Bromhaltige Oxidovanadium-(IV)-Schiffbasekomplexe

Verena Kraehmer

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
angefertigt am Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

Hamburg 2011

Erster Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der mündlichen Prüfung 19.08. 2011

Meinen verstorbenen Freunden

Plautz und Bijou

Keep always update

your mind.

M. R.

„ mein Aristoteles`”

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente und Rechnungen wurden von Januar 2006 bis August 2010 am INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANGEWANDTE CHEMIE der UNIVERSITÄT HAMBURG durchgeführt.

Folgenden Herrschaften (in alphabetischer Reihenfolge) gilt mein besonderer Dank:

U. Behrens für zahlreiche Diskussionen zur Kristallstrukturanalyse
und die Übernahme des Koreferats,

E. Borchardt für die zahllosen praktischen Hilfen,

P. Burger für die großzügige Rechenzeit auf dem Cluster und vieles mehr,

E. Garribba für entscheidende intellektuelle Impulse zu dieser Arbeit,

J. Heck für die Nutzung der HPLC,

R. Kramolowsky für die vielen interessanten Diskussionen,

D. Rehder für die Überlassung des Themas, die Freiheit in der Forschng,
die Übernahme des Referats und die Veröffentlichung der Ergebnisse,

J. Walter für seine Hilfsbereitschaft und Kompetenz, nicht nur in technischen Fragen,

T. Werner für die hervorragende Einführung in DFT-Rechnungen,

und ganz besonders
allen Praktikanten für die intellektuellen Beiträge, ihren praktischen Einsatz
sowie die nette Atmosphäre.

.

Abkürzungsverzeichnis

A	Hyperfeinkopplungsgskonstante (ESR)
Å	1 Ångström = 10^{-10} m
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
Ami	ortho-Aminophenol
abs.	absolut
Ala	Alanin
A. N.	Ascophyllum nodosum
ar	aromatisch
a.u.	atomic unit (Hartree)
ber.	berechnet
B	magnetische Flussdichte
Boc	tert.-Butyloxycarbonyl
β	Bohrsches Magneton
br.	breit
3-Br	3-Brom-5-Nitrosalicyaldehyd
4-Br	4-Bromsalicyaldehyd
5-Br	5-Bromsalicyaldehyd
6-Br	6-Bromsalicyaldehyd
Brala	*R*-3-Bromalanin
ChemG	Chemikaliengesetz
d	Dublett; Bindungsabstand
DC	Dünnschichtchromatografie
dd	Doppelduplett
δ	chemische Verschiebung (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie (100**%**)
EI	Electron Impact

EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Elektronenspinresonanz
ESEEM	Electron Spin Echo Envelope Modulation
ESI	Electrosprayionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
FAB	Fast Atom Bombardement
FT	Fourier-Transformation
Fmoc	Fluorenylmethyloxycarbonyl
g	g-Faktor des Elektrons
GC	Gaschromatographie
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
gem.	gemessen
Gly	Glycin
Goof	Goodness of Fit
His	Histidin
Hfs	Hyperfeinstruktur
I	Kernspin
IR	Infrarot-Spektroskopie
m	Multiplett
m/z	Masse/Ladung
M	Molmasse
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
MS	Massenspetrometrie
Naph	2-Hydroxynaphthylaldehyd bzw. 2-Hydroxynaphthyliden
NBS	*N*-Bromsuccinimid
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

OMe	Methanolat
OiPr	Isopropanolat
Phe	Phenylalanin
pH	potentia hydrogenii
PO	Peroxidase
ppm	parts per million
PSE	Periodensystem der Elemente
R	Rectus (chiraler Descriptor)
ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
S	Sinister (chiraler Descriptor)
s	Singulett
Sal	Salicylaldehyd bzw. Salicyliden
Ser	Serin
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TME	Trimethoxyethan (Trimethylorthoacetat)
TMS	Tetramethylsilan
TMSI	Trimethylsilyliodid
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
TT	Tieftemperatur
Tyr	Tyrosin
UV-VIS	Ultra-Violet-Visible Spectroscopy
Van	*o*-Vanillin bzw. 3-Methoxysalicyliden
VBrPO	Vanadiumabhängige Bromoperoxidase
VHPO	Vanadiumabhängige Haloperoxidase
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XANES	x-ray absorption near edge structure
Z	Benzyloxycarbonyl

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1
1.1 Vanadium in Organismen 1
1.2 Eigenschaften des Vanadiums 2
1.3 Vanadium in Enzymen 5
1.3.1 Nitrogenasen 5
1.3.2 Haloperoxidasen 6
2 Motivation und Zielsetzung 9
2.1 Motivation 9
2.2 Zielsetzung 11
2.3 Methodisches 12
2.3.1 ESR 12
2.3.2 DFT 16
2.3.3 Praktische DFT-Berechnungen 21
2.3.4 Berechnungen von Strukturen und ESR-Parametern 22
2.3.5 XAS-Messungen 23
2.3.6 Absolute Konfiguration chiraler Verbindungen 25
2.3.7 FAB-MS 26
2.3.8 ESI-MS 27
3 Ergebnisse und Diskussion 29
3.1 Ausgangsverbindungen 29
3.1.1 Aldehyde 30
3.1.2 Vanadylsulfat-Pentahydrat 40
3.1.3 Vanadylacetylacetonat 44
3.1.4 Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat 47
3.2 Schiffbasen 50
3.2.1 Allgemeines 50
3.2.2 Glycinderivate 51
3.2.3 Alaninderivate 59
3.2.4 Serinderivate 62
3.2.5 Phenylalaninderivate 65
3.2.6 Tyrosinderivate 68

3.2.7 Salene 76
3.2.8 Aminophenolderivate 81
3.3 Komplexe 85
3.3.1 Rechnungen zu bekannten Komplexen 85
3.3.1.1 Ser-Van-H_2O-VO 86
3.3.1.2 Tyr-Naph-H_2O-VO 88
3.3.1.3 Ser-Van-THF-VO 91
3.3.1.4 Tyr-Naph-THF-VO 92
3.3.2 Allgemeines zu Oxidovanadium(IV)-Komplexen 94
3.3.3 Oxidovanadium(IV)-Glycin-Komplexe 95
3.3.4 Oxidovanadium(IV)-Alanin-Komplexe 102
3.3.5 Oxidovanadium(IV)-Serin-Komplexe 104
3.3.6 Oxidovanadium(IV)-Phenylalanin-Komplexe 108
3.3.7 Oxidovanadium(IV)-Tyrosin-Komplexe 110
3.3.8 Oxidovanadium(IV)-Salen-Komplexe 114
3.3.9 Oxidovanadium(IV)-Aminophenol-Komplexe 118
3.3.10 Zusammenfassung Oxidovanadium(IV)-Komplexe 123
3.3.11 Oxidovanadium(V)-Aminophenol-Komplexe 125
3.3.11.1 [VO(OMe)-(MeOH)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}] 125
3.3.11.2 [VO(OiPr)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}] 130
3.4 Bromalaninderivate 134
3.4.1 Benzyloxycarbonyl-Gruppe (Z) 135
3.4.1.1 Darstellung *S*-Z-Serinmethylester 135
3.4.1.2 Abspaltung der Schutzgruppe 136
- mit Trimethylsilyliodid (TMSI) 136
- mit elementarem Wasserstoff und Palladium 137
- mit Cyclohexadien und Palladium 137
- mit Ameisensäure und Palladium 138
3.4.1.3 Darstellung *R*-3-Z-Bromalaninmethylester 138
3.4.2 Fmoc-Gruppe 141
3.4.2.1 *S*-Fmoc-Serinmethylester 141
3.4.2.2 *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylester 143

3.4.3 Boc-Gruppe 144
3.4.4 Endgültige Syntheseroute 145
3.4.5 Einzelschritte der Syntheseroute 146
3.4.5.1 *S*-Serinmethylesterhydrochlorid (2) 146
3.4.5.2 *S*-Boc-Serinmethylester (3) 149
3.4.5.3 *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester (4) 153
3.4.5.4 *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5) 161
3.4.5.5 *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6) 170
3.5 Oxidovanadium(IV)-Bromalanin-Komplexe 174
3.5.1 Vanadyl(IV)-(MeOH)-*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat (7) 175
3.5.2 Vanadyl(IV)-(THF)-*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat (10) .. 181
3.5.3 Konformationsberechnungen an Bromalanin-Komplexen 190
3.6 Röntgenabsorptions-Messungen (XAS) 194
4 Zusammenfassung / Summary 198
4.1 Zusammenfassung 198
4.2 Summary 202
5 Experimenteller Teil 206
5.1 Physikalische Untersuchungsmethoden 206
5.2 Synthesen 207
5.2.1 Ausgangsstoffe 207
5.2.1.1 3-Bromnitrobenzol 207
5.2.1.2 3-Bromanilin 208
5.2.1.3 3-Bromphenol 209
5.2.1.4 4-Bromsalicylaldehyd und 6-Bromsalicylaldehyd 210
5.2.1.5 Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat 212
5.2.2 Schiffbasen 213
5.2.2.1 Glycinderivate 213
5.2.2.1.1 Methyl-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-acetat 213
5.2.2.1.2 Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-acetat 214
5.2.2.1.3 Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-acetat 215
5.2.2.1.4 Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-acetat 216
5.2.2.1.5 Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-acetat 217

5.2.2.1.6 Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-acetat 218
5.2.2.2 Alaninderivate 218
5.2.2.2.1 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-propanoat 219
5.2.2.3 Serinderivate 220
5.2.2.3.1 *S*-Methyl-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat 220
5.2.2.3.2 *S*-Methyl-*N*-((2-hydroxynaphthylidenamino)-3-hydroxypropanoat 221
5.2.2.3.3 *S*-Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat 222
5.2.2.3.4 *S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-hydroxy-propanoat 223
5.2.2.3.5 *S*-Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat 224
5.2.2.3.6 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat 225
5.2.2.3.7 *S*-Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat 226
5.2.2.4 Phenylalaninderivate 227
5.2.2.4.1 *S*-Methyl-*N*-(salicylidenamino)-3-phenylpropanoat 227
5.2.2.4.2 *S*-Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat 228
5.2.2.4.3 *S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-phenylpropanoat 229
5.2.2.4.4 *S*-Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat 230
5.2.2.4.5 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat 231
5.2.2.4.6 *S*-Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat 232
5.2.2.5 Tyrosinderivate 233
5.2.2.5.1 *S*-Methyl-*N*-(salicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 233
5.2.2.5.2 *S*-Methyl-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 234

5.2.2.5.3 *S*-Methyl-*N*-((2-hydroxynaphthylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)- propanoat 235
5.2.2.5.4 *S*-Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 236
5.2.2.5.5 *S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 237
5.2.2.5.6 *S*-Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 238
5.2.2.5.7 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 239
5.2.2.5.8 *S*-Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 240
5.2.2.6 Salene 241
5.2.2.6.1 Bis-*N*-(salicyliden)ethylendiamin (Salen) 241
5.2.2.6.2 Bis-*N*-(3-methoxysalicyliden)ethylendiamin 242
5.2.2.6.3 Bis-*N*-(2-hydroxynaphtyliden)ethylendiamin 243
5.2.2.6.4 Bis-*N*-(5-chlorsalicyliden)ethylendiamin 243
5.2.2.6.5 Bis-*N*-(3-brom-5-nitrosalicyliden)ethylendiamin 244
5.2.2.6.6 Bis-*N*-(4-bromsalicyliden)ethylendiamin 245
5.2.2.6.7 Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiamin 246
5.2.2.6.8 Bis-*N*-(6-bromsalicyliden)ethylendiamin 247
5.2.2.7 Aminophenolderivate 248
5.2.2.7.1 *N*-2-(salicylidenamino)phenol 248
5.2.2.7.2 *N*-2-(3-methoxysalicylidenamino)phenol 249
5.2.2.7.3 *N*-2-(2-hydroxy-naphthylidenamino)phenol 249
5.2.2.7.4 *N*-2-(5-chlorsalicylidenamino)phenol 250
5.2.2.7.5 *N*-2-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)phenol 251
5.2.2.7.6 *N*-2-(4-bromsalicylidenamino)phenol 252
5.2.2.7.7 *N*-2-(5-bromsalicylidenamino)phenol 253
5.2.2.7.8 *N*-2-(6-bromsalicylidenamino)phenol 254
5.2.3 Oxidovanadium(IV)-komplexe 254
5.2.3.1 Glycin-Komplexe 254

5.2.3.1.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(salicylidenamino)-acetat] 255
5.2.3.1.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-acetat}] 256
5.2.3.1.3 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(4-bromsalicylidenamino)-acetat}] . 256
5.2.3.1.4 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(5-bromsalicylidenamino)-acetat}] . 257
5.2.3.1.5 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(6-bromsalicylidenamino)-acetat}] . 258
5.2.3.2 Alanin-Komplexe 259
5.2.3.2.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-propanoat}] 259
5.2.3.2.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-propanoat}] 260
5.2.3.3 Serin-Komplexe 261
5.2.3.3.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat}] 261
5.2.3.3.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-hydroxy-propanoat}] 262
5.2.3.4 Phenylalanin-Komplexe 263
5.2.3.4.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-phenylpropanoat}] 263
5.2.3.4.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-phenyl-propanoat}] 264
5.2.3.5 Tyrosin-Komplexe 265
5.2.3.5.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(salicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}] 265
5.2.3.5.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}] 266
5.2.3.5.3 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-((2-hydroxynaphthylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}] 267
5.2.3.5.4 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}] 268
5.2.3.5.5 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxy-phenyl)-propanoat}] 268

5.2.3.5.6 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxy-phenyl)-propanoat}] 269
5.2.3.5.7 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxy-phenyl)-propanoat}] 270
5.2.3.6 Salenkomplexe 271
5.2.3.6.1 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(3-methoxysalicyliden))ethylendiaminat}] 271
5.2.3.6.2 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(3-brom-5-nitrosalicyliden))ethylendiaminat}] 272
5.2.3.6.3 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(4-bromsalicyliden)ethylendiaminat}] . 272
5.2.3.6.4 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiaminat}] . 273
5.2.3.6.5 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(6-bromsalicyliden)ethylendiaminat}] . 274
5.2.3.7 Aminophenol-Komplexe 274
5.2.3.7.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{(*N*-(salicylidenamino)phenolat}] 275
5.2.3.7.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-phenolat}] 275
5.2.3.7.3 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(4-bromsalicylidenamino)phenolat}] 276
5.2.3.7.4 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(5-bromsalicylidenamino)phenolat}] 277
5.2.3.7.5 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(6-bromsalicylidenamino)phenolat}] 277
5.2.4 Oxidovanadium(V)-Komplexe 278
5.2.4.1 Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat als Ausgangsmaterial 278
5.2.4.1.1 [VO(OiPr)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}] 279
5.2.4.1.2 [VO(OiPr)-{*N*-2-(3-methoxysalicylidenamino)phenolat}] 280
5.2.4.1.3 [VO{OiPr)-{*N*-2-(5-nitrosalicylidenamino)phenolat}] 281
5.2.4.2 Vanadylacetylacetonat als Ausgangsmaterial 282
5.2.4.2.1 [VO(OMe)-(MeOH)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}] 282
5.2.5 Bromalaninderivate 283
5.2.5.1 *S*-Serinmethylesterhydrochlorid (2) 283
5.2.5.2 *S*-Z-Serin 284

5.2.5.3 *S*-Z-Serinmethylester 285
5.2.5.4 *R*-3-Z-Bromalaninmethylester 286
5.2.5.5 *S*-Fmoc-Serinmethylester 286
5.2.5.6 *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylester 287
5.2.5.7 *S*-Boc-Serinmethylester (3) 288
5.2.5.8 *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester (4) 289
5.2.5.9 *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5) 290
5.2.5.10 *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6) 291
5.2.5.11 [Vanadyl(MeOH)-{*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-brommethyl-alaninat}] (8) 292
5.2.5.12 [Vanadyl(THF)-{*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat}] (10) 293
6 Anhang 295
6.1 Literatur 295
6.2 Kristallographische Zusammenfassungen 315
6.2.1 *R*-3-Bocbromalaninmethylester (4) 315
6.2.2 *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5) 316
6.2.3 Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-acetat 317
6.2.4 Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiamin 318
6.2.5 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat 319
6.2.6 [VO(OMe)-(MeOH)-{*N*-(2-salicylidenamino)phenolat}] 320
6.3 FAB-Matrix Meta-Nitrobenzylalkohol 321
6.4 Gefahrstoffe 322
6.5 Curriculum Vitae 324
6.6 Erklärungen 325

1 Einleitung

1.1 Vanadium in Organismen

Im Meerwasser ist Vanadium mit einer Konzentration von 30 nM nach Molybdän (c=100 nM) das zweithäufigste Übergangsmetall (Rehder 2003). Hier liegt es als Kontaktionen-paar $Na^{+}H_2VO_4^{-}$ vor. Diese gute Verfügbarkeit dürfte ein wesentlicher Grund dafür sein, dass sich die Natur schon recht früh in der Evolution dieses Elementes bedient hat. Besonders interessant ist dabei die Verwendung für prosthetische Gruppen von Enzymen (Kap. 1.3).

Bevor wir uns mit Vanadium in Enzymen beschäfftigen, soll kurz auf die anderen Vorkommen von Vanadium in biologischen Systemen eingegangen werden. Der erste Nachweis von Vanadium in lebenden Organismen erfolgte bereits Anfang des 20. Jahrhunderts (Henze 1911) im Blut von Seescheiden *(Ascidiaceae*) aus dem Unterstamm der Tunikaten. Einige dieser Seescheiden reichern Vanadium aus dem umgebenden Meerwasser bis zum 10^7-fachen der ursprünglichen Konzentration, also 0.3 M, in speziellen Blutzellen an, den sogenannten Vanadocyten. Wozu dies geschieht, bleibt bis heute spekulativ. Dabei wird Vanadat ($H_2VO_4^{-}$) zu Vanadyl (VO^{2+}) und V(III) reduziert. Als Reduktionsmittel wurden anfangs die so genannten Tunichrome vermutet, Polypeptid-Pigmente in der Tunika und in den Vanadocyten, die im Prinzip aus Hydroxy-DOPA-Einheiten aufgebaut sind (Taylor 1997). Tatsächlich erfolgt die Reduktion von Vanadat(V) zu VO^{2+} mittels NADPH (Michibata 2003). Die weitere Reduktion könnte unter Beteiligung von Cysteinresten in VO^{2+}-bindenden Proteinen erfolgen.

Zwei Jahrzehnte später wurden erheblich geringere Vanadiumkonzentrationen (ca. 6 mM) im Fliegenpilz (Amanita muscaria) gefunden (Termeulen 1931). In den Siebzigern wurde erkannt, dass das Vanadium dort als Amavadin vorliegt (Kneifel 1973). Der Totalsynthese dieser Verbinung (Kneifel 1986) folgte dessen kristallographische Aufklärung gegen Ende des Jahrhunderts (Berry 1999). Diese ergab folgende Struktur: ein Vanadium(IV)-Komplex, bei dem das Vanadium

ohne Oxo-Gruppe (non-oxo-Komplex) an zwei Anionen der Hydroxylamido*bis*-(isopropionsäure) koordiniert: Das Vanadium hat hier die ungewöhnliche Koordinationszahl acht. (siehe Abb. 1)

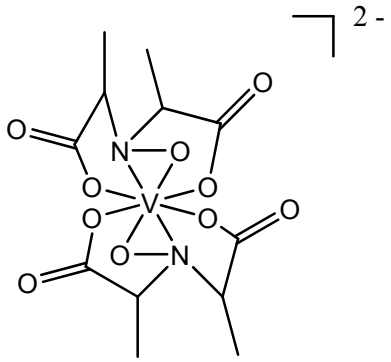


Abbildung 1: Amavadin

Wenig später konnte gezeigt werden, dass Amavadin als Katalysator bei Halogenierungen und Hydroxylierungen fungieren kann (Reis 2000).
Auch in Säugetierorganismen wird Vanadium als Spurenelement gefunden. Da Vanadat große Ähnlichkeit mit Phosphat besitzt, könnte es als Regularsubstanz für Enzyme des Phosphatmetabolismus wirken.
Bevor wir uns mit Vanadium in prosthetischen Gruppen von Enzymen befassen, ist es angebracht, sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Elementes zu beschäftigen.

1.2 Eigenschaften des Vanadiums

Das Übergangsmetall Vanadium hat die Ordnungszahl 23 und die Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^3 4s^2$. Es bildet zusammen mit Niob und Tantal die Gruppe 5.
Die wesentlichen Isotope sind ^{51}V und ^{50}V im Verhältnis 99.75**%** zu 0.25**%**. Der ^{51}V-Kern hat einen Kernspin von 7/2, sowie ein relativ kleines Kernquadrupolmoment von $-0.05 \cdot 10^{-28}$ m^2. Auf Grund dieser Kerneigenschaften ist Vanadium sowohl im closed shell Bereich (Oxidationsstufe +V ($3d^0$)) als auch

im open shell Bereich ($3d^2$, $3d^4$) der NMR-Spektroskopie (Howarth 1990) gut zugänglich, d.h. es werden Spektren mit relativ kleiner Linienbreite erhalten. Zudem ist die Verschiebungsskala ca. 4600 ppm breit, so dass eine gute Dispersion erreicht wird.

Bei einem 2.4-Tesla-Gerät (^{1}H-NMR bei 100 MHz) erfolgt die Resonanz bei ca. 26.4 MHz. Als externer Standard wird meistens $VOCl_3$ verwendet. Im positiven Bereich dieser Skala erscheint bei + 430 ppm das Signal von $VOBr_3$, bei -630 ppm erscheint das Signal des häufig als Ausgangssubstanz für Komplexe verwendeten Oxidovanadium(V)-tri-isopropylats. Der wesentliche Abschirmungsterm ist wie bei der ^{13}C-NMR der paramagnetische.

In den Oxidationsstufen +IV ($3d^1$) und +II ($3d^3$) können Vanadiumverbindungen gut ESR-spektroskopisch (Smith II 2002) charakterisiert werden. Durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons ($3d^1$) mit dem ^{51}V-Kern, der einen Kernspin von 7/2 aufweist, entstehen im isotropen Fall Achtlinienspektren. Während monomolekulare d^1-Spezies immer paramagnetisch sind, können d^2-Spezies V(III) auch diamagnetisch sein.

Das folgende Pourbaixdiagramm (Pourbaix 1974) zeigt die Existenzbereiche der verschiedenen Vanadium-Spezies in Abhängigkeit von Elektrodenpotenzial und pH-Wert in wässriger Lösung.

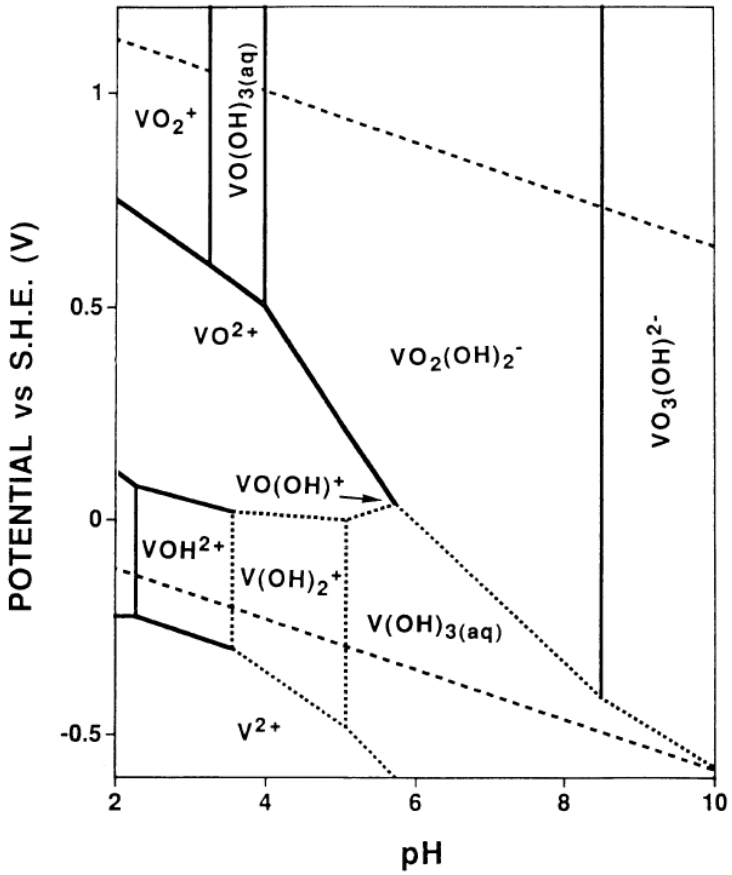


Abbildung 2: Pourbaixdiagramm des Vanadiums

Die gestrichelten Linien begrenzen den Existenzbereich des Wassers. Wie sich diesem Diagramm entnehmen lässt, liegen bei niedrigen pH-Werten kationische Spezies vor, bei höheren pH-Werten hingegen anionische Spezies.
Bei physiologischem pH-Wert ist folgendes Redox-Gleichgewicht relevant

(Gl.1) $$H_2VO_4^- + 4H^+ + e^- \longrightarrow VO^{2+} + 3H_2O \qquad E_0 = -0.341\ V$$

Im Pourbaixdiagramm ist $H_2VO_4^-$ als $VO_2(OH)_2^-$ bezeichnet. Dieses Ion ist unter aeroben physiologischen Bedingungen die wichtigste Spezies. Im aeroben Milieu lässt sich V(IV) leicht zu V(V) oxidieren, während V(V) sich im anaeroben Milieu leicht zu V(IV) reduzieren (z.B. durch NADH) lässt. Diese Redoxeigenschaften (Rosenthal 2009) dürften ein weiterer Grund für die Verwendung von Vanadium in biologischen Systemen sein. Der dritte dürfte darin bestehen, dass kationische Vanadiumspezies in beiden Oxidationsstufen starke Lewissäuren darstellen. Das

VO^{2+}-Kation ist bei physiologischem pH-Wert nur beständig, wenn es an hinreichend starke Liganden (Crans 2004) koordiniert ist; gleiches gilt für Vanadium(V)-Kationen. In dieser Arbeit werden wir uns mit Komplexen des Vanaydyl(IV)-Kations, die ONOO- oder ONNO-Donorsätze besitzen, näher beschäftigen.

1.3 Vanadium in Enzymen

Die erste Entdeckung von Vanadium in einer biologischen Funktion (Stickstoff-fixierung) gelang in den dreißiger Jahren (Borstels 1930), geriet dann aber in Vergessenheit.
Erst in den achziger Jahren sorgten zwei Entdeckungen von Vanadium in Enzymen für Aufmerksamkeit: Die Entdeckung einer vanadiumabhängigen Haloperoxidase im Knotentang (Vilter 1983) und die Entdeckung einer vanadiumabhängigen Nitrogenase im Bakterium Azotobacter *chroococcum* (Robson 1986).

1.3.1 Nitrogenasen

Nitrogenasen (Abbildung 3) sind Enzyme, die die Reduktion von elementarem Stickstoff zu Ammoniumionen katalysieren, was gemeinhin als Stickstofffixierung bekannt ist. Die Reduktion des molekularen Stickstoffs zu Ammoniumionen erfolgt gemäß folgender Gleichung:

(Gl.2) $$N_2 + 14H^+ + 12e^- + 24\,ATP \longrightarrow 2NH_4^+ + 3H_2 + 24\,ADP + 24P_i$$

Neben Eisen sind Molybdän oder alternativ Vanadium Teil der prosthetischen Gruppen dieser Enzyme. Die wesentlichen stickstofffixierenden Bakterien sind *Azotobacter chroococcum* und *Azotobacter vinelandii*. Die vanadiumhaltigen

Nitrogenasen sind alternative Nitrogenasen, die bei Molydän-Mangel Vanadium in den entsprechenden Cofaktor eingebauen.

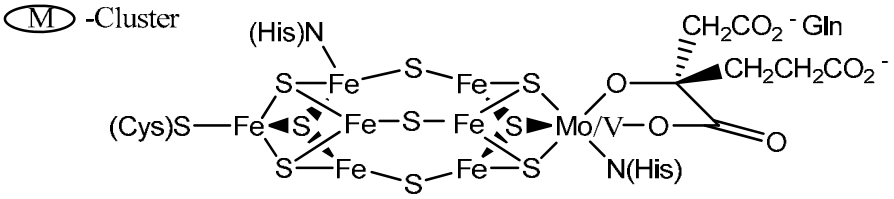


Abbildung 3: Nitrogenase

Vanadium oder Molybdän sind einerseits über drei Sulfid-Brücken an einen Eisen-Schwefel-Cluster koordiniert, andererseits auch an den Stickstoff eines Histidinrestes sowie zwei Sauerstofffunktionen (der Alkoxo- und der zentralen Carboxylatgruppe) eines Homocitrats. Auch hier liegt Vanadium als non-oxo-Komplex vor.

1.3.2 Haloperoxidasen

Vanadatabhängige Haloperoxidasen (VHPO) bilden die zweite Enzymgruppe (Winter 2009). Das erste spezifisch vanadiumabhängige Enzym, eine Bromoperoxidase, wurde aus der braunen Meeresalge *Ascophyllum nodosum* (auch Knotentang genannt) isoliert (Vilter 1983). Auch aus anderen Braunalgen wurden Bromperoxidasen isoliert (Almeida 2000 und 2001) Vanadium-Chloroperoxidasen wurden unter anderem aus dem niederen Pilz *Curvularia inaequalis* isoliert. Diese Vanadium-Haloperoxidasen (VHPO) katalysieren die Zwei-Elektronen-Oxidation eines Halogenids durch Wasserstoffperoxid unter Bildung Unterhalogeniger Säure (Gl.3) bei physiologischem pH-Wert. Mit dem so erhaltenen Hypohalogenit, also einem Elektrophil, lassen sich sodann vor allem sp^2-hybridisierte Kohlen- stoffatome organischer Verbindungen halogenieren (Gl.4), aber eben auch gesättigte Kohlenwaserstoffe, was am Auftreten von Bromoform (Butler 2004) zu erkennen ist. Die Reaktion (Gl.3) ist auf rein chemischem Wege nur im stark sauren Bereich durchführbar, was ihre

potenzielle Anwendbarkeit in der Synthese auf Grund der Säurelabilität vieler organischer Verbindungen stark einschränkt.
In Abwesenheit organischer Substrate wird Singulett-Sauerstoff gebildet (Gl.5). VHPOs katalysieren auch die Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden (Gl.6). Im Falle prochiraler Thioether verläuft die Reaktion enantioselektiv (ten Brinck 2001). Modellkomplexe erreichen nur mäßige Enantiomerenüberschüsse (Smith II 2002b).

(Gl.3) $X^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow HOX + H_2O$

(Gl.4) $HOX + R\text{-}H \rightarrow R\text{-}X + H_2O$

(Gl.5) $HOX + H_2O_2 \rightarrow {}^1O_2 + H_2O + H^+ + X^-$

(Gl.6) $RSR' + H_2O_2 \rightarrow RS(O)R' + H_2O$

Die Strukturen der Haloperoxidasen aus der Rotalge *Corallina officinalis* (Isupov 2000) und der Braunalge *Ascophyllum nodosum,* (Weyand 1999), sowie dem niederen Pilz *Curvularia inaequalis* (Wever 1996) wurden mittels Kristallstrukturanalyse aufgeklärt. Alle drei Haloperoxidasen zeigen eine große strukturelle Ähnlichkeit. Das aktive Zentrum liegt am Ende einer tunnelartigen Tasche des Proteins. Vanadat ist kovalent an das N_ε eines Histidins gebunden. Das Vanadium liegt im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, mit einer Hydroxo-Gruppe und dem Histidin in axialen Positionen, und drei Oxido-/Hydroxido-Liganden in der äquatorialen Ebene. Zusätzlich existieren Wasserstoffbrücken mit vielen Aminosäure-Seitenketten. Das aktive Zentrum ähnelt dem der Vanadat-inhibierten Sauren Phosphatase (Littlechild 2002) in der Prostata von Ratten. Die Apoformen der VHPOs besitzen auch Phosphatase-Aktivität.
Vanadiumabhängige Iodoperoxidasen können nur Iodid, die Bromoperoxidasen (VBrPO) zusätzlich Bromid oxidieren, während die Chloroperoxidasen (VClPO) in der Lage sind, alle drei Halogenide zu oxidieren. Das halogenierte Substrat kann metabolische und physiologische Funktionen besitzen und hat dann unter anderem antimykotische, antibakterielle (Rehder 2008) oder Antitumor-Eigenschaften. Es wird angenommen, dass vanadatabhängige Peroxidasen im

Abwehrsystem der Algen eingesetzt werden. Große Mengen (etwa 10^4 Tonnen pro Jahr) an bromierten Kohlenwasserstoffen (insbesondere Bromoform), die von den Meeresalgen produziert werden, sind bei der Regulierung der Ozonschicht in der Stratosphäre von Bedeutung. Im folgenden wollen wir uns etwas näher mit den Bromoperoxidasen befassen.

Aus röntgenkristallographischen Untersuchungen (single isomorphous replacement anomalous scattering (SIRAS)) konnte die Struktur der Bromoperoxidase aus der Braunalge *Ascophyllum Nodosum (A.N.)* abgeleitet werden (Weyand 1999). Die folgende Abbildung zeigt ein schematisiertes Modell des reaktiven Zentrums dieser Bromoperoxidase*:*

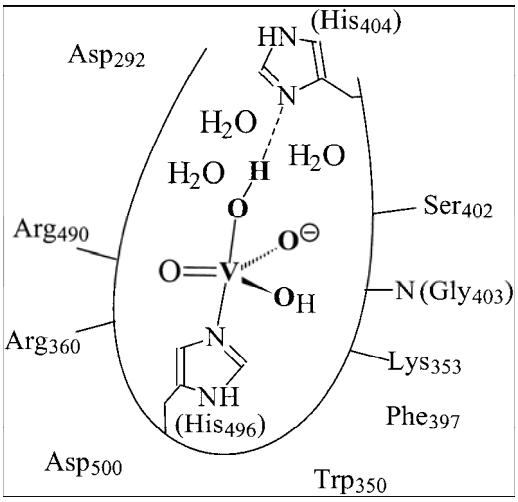


Abbildung 4: Reaktives Zentrum der VBrPO aus *A. N.*

Vanadium ist hier trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Vanadyleinheit kovalent an drei Oxido/Hydroxidoliganden und ein proximales Histidin (His_{496}), sowie, über eine Wasserstoffbrücke, an ein distales Histidin (His_{404}) gebunden ist. Interessant für die weitere Diskussion ist die Tatsache, dass sich in der Nähe des reaktiven Zentrums ein Serinrest (Ser_{402}) befindet.

Die nähere Betrachtung dieses reaktiven Zentrums war durch die verwendete Methode (SIRAS) nicht möglich, da die maximale Auflösung lediglich 2 Å betrug. So wurde versucht, mit NMR- und Röntgenabsorptionsmethoden (XANES und EXAFS) Klarheit über den Mechanismus dieser Halogenidoxidation zu gewinnen,

was im folgenden Abschnitt mit dem Titel Motivation näher erläutert wird. Daraus wird sich dann die Zielsetzung dieser Arbeit ergeben.

2 Motivation und Zielsetzung

2.1 Motivation

Die oben erwähnten Untersuchungen (Časny 2000, Dau 1999) führten zu recht genauen Vorstellungen über den Mechanismus der Bromidoxidation: Vanadium koordiniert in einem ersten Schritt Wasserstoffperoxid. Die *side-on* gebundene Peroxogruppe wird anschließend protoniert. Daraufhin greift ein Bromidanion diese protonierte Peroxogruppe nukleophil an und wird dabei selbst zum Hypobromit oxidiert (siehe Abbildung 5); gestützt wird dies auch durch DFT-Rechnungen zur Reaktivität der Peroxokomplexe (Zampella 2005).

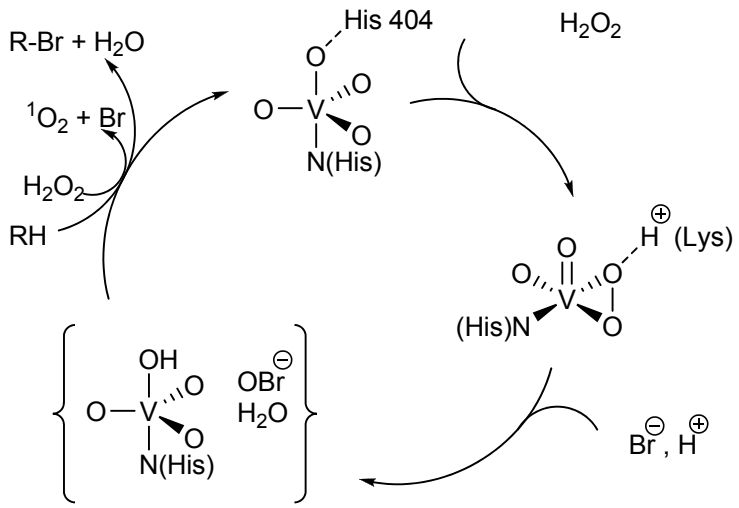


Abbildung 5: Katalysezyklus einer Bromoperoxidase

Über den Bindungsmechanismus des Bromids innerhalb des Enzyms ergaben sich allerdings keine konkreten Vorstellungen. Daher wurden von zwei Arbeitsgruppen EXAFS-Untersuchungen sowohl an der Brom-, als auch an der Vanadium-K-Kante durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung des Enzyms in TRIS-Puffer bei einem pH-Wert = 8 mit Bromid titriert. Die Gruppen um C. Feiters und

H. Dau kommen in einer Hinsicht zum gleichen Ergebnis: Bromid ist nicht direkt an das Vanadium, sondern kovalent an ein Kohlenstoffatom der Proteinmatrix gebunden. Beide interpretieren allerdings ihre Daten bezüglich der Bindungsstelle des Broms in unterschiedlicher Weise.

Dau et. al. (Dau 1999) stellten anhand ihrer EXAFS-Messungen an der Bromkante einen Brom-Kohlenstoff-Abstand von 1.88 Å fest. Bindungslängenvergleiche legten den Schluss nahe, dass das Brom an ein sp^2-hybridisiertes C-Atom gebunden sein könnte. Die Messbedingungen sprechen allerdings dagegen: Es war kein Wasserstoffperoxid als notwendiges Oxidationsmittel für die Bromidoxidation vorhanden. Demzufolge muss ein Bromid als Nukleophil das angreifende Teilchen gewesen sein. In der Nähe des Reaktionszentrums befindet sich in der Peptidkette ein Serin (Ser_{402}). In diesem $Serin_{402}$ könnte die OH-Gruppe in der Seitenkette durch ein Bromatom ersetzt worden sein. Das resultierende Bromalanin würde also aus der nukleophilen Substitution einer Hydroxygruppe durch ein Bromid bei diesem im Reaktionszentrum befindlichen Serinrest entstanden sein.

Feiters et. al. (Feiters 2003) hingegen argumentieren, dass sie aufgrund ihrer EXAFS-Daten an der Bromkante zwischen sp^2- und sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen, an dem das Brom gebunden sein könnte, unterscheiden könnten, da die Bindungslängenunterschiede (Feiters 2009) zwischen sp^2-gebundenem Brom (1.91 Å) und sp^3-gebundenem Brom (1.94 Å) für eine nicht verrauschte EXAFS-Messung kein Problem darstellen (durchschnittlicher Fehler unter 0.005 Å. Sie interpretierten ihre Ergebnisse dahingehend, dass das Brom an einem sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatom gebunden sein müsse. Anhand der Muster der EXAFS-Spektren lag die Vermutung eines entstandenen *meta*-disubstituierten Aromaten nahe. Daher wurde ein dibromiertes Tyrosin als bromhaltige Aminosäure mit sp^2-Charakter in der Proteinmatrix angenommen. Diese These konnte anhand von EXAFS-Vergleichsspektren bestärkt werden. Über die Bedingungen (Anwesenheit von Wasserstoffperoxid) war leider nichts zu erfahren. Nun kann man bei einem nichtkristallisierten Enzym natürlich nicht sicher sein, dass der gemesssene Abstand dem tatsächlichen entspricht. Eine

Fehlordnung ist nicht auszuschliessen, sodass vermutlich nur ein durchschittlicher Wert gemessen wird. Weiterhin ist bekannt, dass Tyrosinreste im Peripheriebereich der Haloperoxidasen halogeniert sein können, sodass die Ergebnisse von Feiters keine Aussage über die Bindung des Broms im aktiven Zentrum zulassen.

2.2 Zielsetzung

Um etwas Klarheit in diese Kontroverse zu bringen, sollten erstens Vanadium-Modellkomplexe dargestellt werden, mit denen sich dieser Brom-Vanadium-Abstand modellieren lässt. Zweitens sollte die Frage geklärt werden, ob dies mit einem Komplex bewerkstelligt werden kann, der Bromalanin als Teil seines Ligandensystems enthält.

Dazu sollten Oxidovanadium(IV)-Komplexe mit Schiffbase-Liganden, in denen einerseits Brom in unterschiedlichen Positionen an einen Aromaten gebunden ist, und andererseits Bromalanin Teil eines solchen Schiffbase-Liganden ist, dargestellt werden. Diese Komplexe sollten dann Untersuchungen zu ihrer Struktur unterworfen werden, mit denen sich die oben aufgeworfenen Fragen klären liessen.

