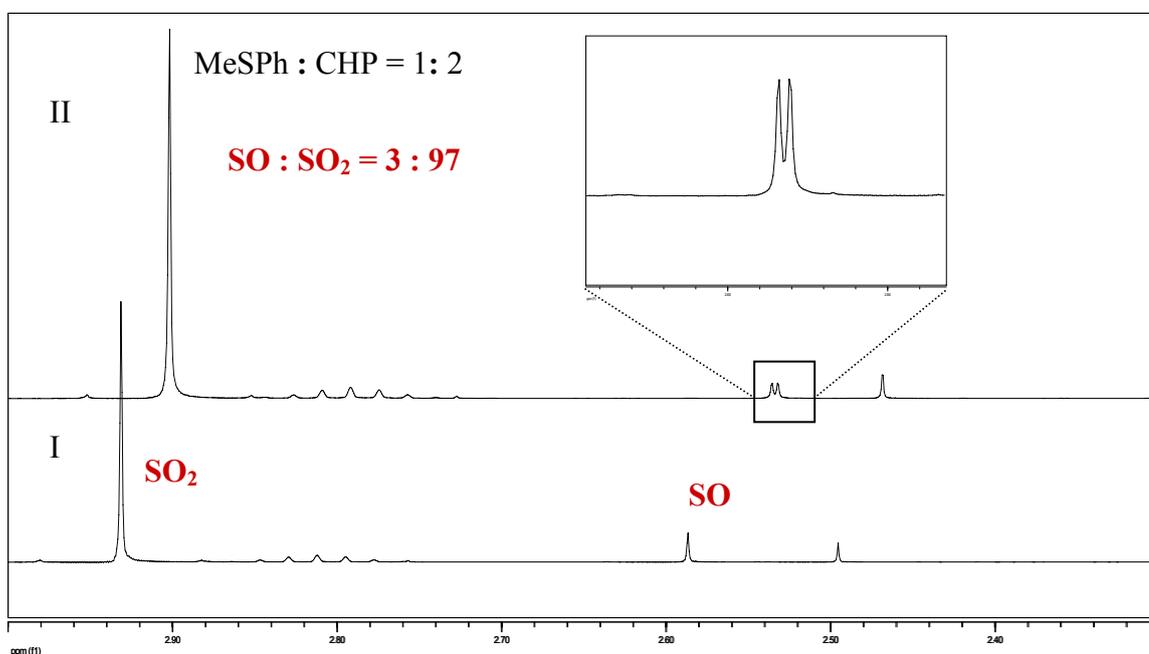
Wie schon im Kapitel 4.3 erwähnt, wurde der zweizählige Ligand **B** durch die Hydrolyse der Estergruppe in einen dreizähligen Liganden überführt. Es entstand der Komplex **12**, der ebenfalls als Katalysator eingesetzt wurde, und zwar im Verhältnis Komplex:Oxidans:Sulfid 1:10:10. Die Reaktion verlief sehr langsam; erst nach 19 Stunden waren 95% des Oxidans verbraucht. Es bildete sich nur das Methylphenylsulfoxid (SO) als Racemat.

Komplex **13**, der bei der Umsetzung von Ligand **C** und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  (2:1) entsteht, wurde im Verhältnis 1:10:10 und 1:20:10 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Bei 100%igem Überschuss an CHP verläuft die Reaktion langsamer (erst nach sechs Stunden ist das Oxidans verbraucht), und das Methylphenylsulfoxid (SO) geht fast vollständig in Methylphenylsulfon ( $\text{SO}_2$ ) über. Die Diskriminierung der beiden Enantiomeren des MeSOPh erfolgte hier auch über die beiden Diastereomeren, die mit Pirkle-Alkohol gebildet werden. Das Methylsignal des MeSOPh (SO) (Abbildung 85, I) wird nach Zugabe von ca. 5 Äquivalenten Pirkle-Alkohol in Richtung Hochfeld verschoben und in zwei Signale

aufgespalten, deren Intensitätsverhältnis den e.e. ergibt (Abbildung 85, II). Die integrale Intensität der beiden Signale ist aber gleich groß, d. h. der e.e. ist Null.

**Tabelle 19: Oxidation von MeSPh mit CHP in Gegenwart der Komplexe 13 und 15**

Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	Verbrauch an Oxidans (%)	Reaktionsdauer
Komplex 13, 10% Kat.	94 : 6	100	45 Min.
Komplex 13, 5% Kat.	20 : 80	79	10 Min.
	9 : 91	85	40 Min.
	7 : 93	86	1 h
	3 : 97	100	6 h
Komplex 15 10% Kat.	99 : 1	100	10 Min.
Komplex 18 10% Kat.	92 : 8	100	10 Min.



**Abbildung 85: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Katalysereaktion mit Komplex 13 (5%). Unten (I) – Spektrum am Ende der Reaktion, Oben (II) nach Zugabe des Pirkle-Alkohols. SO steht für das Sulfoxid, SO<sub>2</sub> für das Sulfon. Wie der Ausschnitt zeigt, liegt SO als Racemat vor.**

Schließlich wurden auch der Vanadium(IV) Komplex **15** und der Schiffbase-Komplex **18** als Katalysator (jeweils 10 Mol-%) in dieser Reaktion eingesetzt. Die Reaktion verlief sehr schnell, nach zehn Minuten war das Oxidans verbraucht (siehe Tabelle 19).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der Oxidation des MeSPh mit CHP die Oxidation mit den Katalysator Komplex **8** (der vom  $L_A$  und  $VO(OiPr)_3$  gebildet wird) und dem Vanadium(IV) Komplex **15** schneller verläuft, als mit den anderen Katalysatoren. Bei einem größeren Anteil an Oxidans wird das Sulfoxid (SO) erwartungsgemäß zum größeren Teil zum Sulfon ( $SO_2$ ) oxidiert. Dass keine Enantioselektivität zu beobachten ist, kann durch das Vorhandensein von Isomeren (Gerüstflexibilität des Katalysators) und der Bildung von Dimeren/Oligomeren in Lösung erklärt werden.

#### 4.4.2 Oxidation von Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) mit CHP

Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) wurde mit Cumylhydroperoxid sowohl bei Raumtemp. als auch bei  $-20^\circ C$  nach folgendem Reaktionsschema umgesetzt (Abbildung 86):

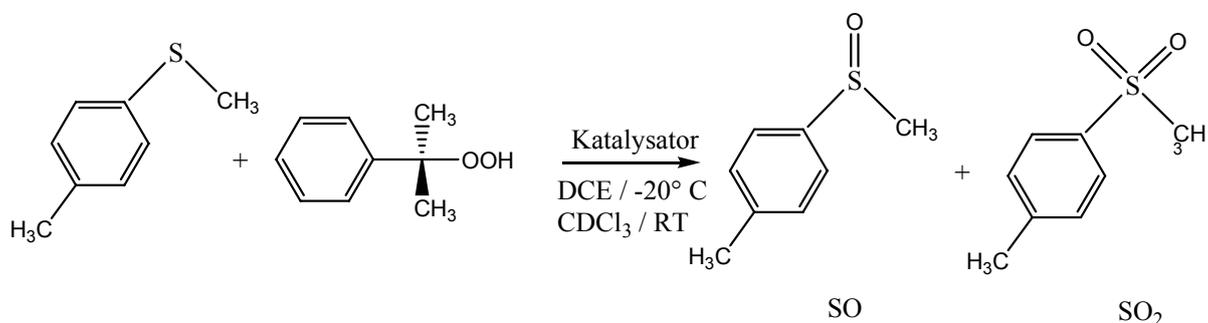


Abbildung 86: Oxidation von MeSpTol mit CHP

Als Katalysatoren wurden Ligand **A** mit  $VO(OiPr)_3$  *in situ*, Komplex **8**, Ligand **B** mit  $VO(OiPr)_3$  *in situ*, und Ligand **B** verseift mit  $VO(OiPr)_3$  *in situ* verwendet (vergl. Abbildung 76).

$L_A$  und  $VO(OiPr)_3$  wurden *in situ* im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Das Verhältnis Komplex:Oxidans:Sulfid betrug 1:10:10. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Oxidation von MeSpTol mit CHP in Gegenwart von Ligand A + VO(OiPr)<sub>3</sub>, und Komplex 8

Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	Verbrauch an Oxidans (%)	e.e.(%)	Reaktionsdauer
L <sub>A</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> RT	98 : 2	100	8.6 (R)	10 Min
L <sub>A</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> -20° C	93 : 7	82	37.9 (R)	2 h
Komplex 8 10% Kat. (-20° C)	100 : 0	72	29.7 (R)	2 h

Die Reaktion läuft bei höheren Temperaturen schneller (nach 10 Minuten ist die Reaktion vollständig abgelaufen) als bei Tieftemperatur. Dass der e.e. Wert bei -20° C höher ist als bei Raumtemperatur ist auch aus der Literatur bekannt.<sup>159</sup> Nach den Gesetzen der chemischen Kinetik (Eyring Gleichung):

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (19)$$

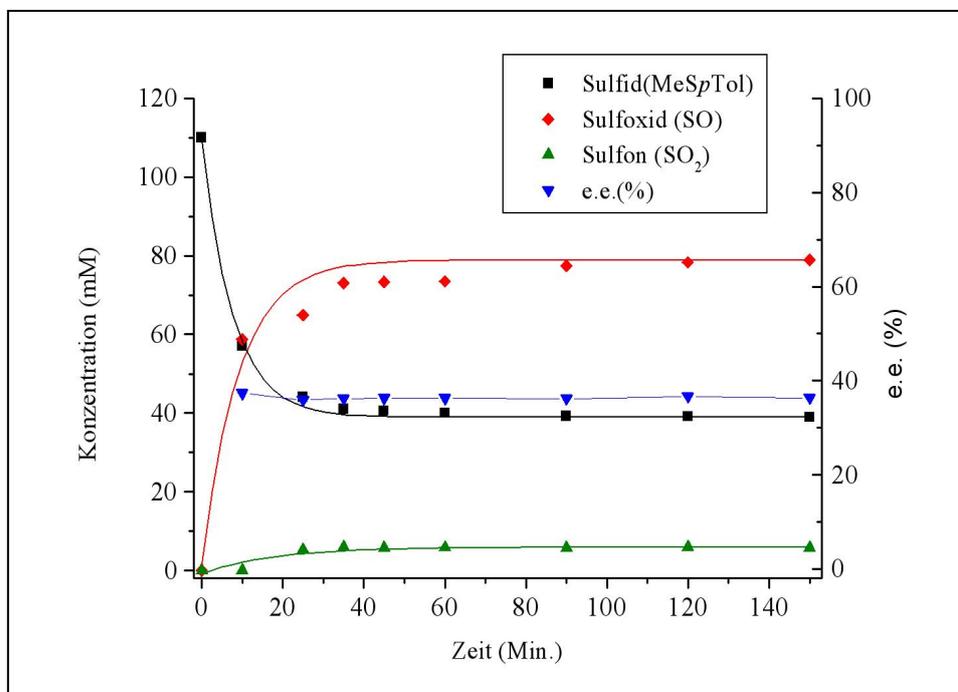
( $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $k_B$  = Boltzmannkonstante,  $T$  = Temperatur,  $h$  = Planksche Konstante,  $\Delta G$  = freie Aktivierungsenthalpie und  $R$  = allgemeine Gaskonstante) folgt, dass die Stereoselektivität um so höher ist, je größer der Unterschied der Gibbs-Energien (freien Enthalpien) der zu den beiden Enantiomeren führenden diastereomeren Übergangszustände, und je niedriger die Temperatur ist:

$$\ln \frac{E_+}{E_-} = \frac{\Delta \Delta G}{RT} \quad (20)$$

$E_+$  = Masse des im Überschuss gebildeten Enantiomeren,  $E_-$  = Masse des im Unterschuss gebildeten Enantiomeren. Stereoselektive Synthesen werden daher bei möglichst niedrigeren Temperaturen durchgeführt<sup>160</sup>

In Abbildung 87 ist der Verlauf der Sulfoxidation des MeSpTol mit L<sub>A</sub> und VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ* bei -20° C dargestellt. Die Konzentration an Sulfid nimmt im Laufe der Reaktion ab und die des Sulfoxids und Sulfons nehmen zu. Es ist bemerkenswert, dass nach 120 Minuten

die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Der e.e. bleibt während des Reaktionsverlaufs konstant bei 37%. Vergleicht man diesen Wert mit den e.e. Werten derselben Oxidation und unter denselben Bedingungen, jedoch mit Santonis Komplex als Katalysator (Struktur siehe Abbildung 67),<sup>133</sup> so ergibt sich hier ein um 12% höherer Wert.



**Abbildung 87: Reaktionsverlauf der Oxidation von MeSpTol mit Ligand A und VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ* als Katalysator**

Komplex **8**, der sich bei der Umsetzung von L<sub>A</sub> mit VO(OiPr)<sub>3</sub> bildet, wurde auch hier wieder als Katalysator eingesetzt. Die Ergebnisse (Tabelle 20) zeigen, dass sich bei der Sulfoxidation kein Sulfon bildet, die Ausbeute und der e.e. Wert sind kleiner als bei der Umsetzung mit L<sub>A</sub> + VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ*. Das ist auch zu erwarten, da sich *in situ* der Peroxokomplex, der für den Sauerstofftransfer bei der Sulfoxidation zuständig ist, schneller bildet, als wenn der fertige Komplex direkt in der Katalyse eingesetzt wird.

Weiterhin wurden Ligand **B** und VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ* im Verhältnis 1:1 und 2:1 eingesetzt. Das Verhältnis Komplex:Oxidans:Sulfid betrug 1:10:10. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur und bei -20° C durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse finden sich in Tabelle 21.

Tabelle 21: Oxidation von MeSpTol mit CHP in Gegenwart von Ligand B und VO(OiPr)<sub>3</sub> im Verhältnis 1 : 2 und 2 : 1

Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	Verbrauch an Oxidans (%)	e.e.(%)	Reaktionsdauer
L <sub>B</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> (1 : 1), RT	97 : 3	100		10 Min
L <sub>B</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> (1 : 1), -20° C	92 : 8	100	1.5	2:30 h
L <sub>B</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub> (2 : 1), -20° C	100 : 0 94 : 6	36.7 66	2.1 (R) 2.5 (S)	2 h 24 h

Wie auch im Falle L<sub>A</sub> + VO(OiPr)<sub>3</sub> verläuft die Sulfoxidation mit L<sub>B</sub> + VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ* bei Raumtemperatur viel schneller als bei -20° C. Bei einem Verhältnis L<sub>B</sub>:VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2:1 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Wie man der Abbildung 88, rechts, entnehmen kann, ist die Reaktion auch nach 24 Stunden noch nicht vollständig abgelaufen; es wurden nur 66 % an Oxidans verbraucht.

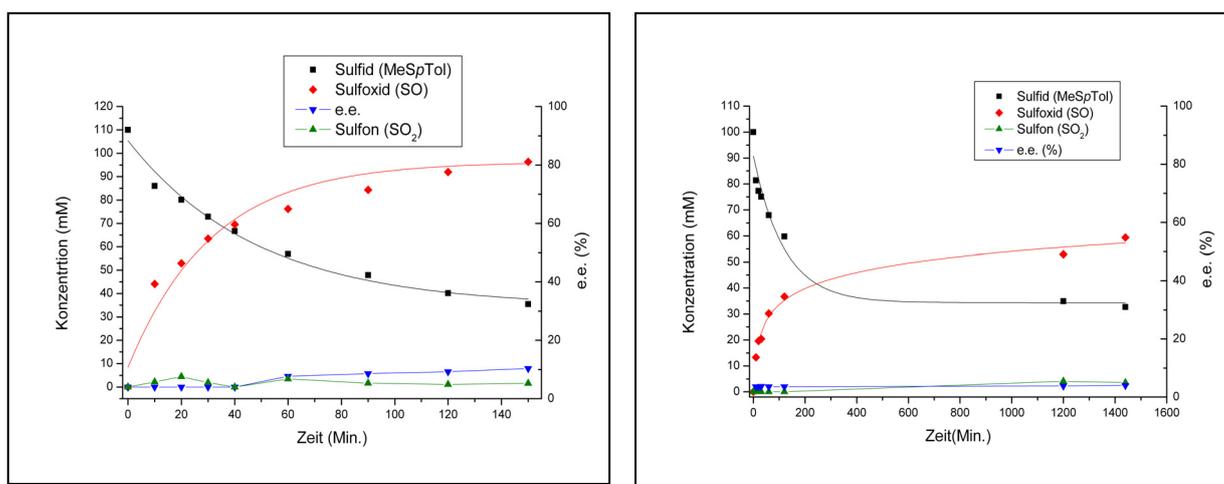


Abbildung 88: Reaktionsverläufe der Oxidation von MeSpTol mit Ligand B und VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ* bei einem Verhältnis Ligand: Metall 1 : 1 (Grafik links) und 2 : 1 (Grafik rechts)

Der Enantiomeren-Überschuss an Sulfoxid ist sehr gering; es liegt praktisch keine Enantioselektivität vor. Eine denkbare Erklärung für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit könnte im Falle eines Verhältnisses von 2:1 (Ligand:VO(OiPr)<sub>3</sub>) die Bildung des Komplexes **11** sein, der aus sterischen Gründen keinen Zugang des Oxidans zum Vanadium ermöglicht.

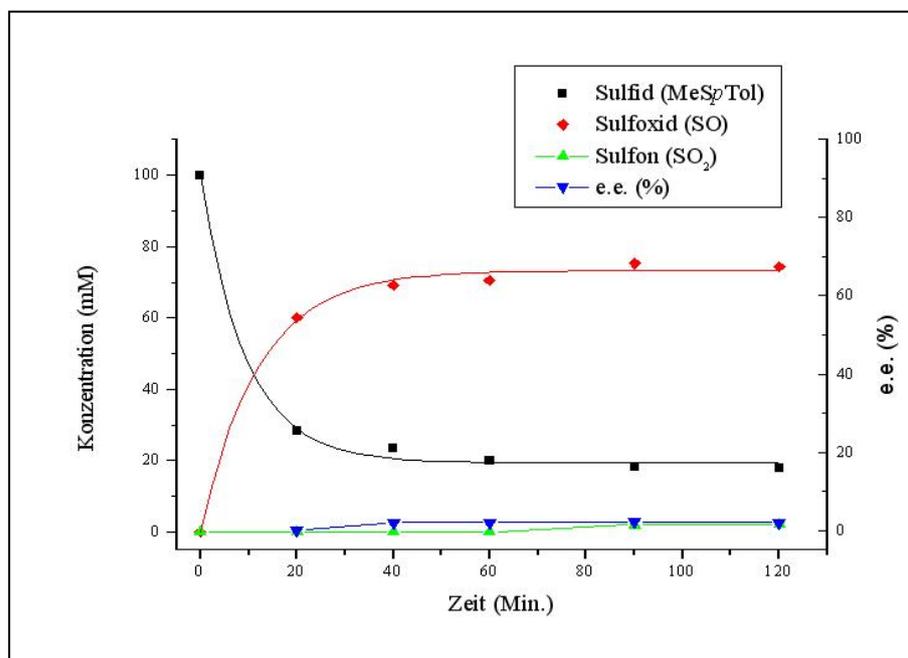
Es wurde auch ein Ansatz mit nur 1 Mol-% Katalysator durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit war hier aber ebenfalls sehr gering: nach 16 Stunden Reaktionszeit wurden nur 38% des Oxidans verbraucht.

Die Reaktion mit dem verseiften Liganden **B** und  $\text{VO}(\text{OiPr})_3$  *in situ* wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  bei einem Verhältnis Ligand: $\text{VO}(\text{OiPr})_3$  von 1:1 und 2:1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

**Tabelle 22: Oxidation von MeSpTol mit CHP in Gegenwart des hydrolysierten Liganden B und  $\text{VO}(\text{OiPr})_3$  in den Verhältnissen 1 : 2 und 2 : 1 bei  $-20^\circ\text{C}$**

Katalysator	SO : $\text{SO}_2$	Verbrauch an Oxidans (%)	e.e.(%)	Reaktionsdauer
$\text{L}_B$ hydrolysiert + $\text{VO}(\text{OiPr})_3$ (1 : 1)	97: 3	72	-	2 h
$\text{L}_B$ hydrolysiert + $\text{VO}(\text{OiPr})_3$ (2 : 1)	97: 3	86	2.2 (S)	2 h

Eine Veränderung des Verhältnisses Ligand: $\text{VO}(\text{OiPr})_3$  wirkt sich weder auf die Selektivität noch auf die Reaktionsdauer aus. In Abbildung 89 ist der Reaktionsverlauf der Oxidation bei einem Verhältnis von 2:1 gezeigt. Die Koordination der Carboxylatfunktion an das Vanadium erbringt keine zusätzliche chirale Induktion.



**Abbildung 89: Reaktionsverlauf der Oxidation von MeSpTol mit dem verseiften Liganden und  $\text{VO}(\text{OiPr})_3$  (im Verhältnis 2 : 1) *in situ***

#### 4.4.3 Oxidation von Benzylphenylsulfid (BzSPh) mit CHP

Benzylphenylsulfid (BzSPh) wurde mit Cumylhydroperoxid bei Raumtemperatur und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  nach folgendem Reaktionsschema umgesetzt (Abbildung 90):

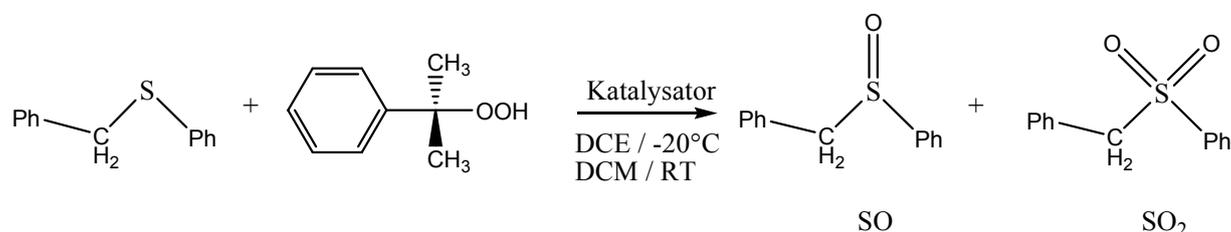


Abbildung 90: Oxidation von BzSPh mit CHP.

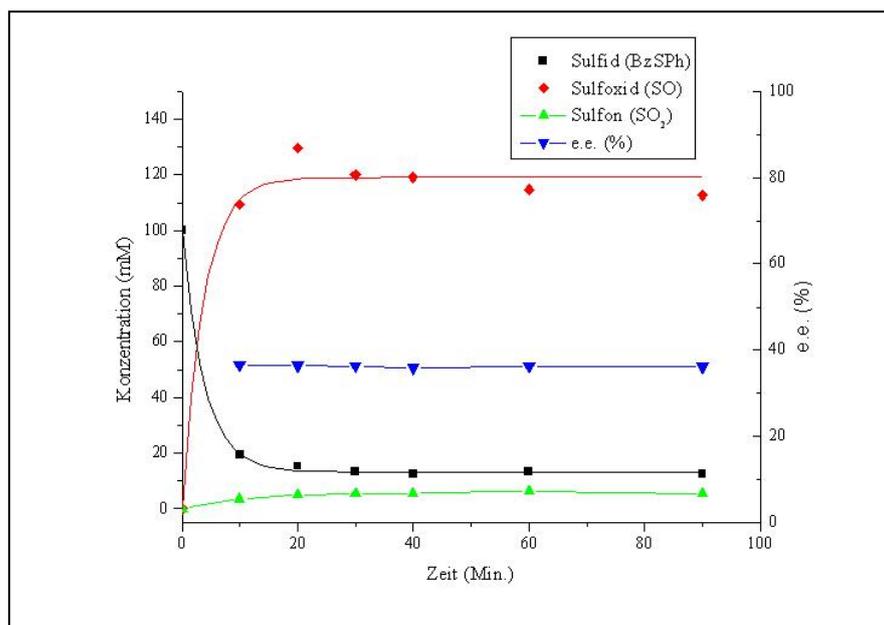
Als Katalysatoren wurden Ligand **A** mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  *in situ*, Ligand **B** mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  *in situ*, sowie die Komplexe **12** und **15** eingesetzt (vergl. Abbildung 76).

Ligand **A** und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt; das Verhältnis Komplex:Oxidans:Sulfid betrug 1:10:10. Die Daten sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Oxidation von BzSPh mit CHP in Gegenwart von Ligand **A** mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  und Ligand **B** mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$

Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	Verbrauch an Oxidans (%)	e.e.(%)	Reaktionsdauer
L <sub>A</sub> + $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ RT		100		10 Min
L <sub>A</sub> + $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ $-20^{\circ}\text{C}$	96 : 4	100	36.7 (R)	20 Min
L <sub>B</sub> + $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ $-20^{\circ}\text{C}$	100 : 0	72	0.65	5 h

Der Reaktionsverlauf in Abbildung 91 zeigt, dass die Sulfoxidation nach 20 Minuten vollständig abgelaufen war. Der Enantiomeren-Überschuss an Sulfoxid betrug 36.7%.



**Abbildung 91:** Reaktionsverlauf der Oxidation von BzSPh mit Ligand A und VO(OiPr)<sub>3</sub> *in situ*

Eine vergleichbare Umsetzung mit L<sub>B</sub> und VO(OiPr)<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1 führte erst nach fünf Stunden zu einem Umsatz von 72% des Oxidans (siehe Tabelle 23). Dieser Katalysator zeigte keine Enantioselektivität.

Der Komplex **12**, der durch die Umsetzung des hydrolysierten Liganden **B** mit VO(OiPr)<sub>3</sub> gebildet wird, erwies sich als Katalysator ungeeignet.

Bei der Verwendung des Vanadium(IV)-Komplexes **15** in der Sulfoxidation von BzSPh bei Raumtemperatur und einem Verhältnis Kat.:CHP:BzSPh = 1:10:10 war die Reaktion nach 10 Minuten vollständig abgelaufen. Der Gehalt an Sulfoxid konnte nicht bestimmt werden, da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Protonen der Benzylgruppe des BzSPh und BzSOPh sehr nahe beieinander liegen (4.03 bzw. 4.04 ppm).

In Tabelle 24 sind die Parameter derjenigen Reaktionen zusammengestellt, für die passable Enantioselektivität beobachtet wurde. Zusammenfassend kann folgendes ausgeführt werden:

Tabelle 24: Oxidation von MeSpTol und BzSPh mit CHP in Gegenwart von Ligand A mit VO(OiPr)<sub>3</sub> und Komplex **8** bei -20° C

Sulfid	Katalysator	SO : SO <sub>2</sub>	Verbrauch an Oxidans (%)	e.e.(%)	Zeit
MeSpTol	L <sub>A</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub>	93 : 7	82	37.9 (R)	2 h
MeSpTol	Komplex <b>8</b>	100 : 0	70	29.7 (R)	2 h
BzSPh	L <sub>A</sub> + VO(OiPr) <sub>3</sub>	96 : 4	100	36.7 (R)	20 Min.

(1) Die besten Ergebnisse bezüglich Enantioselektivität wurden bei -20° C mit dem sich aus Ligand A und VO(OiPr)<sub>3</sub> bildeten Katalysatoren erhalten. Hinsichtlich Selektivität ist der Komplex **8** überlegen (100% Sulfoxid).

(2) Eine bessere Enantioselektivität erhält man, wenn der Katalysator *in situ* eingesetzt wird.

(3) Die Oxidation des BzSPh verläuft viel schneller als die Oxidation des MeSpTol. Das kann am höheren sterischen Anspruch der Reste am Schwefel im BzSPh liegen. Interessanterweise sind die Ergebnisse, was den e.e. Wert betrifft, bei den beiden Sulfiden vergleichbar, anders als bei der Sulfoxidation derselben Sulfide mit Santonis Komplex, bei der sich für die Sulfide MeSpTol und BzSPh unterschiedliche e.e. ergaben.

(4) Für eine gute Enantioselektivität, muss der Komplex mindestens über zwei chirale Zentren verfügen, und es muss in der Koordinationssphäre des Vanadiumions ausreichend Platz für die Bildung des Peroxokomplexes sein.

## 5 Zusammenfassung

Vanadatabhängige Haloperoxidasen aus marinen Algen verfügen auch über eine Sulfidperoxidase-Aktivität, wobei prochirale Sulfide (Thioether) mittels Wasserstoffperoxid bei mäßiger Enantioselektivität zu chiralen Sulfoxiden oxidiert werden. Im aktiven Zentrum dieser Enzyme befindet sich Vanadat(V) koordiniert an einen Imidazolyl-Stickstoff eines Histidinrestes. Das Vanadium, in trigonal-bipyramidaler Umgebung, aktiviert als Lewisäure Peroxid und ermöglicht so den nukleophilen Zugriff durch das Substrat.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die strukturelle und funktionelle Modellierung des aktiven Zentrums der Haloperoxidasen. Hierzu wurden zunächst verschiedene (potenziell) zwei- bis vierzählige chirale Aminoalkohole ( $L_A$  bis  $L_E$ ; vergl. Abbildung Z1) durch Umsetzung von *R*-Styrenoxid mit Glycin-Derivaten synthetisiert und charakterisiert. Zusätzlich wurde die aus Glycylserin und Salicylaldehyd gebildete Schiffsche Base  $L_F$  eingesetzt.

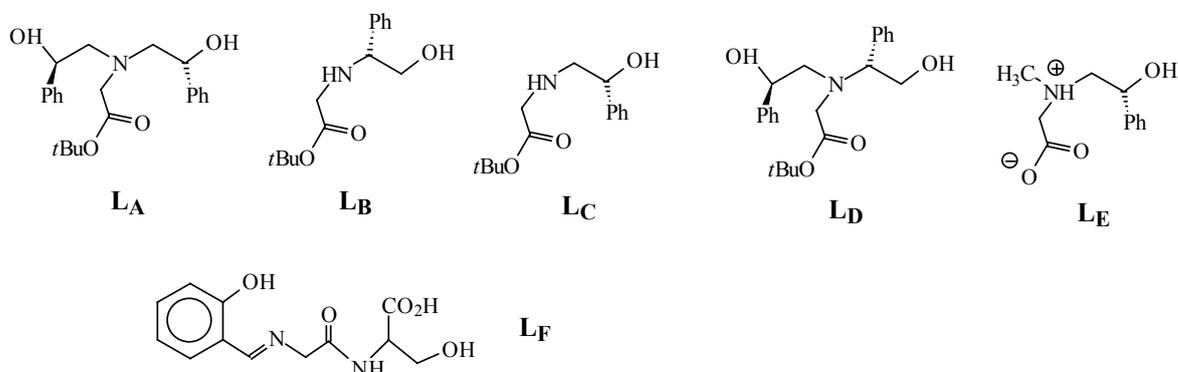
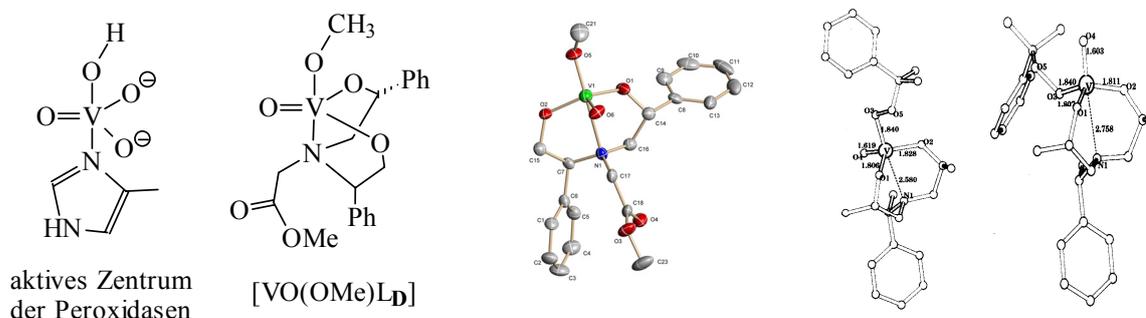


Abbildung Z1: In dieser Arbeit dargestellte Liganden

Die Struktur der Liganden  $L_B$ ,  $L_C$  und  $L_E$ , sowie des durch eine Nebenreaktion gebildeten Phenylethylglycols konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden.  $L_E$  kristallisiert als Zwitterion. Durch das Ausbilden intermolekularer Wasserstoffbrücken aggregieren die Liganden im Kristallverband zu Dimeren ( $L_B$  und  $L_C$ ) bzw. zu Ketten ( $L_E$ ).

Durch Umsetzung der in der Regel zuvor entschützten Liganden mit  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  oder  $\text{VO}(\text{acac})_2$  ( $\text{acac} = \text{Acetylacetonat}(1-)$ ) konnten eine Reihe von Oxovanadium(IV)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{VOL}(\text{LM})_n]$  ( $\text{LM}$  z.B. THF, *t*BuOH, DMSO, MeOH;  $n = 1$  oder  $2$ ) synthetisiert und u.a. durch EPR-Spektroskopie charakterisiert werden. Aufgrund der Größe der parallelen Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten ( $A_z \approx 173\text{-}179 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) ist ein äquatorialer Donorsatz aus dem Imin-N, dem Carboxylat-O sowie zwei Solvensmolekülen wahrscheinlich.

Die Umsetzung der Liganden mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  ergab die fünffach koordinierten Oxovanadium(V)-Komplexe  $[\text{VO}(\text{OMe})\text{L}]$ . In den  $^{51}\text{V}$  NMR-Spektren dieser Komplexe treten in der Regel zwei Signale (um  $-460$  ppm relativ zu  $\text{VOCl}_3$ ) auf. Zur Erklärung können entweder Strukturisomere (mit axialer bzw. äquatorialer Oxogruppe bei trigonal-bipyramidaler Geometrie) herangezogen werden, oder Gleichgewichte zwischen Monomeren und Oligomeren. Im Falle des Liganden  $\text{L}_D$  wurde der Komplex  $R,R$ - $[\text{VO}(\text{OMe})\text{L}_D]$  in kristalliner Form erhalten ( $\text{L}_D$  ist der durch Umesterung aus  $\text{L}_D$  entstehende Methylester). Ihm liegt leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie ( $\tau = 0,72$ ) mit der Oxogruppe in äquatorialer Position zugrunde. Der Komplex ist damit ein gutes strukturelles Modell für das aktive Zentrum der Peroxidasen; vergl. Abbildung Z2 links und Mitte.



**Abbildung Z2:** Aktives Zentrum der vanadatabhängigen Haloperoxidasen (links), ein Modellkomplex (Mitte), und die DFT-Struktur des Peroxointermediats (rechts)

Sowohl die isolierten Komplexe als auch die „*in situ*“ Systeme Ligand/ $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  wurden als Katalysatoren für die Oxidation prochiraler Sulfide (Methyl-phenylsulfid, Methyl-*p*-Tolylsulfid, Benzylphenylsulfid) eingesetzt. Als Oxidationsmittel diente Cumylhydroperoxid (CHP), typischerweise im Molverhältnis Sulfid:CHP:Kat = 10:10:1 bei absoluten Konzentrationen an Sulfid und Oxidans von 0.1 M. Enantiomeren-Überschüsse

(e.e.) wurden durch HPLC bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nach Zugabe von *R*-Pirkle-Alkohol ermittelt. Als Intermediat konnten  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopisch Peroxokomplexe der Zusammensetzung  $[\text{VO}(\text{CHP})\text{L}]$  identifiziert werden. DFT-Rechnungen zeigen, dass die organische Peroxogruppe *end-on* gewinkelt an Vanadium koordiniert und entweder in äquatorialer oder axialer Position steht (Abbildung Z2, rechts; der Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren beträgt 3.2 kcal/mol).

In den meisten Fällen entsteht neben dem Sulfoxid auch Sulfon; die Selektivität der verschiedenen Katalysatoren bezüglich der Bildung von Sulfoxid liegt aber bei 80-100%, bei Umsatzzeiten von 10 Minuten bis zu mehreren Stunden. Die e.e. betragen zwischen 0 und 38%. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Enantioselektivität wurden mit dem *in situ* System  $\text{L}_\text{A}/\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  (Abbildung Z3) erzielt, die besten Ergebnisse hinsichtlich Selektivität (100%) mit dem Komplex  $[\text{VO}(\text{OMe})\text{L}_\text{A}]$ . Die insgesamt wenig befriedigenden Enantioselektivität ist wahrscheinlich in der Gerüstflexibilität der fünffach koordinierten Komplexe begründet. Gleichwohl konnte mit dieser Arbeit gezeigt werden, dass die chiralen Oxovanadium(V)-Komplexe mit den Aminoalkoholato-Liganden das aktive Zentrum der Peroxidasen nicht nur strukturell sondern, hinsichtlich der Sulfidperoxidase-Aktivität, auch funktionell modellieren.

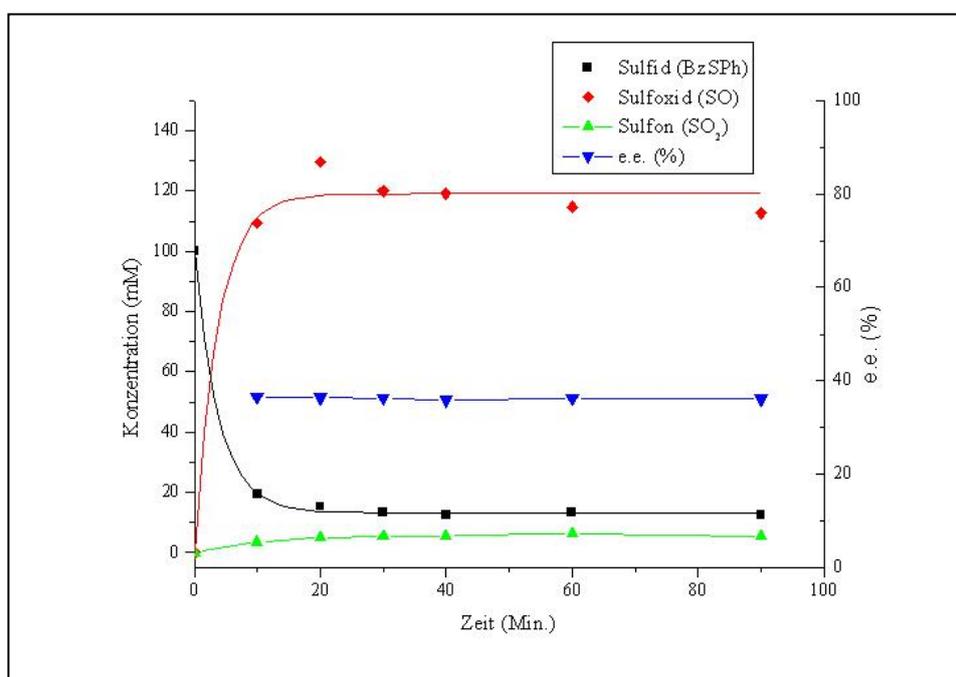
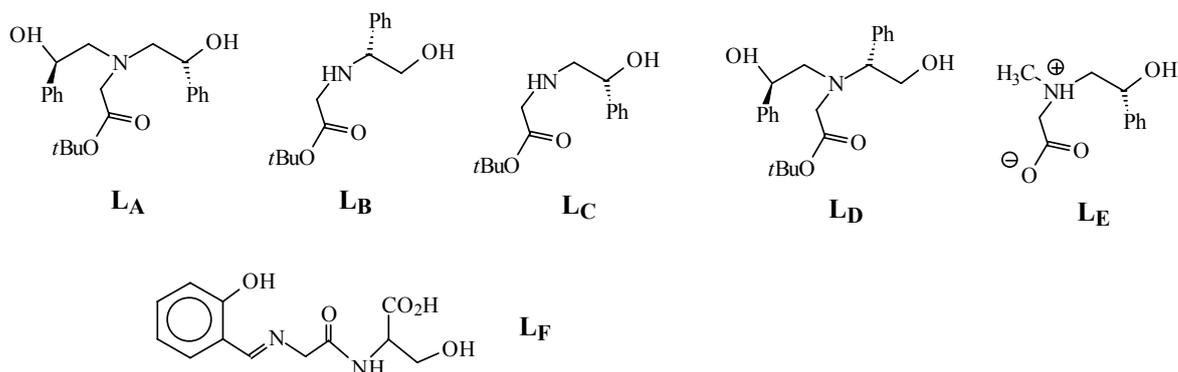


Abbildung Z3: Zeitlicher Verlauf der Umsetzung zwischen Benzylphenylsulfid und Cumylhydroperoxid mit dem Katalystorsystem  $\text{L}_\text{A}/\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$

## 6 Summary

Vanadate-dependent haloperoxidases from marine algae also exhibit a sulfide-peroxidase activity, i.e. prochiral sulfides (thioethers) are oxidised by hydrogenperoxide to chiral sulfides with medium enantio-selectivity. The active centre of these enzymes contains vanadate coordinated to an imidazolyl-nitrogen of a histidine. The vanadium centre is in a trigonal-bipyramidal environment. It acts as a Lewis acid, activating peroxide and thus making it accessible to a nucleophilic attack of the substrate.

The present investigation aims towards structural and functional models of the active centre of haloperoxidases. For this purpose, several (potentially) bi- to tetradentate chiral aminoalcohols ( $L_A$  to  $L_E$ , see Figure S1) were synthesised by reaction of *R*-styreneoxide with glycine derivatives, and characterised. In addition, the Schiff base formed from glycyl-serine and salicylaldehyde was employed.



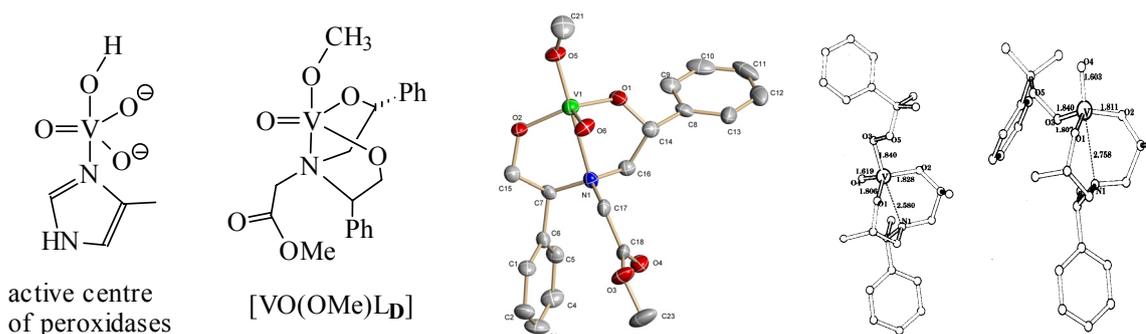
**Figure S1: Ligands employed in the present study**

The structures of  $L_B$ ,  $L_C$  and  $L_E$ , as well as the structure of phenyl-ethylenenglycol formed in a side-reaction, were ascertained by X-ray structure analyses.  $L_E$  crystallises as a zwitter ion. Intermolecular hydrogen bridges in the crystalline state result in the formation of dimers ( $L_B$  and  $L_C$ ) and chain structures ( $L_E$ ).

Reaction of the (usually deprotected) ligands with  $VOSO_4$ ,  $VOCl_2(thf)_2$  or  $VO(acac)_2$  ( $acac$  = acetylacetonate(1-)) yielded a number of oxovanadium(IV) complexes of general composition  $[VOL(LM)_n]$  ( $LM$  e.g. THF, *t*BuOH, DMSO, MeOH;  $n = 1$  or  $2$ ) which have been characterised, inter alia, by EPR spectroscopy. According to the size of the parallel

component of the hyperfine coupling constant ( $A_z \approx 173\text{-}179 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), the equatorial ligand set likely comprises the imine-N, the carboxylate-O and two solvent molecules.

Reaction of the ligands with  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  lead to the penta-coordinated oxovanadium(V) complexes  $[\text{VO}(\text{OMe})\text{L}]$ . In the  $^{51}\text{V}$  NMR spectra of these complexes, commonly two resonances (around  $-460$  ppm relative to  $\text{VOCl}_3$ ) are observed. This can be explained either by the presence of two structural isomers with an axial or equatorial orientation of the oxo group in a trigonal-bipyramidal arrangement, or by an equilibrium between monomers and oligomers. In the case of ligand  $\text{L}_D$ , the complex  $R,R$ - $[\text{VO}(\text{OMe})\text{L}_D]$  ( $\text{L}_D$  is the methyl ester, derived from  $\text{L}_D$  by re-esterification) could be obtained in crystalline form. Vanadium is in a slightly distorted, trigonal-bipyramidal environment ( $\tau = 0.72$ ), with the oxo group in equatorial position. The complex is thus a good structural model for the active centre of the peroxidases; compare Figure S2.



**Figure S2: Active centre of the vanadate-dependent haloperoxidases (left), a model complex (centre), and the DFT structures of the peroxo intermediate (right)**

Both, the isolated complexes and the “*in situ*” systems ligand/ $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  were employed as catalysts for the oxidation of prochiral sulfides (methyl-phenylsulfide, methyl-*p*-tolylsulfide, benzyl-phenylsulfide). Cumyl-hydroperoxide (CHP) was employed as the oxidant. A typical molar ratio was sulfide:CHP:catalyst = 10:10:1, with an absolute concentration of 0.1 M for the sulfide and the oxidant. The enantiomeric excess (e.e.) was determined by HPLC or by  $^1\text{H}$  NMR after addition of *R*-Pirkle alcohol. Intermediately formed peroxo complexes  $[\text{VO}(\text{CHP})\text{L}]$  could be identified by  $^{51}\text{V}$  NMR. DFT calculations show that the organic peroxo group is coordinated in the tilted end-on fashion to vanadium either in equatorial or in axial position (Figure S2, right; the difference in energy amounts to 3.2 cal/mol).

In most cases, sulfone is formed along with sulfoxide; the selectivity with respect to the formation of sulfoxide varies from 80-100%. Reaction times for complete conversion are 10 minutes to several hours. The e.e. range from 0 and 38%. The best results with respect to enantio-selectivity have been obtained with the *in situ* system  $L_A/VO(OiPr)_3$  (Figure S3), the best results with respect to selectivity, *viz.* 100%, with the complex  $[VO(OMe)L_A]$ . The overall unspectacular enantio-selectivity possibly reflects the flexibility of the penta-coordinated complexes. Nonetheless, it has been demonstrated in the present work, that the chiral complexes containing aminoalcoholato ligands not only structurally but also functionally model the sulfideperoxidase activity of the active centre of vanadate-dependent haloperoxidases.