Um diese Strukturinformationen zu erhalten, musste ein relativ neues Verfahren (Micera 2009) angewendet werden: ESR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen stellen dessen Grundlagen dar und sollen im nächsten Kapitel (Methodisches) kurz erläutert werden. Ebenso werden einige kurze Bermerkungen zur Röntgenabsorptionsspektroskopie, der Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Verbindungen sowie zu den massenspektrometrischen Methoden FAB und ESI (Henderson 2005) folgen.

2.3 Methodisches

2.3.1 ESR

Vanadium-(IV)-Ionen liegen in den meisten Fällen als Vanadylkationen mit einer VO-Doppelbindung vor (Ausnahmen bilden z.B. die Nitrogenasen und das Amavadin). Die Länge dieser VO-Doppelbindung beträgt ca. 1.6 Å. Eine Vanadium-(IV)-Spezies enthält noch ein ungepaartes Elektron. Dieses befindet sich im Falle einer quadratisch-pyramidalen Koordination (dem häufigsten Fall) im d_{xy}-Orbital. Die folgende Abbildung zeigt die energetische Abfolge der d-Orbitale bei einem solchen Ligandenfeld.

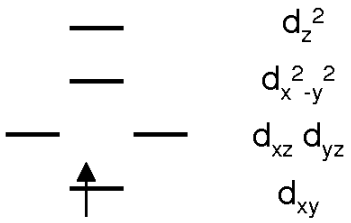


Abbildung 6: d-Orbitale bei quadratisch-pyramidaler Koordination

Dieses ungepaarte Elektron kann durch Absorption elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich bei Anwendung eines Magnetfeldes vom Grund- in den angeregten Zustand übergehen (Zeeman-Effekt), was durch folgende Resonanzgleichung (Weill 1993) beschrieben wird:

(Gl.7) $$\Delta E = h \cdot v = g \cdot \beta \cdot B$$

wobei g dem g-Faktor des Elektrons entspricht, der bei Vanadylverbindungen im Bereich von 1.95 liegt. β stellt das Bohr‘sche Magneton dar und B die magnetische Flussdichte.

Somit ergibt sich bei einer Frequenz von 9.5 GHz eine Flussdichte von ca. 0.3 Tesla. Ebenso wie in der NMR-Spektroskopie lässt sich entsprechend der Resonanzgleichung (Gl. 7) entweder das Magnetfeld oder die Frequenz variieren. Bei dem hier verwendeten X-Band-Spektrometer wird bei konstanter Mikrowellenfrequenz von ca. 9.5 GHz und einer variablen magnetischen Flussdichte von ca. 0.3

Tesla gearbeitet: Das Gerät arbeitet im *continous-wave*-Modus. Im Falle einer solchen Messung bei konstanter Frequenz und variabler Feldstärke erhalten wir nicht das Absorptionssignal als solches, sondern, technisch bedingt, dessen erste Ableitung. Befindet sich das betrachtete Elektron an einem Kern mit von Null verschiedenem Kernspin, so tritt eine Kopplung von Kern- und Elektronenspin auf, was wiederum zu einer Aufspaltung der Energieniveaus führt.
Die folgende Abbildung zeigt die Übergänge für ein Elektron, das mit einem Kern mit dem Spin **I** =1/2 koppelt.

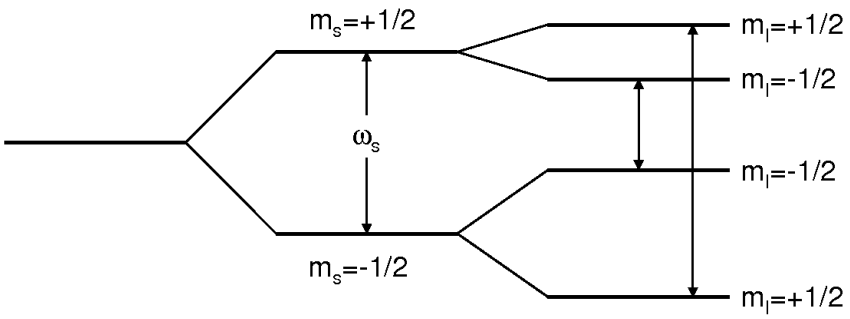


Abbildung 7: Zeemanaufspaltung

Die Auswahlregeln für ESR-Übergänge sind ΔM_S = +/-1 und ΔM_I = 0, d.h. Übergänge sind nur zwischen Zuständen gleicher Kernspinquantenzahl möglich. Der ^{51}V-Kern hat einen Kernspin von 7/2, so dass die eine Absorptionslinie durch die Kopplung mit diesem Kern in 2·**I**+1 = 8 Linien aufgespalten wird. Diese Aufspaltung wird Hyperfeinaufspaltung genannt. Sie ist charakterisiert durch die Hyperfeinkopplungskonstante A. Als Einheit für diese Konstante wird 10^{-4} cm^{-1} benutzt; andere Einheiten sind Gauss und Megahertz. Die weitere Kopplung mit Ligandenkernen wie ^{14}N, die als Superhyperfeinkopplung bezeichnet wird, lässt sich mit einem X-Bandgerät (9.5 GHz) nicht auflösen.
Bei Raumtemperatur wird so ein isostropes Spektrum mit acht Linien erhalten. Bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K), wo gefrorene Lösungen vorliegen, wäre im Falle einer rhombischen Symmetrie ein Spektrum zu erwarten, das durch Überlagerung von drei Teilspektren entsprechend den drei Raumrichtungen herrühren würde. Bei Oxidovanadium(IV)-Komplexen haben wir es in der Regel

mit mehr oder minder axialsymmetrischen Systemen zu tun - die VO-Doppelbindung definiert eine Vorzugsachse -, so dass wir hier nur eine Überlagerung von zwei Spektren sehen. Wir erhalten somit zwei Werte für den g-Faktor: die parallele Komponente $g_{\parallel}$ und die senkrechte Komponente $g_{\perp}$, sowie zwei Werte für die Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$. Für $A_{\parallel}$ werden wir im weiteren Text A_z verwenden, da bei den Rechnungen grundsätzlich drei Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante ausgegeben werden. Die parallele wie senkrechte Komponente sind über folgende Gleichungen mit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} bzw. dem isotropen g-Wert g_{iso} verknüpft:

(Gl.8) $$A_{iso} = 1/3\,(2A_{\perp} + A_{\parallel}) \quad \text{und} \quad g_{iso} = 1/3\,(2g_{\perp} + g_{\parallel})$$

Um diese Parameter (g und A) aus einem Spektrum zu extrahieren, wird dieses mit einem Programm wie Bruker SimFonia simuliert. In den in dieser Abhandlung dargestellten Spektren ist die Simulation als ein zweites Spektrum zu sehen, das dem gemessenen überlagert ist, also praktisch einen möglichst genauen Fit für das gemessene Spektrum darstellen sollte.

Der für die folgende Diskussion besonders wichtige Parameter ist die parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\parallel} = A_z$ Diese hat sich als besonders struktursensitiv erwiesen. Die Werte für diese Komponente liegen im Bereich von 150 bis 180 10^{-4} cm^{-1}. Sie lässt sich in einzelne Beiträge der direkt koordinierenden Atome zerlegen. So ergibt sich zum Beispiel für den Sauerstoff des H_2O ein Beitrag von 45.7 10^{-4} cm^{-1} und für den Sauerstoff einer Phenolat-Gruppierung ein Beitrag von 38.6 10^{-4} cm^{-1}. Durch Addition der Beiträge der vier äquatorialen Liganden ergibt sich die parallele Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\parallel}$. Aus vielen Komplexen wurde eine Reihe von Beiträgen aufgestellt, die als Additivitätsreihe bezeichnet wird (Smith II 2002).

Einige dieser Beiträge sind in folgender Aufstellung aufgeführt:

Bindende Gruppe	A_z-Beitrag [$10^{-4}cm^{-1}$]	Literatur
H_2O	45.7	[01]
Imidazol (senkrecht)	45.5	[04]
Aliphatisches Imin	44.4	[01]
Cl^-	44.1	[05]
Amid (DMF)	43.7	[02]
$RCO_2^-, ArCO_2^-$	42.7	[01]
Pyridin	40.3	[01]
RNH_2	40.1	[01]
Imidazol (parallel)	40.0	[04]
OH^-	38.7	[01]
ArO^-	38.6	[03]
acac,1O eq.	37.6	[03]
RO^-	35.3	[01]
ArS^-	35.3	[01]
RS^-	31.9	[01]

Literaturzitate zu dieser Aufstellung:

[01] Chasteen, N.D. (1981), in: Berliner, L.J., Reuben, J. (Eds.). *Biological Magnetic Resonance, Vol. 3.* Plenum Press, New York, USA, pp. 53–119.

[02] Hamstra, B.H., Houseman, A.L.P., Colpas, G.J., Kampf, J.W., LoBrutto, R., Frasch, W.D.,. Pecoraro, V.L (1997). *Inorg. Chem., 36* (21)*,* 4866-4874.

[03] Cornman, C.R., Zovinka, E.P., Boyajian Y.D., Geiser-Bush, K.M., Boyle, P.D., Singh, P. (1995). *Inorg. Chem., 34* (16)*,* 4213-4219.

[04] Smith II, T.S., Root, C.A., Kampf, J.W., Rasmussen, P.G.,.Pecoraro, V.L. (2000). *J. Am. Chem. Soc., 122* (5), 767-775.

[05] Tasiopoulos, A.J., Troganis, A.N., Evangelou, A., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Deligiannakis, Y., Kabanos, T.A. (1999). *Chem. Eur. J., 5* (3), 910-921.

Durch die Analyse der Hyperfeinkopplungskonstanten lässt sich zwar auf die direkt koordinierenden Funktionen schließen (wenn auch nicht immer eindeutig); weitere Informationen über die Koordinationsumgebung, d.h. vor allem die Geometrie, bleiben aber verborgen. Um diese Informationen zu erhalten, werden üblicherweise je nach Probenbeschaffenheit Röngenbeugungs- (Kristalle) oder Röntgenabsorptionsmethoden (amorphe Proben) verwendet. Stehen nun diese beiden Möglichkeiten nicht zur Verfügung, so lassen sich zumindest vorläufige Strukturinformationen gewinnen, solange es sich um Oxidovanadium(IV)-verbindungen (Micera 2009) handelt. Mit Hilfe von DFT-Methoden lassen sich die Strukturen dieser Komplexe berechnen. Auf Grundlage einer solchen (optimierten) Geometrie lassen sich sodann die ESR-Parameter dieser Komplexe berechnen. Durch den Vergleich dieser Werte mit denen, die durch Simulation aus einem gemessenen Spektrum gewonnenen werden, lässt sich einen Aussage über die Qualität der berechneten Struktur treffen. Liegt die Abweichung zwischen den gemessenen und durch Simulation daraus gewonnenen Parametern einerseits und den durch DFT berechneten Parametern andererseits unterhalb eines Schwellenwertes (in der Regel zwei Prozent), so lässt sich die berechnete Struktur als brauchbares Modell bezeichnen, mit dem sich weiterarbeiten lässt. Auf diesem Hintergrund sollen im Folgenden einige Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie erläutert werden.

2.3.2 DFT

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) findet zunehmende Anwendung bei der Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen, auch jenen, die biologischen Ursprungs sind. Neben Energien und Geometrien ist heutzutage eine große Bandbreite spektroskopischer Parameter mit DFT-Rechnungen zugänglich geworden (Neese 2009), einschließlich optischer Spektren sowie IR-, Raman-, Röntgenabsorptions- (DeBeer George 2007) und Mössbauerspektren (Neese 2002). Ebenso lassen sich alle magnetischen Eigenschaften und ESR-Parameter

mit Ausnahme von Relaxationszeiten berechnen. Die DFT, als relativ gut zu handhabendes quantenmechanisches Rechenverfahren, hat sich als wertvolles Forschungswerkzeug etabliert, weil sie einerseits dazu dienen kann, Schlussfolgerungen aus Experimenten zu validieren, die sich aus deren Analyse ergeben haben und andererseits Entscheidungshilfen liefern kann, wenn experimentelle Daten nicht ausreichen, um zwischen mehreren Hypothesen zu entscheiden.
Im Folgenden wollen wir uns zunächst ein wenig mit den quantenmechanischen Grundlagen beschäftigen, die die theoretische Grundlage für den DFT-Ansatz darstellen.
Alle Systeme im atomaren Größenbereich lassen sich durch die (zeitabhängige) Schrödingergleichung beschreiben:

(Gl.9) $$\left\{\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right\}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\,\frac{\partial\,\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

wobei

(Gl.10) $$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{k}$$

den Operator des totalen Differentials darstellt.
Die Schrödingergleichung ist nur für das Wasserstoffatom exakt lösbar, also ein System, das aus zwei Teilchen besteht. Für größere Systeme, also alle Moleküle, ist man immer auf Näherungsverfahren angewiesen.
Der grundlegendste dieser Näherungsansätze stammt ursprünglich von Douglas Hartree und Dimitri Fock aus den dreißiger Jahren, hat aber in der Folgezeit einige Revisionen erfahren (Szabo und Ostlund (2000)). Diese HF-Methode nimmt an, daß die exakte N-Teilchen-Wellenfunktion des Systems durch eine einzelne Slater-Determinante aus N Spinorbitalen angenähert werden kann. Durch Anwendung des Variationsprinzips, lässt sich ein Satz von N gekoppelten Gleichungen für die N Spinorbitale finden. Die Lösungen dieser Gleichungen führen zur Hartree-Fock-Wellenfunktion, und Energien, die prinzipiell größer als die exakte Energie sind. Der Hauptfehler dieser HF-Methode besteht darin, dass die Elektronen so behandelt werden, als würden sie sich unabhängig

voneinander bewegen; mit anderen Worten, sie vernachlässigt die Elektronenkorrelation. Aus diesem Grund, stehen der Effizienz und Einfachheit auf der einen Seite die Unbrauchbarkeit für komplexere Systeme auf der anderen Seite gegenüber. Daher wird die HF-Methode heutzutage fast nur noch zur Berechnung von Anfangswerten für elaboriertere sogenannte '*post-HF-*` Methoden, wie zum Beispiel *coupled cluster* (CC) oder *configuration interaction* (CI) verwendet. Diese beschreiten unterschiedliche Wege zur Wiedererlangung der Elektronenkorrelation. Unglücklicherweise eignen sich *post-HF*-Methoden, die hervorragende Ergebnisse liefern können, gewöhnlich nicht für komplexere Systeme mit mehr als zwanzig Atomen, da die Rechenzeiten mit N^6 skalieren.

Die Dichtefunktionaltheorie versucht sowohl die Ungenauigkeit der HF als auch die hohen rechnerischen Anforderungen der `*post-HF*`-Methoden durch Ersetzen der elektronischen N-Teilchen-Wellenfunktion durch die Dichte als Basisgröße zu ersetzen (Koch und Holthausen (2000)).

Die moderne DFT-Rechnung fußt auf den beiden Theoremen von Pierre Hohenberg und Walter Kohn (Hohenberg und Kohn (1964)). Das erste Theorem besagt, dass die Dichte des elektronischen Grundzustandes die elektronische Wellenfunktion eineindeutig bestimmt und damit alle Eigenschaften des Grundzustandes eines elektronischen Systems daraus abgeleitet werden können.

Das zweite Theorem besagt, dass die Energie einer Elektronenverteilung als ein Funktional der Elektronendichte beschrieben werden kann, und dass dieses Funktional für die Dichte des Grundzustandes ein Minimum hat.

So wird das faktisch unlösbare Problem, Lösungen für die Schrödingergleichung eines N-Teilchensystems zu finden, geschickt umgangen. Stattdesssen ergibt sich als neues Problem die Suche nach einem Dichte-Funktional. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem sagt zwar mit Sicherheit die Existenz eines solchen Funktionals voraus, sagt aber nichts über dessen Form.

Die Gesamtenergie E eines solchen Systems berechnet sich nach folgender Gleichung:

(Gl.11) $$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

wobei E^T die kinetische Energie, E^V die potenzielle Energie, E^J die Energie der Elektronenabstoßung und E^{XC} die Austauschkorrelationsenergie darstellen. Nach Einführung der Dichte als Basisgröße können wir für die Austauschkorrelationsenergie schreiben:

(Gl.12) $$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

wobei E^X die Austausch- und E^C die Korrelationsenergie darstellen.
In der Praxis wird heutzutage für die DFT-Berechnungen der sogenannte Kohn-Sham (KS)-Ansatz (Kohn und Sham (1965a)) als praktisches Rechenverfahren verwendet. Diese KS-Methode ist von ihrer praktischen Durchführung her eine Variante der HF-Näherung. Auf der Basis der Konstruktion von Systemen ohne Wechselwirkung führt dies zur selben Dichte wie beim ursprünglichen Problem. Systeme ohne Wechselwirkung sind relativ einfach zu lösen. Die Wellenfunktion kann exakt durch eine Slaterdeterminante von Orbitalen repräsentiert werden, die in diesem Zusammenhang oft als Kohn-Sham-Determinante bezeichnet wird. Die Form des Funktionals der kinetischen Energie eines solchen Systems ist genau bekannt; der einzig unbekannte Term ist das Austausch-Korrelations-Funktional. Hier liegt das Hauptproblem der Dichtefunktionaltheorie: die exakten Funktionale für Austausch und Korrelation sind nur für das freie Elektronengas bekannt. Allerdings existieren viele Näherungslösungen, die die Berechnung molekularer Eigenschaften auf verschieden Genauigkeitsniveaus erlauben.
Die einfachste Näherung ist die LDA (*local-density approximation*), in der die Energie nur von der Dichte an dem Punkt, an dem das Funktional evaluiert wird, abhängt (Kohn und Sham (1965b)). Diese LDA-Näherung, die im Grunde annimmt, dass die Dichte des betrachteten Sytems derjenigen des homogenen Elektronengases entspricht, erwies sich als Verbesserung gegenüber der HF-Methode. Während die LDA-Näherung bis heute ein wichtiges Instrument in der Festkörperphysik ist, blieb ihr Erfolg in der Chemie wegen der starken Tendenz des `*Overbindings*` eher bescheiden.

Der erste wirkliche Durchbruch kam mit der Einführung der sogenannten GGA-Funktionale (*generalized gradient approximation*), die die Abhängigkeit nicht nur von der Elektronendichte selbst, sondern auch von deren Ableitung beinhalten. Dadurch wurde es möglich, die inhomogene Natur der Dichte in Molekülen besser zu beschreiben. GGA-Funktionale wie z.B. BP86 (Becke 1988) oder PBE (Perdew et al. 1996) können effizient implementiert werden und liefern gute Resultate, besonders für strukturelle Parameter, sind aber oft weniger genau bei anderen (vor allem spektroskopischen) Eigenschaften.
Der nächste große Schritt in der Entwicklung der DFT-Rechnungen war die Einführung der Hybridfunktionale, die aus einem GGA-Anteil und einem Anteil des exaktem Hartree-Fock-Austausches (Becke 1993) bestehen. Zur Zeit ist das Hybridfunktional B3LYP (Becke 1988; Lee et al. 1988) quasi der Standard für die Behandlung von Übergangsmetallverbindungen (Siegbahn 2003), insbesondere bei Strukturrechnungen. So gilt für die Austausch-Korrelationsenergie bei Hybrid-Funktionalen:

(Gl.12) $$E^{XC}_{hybrid} = c_{HF}E^{X}_{HF} + c_{DFT}E^{XC}_{DFT}$$

wobei c_{HF} und c_{DFT} die entsprechenden Koeffizienten darstellen.
Die Austausch-Korrelationsenergie des Funktionals B3LYP lässt sich nach folgender Formel berechnen:

(Gl.13) $$E^{XC}_{B3LYP} = E^{X}_{LDA} + c_0\left(E^{X}_{HF} - E^{X}_{LDA}\right) + c_X \Delta E^{X}_{B88} + E^{C}_{VWN3} + c_C\left(E^{C}_{LYP} - E^{C}_{VWN3}\right)$$

Neuere theoretische und methodologische Entwicklungen beinhalten die Funktionale, die die *GGA*-Korrekturen auf höhere Ableitungen ausweiten wie zum Beispiel das ‘‘*meta-GGA*’’-Funktional TPSSh (Staroverov et al. 2003), und die ‘‘*double hybrid*’’ Funktionale (Grimme 2006 a,b; Neese et al. 2007 a), wie z.B. B2PLYP, die nicht nur einen Teil des exakten Austausches, sondern auch einen Teil der orbitalabhängigen nichtlokalen Korrelationsenergie verwenden. Diese neuen ‘‘meta-GGA’’-Funktionale, ebenso wie das ‘‘*double hybrid*’’-Funktional

(Grimme 2006 a,b), erzielen bessere Energien und exaktere Vorhersagen spektroskopischer Eigenschaften. Die Erkenntnis der Grenzen und Möglichkeiten der Anwendung dieser Funktionale befindet sich allerdings noch im Anfangsstadium (Jensen 2008).

2.3.3 Praktische DFT-Berechnungen

Die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm Gaussian 03 (Frisch et al. 2004) auf dem institutseigenen Linuxcluster durchgeführt:
Mit Hilfe einer Anfangsgeometrie, die sich praktischerweise an Strukturdaten bekannter ähnlicher Verbindungen orientiert, wird zuerst eine Strukturoptimierung durchgeführt. Dazu muss neben der Methode (hier DFT) sowohl ein Funktional (B3LYP für Geometrieoptimierungen) als auch ein Basissatz (6-311 g ++ d, p für die Oxidovanadium(IV)-Komplexe) ausgewählt werden Das Kritrium für diese Auswahl ist ein vernünftiger Kompromiss aus Genauigkeit und Rechenzeit. Die berechnete optimierte Struktur sollte einem Minimum auf der sogenannten Hyperpotenzialfläche entsprechen. Zu jedem Punkt auf dieser Fläche gehört eine Energie; diese wird Singlepointenergie genannt. Zu diesen Punkten gehören natürlich auch alle Konformeren, die sich nur durch andere Diederwinkel voneinander unterscheiden. Durch die Berechnung der Differenzen der Singlepointenergien zweier Konformerer lässt sich so deren relative Stabilität abschätzen. Eine weitere wichtige elementare Anwendung besteht in der Berechnung von Schwingungsfrequenzen, die auf der zweiten Ableitung der Energie nach den Ortskoordinaten basieren. Zwei Schlussfolgerungen lassen sich aus diesen Berechnungen ziehen: 1. Wenn keine imaginäre Frequenz berechnet wird, lässt sich mit einiger Sicherheit sagen, dass bei der Geometrieoptimierung ein Energieminimum gefunden wurde. 2. Die absolute Abweichung der berechneten Schwingungsfrequenzen von gemessenen kann als Maß für die Qualität der optimierten Struktur dienen.
Im folgenden Kapitel werden wir uns mit der Berechnung von ESR-Parametern beschäftigen, deren Grundlage eine solche optimierte Struktur darstellt.

2.3.4 Berechnungen von Strukturen und ESR-Parametern

Nach Beendigung der Strukturoptimierung wird in der Regel von dieser optimierten Konfiguration das IR-Spektrum berechnet, um sicherzustellen, dass es sich bei dieser Geometrie tatsächlich um ein Energieminimum handelt.
Bei der Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten sind die folgenden drei Terme zu berücksichtigen: der Fermikontaktterm, der dipolare Term und die Spin-Bahn-Kopplung. Die ersten beiden Terme sind Erwartungswerte, der letzte ist eine sogenannte Antworteigenschaft. Da die drei Beiträge zur Hyperfein-Kopplung sehr unterschiedliche physikalische Mechanismen (Rumpfelektronen-Polarisation für den Fermi-Kontakt-Term, Spin-Dichte-Verteilung der Valenzelektonen für den dipolaren Term und die lineare Antwort für den Spin-Bahn-Kopplungs-Term) repäsentieren, ist es schwer, präzise Voraussagen für diesen Parameter zu machen. Die Ergebnisse hängen sehr stark vom verwendeten Metall und dessen Oxidationsstufe ab.
Der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung zur Hyperfeinkopplung ist eng mit dem g-Tensor verknüpft, der ebenfalls eine Antworteigenschaft darstellt. Antworteigenschaften werden von heutigen DFT-Methoden in ihrer Größe erheblich unterschätzt. Für schwere Kerne (zweite Übergangsreihe) kann dieser Spin-Bahn-Kopplungs-Anteil eine beträchtliche Größe erreichen, für leichtere Kerne ist er vernachlässigbar, ebenso für die meisten Ligandenkerne, mit Ausnahme derjenigen, die direkt über Schwefel oder andere weiche Ligandenatome binden.
Auf der anderen Seite ist die Berechnung des Fermi-Kontakt-Terms besonders schwierig, da er von der indirekten Rumpfelektronen-Spin-Polarization, die durch die Spindichte ungepaarter Elektronen in den Metall-d-Orbitalen hervorgerufen wird, abhängt. Diese Spin-Polarisation lässt sich nur schwer mit hoher Genauigkeit berechnen und wird in der Regel ebenfalls erheblich unterschätzt. Bei Systemen mit nur einen ungepaarten Elektron, wie Oxidovanadium(IV)-Komplexen, also d^1-Systemen, und mit Donorsätzen, die nur Stickstoff- und Sauerstoffatome enthalten, hält sich auch diese Spinpolarisation in überschaubaren Grenzen.

Für diese Oxidovanadium(IV)-Komplexe hat sich ein einfaches Procedere (Micera 2009) zur Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten als erfolgreich erwiesen: Nachdem von diesen Komplexen die optimierten Strukturen (siehe oben) mit dem Hybridfunktional B3LYP berechnet worden sind, werden an Hand dieser Geometrie mit dem Halb-und-Halb-Funktional BHandHLYP und demselben Basissatz wie bei der Geometrieoptimierung die ESR-Parameter berechnet. Das Programmpaket Gaussian 03 liefert die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} sowie die Tensorkomponenten T_x, T_y und T_z, wobei die Spur dieses Tensors gleich Null ist:

(Gl.14) $$T_x+T_y+T_z = 0$$

Nach folgender Formel lassen sich die richtungsabhängigen Komponenten der anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten berechnen:

(Gl.15) $$\begin{aligned} A_x &= A_{iso} + T_x \\ A_y &= A_{iso} + T_y \\ A_z &= A_{iso} + T_z \end{aligned}$$

wobei als Einheiten für diese Komponenten MHz, Gauss und $10^{-4}cm^{-1}$ ausgegeben werden. Diese berechneten Werte können jetzt mit denen vergleichen werden, die aus der Simulation der gemessenen Tieftemperatur-ESR-Spektren gewonnen wurden. Sind erfahrungsgemäß die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener paralleler Komponente A_z kleiner als ca. zwei Prozent, so lässt sich von einem brauchbaren vorläufigen Strukturmodell sprechen, mit dem weitergearbeitet werden kann.

2.3.5 XAS-Messungen

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) lassen sich strukturelle Parameter von Komplexen in nichtkristallinen Phasen (Koningsberger 1988)

ermitteln. Dazu zählen auch biologische Matrizen, wie sie bei Enzymen gefunden werden. Wird eine Probe mit einer durchstimmbaren Röntgenquelle, z.B. eines Synchrotrons, bestrahlt, so ist irgendwann die Energie erreicht, bei der ein Elektron z.B. aus der K-Schale dieses Elements entfernt werden kann. In Folge steigt der Absorptionskoeffient μ sprunghaft an. Wird jetzt dieser Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie dargestellt, so liegt ein Röntgenabsorptionsspektrum (siehe Abb. 8) vor. Dieser sprunghafte Anstieg des Koeffizienten wird als Absorptionskante bezeichnet. In einer realen chemischen Umgebung weist diese Kante eine Feinstruktur auf. Die genaue Kantenposition (XANES) erlaubt die Bestimmung des Oxidationszustandes des Metalls, wobei noch zu berücksichtigen ist, ob sich das Metall in einer harten (z. B. O-dominierten) oder weichen (z. B. S-dominierten) Ligandensphäre befindet. Die Feinstruktur (EXAFS) liefert Informationen über Art, Anzahl und Abstand der Ligandenatome in den verschiedenen Koordinationssphären. Folgende Abbildung zeigt ein solches Spektrum mit den Regionen XANES und EXAFS.

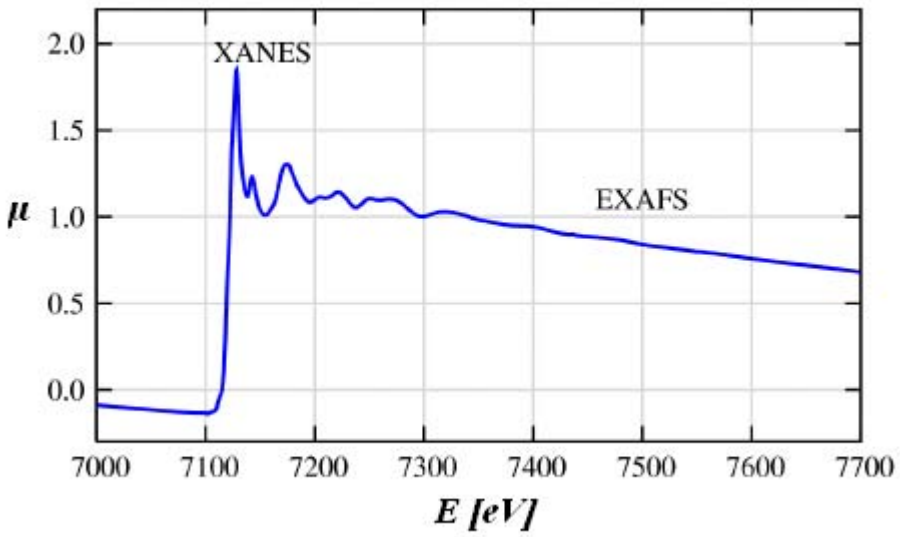


Abbildung 8: XAS-Spektrum

Durch einen etwas längeren Prozess der Datenaufbereitung lassen sich der sogenannte k-Raum-N-Schalen-Fit (siehe Abb. 171, S.199) und daraus der fouriertransformierte k-Raum-N-Schalen-Fit (siehe Abb. 172, S.199) ableiten. Aus

Letzterem lassen sich Art und Abstand der Atome in den verschieden Koordinationsschalen bestimmen.

2.3.6 Absolute Konfiguration chiraler Verbindungen

Um die absolute Konfiguration (Cahn 1966) einer enantiomerenreinen chiralen Verbindung durch eine Kristallstrukturanalyse aufzuklären, bedarf es der sogenannten anomalen Röntgenstreuung. Mit dieser Methode wurde schon die erste Bestimmung der absoluten Konfiguration von Natrium-Rubidium-Tartrat im Jahre 1951 durchgeführt (Bijvoet 1951). Die anomale Röntgenstreuung ist eine immer währende Begleitung der normalen Röntgenstreuung. Sie tritt allerdings bei Atomen mit niedriger Ordnungszahl nur sehr schwach auf, in merklichem Ausmaß jedoch, wenn ein Schweratom wie Brom anwesend ist. Liegen bei einer Struktur-bestimmung chirale Moleküle vor, so werden diese mit verfeinert. Ein Maß dafür, ob die richtige Konfiguration gefunden wurde, stellt der sog. Flack-Parameter dar (Flack 1983 und 2003). Diese Methode basiert darauf, dass die berechneten Intensitäten I (h, k, l) bei der Verfeinerung aus einem Anteil 1-x des Bildes und einem Anteil x des Spiegelbildes berechnet werden.

(Gl.15) $$I(h, k, l) = (1-x)\,|F(h, k, l)|^2 + x\,|F(-h,-k,-l)|^2$$

Der Flack-Parameter x wird somit Teil der Verfeinerung. Sind die partiellen Faktoren der anomalen Röntgenstreuung groß genug, wie bei Anwesenheit von Schweratomen, so lässt sich mit diesem Faktor die absolute Konfiguration bestimmen. Ergibt sich ein Wert x = 0, so zeigt das Bild die richtige Konfiguration. Ergibt sich hingegen ein Wert x = 1, so haben wir es in Wirklichkeit mit der Konfiguration des Spiegelbildes zu tun.
Eine neuere Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration (Friedman 2003), die uns leider nicht zur Verfügung stand, ist VCD (*Vibrational Circular Dichroism*). Mit dieser Methode lassen sich die absoluten Konfigurationen chiraler Verbindungen auch in Lösung bestimmen.

2.3.7 FAB-MS

Die FAB-MS gehört, ebenso wie MALDI zu den Desorptionsmethoden. Die Analysensubstanz befindet sich in einer schwerflüchtigen, flüssigen (FAB) bzw. einer kristallinen Matrix (MALDI).

Diese Matrix wird mit beschleunigten Primärteilchen im keV- (FAB) oder MeV-Bereich (MALDI) beschossen. Die zur Desorption bzw. Ionisation verwendeten Primärteilchen können Ionen, Atome (FAB: **Xe**, **Ar**) oder Photonen (LD, MALDI: **UV**, **IR**) sein.

Die Desorptionstechnik Fast Atom Bombardment (FAB) wurde Anfang der achzigerJahre in die Routineanalytik eingeführt. Diese Methodik wurde auf Grund der Erkenntnisse über die *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS) entwickelt. Der wesentliche Unterschied zur SIMS besteht in der Einführung einer flüssigen schwerflüchtigen Matrix. Folgende Merkmale sind für FAB-MS-Spektren charakteristisch:

1. Matrixhintergrund

FAB-MS-Spektren zeigen im unteren Massenbereich zahlreiche unspezifische Fragmentionen der Matrix und des Analyten sowie für die Matrix charakteristische Ionenserien (s. das Spektrum von Meta-Nitrobenzylalkohol im Anhang).

2. Beobachtete Ionen

Bei der FAB-MS werden bei positiver Ionendetektion überwiegend Molekülionen des Typs $[M+H]^+$ bzw. $[M+Kation]^+$ durch Anlagerung von Protonen oder Alkalikationen (Na^+, K^+) gebildet. Zum Teil zeigen die kationischen Quasi-molekülionen eine größere Stabilität als ihre protonierten Analoga, da große Kationen weniger polarisierend als das Proton wirken.

3. Redoxreaktionen

Bei der FAB-MS werden häufig Reduktionen bzw. Oxidationen beobachtet, da durch den Beschuss der Matrix verschiedene radikalische Spezies und freie solvatisierte Elektronen gebildet werden. Im Allgemeinen können in FAB-MS-Spektren Analogien zu den elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen gefunden werden. (Henderson 2005).

Als Matrixsubstanz wurde hier grundsätzlich der relativ unpolare Meta-Nitrobenzylalkohol verwendet.

2.3.8 ESI-MS

Die Elektrospray-Ionisation (ESI) wurde Mitte der achziger Jahre als Standardanalysenverfahren (Fenn 2003) eingeführt. Bei dieser Ionisierungsmethode wird eine Lösung des Analyten (10^{-3} bis 10^{-5} M) bei Normaldruck aus einer feinen Kapillare (Radius ca. 50 µm) in ein starkes elektrisches Feld versprüht. Die angelegte Spannung zwischen der Spitze dieser Kapillare und einer Gegenelektrode (in der Größenordnung von eingen kV) führt zur feinen Zerstäubung der aus der Kapillare austretenden Lösung und einer effizenten Ionisierung des Analyten. Oberhalb eines Schwellenwerts der angelegten Spannung (2-6 kV) bildet sich ein stabiler Spray, der je nach Polarität der Spannungsquelle zur Bildung von positiven oder negativen Ionen führt. Wenn eine stabile Vernebelung ohne Entladungen erzeugt werden kann, lässt sich so wird eine sehr schonende Ionisierung erhalten. Diese optimale Einstellung kann für eine breite Variation an Lösemittelzusammensetzungen und Flussraten (µl bis ml/min) erreicht werden. Ein um die Kapillare konzentrisch angeordneter Inertgasstrom (Stickstoff) unterstützt die Vernebelung gerade bei hohen Flussraten (µl bis ml/min).
Zur vollständigen Desolvatation der ladungstragenden Flüssigkeitstropfen und zur effektiven Ionenbildung wird in einer ESI-Ionenquelle entweder eine beheizte Transferkapillare oder ein dem Spray entgegengerichteter, beheizter Stickstoffstrom eingesetzt. Diese Bedingungen führen zu einer außergewöhnlich hohen Effizienz der Ionenbildung von ca. 0.01 bis 0.1 (vergl. EI-MS ca.10^{-4}). Die erzeugten Ionen werden letztlich durch eine Öffnung im Zentrum der Gegenelektrode in den Analysatorteil des Massenspektrometers überführt.
Bei Molekülen mit einer molaren Masse < 1000 u werden in der Regel einfach positiv bzw. negativ geladene Quasimolekülionen erzeugt. Diese entstehen durch

Protonierung $[M+H]^+$ oder Kationenanlagerung $[M+Kation]^+$ mit Kation = Na^+, K^+, oder VO^{2+} bei positiver Ionendetektion.
Im Falle negativer Polarität werden intensive Ionen des Typs $[M-H]^-$ gebildet. Fragmentionen werden auf Grund der sanften Ionsation meist nur mit sehr geringen Intensitäten beobachtet.

3 Ergebnisse und Diskussion

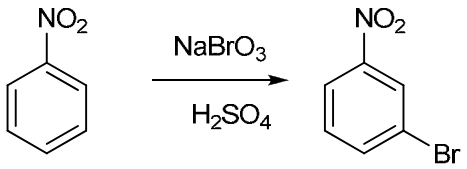
Zunächst sollen erst einmal mit einige Ausgangsverbindungen, deren Darstellung und Eigenschaften, sowie erste DFT-Berechnungen vorgestellt werden. Als Nächstes folgt ein Kapitel über Schiffbasen, die Aminosäuren als Aminkomponenten und bromierte Salicylaldehyde als Aldehydkomponenten enthalten. Diese Schiffbasen werden dann Teil des Ligandensystems von Oxidovanadium-(IV)-Komplexen, deren Strukturen und ESR-Parameter dann ebenfalls mit DFT-Methoden berechnet werden.
Nach der Bromalaninsynthese folgt die Synthese und Berechnung der Strukturen und ESR-Parameter von Komplexen mit Bromalanin als konstituierendem Bestandteil des Ligandensystems, um letztendlich einen Beitrag zur Beantwortung folgender Frage zu leisten: Lässt sich mit Hilfe eines Modellkomplexes, der Bromalanin in seinem Ligandensystem enthält, der Brom-Vanadiumabstand in einer Bromoperoxidase modellieren?
Die graphische Darstellung sowohl der berechneten Strukuren als auch der Molekülstrukturen aus Röntgenbeugungsexperimenten erfolgt einheitlich im *Gaussview Style* mit dem Programm *Chem Craft*, um den Vergleich zwischen experimemtellen und berechneten Strukturen zu erleichtern.

3.1 Ausgangsverbindungen

Während die meisten Ausgangsverbindungen käuflich erworben wurden, mussten einige selbst dargestellt werden, wobei wir uns bemüht haben, diese Synthesen, wenn möglich, zu optimieren. Zunächst beschreiben wir die verwendeten Aldehyde, an denen wir dann erste DFT-Berechnungen von Strukturen und IR-Frequenzen durchführen werden. In Folge widmen wir uns dann dem Vanadylsulfat-Pentahydrat, dem Vanadyacatylacetonat und dem Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat, als weiteren Ausgangssubstanzen für unsere Oxidovanadium-Komplexe.

3.1.1 Aldehyde

Die folgenden Aldehyde wurden für die Synthesen der Schiffbasen und Komplexe verwendet: Salicylaldehyd, ortho-Vanillin, 2-Naphthylaldehyd, 5-Chlorsalicylaldehyd, 3-Brom-5-Nitrosalicylaldehyd, 4-Bromsalicylaldehyd, 5-Bromsalicylaldehyd und 6-Bromsalicylaldehyd.
4- und 6-Bromsalicylaldehyd gehören zu den Verbindungen, die käuflich nicht erworben werden konnten und folglich selbst dargestellt werden mussten. Da das als Ausgangssubstanz verwendete 3-Bromphenol ebenfalls nur schwer erhältlich war und sich keine rationelle Synthese für diese Substanz finden ließ, musste eine Synthese für diese Substanz entwickelt werden. Die darauf folgende Synthese der Aldehyde konnte an eine Literaturvorschrift angelehnt werden (Glennon 1992). Die Trennung der beiden stellungsisomeren Aldehyde wiederum wurde von uns entgegen dieser Vorschrift mit einer präparativen HPLC vorgenommen. Günstigstes Ausgangsprodukt für die Synthese von 3-Bromphenol war Nitrobenzol. Dieses wurde in halbkonzentrierter Schwefelsäure mit Natriumbromat zu 3-Bromnitrobenzol umgesetzt. Die Nitrogruppe sollte so dann zur Aminogruppe reduziert werden. Als bestes Reduktionsmittel erwies sich dabei Eisenpulver mit geringen Mengen konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Das entstandene 3-Bromanilin wurde als Hydrochlorid aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Aus diesem Hydrochlorid wurde das Amin mit Soda als Base freigesetzt. Dieses 3-Bromanilin wurde nun mit Natriumnitrit und halbkonzentrierter Schwefelsäure diazotiert. Die Verkochung des erhaltenen Diazoniumsalzes führte zur Bildung von 3-Bromphenol, das durch Wasserdampf-Destillation aus dem Reaktions- gemisch abgetrennt werden konnte. Die Gesamtausbeute dieser Reaktionsfolge betrug 49**%** bezogen auf das eingesetzte Nitrobenzol. Die Synthese des 3-Bromphenols ist im folgenden Schema dargestellt:



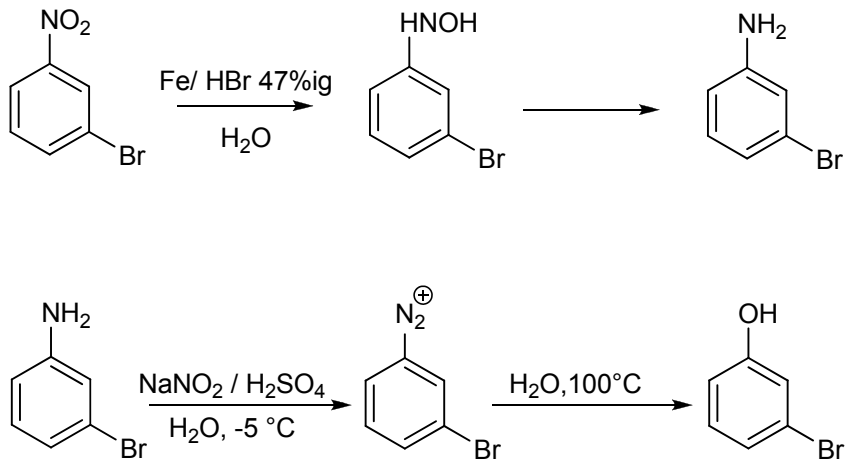


Abbildung 9: Synthese von 3-Bromphenol

Zur Synthese von 4- und 6-Bromsalicylaldehyd wurde eine Reimer-Tiemann-Reaktion, die klassische Methode zur Darstellung von Salicylaldehyden verwendet. Obwohl die Ausbeute dieser Reaktion sehr mäßig ist, ist es die einzige Reaktion, die bevorzugt zu einer Orthoformylierung führt. So wurde das 3-Bromphenol in zehnmolarer NaOH gelöst und bei 75°C Chloroform hinzugetropft. Das Produktgemisch bestand aus drei Komponenten: den beiden gewünschten Aldehyden sowie dem Produkt mit der Formylgruppe in Parastellung zur phenolischen Hydroxylgruppe, wie in Abbildung 10 gezeigt ist. Nachdem die Aldehyde als Hydrogensulfitaddukt abgetrennt wurden und nach dessen saurer Hydrolyse wieder frei vorlagen, wurde das Produktgemisch zur weiteren Aufreinigung einer Kugelrohrdestillation unterworfen, um verharzte Produkte abzutrennen. Durch eine Wasserdampfdestillation, bei der nur die beiden gewünschten Salicylaldehyde übergingen, konnte das gewünschte Produktgemisch von dem Nebenprodukt befreit werden. Als nächster Schritt der Reindarstellung der einzelnen Stellungsisomeren wurde das Gemisch mit Hilfe der präparativen HPLC auf einer Normalphasensäule aufgetrennt. Im Folgenden sind die beiden ^{1}H-NMR-Spektren (Abb 12 und 14) abgebildet. Des weiteren sind die beiden EI-Massenspektren (Abb 11 und 13), die als wesentliche Peaks die Bromisotopomeren des Molekülions enthalten, in der nächsten Abbildungen zu sehen.

Das Schema zeigt die Reimer-Tiemann-Reaktion mit den drei Produkten:

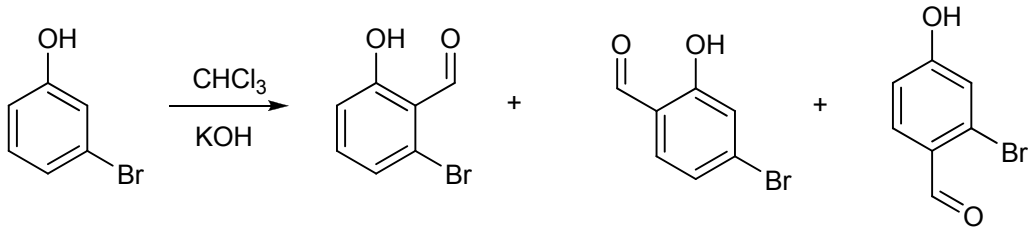


Abbildung 10: Reimer-Tiemann-Reaktion

Beim EI-MS von 4-Bromsalicylaldehyd ist der Molekülionenpeak gleichzeitig der Basispeak:

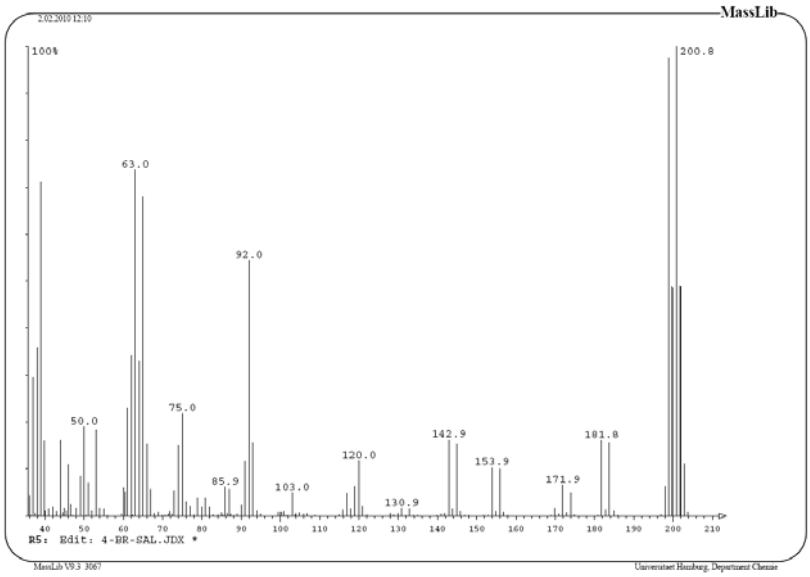


Abbildung 11: EI-MS von 4-Bromsalicylaldehyd

Die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks zeigen sich bei m/z = 198.8 und m/z = 200.8. Das zugehörige ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die folgende Abbildung:

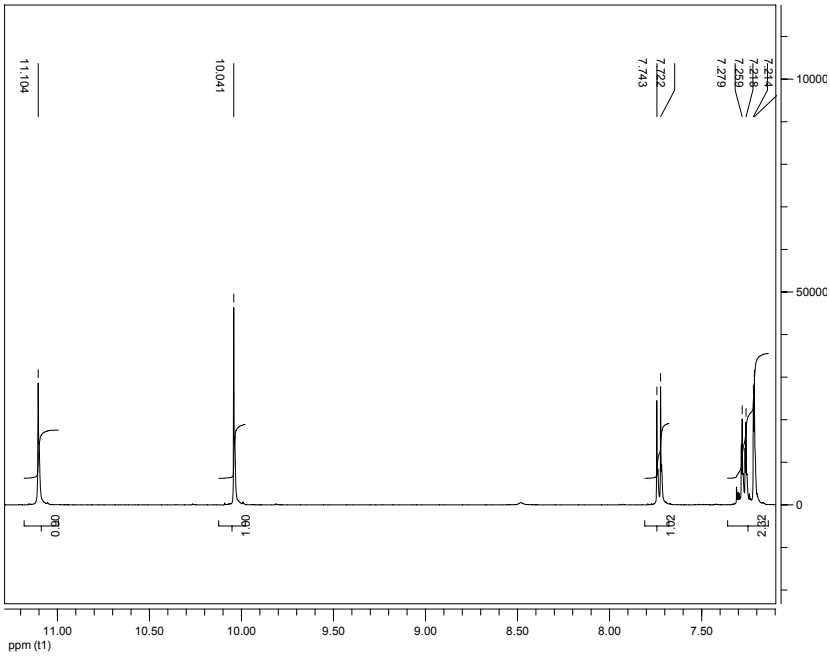


Abbildung 12: ^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Bromsalicylaldehyd

Das Aldehydproton erscheint bei 10.04 ppm, das Hydroxidproton bei 11.10 ppm. Das Aufspaltungsmuster der Aromatenprotonen lässt, wie erwartet, zwei Dubletts und ein Singulett erkennen.

Folgende Abbildung zeigt das EI-MS von 6-Bromsalicylaldehyd:

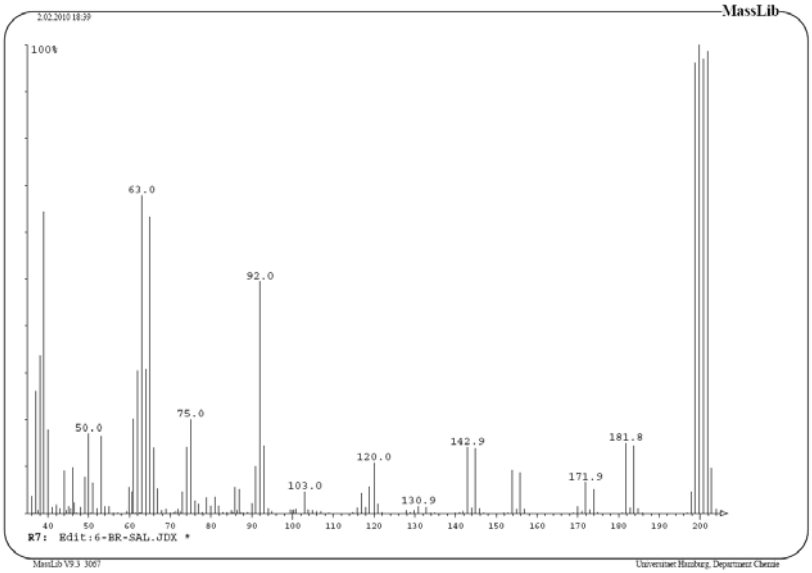


Abbildung 13: EI-MS von 6-Bromsalicylaldehyd

Die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks zeigen sich bei m/z = 198.8 und m/z = 200.8. Der 6-Bromsalicylaldehyd zeigt praktisch dieselbe Fragmentierung wie der 4-Bromsalicylaldehyd.

Aussagekräftiger ist hier ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von 6-Bromsalicylaldehyd (Abb.14):

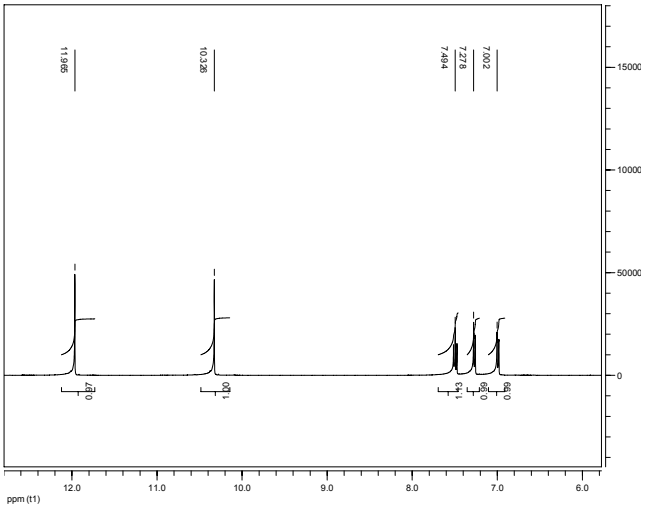


Abbildung 14: ^{1}H-NMR-Spektrum von 6-Bromsalicylaldehyd

Das Aldehydproton erscheint bei 10.36 ppm, das Hydroxidproton 11.96 ppm. Das Aufspaltungsmuster der Aromatenprotonen weist ein Doppeldublett und zwei einfache Dubletts auf, die durch die Kopplung der drei benachbarten Protonen entstehen. Von den verwendeten halogenierten Salicylaldehyden wurden die Strukturen und die IR-Spektren mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311 g ++ 3d, 3p (**A**) berechnet. Da die Kraftkonstanten der Schwingungen grundsätzlich überbewertet werden, hat es sich eingebürgert, sogenannte *Scaling*-Faktoren zu verwenden, die sich durch Adaption von Rechnungen an reale Messwerte ergeben haben. Der *Scaling*-Faktor für die IR-Frequenzen bei dieser Kombination aus Basissatz und Funktional betrug 0.9676. Bei folgender Verbindung (3-Brom-5-Nitrosalicylaldehyd) ebenso wie beim 4- und 6-Brom-salicylaldehyd wurden die Berechnungen zusätzlich mit dem weitaus größeren Basisatz 6-311 g ++ 3df, 3pd (**B**) und demselben Funktional durchgeführt. In der Frequenzaufstellung ist dies die jeweils letzte Spalte. Der *Scaling*-Faktor (Anderssson 2005) betrug für diese Kombination aus Funktional und Basissatz 0.9652.

Den Vergleich der gemessenen und berechneten IR-Frequenzen von 3-Brom-5-Nitrosalicylaldehyd zeigt die folgende Aufstellung:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1}) **A**	berechnet (cm^{-1}) **B**
C-H $_{Ald}$	(2924)	2888	2869
C=O	(1662)	1656	1659
N=O $_{as}$	(1541)	1529	1529
N=O $_{sym}$	(1347)	1342	1335
C-Br	(1098)	1068	1088

Trotz dieser *Scaling*-Faktoren muss mit Abweichungen von bis zu 20 cm^{-1} gerechnet werden, wobei die Richtung dieser Abweichung nicht vorhersehbar ist. Abbildung 15 zeigt die mit **A** berechnete Struktur dieser Verbindung. Der Wert für die Länge der C-Br-Bindung von 1.901 Å lässt sich als gut bewerten. Die Werte für die Schwingungsfrequenzen sind eher uneinheitlich von sehr gut bis eher mäßig.

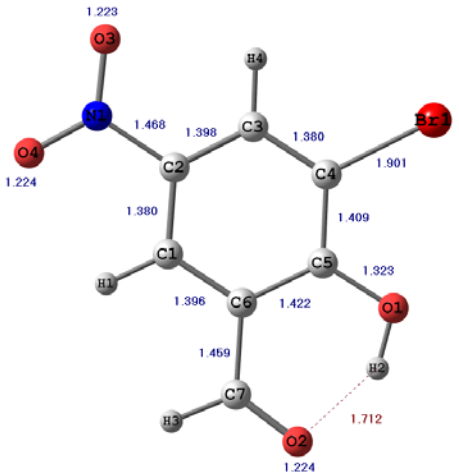


Abbildung 15: 3-Brom-5-Nitrosalicylaldehyd

In Abbildung 16 ist das EI-Massenspektrum dieser Verbindung zu sehen: Bei m/z = 244.9 bzw. m/z = 246.9 sind die Bromisotopomeren des Molekülions zu sehen:

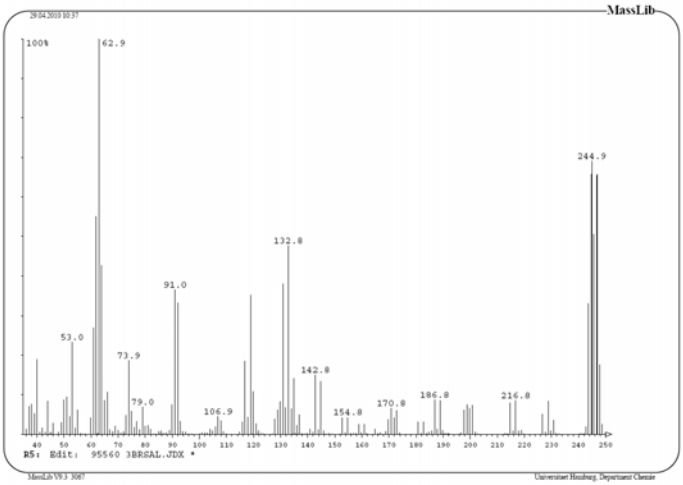


Abbildung 9: EI-MS von 3-Brom-5-Nitrosalicylaldehyd

Für den 4-Bromsalicylaldehyd sind in folgender Aufstellung die gemessenen und berechneten IR-Frequenzen zu sehen:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1}) **A**	berechnet (cm^{-1}) **B**
C-H_{ald}	(2884)	2846	2853
C=O	(1664)	1648	1649
C-Br	(1067)	1042	1044

Die IR-Frequenzen werden auch hier über den gesamten Bereich durchweg als zu niedrig berechnet.

Die berechnete Struktur dieser Verbindung ist in folgender Abbildung zu sehen.

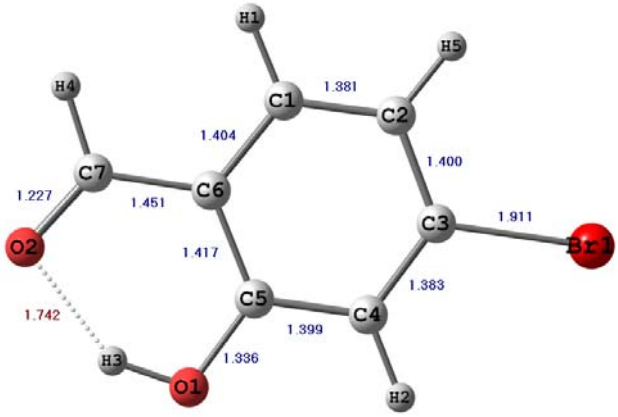


Abbildung 10: 4-Bromsalicylaldehyd

Die C-Br-Bindungslänge ist hier mit 1.911 Å um 0.01 Å länger als beim 3-Brom-5-Nitrosalicylaldehyd. Das zugehörige EI-MS ist in Abbildung 19 gezeigt. In Abbildung 18 sehen wir die berechnete Struktur von 5-Bromsalicylaldehyd:

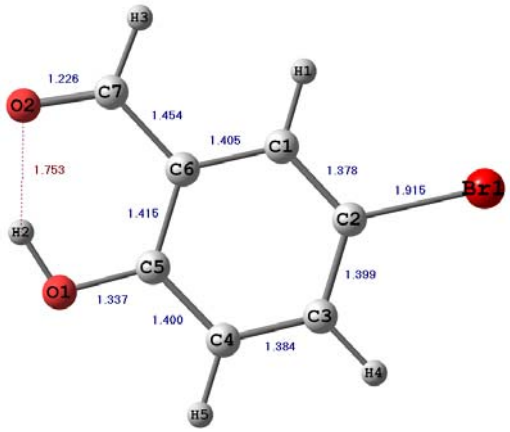


Abbildung 18: 5-Bromsalicylaldehyd

Die C-Br-Bindungslänge ist mit 1.915 Å noch länger als bei den vorgehenden Verbindungen.

Die folgende Aufstellung zeigt die zugehörigen IR-Frequenzen:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
$C\text{-}H_{Ald}$	(2877)	2852
C=O	(1672)	1653
C-Br	(1070)	1053

Das zugehörige EI-MS zeigt die folgende Abbildung:

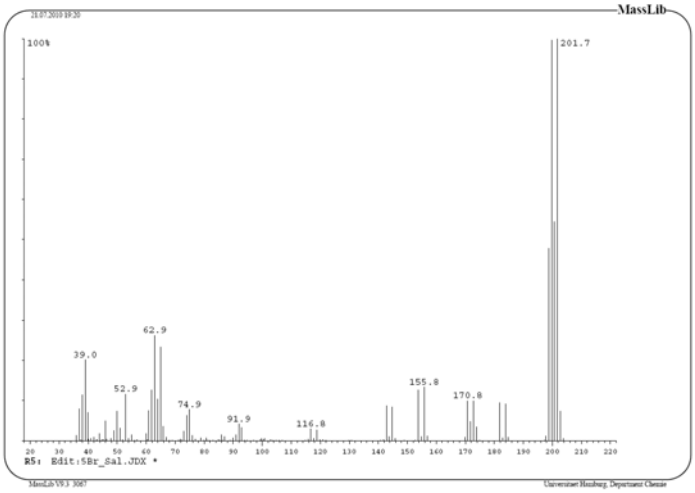


Abbildung 19: EI-MS von 5-Bromsalicylaldehyd

Die Carbonylschwingung wird wie die anderen Frequenzen wieder deutlich zu niedrig berechnet. Wie üblich bei diesen Salicylaldehyden ist der Molekülionenpeak wieder der Basispeak. Die Fragmentierung läuft nach demselben Muster wie bei den anderen bromierten Salicylaldehyden.

Die berechnete Struktur des 6-Bromsalicylaldehyds ist in der folgenden Abbildung 20 zu sehen. Die C-Br-Bindungslänge ist mit 1.923 Å die bisher längste der vier bromierten Salicylaldehyde und somit deutlich zu lang. Das zugehörige EI-MS ist in Abbildung 13 zu sehen.

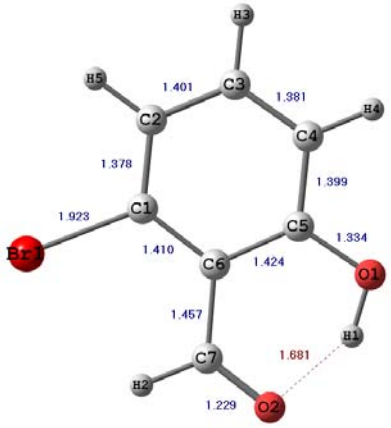


Abbildung 20: 6-Bromsalicylaldehyd

Den Vergleich der zugehörigen IR-Frequenzen zeigt diese Aufstellung:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1}) **A**	berechnet (cm^{-1}) **B**
C-H_{Ald}	(2903)	2923	2921
C=O	(1656)	1639	1646
C-Br	(1057)	1044	1049

Die Abweichungen sind wieder recht uneinheitlich, liegen aber mit Abweichungen von 20 cm^{-1} in einem brauchbaren Bereich.

Als letztes soll kurz auf den 5-Chlorsalicylaldehyd eingehen werden.

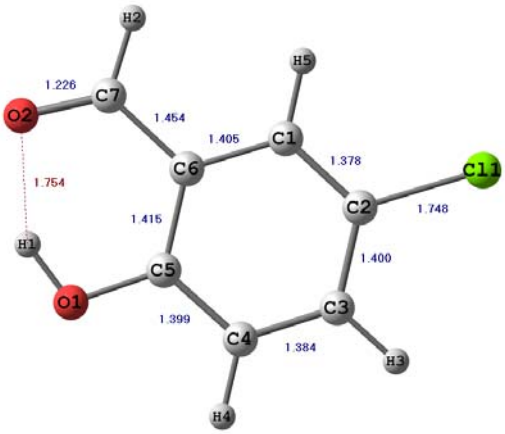


Abbildung 21: 5-Chlorsalicylaldehyd

Die IR-Frequenzen dieser Verbindung zeigt folgende Aufstellung:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H $_{Ald}$	(2879)	2850
C=O	(1661)	1654
C-Cl	(1081)	1665

Die C-Cl-Bindungslänge ist mit 1.748 Å in einem brauchbaren Bereich. Alle Frequenzen werden zu niedrig berechnet.

Das zugehörige EI-MS ist in Abbildung 22 zu sehen:

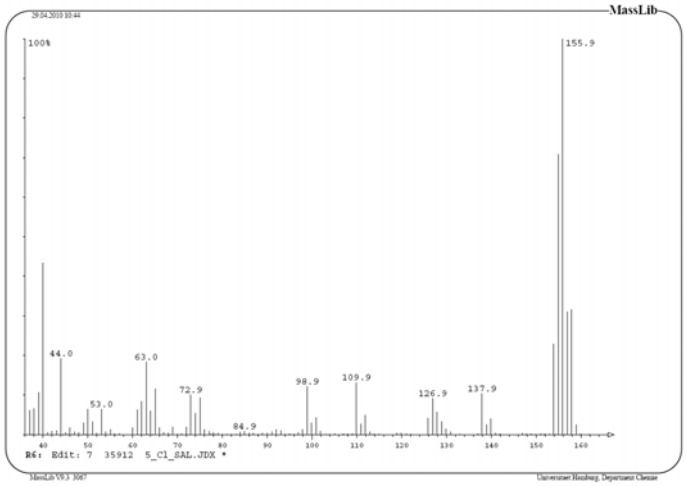


Abbildung 11: EI-MS von 5-Chlorsalicylaldehyd

Auch hier ist wieder der Molekülionenpeak der Basispeak bei m/z = 156.9, als Ausdruck der Stabilität des Gesamtsystems.
Kommen wir zum Fazit: Bei der Geometrie gibt es erwartungsgemäß keine großen Abweichungen. Die C-Br- und C-Cl-Bindungen werden um 0.01 Å bis 0.02 Å zu lang berechnet, alle anderen Bindungslängen werden sehr genau berechnet. Alles in allem stellt dies ein brauchbares Ergebnis dar. Bei den Frequenzen liegen die durchschnittlichen Abweichungen bei ca. 15 cm^{-1}. Auch dies ist ein durchaus brauchbares Ergebnis; problematisch ist allerdings die Nichtvorhersehbarkeit der Richtung dieser Abweichungen. Für ausgewählte Aldehyde wurden dieselben Berechnungen mit dem weitaus größeren Basissatz 6-311 g ++ 3df, 3pd durchgeführt. Die Verbesserungen sind zwar sichtbar, rechtfertigen aber sicher nicht die erheblich längere Rechenzeit.

3.1.2 Vanadylsulfat-Pentahydrat

Vanadiumpentoxid läßt sich mit Ethanol als Reduktionsmittel in Gegenwart von Schwefelsäure zu Vanadylsulfat umsetzen (Rosenheim 1925), das als Ausgangsverbindung vieler Oxidovanadium(IV)-Komplexe dient:

(Gl.16) $$V_2O_5 + 2\ H_2SO_2 + C_2H_5OH \rightarrow 2\ VO(SO_4) + CH_3CHO + 3\ H_2O$$

Aus wässrigen Lösungen kristallisiert es als Pentahydrat aus. Aus den Kristallstrukturdaten (Ballhausen 1968) lassen sich drei VO-Bindungen unterscheiden; die V=O-Doppelbindung, die die Hauptachse definiert, die zu dieser Bindung trans-ständige Bindung zum Sauerstoff des Wassers (axial) und die Bindungen zu den Sauerstoffatomen in der Ebene senkrecht zur Hauptachse (äquatorial), mit folgenden Bindungslängen:

Bindung		Länge [Å]
V-O(H_2O)	axial	2.223
V-O(H_2O)	äquatorial	2.021
V-O	oxo	1.591

Einem Tieftemperatur-ESR-Spektrum dieser Verbindung (Grant 1999), aufgenommen mit einem W-Band-Gerät bei 94 GHz, sind folgende Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante zu entnehmen:

Komponente	MHz	10^{-4} cm^{-1}
A_x	208.5	69.7
A_y	208.5	69.7
A_z	547.0	182.9

Eine mit B3LYP und dem sehr kleinen Basissatz 6-31g* berechnete Struktur von $[VO(H_2O)_5]^+$, ergibt folgende Werte für die Bindungslängen (Grant 1999):

Bindung		Länge [Å]
V-O(H_2O)	axial	2.17
V-O(H_2O)	equatorial	2.03
V-O	oxo	1.57

Unsere eigenen Werte für die Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten, gemessen mit einem X-Band-Gerät bei 9.5 GHz (Spektrum siehe Abb.24):, zeigen nur marginale Unterschiede zu den Werten der Mesung mit dem W-Band-Gerät:

Komponente	MHz	10^{-4} cm^{-1}
A_x	208.3	69.7
A_y	208.3	69.7
A_z	543.9	181.9

Das von uns gemessene ESR-Spektrum (rot) und die Simulation (blau) zeigt die folgende Abbildung:

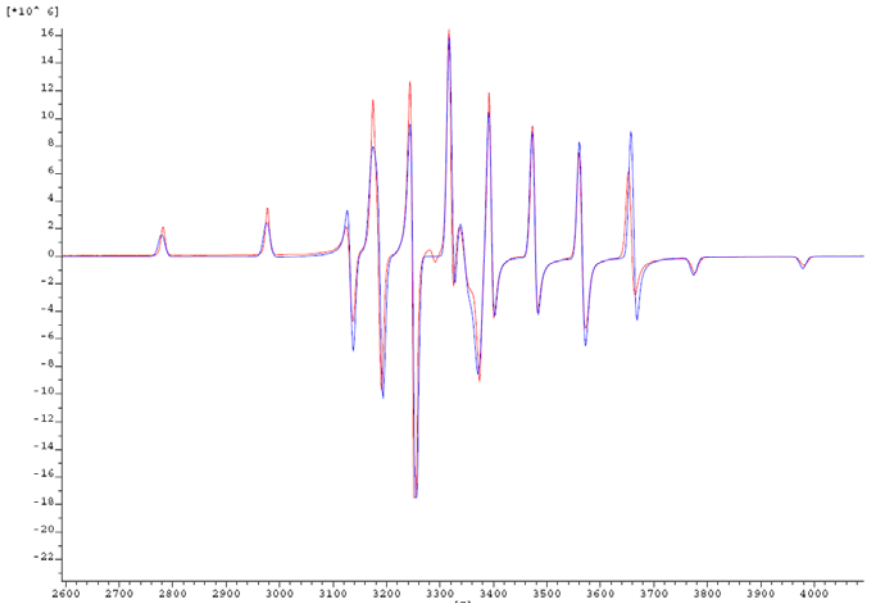


Abbildung 23: TT-ESR-Spektrum von $VO(H_2O)_5SO_4$

Unsere eigenen Werte für die Bindungslängen, berechnet mit B3LYP und dem folgenden Basissatz 6-311g ++ 3df, 3pd zeigt die folgende Aufstellung:

Bindung		Länge [Å]
V-O(H_2O)	axial	2.27
V-O(H_2O)	equatorial	2.09
V-O (oxo)	oxo	1.55

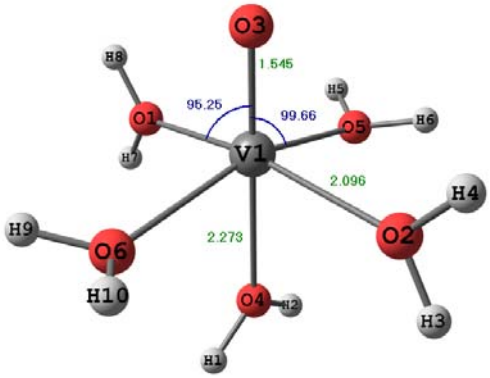


Abbildung 12: $[VO(H_2O)_5]^{2+}$

Die zugehörigen Bindungswinkel sind im Folgenden aufgeführt:

Bindungswinkel [°]:			
O3V1O1	95.25	O3V1O5	99.66

Die Kristallstruktur zeigt für die VO-Doppelbindung eine Länge von 1.60 Ǻ. Unsere Berechnung ergibt den erheblich zu kurzen Wert von 1.55 Ǻ. Der äquatoriale VO-Abstand beträgt im Falle der Kristallstruktur 2.04 Ǻ. Unsere Rechnung ergibt einen Wert von 2.09 Å. Der Abstand zum Sauerstoff des axialen Wassers beträgt bei der Kristallstruktur 2.22 Ǻ, entsprechend unserer Berechnung 2.27 Ǻ. Die Bindungswinkel unterscheiden sich praktisch nicht von denjenigen der Kristallstruktur.

Auf Grund dieser Geometrie wurden mit BHandHLYP und demselben Basissatz die Komponenten der Hyperfeinaufspaltung berechnet.

Komponente	MHz	10^{-4} cm^{-1}
A_x	232.2	77.7
A_y	231.9	77.6
A_z	549.9	183.9

Während die Abweichungen bei der parallelen Komponente A_z nicht nennenswert sind, weichen die beiden Komponenten A_x und A_y doch um ca. acht Prozent von den gemessenen Werten ab. Dies ist Ausdruck einer etwas abweichenden Geometrie bei der berechneten Struktur: Die V=O-Bindungslänge ist um 0.05 Å zu kurz. die Länge der dazu transständigen V-O-Bindung um den gleichen Betrag zu lang.

Als nächstes wenden wir uns dem Vanadylacetylacetonat mit einem größeren und rigideren Ligandensystem, zu.

3.1.3 Vanadylacetylacetonat

Vanadylacetylacetonat lässt sich durch Umsetzung von Vanadyl(IV)-sulfat mit Acetylaceton nach folgendem Schema darstellen (Selbin 1962):

(Gl.17) $$VO(SO_4) + 2C_5H_8O_2 \longrightarrow VO(C_5H_7O_2) + 2H_2SO_4$$

Von dieser türkisfarbenen Verbindung wurde mit einem X-Band-Gerät ein Tieftemperatur-ESR-Spektrum in Tetrahydrofuran aufgenommen und durch Simulation die Parameter bestimmt. Folgende Abbildung zeigt dieses Spektrum. Die Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten sind folgend aufgelistet:

A_x = -62.9· 10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.9·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -169.9·10^{-4} cm^{-1}

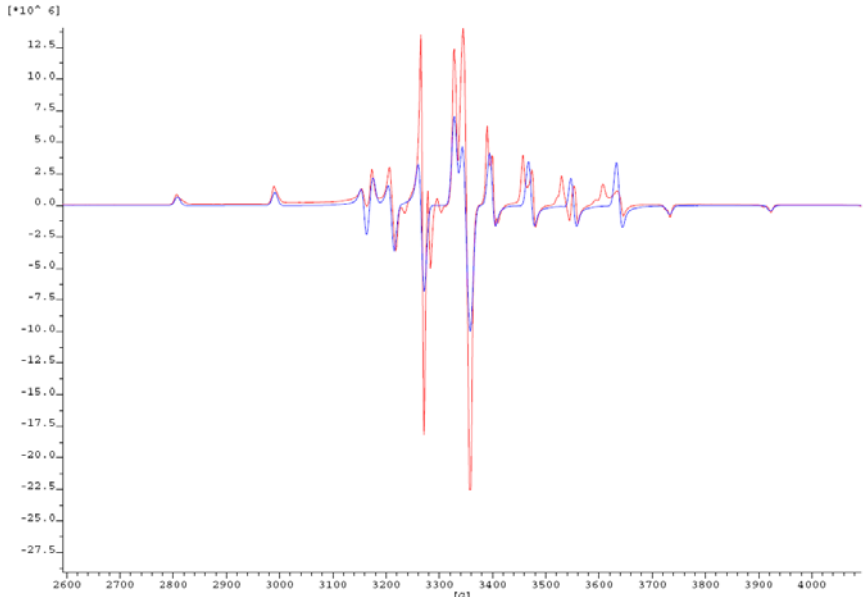


Abbildung 25: TT-ESR-Spektrum von Vanadylacetylacetonat

Wie sich dem Spektrum entnehmen lässt, liegen hier zwei Spezies vor, mit identischer paralleler Komponente der Hyperfeinwechselwirkung, aber unterschiedlichen senkrechten Komponenten, was vermutlich auf unterschiedliche Ligation in der trans-Postion zur V=O-Doppelbindung zurückzuführen ist (vermutlich koordiniertes THF).

Die berechnete Struktur mit B3LYP und dem triplezeta-Basissatz 6-311g ++ d,p zeigt folgende Abbildung:

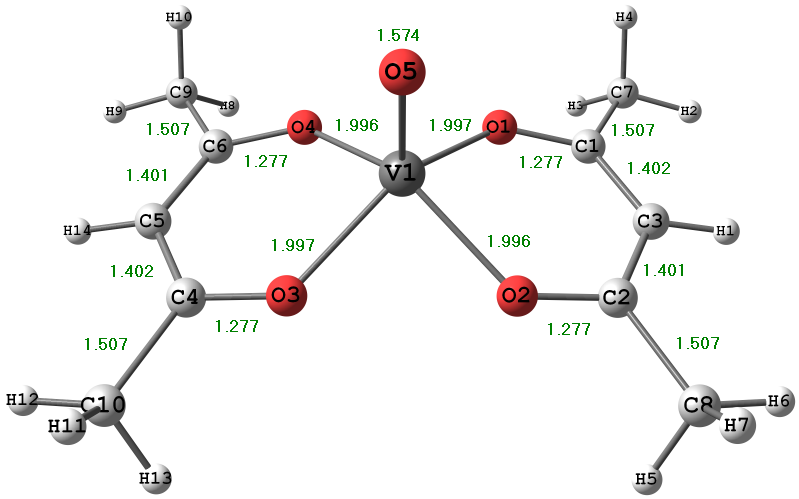


Abbildung 26: Vanadylacetylacetonat

Die gemessenen (Shuter 1995) und berechneten Bindungslängen und -winkel werden in den folgenden Aufstellungen einander gegenübergestellt:

Bindungslängen [Å]:		
Bindung	berechnet	gemessen
V1O5	1.57	1.56
V1O2	1.99	1.98
O2C2	1.28	1.29
C2C8	1.51	1.51
C2C3	1.40	1.40

Im Gegensatz zum Vanadylsulfat ist hier die V=O-Bindungslänge mit 1.57 Å in einem vernünftigen Bereich. Die größte hier auftretende Abweichung beträgt 0.016 Å. Die Längen der C-O- und C-C-Bindungen des Liganden werden erstaunlich gut getroffen.

In folgender Tabelle werden die Bindungswinkel verglichen:

Bindungswinkel [°]:		
Atome	berechnet	gemessen
O5V1O1	107.3	108.2

Bindungswinkel [°]:		
Atome	berechnet	gemessen
O5V1O2	107.5	105.6
O5V1O3	107.4	106.3
O5V1O4	107.5	104.5
O1V1O2	85.5	87.2
O2V1O3	84.2	83.5
O3V1O4	85.5	87.9
O4V1O1	85.5	83.8
O1V1O3	145.2	145.5
O2V1O4	145.0	146.8
O1C1C3	124.3	124.6
O1C1C7	115.3	115.4
C7C1C3	120.4	120.9
C1C3C2	122.7	124.4

Die Abweichungen bei diesen Bindungswinkeln sind sowohl bei der Vanadyleinheit als auch beim Liganden kleiner als zwei Grad. Zusammen mit den geringen Abweichungen bei den Bindungslängen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Struktur. Auf Grundlage dieser Geometrie ergaben sich mit BHandHLYP folgende berechnete Werte für die Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante:

$A_x = -61.9 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -58.3 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -165.4 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Vergleichen wir jetzt die berechnete parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten mit der gemessenen, so ergibt so eine Abweichung von weniger als drei Prozent. Wechseln wir jetzt bei gleichen Funktionalen zum sehr viel größeren triple-zeta Basissatz 6-311 g ++ 3df, 3dp, so ergeben sich folgende Komponenten der berechneten Hyperfeinkopplungskonstante:

A_x = -65.5·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.2·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -170.8·10^{-4} cm^{-1}

Während also die Übereinstimmung bei den ESR-Daten nahezu perfekt ist, treten geringe Abweichungen zwischen der berechneter und gemessener Struktur auf, wie dies für die Bindungswinkel in folgender Tabelle gezeigt ist:

Bindungswinkel [°]:					
Bindung	ber.	gem.	Bindung	ber.	gem.
O5V1O1	107.5	108.2	O1C1C7	115.4	115.4
O1V1O2	85.7	87.2	V1O1C1	129.7	128.8
C1C3C2	122.8	124.4	C7C1C3	120.3	120.9

Diese geringen Abweichungen sowohl bei den strukturellen wie auch bei den ESR-Daten gaben Anlass zur berechtigten Hoffnung, dass dieses Verfahren auch bei Komplexen mit größeren Ligandensystemen vernünftige Resultate liefern könnte. So haben wir als nächstes zwei strukturell bekannte Komplexe, die vor Jahren in diesem Arbeitskreis dargestellt wurden und von denen die Kristallstrukturdaten vorlagen, untersucht.
Es waren dies zwei Oxidovanadium(IV)-Komplexe mit je einem tridentaten Schiff-Base- Liganden aus *S*-Tyrosin und 2-Naphtylaldehyd sowie einem sehr ähnlichen Komplex, bei dem der Schiffbaseligand aus *S*-Serin und ortho-Vanillin gebildet wurde. Die vierte äquatoriale Liganden-Position wurde von einem Wassermolekül eingenommen (Siehe Kap.3.3.1, S. 86).
Zuvor wollen wir uns noch kurz mit dem Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat, einer klassischen Ausgangsverbindung für Oxidovanadium(V)-Komplexe beschäftigen. Anschließend folgt eine kurze Diskussion der Schiffbasen, die Teil des Ligandensystems der folgenden Oxidovanadium(IV)-Komplexe sind.

3.1.4 Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat

Diese Verbindung wird durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid mit Isopropanol und Trimethylorthoacetat (TME) als wasserbindendem Mittel dargestellt.