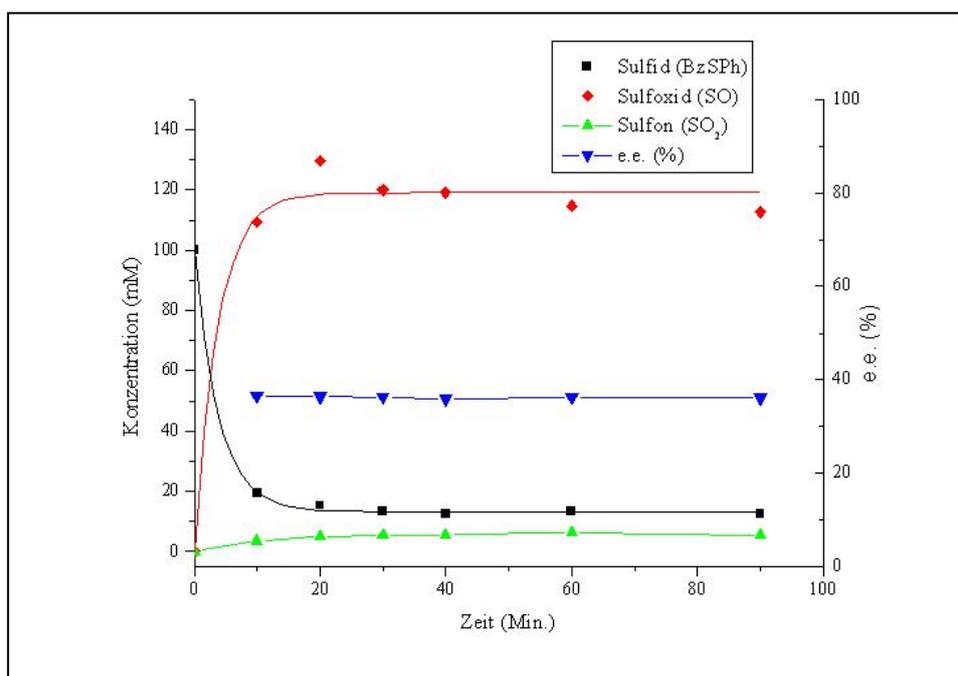


Figure S3: Time course of the reaction between benzyl-phenylsulfide and cumylhydroperoxide in the presence of the catalyst system  $L_A/VO(OiPr)_3$

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Physikalische Untersuchungsmethoden

#### 7.1.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-1720 FT-IR Spektrometer im Bereich von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge präpariert (falls erforderlich unter Stickstoffatmosphäre). Flüssigkeiten wurden als Filme zwischen zwei KBr-Platten aufgenommen.

#### 7.1.2 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern Gemini 200 BB der Firma Varian und dem Advance 400 der Firma Bruker in 5 mm-Röhrchen aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Messungen erfolgten bei 200 MHz über einen Messbereich von 0 - 14 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden bei 100 MHz im Bereich 0 - 200 ppm und die  $^{51}\text{V}$ -NMR Spektren bei 105 MHz im Bereich -1000 – 300 ppm aufgenommen. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen wurde als interner Standard TMS benutzt; die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren wurden relativ zu  $\text{VOCl}_3$  (als externem Standard) aufgenommen.

#### 7.1.3 Elementaranalysen

Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde durch Mikroverbrennungsanalyse auf den Geräten CHN-O-Rapid der Firma Heraeus und Carlo Erba 1108 von der Analytischen Servicegruppe des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg bestimmt.

Die Vanadiumbestimmungen wurden photometrisch bei 460 nm mit einem Shimadzu UV-160 - Spektrophotometer durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einer Mischung aus

---

HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgeschlossen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reduziert und Vanadium als [VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> bestimmt.

#### 7.1.4 Massenspektroskopie

Elektronenspray-Ionisation massenspektroskopische Analysen wurden auf einem Gerät MAT 311A der Firma Varian bei 70 eV durchgeführt. FAB<sup>+</sup>-Spektren wurden auf einem Gerät 70-250S der Firma VG-Analytical mit Xenon als Stoßgas und Meta-nitrobenzylalkohol als Matrix aufgenommen.

#### 7.1.5 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren wurden mit den Geräten Cary 50 Scan und Cary 5E in Quarzküvetten von 1 cm Kantenlänge aufgenommen. Die Proben wurden im Bereich 200 – 800 nm vermessen.

#### 7.1.6 EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden auf dem Gerät ESP-300 E der Firma Bruker bei 9.74 GHz bei Raumtemperatur (isotrop) und bei Tieftemperatur (ca. 100K, anisotrop) aufgenommen. Die Messungen erfolgten in 4 mm-Probenröhrchen oder in Kapillaren. Die Probenkonzentration betrug ca. 1 – 2 mM. Die Auswertung der Spektren erfolgte über eine Simulation mit dem Programm SimFonia der Firma Bruker.<sup>129</sup>

#### 7.1.7 Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristalle durchgeführt, die unter Schutzgasatmosphäre in ein inertes, zähflüssiges Paraffinöl eingebettet wurden. Die Messung der Reflexe erfolgte nach der  $\omega/2\theta$ -Methode und wurde mit Mo-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$ ) auf einem Diffraktometer mit einem Flächenzähler SMART APEX CCD der Firma Bruker aufgenommen. Die Frames wurden mit dem Programm SAINT<sup>161</sup> ausgelesen und die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS<sup>162</sup>. Die Raumgruppe wurde aufgrund von systematischen Auslöschbedingungen mit dem Programm XPREP<sup>163</sup> bestimmt.

Das Phasenproblem (nach der direkten Methode) und die Strukturverfeinerung wurden mit Hilfe des Programms SHELXS-97 gelöst.<sup>164</sup> Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert und die Wasserstoffatome wurden entweder gefunden oder in ideale Positionen gerechnet (Reiter Modell) und isotrop verfeinert. Die Strukturzeichnungen wurden mit den Programmen XSHELL<sup>163</sup>, XP<sup>163</sup> und Mercury<sup>165</sup> angefertigt.

Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen befinden sich im Anhang und sind beim Cambridge Chrystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt.

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

Die gaschromatographischen und HPLC Analysen wurden in Italien / Universität Padua durchgeführt.

Auf einem Hewlett-Packard 5890 series II Gerät mit einer FFAP EC-1000 Kapillarsäule (30 m × 0.32 mm, Schichtdicke 0.25 µm) erfolgten die gaschromatographischen Analysen. Es wurden folgende Instrument-Bedingungen beachtet: Starttemperatur 60° C für 2 Minuten, Rate 15° C / min, Endtemperatur 210° C für 20 Minuten.

Der Enantiomeren-Überschuss (e.e.) von Sulfoxiden wurde durch eine HPLC-Analyse auf einem Shimadzu LC-10AT Gerät, unter Verwendung eines UV Shimadzu SPD-10A ( $\lambda = 241$  nm) Detektors und mit einem R5A Shimadzu Chromatopac Integrator bestimmt. Als chirale Säule wurde Chiralcel OD benutzt. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus Hexan / Isopropanol – 9 / 1 (Durchflussrate 0.6 mL / min, Druck 14 kg / cm<sup>2</sup>) verwendet.

Für die bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktionen wurde der e.e.-Wert mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie unter Verwendung des chiralen Auxiliars (R)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol bestimmt.

## 7.2 Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Da die Vanadiumverbindungen sauerstoff- bzw. feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden die Reaktionen unter Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff im Exsikkator aufbewahrt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und über regeneriertem Molekularsieb aufbewahrt.

- 
- Dichlormethan wurde 24 Stunden über Calciumhydrid gekocht und anschließend auf Molekularsieb (4Å) destilliert.
  - Methanol und Ethanol wurden über Magnesiumspäne (ca. 5g / L Alkohol und ein paar Tropfen CCl<sub>4</sub>) sechs Stunden unter Rückfluss gekocht und auf Molekularsieb (3Å) destilliert.
  - 1,2-Dichlorethan wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt (3 mal mit 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / L Lösungsmittel), mit Wasser gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und anschließend auf Phosphorpentoxid destilliert.
  - THF und Toluol wurden über Natrium gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.
  - CDCl<sub>3</sub> und andere deuterierten Lösungsmittel wurden analog absolutiert.
  - Cumylhydroperoxid (Fluka, 84%) wurde bei 0° C über Molekularsieb aufbewahrt.
  - Das Molekularsieb (3Å und 4Å) wurde für 24 Stunden bei 200° C regeneriert.

Ausgangskemikalien wurden über den einschlägigen Fachhandel (Acros Organics, Aldrich, Fluka, Merck u.a.) bezogen und ohne weitere Reinigung in den Synthesen eingesetzt.

### 7.2.1 Allgemeine Arbeitstechniken für die katalytische Oxidation von Sulfiden

Es wurden katalytische Reaktionen sowohl bei Raumtemperatur (ca. 20° C) als auch bei -20° C durchgeführt.

#### Durchführung bei Raumtemperatur (RT)

Die katalytischen Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt. Zunächst wurden 0.01 mmol des Katalysators in das NMR-Röhrchen gegeben und ein <sup>1</sup>H-NMR- und ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen. Sodann wurden 0.10 mmol des Oxidationsmittels (84% Cumylhydroperoxid mit 16% Cumen) hinzugegeben und ein weiteres Spektrum aufgenommen. Weiterhin wurden 0.10 mmol des Sulfids mittels einer Hamilton-Spritze zugesetzt, und erneut ein Spektrum aufgenommen. Um die katalytische Reaktion zu verfolgen, wurde bis zum Ende der Reaktion alle 10 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Das Ende der Reaktion wird durch das Verschwinden des Signals für das Cumylhydroperoxid angezeigt. Das Verhältnis Sulfoxid:Sulfon wurde durch den Vergleich der Intergrale der entsprechenden Signale bestimmt.

Auf Grund des hohen Überschusses an Substrat wurden nur die Signale von Sulfid, Oxidationsmittel und Oxidationsprodukten bei der Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berücksichtigt.

Um den Enantiomerenüberschuss zu bestimmen, wurden 5 Äquivalente eines chiralen Hilfsreagenzes, nämlich Pirkle-Alkohol ((*R*)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol), hinzugefügt und wiederum ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

#### Durchführung bei $-20^\circ\text{C}$

In einem 1 mL-Reaktor wurden 0.110 mmol Sulfid, 0.010 mmol Komplex oder 0.011 mmol Ligand und 0.010 mmol  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  *in situ* und 0.07 mmol Benzophenon als internen Standard in 1 mL 1,2-Dichlorethan gelöst. Die Lösung wurde danach auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren und Stickstoffatmosphäre wurden danach 0.110 mmol des Oxidationsmittels (84% Cumylhydrperoxid mit 16% Cumen) hinzugegeben. Nach definierten Zeitintervallen wurden 50  $\mu\text{L}$  der Reaktionslösung entnommen, durch Zugabe eines Überschuss an Dibutylsulfid sofort gequenchet, und die Reaktionsmischung mittels GC und HPLC untersucht. Die GC lieferte die Information über das Verhältnis  $\text{SO}:\text{SO}_2$ , und mit der HPLC wurde der Enantiomerenüberschuss ermittelt.

#### Methode des internen Standards:

Bei bekannten Responsfaktor (F) von Sulfid (S), Sulfoxid (SO) und Sulfon ( $\text{SO}_2$ ), der experimentell bestimmt wurde, und bei bekannter Konzentration des internen Standards (IS), erhält man die Menge des Produktes aus den Integralen der Signale in Bezug auf das Integral des Standards:

$$[\text{Pr odukt}] = \frac{\text{Integral Pr odukt}}{\text{Integral IS}} \cdot \frac{[\text{IS}]}{F} \quad (21)$$

Der Enantiomerenüberschuss wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\text{e.e.}(R)(\%) = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \cdot 100 \quad (22)$$

---

$$\text{e.e.}(S)(\%) = \frac{[S] - [R]}{[R] + [S]} \cdot 100 \quad (23)$$

Folgende Retentionszeiten ( $T_R$ ) und Faktoren ( $F$ ) wurden für die entsprechenden Sulfide, Sulfoxide und Sulfone ermittelt:

- Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol), Methyl-*p*-tolylsulfoxid (MeSO*p*Tol), Methyl-*p*-tolylsulfon (MeSO<sub>2</sub>*p*Tol)

$T_R(\text{Sulfid}) = 9.27 \text{ Min}$	$F_S = 0.75$
$T_R(\text{Sulfoxid}) = 16.39 \text{ Min}$	$F_{SO} = 0.52$
$T_R(\text{Sulfon}) = 21.78 \text{ Min}$	$F_{SO_2} = 0.55$
$T_R(\text{IS}) = 17.94 \text{ Min}$	
$T_R(\text{Sulfoxid})(R) = 18.95$	
$T_R(\text{Sulfoxid})(S) = 21.42$	

- Benzylphenylsulfid (BzSPh), Benzylphenylsulfoxid (BzSOPh), Benzylphenylsulfon (BzSO<sub>2</sub>Ph)

$T_R(\text{Sulfid}) = 14.51 \text{ Min}$	$F_S = 0.96$
$T_R(\text{Sulfoxid}) = 17.20 \text{ Min}$	$F_{SO} = 0.43$
$T_R(\text{Sulfon}) = 17.49 \text{ Min}$	$F_{SO_2} = 0.73$
$T_R(\text{IS}) = 13.75 \text{ Min}$	
$T_R(\text{Sulfoxid})(R) = 23.98 \text{ Min}$	
$T_R(\text{Sulfoxid})(S) = 30.03 \text{ Min}$	

## 7.3 Darstellungsmethoden

### 7.3.1 Synthese und Charakterisierung der Liganden

Die Liganden **A**, **B** und **C** wurden nach modifizierten Literaturangaben,<sup>103</sup> synthetisiert.

#### 7.3.1.1 Darstellung des Liganden **A**, *tert*-Butyl 2-(bis(2-hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetat

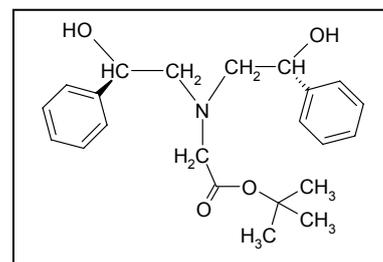
In einem Rundkolben wurden 9.18 g (0.15 mol) Kieselgel 60 (Merck, 230 – 400 mesh ASTM) mit 1.5 mL (10.9 mmol) *tert*-Butylglycinat versetzt und dazu 2.09 mL (18.26 mmol) (*R*)-Styrenoxid zugetropft. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur sechs Tage gerührt und durch Flash-Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt. Als Eluent wurde erstens Hexan : Essigester 7 : 3 verwendet und langsam die Polarität erhöht bis zu Hexan : Essigester 1 : 2. Der hellgelbe ölarartige Ligand **A** wurde im Exikkator über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. R<sub>f</sub> = 0.36 (Hexan : Essigester 1.5 : 1).

Ausbeute: 1.27 g (37.65%).

#### Charakterisierung:

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:

3305 ν(OH); 3084, 3062, 3028 ν(Aryl-H); 2980, 2928, 2904 ν(C-H); 2850 ν(N-CH<sub>2</sub>); 1732 ν(C=O); 1603, 1493 ν(C=C Ring); 1455, 1410 δ(C-H); 1368 δ(CH<sub>3</sub>), δ(COH); 1221, 1088 δ(C-N); 1145, 1088, 1039 ν(C-O), ν(C-OC); 756, 745, 699 δ(Aryl-H).



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ(Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.39-7.26 (m, 10H, aromatisch); 4.74-4.71 (dd, 3.03; 2H, CH<sub>2</sub>-CH(Ph)-OH); 3.45 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-COO(*t*Bu)); 3.02-2.98 (dd, 3.07, 13.6; 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH) und 2.75-2.69 (dd, 10.2, 13.6; 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH); 1.5 (s, 9H, COO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) [ppm],  $\delta$ (Zuordnung): 171.50 ( $\text{CH}_2\text{-COO}t\text{Bu}$ ); 139.44, 128.57, 127.71, 127.93 (aromatisch); 81.37 ( $\text{COO-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 70.63 ( $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Ph})\text{OH}$ ); 64.19 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}(\text{Ph})\text{OH}$ ); 58.01 ( $\text{N-CH}_2\text{-COO}t\text{Bu}$ ); 28.06 ( $\text{COO-C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_4$

( $M = 371.48 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 71.12 (71.13), H 7.92 (7.87), N 3.73 (3.77).

**FAB-MS** [(Zuordnung), relative Intensität (%):  $m/z = 372$  [(M+1), 68]; 316 [(M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+2H)<sup>+</sup>, 34]; 298 [(M-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 34]; 264 [(M-(CH(Ph)OH)<sup>+</sup>, 77]; 208 [(M-(CH(Ph)OH+H)<sup>+</sup>, 100].

### 7.3.1.2 Darstellung des Liganden B, tert - Butyl 2 - ((S) - 2 - hydroxy-1-phenyl-ethylamino) - acetat

Der Ligand **B** wurde analog zu Ligand **A** hergestellt. Durch Umkristallisieren aus einer  $\text{H}_2\text{O} : \text{MeOH}$  (1 : 2) Mischung wurden nadelförmige, farblose Kristalle erhalten.  $R_f = 0.31$  (Hexan : Essigester 1.5 : 1).

Ausbeute: 0.84 g (36.70%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3313  $\nu$ (N-H); 3152  $\nu$ (OH); 3031, 2985  $\nu$  (Aryl-H); 2941, 2920  $\nu$ (C-H); 2868  $\nu$ (N-CH<sub>2</sub>); 1736  $\nu$ (C=O); 1602, 1493  $\nu$ (C=C Ring); 1584  $\delta$ (N-H); 1454, 1429  $\delta$ (C-H); 1367, 1349  $\delta$ (CH<sub>3</sub>),  $\delta$ (COH); 1245, 1232  $\nu$ (C-N); 1161, 1070, 1039  $\nu$ (C-O),  $\nu$ (C-OC); 761, 704  $\delta$ (Aryl-H).

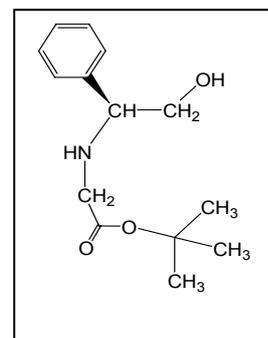
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]:

7.37-7.27 (m, 5H, aromatisch); 3.8-3.7 (m, 4.2, 8.4 und 10.8; 2H,  $\text{CH}(\text{Ph})\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 3.64-3.59 (dd, 8.4 und 10.8; 1H,  $\text{NH-CH}(\text{Ph})\text{-CH}_2(\text{OH})$ ); 3.30-3.16(dd, 17.4 und 41.2; 2H,  $\text{NH-CH}_2\text{-COO}(t\text{Bu})$ ); 1.43(s, 9H,  $\text{CH}_2\text{-COO}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) [ppm],  $\delta$ (Zuordnung): 171.44 ( $\text{CH}_2\text{-COO}t\text{Bu}$ ); 139.62, 128.43, 127.55, 127.23 (aromatisch); 81.19 ( $\text{COO-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 66.80 ( $\text{CH}(\text{Ph})\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 64.30 ( $\text{NH-CH}(\text{Ph})\text{-CH}_2$ ); 49.26 ( $\text{HN-CH}_2\text{-COO}t\text{Bu}$ ); 28.09 ( $\text{COO-C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$

( $M = 251.33 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 67.03 (66.91), H 8.49 (8.42), N 5.25 (5.57).



**MS** (70 eV, EI) [(Zuordnung), relative Intensität (%):  $m/z = 252$  [(M+1), 2]; 220 [(M-CH<sub>2</sub>OH) oder (M-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>), 52]; 194 [(M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2]; 176 [(CH<sub>2</sub>=C(Ph)-NH-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>), 2]; 164 [(Ph-CH=NH-CH<sub>2</sub>-COOH)<sup>+</sup>, 100]; 150 [(HO-CH<sub>2</sub>-CH(Ph)-NH=CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 35]; 118 [(CH<sub>2</sub>=N=CH-Ph)<sup>+</sup>, 45]; 103 [(N≡C-Ph), 17]; 57 [(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14]; 41 [(CH<sub>2</sub>=N<sup>+</sup>=CH<sup>-</sup>), 10]

### 7.3.1.3 Darstellung des Liganden C, tert-Butyl 2 - ((R) - 2 - hydroxy-2-phenyl - ethylamino)- acetat

Der Ligand C wurde analog zu Ligand A und B hergestellt. Durch Umkristallisieren aus einer H<sub>2</sub>O : MeOH (1 : 2) Mischung wurden nadelförmige, farblose Kristalle erhalten.

$R_f = 0.09$  (Hexan : Essigester 1.5 : 1).

Ausbeute: 0.45 g (19.81%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:

3328  $\nu$ (N-H); 3152  $\nu$ (OH); 3030, 2987  $\nu$  (Aryl-H); 2930  $\nu$ (C-H); 2856  $\nu$ (N-CH<sub>2</sub>); 1728  $\nu$ (C=O); 1601, 1489  $\nu$ (C=C Ring); 1583  $\delta$ (N-H); 1448, 1414, 1393  $\delta$ (C-H); 1367, 1349  $\delta$ (CH<sub>3</sub>),  $\delta$ (COH); 1232  $\nu$ (C-N); 1163, 1143, 1079, 1062  $\nu$ (C-O),  $\nu$ (C-OC); 754, 698  $\delta$ (Aryl-H)

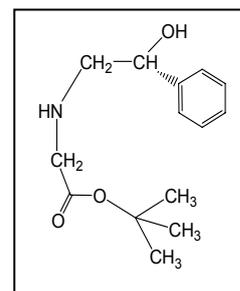
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>/TMS)  $\delta$ (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]:

7.39-7.28 (m, 5H, aromatisch); 4,74-4,67 (dd, 3.5 und 8.9; 1H, CH<sub>2</sub>-CH(Ph)-OH); 3.36(s, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-COO(*t*Bu)); 2.98-2.90 und 2.78-2.68 (dd und dd, 3.5, 12.3 und 9.0, 12.3; 1H und 1H, NH-CH<sub>2</sub>-CH(Ph)OH); 1.46(s, 9H, CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>/TMS) [ppm],  $\delta$ : 171.35 (CH<sub>2</sub>-COO*t*Bu); 142.11, 128.09, 127.23, 125.53 (aromatisch); 81.23 (COO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 71.58 (CH<sub>2</sub>-CH(Ph)OH); 56.71 (N-CH<sub>2</sub>-CH(Ph)OH); 51.00 (N-CH<sub>2</sub>-COO*t*Bu); 27.80 (COO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

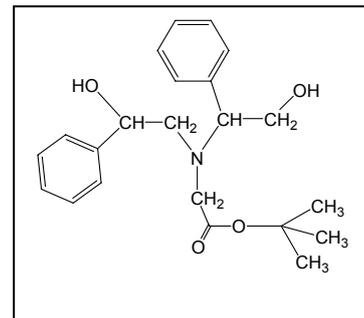
**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>

(M = 251.33 g mol<sup>-1</sup>): C 67.00 (66.91), H 8.15 (8.42), N 5.40 (5.57).



### 7.3.1.4 Darstellung des Liganden **D**, *tert*-Butyl 2-(2-hydroxy-2-phenyl-, 2-hydroxy 1-phenyl-ethyl)amino)acetat

Der Ligand **D** wurde analog zu den Liganden **A**, **B** und **C** hergestellt. Da er nur in sehr geringer Menge erhalten wurde und sich durch die Flash-Chromatographie nur sehr schwer gereinigt werden konnte, lies er sich nicht eindeutig charakterisieren.



### 7.3.1.5 Darstellung des Liganden **E**, 2-(*N*-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-*N*-methylamino)acetat

Der Ligand **E** wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.<sup>107,108,109,110</sup>

In einem Rundkolben wurden 0.74 g (4 mmol) Sarcosin *tert*-Butylester-Hydrochlorid in 2.5 mL Ethanol gelöst und mit Natronlauge auf pH = 8 eingestellt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde langsam 1 mL (8 mmol) (*R*)-Styrenoxid hinzugefügt und fünf Tage unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit ca. 30 mL Chloroform extrahiert. Durch das Einengen der wässrigen Lösung wurde der Ligand **E** in Form nadelförmiger Kristalle erhalten.