Da das Gleichgewicht dieser Reaktion jedoch stark auf der Eduktseite liegt, muss die Gleichgewichtslage durch einen hohen Überschuss an Edukt (Isopropanol) und Entfernung des Reaktionsprodukts Wasser auf die Produktseite verschoben werden. Letzteres geschah mittels Entfernung des Reaktionswassers durch Umsetzung mit Trimethylorthoacetat (Orthoessigsäuremethylester) zu Methanol und Essigsäuremethylester und deren destillative Entfernung. Folgendes Schema zeigt diese Synthese:

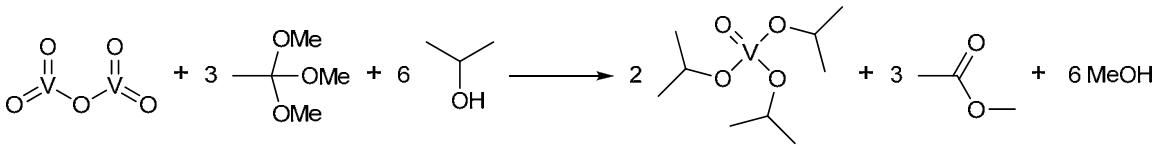


Abbildung 27: Darstellung von Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat

Die Ausbeute bei dieser Synthese ließ sich von unter 40**%** auf über 60**%** steigern. Dazu wurde der Zeitraum der Reaktion von Vanadiumpentoxid mit Isopropanol von einigen Stunden auf drei Tage ausgedehnt, während die Reaktionstemperatur nach kurzem Aufkochen von 85°C auf 45°C abgesenkt wurde. Dadurch konnten die Verluste, die sich in erster Linie aus der Aufoxidation von Isopropanol zu Aceton ergeben, wesentlich reduziert werden. Die Charakterisierung erfolgte durch ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR sowie ^{51}V-NMR: Es ergab sich ein Wert von - 629 ppm im ^{51}V-NMR (Howarth 1990). Im IR-Bereich zeigt sich die Streckschwingung der VO-Doppelbindung bei 975 cm^{-1}.

Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat ist eine bei Raumtemperatur flüssige Substanz, von der nur spektroskopische, aber keinerlei Strukturdaten vorlagen. Mit DFT-Methoden wurde eine optimierte Struktur berechnet, und zwar mit dem Funktional B3LYP und den drei Basissätzen 6-311 g ++ d, p, 6-311 g ++ 3d, 3p und 6-311 g ++ 3df, 3dp. Es ergaben sich nur minimale Unterschiede der Bindungslängen und -winkel bei den unterschiedlichen Basissätzen. Beide Strukturparameter liegen durchweg in einem vernünftigen Bereich. Das Vanadiumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Länge der V=O-Doppelbindung beträgt 1.579 Å. Die V=O-Streckschwingung wird wie üblich erheblich zu hoch berechnet und liegt nach *Scaling*-Korrektur um 55 cm^{-1} zu hoch, nämlich bei 1030 cm^{-1}. Während hier im Falle eines Oxidovanadium(V)-

Komplexes die V=O-Bindungslänge sehr gut mit experimentellen Daten übereinstimmt, wird die Kraftkonstante überbewertet.

Die drei Isopropyleinheiten sind so angeordnet, dass zwei der Methin-Protonen über der Ebene liegen, die durch die drei Alkoxysauerstoffatome aufgespannt wird, während das dritte unter dieser Ebene liegt. Die nächsten beiden Abbildungen zeigen die Front-, sowie die Aufsicht auf die Struktur (6-311 g ++ 3d, 3p). Folgende Abbildung zeigt die Struktur von vorne:

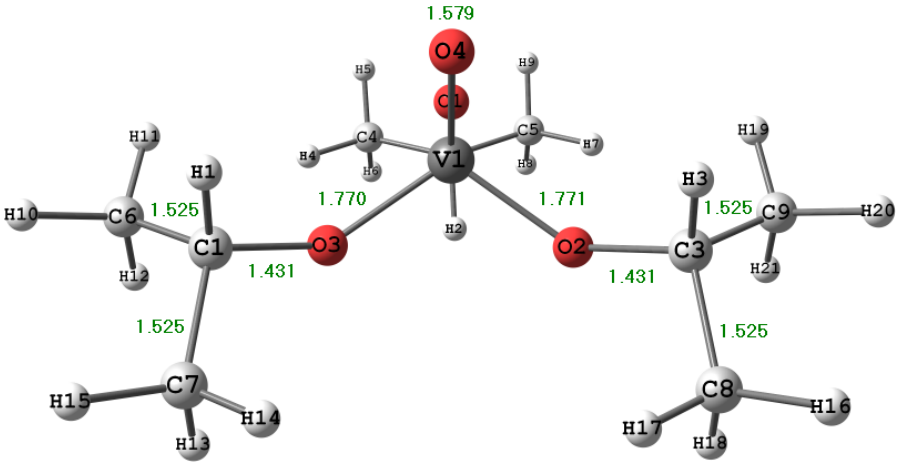


Abbildung 28: Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat (Frontansicht)

Zwei Methin-Protonen stehen nach oben (H1 und H3), das dritte (H2) nach unten gegenüber einer Ebene, die durch C1, C2 und C3 aufgespannt wird. Das Vanadiumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffen umgeben, der Bindungswinkel beträgt 109.6°. Folgende Abbildung zeigt die Ansicht von oben:

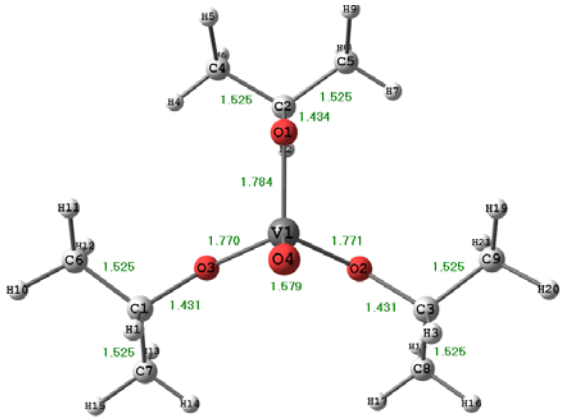


Abbildung 29: Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat (Aufsicht)

3.2 Schiffbasen

3.2.1 Allgemeines

Während in den Modellkomplexen (siehe Kap. 3.3., S. 86) Schiffbasen aus Aminosäuren und Salicylaldehyden Verwendung finden, wurden hier nicht diese Schiffbasen an sich, sondern um die Analytik zu erleichtern deren Methylester dargestellt. Diese Methylester sind zum Beispiel über GC-MS analysierbar.

Alle Schiffbasen, auch Imine genannt, die einen Aminosäureester als konstituierende Komponente enthalten, wurden, nach Deprotonierung des entsprechenden Salzes mittels Triethylamin (TEA) durch Kondensation mit einem entsprechenden Salicylaldehyd in Gegenwart eines Orthoesters (TME) zum Abfangen des Reaktionswassers bei Raumtemperatur synthetisiert. Dieser Weg wurde beschritten, da die Amminosäureester vor allem bei erhöhter Temperatur zu Selbstkondensationen (z. B. zur Bildung von Diketopiperazinen) neigen. Die Aminosäureester, die bis auf die Tyrosinverbindung als Hydrochloride eingesetzt wurden, dürfen auch erst im Reaktionsgefäß deprotoniert werden, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Diese Hydrochloride wurden deshalb langsam, gelöst in Methanol, zur Reaktionslösung (Aldehyd, TME und TEA) hinzugefügt. Bei den Iminen mit Tyrosinmethylester und Aminophenol als konstituierender Aminkomponente konnte natürlich auf TEA verzichtet werden, bei den Salenen sogar auf das Kondensationsmittel TME. Von jeder Klasse von Schiff-Basen, geordnet nach Aminkomponenten, wird im Folgenden mindestens je ein Vertreter diskutiert. Wie alle Imine sind diese Schiffbasen hydrolysempfindlich, allerdings in völlig unterschiedlichem Ausmaß (siehe unten). Alle Imine fielen als gelbe bis rote amorphe Feststoffe an: Von vier dieser Imine konnten vermessbare Kristalle erhalten werden. Von allen Schiffbasen wurden IR-Spektren, ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren sowie EI-Massenspektren aufgenommen, meist, wegen der geringen Flüchtigkeit, per Direkteinlass. Ebenso wurden für jede Klasse von mindestens einem Vertreter mit B3LYP und dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311 g ++ 3p, 3p die optimierten Strukturen sowie die IR-Spektren berechnet. Der *Scaling*-Faktor hierfür betrug 0.9676.

3.2.2 Glycinderivate

Als Glycinderivate sollen kurz die beiden Imine Methyl-*N*-(3-Brom-5-Nitrosalicyliden)-acetat (Gly-3-Br) und Methyl-*N*-(5-Bromsalicyliden)-acetat (Gly-5-Br) diskutiert werden. Von Letzterem konnten Kristalle von hinreichender Qualität für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.
Folgendes Schema zeigt exemplarisch die Darstellung der ersteren Verbindung nach dem eben beschriebenen Procedere:

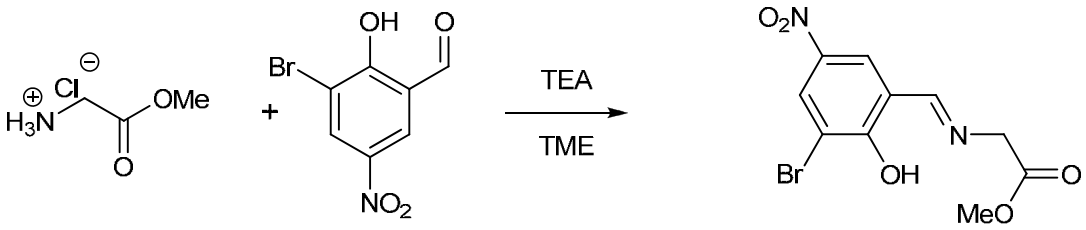


Abbildung 30: Darstellung von Gly-3-Br

Das zugehörige EI-Massenspektrum von Methyl-*N*-(3-Brom-5-Nitrosalicyliden)-acetat zeigt folgende Abbildung:

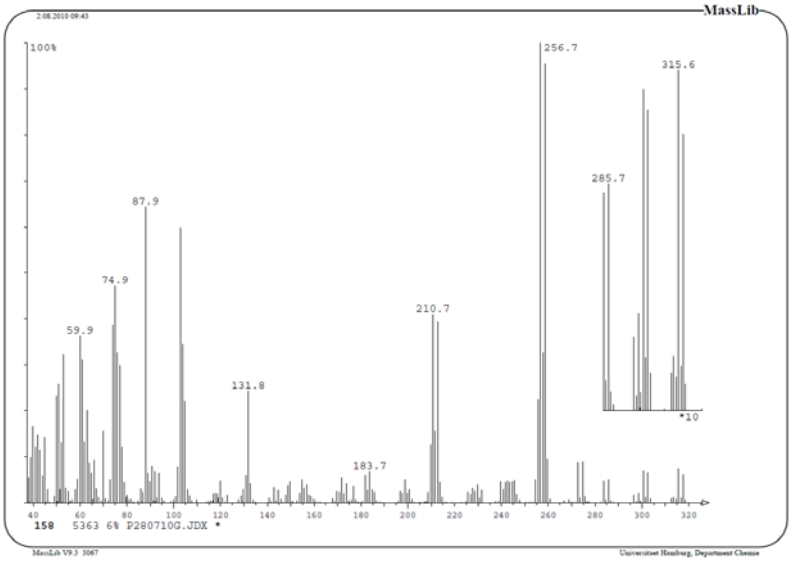


Abbildung 31: EI-MS von Gly-3-Br

Die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks zeigen sich bei m/z = 315.6 und 317.6, der Basispeak ist bei m/z = 256.7 und m/z = 258.7 zu sehen: Diese Ionen

entstehen durch Abspaltung der methylierten Carboxylgruppe. Die nächste Fragmentierung zeigt die Abspaltung von NO_2, also das Fragmention $[M-59-46]^+$ bei m/z = 210.7 und m/z = 212.7, eine bei Nitro-Verbindungen häufig auftretende Reaktion. IR- und NMR-Spektren weisen im wesentlichen nur Signale im erwarteten Bereich auf. Beachtenswert ist die Tieffeldverschiebung des Iminprotons, dessen Signal bei 8.96 ppm auftritt. Der Elektronenzug der Nitrogruppe zeigt hier deutliche Auswirkungen. Folgende Abbildung zeigt die mit B3LYP und 6-311g ++ 3d, 3p berechnete Struktur: Die Bindungslängen und -winkel liegen durchweg im erwarteten Bereich. Auch die C-Br-Bindungslänge liegt mit 1.903 Å in einem vernünftigen Bereich für sp^2-gebundenenes Brom.

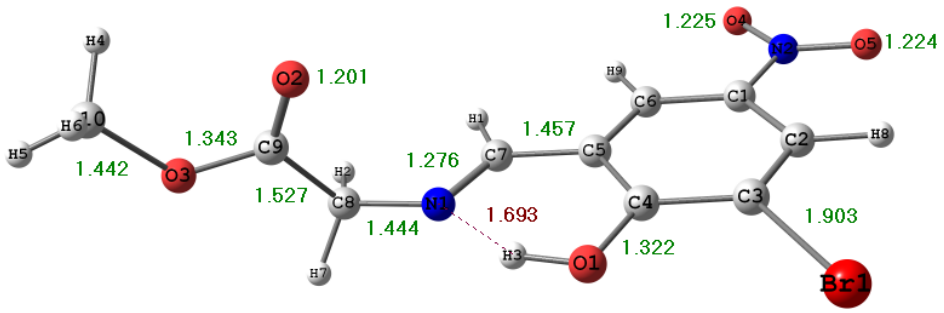


Abbildung 32: Ber. Struktur von Gly-3-Br

Wichtige Diederwinkel dieser berechneten Struktur zeigt folgende Aufstellung:

Diederwinkel[°]:			
C7N1C8C9	-107.35	N1C8C9O3	-158.57
N1C8C9O2	23.40	O2C9O3C10	1.29

Die Ebene der Estergruppierung steht nahezu senkrecht (C7N1C8C9) auf der Ringebene. Am Beispiel des Diederwinkels N1C8C9O2 soll die Vorzeichensetzung dieses Winkels demonstriert werden. Der Winkel von 23.40° ist der Gleichgewichtsdiederwinkel. Dieser und die Winkel 0.00° und 90.00° sind in der folgenden Abbildung zu sehen:

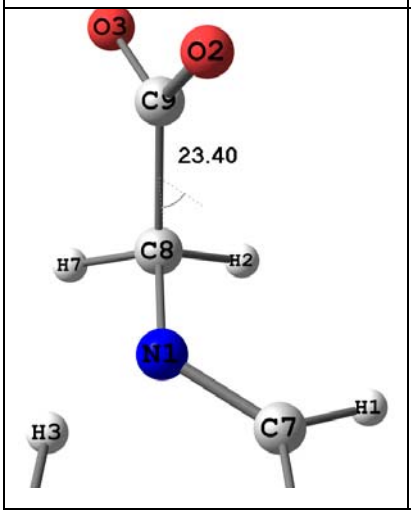
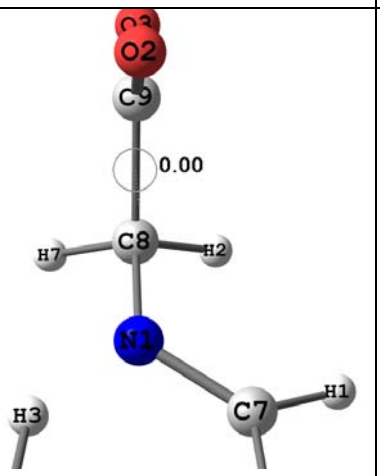
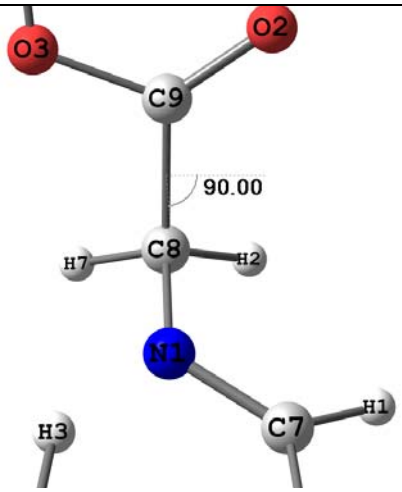
Diederwinkel[°]:		
23.4 = GW	0.00	90.00
		

Abbildung 13: positives Vorzeichen Diederwinkel

Eine Drehung um die zentrale Bindung, hier C8-C9, gegen den Uhrzeigersinn, ergibt positive Vorzeichen dieses Winkels.

Diese Abbildung zeigt die Winkel 180.00°, -90.00° und -45.00°.

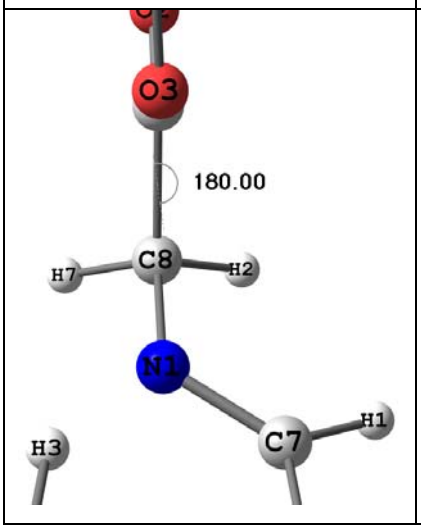
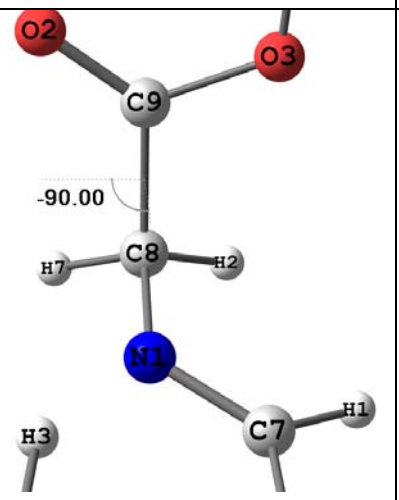
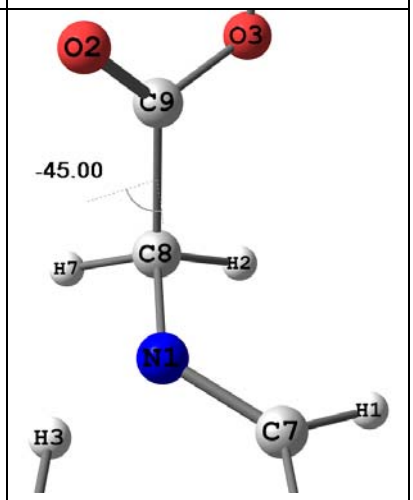
Diederwinkel[°]:		
180.00	-90.00	-45.00
		

Abbildung 34: negatives Vorzeichen Diederwinkel

Eine Drehung im Uhrzeigersinn ergibt ein negatives Vorzeichen.

Folgende Tabelle zeigt die wesentlichen gemessenen und berechneten IR-Schwingungen:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
CH_{Imin}	2931	2923
CH_2	2892	2884
C=O	1742	1745
C=N	1645	1641
$NO_{2\ asym}$	1548	1536
$NO_{2\ sym}$	1329	1318
C-Br	1093	1089

Sowohl die Frequenzen der C-Br- wie der Imin- und der Carbonylschwingung werden erstaunlich genau berechnet. Die Abweichungen liegen unter 10 cm^{-1}.
Am nächsten Beispiel lässt sich aus einem Vergleich zwischen einer Kristallstruktur und dem berechneten Modell ein noch direkterer Eindruck von dessen Qualität gewinnen.
Dieses Beispiel ist Methyl-*N*-(5-Bromsalicyliden)-acetat (Gly-5-Br), das nach dem selben Procedere wie oben dargestellt wurde:

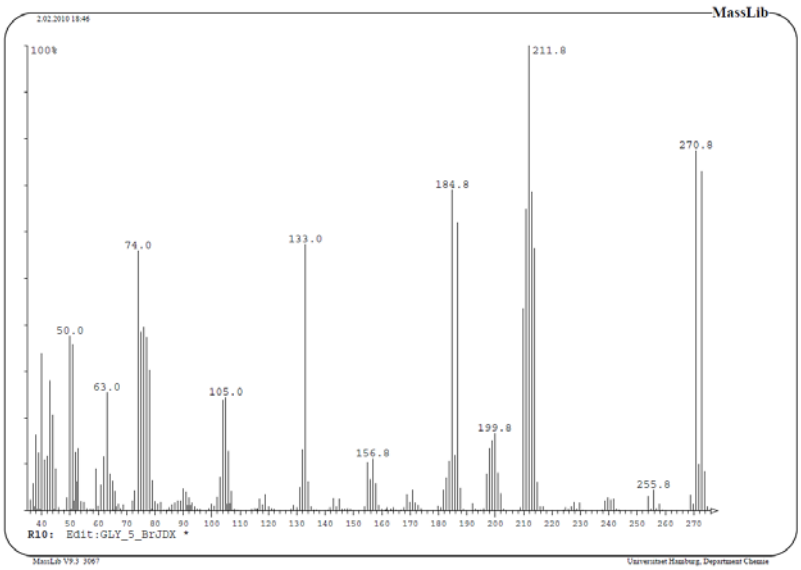


Abbildung 35: EI-MS von Gly-5-Br

Im EI-Massenspektrum dieser Verbindung sind bei m/z = 270.8 und m/z = 272.8 die beiden Bromisotopomeren des Molekülionen-Peaks zu sehen. Die Fragmentierung läuft erwartungsgemäß über alpha-Spaltungen und beginnt mit

der Abspaltung der methylierten Carboxyl-Gruppe, was zu dem Basispeak bei m/z = 211.8 und m/z = 213.8 führt. Die Abspaltung von Brom aus diesen Ionen ergibt das Fragmention bei m/z = 133.0. Wird ausgehend vom Molekülion die N1C8-Bindung (s. Abb. 35) gespalten, so ergeben sich die isotopomeren Fragmentionen bei m/z = 197.8 und m/z = 199.8.

Die berechnete Struktur dieser Verbindung, mit den Bindungslängen, ist in folgender Abbildung zu sehen:

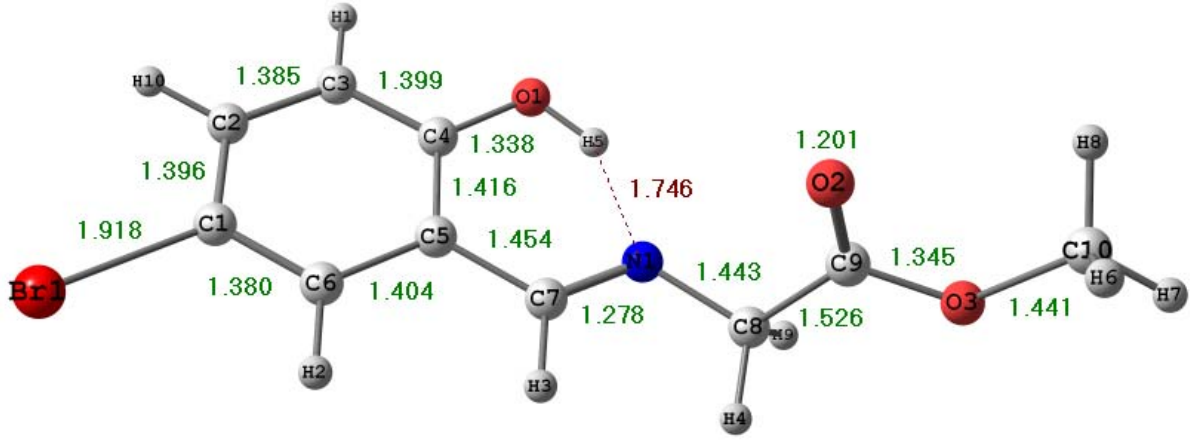


Abbildung 36: Ber. Struktur von Gly-5-Br

Einige wesentliche Bindungslängen zeigt die folgende Aufstellung:

Bindungslängen [Å]:			
C10O3	1.441	C8N1	1.443
O3C9	1.345	N1C7	1.278
C9O2	1.201	C7C5	1.454
C9C8	1.526	C1Br1	1.918

Die C-Br-Bindungslänge beträgt hier 1.918 Å, ist also um ein pm gegegenüber der Gly-3-Br verlängert. Die C=O-Bindung hat eine Länge von 1.201 Å, was ebenso einen vernünftigen Wert darstellt wie die Länge der Iminbindung von 1.278 Å.

Wesentliche Bindungs- wie Diederwinkel zeigt die folgende Aufstellung:

Bindungswinkel [°]:		Diederwinkel [°]:	
C9O3C10	115.77	C7N1C8C9	-107.10
O2C9O3	124.45	C7N1C8H9	132.51
C0C8N1	111.65	C7N1C8H4	12.86
C7N1C8	119.07	N1C8C9O2	24.99
N1C7C5	122.54	N1C8C9O3	-157.12

Die Estergruppierung liegt also in einer Ebene, die nahezu senkrecht auf der Ringebene steht (C7N1C8C9 = -107.11°). Die Bindungswinkel liegen alle im erwarteten Bereich; der aufgeweitete Winkel an der Carboxylgruppe (O2C9O3 = 124.45°) ist für Methylester charakteristisch.

Wie erwähnt, konnten von Methyl-*N*-(5-Bromsalicyliden)-acetat vermessbare Kristalle erhalten werden: Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (No.14) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (siehe Abb. 37) mit folgenden Zellkonstanten:

a	4.9966(6)	b	27.348(3)	c	7.8167(9)
α	90.00	β	99.384(2)	γ	90.00

$P2_1/c$ (No.14) gehört zu den zentrosymmetrischen Raumgruppen mit folgenden wesentlichen Symmetrieelementen:

1.Identität	x,y,z
2. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 1, 0] bei [0, y,1/4] mit Schraubenkomponente [0, 1/2, 0]	-x,1/2+y,1/2-z
3. Inversionszentrum bei [0, 0, 0]	-x,-y,-z
4. Gleitebene senkrecht zu [0, 1, 0] mit Gleit-komponente [0, 0, 1/2]	x,1/2-y,1/2+z

In dieser Darstellung der Elementarzelle (*Mercury*-Zeichnung) lässt sich die Packung der Moleküle erkennen, die voraussetzt, dass alle Nichtwasserstoffatome annnähernd in einer Ebene liegen:

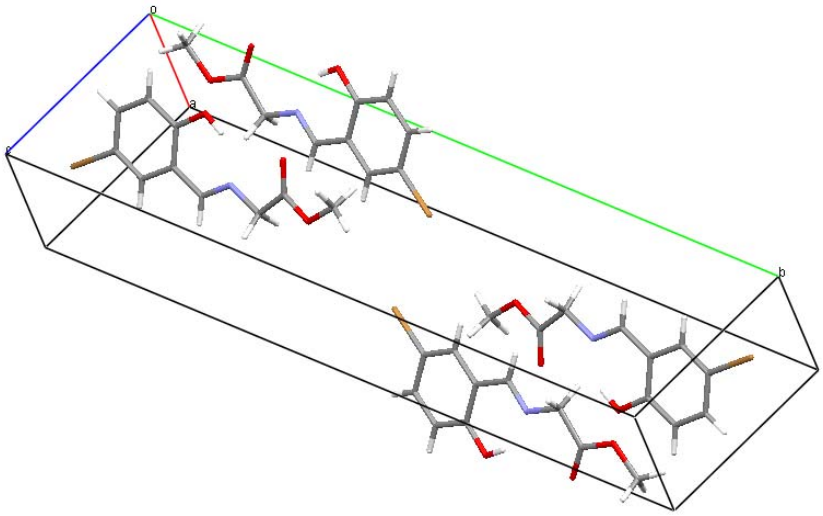


Abbildung 37: Elementarzelle von Gly-5-Br

Ein einzelnes Molekül im *Gaussview Style* mit Bindungslängen ist in der nächsten Abbildung zu sehen:

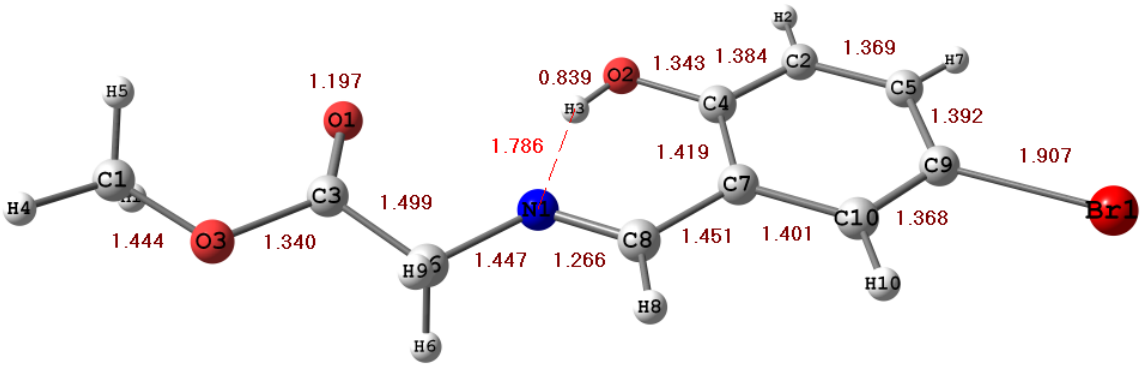


Abbildung 38: Gem. Molekülstruktur von Gly-5-Br

Die zugehörigen Strukturparameter zeigen die folgenden Aufstellungen:

Diederwinkel [°]:		Bindungswinlel [°]:	
C10-C7-C8-N1	-178.29	C8-N1-C6	120.67
C7-C8-N1-C6	-179.10	N1-C6C3	109.85
C8-N1-C6-C3	168.17	C6-C3-O3	110.06
N1-C6-C3-O3	-175.45	O1-C3-O3	123.81
C6-C3-O3-C1	178.94	C3-O3-C1	115.15

Bei den Diederwinkeln zeigen sich wiederum deutliche Unterschiede zur berechneten Struktur. Hier liegen die Ebenen von Ring und Ester-Gruppierung nahezu in einer Ebene (Diederwinkel C7C8N1C6 nahezu 180°). Der Grund hierfür ergibt sich aus der dichten Packung zweier Moleküle in der Elementarzelle.

Der Bindungswinkel am Iminstickstoff beträgt 120.870°, unterscheidet sich also kaum vom berechneten Wert, ebenso wie der Bindungswinkel der Carboxylgruppe von 123.816°.

Bindungslängen [Å]:			
C1O3	1.444	C6N1	1.447
C3O1	1.197	N1C8	1.266
O3C3	1.340	C8C7	1.451
C3C6	1.499	C9Br	1.907

Die Bindungslängen zeigen keine Überraschungen, der Brom-Kohlenstoff-Abstand beträgt 1.907 Å, die Länge der C=N-Bindung der Imin-Gruppierung beträgt 1.266 Å und die CO-Doppelbindung der Estergruppierung zeigt eine Länge von 1.197 Å. Bis auf die C-Br-Bindungslänge sind die Abweichungen zur berechneten Struktur sowohl bei den Bindungslängen als auch bei den Bindungswinkeln marginal. Die Abweichungen bei den IR-Frequenzen liegen sowohl bei der Carbonyl- als auch bei der Imin-Schwingung unter 10 cm^{-1}. Die C-Br-Schwingung erscheint bei der realen Struktur bei 1060 cm^{-1} bei der berechneten Struktur kommt man mit einem *Scaling*-Faktor von 0.9676

(wie üblich für diesen Basissatz) auf einen Wert von 1050 cm^{-1}. Die Iminschwingung (gemessen 1638 cm^{-1}) wird durch die Rechnung mit 1636 cm^{-1} extrem gut getroffen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt sich der charakteristische Peak des Imin-Protons bei 8.56 ppm. Das ^{13}C-Spektrum zeigt sowohl das Imin- wie das Carbonyl-Kohlenstoffatom im erwarteten Bereich bei 162.3 ppm bzw. 171.1 ppm.
Folgende Tabelle enthält die gemessenen und berechneten IR-Schwingungen:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
CH_{Imin}	2925	2912
CH_2	2889	2875
C=O	1736	1746
C=N	1638	1636
C-Br	1064	1050

Fazit: Die Strukturparameter lassen sich gut berechnen. Die Abweichungen bei Bindungslängen und -winkeln sind marginal. Dies äußert sich auch in den geringen Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen im IR-Bereich. Die Diederwinkel sind bei der berechneten Struktur die Winkel, die dem Energieminimum bei einem isolierten Molekül, d.h. in der Gasphase entsprechen würden. In einer Kristallstruktur hingegen sind Packungseffekte der entscheidende Faktor für deren Größe.

3.2.3 Alaninderivate

Von den möglichen Schiffbasen mit *S*-Alaninmethylester wurde nur diejenige mit 5-Bromsalicylaldehyd dargestellt. Diese Verbindung unterscheidet sich von den Iminen mit anderen Aminosäureestern durch ihre extreme Hydrolyse-empfindlichkeit. Extrem trockene Lösungsmittel sowohl bei der Darstellung als auch bei der NMR-Spektroskopie sind daher unabdingbar.

Folgendes Schema zeigt die Darstellung dieser Verbindung, *S*-Methyl-*N*-(5-brom-salicylidenamino)-propanoat (Ala-5-Br):

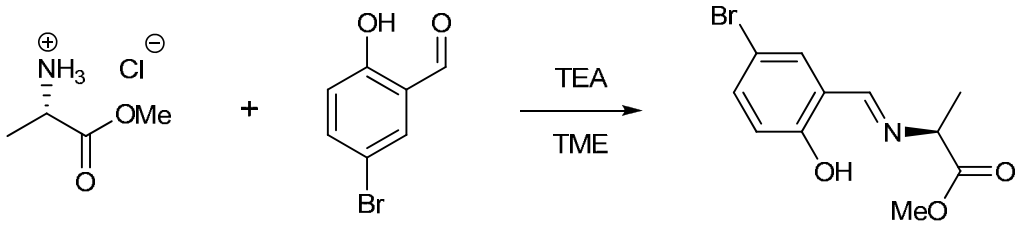


Abbildung 39: Darstellung von Ala-5-Br

Ala-5-Br fällt als zitronengelber amorpher Feststoff an, der kurze Zeit an Raumluft beständig ist, so dass das untenstehende EI-Massenspektrum per Direkteinlass aufgenommen werden konnte. In Lösung ist die Verbindung extrem feuchtigkeitsempfindlich. In nicht getrockneten THF-d_8 zerfällt sie in kürzester Zeit zu 90**%**, was bei Aldiminen leicht am Verhältnis des Aldehyd- und des Imin-Protons abzulesen ist.

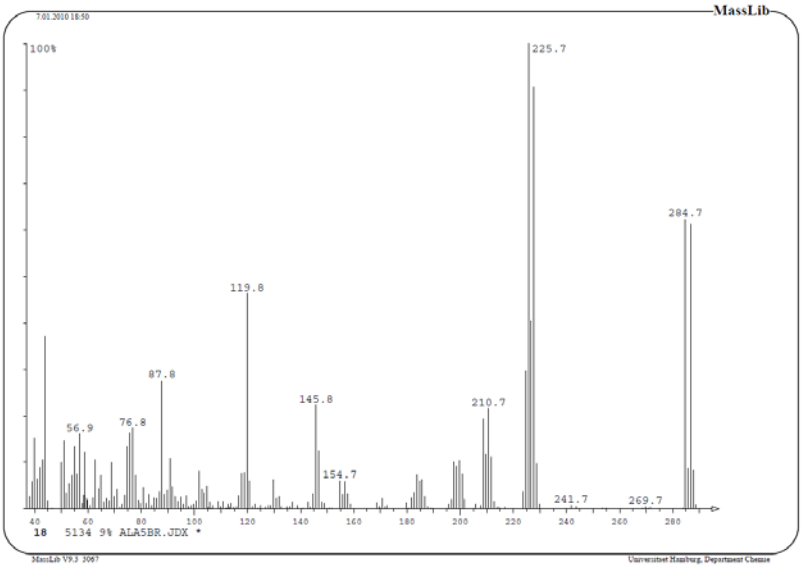


Abbildung 40: EI-MS von Ala-5-Br

Bei m/z = 284.7 und m/z = 286.7 sind die Bromisotopomeren des Molekülionen-Peaks zu sehen. Der Basis-Peak liegt bei m/z = 225.7 und m/z = 227.7, was einer Abspaltung des methylierten Carboxyl-Gruppe entspricht. Im ^{1}H-NMR ist

das sehr charakteristische Dublett bei 1.6 ppm der Protonen der Methylgruppe auffällig, die direkt an das zentrale chirale Kohlenstoffatom C8 gebunden ist. Das Iminproton zeigt sich bei 8.56 ppm wie im Falle der entsprechenden Glycinverbindung. Im ^{13}C-NMR liegt das Imin-Kohlenstoffatom bei 161.4 ppm. In der folgenden Abbildung ist die berechnete Struktur zu sehen. Am zentralen Kohlenstoffatom C8 ist die *S*-Konfiguration eindeutig erkennbar.

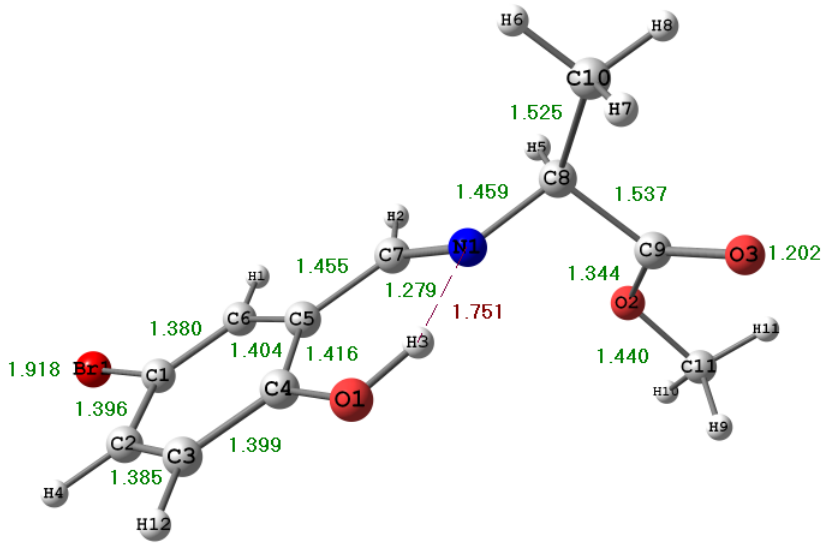


Abbildung 41: Ber. Struktur von Ala-5-Br

Wichtige Strukturparameter zeigt die folgende Aufstellung:

Diederwinkel [°]:		Bindungswinkel [°]:	
C7N1C8H5	1.58	C7N1C8	119.24
C7N1C8C10	123.74	N1C8C9	107.75
C7N1C8C9	-114.65	O2C9O3	124.10
N1C8C9O2	71.15	N1C8C9	
N1C8C9O3	-108.71	C5C7N1	

Am Diederwinkel C7N1C8C9 erkennt man, dass die Ebene, die durch die Ester-Gruppierung C9, C8 und C10 aufgespannt wird, und die Ringebene um mehr als 90° gegeneinander gedreht sind. Die Ebene der Estergruppierung ist wiederum um über 70° gegen diese geneigt.

Bindungslängen [Å]:			
C5C7	1.455	N1C8	1.459
C7N1	1.279	C8C10	1.525
C9O2	1.344	C9O3	1.202
C1Br1	1.918	O2C11	1.440

Auch hier sehen wir wieder, wie bei der entsprechenden Glycinverbindung, den erhöhten C-Br-Abstand von 1.918 Å. Die Längen der Carbonyl- und Iminbindung zeigen keinerlei Auffälligkeiten.
Folgende Aufstellung zeigt den Vergleich der gemesssenen mit den berechneten IR-Frequenzen:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H_{Imin}	2878	2920
C=O	1741	1740
C=N	1634	1625
C-Br	1055	1056

Die gemessene Iminstreckschwingung liegt hier bei 1634 cm^{-1}, also ähnlich der der Glycinverbindungen, was durch die Rechnung gut getroffen wird. Auch hier sind die Abweichungen zu den Messwerten sehr gering.
Wie gut dieses berechnete Modell ist, lässt sich neben diesem Vergleich der IR-Frequenzen durch Vergleich mit der entsprechenden Tyrosinverbindung, die sich ja nur durch den Hydroxyphenylrest von dieser Verbindung unterscheidet, erkennen (s. Kap. 3.2.6).

3.2.4 Serinderivate

Die Darstellung dier Schiffbase *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat (Ser-5-Br) verlief relativ problemlos nach folgendem Schema:

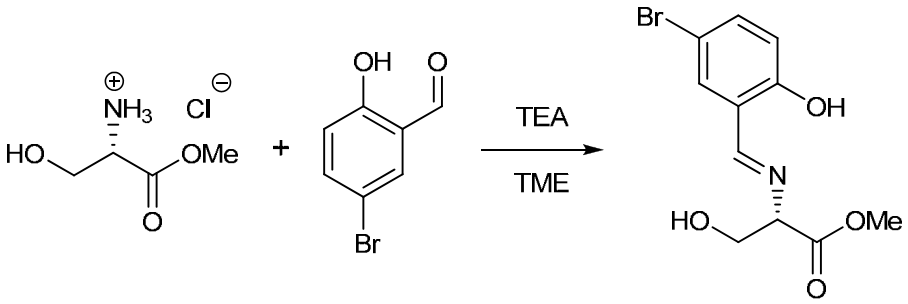


Abbildung 42: Darstellung von Ser-5-Br

Die Verbindung ist erheblich hydrolsestabiler als die eben besprochene Alanin-verbindung. Das zugehörige EI-MS zeigt die folgende Abbildung:

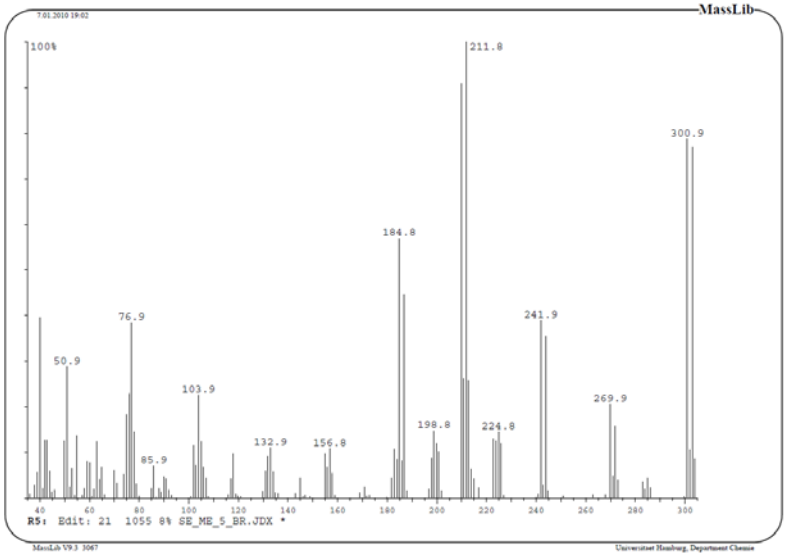


Abbildung 43: EI-MS von Ser-5-Br

Die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks liegen bei m/z = 300.9 und m/z = 302.9. Die Fragmentierung läuft erwartungsgemäß über die Abspaltung der methylierten Carboxylgruppe, was zum Peak mit m/z = 241.9 Anlass gibt. Der Basispeak liegt bei m/z = 209.8 bzw. m/z = 211.8 und ergibt sich als Konsequenz der Abspaltung von Methanol; weitere α-Spaltungen folgen. Im ^{1}H-Spekrum zeigen sich die acht Peaks des AB-Teils eines ABX-Systems, gebildet aus dem Methinproton und den Metylenprotonen zwischen 4.22 und 4.39 ppm. Sie werden überlagert vom Signal der Methoxygruppe des Esters bei 3.82 ppm. Das

Iminproton liegt bei 8.57 ppm. Im folgenden Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums sind die Aromatenprotonen mit ihren Aufspaltungen gezeigt. H3 und H4 koppeln (^{3}J) mit einer Kopplungskonstante von 8.8 Hz. Das Signal von H6 wird durch Kopplung mit dem Iminproton mit 2.6 Hz (^{4}J) aufspalten. H3 koppelt mit 2.5 Hz (^{4}J) mit dem phenolischen Proton. Dasselbe Muster zeigt sich natürlich bei allen Schiffbasen mit 5-Bromsalicylaldehyd als Aminkomponente. Das starke Rauschen erklärt sich dadurch, dass dieses Spektrum in Aceton-d_6 aufgenommen wurde, wo die Löslichkeit nur mäßig ist.

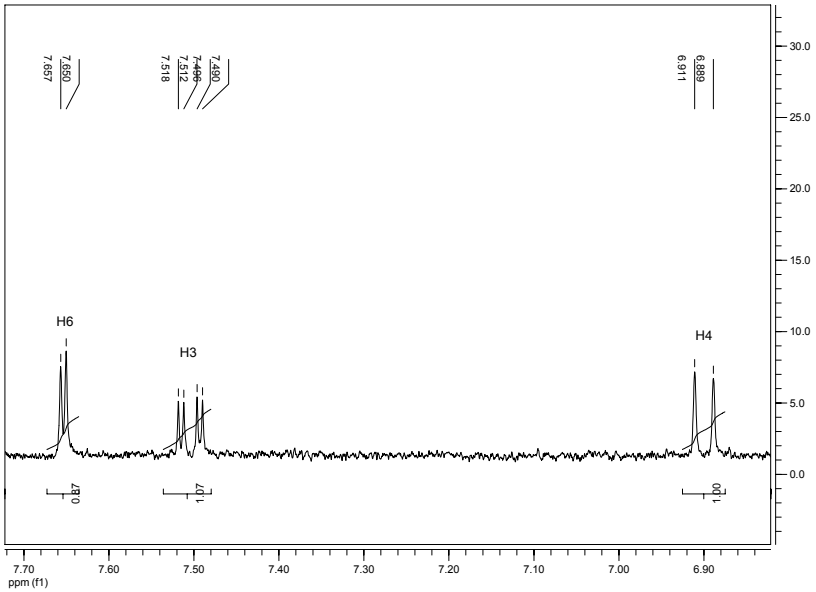


Abbildung 44: Aromatenbereich (^{1}H-NMR) von Ser-5-Br

In ihrer Stabilität liegt die Verbindung zwischen den instabilen Alaninverbindungen und den äußerst stabilen Tyrosinverbindungen. Folgende Abbildung zeigt die berechnete Struktur dieser Schiffbase mit 5-Brom-Salicylaldehyd als Aldehydkomponente. Die berechneten Strukturen zeigen ebenfalls keinerlei Überraschungen. Hier, wie bei fast allen Verbindungen, die eine Bindung zwischen einem Bromatom und einem sp^{2}-hybridisierten Kohlenstoffatom enthalten, wird allerdings der Bromkohlenstoffabstand mit 1.917 Å als etwas zu lang berechnet. Da der Strukturunterschied zur Alaninverbindung gering ist, wird hier auf eine ausführliche Diskussion der Struk-turparameter verzichtet.

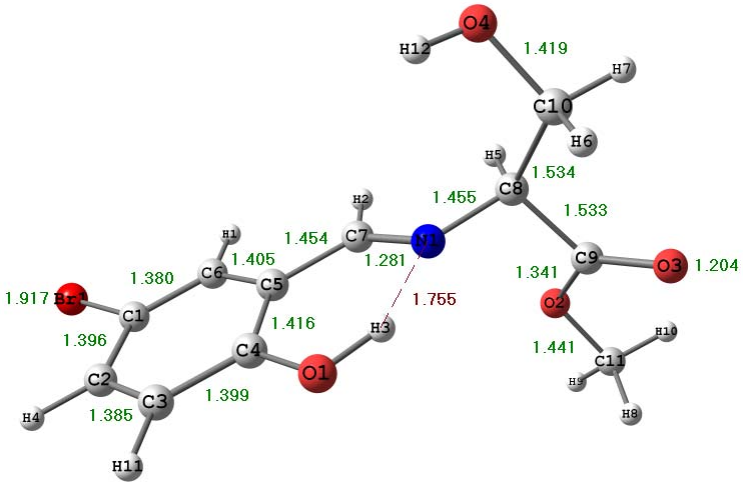


Abbildung 45: Ber. Struktur von Ser-5-Br

Der Vergleich der gemessenen und berechneten IR-Frequenzen stützt die gute Qualität des berechneten Modells:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
CH_2	2956	2943
$C\text{-}H_{Imin}$	2912	2905
$C\text{-}H_q$	2897	2888
C=O	1741	1732
C=N	1628	1620
C-Br	1055	1056

Die Differenzen liegen über den gesamten Frequenzbereich um 10 cm^{-1}. Auch die Iminschwingung wird in der Tendenz richtig (unter 1630 cm^{-1}) durch die Rechnung erkannt. Die Unterschiede zur entsprechenden Alaninverbindung sind naturgemäß sehr gering.

3.2.5 Phenylalaninderivate

Die Darstellung von *S*-Methyl-*N*-(5-Bromsalicyliden)-3-phenylpropanoat (Phe-5-Br), das hier als Beispiel dient, erfolgte nach folgendem Schema:

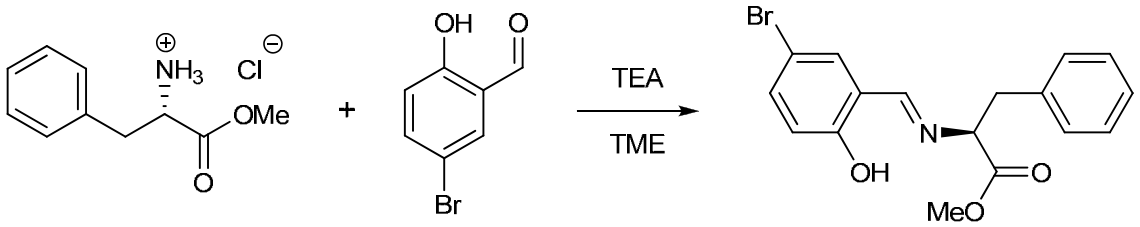


Abbildung 46: Darstellung von Phe-5-Br

Das hellgelbe Produkt ist erheblich hydrolysestabiler, ähnlich den folgenden Tyrosinderivaten, als die entsprechenden Alanin-, Gycin- und Serinverbindungen. Folgende Abbildung zeigt die berechnete Struktur dieser Verbindung:

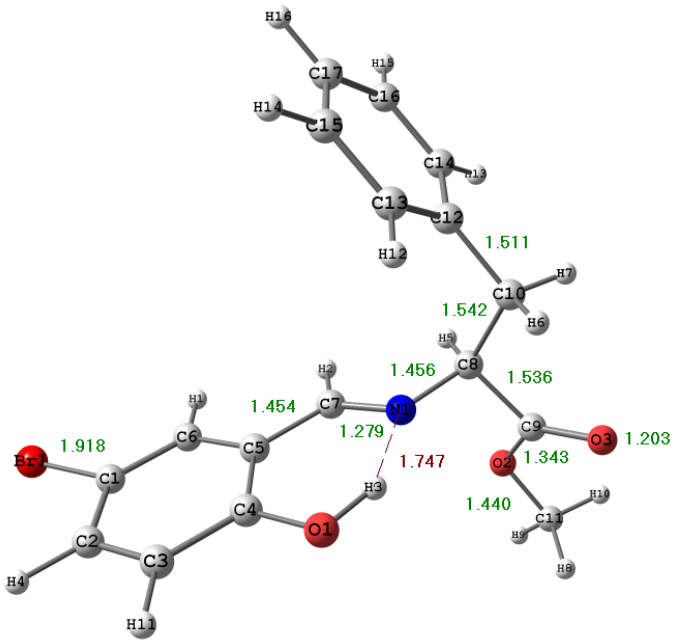


Abbildung 47: Ber. Struktur von Phe-5-Br

Alle Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich naturgemäß nicht wesentlich von denen der entsprechenden Tyrosin-verbindung (s. Kap. 3.2.5).

Im Folgenden sind gemessene und berechnete IR-Schwingungen einander gegenübergestellt:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H_{Imin}	2938	2930
C=O	1743	1737
C=N	1633	1624
C-Br	1064	1059

Die Abweichungen liegen im Bereich von unter zehn cm^{-1}. Demzufolge ist das berechnete Modell als sehr brauchbar zu bezeichnen.
Die folgende Abbildung zeigt das zugehörige EI-Massenspektrum:

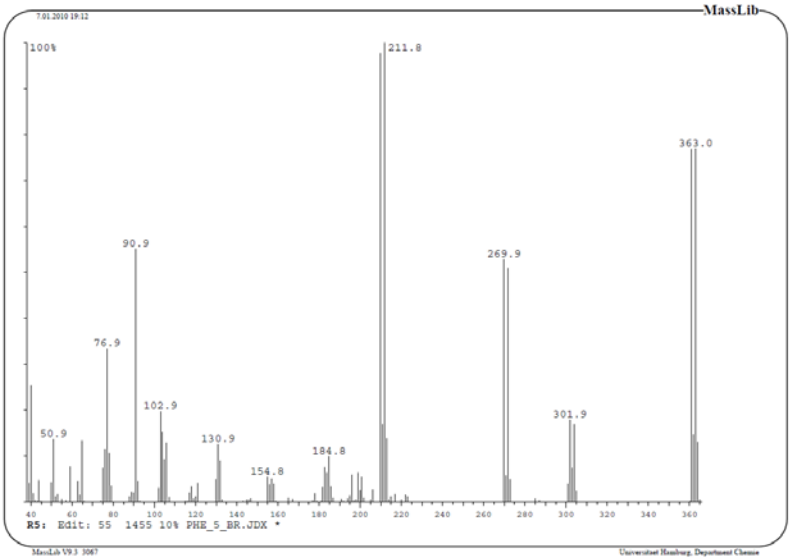


Abbildung 48: EI-MS von Phe-5-Br

Die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks liegen bei m/z = 361.0 und m/z = 363.0. In der ersten Fragmentierungsstufe wird eine methylierte Carboxylgruppe eliminiert, was zum Peak bei m/z = 301.9 führt. Der Basispeak liegt bei m/z = 209.8 und ergibt sich aus der drauffolgenden Abspaltung der Benzylgruppe. Das zugehörige ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt folgende Abbildung:

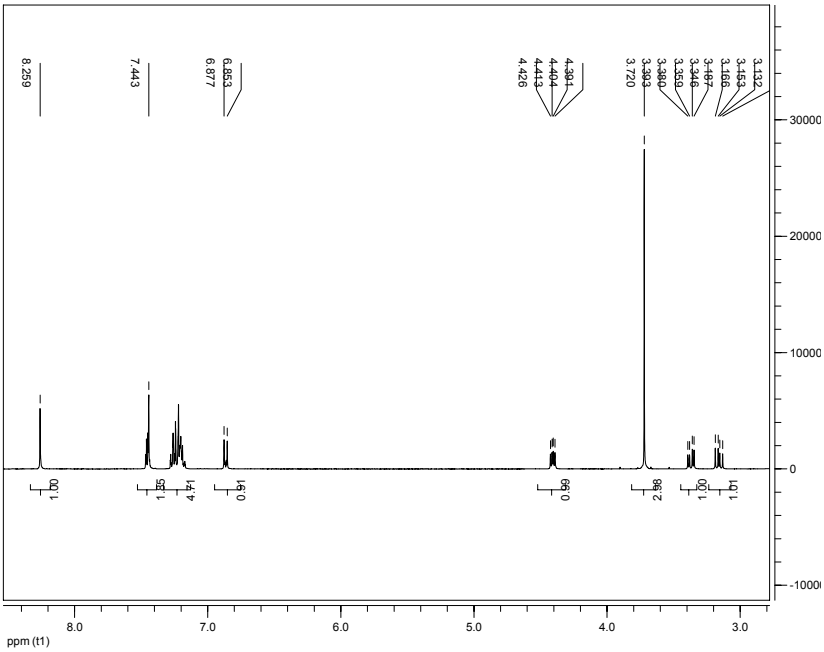


Abbildung 49: ^{1}H-NMR-Spektrum von Phe-5-Br

Bei 8.29 ppm ist das Iminproton als Singulett erkennen. Die acht Aromatenprotonen der beiden Phenylringe sind schlecht ausgelöst. Bei 4.29 ppm zeigt sich das Methinproton als Multiplett (den X-Teil des ABX-Systems); der AB-Teil liegt zwischen 3.16 und 3.39 ppm (die Methylenprotonen) zu erkennen. Im ^{13}C-NMR zeigt sich die Iminresonanz bei 163.2 ppm.

3.2.6 Tyrosinderivate

Vom Tyrosinmethylester wurden alle Schiffbasen mit den verwendeten Aldehyden dargestellt. Von der Verbindung *S*-Methyl-*N*-(5-Bromsalicyliden-amino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat (Tyr-5-Br) konnten vermessbare Einkristalle erhalten werden. Die Darstellung verläuft nach folgendem Schema:

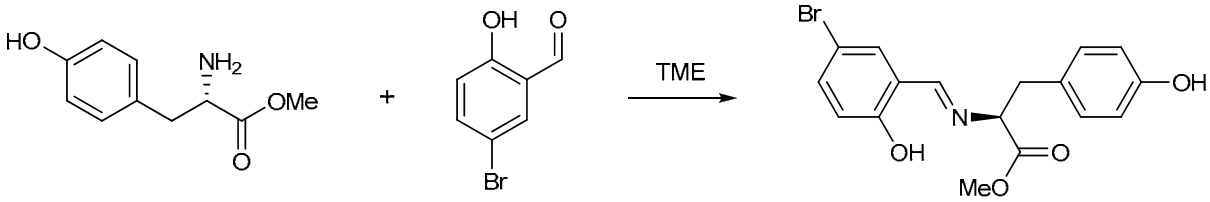


Abbildung 50: Darstellung von Tyr-5-Br

Die Darstellung ist denkbar einfach, da der Tyrosinmethylester als solcher eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zu den anderen Aminosäureestern neigt er nicht zu Dimerisierungsreaktionen, so dass die Amingruppe nicht durch Protonierung blockiert werden muss. Tyr-5-Br wird also durch Umsetzung von 5-Brom-Salicylaldehyd mit Tyrosinmethylester dargestellt, wobei das Reaktionswasser durch Trimethylorthoacetat abgefangen wird. Folgende Abbildung zeigt das zugehörige EI-Massenspektrum:

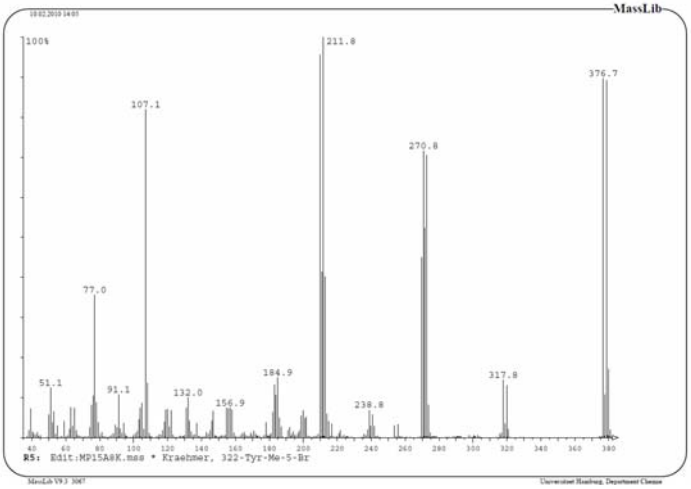


Abbildung 51: EI-MS von Tyr-5-Br

Die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks zeigen sich bei m/z = 376.7 und m/z = 378.7. Die Isotopomeren bei m/z = 270.9 und m/z = 272.9 entstehen hieraus durch Abspaltung des hydroxylierten Benzylrestes. Durch Abspaltung der methylierten Carboxylgruppe ergibt sich die Fragmentionen mit m/z = 317.9 und m/z = 319.9. Bei m/z = 209.9 bzw. m/z = 211.9. ist der Basispeak zu sehen, der durch nachfolgende Abspaltung des hydroxylierten Benzylrestes entsteht.

Der Peak bei m/z = 107.1, entspricht diesem hydroxylierten Benzylrest des Tyrosins, nachdem die Spaltung mit anderer Polarisierung erfolgt ist. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 52) treten die acht Linien des ABX-Systems der Methylengruppe zwischen 3.03 und 3.18 ppm auf; das Methylsignal des Esters bei 3.72 ppm als Singulett. Das Methinproton zeigt sich als Multiplett bei 4.34

ppm. Gut aufgelöst sind auch die Protonen-Signale der beiden Phenylringe.
Ganz links bei 8.22 ppm liegt das Iminproton. Im ^{13}C-Spektrum (gemessen als DEPTQ) zeigen sich die Imin- wie auch die Carbonylkohlenstoffatome im erwarteten Bereich bei 160.4 ppm bzw. 171.3 ppm. Die Tyrosinderivate fallen als gelbe bis rote amorphe Feststoffe an, die relativ hydrolyseunempfindlich sind. Allerdings zeigt sich auch hier das Problem, dass sie sich nicht chromatographisch über eine Silicagelsäule reinigen lassen. Dabei werden sie unweigerlich hydrolytisch gespalten. Umfällen ist hier das Mittel der Wahl zur Reindarstellung.

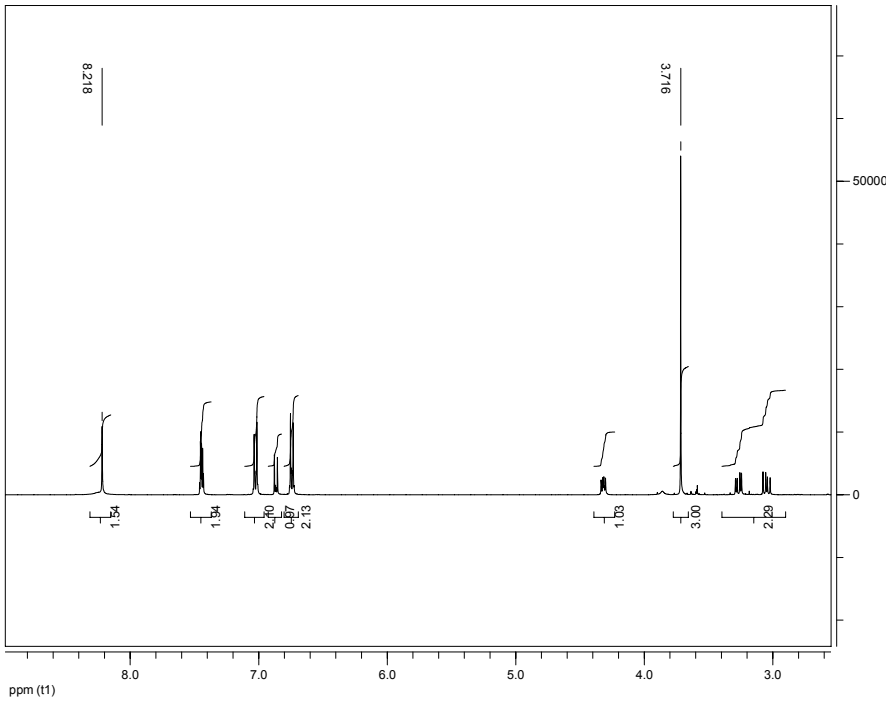


Abbildung 52: ^{1}H-NMR-Spektrum von Tyr-5-Br

Betrachten wir zunächst einmal die berechnete Struktur:

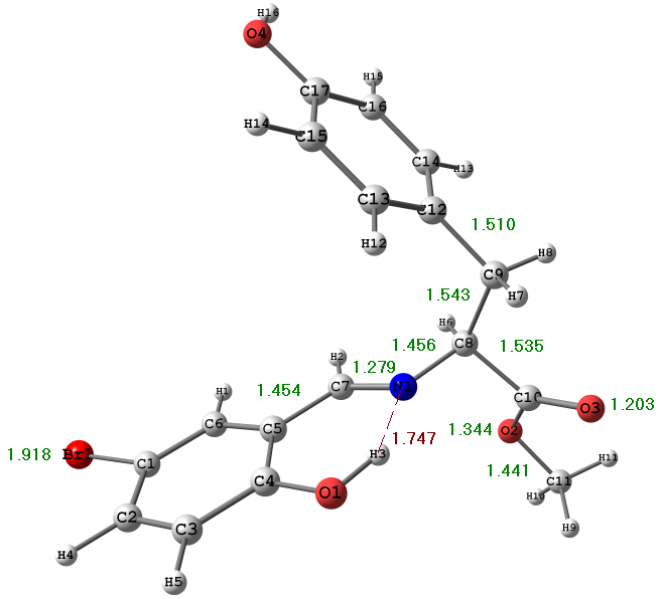


Abbildung 53: Ber. Struktur von Tyr-5-Br

Auffällig ist hier wieder der mit 1.916 Ǻ zu lange zu Brom-Kohlenstoff-Abstand. Die anderen Strukturparameter werden unten mit denen der gemessenen Struktur verglichen. Hier zeigt sich auch die große Ähnlichkeit zur entsprechenden Alanin- Serin- und Phenylalaninverbindung. Bei den Bindungslängen und -winkeln gibt es praktisch keine Unterschiede.

Die reale Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (No.4) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. $P2_1$ (No.4) gehört zu den chiralen Raumgruppen. In Abb. 54 ist die Elementarzelle abgebildet. Sie ist durch folgende Zellkonstanten charakterisiert:

a	7.9401(7)	b	5.8481(5)	c	17.0981(15)
α	90.00	β	101.662(2)	γ	90.00

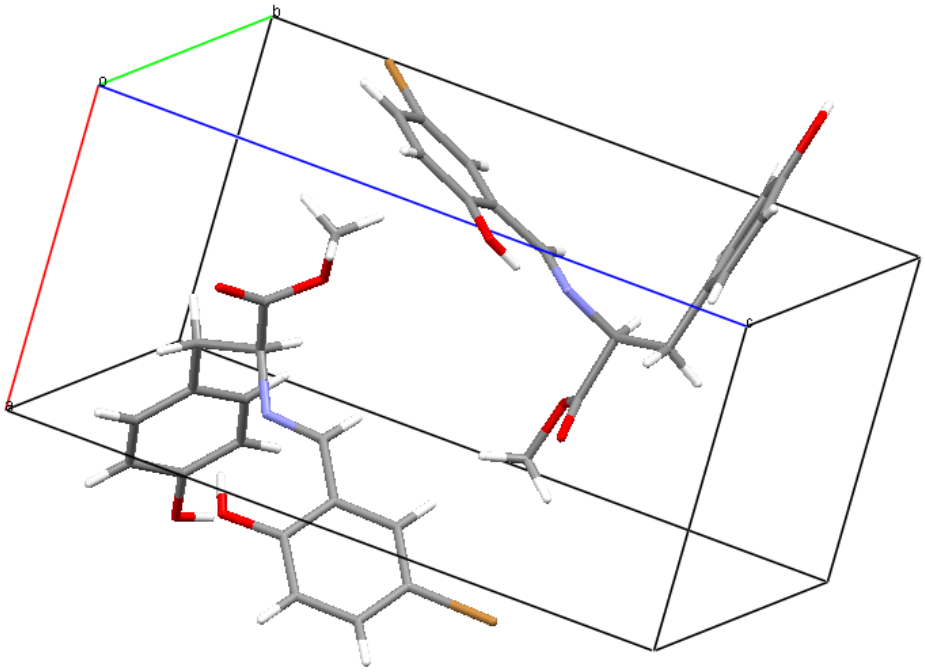


Abbildung 54: Elementarzelle von Tyr-5-Br

Die wesentlichen Symmetrieelemente für diese Raumgruppe zeigt nachfolgende Aufstellung:

1. Identität	x,y,z
2. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 1, 0] bei [0, y, 0] mit Schraubenkomponente [0, 1/2, 0]	-x,1/2+y,-z

Die Molekülstruktur im *Gaussview Style* mit Bindungslängen zeigt Abbildung 55:

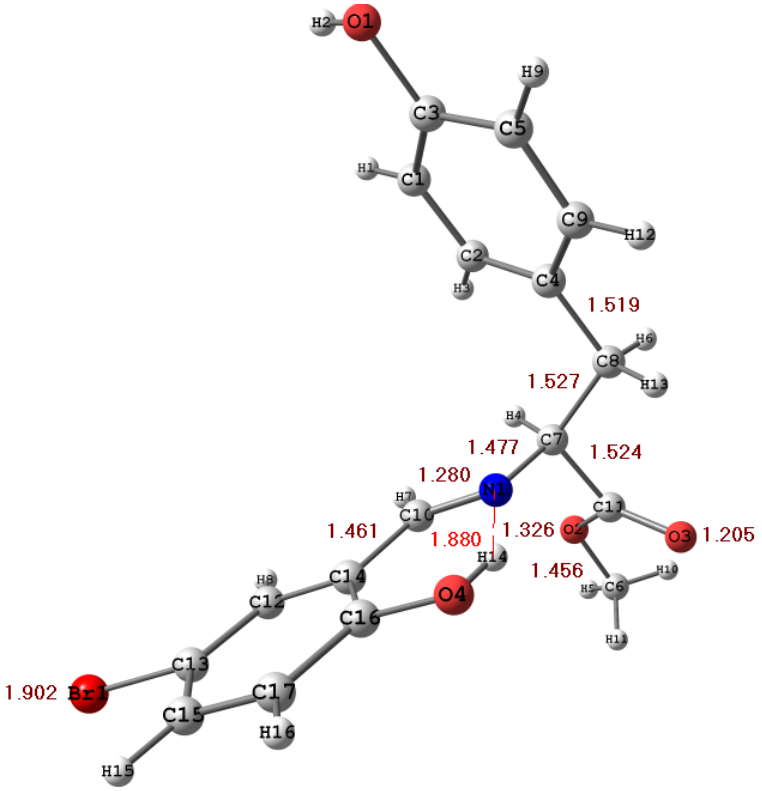


Abbildung 55: Molekülstruktur von Tyr-5-Br

In den folgenden Aufstellungen sind wesentliche Parameter - zunächst die Diederwinkel - der gemessenen und berechneten Struktur miteinander verglichen:

Diederwinkel [°]:			
gemessen		berechnet	
N1C7C11O3	-80.68	N1C8C10O3	-99.12
O3C11C7C8	-147.49	O3C10C8C9	22.05
C11C7C8C4	178.67	C10C8C9C12	173.03
C7C8C4C2	-43.92	C8C9C12C13	93.85
C11C7N1C10	-95.82	C10C8N1C7	-121.58

Die Abweichungen erklären sich relativ einfach dadurch, dass die berechnete Struktur eine Pseudogasphasenstruktur ist, bei der die thermodynamisch günstigste Konformation berechnet wird. Bei der Kristallstruktur stehen hingegen Packungseffekte bei der Konformationseinstellung im Vordergrund.
Im Zentrum des Moleküls befindet sich das Kohlenstoffatom C7 in tetraedrischer Umgebung. Die Imin-Gruppierung sowie die Ester-Gruppierung stehen in möglichst großer Entfernung, was im Dieder-Winkel N1C7C11O3 von -80.68° seine zahlenmäßige Entsprechung findet. Der Phenylring des Tyrosins steht parallel zur Ausrichtung der Carboxyl-Gruppe, während der Phenylring, der den Bromsubstituenten trägt, näherungsweise senkrecht dazu angeordnet ist. Bei der berechneten Struktur steht der aus dem Tyrosin stammende Phenylring nahezu senkrecht zur Carboxylgruppe. Wie man der Strukturzeichnung (siehe Abb. 55) entnehmen kann, ist das zentrale Kohlenstoffatom C7 *S*-konfiguriert. Dass diese Anordnung tatsächlich der absoluten Konfiguration entspricht, zeigt der Flackparameter in der Größenordnung von Null.

Bindungslängen [Å]:		
Bindung	gemessen	berechnet
C=O	1.205	1.203
C=N	1.280	1.279
C-Br	1.902	1.918

Der Brom-Kohlenstoff-Abstand ist bei der berechneten Struktur um fast 0.02 Å (1.918 Å) gegenüber der gemessenen verlängert, während alle anderen Bindungslängen nur marginale Abweichungen aufweisen.

Bindungswinkel [°]:			
gemessen		berechnet	
C11 C7 N1	105.38	C10C8N1	107.00
C11O2C6	117.15	C10O2C11	115.86
O3C11O2	124.27	O3C10O2	124.10

Bindungswinkel [°]:			
gemessen		berechnet	
C7N1C10	117.49	C8N1C7	119.23

Die Abweichungen bei den Bindungswinkeln belaufen sich auf weniger als 2°. Die gemessenen wie berechneten IR-Frequenzen der drei bromhaltigen Tyrosinderivate sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Tyr-5-Br		
Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H_{Imin}	2935	2927
C=O	1746	1736
C=N	1634	1624
C-Br	1063	1060
Tyr-4-Br		
Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H_{Imin}	2933	2921
C=O	1738	1723
C=N	1621	1624
C-Br	1956	1053
Tyr-6-Br		
Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H_{Imin}	2948	2952
C=O	1734	1723
C=N	1628	1616
C-Br	1949	1055

Bei allen drei Verbindungen erhalten wir wieder sehr gute Übereinstimmungen zwischen Rechnung und Experiment. Die Abweichungen bei den IR-Frequenzen zwischen berechneten und gemessenen Strukturen liegen durchweg unter 20 cm^{-1}.

3.2.7 Salene

Die (substituierten) Salene wurden durch Reaktion der doppelt äquimolaren Menge der entsprechenden Salicylaldehyde mit Ethylendiamin in Lösung dargestellt. Die Stabilität dieser Salene ist so groß, dass ein Kondensationsmittel wie Trimethylorthoacetat zur Bindung des Reaktionswassers nicht nötig ist. In folgendem Schema ist dies am Beispiel von Bis-*N*-(5-bromsalyicyliden)ethylendiamin (Eda-5-Br) dargestellt:

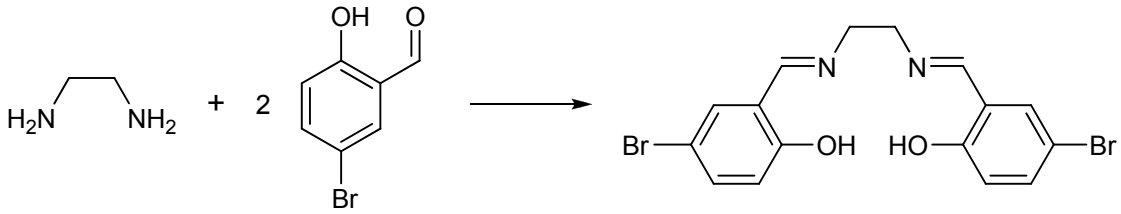


Abbildung 56: Darstellung von Eda-5-Br

Die nächste Abbildung zeigt das EI-Massenspektrum dieser Verbindung:

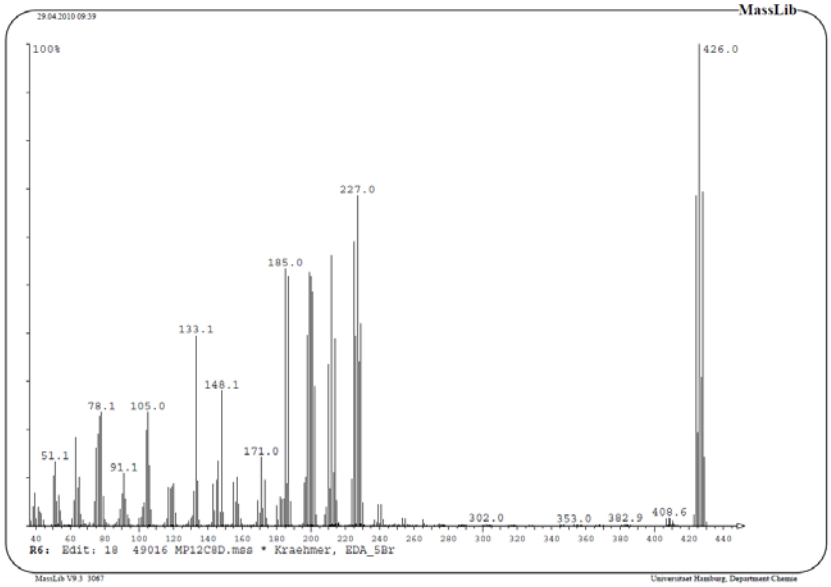


Abbildung 57 EI-MS von Eda-5-Br

Der Molekülionenpeak zeigt die drei Signale der unterschiedlichen Isotopenkombinationen für zwei Bromatome im Verhältnis 1:2:1. Im zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 58) sind die vier Protonen der Ethylenbrücke als Singulett

bei 3.88 ppm zu sehen; die beiden Iminprotonen bei 8.21 ppm. Die Signale die Aromatenprotonen liegen zwischen 6.99 und 7.54 ppm. Dieses ^{1}H-NMR-Spektrum ist in folgender Abbildung zu sehen:

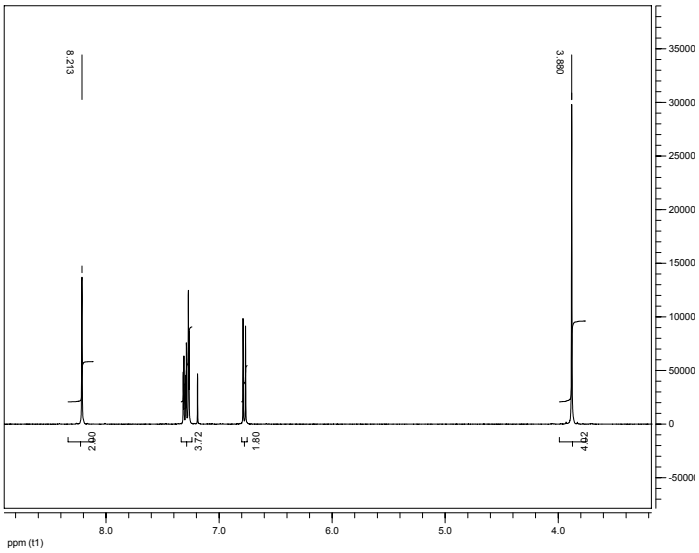


Abbildung 58: ^{1}H-NMR-Spektrum von Eda-5-Br

Den Vergleich der gemessenen und berechneten IR-Frequenzen zeigt die folgende Aufstellung:

Bindung	gemessen (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})
C-H_{Imin}	2922	2937
C=N	1626	1633
C-Br	1061	1056

Die absoluten Abweichungen sind wieder äußerst gering, allerdings wird die Iminschwingung als zu hoch berechnet.

Auch von dieser Verbindung konnten gut streuende Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (No.14) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, die durch folgende Zellkonstanten charakterisiert ist:

a	18.058(4)	b	7.0735(17)	c	6.1115(15)
α	90.00	β	94.039(4)	γ	90.00

Die zugehörigen Symmetrieoperationen zeigt folgende Aufstellung:

1. Identität	x,y,z
2. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 1, 0] bei [0, y, ¼] mit Schraubenkomponente [0, 1/2, 0]	-x,1/2+y,1/2-z
3. Inversionszentrum bei [0, 0, 0]	-x,-y,-z
4. Gleitebene senkrecht zu [0, 1, 0] mit Gleitkomponente [0, 0, 1/2]	x,1/2-y,1/2+z

In der nächsten Abbildung ist die Elementarzelle dargestellt:

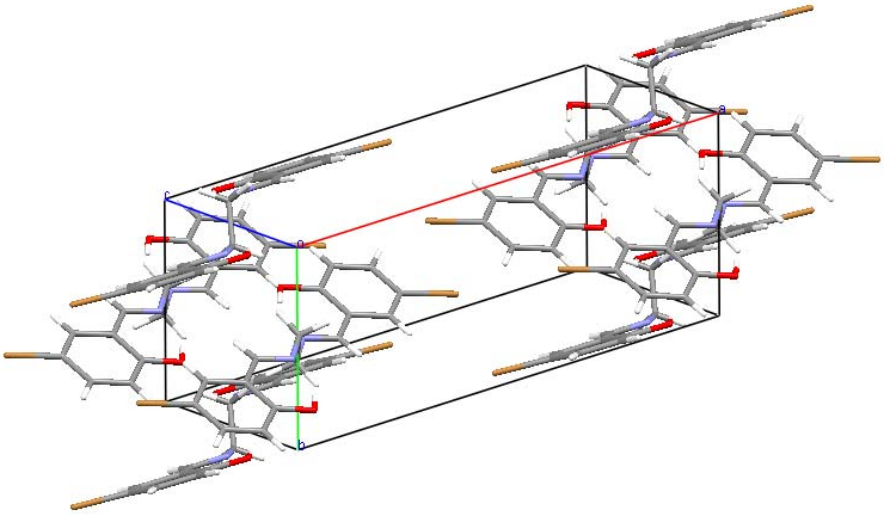


Abbildung 59: Elementarzelle von Eda-5-Br

Das Zentrum jedes Moleküls liegt hier auf einer speziellen Lage, so dass nur die Hälfte der Atompositionen zu berechnen ist. Das Molekül im *Gaussview Style* mit Bindungslängen ist in dieser Abbildung zu sehen:

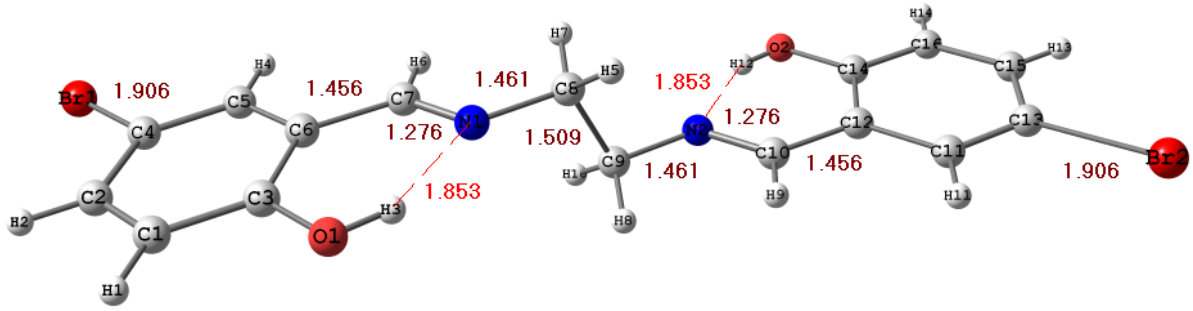


Abbildung 60: Molekülstruktur von Eda-5-Br

Der Brom-Kohlenstoff-Abstand beträgt 1.906 Å, bei der berechneten Struktur (s. u.) 1.917 Å. Die Bindungswinkel zeigen nur marginale Abweichungen, die Diederwinkel an der Ethylenbrücke unterscheiden sich allerdings beträchtlich. Über diese Diederwinkel sind Konformationen definiert. Energieunterschiede zwischen gemessener Konformation (EDA5g) und berechneter Konformation (EDA5b) wurden wie folgt ermittelt: Für beide Konformationen wurde die *Singlepoint*-Energie berechnet, und die Beträge sodann voneinander subtrahiert. Um sich auf die Auswirkung der Konformations-Änderung konzentrieren zu können, wurden (willkürlich) die Bindungslängen und -winkel der berechneten Struktur zugrunde gelegt. Der Bindungswinkel an der Methylenbrücke N1C8C9 beträgt 110.33°.