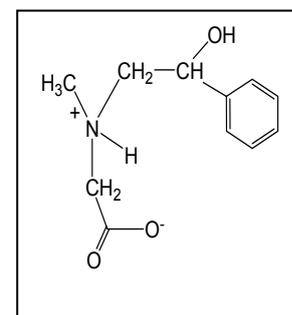
Ausbeute: 0.080 g (9.55%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:

3435  $\nu$ (OH); 3063  $\nu$ (Aryl-H); 2957  $\nu$ (C-H); 2789  $\nu$ (N-CH<sub>2</sub>); 2425  $\nu$ (<sup>+</sup>NH); 1631  $\nu_{\text{antisym}}$ (COO<sup>-</sup>); 1494  $\nu$ (C=C Ring); 1457  $\delta$ (C-H); 1401  $\delta$ (COH); 1325  $\nu_{\text{sym}}$ (COO<sup>-</sup>); 1244  $\nu$ (C-N); 1158, 1059  $\nu$ (C-O); 762, 703  $\delta$ (Aryl-H)

**<sup>1</sup>H-NMR:** nicht genügend Substanz



### 7.3.1.6 Darstellung des Liganden F, (E)-2-(2-Hydroxybenzylidenamino)-N-(1-carboxy-2-hydroxyethyl)acetamid

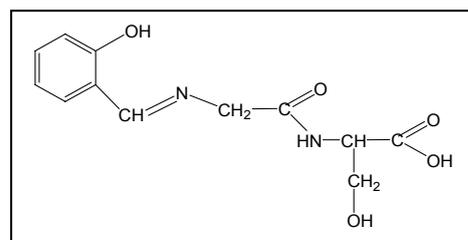
In einem Rundkolben wurden 0.32 g (2 mmol) Glycylserin und 0.28 g (2.3 mmol) Salicylaldehyd in 25 mL Methanol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für 45 Minuten erhitzt. Bei der Abkühlung der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde ein gelber Niederschlag erhalten. Die Reaktionsmischung wurde sodann 24 Stunden in Tiefkühlschrank bewahrt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.27 g (50.5%)

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3435, 3306  $\nu(\text{N-H})$ ; 3176  $\nu(\text{OH})$ ; 2953  $\nu(\text{Aryl-H})$ ; 2924  $\nu(\text{C-H})$ ; 2845  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1686, 1664  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ; 1556, 1514  $\delta(\text{N-H})$ ; 1447, 1405, 1380  $\delta(\text{C-H})$ ,  $\delta(\text{COH})$ ; 1259  $\nu(\text{C-N})$ ; 1141, 1089, 1065  $\nu(\text{C-O})$ ; 681  $\delta(\text{Aryl-H})$ .



**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO)  $\delta$ (Multiplizität, Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]:

8.56 (s, 1H,  $\text{CH=N}$ ); 8.30 (d, 1H,  $\text{CO-NH-CH}$ ); 7.47-7.50 (dd, 1H, aromatisch); 7.32-7.37 (m, 1H, aromatisch); 6.88-6.93 (m, 2H, aromatisch); 4.31 (s, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CO}$ ), 4.06-4.17 (m, 3H,  $\text{NH-CH-CH}_2\text{-OH}$ )

**DEPTQ** (DMSO) [ppm],  $\delta$ : 54.80 ( $\text{NH-CH}(\text{CH}_2)\text{-C}$ ), 60.79 ( $\text{N-CH}_2\text{-C}$ ), 61.14 ( $\text{CH-CH}_2\text{-OH}$ ), 116.41, 118.54, 131.65, 132.71 ( $\text{CH- aromatisch}$ ), 168.25 ( $-\text{CH=N}-$ ).

**Elementaranalyse** (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $M = 266.25 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 39.15, H 6.15, N 16.09. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

**MS** (70 eV, EI) [(Zuordnung), relative Intensität (%):  $m/z = 266$  [M, 2]; 134 [(M-CO-NH-CH(CH<sub>2</sub>-OH)-COOH), 9]; 114 [(CO-NH-CH(CH<sub>2</sub>-OH)-COOH) oder (CO-NH-CH(CH<sub>2</sub>-OH)CO), 100]; 85 [(CH=N-CH<sub>2</sub>-CO-NH + H), 19]; 57 [(CH(CH<sub>2</sub>-OH)-C + H), 13]; 44 [(CH-CH<sub>2</sub>-OH) oder (COO<sup>-</sup>), 28].

## 7.3.2 Synthese und Charakterisierung der Vanadium(IV)komplexe

### 7.3.2.1 Reaktionen mit Vanadylsulfat $VOSO_4$

#### 7.3.2.1.1 Darstellung des Komplexes 1

0.602 g (2.40 mmol) Ligand **B** wurden mit 0.378 g (1.20 mmol)  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  bei  $50^\circ C$  in 25 mL EtOH :  $H_2O$  (1:2) hydrolysiert. Anschließend wurden 0.303 g (1.20 mmol) in ca. 5 mL Wasser gelöstes  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  langsam zugetropft. Die Lösung färbte sich langsam braun-grau und gegen Reaktionsende schließlich grün. Es bildete sich ein weißer Niederschlag von  $BaSO_4$ , der abfiltriert wurde. Nach zwei Stunden Rühren unter Rückfluss bei  $50^\circ C$ , bildete sich ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.1165 g.

#### **Charakterisierung:**

**IR** (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:

3434  $\nu(OH)$ ; 2918  $\nu(C-H)$ ; 1630  $\nu_{antisym}(COO^-)$ ; 1454  $\delta(C-H)$ ; 1309  $\nu_{sym}(COO^-)$ ; 1188  $\nu(C-N)$ ; 1113, 1074  $\nu(C-O)$ ; 979  $\nu(V=O)$ ; 760, 702  $\delta(Aryl-H)$ ; 637, 609  $\nu(M-O)$ .

**Elementaranalyse** (%) für  $C_{10}H_{11}NO_4(LM)_{1-2}$ : C 25.31, H 2.73, N 5.26. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

#### 7.3.2.1.2 Darstellung des Komplexes 2

Der Komplex **2** wurde analog zu Komplex 1 hergestellt, es wurde hier statt Ligand **B** der Ligand **C** verwendet.

Ausbeute: 0.2682 g.

#### **Charakterisierung:**

**IR** (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:

3436  $\nu(OH)$ ; 1635  $\nu_{antisym}(COO^-)$ ; 1443  $\delta(C-H)$ ; 1308  $\nu_{sym}(COO^-)$ ; 1244  $\nu(C-N)$ ; 1155  $\nu(C-O)$ ; 985  $\nu(V=O)$ ; 746  $\delta(Aryl-H)$ ; 506  $\nu(M-O)$ .

**UV-VIS** (DMSO), [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]) : 819 (21), 573(16.5), 335 (250).

**Elementaranalyse** (%) für  $C_{10}H_{11}NO_4(LM)_{1-2}$ : C 28.51, H 3.03, N 5.20. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

### 7.3.2.2 Reaktionen mit Vanadylchlorid $VOCl_2(thf)_2$

#### 7.3.2.2.1 Darstellung von Komplex 3, [2-((S)-2-Hydroxy-1-phenylethylamino)acetato]-bis-tetrahydrofuran-oxovanadium(IV)

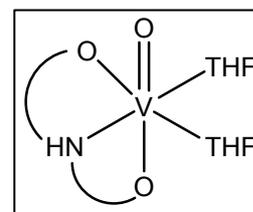
0.21 g (0.83 mmol) Ligand **B** wurden in 18 mL  $H_2O$  : MeOH (1 : 2) gelöst und mit einer 0.5M KOH Lösung drei Stunden unter Rückfluss hydrolysiert. Anschließend wurden 0.16 g (0.94 mmol)  $AgNO_3$  hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde weiter bei 30 - 40° C unter Rückfluss gerührt. Die Lösung verfärbte sich von gelb-braun zu dunkel-braun und es fiel ein dunkler Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde zum Teil eingengt und filtriert. Das Filtrat wurde mit Stickstoff gesättigt. Zu dieser Lösung wurden 0.23 g (0.83 mmol)  $VOCl_2(thf)_2$ , in 3 mL THF gelöst, langsam unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Die Reaktionslösung färbte sich grün und es fiel ein grauer Niederschlag von  $AgCl$  aus, der abfiltriert wurde. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur und weitere 24 Stunden unter Rückfluss bei 40-50° C gerührt. Es entstand ein grün-grauer Niederschlag, der mit Aceton gewaschen und unter Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.08 g (23.66%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:

3436  $\nu(OH)$ ; 2927, 2873  $\nu(Aryl-H)$ ,  $\nu(N-CH_2)$ ; 1623  $\nu_{antisym}(COO^-)$ ;  
 1593  $\delta(N-H)$ ; 1499  $\nu(C=C \text{ Ring})$ ; 1451, 1408  $\delta(C-H)$ ; 1303  $\nu_{sym}(COO^-)$ ;  
 1251  $\nu(C-N)$ ; 1070  $\nu(C-O)$ ,  $\nu(C-OC)$ ; 955  $\nu(V=O)$ ; 759, 704  
 $\delta(Aryl-H)$ ; 599, 516  $\nu(M-O)$ .



**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für  $C_{18}H_{27}NO_6V$   
 ( $M = 404.36 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 50.10 (53.47), H 5.89 (6.73), N 3.42 (3.46), V 13.09 (12.60).

**EPR** (97K, DMSO):  $g_{\perp} = 1.979$ ,  $A_{\perp} = 66.75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$   
 $g_{\parallel} = 1.936$ ,  $A_{\parallel} = 179.00 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

### 7.3.2.2.2 Darstellung von Komplex 4, tert-Butylato [2-((S)-2-hydroxy-2-phenylethylamino)acetato]-tetrahydrofuran-oxovanadium(IV)

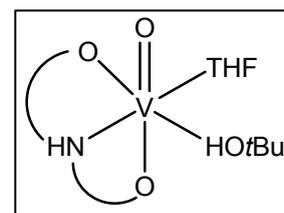
Aus der Mutterlauge des Komplexes **3** schied sich nach ein paar Tagen ein grüner Niederschlag aus, der mit Aceton gewaschen und unter Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.10 g (29.41%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3401  $\nu(\text{OH})$ ; 2974  $\nu(\text{Aryl-H})$ ,  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1600  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1498  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1454  $\delta(\text{C-H})$ ; 1385  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ,  $\delta_{\text{sym}}(\text{C}(\text{CH}_3))$ ; 1197, 1155  $\nu(\text{C-O})$ ; 982  $\nu(\text{V=O})$ ; 763, 702  $\delta(\text{Aryl-H})$ .



**Elementaranalyse** (%) für  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{V}$  ( $M = 406.37 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 33.24, H 3.30, N 3.42. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

**EPR** (97K, DMSO):  $g_{\perp} = 1.979$ ,  $A_{\perp} = 66.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (RT, DMSO):  $g_0 = 1.975$

$g_{\parallel} = 1.936$ ,  $A_{\parallel} = 178.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$   $A_0 = 97.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

(96K, MeOH):  $g_{\perp} = 1.980$ ,  $A_{\perp} = 67.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (RT, MeOH):  $g_0 = 1.970$

$g_{\parallel} = 1.939$ ,  $A_{\parallel} = 179.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$   $A_0 = 102.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

**FAB-MS**: [(Zuordnung), relative Intensität (%):  $m/z = 407$  [(M+1), 12], 391 [M-CH<sub>3</sub>, 7], 345 [M-O-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 38].

### 7.3.2.3 Reaktionen der Liganden A und B mit Vanadylacetylacetonat VO(acac)<sub>2</sub>

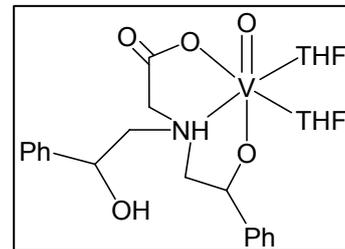
#### 7.3.2.3.1 Darstellung von Komplex 5, [2-(bis(2-Hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetato]-bis-tetrahydrofuran-oxovanadium(IV)

0.087 g (0.236 mmol) Ligand **A** wurden in 5 mL wasserfreiem Ethanol gelöst. 0.062 g (0.236 mmol) VO(acac)<sub>2</sub> in 7 mL wasserfreiem Ethanol wurde zu der Ligandenlösung langsam zutropft. Es bildete sich eine grüne Lösung, die bei 40° C sechs Stunden gerührt wurde. THF wurde der Lösung hinzugefügt und nach zwei Wochen Aufbewahrung bei -18° C bildete sich ein hellgrüner Niederschlag, der mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.048 g (37.85%)

**Charakterisierung:****IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3440  $\nu(\text{OH})$ ; 2952  $\nu(\text{Aryl-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1719  $\nu(\text{C=O})$ ;  
 1635  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ , 1493  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1454  $\delta(\text{C-H})$ ; 1372  
 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ; 1183  $\nu(\text{C-N})$ ; 1093, 1036  $\nu(\text{C-O})$ ; 990  $\nu(\text{V=O})$ ;  
 760, 703  $\delta(\text{Aryl-H})$ ; 608  $\nu(\text{M-O})$ .



**Elementaranalyse** (%) für  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{NO}_7\text{V}$  ( $M = 541.64 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 37.99, H 4.50, N 2.10, V 19.18. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

**EPR** (97K, DMSO):  $g_{\perp} = 1.982$ ,  $A_{\perp} = 69.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

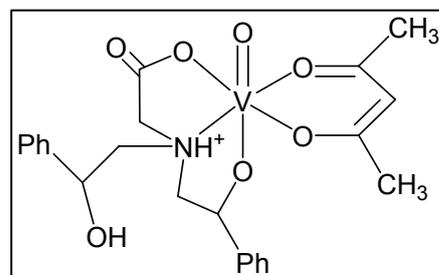
$$g_{\parallel} = 1.939, A_{\parallel} = 175.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

### 7.3.2.3.2 Darstellung von Komplex 6, Acetylacetonato-[2-(bis(2-hydroxy-2-phenylethyl)amino)acetato]vanadium(V)

0.073 g (0.198 mmol) Ligand **A** wurden in 5 mL Aceton gelöst. 0.052 g (0.198 mmol)  $\text{VO}(\text{acac})_2$  in 7 mL Aceton wurde zu der Ligandenlösung langsam zugetropft. Es bildete sich eine grüne Lösung, die bei  $40^{\circ} \text{C}$  unter Rückfluss sechs Stunden gerührt wurde. Pentan wurde der Lösung hinzugefügt und nach ein paar Tagen Aufbewahrung bei  $-18^{\circ} \text{C}$  bildete sich ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.025 g (26.44%).

**Charakterisierung:****IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3435  $\nu(\text{OH})$ ; 2994, 2928  $\nu(\text{Aryl-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ;  
 2360  $\nu(\text{NH}^+)$ ; 1640  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ , 1695, 1567,  
 1521  $\nu(\text{C=O})$ , 1454  $\nu(\text{C=C Ring})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1363, 1278  
 $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{COH})$ ; 1253  $\nu(\text{C-N})$ , 1093, 1064, 1032  
 $\nu(\text{C-O})$ ; 973  $\nu(\text{V=O})$ ; 754, 700  $\delta(\text{Aryl-H})$ ; 593, 470  
 $\nu(\text{M-O})$ .



**Elementaranalyse** (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_7\text{V}$  ( $M = 480.41 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 49.62, H 5.29, N 2.61. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

**FAB-MS:** [(Zuordnung), relative Intensität (%):  $m/z = 481$  [(M+1), 6], 424 [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, 12], 380 [M-acac-H, 100], 361[M-acac-OH-3H, 52], 318[M-acac-OH-COO-2H, 38].

<sup>51</sup>V-NMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  [ppm]: -550.

### 7.3.2.3.3 Darstellung von Komplex 7, Diaqua[2-((S)-2-hydroxy-1-phenylethylamino)acetato]oxovanadium(IV)

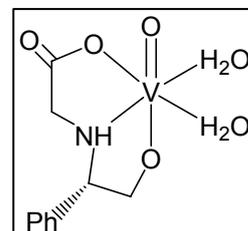
120 mg (0.48 mmol) Ligand **B** wurden in 10 mL Toluol gelöst und dazu eine Lösung aus 53 mg (0.20 mmol) VO(acac)<sub>2</sub> in 15 mL Toluol langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 90° C unter Rückfluss gerührt. Nach ein paar Tagen bei Raumtemperatur bildete sich ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Zur Aufreinigung wurde der Niederschlag in Ethanol - Toluol (Verhältnis 1 : 2) umkristallisiert.

Ausbeute: 10 mg (7%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:

3435  $\nu$ (OH); 2964, 2935  $\nu$ (Aryl-H),  $\nu$ (C-H),  $\nu$ (N-CH<sub>2</sub>); 1640  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ ; 1497  $\nu$ (C=C Ring),  $\delta$ (C-H); 1393  $\delta$ (CH<sub>3</sub>); 1372  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ; 1261  $\nu$ (C-N), 1154, 1098  $\nu$ (C-O); 984  $\nu$ (V=O); 805  $\delta$ (C=CH); 763, 701  $\delta$ (Aryl-H); 481  $\nu$ (M-O).



**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>V

(M = 296.03 g mol<sup>-1</sup>): C 41.04 (40.54), H 5.45 (5.11), N 4.78 (4.73).

**FAB-MS:** [(Zuordnung), relative Intensität (%):  $m/z = 297$  [(M+1), 13], 251 [M-COOH, 17], 223 [M-NH-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, 75].

**EPR** (97K, MeOH):  $g_{\perp} = 1.979$ ,  $A_{\perp} = 64.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (RT, MeOH):  $g_0 = 1.978$   
 $g_{\parallel} = 1.941$ ,  $A_{\parallel} = 173.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$   $A_0 = 97.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

### 7.3.3 Synthese und Charakterisierung der Vanadium(V)komplexe

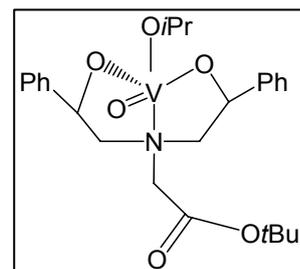
Die folgenden Komplexe wurden in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.<sup>133,135</sup>

#### 7.3.3.1 Darstellung von Komplex 8, Oxo-iso-propoxo-[bis-(2-phenylethoxy)-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V)

In einem Zweihalskolben wurden 0.19 g (0.512 mmol) Ligand **A** in 4 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.12 g (0.487 mmol) VO(O*i*Pr)<sub>3</sub> in 3 mL Dichlormethan gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich von farblos nach gelb. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel unter Vakuum zur Hälfte in Vakuum abdestilliert. Komplex **8** konnte nicht als Feststoff isoliert werden.

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS) δ (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.41-7.21 (m, 40H, aromatisch); 6.14-6.10 (dd, 3.3, 11.0; 2H, CH<sub>2</sub>-CH(Ph)-OH (Monomer)); 5.69-5.65 (dd, 3.7, 11.3; 4H, CH<sub>2</sub>-CH(Ph)-OH (im Dimer)); 5.42 (sept., 6.1; 2H, V-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4.17 (d, 18, 2H, N-CH<sub>2</sub>-COO(*t*Bu)); 3.78 (d, 18, 2H, N-CH<sub>2</sub>-COO(*t*Bu)); 3.70-3.63 (ddd, 3.7, 10.6, 12.6; 6H, N-CH<sub>2</sub>-CH (Monomer)); 3.47-3.42 (ddd, 3.2, 7.5, 12.9; 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH (Dimer));



<sup>51</sup>V-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ [ppm] (Integral): -449 (1.00); -470 (0.98).

#### 7.3.3.2 Darstellung von Komplex 9, Methoxo-oxo-[bis-(2-phenylethoxy)-methyl 2-aminoacetat]vanadium(V)

Komplex **8** wurde mit wasserfreiem Methanol zu Komplex **9** quantitativ umgeestert. Nach drei Tagen fiel ein grün-gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.123 g (59%).

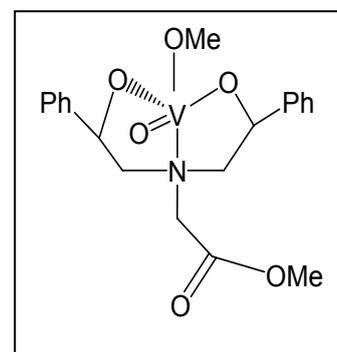
**Charakterisierung:****IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3436  $\nu(\text{OH})$ ; 3062, 3029  $\nu(\text{aryl-H})$ ; 2984, 2932,  $\nu(\text{C-H})$ ; 1656, 1599  $\nu(\text{C=O})$ ; 1494  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1451, 1409  $\delta(\text{C-H})$ ; 1370  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1271  $\nu(\text{C-N})$ ; 1156, 1057, 1026  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-OC})$ ; 977  $\nu(\text{V=O})$ ; 758, 701  $\delta(\text{aryl-H})$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.48-7.28 (m, aromatisch); 6.24-6.20 (dd, 3.3, 10.9; 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-OH}$  (Monomer)); 5.61-5.58 (dd, 3.1, 9.1;  $\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-OH}$  (im Dimer/Oligomer)); 5.28 (s, 3H,  $\text{V-O-CH}_3$ ); 4.25 (d, 18, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-COOCH}_3$ ); 3.79-3.75 (dd, 3.4, 12.6;  $\text{N-CH}_2\text{-CH}$  (Monomer)); 3.60 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ); 3.20-3.14 (dd, 5.6, 12.8;  $\text{N-CH}_2\text{-CH}$  (Dimer/Oligomer)).

**$^{51}\text{V-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] (Integral): -418 (1.00); -452 (0.57).

**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_6\text{V}$  ( $M = 425.36 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 55.55 (56.48), H 5.56 (5.69), N 3.49 (3.29).



**7.3.3.3 Darstellung von Komplex 10, Oxo-bis(iso-propoxo)[(S)-1-phenylethoxy-tert-butyl 2-aminoacetato]vanadium(V) und Komplex 11, Oxo-iso-propoxo-bis[(S)-1-phenylethoxy-tert-butyl 2-aminoacetato]vanadium(V)**

Die Komplexe **10** und **11** wurden analog zu Komplex **8** durch die Reaktion von 0.163 g (0.647 mmol) Ligand **B** mit 0.077 g (0.318 mmol)  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in 3 mL Dichlormethan hergestellt.

Komplex **10** konnte nicht aus der Lösung isoliert werden.

**Charakterisierung von Komplex 10:**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.47-7.28 (m, 20H, aromatisch); 4.38-4.34 (dd, 5.5, 10.3; 2H,  $\text{CH(Ph)-CH}_2\text{-OH}$ ); 4.24 (t, 10.6; 1H,  $\text{NH-CH(Ph)-CH}_2$ ); 4.04-3.96 (m, 2H,  $\text{NH-CH}_2\text{-COO}t\text{Bu}$ ); 3.98-3.71 (dd, 4.1, 8.1; 4H,  $\text{CH(Ph)-CH}_2\text{-OH}$ ); 3.59 (t, 9.1; 2H,  $\text{NH-CH(Ph)-CH}_2$ ); 3.32-3.13 (dd, 17.3, 39.5; 4H,  $\text{NH-CH}_2\text{-COO}t\text{Bu}$ ); 1.43 (s, 27H,  $-\text{COO}t\text{Bu}$ ); 1.21 (d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$ ).

**$^{51}\text{V-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] (Integral): -450 (1.99); -479 (2.37), -520 (1.00).