Die Konformation EDA5g ist durch folgende Diederwinkel charakterisiert:

Diederwinkel [°]:			
C7N1C8H5	24.65	C7N1C8H6	143.48

Die Struktur für die Berechnung der *Singlepoint*-Energie (mit den Diederwinkeln aus der vermessenen Struktur) ist in Abb. 62 gezeigt. Sie führt zu der Gesamtenergie E_{EDA5g} = -6026.64761638 a.u.:

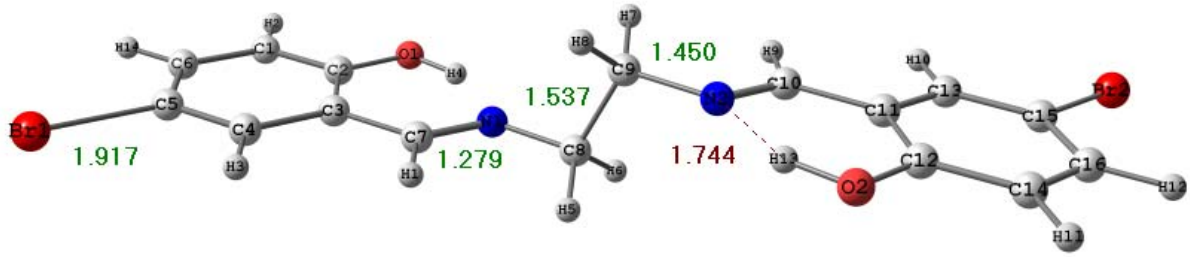


Abbildung 61: Ber Struktur. von EDA5g

Die berechnete Konformation (EDA5b) ist durch folgende Diederwinkel charakterisiert:

Diederwinkel [°]:			
C7N1C8H5	0.26	C7N1C8H6	119.09

Die Struktur für die Berechnung der *Singlepoint*-Energie EDA5b (berechnete Konformation) ist in Abbildung 63 zu sehen. Sie führt zu der Gesamtenergie E_{EDA5b} = -6026.64941673 a.u.

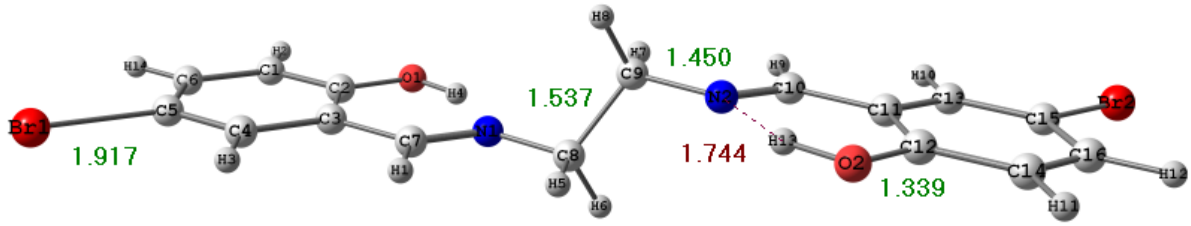


Abbildung 62: Ber.Struktur von EDA5b

und führt zu der Gesamtenergie: E_{Eda5b} = -6026.64941673 a.u.

Mit diesen Werten für die jeweilige Gesamtenergie:

E_{EDA5b} = -6026.64941673 a.u.

und

E_{EDA5g} = -6026.64761638 a.u.

ergibt sich folgender Energieunterschied:

ΔE = 0.00180035 a.u. = 1.129736728 kcal/mol

Dies entspricht einer Energiedifferenz von 5.430 kJ/mol.
Um diesen Betrag ist die berechnete Konformation also energieärmer als die gemessene. Diese Energiedifferenz liegt im unteren Bereich von Konformationsänderungen um C-C-Einfachbindungen.

3.2.8 Aminophenolderivate

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Reaktion des entsprechenden Salicylaldehyds mit Aminophenol unter Mitwirkung von Trimethoxyethan (TME), um das Reaktionswasser abzufangen, hier schematisch gezeigt am Beispiel von *N*-(3-Methoxy-salicylidenamino)phenol (Ami-Van):

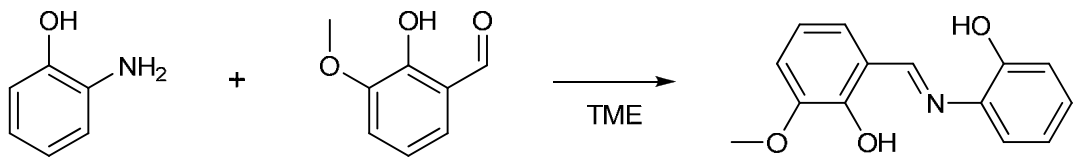


Abbildung 63: Darstellung von Ami-Van

Von o-Aminophenol wurden alle Schiffbasen mit den oben beschriebenen Salicylaldehyden dargestellt. Sie fielen als orange bis rot gefärbte, amorphe Feststoffe an. Von *N*-(3-Methoxy-salicylidenamino)phenol (Ami-Van) konnten Kristalle erhalten werden, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eigneten. Es ergab sich eine verzwillingte Struktur, aus der eine Molekülstruktur extrahiert werden konnte. Unten gezeigt ist zunächst das EI-MS von Ami-Van: Bei m/z = 242.6 zeigt sich der Molekülionenpeak, der gleichzeitig der Basispeak ist.

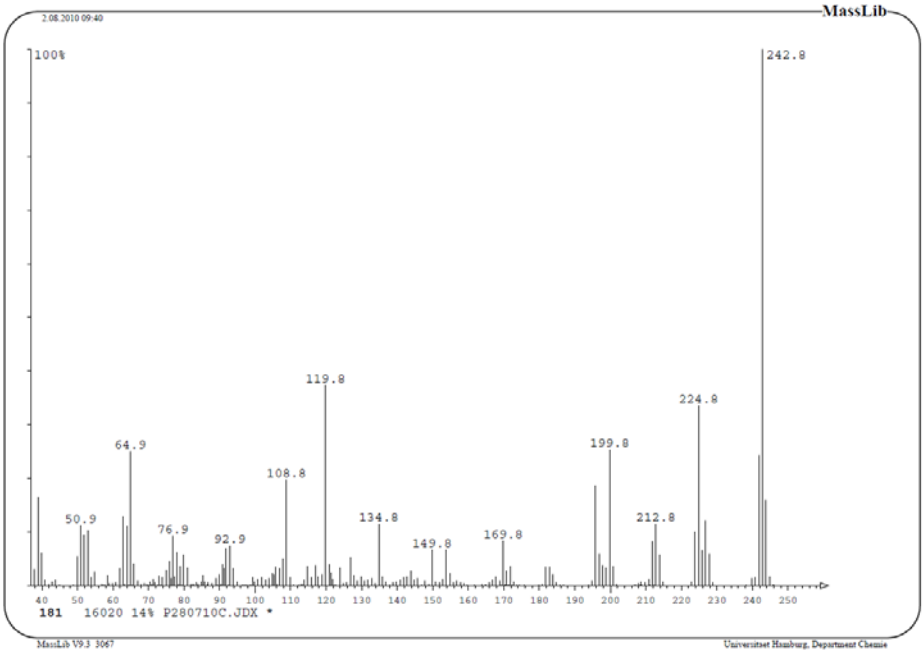


Abbildung 64: EI-MS von Ami-Van

Im Gegensatz zur berechneten Struktur liefert die Kristallstrukturanalyse einen protonierten Iminstickstoff (Ami-Van_N), das heisst, es hat eine Protonenübertragung von O2 nach N1 stattgefunden (s. Abb. 65). Dieses Phänomen lässt sich in Lösung nicht beobachten (es ist keine NH-Resonanz im ^{1}H-NMR zu erkennen). Die berechnete Gleichgewichtsstruktur zeigt erwartungsgemäß die Protonierung des phenolischen Sauerstoffs (Ami-Van_O). Es wurden sowohl von der Konfiguration mit protoniertem Stickstoff als auch von der mit protoniertem Sauerstoff die *Single-Point*-Energien berechnet, um die Energieunterschiede beider Konfigurationen zu ermitteln. Dabei wurden willkürlich die Bindungslängen und -winkel der *berechneten* Struktur, jedoch sowohl die Diederwinkel der *gemessenen* Struktur (Ami-Van_N) als auch die der berechneten Struktur (Ami-Van_O) verwendet. Hier zeigte sich, dass die Struktur mit protoniertem phenolischen Sauerstoff um 130.08 kJ/mol energieärmer ist (zu Details s.u.) als die mit protoniertem Imninstickstoff; mithin eine beachtlich große Energiedifferenz. Abbildung 65 zeigt die Molekülstruktur im *Gaussview Style* mit Bindungslängen:

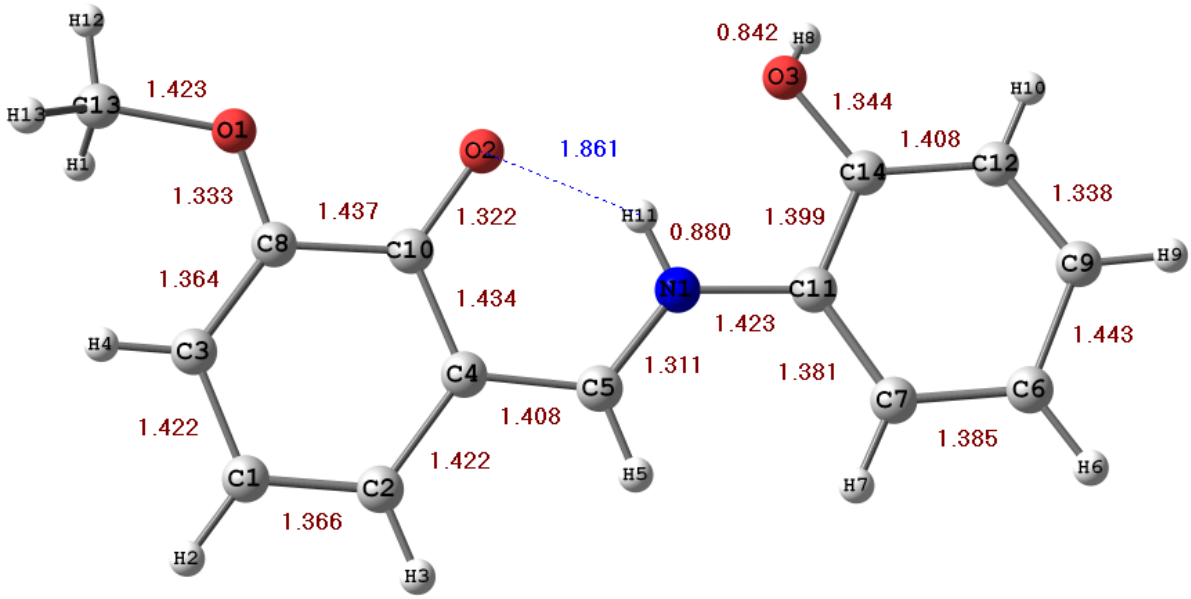


Abbildung 65: Molekülstruktur von Ami-Van

Abbildung 66 zeigt die berechnete Struktur mit dem Protonierungsmuster und den Diederwinkeln wie bei der gemessenen Struktur (Ami-Van_N). Mit dieser Konfiguration ergibt sich die *Singlepoint*-Energie E_N = -821.905741502 a. u.:

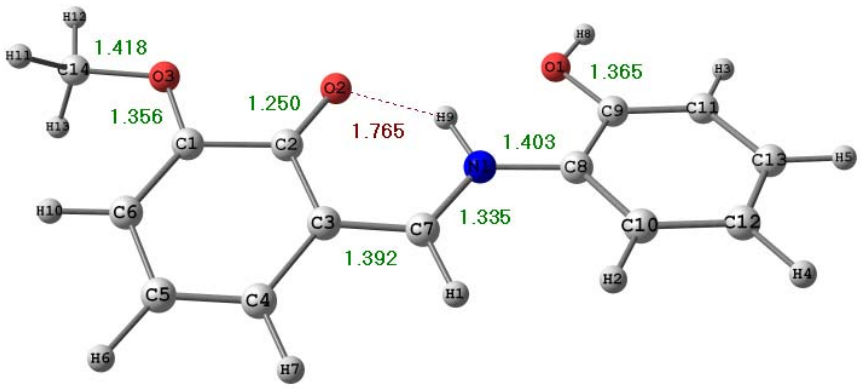


Abbildung 66: Ber. Geometrie von Ami-Van_N

Der wesentliche Diederwinkel C9C8N1C7 beträgt 168.25°: Die beiden Phenylringe sind also um ca. 21° gegeneinander verdreht. Der Bindungswinkel an der Iminbrücke C7N1C8 beträgt 126.95° und ist somit ungewöhnlich groß.

Für die Konfiguration mit protoniertem Phenol-Sauerstoff O2, Ami-Van_O, ergibt sich eine *Singlepoint*-Energie von E_O = -821.955261612 a.u. für folgende Struktur:

.

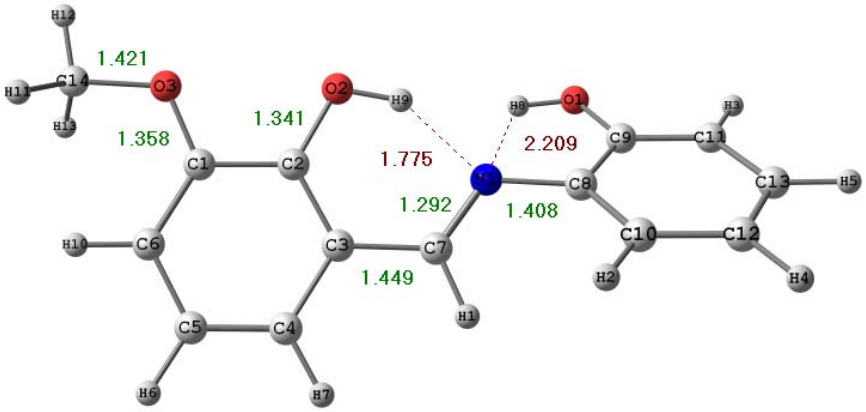


Abbildung 67: Ber. Geometrie von Ami-Van_O

Der wesentliche Diederwinkel C9C8N1C7 liegt hier bei 146.49°, die Drehung der Ebenen der beiden Phenylringe gegeneinander beträgt jetzt ca. 34°. Der Bindungswinkel C7N1C8 an der Iminbrücke ist 120.96°; es liegt also keinerlei ungewöhnliche Winkelaufweitung vor.

Somit ergibt sich der Energieunterschied der beiden Strukturen mit den berechneten *Singlepoint*-Energien:

E_O= -821.955261612 a.u. und

E_N = -821.905741502 a.u. zu

ΔE = 0.04952011 a.u. = 31.0743 kcal/mol = 130.0770 kJ/mol

Die Berechnung liefert also eine Struktur, in der der Phenol-Sauerstoff protoniert ist. Diese Variante, Ami-Van_O, ist vermutlich auch die in Lösung vorliegende Struktur. Bei der Kristallisation fällt die am Amin-Stickstoff N2 protonierte Variante Ami-Van_N an. Der hierfür erforderliche zusätzliche Energieaufwand von ca. 130 kJ/mol wird offenbar durch frei werdende Kristallisationsenergie überkompensiert.

3.3 Komplexe

Neben den Ausführungen zur Darstellung und Untersuchung von Oxidovanadium(IV)-Schiffbase-Komplexen wird auch kurz auf einige Oxidovanadium(V)-Komplexe mit Schiffbase-Liganden eingegangen werden. Die Betrachtung einer derart großen Anzahl von Komplexen war nötig, um die Verlässlichkeit des hier verwendeten Verfahrens in Hinblick auf den im einleitenden Teil dieser Arbeit genannten Modellcharakter für die Bindung von Bromid im aktiven Zentrum der Bromoperoxidase sicherzustellen.

3.3.1 Rechnungen zu bekannten Komplexen

Am Beispiel von Vanadysulfat und Vanadylacetylacetonat (Kap. 3.1.2 und Kap. 3.1.3) hatten wir ein Verfahren (Micera 2009) kennengelernt, das es erlaubt, vorläufige Strukturinformationen von Oxidovanadium(IV)-Komplexen zu erhalten, ohne Röntgendiffraktions- oder wenigstens Röntgenabsorptionsdaten zur Verfügung zu haben. Mit B3LYP und einem gewählten Basissatz wird eine optimierte Struktur berechnet. Auf Basis dieser Geometrie werden dann mit BHandHLYP unter Verwendung desselben Basissatzes die zugehörigen ESR-Parameter berechnet. Der Vergleich dieser Daten mit denjenigen aus Tieftemperatur-ESR-Messungen erlaubt eine Beurteilung der Qualität des Strukturmodells. Beträgt erfahrungsgemäß der Unterschied zwischen berechneter und gemessener paralleler Komponente der Hyperfein-kopplungskonstanten weniger als zwei Prozent, so lässt sich von einem brauchbaren Modell sprechen. In diesem Kapitel werden wir dieses Verfahren auf Oxidovanadium(IV)-Schiffbase-Komplexe (Ebel 2006) anwenden, von denen neben ESR-Daten auch Kristallstrukturdaten vorlagen, so dass sich die Qualität der berechneten Modelle wie des ganzen Verfahrens direkt überprüfen lässt. Die Schiffbaseliganden enthalten *S*-Serin und o-Vanillin (Ser-Van-$H_2$0-VO), sowie *S*-Tyrosin und o-Naphthylaldehyd (Tyr-Naph-H_2O-VO) als konstituierende

Komponenten. Ein Wassermolekül dient jeweils als zusätzlicher äquatorialer Ligand.

3.3.1.1 Ser-Van-H_2O-VO

Als erstes soll der Serinkomplex betrachtet werden, bei dem der Schiffbase-Ligand durch Kondensation von *S*-Serin mit o-Vanillin entstanden ist. Die berechnete Struktur von [Vanadyl(IV)(H_2O){*S*-*N*-(3-methoxy-salicylidenamino)-3-hydroxypropanoat}], abgekürzt als Ser-Van-H_2O-VO, zeigt die Abb. 68:

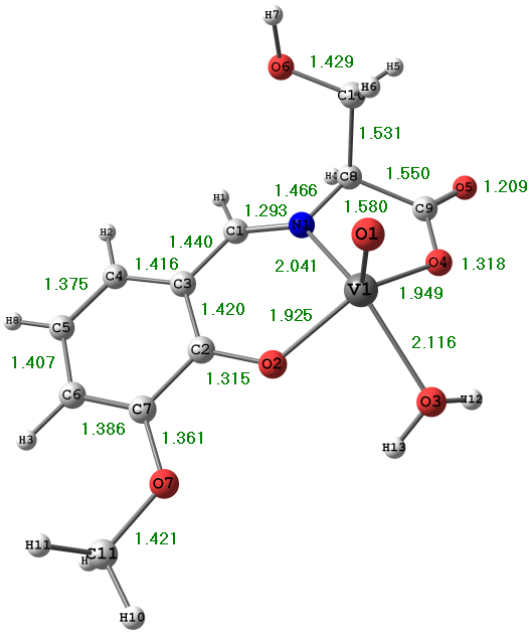


Abbildung 68: Ber. Struktur von Ser-Van-H_2O-VO

Den Vergleich der berechneten und gemessenen Komponenten der Hyperfein-kopplungskonstanten zeigt die folgende Aufstellung:

Komponente	berechnet (10^{-4} cm^{-1})	gemessen (10^{-4} cm^{-1})
A_x	-63.92	-64.53
A_y	-62.89	-64.53
A_z	-167.72	-170.12

Die Abweichung zwischen den parallelen Komponenten liegt unter zwei Prozent. Ein direkter Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Strukturdaten liefert einen noch direkteren Hinweis auf die Brauchbarkeit der berechneten Struktur und somit des Verfahrens. Daher werden im Folgenden berechnete und gemessene Bindungslängen und -winkel einander gegenübergestellt, zunächst die Bindungslängen:

Bindungslängen [Å]:		
Bindung	berechnet	gemessen
C9-O5	1.209	1.216
C9-O4	1.318	1.302
V1-O1	1.580	1.596
V1-N1	2.041	2.022
V1-O4	1.949	1.972
V1-O3	2.116	1.979
V1-O2	1.925	1.894

Bei den Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen ergeben sich Abweichungen von unter 0.02 Å. In diesen Bereich der Abweichungen fallen auch die Länge der V=O-Doppelbindung und der Vanadium-Stickstoffbindung. Die Abweichungen bei den anderen Bindungslängen liegen bei maximal 0.03 Å. Eine Voraussage der Richtung der Abweichung ist nicht möglich. Das Ergebnis ist aber als durchaus befriedigend zu bezeichnen. Einige Bindungswinkel werden im Folgenden verglichen:

Bindungswinkel [°]:		
Bindung	berechnet	gemessen
O1V1N1	105.73	103.72
O1V1O4	113.68	107.85
O1V1O3	109.80	108.55
O1V1O2	114.32	109.76

Die Abweichung bei den Bindungswinkeln zwischen gemessener und berechneter Struktur beträgt maximal sechs Grad, und das auch nur bei den Winkeln mit den längeren V-O-Bindungen. Dies stellt ebenfalls ein befriedigendes Ergebnis dar.

Berechneter Diederwinkel [°]:
N1C8C10O6 -67.59

Dieser Winkel in der Größenordnung von ca. -70° wird bei allen Komplexen zu finden sein, die eine chirale Aminosäure als konstituierende Komponente des Schiffbaseliganden enthalten.

3.3.1.2 Tyr-Naph-H_2O-VO

Als zweites Beispiel dient der Tyrosinkomplex mit 2-Hydroxynaphthylaldeyd als Carbonylkomponente:[Vanadyl(IV)(H_20){*S*-*N*-((2-hydroxynaphthyliden-amino)-3(4-hydroxy-phenyl)propanoat}], abgekürzt als Tyr-Naph-H_2O-VO:

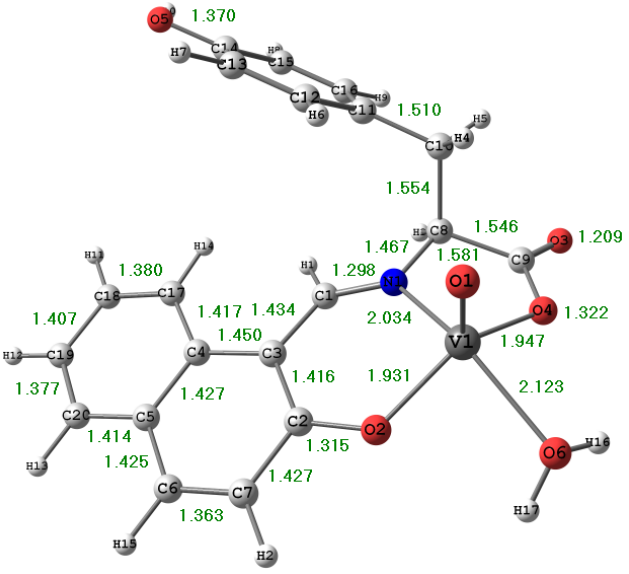


Abbildung 69: Ber. Struktur von Tyr-Naph-H_2O-VO

Zu den Diederwinkeln lagen leider keine Vergleichsdaten vor. Bei Betrachtung der Strukturzeichnug (hier nicht abgebildet) lässt sich vermuten, dass die Unterschiede sehr klein sein dürften.

Berechnete Diederwinkel [°]:
N1C8C10C11 -66.88
C9C10C11C12 96.94

Der erstere dieser beiden Winkel ist mit seinen nahezu -70° charakteristisch für alle Komplexe mit Aminosäuren als Komponenten der Schiffbaseliganden und bedeutet die Richtung der Hauptachse des Phenylrings. Der zweite besagt, dass der Phenylring senkrecht zu einer durch C9, C10 und C11 aufgespannten Ebene liegt. Einige Bindungslängen werden im Folgenden verglichen.

Bindungslängen [Å]:					
Bindung	berechnet	gemessen	Bindung	berechnet	gemessen
V1O1	1.581	1.578	V1O2	1.931	1.910
V1N1	2.034	2.019	C9O3	1.209	1.212
V1O4	1.947	1.982	C9O4	1.322	1.309
V1O6	2.123	1.996	C8C10	1.554	1.551

Bis auf die Vanadium-Sauerstoff-Bindung zum Wasser-Liganden halten sich die Abweichungen, im Bereich unter 0.035 Å, in erträglichen Grenzen. Die Abweichungen bei den Bindungslängen sind nur bei der Carboxylgruppe relevant, da diese diekten Einfluss auf die Bindungswinkel an der Vanadylgruppe haben. Die anderen Bindungswinkel werden durch die Rechnung tadellos wiedergegeben.

Bindungswinkel: [°]:		
Atome	berechnet	gemessen
O1V1N1	106.12	106.62
Atome	berechnet	gemessen
O1V1O4	115.02	108.50
O1V1O6	109.37	108.55
O1V1O2	114.33	107.33

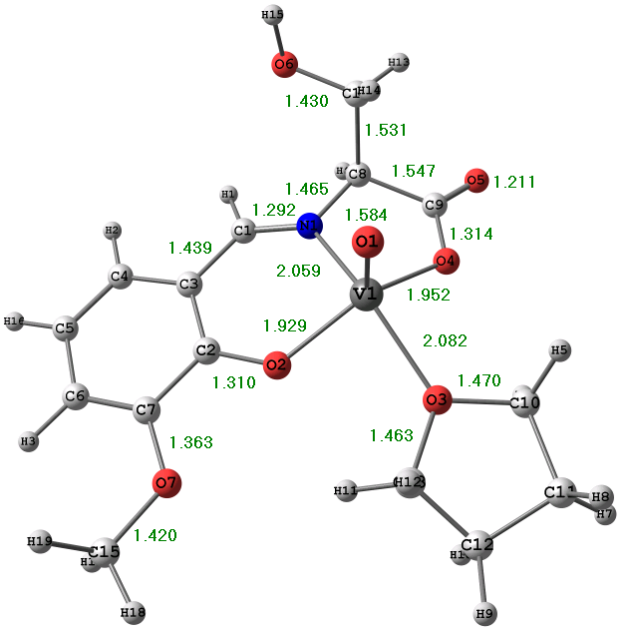
Die maximale Abweichung beträgt hier sieben Grad. Diese Abweichungen ergeben sich im Endeffekt aus den etwas anderen Bindungslängen an der Carboxylgruppe. Die folgende Aufstellung zeigt die berechneten und gemessenen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten im Vergleich. Die Abweichungen liegen hier unter einem Prozent.

Komponente	berechnet (10^{-4} cm^{-1})	gemessen (10^{-4} cm^{-1})
A_x	-65.6	-65.3
A_y	-64.7	-64.5
A_z	-170.7	-170.2

Bei den ESR-Daten, die ja auf diesen Geometrien basieren, ergaben sich bei beiden Komplexen Abweichungen von unter zwei Prozent. Da wir hier also wieder sehr brauchbare Ergebnisse erzielen konnten, erhob sich jetzt die Frage, ob wir durch Substitution des Wasserliganden durch THF eine vernünftige Reduzierung der parallelen Hyperfeinkopplungskonstante, wie sie durch die Additivitätsregel vorhergesagt wird (s. Kap. 2.3.1), in unseren ESR-Berechnungen erhalten würden. So wurden die folgenden beiden Komplexe, die neu synthetisiert (siehe unten) wurden, untersucht.

3.3.1.3 Ser-Van-THF-VO

Zunächst wird der entsprechende Serinkomplex betrachtet, [Vanadyl(IV)(THF){*S*-*N*-(3-methoxy-salicylidenamino)-3-hydroxypropanoat}], dessen berechnete Struktur in Abb. 70 zu sehen ist.



:

Abbildung 70: Ber. Struktur von Ser-Van-THF-VO

Beim wesentlichen Diederwinkel zeigt sich praktisch kein Unterschied zum Komplex mit dem Wasserliganden.

<u>Diederwinkel [°]:</u>

N1C8C14O6 -67.79

Beim wesentlichen Diederwinkel, N1C8C14O6 = -79.79°, zeigt sich praktisch kein Unterschied zum Komplex mit dem Wasserliganden.

Interessant ist die Bindungslänge zum Sauerstoff des koordinierten THF: Dieser Sauerstoff ist um acht pm näher am Vanadium, als der des Wassers im analogen Komplex.

Bindungslängen [Å]:			
V1O1	1.584	V1O3	2.082
V1N1	2.059	V1O2	1.929
V1O4	1.952	C9O4	1.314

Erwartungsgemäß ändert sich an der Geometrie ansonsten wenig. Bei den Bindungswinkeln zeigen sich kaum Unterschiede.

Bindungswinkel [°]:			
O1V1N1	104.65	N1V1O4	78.77
O1V1O4	111.86	O4V1O3	86.21
O1V1O3	105.42	O3V1O2	86.22
O1V1O2	112.49	O4C9O5	125.62
N1V1O2	86.25	C1N1C8	120.55

Die berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante zeigt folgende Aufstellung:

$A_x = -60.8 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -60.1 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -164.8 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Tatsächlich wird hier für die parallele Komponente eine Reduzierung gegenüber dem Aquakomplex um ca. $3 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$ erhalten.

Betrachten wir jetzt als zweiten Fall den entsprechenden Tyrosinkomplex.

3.3.1.4 Tyr-Naph-THF-VO

Die berechnete Struktur dieses Komplexes, [Vanadyl(IV)(THF){*S*-*N*-(2-hydroxy-naphthylidenamino)-3(4-hydroxy-phenyl)propanoat}], ist in Abb. 71 dargestellt:

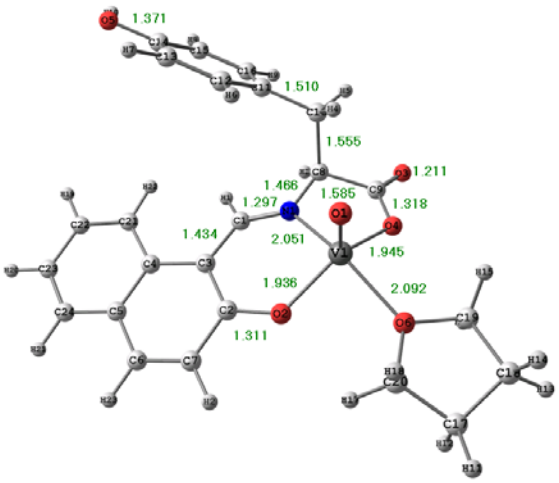


Abbildung 71: Ber. Struktur von Tyr-Naph-THF-VO

Wichtige Strukturparameter sind folgend aufgelistet:

Diederwinkel [°]:			
N1C8C10C11	-68.06	C8C10C11C12	98.49

Die Diederwinkel ändern sich gegenüber dem Aquakomplex also nur marginal.

Bindungslängen [Å]:			
V1O2	1.585	V1O6	2.092
V1N1	2.051	V1O2	1.936
V1O4	1.945	C9O4	1.318

Der Sauerstoff des THF kommt dem Vanadium um 0.03 Å näher als der von H_2O. Bei den Bindungswinkeln zeigen sich kaum nennenswerte Unterschiede:

Bindungswinkel [°]:			
O1V1N1	104.85	O4V1O6	85.63
O1V1O4	113.61	O6V1O2	86.98
O1V1O6	104.02	C1N1C8	120.38
O1V1O2	112.82	C8C9O4	113.61
O2V1N1	85.62	O3C9O4	125.28

Für die Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten ergeben sich folgende Werte:

$A_x = -58.5 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -57.8 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -163.6 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Die berechnete parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten ist tatsächlich um ca. $5 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$ kleiner als im Falle des Wasser-Liganden.
Nachdem die Vortests erfolgreich beendet waren, konnte dieses Verfahren nunmehr auf Oxidovanadium(IV)-Komplexe mit bromhaltigen Schiffbase-Liganden übertragen werden.

3.3.2 Allgemeines zu Oxidovanadium(IV)-Komplexen

Alle Komplexe mit Schiffbasen, die eine Aminosäure als konstituierende Aminkomponente enthalten, wurden in einer Eintopf-Reaktion (Costa Pessoa 1999) aus Vanadylsulfat, der entsprechenden Aminosäure und dem entsprechenden Salicylaldehyd unter Pufferung mit Natriumacetat dargestellt. Als zweiter Ligand wurden sowohl Wasser als auch Methanol, aber vor allem Tetrahydrofuran verwendet. Nach einem anderen Syntheseweg wurden die Aminophenol- und Salenkomplexe dargestellt: Die fertigen Schiffbasen wurden mit Vanadylacetylacetonat in Lösung zur Reaktion gebracht.
Alle Komplexe wurden IR-spektroskopisch, durch FAB-MS und ESR-spektroskopisch untersucht. Von ausgewählten Komplexen wurden auch Röntgenabsorptionsspektren angefertigt (s. Kap. 3.6., S. 196):
Von allen Komplexen, die einen bromierten Salicylaldehyd als konstituierende Komponente enthalten, ebenso wie von ausgewählten bromfreien Komplexen, wurden mit Hilfe von DFT-Methoden optimierte Strukturen berechnet. Dies geschah mit B3LYP als Funktional und dem *triple-zeta*-Basisatz 6-311 g ++ d, p. Der *Scaling*-Faktor für diese Kombination aus Funktional und Basissatz beträgt 0.9613. Von diesen optimierten Strukturen wurden mit Hilfe des Funktionals

BHandHLYP und demselben Basissatz die ESR-Parameter berechnet und mit den gemessen verglichen.
Von jeder Komplexklasse, geordnet nach den konstituierenden Aminkomponenten, wird im Folgenden jeweils mindestens ein Vertreter kurz diskutiert. Eine gewisse Redundanz lässt sich dabei leider nicht vermeiden.

3.3.3 Oxidovanadium(IV)-Glycin-Komplexe

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte wie oben beschrieben: Als erstes Beispiel für die Glycin-Komplexe soll [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(3-brom-5-nitro-salicylidenamino)-acetat}] betrachtet werden (Gly-3-Br-THF-VO): Schematisch ist dessen Darstellung im Folgenden gezeigt:

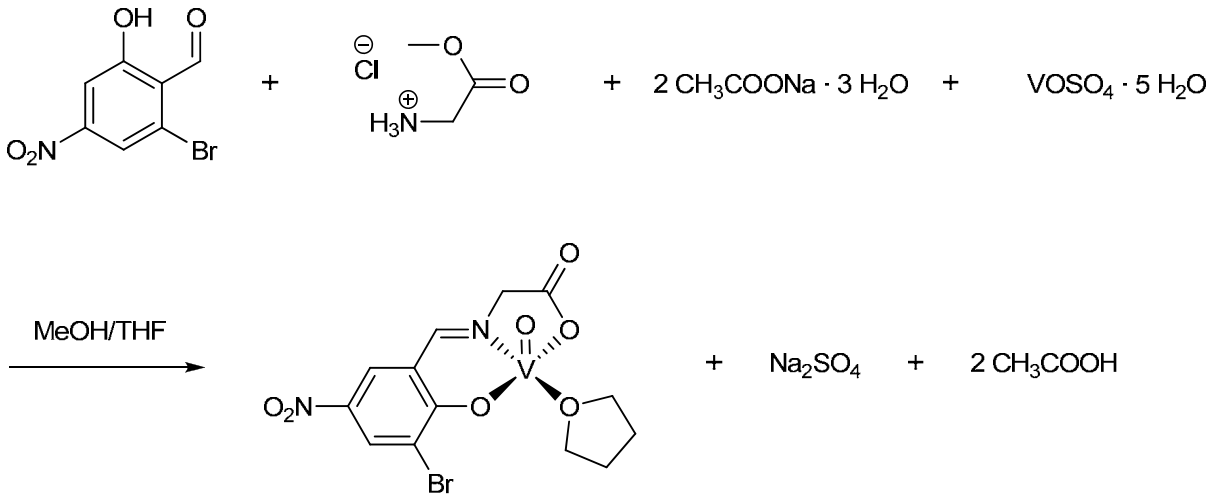


Abbildung 72: Darstellung von Gyl-3-Br-THF-VO

Die berechnete Struktur dieser Verbindung zeigt die nächste Abbildung:

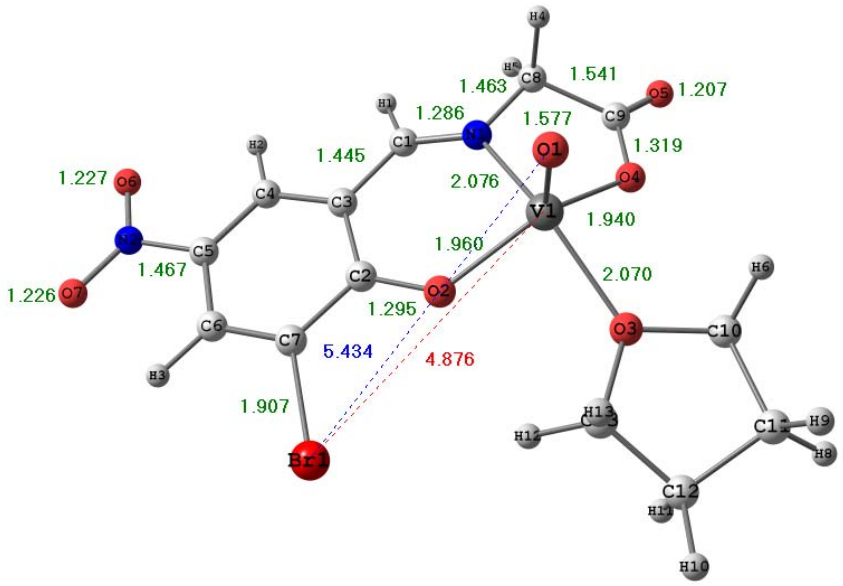


Abbildung 73: Ber. Struktur von Gyl-3-Br-THF-VO

Diese Struktur zeigt die wesentlichen und grundlegenden Merkmale aller Schiffbasekomplexe mit einer Aminosäure als konstituierender Aminkomponente. Der Komplex ist annähernd quadratisch-pyramidal aufgebaut, mit dem doppelt gebundenen Sauerstoff der Vanadyleinheit an der Spitze. Die Schiffbase koordiniert über einen Phenolatsauerstoff, den Iminstickstoff und einen Carboxylatsauerstoff. Der Sauerstoff des THF besetzt die vierte Position an der Basis. Der Vanadium-Sauerstoff-Abstand der VO-Doppelbindung beträgt in diesem Fall 1.577 Å, liegt also in einem prinzipiell vernünftigen Bereich, wie wir durch Vergleich mit den gemessenen Werten der oben beschriebenen Komplexe sehen konnten, die zwischen 1.578 und 1.596 Å lagen. XAS-Messungen ähnlicher Komplexe stützen dies (s. Kap. 3.6).