Komplex **11** wurde als ein grüner Niederschlag isoliert, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

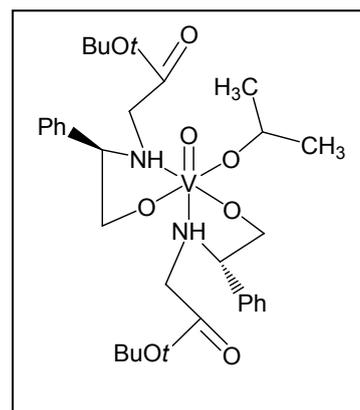
Ausbeute: 0.093 g (47%).

### **Charakterisierung von Komplex 11:**

**IR** (in Lösung, KBr-Platten) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3381  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{OH})$ ; 3056, 2981  $\nu$  (aryl-H); 2930  $\nu(\text{C-H})$ ;  
2832  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1739  $\nu(\text{C=O})$ ; 1605, 1494  $\nu(\text{C=C Ring})$ ;  
1560  $\delta(\text{N-H})$ ; 1455  $\delta(\text{C-H})$ ; 1370  $\delta(\text{CH}_3)$ ; 1266, 1230  $\nu(\text{C-N})$ ;  
1155, 1106, 1028  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-OC})$ ; 909  $\nu(\text{V=O})$ ; 741, 695  
 $\delta(\text{aryl-H})$ ; 648  $\nu(\text{M-O})$ .

**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte)  
für  $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_8\text{V}$  ( $M = 626.66 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 58.81 (59.42),  
H 6.98 (7.56), N 4.76 (4.47).



### **7.3.3.4 Darstellung von Komplex 12, Methoxo-oxo-[(S)-1-phenylethoxy-2-aminoacetato]vanadium(V)**

0.10 g (0.398 mmol) Ligand **B** wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und eine Lösung von 16.28 g (0.143 mol) Trifluoressigsäure in 4 mL Dichlormethan wurde hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre hydrolysiert. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedunstet und mit einem Gemisch aus Diethylether / Petrolether im Verhältnis 1 : 1 gewaschen.<sup>143,144,145</sup>

Das isolierte Ammoniumsalz wurde sodann mit 1M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (bis zu einem pH von 8) in das Kaliumsalz des freien Amins überführt. Daneben lagen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Kaliumtrifluoressigsäure vor.

### **Charakterisierung der Kaliumsalzmischung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O/TMS}$ )  $\delta$ (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.41-7.31 (m, 5H, aromatisch); 3.79-3.75 (dd, 5.5 und 11.9; 1H,  $\text{CH}(\text{Ph})\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 3.72-3.66 (m, 5.1 und 11.6; 2H,  $\text{NH-CH}(\text{Ph})\text{-CH}_2(\text{OH})$ ); 3.06-2.90 (dd, 16.6 und 49.0; 2H,  $\text{NH-CH}_2\text{-COOK}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O/TMS}$ ) [ppm],  $\delta$  (Zuordnung): 179.16 ( $\text{CH}_2\text{-COOK}$ ); 164.70 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), 162.23, 161.88, 161.54, 161.19 ( $\text{F}_3\text{C-COOK}$ ); 139.35, 128.75, 127.99, 127.95 (aromatisch); 120.61, 117.70, 114.79, 111.89 ( $\text{F}_3\text{C-COOK}$ ); 65.22 ( $\text{CH(Ph)-CH}_2\text{-OH}$ ); 63.14 ( $\text{NH-CH(Ph)-CH}_2$ ); 49.75 ( $\text{HN-CH}_2\text{-COOK}$ ).

Die entstandenen Kaliumsalze wurden auf einer Säule mit Sephadex G-10 nach der Molmasse getrennt. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus Wasser-Ethanol-Aceton, 1:2:1 verwendet.

Ausbeute an Kaliumsalz  $\text{OH-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-NH-CH}_2\text{-COOK}$ : 0.021 g (22%).

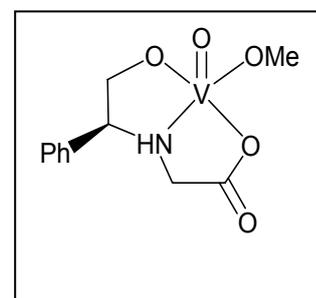
0.021 g (0.09 mmol) dieses Kaliumsalzes wurden in 3 mL wasserfreiem Methanol gelöst, und 0.018 g (0.073 mmol)  $\text{VO(OiPr)}_3$  wurden zugetropft. Der Komplex wurde als gelbe Lösung erhalten.

#### **Charakterisierung von Komplex 12:**

**IR** (in Methanol, KBr-Küvette) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3367  $\nu(\text{OH})$ ; 2985, 2946  $\nu(\text{aryl-H})$ ; 2870, 2833  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{O-CH}_3)$ ;  
1678  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ ; 1569  $\delta(\text{N-H})$ ; 1449  $\delta(\text{C-H})$ ; 1367  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ;  
1183  $\nu(\text{C-N})$ ; 1122, 1054, 1032  $\nu(\text{C-O})$ ; 916  $\nu(\text{V=O})$ ; 734  
 $\delta(\text{Aryl-H})$ , 646  $\nu(\text{M-O})$ .

$^{51}\text{V-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: -544.



#### **7.3.3.5 Darstellung von Komplex 13, Oxo-bis(iso-propoxo)-[(R)-2-phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato]vanadium(V) und Komplex 14, Oxo-iso-propoxo-bis[(R)-2-phenylethoxy-tert-butyl 2-aminoacetato]vanadium(V)**

Die Komplexe **13** und **14** wurden analog zu Komplex **8** durch die Reaktion von 0.134 g (0.53 mmol) Ligand **C** mit 0.064 g (0.26 mmol)  $\text{VO(OiPr)}_3$  in 3 mL Dichlormethan hergestellt.

Komplex **13** konnte nicht aus der Lösung isoliert werden.

**Charakterisierung von Komplex 13:**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (Multiplizität, Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.45-7.28 (m, 12H, aromatisch); 5.80-5.68 (dd, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-O}$ ); 5.24 (sept., 2H,  $\text{V-O-CH(CH}_3)_3$ ); 4.10-4.02 (m, 5H,  $\text{N-CH}_2\text{-COO}(t\text{Bu})$ ); 3.15-3.03 und 2.98-2.81 (dd und dd, 3H und 3H,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH(Ph)O}$ ); 1.46 (s, 22H,  $\text{CH}_2\text{-COO(CH}_3)_3$ ); 1.19 (d, 16H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-V}$ ).

$^{51}\text{V-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] (Integral): -467 (1.0); -505 (0.4).

Komplex **14** wurde als grüner Niederschlag isoliert, abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

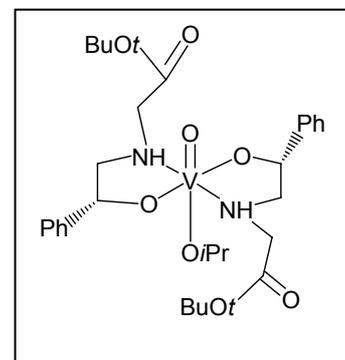
Ausbeute: 0.086 g (52%).

**Charakterisierung von Komplex 14:**

**IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3375  $\nu(\text{N-H})$ , 3100  $\nu(\text{OH})$ ; 3031, 2985  $\nu$  (Aryl-H); 2933  $\nu(\text{C-H})$ ; 2837  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1730  $\nu(\text{C=O})$ ; 1600, 1491  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1593  $\delta(\text{N-H})$ ; 1450, 1391  $\delta(\text{C-H})$ ; 1372  $\delta(\text{CH}_3)$ ; 1259, 1230  $\nu(\text{C-N})$ ; 1160, 1135, 1042  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-OC})$ ; 948  $\nu(\text{V=O})$ ; 750, 700  $\delta(\text{Aryl-H})$ ; 650  $\nu(\text{M-O})$ .

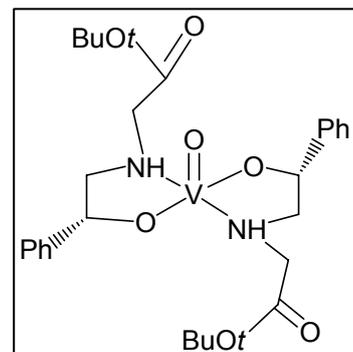
**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für  $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_8\text{V}$  ( $M = 626.66 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 59.01 (59.42), H 7.10 (7.56), N 4.52 (4.47).

**7.3.3.6 Darstellung von Komplex 15, Oxo-bis[(R)-2-Phenylethoxy-tert-butyl-2-aminoacetato] vanadium(IV)**

Durch Aufbewahrung des Komplexes **14** in Lösung für 15 Tage bei 4° C wurde Vanadium(V) zu Vanadium(IV) reduziert und es bildete sich der Komplex **15** als ein hellgrüner Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Charakterisierung:****IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3370  $\nu(\text{N-H})$ , 3101  $\nu(\text{OH})$ ; 3040, 2991  $\nu(\text{aryl-H})$ ; 2935  $\nu(\text{C-H})$ ;  
 2835  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1730  $\nu(\text{C=O})$ ; 1490  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1590  $\delta(\text{N-H})$ ;  
 1456, 1400  $\delta(\text{C-H})$ ; 1372  $\delta(\text{CH}_3)$ ; 1256, 1227  $\nu(\text{C-N})$ ; 1171,  
 1132, 1040  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-OC})$ ; 953  $\nu(\text{V=O})$ ; 745, 699  $\delta(\text{aryl-H})$ ;  
 654  $\nu(\text{M-O})$ .

**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte)

für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7\text{V}$

( $M = 511.47 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 60.03 (56.36), H 7.87 (6.31), N 4.01 (5.48). Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung im Einklang bringen.

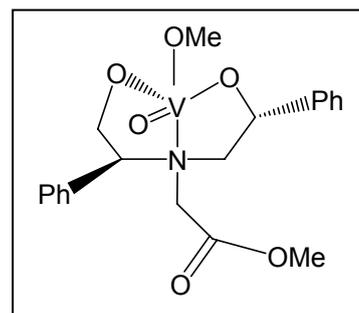
**EPR** (97K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $g_{\perp} = 1.98$ ,  $A_{\perp} = 52 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $g_0 = 1.97$   
 $g_{\parallel} = 1.95$ ,  $A_{\parallel} = 156 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$   $A_0 = 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

### 7.3.3.7 Darstellung von Komplex 16, Methoxo-oxo-[(R)-2-phenylethoxy, (S)-1-phenylethoxy]-methyl-2-aminoacetat]vanadium(V)

Der Komplex **16** wurde analog zu Komplex **9** durch die Reaktion von ca. 0.050 g (0.13 mmol) Ligand **D** mit 0.031 g (0.1285 mmol)  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in 2 mL Dichlormethan hergestellt. Aus der methanolisch - gesättigten Lösung wurden nach drei Wochen bei  $-20^\circ \text{C}$  gelbe, nadelförmige Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Charakterisierung:****IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3450  $\nu(\text{OH})$ ; 3058, 3020  $\nu(\text{aryl-H})$ ; 2983, 2928,  $\nu(\text{C-H})$ ; 1670  
 $\nu(\text{C=O})$ ; 1490  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1450, 1400  $\delta(\text{C-H})$ ; 1375  $\delta(\text{CH}_3)$ ;  
 1270  $\nu(\text{C-N})$ ; 1150, 1061, 1032  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-OC})$ ; 961  
 $\nu(\text{V=O})$ ; 741, 700  $\delta(\text{aryl-H})$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.48-7.27 (m, 30H, aromatisch); 6.37-6.33 (dd, 3.2, 10.8; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-OH}$  (Monomer)); 6.23-6.19 (dd, 3.4, 11; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-OH}$  (im Dimer)); 5.91-5.88 (dd, 4.5, 9.2; 1H,  $\text{N-CH(Ph)-CH}_2\text{-}$ ); 5.60-5.54 (dd, 9.8, 11.5; 1H,  $\text{CH(Ph)-CH}_2\text{-OH}$ ); 4.98 (s, 3H,  $\text{V-O-CH}_3$ (Monomer)); 4.70-4.66 (dd, 3.3, 13.0; 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH(Ph)}$ ); 4.45 (d, 18.3, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-COOCH}_3$ (Monomer)); 4.23 (d, 18.1, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-COOCH}_3$ (Dimer)); 4.09 (s, 3H,  $\text{V-O-CH}_3$ (Dimer)); 3.71 (s, 3H,  $\text{-COOCH}_3$ (Monomer)); 3.49-3.43 (dd, 9.0, 12.8; 3H,  $\text{CH(Ph)-CH}_2\text{-OH}$ (Monomer/Dimer)); 3.24 (s, 3H,  $\text{-COOCH}_3$ (Dimer)); 3.00-2.94 (dd, 11.1, 12.9; 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH(Ph)}$  (Monomer)); 2.90-2.84 (dd, 11.1, 12.7;  $\text{N-CH}_2\text{-CH(Ph)}$  (Dimer)).

$^{51}\text{V-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] (Integral): -451 (1.00); -471 (1.49).

**Elementaranalyse** (%) (in Klammern die berechneten Werte) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_6\text{V}$  ( $M = 425.36 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 56.01 (56.48), H 5.10 (5.69), N 3.06 (3.29).

### 7.3.3.8 Darstellung von Komplex 17, Methoxo-oxo-[2-(N-((R)-2-hydroxy-2-phenylethyl)-N-methylamino)acetato]vanadium(V)

Der Komplex **17** wurde analog zu Komplex **8** durch die Reaktion von 0.070 g (0.335 mmol) Ligand **E** mit 0.082 g (0.335 mmol)  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in 4 mL wasserfreiem Methanol hergestellt. Es bildete sich ein braun-grüner Niederschlag, der abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.043 g (42%).

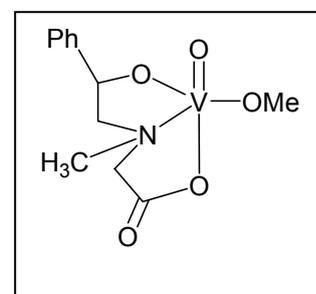
#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3435  $\nu(\text{OH})$ ; 2968  $\nu(\text{aryl-H})$ ; 2926  $\nu(\text{C-H})$ ; 2802  $\nu(\text{N-CH}_2)$ ; 1641  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ ; 1496  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1455  $\delta(\text{C-H})$ ; 1377  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ; 1248  $\nu(\text{C-N})$ ; 1156, 1047  $\nu(\text{C-O})$ ; 967  $\nu(\text{V=O})$ ; 760, 703  $\delta(\text{aryl-H})$ , 560  $\nu(\text{M-O})$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (Multiplizität, Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.40-7.26 (m, 5H, aromatisch); 4.54-4.42 (dd, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-OV}$ ); 3.99 (s, 3H,  $\text{V-O-CH}_3$ ); 3.25 (s, 2H,  $\text{NH-CH}_2\text{-COO}(t\text{Bu})$ ); 2.86-2.80 und 2.61-2.56 (dd und dd, 1H und 1H,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH(Ph)OV}$ ); 2.25 (s, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ) 1.10 (d, 17H,  $\text{CH}_3\text{-OH}$ ).

$^{51}\text{V-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: -448 (1.7), -465 (2.8), -557 (1.2).



**Elementaranalyse (%)** (in Klammern die berechneten Werte) für  $C_{12}H_{16}NO_5V$   
( $M = 305.20 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 48.10 (47.22), H 6.01 (5.28), N 4.06 (4.59).

### 7.3.3.9 Darstellung von Komplex 18, [*N*-(Salicyliden)-glycylserinato]oxovanadium(IV)

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 128  $\mu\text{L}$  (1.25 mmol) Salicylaldehyd zu 203 mg (1.25 mmol) Glycylserin hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. 313 mg (2.30 mmol) Natriumacetat wurden in 9 mL eines Methanol-Wassergemisches (2.5 : 1) gelöst. In weiteren 9 mL desselben Lösungsmittelgemisches wurden 316 mg (1.25 mmol) Vanadylsulfat gelöst. Beide Lösungen wurden zuletzt dem Reaktionsgemisch hinzugefügt, unter Rückfluss bei 85° C sechs Stunden lang, und anschließend bei Raumtemperatur weitere 16 Stunden gerührt. Es bildete sich eine braune Lösung, der dieselbe Menge an Diethylether hinzugefügt wurde. Ein grüner Niederschlag bildete sich, der filtriert wurde und zweimal mit je 10 mL Methanol und 5 mL Aceton gewaschen wurde. Anschließend wurde der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.1393 g (21.74%).

#### Charakterisierung:

**IR** (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

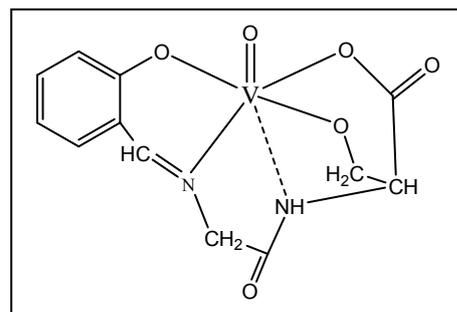
3435  $\nu(\text{N-H})$ ; 1682  $\nu(\text{C=N})$ ; 1631  $\nu_{\text{antisym}}(\text{COO}^-)$ ; 1546  $\delta(\text{N}_{\text{amid-H}})$ ;  $\nu(\text{C=C Ring})$ ; 1448  $\delta(\text{C-H})$ ; 1401  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ; 1297  $\nu(\text{C-N})$ ; 1155, 1132, 1050  $\nu(\text{C-O})$ ; 967  $\nu(\text{V=O})$ ; 763  $\delta(\text{Aryl-H})$ , 620  $\nu(\text{M-O})$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O/TMS}$ )  $\delta$  (Multiplizität, Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]:

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aliphatischen Protonen werden von den Signalen der Protonen des Wassers überlagert; lediglich die Signale entsprechend der Protonen der Imingruppe konnten bei 8.06 (s, 1H,  $\text{CH=N}$ ) zugeordnet werden.

**$^{51}\text{V-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: -536 (1.8), -546 (1.0).

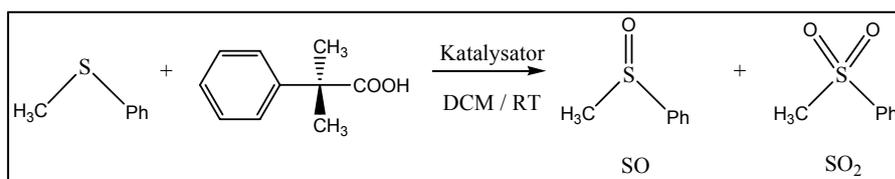
**Elementaranalyse (%)** (in Klammern die berechneten Werte) für  $C_{12}H_{11}N_2O_6V \cdot 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$   
( $M = 614.26 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 23.84 (23.46), H 2.01 (1.81), N 4.97 (4.56), S 9.86 (10.44).



## 7.4 Katalytische Oxidation von Sulfiden

Folgende Reaktionen wurden durchgeführt wie im Kapitel 7.2.1 beschrieben.

### 7.4.1 Oxidation von Methylphenylsulfid (MeSPh) mit CHP



#### Reaktionstemperatur: Raumtemperatur

Die Reaktionen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei nur die Signale von Sulfid, Oxidationsmittel und Oxidationsprodukten bei der Auswertung berücksichtigt wurden. Die Signale aller Ansätze zeigten dieselbe Verschiebung, die Integration der entsprechenden Signale gab Auskunft über den katalytischen Reaktionsverlauf. Die Integration der Signale des Cumols, Cumens und *Isopropylalkohol* stimmte nicht immer mit den entsprechenden Anzahl der Protonen. In Tabelle 25 sind die eingesetzten Mengen an Katalysator, Oxidans und Sulfid eingetragen und auch die Ausbeute der Reaktionen zusammengefasst.

Nach Zugabe von CHP:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS) δ(Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.42-7.03 (m, aromatisch); 2.81 (sept, 1H, 6.9; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.49 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OOH); 1.46 (s, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OH); 1.15 (d, 6.93; 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.07 (d, 6.12; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-OH).

<sup>51</sup>V-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] (Integral): -521 (1.0); -540 (4.6).

Nach Zugabe vom MeSPh:

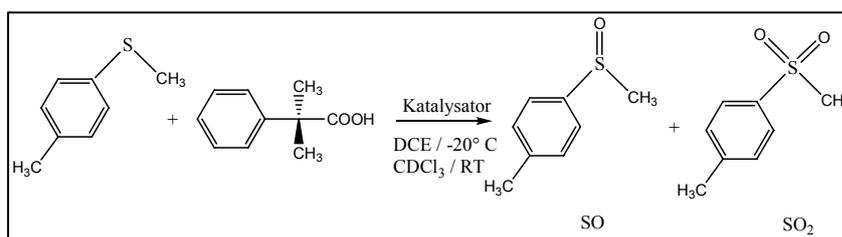
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS) δ(Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]: 7.57-6.99 (m, aromatisch); 2.94 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-Ph); 2.81 (sept, 1H, 6.9; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 2.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-SO-Ph); 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-S-Ph); 1.46 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OH); 1.15 (d, 6.93; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.07 (d, 6.12; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-OH).

$^{51}\text{V}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] (Integral): -449 (1.0); -470 (1.8), -490 (4.1); -501 (3.8).

Tabelle 25: Zusammenfassung der katalytischen Oxidation des MeSPh mit CHP bei Raumtemperatur

Katalysator	CHP	MeSPh	Verbrauch an Oxidans
Komplex <b>8</b> 4.25 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min
Ligand <b>B</b> (2.51 mg; 0.010 mmol) + VO(OiPr) <sub>3</sub> (2.44 mg; 0.010 mmol) <i>in situ</i> (1 : 1) 10 Mol%	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 6 h
Ligand <b>B</b> (0.25 mg; 0.001 mmol) + VO(OiPr) <sub>3</sub> (0.24 mg; 0.001 mmol) <i>in situ</i> (1 : 1) 1 Mol%	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 12 h
Komplex <b>10</b> - 10 Mol% 4.35 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 1:30 h
Komplex <b>10</b> - 5 Mol% 4.35 mg (0.010 mmol)	35.00 mg (0.200 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 1 h
Komplex <b>12</b> ca. 3 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	95% nach 19 h
Komplex <b>13</b> - 10 Mol% 4.35 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 45 Min
Komplex <b>13</b> - 5 Mol% 4.35 mg (0.010 mmol)	35.00 mg (0.200 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 6 h
Komplex <b>15</b> 5.11 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min
Komplex <b>18</b> 3.30 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	12.40 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min

## 7.4.2 Oxidation von Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) mit CHP



Reaktionstemperatur: -20° C

Die katalytischen Reaktionen bei -20° C wurden nach den Angaben in Kapitel 7.2.1 durchgeführt.

### 7.4.2.1 Katalysator: Ligand A + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1 : 1)-10Mol%

Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)

Ligand A = 4.08 mg (0.011 mmol)

VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

Tabelle 26: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Ligand A + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%) (R)	Verbrauch an Oxidans (%)
10	57.04	58.25	-	37.32	52.95
25	44.00	64.93	5.21	35.90	68.51
35	41.00	73.12	5.88	36.21	77.17
60	39.99	73.50	5.86	36.28	77.48
120	39.09	78.35	5.91	37.90	81.98

Der Verbrauch an Oxidant wurde mit folgender Formel errechnet:

$$\text{VerbrauchOxidant(\%)} = \frac{[\text{SO}] + 2[\text{SO}_2]}{[\text{CHP}]} \cdot 100 \quad (24)$$

#### 7.4.2.2 Katalysator: Komplex 8

Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)

Komplex **8** = 4.67 mg (0.011 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

Tabelle 27: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Komplex 8

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%) (R)	Verbrauch an Oxidans (%)
20	26.15	77.72	-	27.56	70.66
40	25.39	78.40	-	28.32	71.27
60	25.33	79.32	-	-	72.11
120	25.08	79.42	-	29.76	72.20

#### 7.4.2.3 Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1 : 1)-10Mol%

Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)

Ligand **B** = 2.76 mg (0.011 mmol)

VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

Tabelle 28: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1:1)

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans (%)
10	86.00	44.11	-	2.19	40.10
20	80.10	52.96	-	4.47	48.15
40	66.72	69.51	-	-	63.19
60	56.94	76.18	4.55	3.44	77.55
90	47.83	84.34	5.75	1.65	87.13
120	40.19	91.97	6.57	1.14	95.55
150	35.51	96.34	7.87	1.54	100

#### 7.4.2.4 Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (2 : 1)-10Mol%

Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)

Ligand B = 5.52 mg (0.022 mmol)

VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

Tabelle 29: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (2:1)

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans (%)
10	81.35	13.27	-	-	13.27
20	77.31	19.57	-	-	19.57
30	75.05	20.36	-	2.10 (S)	20.36
60	37.98	30.19	-	-	30.19
120	59.77	36.70	-	-	36.70
1440	32.69	59.35	3.55	2.50 (R)	66.46

#### 7.4.2.5 Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1 : 1)-1Mol%

Es wurde ein Verhältnis Katalysator : Sulfid : Oxidant von 1 : 100 : 100 gewählt.

Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)

Ligand B = 0.27 mg (0.001 mmol)

VO(OiPr)<sub>3</sub> = 0.24 mg (0.001 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

Tabelle 30: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1:1) – 1Mol%

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans (%)
15	85.41	1.64	-	2.30 (S)	1.49
25	83.83	1.67	-	-	1.56
30	80.55	1.72	-	6.2 (R)	1.56
60	78.19	2.68	-	-	2.44
120	77.89	3.83	-	8.30 (S)	3.48
980	40.15	36.50	2.68	0.70 (S)	38.05

**7.4.2.6 Katalysator: Ligand B hydrolysiert + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1 : 1)**Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)Ligand **B** hydrolysiert = 2.79 mg (0.012 mmol)VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

**Tabelle 31: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Ligand B hydrolysiert + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1:1)**

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans (%)
20	36.88	66.53	3.13	0.2	66.18
30	33.53	69.33	2.24	-	67.11
60	34.38	72.45	1.95	-	69.41
120	32.73	74.57	2.31	-	72.01

**7.4.2.7 Katalysator: Ligand B hydrolysiert + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (2 : 1)**Methyl-*p*-tolylsulfid (MeSpTol) = 15.48 mg (0.110 mmol)Ligand **B** hydrolysiert = 5.12 mg (0.022 mmol)VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

**Tabelle 32: Katalytische Oxidation des MeSpTol; Katalysator: Ligand B hydrolysiert + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (2:1)**

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans (%)
20	28.25	60.05	-	-	66.07
40	23.36	69.09	-	-	76.01
60	19.91	70.55	-	-	77.61
90	18.32	75.22	2.05	2.25 (S)	79.32
120	17.93	74.25	2.08	-	86.27

Reaktionstemperatur: Raumtemperatur

Tabelle 33: Zusammenfassung der katalytischen Oxidation des MeSpTol mit CHP bei Raumtemperatur

Katalysator	CHP	MeSpTol	Verbrauch an Oxidans
Ligand A (3.71 mg; 0.010 mmol) + VO(OiPr) <sub>3</sub> <i>in situ</i> (2.44 mg; 0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	13.82 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min e.e.(%) = 8.57
Ligand B (2.51 mg; 0.010 mmol) + VO(OiPr) <sub>3</sub> (2.44 mg; 0.010 mmol) <i>in situ</i>	17.50 mg (0.100 mmol)	13.82 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ(Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]:

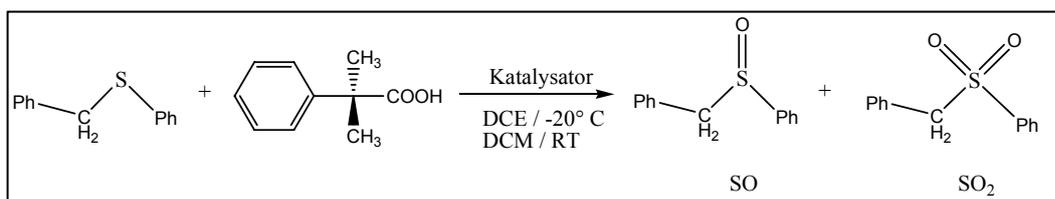
Nach Zugabe von CHP:

7.3 (m, aromatisch); 2.89 (sept, 1H, 6.9; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.62 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OOH); 1.59 (s, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OH); 1.26 (d, 6.93; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.21 (d, 6.12; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-OH).

Nach Zugabe vom MeSPh:

7.3 (m, aromatisch); 3.02 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.90 (sept, 1H, 6.9; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph)); 2.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-SO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-SO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.59 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OH); 1.26 (d, 6.93; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.21 (d, 6.12; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-OH).

### 7.4.3 Oxidation von Benzylphenylsulfid (BzSPh) mit CHP



Reaktionstemperatur: -20° C

#### 7.4.3.1 Katalysator: Ligand A + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1 : 1)

Benzylphenylsulfid (BzSPh) = 20.00 mg (0.100 mmol)

Ligand A = 4.08 mg (0.011 mmol)

VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 17.50 mg (0.100 mmol)

Tabelle 34: Katalytische Oxidation des BzSPh; Katalysator: Ligand A + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%) (R)	Verbrauch an Oxidans (%)
10	19.41	91.88	3.56	36.7	99
20	15.26	92.01	3.99	36.4	100

#### 7.4.3.2 Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1 : 1)

Benzylphenylsulfid (BzSPh) = 20.00 mg (0.100 mmol)

Ligand B = 2.76 mg (0.011 mmol)

VO(OiPr)<sub>3</sub> = 2.44 mg (0.010 mmol)

Benzophenon (IS) = 12.75 mg (0.070 mmol)

Cumylhydroperoxid (CHP) = 19.25 mg (0.110 mmol)

Tabelle 35: Katalytische Oxidation des BzSPh; Katalysator: Ligand B + VO(OiPr)<sub>3</sub> in situ (1:1)

Zeit (Min)	Sulfid (mM)	Sulfoxid (mM)	Sulfon (mM)	e.e. (%)	Verbrauch an Oxidans (%)
60	98.23	-	-	0.44	-
120	91.27	29.81	-	0.65	34.42
300	75.68	62.25	-	-	71.87

Reaktionstemperatur: Raumtemperatur

**Tabelle 36: Zusammenfassung der katalytischen Oxidation des BzSPh mit CHP bei Raumtemperatur**

Katalysator	CHP	BzSPh	Verbrauch an Oxidans
Ligand A (3.71 mg; 0.010 mmol) + VO(OiPr) <sub>3</sub> <i>in situ</i> (2.44 mg; 0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	20.00 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min
Komplex 15 5.11 mg (0.010 mmol)	17.50 mg (0.100 mmol)	20.00 mg (0.100 mmol)	100% nach 10 Min

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS) δ(Multiplizität, J(Hz); Zahl der Protonen, Zuordnung) [ppm]:

Nach Zugabe von CHP:

7.2 (m, aromatisch); 1.54 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OOH); 1.50 (s, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OH); 1.22 (d, 6.93; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.12 (d, 6.12; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-OH).

Nach Zugabe vom MeSPh:

7.3 (m, aromatisch); 4.04 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-SO-Ph); 4.03 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-S-Ph); 1.59 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(Ph)-OH); 1.26 (d, 6.93; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-Ph); 1.21 (d, 6.12; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-OH).

## 7.5 Kristallographische Daten

### 7.5.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ligand B (tert-Butyl 2-((S)-2-hydroxy-1-phenylethylamino)acetat)

Summenformel	$C_{14}H_{21}NO_3$	
Molare Masse	251.32 g/mol	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zellparameter	$a = 5.8537(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.394(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23.032(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1401.4(6)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.191 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.083 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	544	
Kristallgröße	0.80 x 0.19 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.77 bis 27.50°	
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 13, -29 \leq l \leq 29$	
Anzahl gemessener Reflexe	16699	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3207 [R(int) = 0.0806]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	3207 / 174	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.995	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0515	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.0539	
Restelektronendichte	0.149 und -0.177 eÅ <sup>-3</sup>	
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 245952	

Tabelle 37: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für Ligand B

Bindungsabstände [Å]			
C(1)-O(1)	1.4239(17)	C(3)-C(4)	1.387(2)
C(1)-C(2)	1.5234(19)	C(4)-C(5)	1.391(2)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(4)-H(4)	0.9500
C(1)-H(1B)	0.9900	C(5)-C(6)	1.376(2)
C(2)-N(1)	1.4792(17)	C(5)-H(5)	0.9500
C(2)-C(3)	1.5140(18)	C(6)-C(7)	1.379(2)
C(2)-H(2)	1.0000	C(6)-H(6)	0.9500
C(3)-C(8)	1.3838(19)	C(7)-C(8)	1.390(2)
C(3)-C(4)	1.387(2)	C(7)-H(7)	0.9500
C(4)-C(5)	1.391(2)	C(8)-H(8)	0.9500
C(1)-O(1)	1.4239(17)	C(9)-N(1)	1.4655(17)
C(1)-C(2)	1.5234(19)	C(9)-C(10)	1.5073(19)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(9)-H(9A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9900
C(2)-N(1)	1.4792(17)	C(10)-O(2)	1.2001(16)
C(2)-C(3)	1.5140(18)	C(10)-O(3)	1.3418(16)
C(2)-H(2)	1.0000	C(11)-O(3)	1.4825(19)
C(3)-C(8)	1.3838(19)		
Bindungswinkel [°]			
C(3)-C(8)-H(8)	119.5	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8)	119.5	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
N(1)-C(9)-C(10)	111.52(12)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
N(1)-C(9)-H(9A)	109.3	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(10)-C(9)-H(9A)	109.3	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
N(1)-C(9)-H(9B)	109.3	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(10)-C(9)-H(9B)	109.3	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.0	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
O(2)-C(10)-O(3)	126.79(14)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
O(2)-C(10)-C(9)	124.73(15)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
O(3)-C(10)-C(9)	108.47(13)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
O(3)-C(11)-C(14)	109.95(14)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
O(3)-C(11)-C(12)	101.61(13)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(14)-C(11)-C(12)	112.12(13)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
O(3)-C(11)-C(13)	109.28(13)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(9)-N(1)-H(100)	107.0(8)

H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(2)-N(1)-H(100)	105.8(8)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(1)-O(1)-H(101)	114.5(11)
C(9)-N(1)-C(2)	111.33(12)	C(10)-O(3)-C(11)	121.77(12)

### 7.5.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ligand C (tert-Butyl 2-((R)-2-hydroxy-2-phenylethylamino)acetat)

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	
Molare Masse	251.32	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zellparameter	a = 6.4111(6) Å	α = 90°
	b = 10.9482(10) Å	β = 90°
	c = 19.4735(18) Å	γ = 90°
Volumen	1366.8(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.221 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.085 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	544	
Kristallgröße	0.58 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	2.09 to 27.48°.	
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 25	
Anzahl gemessener Reflexe	16408	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1831 [R(int) = 0.0620]	
Vollständigkeit bis θ = 27.48°	99.8 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	1831 / 171	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.901	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0569	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0596	
Restelektronendichte	0.146 und -0.144 eÅ <sup>-3</sup>	

CCDC-Hinterlegungsnummer

CCDC 274801

Tabelle 38: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für Ligand C

Bindungsabstände [Å]			
C(1)-C(2)	1.386(2)	C(9)-H(9A)	0.9900
C(1)-C(6)	1.388(2)	C(9)-H(9B)	0.9900
C(1)-H(1)	0.9500	C(10)-O(2)	1.199(2)
C(2)-C(3)	1.376(3)	C(10)-O(3)	1.339(2)
C(2)-H(2)	0.9500	C(11)-O(3)	1.489(2)
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(11)-C(14)	1.512(3)
C(3)-H(3)	0.9500	C(11)-C(13)	1.517(2)
C(4)-C(5)	1.390(3)	C(11)-C(12)	1.518(2)
C(4)-H(4)	0.9500	C(12)-H(12A)	0.9800
C(5)-C(6)	1.387(2)	C(12)-H(12B)	0.9800
C(5)-H(5)	0.9500	C(12)-H(12C)	0.9800
C(6)-C(7)	1.518(2)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(7)-O(1)	1.422(2)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(7)-C(8)	1.514(2)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(7)-H(7)	1.0000	C(14)-H(14A)	0.9800
C(8)-N(1)	1.469(2)	C(14)-H(14B)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9900	C(14)-H(14C)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9900	N(1)-H(100)	0.908(17)
C(9)-N(1)	1.462(2)	O(1)-H(1A)	0.8400
C(9)-C(10)	1.521(2)		
Bindungswinkel [°]			
C(2)-C(1)-C(6)	120.86(19)	C(10)-C(9)-H(9B)	108.4
C(2)-C(1)-H(1)	119.6	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.5
C(6)-C(1)-H(1)	119.6	O(2)-C(10)-O(3)	126.84(17)
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(2)	O(2)-C(10)-C(9)	124.73(17)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8	O(3)-C(10)-C(9)	108.37(15)
C(1)-C(2)-H(2)	119.8	O(3)-C(11)-C(14)	101.71(15)
C(2)-C(3)-C(4)	119.60(19)	O(3)-C(11)-C(13)	108.97(14)
C(2)-C(3)-H(3)	120.2	C(14)-C(11)-C(13)	111.61(16)

C(4)-C(3)-H(3)	120.2	O(3)-C(11)-C(12)	110.66(14)
C(3)-C(4)-C(5)	120.1(2)	C(14)-C(11)-C(12)	110.65(16)
C(3)-C(4)-H(4)	119.9	C(13)-C(11)-C(12)	112.70(16)
C(5)-C(4)-H(4)	119.9	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	120.69(19)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	119.7	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	119.7	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5)-C(6)-C(1)	118.42(18)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	121.70(17)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(1)-C(6)-C(7)	119.88(16)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
O(1)-C(7)-C(8)	107.55(14)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
O(1)-C(7)-C(6)	112.64(15)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	111.78(14)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
O(1)-C(7)-H(7)	108.2	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(8)-C(7)-H(7)	108.2	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7)	108.2	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
N(1)-C(8)-C(7)	109.25(14)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
N(1)-C(8)-H(8A)	109.8	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	109.8	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
N(1)-C(8)-H(8B)	109.8	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.8	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3	C(9)-N(1)-C(8)	114.84(14)
N(1)-C(9)-C(10)	115.44(15)	C(9)-N(1)-H(100)	108.3(11)
N(1)-C(9)-H(9A)	108.4	C(8)-N(1)-H(100)	105.4(11)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.4	C(7)-O(1)-H(1A)	109.5
N(1)-C(9)-H(9B)	108.4	C(10)-O(3)-C(11)	122.10(14)

### 7.5.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ligand E (2-(N-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-N-methylamino)acetat)

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	
Molare Masse	227.26	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellparameter	a = 5.396(2) Å	α = 90°
	b = 7.990(3) Å	β = 92.038(8)°
	c = 26.351(10) Å	γ = 90°
Volumen	1135.2(8) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.330 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.101 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	488	
Kristallgröße	0.34 x 0.10 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	3.83 to 25.00°	
Indexbereich	-5 ≤ h ≤ 5, -9 ≤ k ≤ 9, -31 ≤ l ≤ 31	
Anzahl gemessener Reflexe	7411	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1345 [R(int) = 0.1496]	
Vollständigkeit bis θ = 25.00°	67.0 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	1345 / 160	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.909	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1198	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.1384, wR2 = 0.1399	
Restelektronendichte	0.169 und -0.211 eÅ <sup>-3</sup>	
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 263138	

Tabelle 39: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für Ligand E

Bindungsabstände [Å]			
O(1)-C(7)	1.410(6)	C(5)-C(6)	1.386(7)
O(1)-H(01)	0.8400	C(5)-H(5)	0.9500
O(2)-C(11)	1.238(6)	C(6)-H(6)	0.9500
O(3)-C(11)	1.242(6)	C(7)-C(8)	1.513(7)
N(1)-C(9)	1.493(6)	C(7)-H(7)	1.0000
N(1)-C(8)	1.496(6)	C(8)-H(8A)	0.9900
N(1)-C(10)	1.497(6)	C(8)-H(8B)	0.9900
N(1)-H(1)	0.9300	C(9)-H(9A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.380(6)	C(9)-H(9B)	0.9800
C(1)-C(2)	1.404(7)	C(9)-H(9C)	0.9800
C(1)-C(7)	1.513(7)	C(10)-C(11)	1.543(7)
C(2)-C(3)	1.356(7)	C(10)-H(10A)	0.9900
C(2)-H(2)	0.9500	C(10)-H(10B)	0.9900
C(3)-C(4)	1.375(7)	O(4)-H(02)	0.8400
C(3)-H(3)	0.9500	O(4)-H(03)	0.8400
C(4)-C(5)	1.372(7)		
Bindungswinkel [°]			
C(7)-O(1)-H(01)	114(5)	O(1)-C(7)-C(1)	114.1(4)
C(9)-N(1)-C(8)	113.6(4)	C(8)-C(7)-C(1)	107.9(4)
C(9)-N(1)-C(10)	110.8(4)	O(1)-C(7)-H(7)	109.4
C(8)-N(1)-C(10)	112.1(4)	C(8)-C(7)-H(7)	109.4
C(9)-N(1)-H(1)	106.6	C(1)-C(7)-H(7)	109.4
C(8)-N(1)-H(1)	106.6	N(1)-C(8)-C(7)	111.7(4)
C(10)-N(1)-H(1)	106.6	N(1)-C(8)-H(8A)	109.3
C(6)-C(1)-C(2)	118.7(5)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.3
C(6)-C(1)-C(7)	122.3(5)	N(1)-C(8)-H(8B)	109.3
C(2)-C(1)-C(7)	118.9(5)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.3
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(5)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9
C(3)-C(2)-H(2)	120.0	N(1)-C(9)-H(9A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	120.0	N(1)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	120.9(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	119.5	N(1)-C(9)-H(9C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(6)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	119.9	N(1)-C(10)-C(11)	111.3(4)

C(3)-C(4)-H(4)	119.9	N(1)-C(10)-H(10A)	109.4
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(5)	C(11)-C(10)-H(10A)	109.4
C(4)-C(5)-H(5)	120.3	N(1)-C(10)-H(10B)	109.4
C(6)-C(5)-H(5)	120.3	C(11)-C(10)-H(10B)	109.4
C(1)-C(6)-C(5)	120.7(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.0
C(1)-C(6)-H(6)	119.6	O(2)-C(11)-O(3)	129.1(5)
C(5)-C(6)-H(6)	119.6	O(2)-C(11)-C(10)	114.2(5)
C(4)-H(4)	0.9500	O(3)-C(11)-C(10)	116.7(5)
O(1)-C(7)-C(8)	106.4(4)	H(02)-O(4)-H(03)	105.02

#### 7.5.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Komplex 16 (Methoxo-oxo-[(R)-2-phenylethoxy, (S)-1-phenylethoxy]-methyl-2-aminoacetat]vanadium(V)

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> V	
Molare Masse	425.34	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Zellparameter	a = 10.9385(9) Å	α = 90°
	b = 6.9591(5) Å	β = 107.452(2)°
	c = 14.0081(11) Å	γ = 90°
Volumen	1017.24(14) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1.389 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.523 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	444	
Kristallgröße	0.14 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.52 to 25.02°.	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 8, -16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl gemessener Reflexe	10441	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3586 [R(int) = 0.0839]	
Vollständigkeit bis θ = 25.02°	99.8 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	3586 / 258	

Goodness-of-fit an $F^2$	0.825
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0476$ , $wR_2 = 0.0947$
R-Werte (insgesamt)	$R_1 = 0.0910$ , $wR_2 = 0.1544$
Restelektronendichte	0.317 und $-0.344 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 246157

Tabelle 40: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] für Komplex 16

Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ]			
C(1)-C(2)	1.391(9)	C(14)-O(1)	1.423(7)
C(1)-C(6)	1.393(9)	C(14)-C(16)	1.510(9)
C(2)-C(3)	1.369(10)	C(15)-O(2)	1.418(7)
C(3)-C(4)	1.366(10)	C(16)-N(1)	1.485(8)
C(4)-C(5)	1.400(10)	C(17)-N(1)	1.470(8)
C(5)-C(6)	1.388(9)	C(17)-C(18)	1.525(10)
C(6)-C(7)	1.542(9)	C(18)-O(4)	1.195(8)
C(7)-N(1)	1.502(8)	C(18)-O(3)	1.349(9)
C(7)-C(15)	1.529(8)	C(21)-O(5)	1.432(8)
C(8)-C(13)	1.361(9)	N(1)-V(1)	2.562(5)
C(8)-C(9)	1.395(10)	O(1)-V(1)	1.807(5)
C(8)-C(14)	1.496(9)	O(2)-V(1)	1.808(5)
C(9)-C(10)	1.359(11)	O(3)-C(23)	1.449(8)
C(10)-C(11)	1.352(12)	O(5)-V(1)	1.749(4)
C(11)-C(12)	1.376(13)	O(6)-V(1)	1.590(5)
C(12)-C(13)	1.385(12)		
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]			
C(2)-C(1)-C(6)	120.3(7)	N(1)-C(17)-C(18)	117.5(6)
C(3)-C(2)-C(1)	120.6(8)	O(4)-C(18)-O(3)	123.7(7)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(7)	O(4)-C(18)-C(17)	128.6(7)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(7)	O(3)-C(18)-C(17)	107.5(6)
C(6)-C(5)-C(4)	119.5(7)	C(17)-N(1)-C(16)	113.6(5)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(7)	C(17)-N(1)-C(7)	115.1(6)
C(5)-C(6)-C(7)	119.1(7)	C(16)-N(1)-C(7)	116.6(5)
C(1)-C(6)-C(7)	122.0(6)	C(17)-N(1)-V(1)	106.8(4)
N(1)-C(7)-C(15)	107.0(5)	C(16)-N(1)-V(1)	101.3(4)
N(1)-C(7)-C(6)	116.7(5)	C(7)-N(1)-V(1)	101.0(3)
C(15)-C(7)-C(6)	112.7(5)	C(14)-O(1)-V(1)	125.9(4)

C(13)-C(8)-C(9)	119.9(7)	C(15)-O(2)-V(1)	124.6(4)
C(13)-C(8)-C(14)	120.3(7)	C(18)-O(3)-C(23)	115.2(6)
C(9)-C(8)-C(14)	119.8(7)	C(21)-O(5)-V(1)	131.6(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.7(7)	O(6)-V(1)-O(5)	106.0(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(9)	O(6)-V(1)-O(1)	109.3(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.1(9)	O(5)-V(1)-O(1)	99.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(9)	O(6)-V(1)-O(2)	112.6(2)
C(8)-C(13)-C(12)	118.5(9)	O(5)-V(1)-O(2)	102.2(2)
O(1)-C(14)-C(8)	110.4(6)	O(1)-V(1)-O(2)	124.3(2)
O(1)-C(14)-C(16)	106.4(5)	O(6)-V(1)-N(1)	85.9(2)
C(8)-C(14)-C(16)	112.5(6)	O(5)-V(1)-N(1)	167.8(2)
O(2)-C(15)-C(7)	109.1(5)	O(1)-V(1)-N(1)	73.21(19)
N(1)-C(16)-C(14)	109.0(6)	O(2)-V(1)-N(1)	74.83(18)