Folgende Aufstellung zeigt die wesentlichen Bindungslängen dieses Komplexes:

Bindungslängen [Å]:			
V1O1	1.577	V1N1	2.076
V1O4	1.940	C1N1	1.286
V1O3	1.939	N2O6	1.227
V1O2	1.960	C7Br1	1.907

Besondere Aufmerksamkeit verdient hier die Länge der Brom-Kohlenstoffbindung von 1.907 Å, die hervorragend mit gemessenen Werten für sp^2-gebundenes Brom übereinstimmt. Bei der hier vorliegenden Koordination über den Carboxylatsauerstoff ergibt sich ein Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand von 1.319 Å, der sich ebenfalls nur unwesentlich von gemessenen Werten unterscheidet. In einer Entfernung von 2.070 Å vom Vanadium findet sich der Sauerstoff des koordinierten Tetrahydrofurans. Die Bindungswinkel rund um das Vanadium liegen in einem Bereich von 104 bis 112 Grad, wie folgende Aufstellung zeigt:

Bindungswinkel [°]:			
O1V1N1	103.95	O1V1O2	111.61
O1V1O4	112.53	O4C9O5	125.71
O1V1O3	105.06	C1N1C8	121.23

Auch für die Carboxylat- und Imin-Gruppierung liegen die Werte nur marginal über denen, die für ähnliche Komplexe gemessenen wurden.
Mit dieser aus der Rechnung resultierenden Geometrie ergeben sich folgende Werte für die Komponenten der berechneten der Hyperfeinkopplungskonstanten:

$A_x = -65.9 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -64.4 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -169.8 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

In Abbildung 74 ist das Tieftemperatur-ESR-Spektrum (rot) und die Simulation (blau) gezeigt:

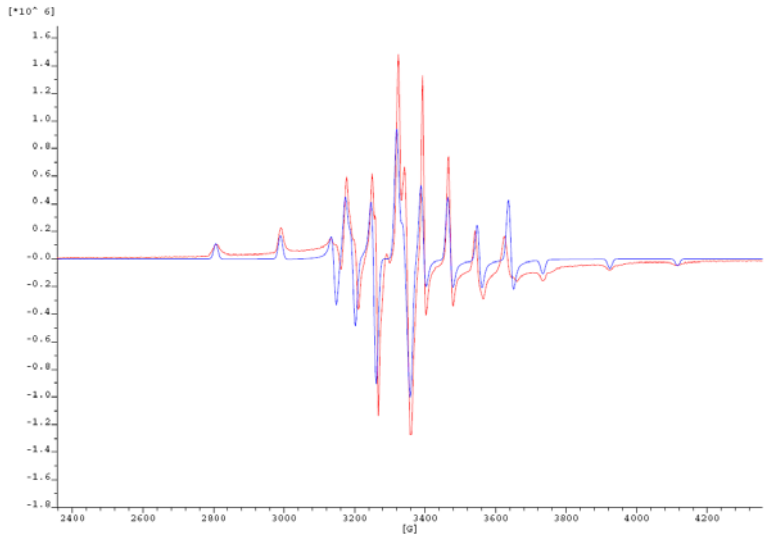


Abbildung 74: TT-ESR-Spektrum von Gly-3-Br-THF-VO

Der Simulation des Tieftemperatur-ESR-Spektrums können folgende Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante entnommen werden:

A_x = -66.0·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -66.0·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -170.6·10^{-4} cm^{-1}

Die Abweichung zwischen berechneter und gemessener paralleler Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten beträgt mit 0.8·10^{-4} cm^{-1} weniger als ein Prozent. Folgende Aufstellung zeigt die berechneten und gemessenen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante für alle in dieser Arbeit untersuchten bromhaltigen Glycinkomplexe:

Verb.	ber.	gem.	Verb.	ber.	gem.
Gly-3-Br	(10^{-4} cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})	Gly-5-Br	(10^{-4} cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})
A_x	-64.9	66.0	A_x	-63.7	64.7
A_y	-64.4	66.0	A_y	-62.0	64.7
A_z	-169.8	170.6	A_z	-169.7	170.5
Verb.	ber.	gem.	Verb.	ber.	gem.
Gly-4-Br	(10^{-4} cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})	Gly-6-Br	(10^{-4} cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})
A_x	-63.7	66.2	A_x	63.1	-63.6

Verb.	ber.	gem.	Verb.	ber.	gem.
A_y	-62.5	66.2	A_y	63.1	-63.6
A_z	-169.1	170.9	A_z	168.8	-168.2

Wie dieser Aufstellung zu entnehmen ist, liegen die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten unter einem Prozent, so dass hier von guten Strukturmodellen zu sprechen ist.

Im IR-Spektrum von Gly-3-Br zeigen sich folgende wesentliche Schwingungen: die Imin-Schwingung erscheint bei 1636 cm^{-1}, die Carboxylatschwingung bei 1589 cm^{-1}, die symmetrische Nitroschwingung bei 1553 cm^{-1}, die asymmetrsiche Nitroschwingung bei 1334 cm^{-1}, die C-Br-Schwingung bei 1088 cm^{-1} und die Schwingung der VO-Doppelbindung bei 979 cm^{-1}. Alle Schwingungsfrequenzen der anderen Oxidovanadium(IV)-Komplexe liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei den entsprechenden Schiffbasen. Größere Abweichungen gibt es bei der VO-Doppelbindung. Hier haben wir eine Bandbreite von 972 bis 992 cm^{-1}.

Wenn jetzt das Tetrahydrofuran durch Wasser ersetzt wird, erwarten wir eine Erhöhung der parallelen Komponente A_z:

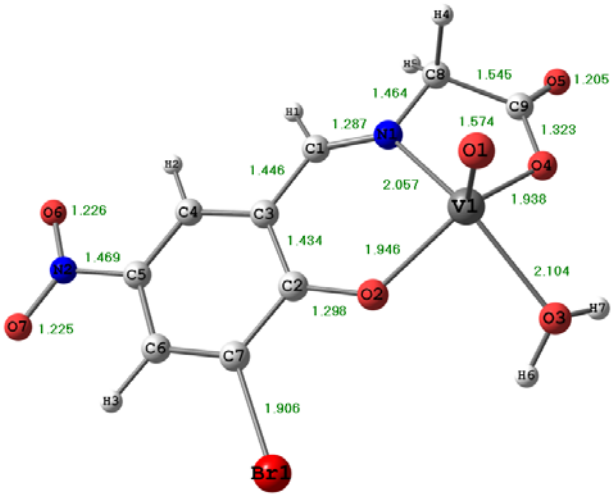


Abbildung 75: Ber. Struktur von Gyl-3-Br-H_2O-VO

Dieser Komplex ist durch folgende Parameter charakterisiert.

Bindungslängen [Å]:			
O1V1	1.574	V1O1	1.946
V1N1	2.057	C7Br1	1.906
V1O4	1.938	C9O5	1.205
V1O3	2.104	C9O4	1.324

Der Sauerstoff des koordinierten Wassers ist um mehr als 0.06 Å weiter vom Vanadium entfernt als der des Tetrahydrofurans beim analogen Komplex.

Bindungswinkel [°]:			
O1V1N1	104.89	O5C9O4	125.72
O1V1O4	114.20	N1C8C9	108.09
O1V1O3	109.09	C1N1C8	121.96
O1V1O2	113.58		

Bei den Winkeln liegen die Änderungen im Marginalbereich. Es zeigen sich also nur relativ geringe Strukturänderungen im Vergleich zum Komplex mit THF als zwetem Liganden

Die Komponenten der berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten dieser Verbindung sind:

$A_x = -67.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -66.3 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -171.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Wir erhalten tatsächlich, wie nach der Additivitätsregel zu erwarten, eine Erhöhung der parallelen Komponente A_z um ca. $2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$.

Beispielhaft für die FAB-Massenspektren ist im Folgenden das Spektrum von Gly-5-Br-THF-VO abgebildet. Der Pseudomolekülionenpeak $[M+H]^+$ ist nicht zu erkennen. Bei anderen Oxidovanadium(IV)-Komplexen ist er schwach zu sehen (siehe unten). Meist tritt, wie hier, der $[M-THF+H]^+$ Peak auf. Bei m/z = 323 und m/z = 325 sind die Bromisotopomeren des Ions zu sehen, das sich durch Abspaltung des koordinierten Tetrahydrofurans ergibt.

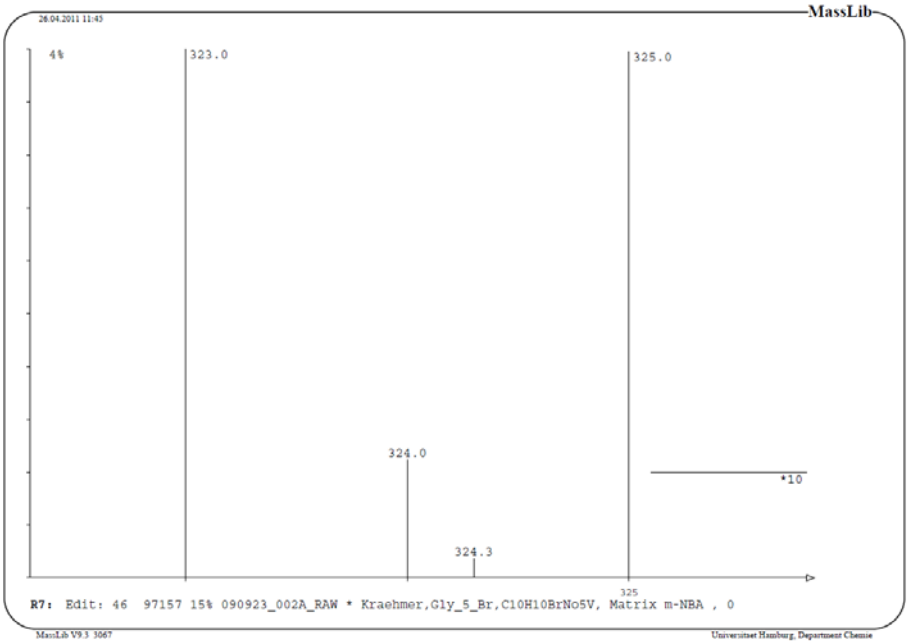


Abbildung 76: FAB-MS von Gly-5-Br-THF-VO

Da diese Komplexe als Modellkomplexe für Bromoperoxidasen dienen sollen, sind hier, wie auch im Folgenden, die Abstände des Sauerstoffs wie des Vanadiums zum Bromatom angegeben. Für die vier bromhaltigen Glycin-komplexe sind diese in der folgenden Aufstellung zu sehen.

Abstände [Å]:				
Gly3			Gly5	
O1Br1	5.434		O1Br1	8.047
V1Br1	4.876		V1Br1	7.525
Gly4			Gly6	
O1Br1	7.587		O1Br1	6.614
V1Br1	7.066		V1Br1	6.099

Aus dieser Aufstellung erkennt man, dass sich mit diesen Komplexen der im Enzym gemessene Abstand (V···Br ca. 4 Å; s. Kap. 3.5.3) kaum modellieren lässt: Das Brom sitzt auf einer festen Postion in einem starren Molekülgerüst; eine hinreichende Annäherung an das Vanadiumzentrum ist so nicht möglich.

Da die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Alanin-, Serin- und Phenylalaninverbindungen nach dem selben Procedere wie bei den Glycinderivaten erfolgte, wird auf die Darstellungsschemata hier ebenso verzichtet, wie auf die detaillierte Auflistung der Strukturparameter.

3.3.4 Oxidovanadium(IV)-Alanin-Komplexe

Als Beispiel für die Alaninderivate soll hier der Komplex: [Vanadyl(IV)(THF){*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-propanoat}] (Ala-3-Br-THF-VO) dienen, dessen berechnete Struktur folgende Abbildung zeigt:

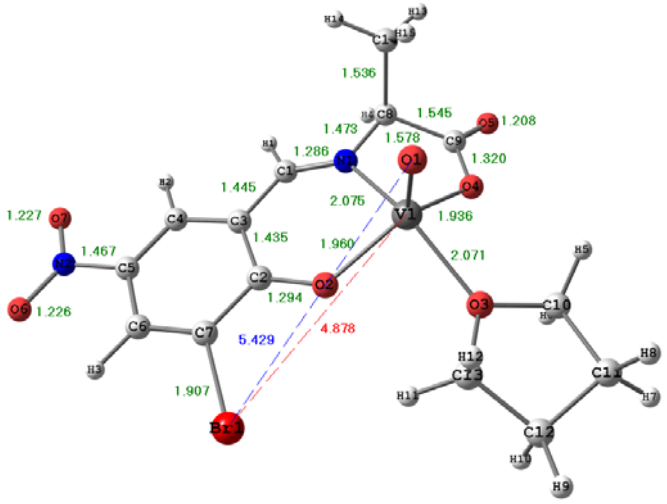


Abbildung 77: Ber. Struktur von Ala-3-Br-THF-VO

Explizit auf geführt sind hier die Brom-Vanadium- und Brom-Sauerstoffabstände:

Abstände [Å]:			
V1Br1	4.878	O1Br1	5.429

Diese Struktur unterscheidet sich kaum von der jenigen des entsprechenden Glycinkomplexes, ebenso wie die mit dieser Geometrie berechneten ESR-Parameter. Zum ESR-Spektrum, das das Vorliegen nur einer Verbindung zeigt, s. Abb. 78.

Die berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten betragen:

$A_x = -65.5 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -63.7 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -169.5 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

In Rot ist das gemessene Spektrum zu sehen, in Blau die Simulation:
Es ist genau eine Verbindung zu erkennen:

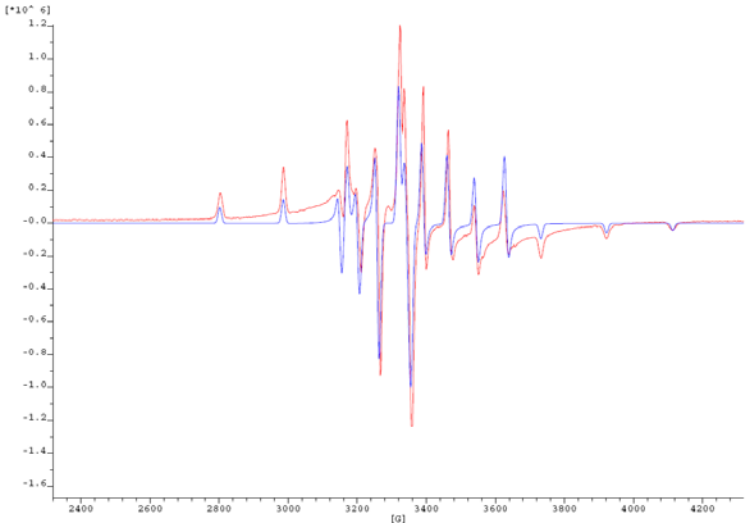


Abbildung 78: TT-ESR-Spektrum von Ala-3-Br-THF-VO

Die gemessenen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante betragen:

$A_x = -64.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -64.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = 171.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Die Abweichung zwischen berechneter und gemessener paralleler Komponente liegt bei ca. einem Prozent. Für die anderen bromhaltigen Alanin-Komplexe ergeben sich ähnlich geringe Abweichungen der ESR-Parameter.
Im gemessenen IR-Spektrum zeigt sich die VO-Schwingung bei 987 cm^{-1}.
Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt des FAB-MS:

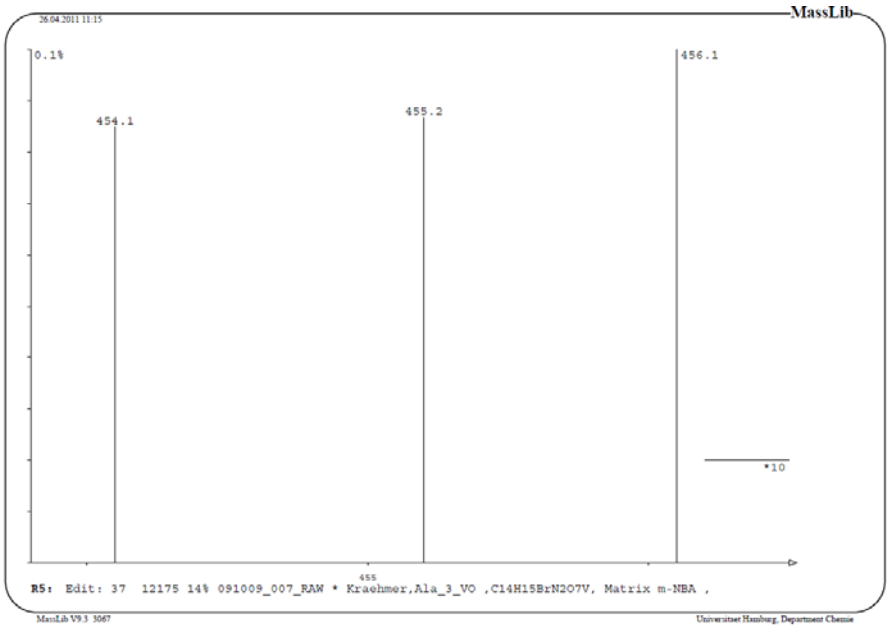


Abbildung 79: FAB-MS von Ala-3-Br-VO

Die Bromisotopomeren des $[M\text{-}THF+H]^+$-Peaks liegen bei m/z = 382 bzw. m/z = 384. Zusätzlich treten auch hier, wie in vielen anderen Komplexen dieses Typs, ganz schwach die Bromisotopomeren des Quasimolekülionenpeaks $[M+H]^+$ bei m/z = 454.1 bzw. m/z = 456.1 auf (s.Abb.79).

3.3.5 Oxidovanadium(IV)-Serin-Komplexe

Anhand der Serinkomplexe sollen die Strukturen zweier Komplexe mit der selben Aminkomponente, aber unterschiedlicher Aldehydkomponente verglichen werden. Die berechnete Struktur der ersteren Verbindung [Vanadyl(IV)(THF)-{*S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat}] (Ser-3-Br-VO) zeigt die Abb. 80:

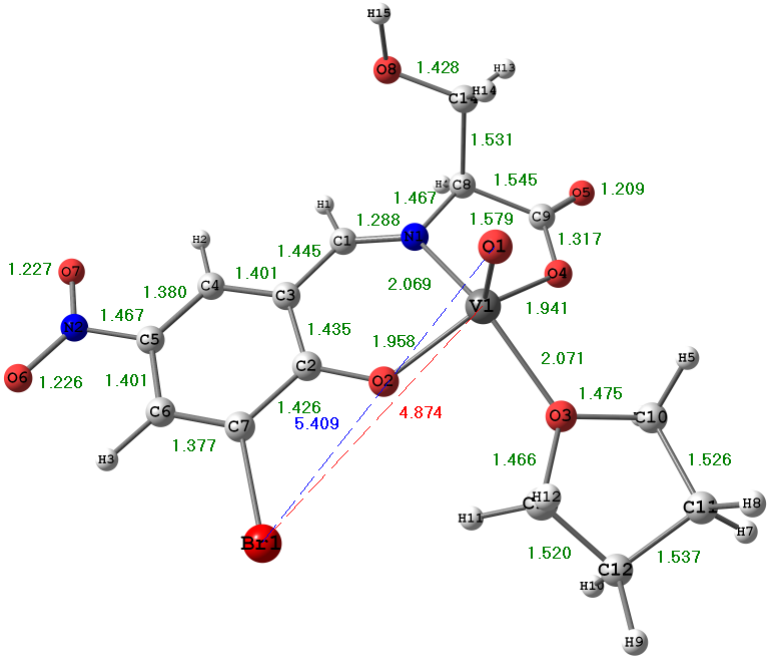


Abbildung 80: Ber. Struktur von Ser-3-Br-THF-VO

Die Bromvanadium- und Bromsauerstoffabstände sind folgend aufgeführt:

Abstände [Å]:			
V1Br1	4.874	O1Br1	5.409

Die Geometrie zeigt nichts erwähnenswert Neues. Die mit dieser Geometrie berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten betragen:

A_x = -64.7·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.8·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -168.3·10^{-4} cm^{-1}

Zum gemessenen Tieftemperatur-EPR-Spektrum (rot) und der Simulation (blau) s. Abb. 81:

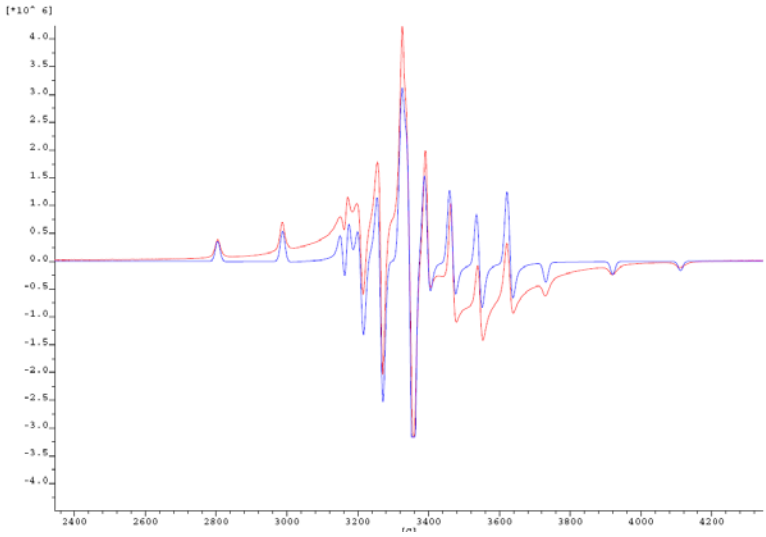


Abbildung 81: TT-ESR-Spktrum von Se-3-Br-THF-VO

Die gemessenen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten betragen:

A_x = -62.8·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.8·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -171.3·10^{-4} cm^{-1}

Der Unterschied der parallelen Komponenten liegt wieder unter zwei Prozent. Das berechnete Modell darf somit als brauchbar bezeichnet werden.

Die Darstellung von [Vanadyl(IV)(THF){*S*-Methyl-*N*-(5-brom-salicylidenamino)-3-hydroxypropanoat}] (Ser-5-Br-THF-VO) läuft nach demselben Procedere wie oben beschrieben.

Die Bromvanadium- und Bromsauerstoffabstände sind folgend aufgeführt:

Abstände [Å]:			
V1Br1	7.508	O1Br1	7.979

Die zugehörige Struktur zeigt Abb. 82:

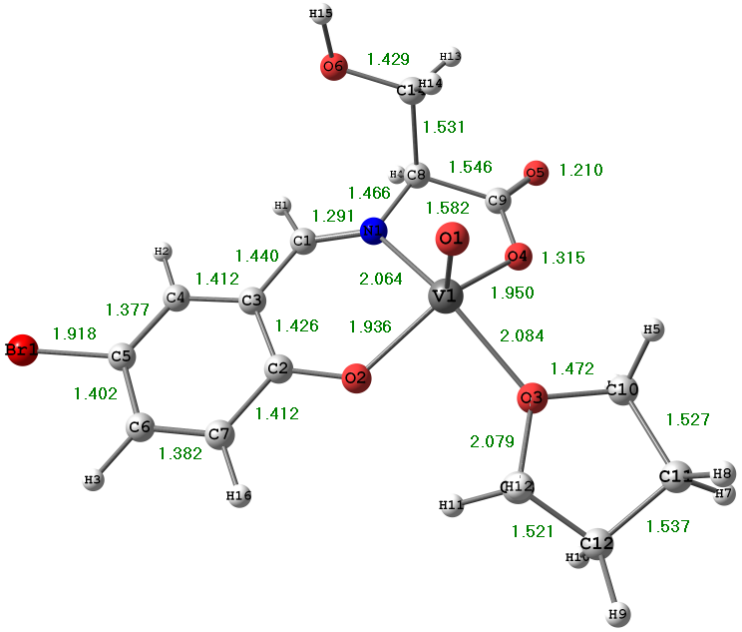


Abbildung 82: Ber. Struktur von Ser-5-Br-THF-VO

Im FAB-MS sieht man die Bromisotopomeren des $[M+H]^+$-Peaks bei m/z = 425.2 bzw. m/z = 427.2:

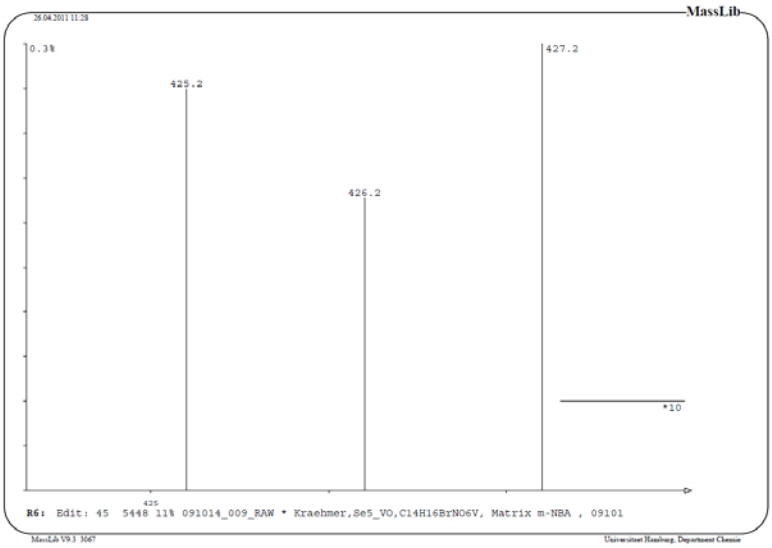


Abbildung 83: FAB-MS von Ser-5-Br-THF-VO

Die berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten lauten:

A_x = -59.9·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -57.9·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -166.1·10^{-4} cm^{-1}

Abbildung 84 zeigt das zugehörige Tieftemperatur-ESR-Spektrum:

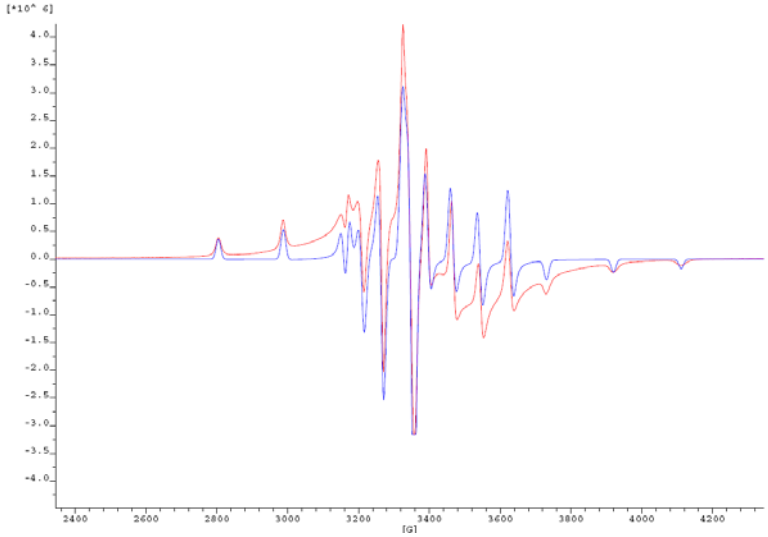


Abbildung 84: TT-ESR von Ser-5-Br-THF-VO

Die gemessenen Komponenten der Hyperfeinkopplung lauten:

A_x = -57.9·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -57.9·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -168.5·10^{-4} cm^{-1}

Die Abweichung beträgt hier 2.5·10^{-4} cm^{-1}, was weniger als zwei Prozent entspricht.

Fazit. Die andere Stellung des Broms am aromatischen Ring hat weder auf die Struktur noch auf die ESR-Parameter einen größeren Einfluss.

3.3.6 Oxidovanadium(IV)-Phenylalanin-Komplexe

Die Darstellung von [Vanadyl(IV)(THF){*S*-*N*-(3-brom-5-nitro-salicylidenamino)-3-phenylpropanoat}] (Phe-3-Br-THF-VO) erfolgte nach der üblichen Vorgehensweise. Zur berechneten Struktur s. Abb. 85:

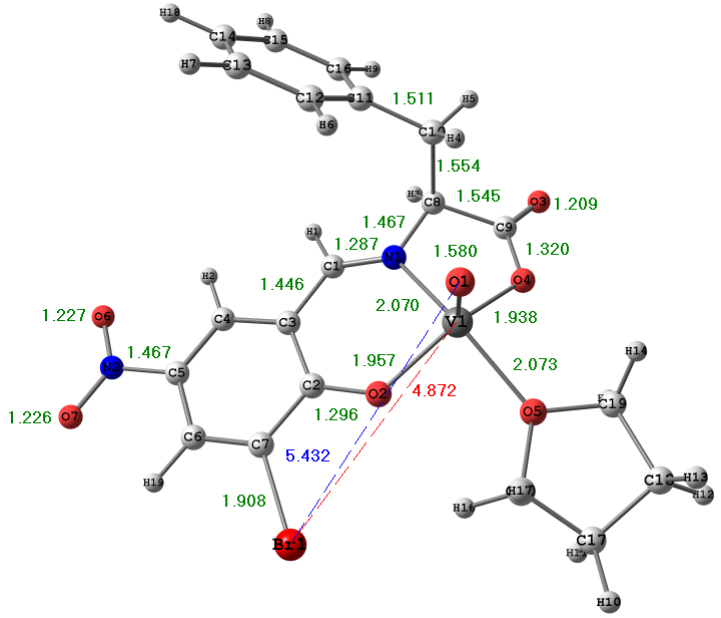


Abbildung 85: Ber. Struktur von Phe-3-Br-THF-VO

Folgende Strukturparameter seien hier erwähnt:

Abstände [Å]:		Diederwinkel [°]:	
O1Br1	5.432	N1C8C10C11	-66.50
V1Br1	4.872	C8C10C11C12	100.70

Die Rechnung ergibt folgende ESR-Parameter:

$A_x = -63.4 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -62.1 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -168.3 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Aus der Simulation lassen sich diese Werte ablesen:

$A_x = -61.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -61.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -171.3 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Die Abweichungen liegen wieder unter zwei Prozent. Das Modell ist demzufolge brauchbar.

Folgende Abbildung zeigt das gemessene ESR-Spektrum (rot) mit der Simulation (blau):

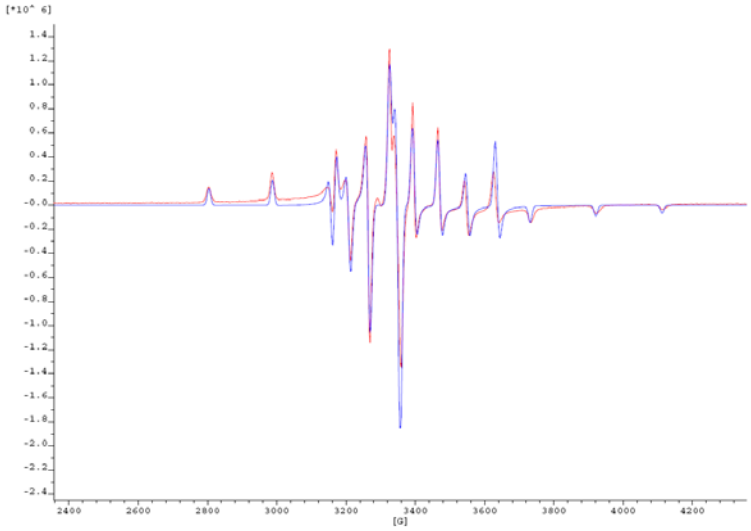


Abbildung 86: TT-ESR von Phe-3-Br-THF-VO

3.3.7 Oxidovanadium(IV)-Tyrosin-Komplexe

Die Darstellung der Tyrosinkomplexe erfolgte wie im Schema in Abb.87 am Beispiel von Tyr-3-Br-THF-VO gezeigt; zur berechneten Struktur s. Abb. 88:

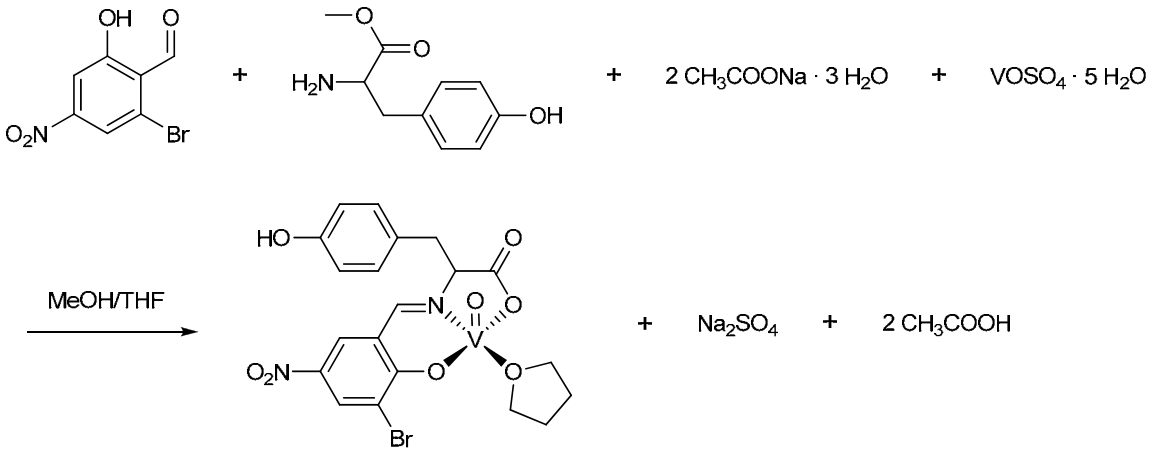


Abbildung 87: Darstellung von Tyr-3-Br-THF-VO

Die berechnete Struktur zeigt diese Abbildung:

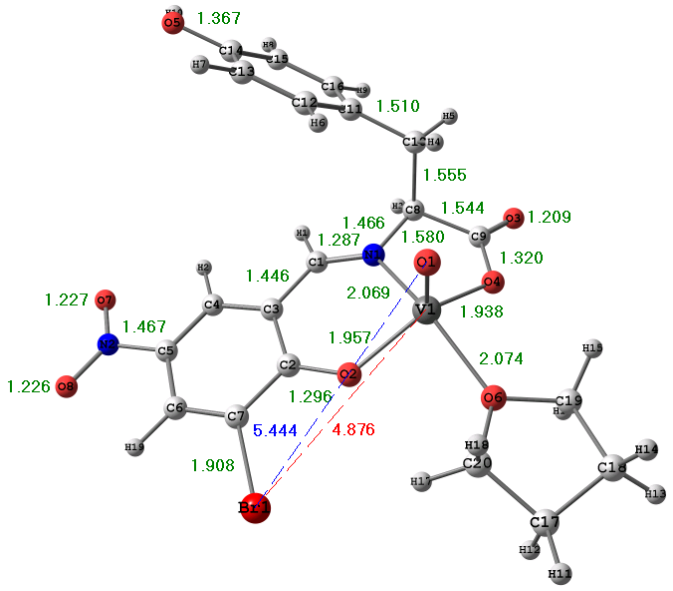


Abbildung 88: Ber. Struktur von Tyr-3-Br-THF-VO

Die wesentlichen Strukturparameter zeigen die folgenden Aufstellungen:

Abstände [Å]:		Diederwinkel [°]:	
O1Br1	5.444	N1C8C10C11	-64.38
V1Br1	4.876	C8C10C11C12	99.08

Die Diederwinkel unterscheiden sich nur unwesentlich von denen von Tyr-Naph-THF-VO (s. Kap. 3.3.1.4).

Bindungslängen [Å]:			
V1O1	1.580	V1N1	2.069
V1O4	1.938	C1N1	1.287
V1O6	2.074	N2O7	1.227
V1O2	1.957	C7Br7	1.908

Sowohl die V=O-Bindung als auch die sehr kritische C-Br-Bindung werden hier sehr gut getroffen. Auch die anderen Bindungslängen zeigen keine überraschenden Abweichungen.

Bindungswinkel [°]:			
N1C8C9	106.97	O1V1O4	112.63
O3C9O4	125.32	O1V1O6	104.64
C1N1C8	120.74	O1V1O2	111.44
O1V1N1	104.04		

Der Winkel an der Imingruppe ist mit 120.74° kaum verzerrt, und auch alle anderen Winkel unterscheiden sich kaum von der zum Vergleich herangezogenen Struktur von Tyr-Naph-H_2O-VO. Den berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten sind die gemessenen Werte hier gegenübergestellt.

Komponente	gemessen (10^{-4} cm^{-1})	berechnet (10^{-4} cm^{-1})
A_x	-62.1	-63.2
A_y	-62.1	-61.5
A_z	-170.2	-167.0

Die Abweichungen liegen bei ca. zwei Prozent. Das gemessene ESR-Spektrum (rot) mit der Simulation (blau) zeigt Abb. 89, das FAB-MS Abb. 90:

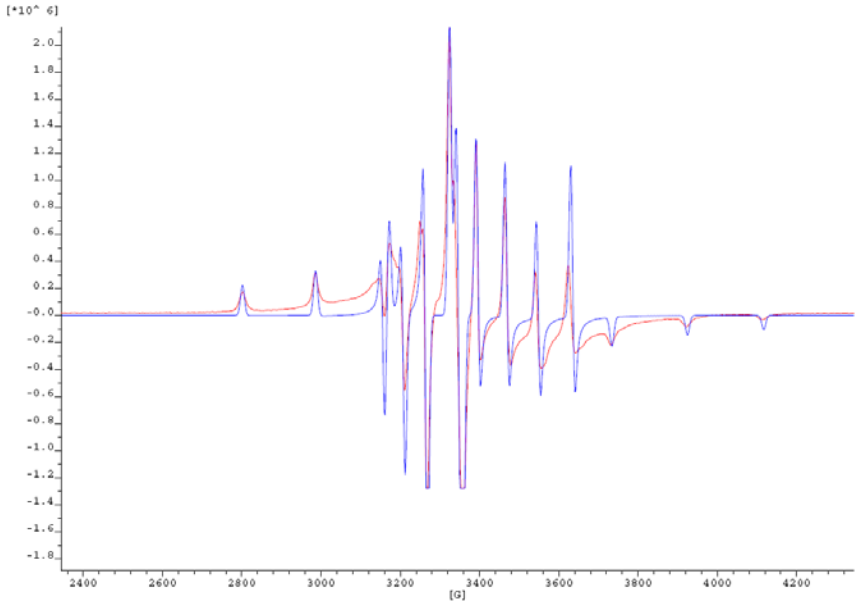


Abbildung 89: TT-ESR-Spektrum von Tyr-3-Br-THF-VO

Diese Abbildung zeigt das FAB-MS dieser Verbindung:

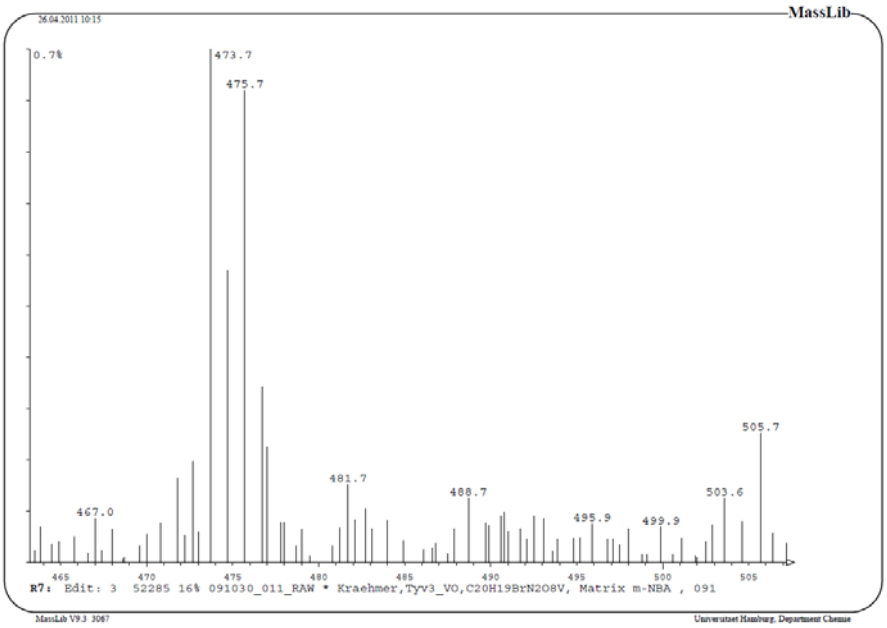


Abbildung 90: FAB-MS von Tyr-3-Br-THF-VO

Bei m/z = 473.7 und m/z = 476.7 sind die Bromisotopomeren des $[M\text{-}THF+H]^+$-Peaks zu sehen, der wie üblich bei diesen Komplexen, durch Abspaltung des THF-Liganden entsteht.

Im der untenstehenden Aufstellung sind die Bromsauerstoff- und Bromvanadium-Abstände der bromhaltigen Tyrosin-Komplexe zusammengestellt:

Abstände [Å]:				
Tyr3			Tyr5	
O1Br1	5.444		O1Br1	8.019
V1Br1	4.876		V1Br1	7.515
Tyr4			Tyr5	
O1Br1	7.570		O1Br1	6.645
V1Br1	7.060		V1Br1	6.102

Der kleinste hier erkennbare Bromvanadium-Abstand beträgt ca. 4.9 Å bei Tyr3.

Mit keinem dieser Komplexe, bei denen das Bromatom an den aromatischen Ring, also an ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, lässt sich der beobachtete Bromvanadiumabstand von ca. 3.6 - 4.1 Å (Littlechild 2009) modellieren.