### 7.5.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung vom Phenylethylenglykol

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	
Molare Masse	276.32	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 5.9874(13) Å	α = 89.613(4)°
	b = 7.9375(18) Å	β = 79.752(4)°
	c = 15.297(3) Å	γ = 89.593(4)°
Volumen	715.4(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1.283 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.091 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	296	
Kristallgröße	0.70 x 0.17 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.35 to 27.99°.	
Indexbereich	-7<=h<=7, -10<=k<=10, -20<=l<=19	
Anzahl gemessener Reflexe	8438	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3229 [R(int) = 0.0416]	
Vollständigkeit bis θ = 27.99°	93.6 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	3229 / 185	

Goodness-of-fit an $F^2$	1.041
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0551$ , $wR_2 = 0.1639$
R-Werte (insgesamt)	$R_1 = 0.0792$ , $wR_2 = 0.1797$
Restelektronendichte	0.296 und $-0.289 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 257814

Tabelle 41: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] für Phenylethylenglykol

Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ]			
O(1)-C(2)	1.441(2)	C(6)-H(6)	0.9500
O(1)-H(1)	0.8400	C(7)-C(8)	1.385(3)
O(2)-C(1)	1.424(2)	C(7)-H(7)	0.9500
O(2)-H(2)	0.8400	C(8)-H(8)	0.9500
O(3)-C(10)	1.425(2)	C(9)-C(10)	1.515(3)
O(3)-H(3)	0.8400	C(9)-H(9A)	0.9900
O(4)-C(9)	1.419(3)	C(9)-H(9B)	0.9900
O(4)-H(4)	0.8400	C(10)-C(11)	1.513(3)
C(1)-C(2)	1.510(3)	C(10)-H(10)	1.0000
C(1)-H(1A)	0.9900	C(11)-C(16)	1.395(3)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(11)-C(12)	1.396(3)
C(2)-C(3)	1.515(3)	C(12)-C(13)	1.381(3)
C(2)-H(2A)	1.0000	C(12)-H(12)	0.9500
C(3)-C(4)	1.386(3)	C(13)-C(14)	1.380(3)
C(3)-C(8)	1.391(3)	C(13)-H(13)	0.9500
C(4)-C(5)	1.375(3)	C(14)-C(15)	1.381(3)
C(4)-H(4A)	0.9500	C(14)-H(14)	0.9500
C(5)-C(6)	1.376(3)	C(15)-C(16)	1.385(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500
C(6)-C(7)	1.376(4)	C(16)-H(16)	0.9500
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]			
C(2)-O(1)-H(1)	109.5	C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(1)-O(2)-H(2)	109.5	C(3)-C(8)-H(8)	120.0
C(10)-O(3)-H(3)	109.5	O(4)-C(9)-C(10)	109.78(18)
C(9)-O(4)-H(4)	109.5	O(4)-C(9)-H(9A)	109.7
O(2)-C(1)-C(2)	112.65(18)	C(10)-C(9)-H(9A)	109.7
O(2)-C(1)-H(1A)	109.1	O(4)-C(9)-H(9B)	109.7
C(2)-C(1)-H(1A)	109.1	C(10)-C(9)-H(9B)	109.7
O(2)-C(1)-H(1B)	109.1	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.2

C(2)-C(1)-H(1B)	109.1	O(3)-C(10)-C(11)	111.92(17)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.8	O(3)-C(10)-C(9)	107.17(17)
O(1)-C(2)-C(1)	111.75(17)	C(11)-C(10)-C(9)	111.49(17)
O(1)-C(2)-C(3)	111.39(17)	O(3)-C(10)-H(10)	108.7
C(1)-C(2)-C(3)	110.58(17)	C(11)-C(10)-H(10)	108.7
O(1)-C(2)-H(2A)	107.6	C(9)-C(10)-H(10)	108.7
C(1)-C(2)-H(2A)	107.6	C(16)-C(11)-C(12)	118.3(2)
C(3)-C(2)-H(2A)	107.6	C(16)-C(11)-C(10)	121.80(19)
C(4)-C(3)-C(8)	118.5(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.90(19)
C(4)-C(3)-C(2)	121.48(19)	C(13)-C(12)-C(11)	120.9(2)
C(8)-C(3)-C(2)	120.05(19)	C(13)-C(12)-H(12)	119.5
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(2)	C(11)-C(12)-H(12)	119.5
C(5)-C(4)-H(4A)	119.4	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	119.4	C(14)-C(13)-H(13)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(2)	C(12)-C(13)-H(13)	120.0
C(4)-C(5)-H(5)	119.9	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(2)
C(6)-C(5)-H(5)	119.9	C(13)-C(14)-H(14)	120.0
C(5)-C(6)-C(7)	119.6(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.2	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
C(7)-C(6)-H(6)	120.2	C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(6)-C(7)-C(8)	120.6(2)	C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(6)-C(7)-H(7)	119.7	C(15)-C(16)-C(11)	120.6(2)
C(8)-C(7)-H(7)	119.7	C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(7)-C(8)-C(3)	120.1(2)	C(11)-C(16)-H(16)	119.7

### 7.5.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung vom VO(OMe)<sub>3</sub>

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> V <sub>2</sub>	
Molare Masse	320.08	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 8.4544(12) Å	α = 103.267(2)°
	b = 8.5566(12) Å	β = 96.485(2)°
	c = 9.6780(14) Å	γ = 112.748(2)°
Volumen	612.36(15) Å <sup>3</sup>	

Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.736 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.548 mm <sup>-1</sup>
F(000)	328
Kristallgröße	0.48 x 0.07 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.68 to 27.49°.
Indexbereich	-10 $\leq$ h $\leq$ 10, -10 $\leq$ k $\leq$ 11, -12 $\leq$ l $\leq$ 12
Anzahl gemessener Reflexe	7289
Symmetrieunabhängige Reflexe	2712 [R(int) = 0.0515]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.49^\circ$	96.7 %
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	2712 / 151
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.929
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0840
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0883
Restelektronendichte	0.694 und -0.487 eÅ <sup>-3</sup>
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 274810

Tabelle 42: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für VO(OMe)<sub>3</sub>

Bindungsabstände [Å]			
V(1)-O(3)	1.584(2)	C(2)-H(2C)	0.9800
V(1)-O(8)	1.787(2)	C(3)-O(5)	1.428(3)
V(1)-O(7)	1.864(2)	C(3)-H(3A)	0.9800
V(1)-O(2)	1.984(2)	C(3)-H(3B)	0.9800
V(1)-O(1)	2.045(2)	C(3)-H(3C)	0.9800
V(1)-O(7)#1	2.260(2)	C(4)-O(8)	1.429(3)
V(2)-O(4)	1.586(2)	C(4)-H(4A)	0.9800
V(2)-O(6)	1.791(2)	C(4)-H(4B)	0.9800
V(2)-O(5)	1.862(2)	C(4)-H(4C)	0.9800
V(2)-O(1)	1.978(2)	C(5)-O(1)	1.430(3)
V(2)-O(2)	2.044(2)	C(5)-H(5A)	0.9800
V(2)-O(5)#2	2.281(2)	C(5)-H(5B)	0.9800
C(1)-O(7)	1.430(3)	C(5)-H(5C)	0.9800

C(1)-H(1A)	0.9800	C(6)-O(2)	1.429(3)
C(1)-H(1B)	0.9800	C(6)-H(6A)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(2)-O(6)	1.416(4)	C(6)-H(6C)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	O(5)-V(2)#2	2.281(2)
C(2)-H(2B)	0.9800	O(7)-V(1)#1	2.260(2)
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
O(3)-V(1)-O(8)	98.29(10)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
O(3)-V(1)-O(7)	98.28(10)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
O(8)-V(1)-O(7)	103.12(9)	O(5)-C(3)-H(3A)	109.5
O(3)-V(1)-O(2)	104.94(10)	O(5)-C(3)-H(3B)	109.5
O(8)-V(1)-O(2)	90.63(9)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
O(7)-V(1)-O(2)	151.00(9)	O(5)-C(3)-H(3C)	109.5
O(3)-V(1)-O(1)	95.62(10)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
O(8)-V(1)-O(1)	158.40(9)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
O(7)-V(1)-O(1)	91.08(9)	O(8)-C(4)-H(4A)	109.5
O(2)-V(1)-O(1)	69.79(8)	O(8)-C(4)-H(4B)	109.5
O(3)-V(1)-O(7)#1	169.45(10)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
O(8)-V(1)-O(7)#1	82.26(8)	O(8)-C(4)-H(4C)	109.5
O(7)-V(1)-O(7)#1	71.43(9)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
O(2)-V(1)-O(7)#1	85.57(8)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
O(1)-V(1)-O(7)#1	87.07(8)	O(1)-C(5)-H(5A)	109.5
O(4)-V(2)-O(6)	98.15(10)	O(1)-C(5)-H(5B)	109.5
O(4)-V(2)-O(5)	98.83(10)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
O(6)-V(2)-O(5)	102.81(9)	O(1)-C(5)-H(5C)	109.5
O(4)-V(2)-O(1)	104.67(10)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
O(6)-V(2)-O(1)	90.49(9)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
O(5)-V(2)-O(1)	151.03(9)	O(2)-C(6)-H(6A)	109.5
O(4)-V(2)-O(2)	95.90(10)	O(2)-C(6)-H(6B)	109.5
O(6)-V(2)-O(2)	158.29(9)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
O(5)-V(2)-O(2)	91.24(9)	O(2)-C(6)-H(6C)	109.5
O(1)-V(2)-O(2)	69.91(8)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
O(4)-V(2)-O(5)#2	169.76(9)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5

O(6)-V(2)-O(5)#2	81.90(8)	C(5)-O(1)-V(2)	122.20(18)
O(5)-V(2)-O(5)#2	71.29(9)	C(5)-O(1)-V(1)	121.14(18)
O(1)-V(2)-O(5)#2	85.56(8)	V(2)-O(1)-V(1)	106.89(9)
O(2)-V(2)-O(5)#2	87.17(8)	C(6)-O(2)-V(1)	122.80(18)
O(7)-C(1)-H(1A)	109.5	C(6)-O(2)-V(2)	122.80(18)
O(7)-C(1)-H(1B)	109.5	V(1)-O(2)-V(2)	106.69(9)
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	C(3)-O(5)-V(2)	128.40(19)
O(7)-C(1)-H(1C)	109.5	C(3)-O(5)-V(2)#2	122.64(18)
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	V(2)-O(5)-V(2)#2	108.71(9)
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(2)-O(6)-V(2)	129.8(2)
O(6)-C(2)-H(2A)	109.5	C(1)-O(7)-V(1)	127.90(18)
O(6)-C(2)-H(2B)	109.5	C(1)-O(7)-V(1)#1	123.11(18)
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	V(1)-O(7)-V(1)#1	108.57(9)
O(6)-C(2)-H(2C)	109.5	C(4)-O(8)-V(1)	128.2(2)

# beschreibt Abstände zu symmetrieverwandte Atome

## 7.6 Toxizität von Vanadiumverbindungen

Bis zum jetzigen Zeitpunkt gibt es nur relativ wenige Untersuchungen über das Gefahrenpotenzial vanadiumhaltiger Verbindungen, wobei speziell den Auswirkungen von toxischen Effekten auf Menschen nur eine geringe Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Vor allem die vier- und fünfwertigen Verbindungen des Vanadiums haben sich zahlreicher Untersuchungen erfreut, weil dies die gängigen und unter normalen Bedingungen stabilen Oxidationsstufen sind. Fünfwertiges Vanadium, insbesondere in Form von  $V_2O_5$  oder Vanadat, besitzt die Fähigkeit durch Endocytose oder über Phosphat-Ionenkanäle in das Zellinnere zu dringen.<sup>166</sup> Hier kann Vanadat mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Glutathion oder NAD(P)H reagieren, so dass einerseits die Zelle aufgrund des Verlustes an zelleigenen Reduktionsmitteln anfälliger gegenüber anderen toxischen Stoffen wird, andererseits das resultierende vierwertige Vanadium wieder durch Sauerstoff zurückoxidiert werden kann. Pentavalentes Vanadium verfügt über eine beträchtliche Toxizität: es ist imstande reaktive Sauerstoffspezies zu erzeugen, in wichtige Phosphorylierungsprozesse einzugreifen, sowie Enzyme zu inhibieren, die sowohl in cytoplasmatische als auch in Prozesse des Zellkerns eingebunden sind. Auch wurde festgestellt, dass Vanadium(V) die immunologischen Prozesse beeinflusst, d.h. es vermag die Immunantwort auf bestimmte Viren und Bakterien drastisch zu reduzieren. Vanadium, das oral aufgenommen wird, gelangt in die Nieren, die Leber und das Blut, und es kann zu Magen-Darm Störungen kommen. Eine langfristige Speicherung erfolgt in den Knochen. Es hat sich z. B. herausgestellt, daß bei längerer Exposition gegenüber Vanadiumpentoxid Krankheiten wie Asthma, Rhinitis, Pharyngitis und Bronchitis verstärkt auftreten. Außerdem steigen durch Sekundäreffekte die Fälle von Lungenkrebs. Darüber hinaus kann Vanadium auch Rezeptor-Proteine verändern, wodurch veränderte Bindungsaffinitäten derselben resultieren, was wiederum Veränderungen der regulatorischen Eigenschaften bedingt.

Eine der in letzter Zeit erschienenen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet<sup>167</sup> zeigt, dass Vanadiumverbindungen mutagene, teratogene und carcinogene Eigenschaften haben können. Die mutagene Wirkung wird auf die Bildung von DNA-Querverbindungen vor allem durch Vanadium(V) zurückgeführt. Im Weiteren können Vanadiumverbindungen in hohen Konzentrationen cytotoxisch wirken, d.h. es kommt zu Veränderungen der Zellfunktionen in der Mitose-Phase. Vierwertiges Vanadium kann aber auch auf die DNA-Synthese und DNA-

Reperatur einen Einfluss haben; so bewirkt Vanadylsulfat in bestimmten Organismengruppen die Stimulierung des Thymidineinbaus in die DNA. Vanadat kann DNA-Strangbrüche in menschlichen Leukocyten verursachen.

Über direkte carcinogene Wirkungen des Vanadiums sind bisher keine verlässlichen Daten bekannt. Möglicherweise gibt es jedoch einen Zusammenhang zwischen der Stimulierung der Tyrosin-Kinase durch Vanadat, so dass man eine carcinogene Wirkung unter bestimmten Bedingungen nicht ganz ausschließen kann. Auch teratogene Eigenschaften von Vanadium-verbindungen können bislang nur vermutet werden. Gründliche Aussagen darüber liegen bislang nicht vor.

## **7.7 Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes**

### **7.7.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers**

In seinem weiten Tätigkeitsfeld wird der Chemiker mit einer Fülle von Gesetzen und Verordnungen konfrontiert, die alle dem Schutz von Mensch und Umwelt dienen. Die Verordnungen des Chemikalienrechts, vor allem über Gefahrstoffe, stellen einen Teil der Rechtsordnung dar. Diese regeln einerseits die Tätigkeit des Chemikers, andererseits werden sie selbst von seinen Erkenntnissen und Erfahrungen beeinflusst.

Im Chemikaliengesetz werden Gefahrstoffe folgendermaßen definiert:

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

Wenn sehr giftige oder giftige Stoffe in den Verkehr gebracht oder abgegeben werden, ist dies nur dann rechtlich zulässig, wenn die verantwortliche Person volljährig ist, die erforderliche Zuverlässigkeit besitzt und die Sachkenntnis nach der Chemikalienverbotsverordnung (ChemverbotsV) nachweisen kann. Für einen verantwortungsvollen Umgang mit Chemikalien müssen dem Chemiker die wesentlichen

Eigenschaften der Gefahrstoffe, die mit ihrer Verwendung verbundenen Gefahren und die einschlägigen Vorschriften bekannt sein, so wie dies nach § 5 des ChemverbotsV bestimmt wird.

Die Kenntnis der dazugehörigen Vorschriften setzt die rechtlichen Definitionen der Gefährlichkeitsmerkmale, die Kennzeichnung und Einstufung gefährlicher Stoffe und Zubereitungen anhand der Gefahreigenschaften voraus. Die letztgenannten erfolgen gemäß dem Listenprinzip, wenn die Stoffe in der maßgeblichen Liste erfasst sind, und gemäß dem Definitionsprinzip, wenn die Stoffe nach der Operationalisierung der Gefährlichkeitsmerkmale dies nicht sind.

Außerdem sind für den Chemiker auch das Wissen über die Tatbestände der fahrlässigen Tötung und Körperverletzung, der Vergiftung (§§ 222, 230 und 229 StGB), sowie des strafbaren Inverkehrbringens von Giften und über die Ordnungswidrigkeiten beim Inverkehrbringen von und beim Umgang mit Giften von Bedeutung. Er sollte sich im weiteren über das Gefahrguttransportrecht, das Abfallrecht, das Lebensmittelgesetz, das Bundesimmissionsschutzgesetz, das Wasserhaushaltsgesetz sowie über die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) unterrichten, die teilweise die geltenden Regeln und Erkenntnisse inhaltlich näher bestimmen.

Durch die TRGS 451 wird z. B. der Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich definiert. Die TRGS 555 das Aussehen und den Inhalt von Betriebsanweisungen, die in chemischen Labors, in denen mit Gefahrstoffen gearbeitet wird, vorhanden sind und die auf sämtliche Gefahren der betreffenden Stoffe hinweisen müssen, eingehender fest als es die Gefahrstoffverordnung (GefStofV) tut. Die TRGS hat als Ziel, ein Maximum an Sicherheit zu gewähren und dient folglich dazu, Gefahrstoffe unter sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen und arbeitswissenschaftlichen Aspekten eindeutig einzuordnen.<sup>168</sup>

Zum Schluss werden noch Betriebsanweisungen für zwei häufig in dieser Arbeit verwendeten Gefahrstoffe, die Ausgangssubstanz Oxovanadiumtris(isopropylat), VO(OiPr)<sub>3</sub> und das Lösungsmittel Dichlormethan angeführt:

#### Oxovanadiumtris(isopropylat) VO(OiPr)<sub>3</sub>

*Arbeitsplatz:* Raum 522, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

*Gefahren für Mensch und Umwelt:* R 10 Entzündlich; R36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

---

*Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:* Von Zündquellen fernhalten, Schutzbrille mit Seitenschutz und Schutzhandschuhe tragen, kontaminierte Kleidung sofort wechseln, Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden, sofort mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Verschüttete Mengen mit Universalbinder aufnehmen und als Sondermüll beseitigen.

*Erste Hilfe:*

Nach Hautkontakt: mit reichlich Wasser abwaschen

Nach Augenkontakt: mit reichlich Wasser (Augendusche) ausspülen, Augenarzt hinzuziehen

Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

*Sachgerechte Entsorgung:*

Mit viel Wasser hydrolysieren und die entstandene Lösung den sauren metallsalzhaltigen Lösungen zuführen.

### Dichlormethan

*Arbeitsplatz:* Raum 522, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

*Gefahren für Mensch und Umwelt:* R 40 Irreversibler Schaden möglich, MAK-Wert: 100 mL/m<sup>3</sup> bzw. 360 mg/m<sup>3</sup>, beim Menschen möglicherweise krebserzeugend

*Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:* Schutzbrille mit Seitenschutz und Schutzhandschuhe tragen, bei Auftreten von Dämpfen/Aerosolen kontaminierte Kleidung sofort wechseln, Dampf nicht einatmen und Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

*Erste Hilfe:*

Nach Hautkontakt: mit reichlich Wasser abwaschen und mit Polyethylenglycol abtupfen

Nach Augenkontakt: mit reichlich Wasser (Augendusche) ausspülen, Augenarzt hinzuziehen

Nach Verschlucken: bei Erbrechen Aspirationsgefahr. Keine Milch, Rizinusöl oder Alkohol trinken, Arzt hinzuziehen

Nach Einatmen: Betroffenen an die frische Luft bringen, Arzt hinzuziehen

Nach Kleiderkontakt: Kleidung sofort ausziehen

*Sachgerechte Entsorgung:*

Dem halogenierten organischen Lösungsmittelabfallbehälter zuführen (blauer 5 Liter Kunststoffkanister).

### 7.7.2 Entsorgung

Zu einem verantwortungsvollen Arbeiten mit Chemikalien aller Art gehört auch die sachgerechte Entsorgung, die in der BRD durch das 1986 erneuerte Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (AbfG) reglementiert ist. Demgemäß soll die Entsorgung nicht nur auf die Sammlung und die regelgerechte Umwandlung gefährlicher Stoffe in weniger gefährliche Substanzen begrenzt sein, sondern soll, soweit möglich, durch die Wahl geeigneter Verfahren die bereits im Labor entstehenden Abfallmengen auf ein Minimum reduzieren. Dabei sind verschiedene Maßnahmen möglich, wie z. B. entsprechend klein dimensionierte Forschungsansätze, die Wiedergewinnung bestimmter Lösungsmittel wie Aceton und Ethanol, die in erster Linie zu Reinigungszwecken verwendet werden, oder aber die Wiedergewinnung sehr teurer Lösungsmittel wie deuteriertes THF. Auch ist der Ersatz sehr gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche Stoffe zu testen und wenn möglich auch vorzunehmen. So ist bei vielen Synthesen der Ersatz von Benzol und Methanol durch die weniger gefährlichen Lösungsmittel Toluol und Ethanol durchaus möglich.

Im Folgenden werden die wichtigsten Entsorgungsarten der in der Arbeit verwendeten Stoffe aufgezählt:

- Die getrennte Sammlung von halogenierten und nicht-halogenierten Lösungsmitteln erfolgte in lösungsmittelbeständigen und bruchsicheren PE-Kanistern (rot für halogenhaltige und blau für halogenfreie Lösungsmittel) mit einem maximalen Fassungsvermögen 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.

---

### 7.7.3 Stoffbilanz

Während der Arbeit wurden ca. 100 Forschungsansätze durchgeführt. Folgende Chemikalienmengen (mit dem größten Anteil am Gesamtverbrauch) wurden verwendet:

- An Metallkomponenten wurden ca. 3.2 g  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , 1.2 g  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , 0.6 g  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  und 0.8 g  $\text{VOSO}_4$  verbraucht. Daraus wurden ca. 3.1 g vanadiumhaltige Verbindungen erhalten. Ca. 5 g Natrium und 3 g Magnesium wurden für die Trocknung der Lösungsmittel verwendet.
- Etwa 50 L Lösungsmittel wurde verbraucht, davon ca. 30 L für Ligandendarstellung und -reinigung (10 L Ethylacetat, 8 L *n*-Hexan, 5 L Dichlormethan, 3 L Ethanol, 2 L Methanol, ferner Toluol, Pentan, Petrolether und Dimethylsulfoxid). Für Forschungsansätze wurden im Wesentlichen Dichlormethan und Methanol eingesetzt.
- Zu Reinigungszwecken wurden 10 L Extran und 4 L Aceton verwendet.

## 8 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> D. Rehder in H. Sigel, A. Sigel, *Metal ions in biological systems: Vanadium and its role for life*, Marcel Dekker, INC., New York, **1995**, Vol. 31, 1-43.
- <sup>2</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1995**, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1419-1420.
- <sup>3</sup> E. W. Baker, S. E. Palmer in D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1978**.
- <sup>4</sup> D. Rehder, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 604-617.
- <sup>5</sup> M. Henze, *Z. Physiol. Chem.*, **1911**, 72, 494-501.
- <sup>6</sup> E. M. Oltz, R. C. Bruening, M. J. Smith, K. Kustin, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6162-6172.
- <sup>7</sup> S. W. Taylor, B. Kammerer, E. Bayer, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 333-346.
- <sup>8</sup> E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch.*, **1972**, 27B, 207.
- <sup>9</sup> R. E. Berry, E. M. Armstrong, R.L. Beddoes, D. Collins, S. Nigar Ertok, M. Helliwell, C. D. Garner, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 871-873.
- <sup>10</sup> M. A. A. F. de C. T. Carrondo, M. T. L. S. Duarte, J. C. Pessoa, J. A. L. Silva, J. J. R. Frausto da Silva, M. C. T. A. Vaz, L. F. Vilas-Boas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1158-1159.
- <sup>11</sup> E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, L. J. Calviou, J. M. Charnock, D. Collins, N. Ertok, J. H. Naismith, C. D. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 807-808.
- <sup>12</sup> H. Vilter, *Phytochemistry*, **1984**, 23, 1387-1390.
- <sup>13</sup> J. A. Manthey, L. D. Hager, *J. Biol. Chem.*, **1981**, 256, 11232-11238.
- <sup>14</sup> B. E. Krenn, M. G. M. Tromp, R. Wever, *J. Biol. Chem.*, **1989**, 264, 19287-19289.
- <sup>15</sup> H. Vilter in H. Sigel, A. Sigel, *Metal ions in biological systems: Vanadium and its role for life*, Marcel Dekker, INC., New York, **1995**, Vol. 31, 325-362.
- <sup>16</sup> J. W. P. M. Van Schijndel, E. G. M. Vollenbroek, R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta.*, **1993**, 1161, 249-256.
- <sup>17</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, 6780-6784.
- <sup>18</sup> M. Weyand, H. -J. Hecht, M. Kieß, M. -F. Liaud, H. Vilter, D. Schombrun, *J. Mol. Biol.*, **1999**, 293, 595-611.
- <sup>19</sup> D. Rehder, C. Schulzke, H. Dau, C. Meinke, J. Hanss, M. Epple, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 80, 115-121.
- <sup>20</sup> M. I. Isupov, A. R. Dalby, A. A. Brindley, Y. Izumi, T. Tanabe, G. N. Murshudov, J. A. Littlechild, *J. Mol. Biol.*, **2000**, 299, 1035-1049.
- <sup>21</sup> A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, 93, 392-396.
- <sup>22</sup> A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.*, **1997**, 378, 309-315.
- <sup>23</sup> S. Macedo-Ribeiro, W. Hemrika, R. Renirie, R. Wever, A. Messerschmidt, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1999**, 4, 209-219.
- <sup>24</sup> Y. Lindquist, G. Schneider, P. Vihko, *Eur. J. Biochem.*, **1994**, 221, 139-142.
- <sup>25</sup> R. Renirie, W. Hemrika, R. Wever, *J. Biol. Chem.*, **2000**, 275, 11650-11657.
- <sup>26</sup> B. J. Hales, E. E. Case, J. E. Morningstar, M. F. Dzeda, L. A. Mauterer, *Biochemistry*, **1986**, 25, 7251-7255.
- <sup>27</sup> R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature*, **1986**, 322, 388-390.
- <sup>28</sup> A. Behrens, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2005**.
- <sup>29</sup> M. J. Kendrick, M. T. May, M. J. Plishka, K. D. Robinson, *Metals in Biological Systems*, Ellis Horwood Limited, New York, **1992**, 121-129.
- <sup>30</sup> D. Rehder, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 152-172.
- <sup>31</sup> K. Schwarz, D. B. Milne, *Science*, **1971**, 174, 426-427.
- <sup>32</sup> R. N. Lindquist, J. L. Lynn, G. E. Lienhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 8762-8768.
- <sup>33</sup> L. C. Cantley, Jr., L. Josephson, R. Warner, M. Yanagisawa, C. Lechene, and G. Guidotti, *J. Biol. Chem.*, **1977**, 252, 7421-7423.
- <sup>34</sup> T. Tiago, M. Aureliano, J. J. G. Moura, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 1902-1910.
- <sup>35</sup> L. C. Cantley, Jr., P. Aisen, *J. Biol. Chem.*, **1979**, 254, 1781-1784.
- <sup>36</sup> C. Orvig, K. H. Thompson, M. Battell, J. H. McNeill in H. Sigel, A. Sigel, *Metal ions in biological systems: Vanadium and its role for life*, Marcel Dekker, INC., New York, **1995**, Vol. 31, 575-594.
- <sup>37</sup> B. Lyonnet, X. Martz, E. Martin, *Presse Med.*, **1899**, 32, 191-192.
- <sup>38</sup> J. H. McNeill, V. G. Yuen, H. R. Hoveyda, C. Orvig, *J. Med. Chem.*, **1992**, 35, 1489-1491.
- <sup>39</sup> H. Sakurai, K. Fujii, H. Watanabe, H. Tamura, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1995**, 214, 1095-1101.
- <sup>40</sup> J. Gätjens, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2004**.
- <sup>41</sup> D. C. Crans, L. Yang, T. Jakusch, T. Kiss, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4409-4416.
- <sup>42</sup> C. Djordjevic in H. Sigel, A. Sigel, *Metal ions in biological systems: Vanadium and its role for life*, Marcel Dekker, INC., New York, **1995**, Vol. 31, 595-616.

- <sup>43</sup> R. Wenning, N. Kirsch in H. G. Seiler, H. Sigel, A. Sigel, *Handbook of Toxicity of Inorganic Compounds*, Marcel Dekker, INC., New York, Basel, **1988**, 749-765.
- <sup>44</sup> C. Haeufsermann in R. Meyer, *Jahrb. Chem.*, **1899**, 9, 292-311.
- <sup>45</sup> T. Hirao, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2707-2724.
- <sup>46</sup> D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamaukas, L. Yang, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 849-902.
- <sup>47</sup> A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1937-1944.
- <sup>48</sup> J. S. Martinez, G. L. Carroll, R. A. Tschirret-Guth, G. Altenhoff, R. D. Little, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3289-3294.
- <sup>49</sup> G. Zampella, J. Y. Kravitz, C. E. Webster, P. Fantucci, M. B. Hall, H. A. Carlson, V. L. Pecoraro, L. De Gioia, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4127-4136.
- <sup>50</sup> R. Wever, *Nature*, **1988**, 335, 501.
- <sup>51</sup> Z. Hasan, R. Renirie, R. Kerkman, H. J. Ruijssenaars, A. F. Hartog, R. Wever, *J. Biol. Chem.*, **2006**, 281, 9738-9744.
- <sup>52</sup> D. Rehder, S. Jantzen in J. O. Nriagu, *Vanadium in the environment*, J. Wiley & Sons, INC. New York, **1998**, Vol. 30, 251-284.
- <sup>53</sup> J. Littlechild, E. Garcia-Rodriguez, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 237, 65-76.
- <sup>54</sup> R. R. Everett, H. S. Soedjak, A. Butler, *J. Biol. Chem.*, **1990**, 265, 15671-15679.
- <sup>55</sup> E. de Boer, R. Wever, *J. Biol. Chem.*, **1988**, 263, 12326-12332.
- <sup>56</sup> J. W. P. M. Van Schijndel, P. Barnett, J. Roelse, E. G. M. Vollenbroek, R. Wever, *Eur. J. Biochem.*, **1994**, 225, 151-157.
- <sup>57</sup> G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3469-3478.
- <sup>58</sup> A. Butler, A. H. Baldwin in P. Sadler, H. A. O. Hill, A. Thompson, *Structure and Bonding: Metal Sites in Proteins and Models, Lewis Acids, and Vanadium*, Springer-Verlag: New York, **1997**; Vol. 89, 109-131.
- <sup>59</sup> A. Butler, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 187, 17-35.
- <sup>60</sup> M. Casny, D. Rehder, H. Schmidt, H. Vilter, V. Conte, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 80, 157-160.
- <sup>61</sup> A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, B. L. Feriga, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 237, 89-101.
- <sup>62</sup> G. Zampella, P. Fantucci, V. L. Pecoraro, L. De Gioia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 953-960.
- <sup>63</sup> M. Casny, D. Rehder, *Chem. Commun.*, **2001**, 10, 921-922.
- <sup>64</sup> M. Buhl, M. Parrinello, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4487-4494.
- <sup>65</sup> O. Bortolini, M. Carraro, V. Conte, S. Moro, *Eur. J. Biochem.*, **2003**, 42-46.
- <sup>66</sup> J. Y. Kravitz, V. L. Pecoraro, H. A. Carlson, *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, 1, 1265-1274.
- <sup>67</sup> S. Rauegi, P. Carloni, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 3747-3758.
- <sup>68</sup> H. B. ten Brink, H. E. Schoemaker, R. Wever, *Eur. J. Biochem.*, **2001**, 132-138.
- <sup>69</sup> M. Andersson, A. Willetts, S. Allenmark, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8455-8458.
- <sup>70</sup> M. A. Andersson, S. G. Allenmark, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 15293-15304.
- <sup>71</sup> C. Kimblin, X. Bu, A. Butler, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 161-163.
- <sup>72</sup> T. S. Smith, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6754-6760.
- <sup>73</sup> M. Bashirpoor, H. Schmidt, C. Schulzke, D. Rehder, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, 130, 651-657.
- <sup>74</sup> G. Santoni, G. Licini, D. Rehder, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4700-4708.
- <sup>75</sup> M. Mahroof-Tahir, A. D. Keramidias, R. B. Goldfarb, O. P. Anderson, M. M. Miller, D. C. Crans, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1657-1668.
- <sup>76</sup> W. Plass, *Z. Anorg. Chem.*, **1997**, 623, 461-477.
- <sup>77</sup> V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Phys. Org. Chem.*, **1996**, 9, 329-336.
- <sup>78</sup> A. Shaver, J. B. Ng, D. A. Hall, B. S. Lum, B. I. Posner, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3109-3113
- <sup>79</sup> G. Solladie, *Synthesis*, **1981**, 185-196.
- <sup>80</sup> C. Bolm, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 237, 245-256.
- <sup>81</sup> V. Conte, F. Di Furia, G. Licini, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 157, 335-361.
- <sup>82</sup> H. B. Kagan in I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**, 327-356.
- <sup>83</sup> H. B. Kagan, F. Rebiere, *Synlett*, **1990**, 643-650.
- <sup>84</sup> B. E. Rossiter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 464-465.
- <sup>85</sup> P. Pitchen, M. Deshmukh, E. Dunach, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 8188-8193.
- <sup>86</sup> F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis*, **1984**, 325-326.
- <sup>87</sup> K. Nakajima, K. Kojima, M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2620-2630.
- <sup>88</sup> K. Nakajima, M. Kojima, J. Fujita, *Chem. Lett.*, **1986**, 1483-1486.
- <sup>89</sup> J. Sun, C. Zhu, Z. Dai, M. Yang, Y. Pan, H. Hu, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8500-8503.
- <sup>90</sup> K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 760-767.
- <sup>91</sup> C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2640.
- <sup>92</sup> C. Bolm, F. Bienewald, *Synlett*, **1998**, 1327-1328.
- <sup>93</sup> D. A. Cogan, G. Liu, B. J. Backes, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8011-8019.

- <sup>94</sup> J. Skarzewski, E. Ostrycharz, R. Siedlecka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 3457-3461.
- <sup>95</sup> Q. Zeng, H. Wang, T. Wang, Y. Cai, W. Weng, Y. Zhao, *Adv. Synth. & Cat.*, **2005**, *347*, 1933-1936.
- <sup>96</sup> F. van de Velde, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *80*, 81-89.
- <sup>97</sup> S. A. Blum, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 150-155.
- <sup>98</sup> A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 625-638.
- <sup>99</sup> D. Balcells, F. Maseras, A. Lledos, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 4265-4274.
- <sup>100</sup> D. Balcells, F. Maseras, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3624-3634.
- <sup>101</sup> H. Schmidt, M. Bashirpoor, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3865-3870.
- <sup>102</sup> D. Rehder, G. Santoni, G. M. Licini, C. Schulzke, B. Meier, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *237*, 53-63.
- <sup>103</sup> H. Kotsuki, T. Shimanouchi, M. Teraguchi, M. Kataoka, A. Tatsukawa, H. Nishizawa, *Chem. Lett.*, **1994**, 2159-2162.
- <sup>104</sup> P. Raubo, J. Wicha, *Synlett*, **1993**, 25-26.
- <sup>105</sup> F. Bennett, N. M. Patel, V. M. Girijavallabhan, A. K. Ganguly, *Synlett*, **1993**, 703-704.
- <sup>106</sup> P. A. Carpy, J.-M. Leger, J.-C. Colleter, *Acta Cryst.*, B36, **1980**, 2837-2840.
- <sup>107</sup> G. A. Brine, D. K. Sawyer, P. T. Huang, P. A. Stark, K. D. Gaetano, F. I. Carroll, *J. Heterocyclic Chem.*, **1992**, *29*, 1773-1779.
- <sup>108</sup> M. L. Pascal, *Bull. Soc. Chim.*, **1960**, 435-442.
- <sup>109</sup> A. Zilkha, S. Rappoport, *J. Org. Chem. EN*, **1963**, *28*, 1105-1107.
- <sup>110</sup> P. W. Erhardt, C. M. Woo, R. J. Gorczynski, W. G. Anderson, *J. Med. Chem.*, **1982**, *25*, 1402-1407.
- <sup>111</sup> C. J. Carrano, C. M. Nunn, R. Quan, J. A. Bonadies, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 944-951.
- <sup>112</sup> L. J. Theriot, G. O. Carlisle, H. J. Hu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, *31*, 2841-2844.
- <sup>113</sup> V. Vergopoulos, W. Pribsch, M. Fritzsche, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1844-1849.
- <sup>114</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 5th edition, Wiley & Sons, New York, **1997**, 53-77.
- <sup>115</sup> C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 111-122.
- <sup>116</sup> J. Selbin, *Chem. Rev.*, **1965**, *65*, 153-175.
- <sup>117</sup> I. Cavaco, J. C. Pessoa, M. T. Duarte, R. T. Henriques, P. M. Matias, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, *9*, 1989-1996.
- <sup>118</sup> I. Cavaco, J. C. Pessoa, D. Costa, M. T. Duarte, R. D. Gillard, P. Matias, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 149-157.
- <sup>119</sup> G. K. Sandhu, R. Hundal, *J. Organometall. Chem.* **1992**, *436*, 287-298.
- <sup>120</sup> G. K. Sandhu, S. P. Verma, *J. Organometall. Chem.* **1986**, *315*, 309-319.
- <sup>121</sup> P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, **1994**, 616-620.
- <sup>122</sup> N. D. Chasteen, in L. J. Berliner, J. Reuben, *Biological Magnetic Resonance*, vol. 3, Plenum Press, New York, **1981**, 53-119.
- <sup>123</sup> T. S. Smith, R. LoBrutto, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *228*, 1-18.
- <sup>124</sup> C. R. Cornman, K. M. Geiser-Bush, S. P. Rowley, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6401-6408.
- <sup>125</sup> A. J. Tasiopoulos, A. N. Troganis, A. Evangelou, C. P. Raptoupoulou, A. Terzis, Y. Deligiannakis, T. A. Kabanos, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 910-921.
- <sup>126</sup> E. de Boer, Y. van Kooyk, M. G. M. Tromp, H. Plat, R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta*, **1986**, *869*, 48-53.
- <sup>127</sup> E. de Boer, K. Boon, R. Wever, *Biochemistry*, **1988**, *27*, 1629-1635.
- <sup>128</sup> T. S. Smith, C. A. Root, J. W. Kampf, P. G. Rasmussen, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 767-775.
- <sup>129</sup> WINEPR SimFonia v. 1. 25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, **1996**.
- <sup>130</sup> S. P. Rath, S. Mondal, A. Chakravorty, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 247-253.
- <sup>131</sup> D. Wang, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2002**.
- <sup>132</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zee, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**, 53.
- <sup>133</sup> G. Santoni, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2003**.
- <sup>134</sup> E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748-1756.
- <sup>135</sup> W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3013-3019.
- <sup>136</sup> D. C. Crans, F. Jiang, J. Chen, O. P. Anderson, M. M. Miller, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1038-1047.
- <sup>137</sup> K. Paulsen, D. Rehder, D. Thoennes, *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.*, **1978**, *33A*, 834-839.
- <sup>138</sup> D. C. Crans, C. D. Rithner, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2901-2908.
- <sup>139</sup> M. J. Gresser, A. S. Tracey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4215-4220.
- <sup>140</sup> D. C. Crans, P. K. Shin, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1797-1806.
- <sup>141</sup> W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3058-3062.
- <sup>142</sup> D. C. Crans, H. Chen, R. A. Felty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4543-4550.

- <sup>143</sup> D. S. Kemp, R. I. Carey, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3640-3646.
- <sup>144</sup> A. P. Kozikowski, W. Tückmantel, I. J. Reynolds, J. T. Wroblewski, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 1561-1571.
- <sup>145</sup> L. S. Hegedus, E. Lastra, Y. Narukawa, D. C. Snustad, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2991-2994.
- <sup>146</sup> D. B. Bryan, R. F. Hall, K. G. Holden, W. F. Huffman, J. G. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2353-2355.
- <sup>147</sup> A. Kojima, K. Okazaki, S. Ooi, K. Saito, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1168-1174.
- <sup>148</sup> J. P. Launay, Y. Jeannin, M. Daoudi, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1052-1059.
- <sup>149</sup> H. Ogino, M. Shimoi, Y. Saito, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3596-3600.
- <sup>150</sup> A. D. Keramidas, S. M. Miller, O. P. Anderson, D. C. Crans, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8901-8915.
- <sup>151</sup> W. R. Scheidt, D. M. Collins, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3873-3877.
- <sup>152</sup> D. C. Crans, H. Chen, O. P. Anderson, M. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6769-6776.
- <sup>153</sup> C. N. Caughlan, H. M. Smith, K. Watenpaugh, *Inorg. Chem.* **1966**, *12*, 2131-2134.
- <sup>154</sup> J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2125-2132.
- <sup>155</sup> D. Begin, F. W. B. Einstein, J. Field, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1785-1790.
- <sup>156</sup> V. Conte, O. Bortolini, M. Carraro, S. Moro, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *80*, 41-49.
- <sup>157</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zee, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**, 129.
- <sup>158</sup> R. E. Gawley, J. Aube, *Principles of Asymmetric Synthesis (Tetrahedron Organic Chemistry Series Vol. 14)*, Pergamon, **1996**, 45-74.
- <sup>159</sup> F. Di Furia, G. Licini, G. Modena, R. Motterle, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5175-5177.
- <sup>160</sup> *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 180.
- <sup>161</sup> Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, Program for data reduction, **2000**.
- <sup>162</sup> Siemens Analytical X-Ray Instruments, SADABS, Program for area detector absorption corrections.
- <sup>163</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1998**.
- <sup>164</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- <sup>165</sup> Mercury 1.3; CCDC **2001-2004**.
- <sup>166</sup> M. D. Cohen, *Toxicol. Ecotoxicol. News*, **1996**, *3*, 132-135.
- <sup>167</sup> A. Leonard, G. B. Berber, *Mutat. Res.*, **1994**, *317*, 81-88.
- <sup>168</sup> G. Borchert, *Recht für Chemiker*, **1994**, Hinzl Verlag Stuttgart

---

## Wissenschaftliche Publikationen

(Stand: Juni 2006)

- M. Mracec, M. Safta, C. Wikete, M. Mracec, O. Costisor; Steric and electronic considerations on N, N'-piperazinedipropionic acid as ligand; *Revue Roumaine de Chim.*, **2002**, 46, 779-786.
- E. Seclaman, A. Sallo, F. Elenes, C. Crasmareanu, C. Wikete, S. Timofei, Z. Simon; Hydrophobicity, protolytic equilibrium and chromatographic behavior of some monoazoic dyes; *Dyes and Pigments*, **2002**, 55, 69-77.
- C. Mateescu, C. Wikete, O. Costisor, G. Bouet, M. A. Khan; Protonation behaviour of N, N'-piperazine-dipropionic acid; *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8, 1149-1153.
- D. Rehder, M. Ebel, C. Wikete, G. Santoni, J. Gätjens; Modeling the active site structures of vanadate-dependent peroxidases and vanadate-inhibited phosphatases; *Pure and Applied Chemistry*, **2005**, 77, 1607-1616.

---

## Lebenslauf

Cornelia Wikete

24.03.1972 | Geboren in Timișoara, Rumänien

### Schulbildung

1978-1986 | Allgemeinschule Nr.9 Timișoara, Deutsche Abteilung

1986-1990 | Chemielyzeum "Azur" Timișoara

Juni 1990 | Ablegung des Abiturs

1990-1992 | Ausbildung als Laborantin in der Lebensmittelindustrie im Lyzeum für Lebensmittelindustrie Nr.6 Timișoara

### Studium

1992-1997 | West Universität Timișoara, Fächer: Physik-Chemie

Juni 1997 | Ablegung der Abschlussprüfung

1997-1998 | Magister an der Technischen Universität "Politehnica" Timișoara, Bereich: Die Überprüfung und Begutachtung der Verarbeiteten Naturprodukten

Juli 1998 | Ablegung der Magisterprüfung

### Beruflicher Werdegang

1998-2001 | Forschungsassistent an der Rumänischen Akademie der Wissenschaften – Zweigstelle Timișoara – Laboratorium für Anorganische Chemie.

2001-2002 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der o. g. Akademie der Wissenschaften.

Sept.-Okt. 1999 | Studienaufenthalt an der Technischen Universität Wien, Institut für Anorganische Chemie.

Aug.-Okt. 2001 | Gastwissenschaftler am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Chemische Ökotoxikologie.

Mai 2002 | Beginn der Promotion bei Herrn Prof. Dr. Rehder am Institut für Angewandte und Anorganische Chemie der Universität Hamburg.

seit 1. Okt. 2002 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg; Betreuung der Studenten im Freies Praktikum in anorganischer und analytischer Chemie.

---

Jan.-März 2004      Forschungsaufenthalt im Rahmen der Promotion an der Universität Padua in Italien, Institut für Organische Chemie.

**Teilnahme an Konferenzen**

Juni 2000      Posterbeitrag auf dem „2<sup>nd</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemical Sciences for Suitable Development“, Halkidiki, Griechenland

Nov. 2000      Posterbeitrag auf dem „The IV<sup>th</sup> International Symposium, Multidisciplinary Regional Research, Romania-Hungary-Yugoslavia“, Timișoara, Rumänien

Sept. 2002      5. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Osterholz-Scharmbeck

Okt. 2003      Posterbeitrag auf dem „6. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium“, Hamburg

Aug. 2004      Posterbeitrag auf dem „7th European Biological Inorganic Chemistry Conference“, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland

Sept. 2004      Posterbeitrag auf dem „4th International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium“, Szeged, Ungarn

Okt. 2004      Vortrag auf dem „7. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium“, Hamburg

Okt. 2004      Workshop des Graduiertenkollegs 611, Papenburg

Juli 2005      COST-Meeting-D29, Paris, Frankreich

Sept. 2005      Posterbeitrag auf dem „3rd international SFB Conference 2005-Metal Mediated Reactions Modeled after Nature“, Jena, Deutschland

Okt. 2005      Vortrag auf dem Workshop des Graduiertenkollegs 611, Osterholz-Scharmbeck

Juni 2006      COST-Meeting-D29, Rom, Italien

---

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich alle dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente selbstständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, Juni 2006

(Cornelia Wikete)