3.3.8 Oxidovanadium(IV)-Salen-Komplexe

Die Salenkomplexe (Adão 2009) bieten die Möglichkeit, die Auswirkungen eines anderen Donorsatzes auf die Hyperfeinkopplung zu studieren. Ebenso lässt sich wieder ein direkter Vergleich mit einer Kristallstrutur (Wang 2008) ziehen. Dieser ONNO-Satz besteht aus zwei Phenolatfunktionen und zwei Iminfunktionen. Als Beispiel soll zunächst der folgende Komplex dienen: [Vanadyl(IV)-{bis-*N*-(3-Brom-5-nitro-salicyliden)-ethylendiaminat}] (Eda-3-Br-VO).
Die Darstellung erfolgt nach folgendem Schema durch Umsetzung der entsprechenden Schiffbase mit Vanadylacetylacetonat:

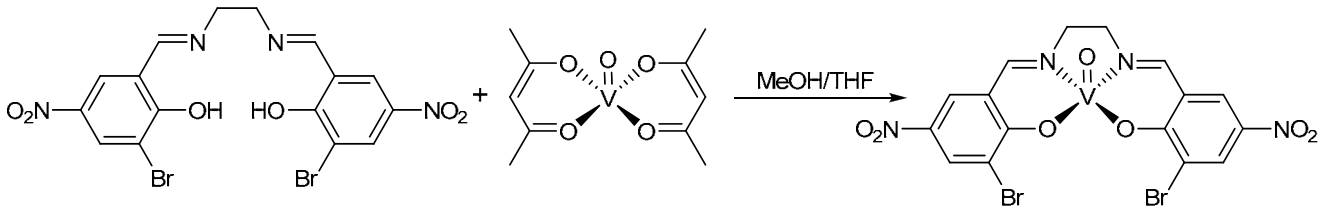


Abbildung 91: Darstellung von Eda-3-Br-VO

Die berechnete Struktur zeigt folgende Abbildung:

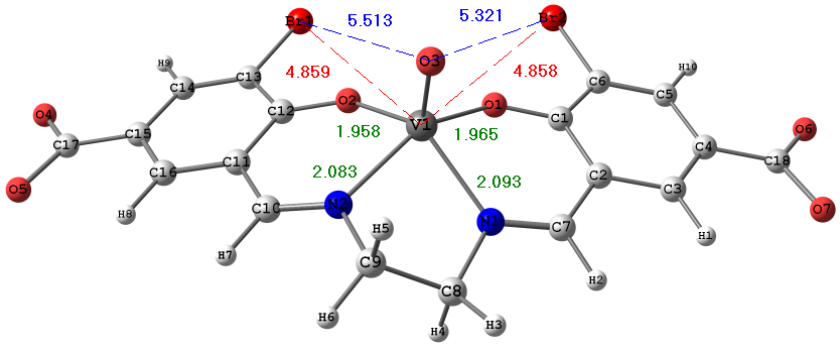


Abbildung 92: Ber. Struktur von Eda-3-Br-VO

Dieser Komplex ist durch folgende Strukturparameter gekennzeichnet:

Diederwinkel [°]:			
O3V1N1C8	91.57	O3V1N2C9	-73.46

Die Unterschiede in den Absolutwerten beider Winkel sind Ausdruck des Symmetrieverlustes durch die Ethylenbrücke.

Abstände [Å]:			
V1-Br1	4.858	O3-Br1	5.321
V1-Br2	4.859	O3-Br2	5.513

Auf Grund diese Symmetrieverlustes unterscheiden sich die Brom-Sauerstoffabstände um ca. 0.2 Å.

Bindungslängen Å]:			
V1O3	1.576	V1O2	1.958
V1O1	1.965	V1N2	2.084
V1N1	2.093	C8C9	1.529

Die Vanadium-Sauerstoff- und Vanadium-Stickstoffabstände unterscheiden sich nur geringfügig; die Absolutwerte liegen im Normalbereich. Sowohl bei den Bindungslängen wie den Bindungswinkeln sind die Unterschiede zur Kristallstruktur wieder äüßerst gering z.B. beträgt die V=O-Bindungslänge der Kristallstruktur 1.584 Å.

Bindungswinkel [°]:			
O3V1O2	113.37	O3V1N2	102.47
O3V1O1	107.97	C10N2C9	120.94
O3V1N1	107.19	C7N1C8	118.63

Die verlorene Symmetrie lässt sich sehr gut an den Winkeln O3V1O2 und O3V1O1 ablesen, die sich um mehr als sechs Grad von einander unterscheiden. Diese geometrischen Vorgaben wirken sich auch auf die Winkel am Iminstickstoff aus, die ober- bzw. unterhalb von 120° liegen.
Den gemessenen Werten der Hyperfeinkopplungskonstanten sind im Folgenden die berechneten Komponenten gegenübergestellt:

Komponente	gemessen (10^{-4} cm^{-1})	berechnet (10^{-4} cm^{-1})
A_x	-58.8	-61.6
A_y	-58.8	-56.1
A_z	-163.7	-162.7

Die absoluten Abweichungen sind gering, und die grundlegende Tendenz, dass bei diesem ONNO-Donorsatz mit zwei Phenolat- und zwei Imindonoren ein erheblich geringerer Wert für die parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten resultiert, wird hier sehr gut berechnet.
Das gemessene ESR-Spektrum (rot) und die Simulation (blau) zeigt Abb.93:

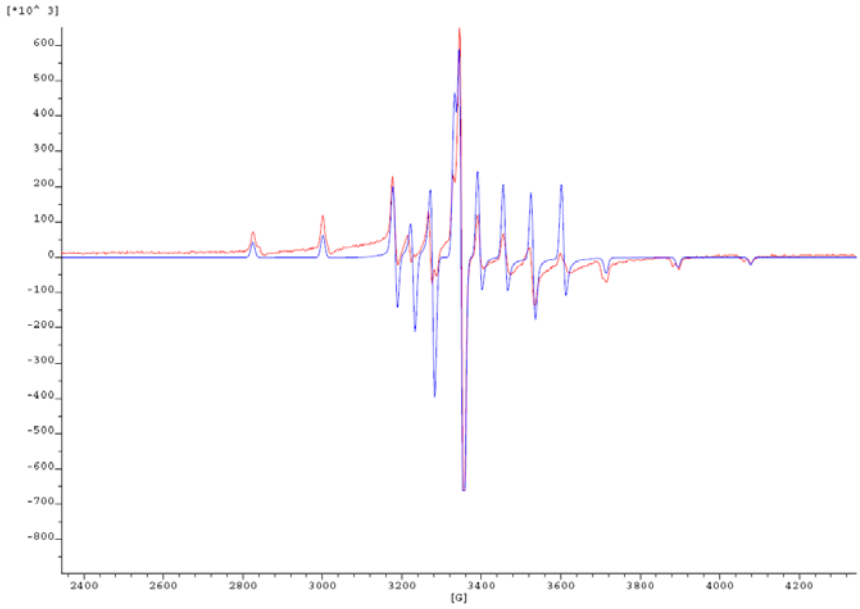


Abbildung 93: TT-ESR von Eda-3-Br-VO

Die berechneten Werte für die übrigen bromhaltigen Salenkomplexe sind im Folgenden zusammengestellt:

EDA4		
$A_x = -56.9 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -49.8 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -156.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$
EDA5		
$A_x = -56.1 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -50.7 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -156.4 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$
EDA6		
$A_x = -57.8 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -50.6 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -157.5 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Die gemessenen Werte sind für alle drei Verbindungen vergleichbar; sie sind allerdings deutlich niedriger als die von Eda-3-Br-VO. Nach Änderung des Donorsatzes von ONOO bei den Aminosäurekomplexen auf ONNO bei den Salenkomplexen erhalten wir sowohl bei den Rechnungen als auch bei den Messungen eine erhebliche Reduzierung der parallelen Komponente, wie von der Additivitätsreihe vorhergesagt wird.

Die nächste Abbildung zeigt das FAB-MS von Eda-5-Br-VO. Bei m/z = 490.8 sehen wir den $[M+H]^+$-Peak mit dem passenden Isotopenmuster der zwei Bromatome.

Abbildung 94 zeigt das FAB-MS von Eda-5-Br-VO. Bei m/z = 490.8 sehen wir den $[M+H]^+$-Peak mit dem passenden Isotopenmuster der zwei Bromatome.

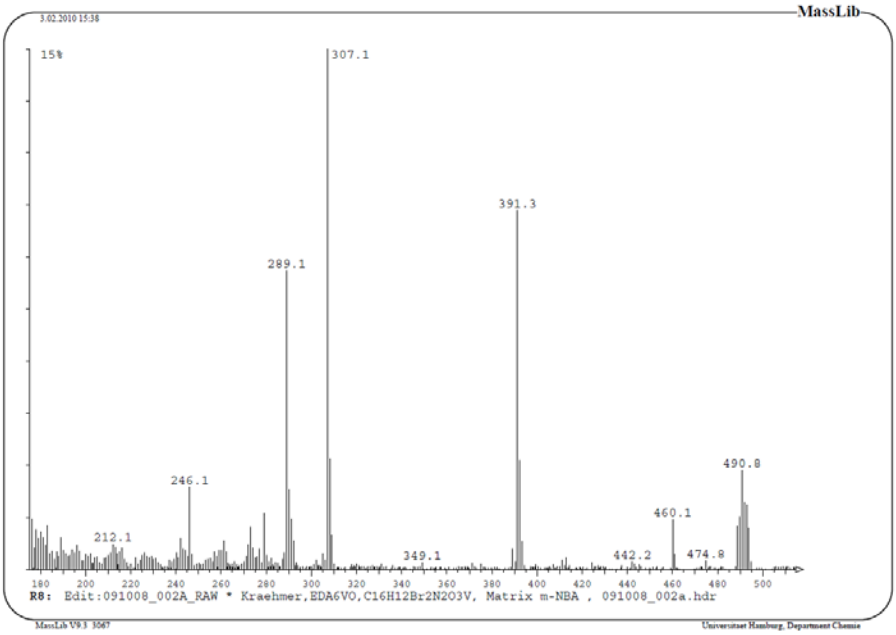


Abbildung 94: FAB-MS von EDA-5-Br-VO

Die extrem stabile Substanz zeigt einen sehr intensiven Massenpeak. Die übrigen großen Signale entstammen der Matrix Meta-Nitrobenzylalkohol (MNBA).

3.3.9 Oxidovanadium(IV)-Aminophenol-Komplexe

Anhand dieser Komplexe lässt sich sehr schön die Chiralität von Oxidovanadium-komplexen mit einem chiralen Vanadium-Zentrum demonstrieren (siehe unten). Bei diesen Komplexen haben wir einen ONOO-Donorsatz vorliegen, im Gegensatz zu den Aminosäurekomplexen aber mit zwei Phenolatfunktionen.
Die Darstellung von [Vanadyl(IV)(THF){(*N*-(4-Bromsalicylidenamino)phenolat}] (Ami-4-Br-THF-VO) erfolgte nach folgendem Schema durch Umsetzung der entsprechenden Schiffbase *N*-(4-Bromsalicylidenamino)phenol mit Vanadyl-acetylacetonat in Lösung:

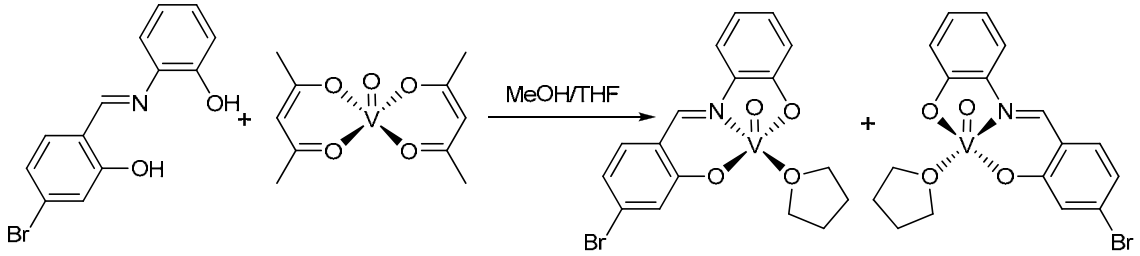


Abbildung 95: Darstellung von Ami-4-Br-THF-VO

Anhand dieses Komplexes lässt sich erkennen, dass der Ligand zwei Möglichkeiten zur Koordination hat, die zu Enantiomeren mit chiralem Vanadium führen. Am entsprechenden Oxidovanadium(V)-Komplex wird das anhand der Kristallstrukturanalyse näher betrachtet werden. Die Darstellung in Abb. 95 zeigt die Bildung des Enantiomerenpaares. Die berechnete Struktur des *S*-Enantiomeren ist im Folgenden gezeigt:

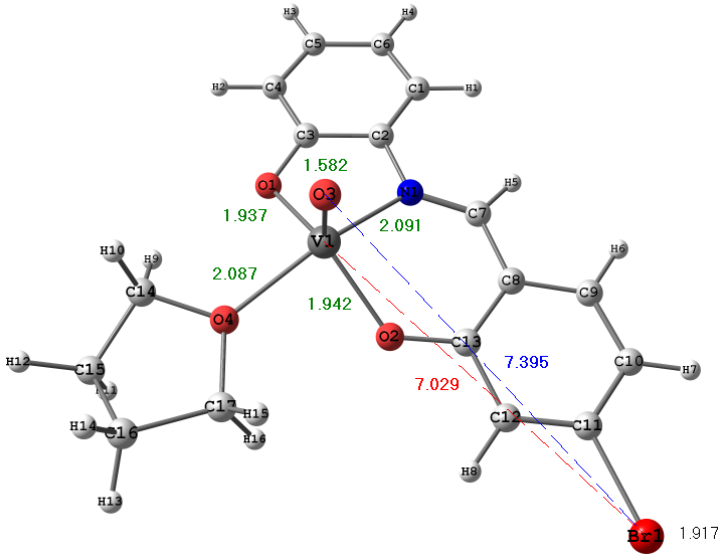


Abbildung 96: Ber. Struktur von *S*-Ami-4-Br-THF-VO

Folgende Aufstellungen zeigen die zugehörigen Strukturparameter:

Abstände [Å]:			
O3Br1	7.395	V1Br1	7.029

Mit über 7 Å liegen beide Bindungen in einem Bereich, der den Komplex als Modellverbindung für die Bromoperoxidase disqualifiziert.

Bindungslängen [Å]:			
V1O3	1.582	N1C7	1.297
V1O2	1.942	N1C2	1.414
V1O4	2.087	C7C8	1.434
V1O1	1.937	C11Br1	1.917

Die Bindungslängen zeigen keine Überraschungen. Die Brom-Kohlenstoffbindung ist wie in den meisten Fällen mit ca. 0.02 Å etwas zu lang. Die V=O-Bindung liegt mit 1.582 Å im erwarteten Bereich, ebenso wie die Imin-Bindung mit 1.297 Å.

Bindungswinkel [°]:			
O3V1N1	104.925	N1C7C8	125.098
O3V1O2	110.695	C7C8C13	122.301
O3V1O4	104.371	C13C12C11	120.268
O3V1O1	111.964	C12C11Br1	119.017
C2N1C7	124.058		

Auffällig ist hier der große Winkel am Iminstickstoff. Die anderen Winkel liegen im erwarteten Bereich. Die berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante dieser Verbindung wie die der anderen bromhaltigen Aminophenolkomplexe zeigt folgende Aufstellung:

Ami-3-Br-THF-VO		
$A_x = -63.9 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$	$A_y = -63.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -168.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$
Ami-4-Br-THF-VO		
$A_x = -64.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -63.1 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -168.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

AMI-5-Br-THF-VO		
A_x = -63.7.10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.7·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -167.6·10^{-4} cm^{-1}
AMI-6-Br-THF-VO		
A_x = -63.1·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.2·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -167.1·10^{-4} cm^{-1}

Diesen berechneten Werten der Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten aller bromhaltigen Aminophenolkomplexe werden im Folgenden die gemessenen (simulierten) Werte gegenübergestellt:

Ami-3-Br-THF-VO		
A_x = -63.2·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -63.2·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -171.2·10^{-4} cm^{-1}
Ami-4-Br-THF-VO		
A_x = -61.3·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -61.3·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -170.2·10^{-4} cm^{-1}
Ami-5-Br-THF-VO		
A_x = -62.8·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.8·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -170.4·10^{-4} cm^{-1}
Ami-6-Br-THF-VO		
A_x = -62.7·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -62.7·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -170.3·10^{-4} cm^{-1}

Wie sich leicht erkennen lässt, liegen alle Kopplungskonstanten im ähnlichen Bereich: Die berechneten Werte für A_z liegen um 168·10^{-4} cm^{-1}, die gemessenen Werte um 170·10^{-4} cm^{-1}. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten betragen somit weniger als zwei Prozent.

Das gemessene ESR-Spektrum (rot) und die Simulation (blau) zeigt die folgende Abb. 97:

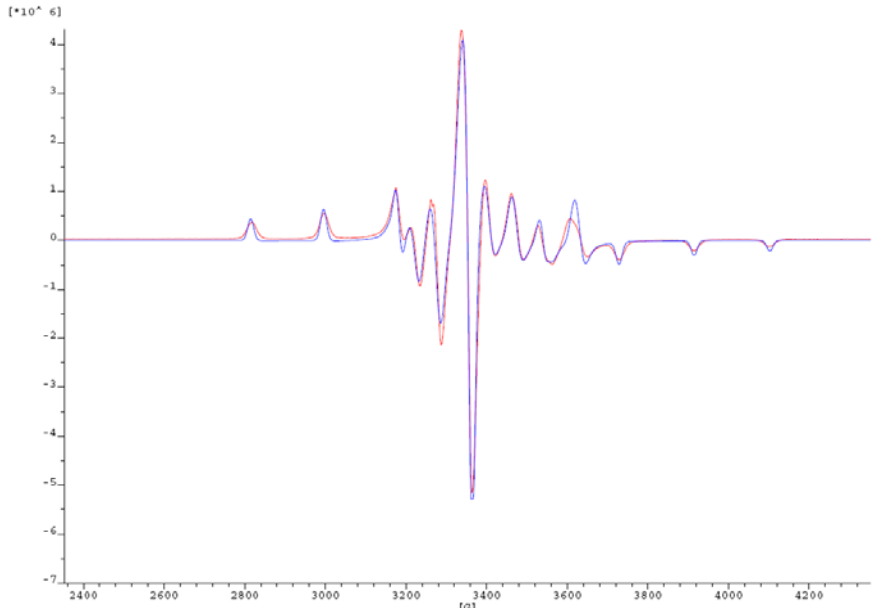


Abbildung 97: TT-ESR-Spektrum von Ami-4-Br-THF-VO

das FAB-MS zeigt die Abb. 98:

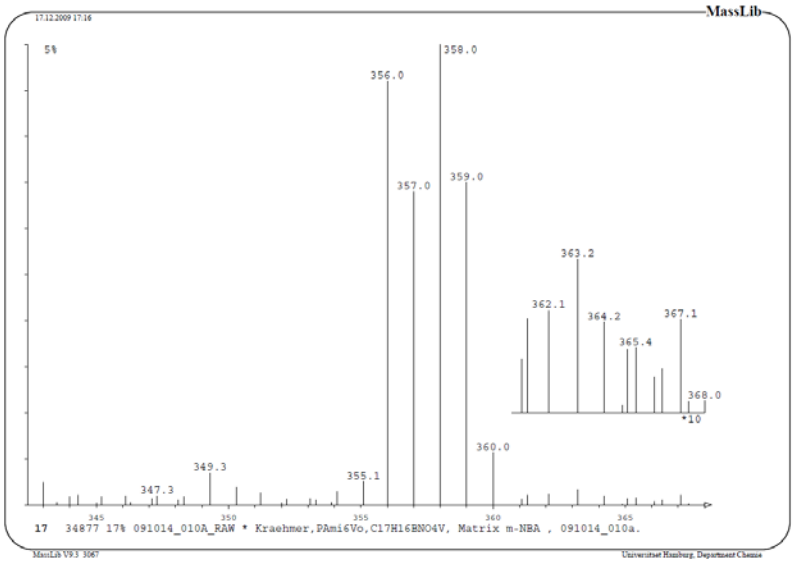


Abbildung 98: FAB-MS von Ami-4-Br-THF-VO

Bei m/z = 356.0 und m/z = 358.0 sind die Bromisotopomeren des $[M\text{-}THF+H]^+$-Peaks zu sehen. Diese sind durch Abspaltung eines Moleküls Tetrahydrofuran entstanden.

Auch bei diesem Donorsatz lassen sich also die ESR-Parameter mit ausreichender Genauigkeit berechnen.

3.3.10 Zusammenfassung Oxidovanadium(IV)-Komplexe

Alle Komplexe wurden IR-spektroskopisch, mit FAB-MS und mit der ESR-Spektroskopie untersucht. Von ausgewählten Komplexen wurden auch Röntgen-absorptionsspektren angefertigt (s. Kap. 3.6).
Die IR-Spektren enthalten folgende wichtigen Schwingungen. 1. die Imin-Schwingung, 2. eine Carboxylat-Schwingung, 3. eine Phenolat-Schwingung , 4. die Streckschwingung der VO-Doppelbindung und ggf. die C-Br-Streckschwingung. Von allen Komplexen (siehe unten) wurden FAB-Massenspektren mit Meta-Nitrobenzylalkohol als Matrix angefertigt.
Die Komplexe fragmentieren in sehr einfacher Weise, durch Abspaltung von Tetrahydrofuran, so dass in der Regel das Ion $[M\text{-}THF+H]^+$ im Spektrum zu erkennen ist. In vielen Fällen ist daneben in sehr geringer Konzentration das Quasimolekülion Ion $[M+H]^+$ zu finden. Beide Ionen sind bei den bromhaltigen Komplexen leicht am Isotopenmuster zu erkennen.
In den ESR-Spektren ist im isotropen Fall (Raumtemperatur) ein 8-Linien-Spektrum zu sehen, wenn nur eine Spezies vorliegt. Im anisotropen Fall (Tieftemperatur) zeigt das Spektrum die Überlagerung zweier 8-Linien-Spektren, woraus direkt auf eine axialsymmetrische Koordination am Vanadium geschlossen werden kann. Diese Spektren sind also charakterisiert durch eine parallele und senkrechte Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten sowie der entsprechenden g-Werte. Die parallele Komponente der Hyperfein-kopplungkonstanten liegt bei den Aminosäure- und Aminophenolkomplexen im Bereich von 165 -170$\cdot 10^{-4}$ cm^{-1}, die senkrechte Komonente liegt in der Größen-ordnung von ca. 60$\cdot 10^{-4}$ cm^{-1}. Bei den Salenkomplexen liegen diese Werte bei ca. 160$\cdot 10^{-4}$ cm^{-1} für die parallele und bei 58$\cdot 10^{-4}$ cm^{-1} für die senkrechte Kom-ponente.

Von allen diesen Komplexen wurden mit Hilfe von DFT-Methoden optimierte Strukturen berechnet. Dies geschah mit B3LYP als Funktional und dem Basissatz 6-311 g ++ d,p. Von diesen optimierten Strukturen wurden mit Hilfe von BHandHLYP und demselben Basissatz die ESR-Parameter berechnet und mit den gemessen verglichen. Es ergaben sich Abweichungen von maximal $3 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} bei der parallelen Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten, was einer Abweichung von weniger als zwei Prozent entspricht. Demzufolge lassen sich diese optimierten Strukturen als brauchbare Modelle bezeichnen. Dieselben Berechnungen wurden für ausgewählte Komplexe mit denselben Schiffbasen durchgeführt, bei denen der äquatoriale THF-Ligand durch Wasser ersetzt war. In jedem Falle zeigte sich die erwartete Erhöhung der parallelen Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten um ca. $3 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}. Nach demselben Procedere wurden die gleichen Berechnungen auch mit anderen Basissätzen und Solvationsmodellen durchgeführt. Die Abweichungen lagen in einem eher marginalen Bereich. Es ist sicherlich eine Überlegung wert, andere Basissätze zu verwenden, um den Bereich der Core-Elektronen (Ames 2009a) besser repräsentieren zu können. Das würde allerdings voraussetzen, dass andere Basissätze, als die vorhandenen, die auf die Modellierung von Bindungen, also Elektronen im Valenzbereich optimiert sind, zur Verfügung stehen. Das hier angewendete Verfahren dient als Näherungsverfahren für Oxidovanadium(IV)-Komplexe. Es hat seine Leistungsfähigkeit dadurch bewiesen, dass es in der Lage ist, größenordnungsmäßig die ESR-Parameter verschiedener Koordinationsumgebungen richtig vorauszusagen. So zeigen sich zum Beispiel bei den Salenkomplexen mit einer ONNO-Koordination Werte von um $160 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}, für die ONOO-Koordination bei den Aminophenol-Schiffbase-Komplexen Werte um $168 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}. Passende Werte werden auch bei Vanadyl-acetylacetonat mit 4-facher Sauerstoffkoordination und bei den Vanadylkationen $[VO(THF)_4(H_2O)]^{2+}$ und $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ gefunden. Andererseits gibt es auch immer wieder Komplexe, bei denen die berechnete parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstanten in nicht vorhersehbarer Weise um ca. 3 bis 4 10^{-4} cm^{-1} vom erwarteten Bereich abweicht.

Fazit:
Dieses Verfahren ist trotz seiner Einfachheit sehr leistungsfähig, bedarf aber für präzise Voraussagen sicherlich einer Revidierung im Bereich der Basissätze, so dass die *Core*-Elektronen besser repräsentiert (Ames 2009a und Neese 2002) werden. Interessant wäre auch die Anwendung eines *Meta-GGA*-Funktionals wie TPSSh (Jensen 2008).
Am Ende dieser Abhandlung werden wir dieses Verfahren, in Kenntnis seiner Stärken und Schwächen, zur Lösung unserer Basisfragen verwenden.

3.3.11 Oxidovanadium(V)-Aminophenol-Komplexe

Zur Darstellung dieser Komplexe wurde auf zwei Verfahren zurückgegriffen: Einerseits lassen sich die entsprechenden Oxidovanadium(IV)-Komplexe in Lösung mit Luftsauerstoff aufoxidieren, was wir im ersten Beispiel sehen werden. Andererseits können die Vanadium(V)-Komplexe direkt durch Umsetzung von Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat mit der entsprechenden Schiffbase dargestellt, was im zweiten Beispiel gezeigt ist.

3.3.11.1 [VO(OMe)-(MeOH)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}]

Die Synthese von [VO(OMe)(MeOH){*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}] (Ami-Sal-OMe-MeOH-$V^{V}O$) erfolgte nach folgendem Schema durch Oxidation eines Oxidovanadium(IV)-Komplexes (Ami-Sal-THF-VO) mit derselben Schiffbase im Ligandensystem mittels Luftsauerstoff in methanolischer Lösung.

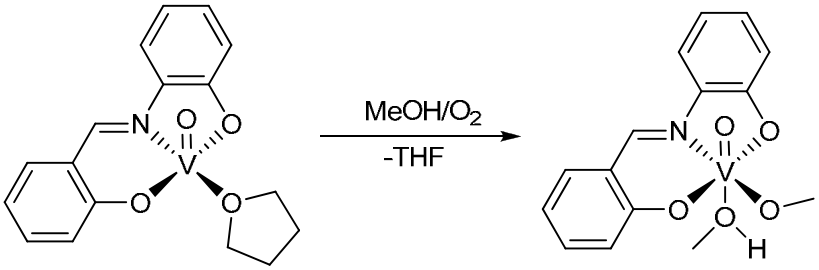


Abbildung 99: Darstellung von Ami-Sal-OMe-MeOH-$V^{V}O$

Von dieser Verbindung konnten für die Strukturanalyse verwertbare Kristalle erhalten werden. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier asymmetrischen Einheiten in der Elementarzelle gelöst.
Die Elementarzelle ist in Abb. 100 gezeigt: Man erkennt zwei Enantiomeren-paare, verknüpft durch gestrichelte Linien (vorne links und hinten rechts) für die Distanzen zwischen den doppelt gebundenen Sauerstoffatome von 6.124 Å .
Diese Zelle ist durch folgende Zellkonstanten charakterisiert:

a	7.1797(17) rot	b	21.233(5) grün	c	19.471(5) blau
α	90.00	β	99.801(5)	γ	90.00

Die Raumgruppe an sich ist durch folgende wesentlichen Symmetrieelemente gekennzeichnet:

1. Identität	x,y,z
2. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 1, 0] bei [1/4, y, 1/4] mit Schraubenkomponente [0, 1/2, 0]	1/2-x,1/2+y,1/2-z
3. Inversionszentrum bei [0, 0, 0]	-x,-y,-z
4. Gleitebene senkrecht zu [0, 1, 0] mit Gleitkomponente [1/2, 0, 1/2]	1/2+x,1/2-y,1/2+z

Folgende Abildung zeigt diese Elementarzelle:

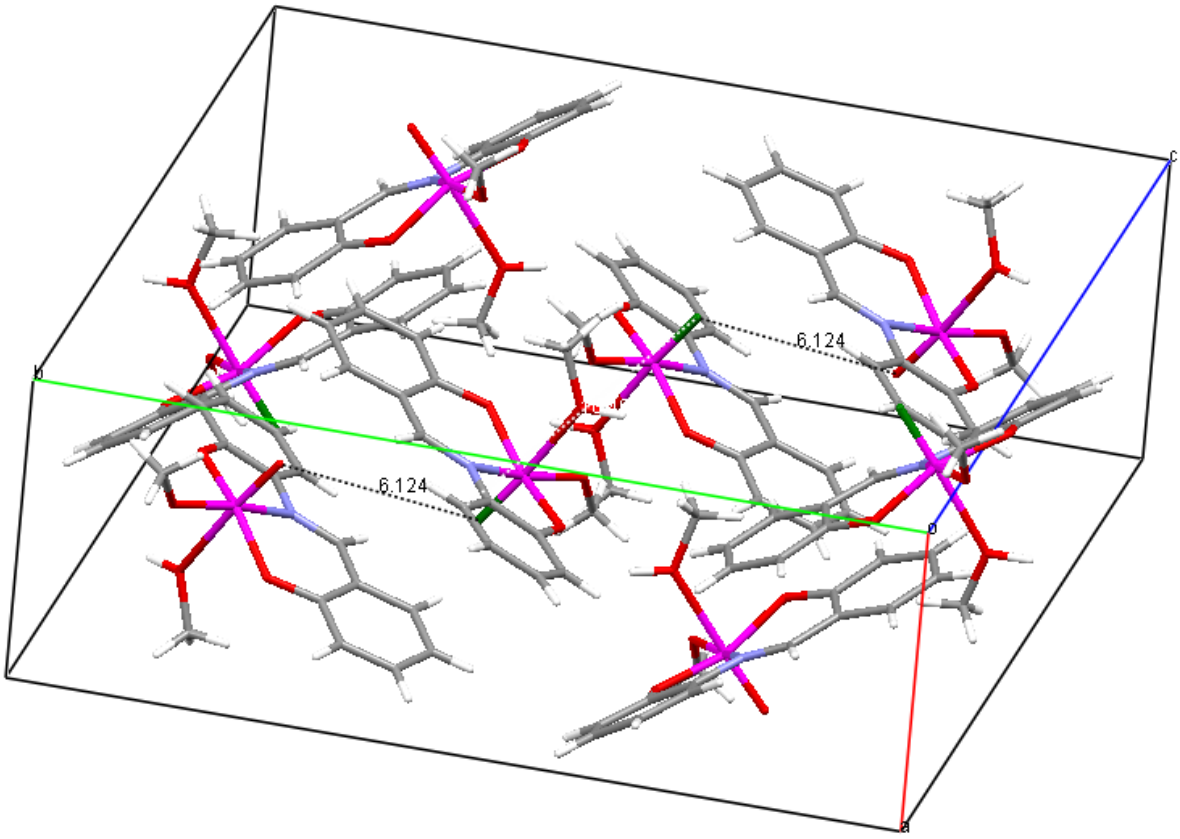


Abbildung 100: Elementarzelle von Ami-Sal-OMe-MeOH-$V^{V}O$

Die asymmetrische Einheit bei dieser Raumgruppe, in der die Struktur gelöst wurde, zeigt Abb. 101. Wie sich dieser Abbildung entnehmen lässt, liegen hier zwei Enantiomere mit dem Vanadium als Chiralitätszentrum vor. Der doppelt gebundene Sauerstoff des *R*-Enantiomers ist dunkelgrün, der des S-Enantiomers rot markiert; es liegt also ein Racemat vor.

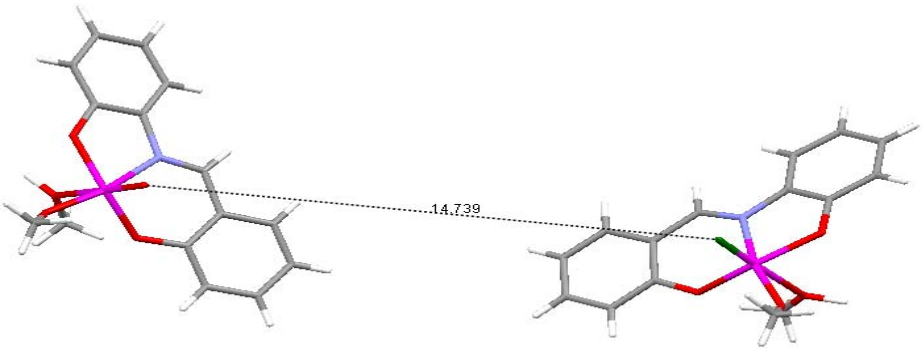


Abbildung 101: Asymmetrische Einheit von Ami-Sal-OMe-MeOH-$V^{V}O$ in der Raumgruppe P21/n

Die Abb. 102 zeigt ein Enantiomerenpaar aus der Elementarzelle:

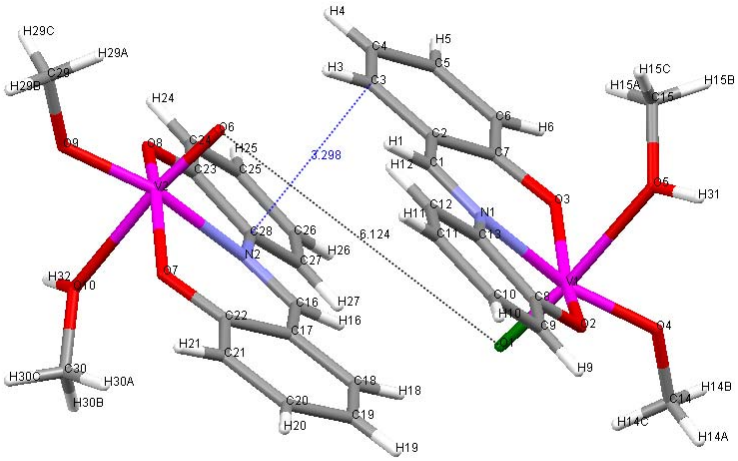


Abbildung 102: Enantiomerenpaar von Ami-Sal-OMe-MeOH-$V^{V}O$

Der gesamte Kristall ist aus diesen Einheiten aufgebaut. Der Abstand der beiden Ebenen in diesem Enantiomerenpaar beträgt ca. 3.3 Å. Das Vanadiumatom ist verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom umgeben, wie in den folgenden beiden Abbildungen zu sehen ist.

Das *R*-Enantiomer ist in der folgenden Abbildung im *Gaussview Style* mit dem Programm *Chem Craft* gezeigt:

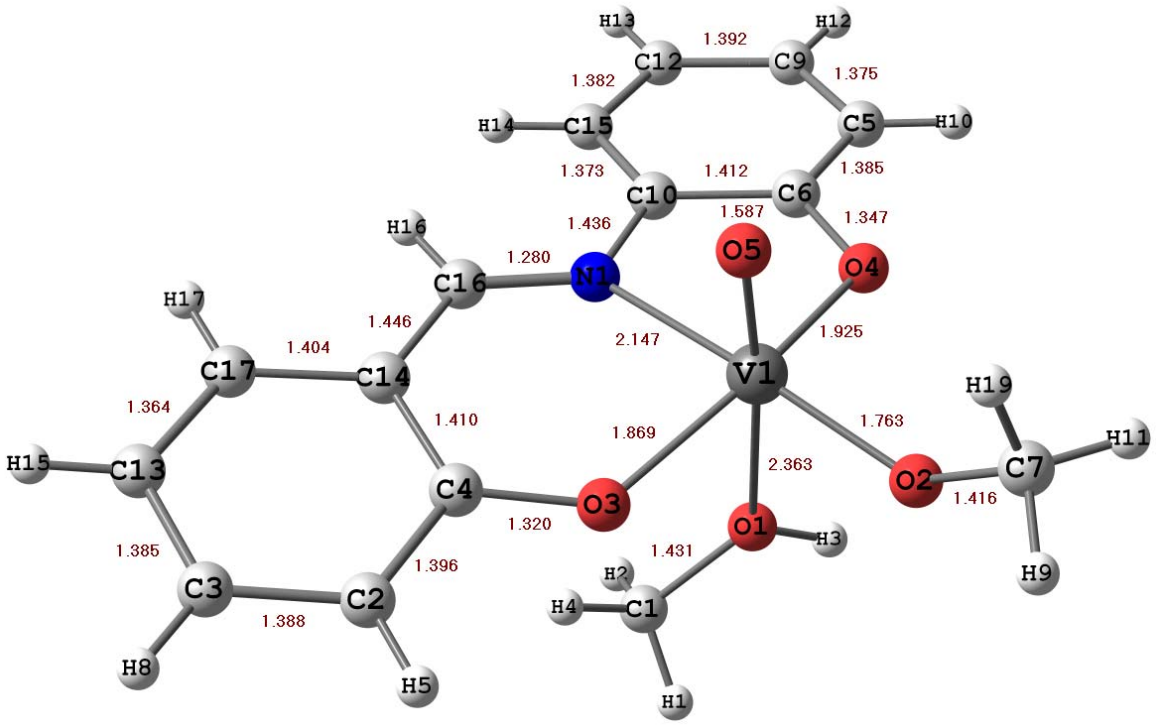


Abbildung 103: *R*-Enantiomer von Ami-Sal-OMe-MeOH-V^{V}O

In der Position *trans* zur V=O-Doppelbindung befindet sich ein koordiniertes Methanol.

Die zugehörigen Bindungslängen und -winkel zeigen folgende Aufstellungen:

Bindungslängen [Å]:			
V1O5	1.587	V1O2	1.763
V1N1	2.147	V1O3	1.869
V1O5	1.925	V1O1	2.363
C16N1	1.280	C10C6	1.412

Die V=O-Bindung ist mit 1.587 Å in einem durchschnittlichen Bereich. Mit 2.363 Å extrem lang ist die dazu *trans*-ständige Bindung zum Sauerstoff des koordinierten Methanols. Die Iminbindung ist mit 1.280 Å relativ kurz, die Bindung C10C6 mit 1.412 Å sehr lang für eine aromatische CC-Bindung.

Bindungswinkel [°]:			
O5V1N1	93.52	C16N1C10	120.99
O5V1O4	100.47	N1C10C6	110.81
O5V1O2	102.29	C10C6O4	118.02
O5V1O3	99.08	V1O2C7	130.04
O5V1O1	173.83	V1O1C1	127.67

Besonders auffällig ist hier der Winkel O5V1N1 von 93.5°, der den Eindruck erweckt als sei die V=O-Bindung geneigt. Die berechnete Struktur in Abb. 104 zeigt ebenfalls dieses Feature. Auf die strukturellen Unterschiede wird später (s. Kap. 3.3.12.1) noch näher eingegangen.

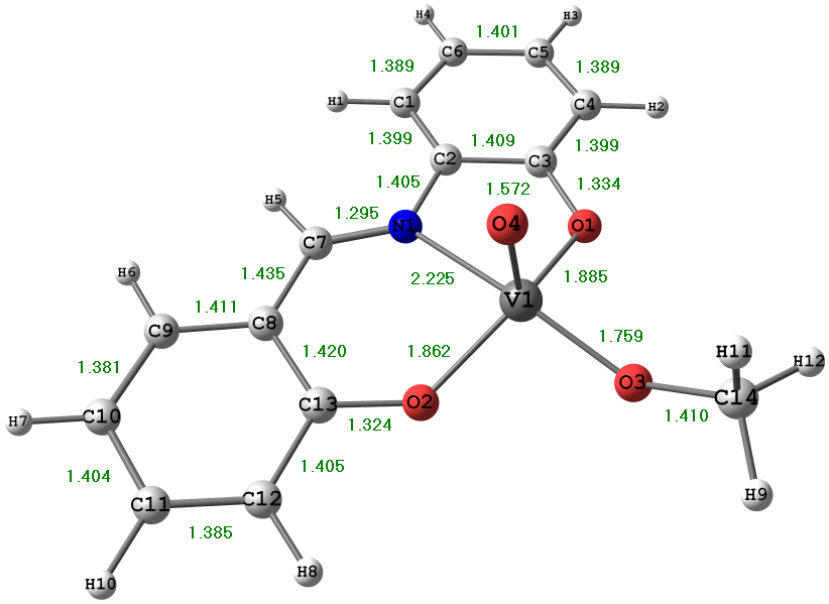


Abbildung 104: Ber. Strukture für das *R*-Enantiomer von Ami-Sal-OMe-V^{V}O

3.3.11.2 [VO(OiPr)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}]

Die Synthese dieses Komplexes (Ami-Sal-OIso-V^{V}O) erfolgte direkt durch Umsetzung der Schiff-Base mit Oxidovanadium(V)-tri-(isopropylat):

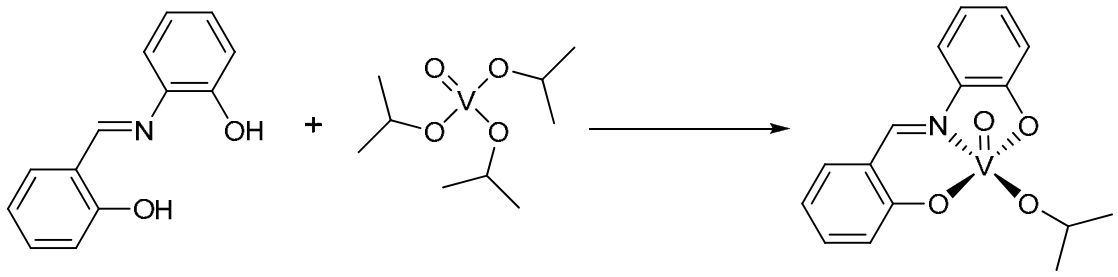


Abbildung 105: Darstellung von Ami-Sal-OIso-V^{V}O

Die berechneten Strukturen (für beide Enantiomere) dieser Verbindung mit Isopropylat als zweitem äquatorialem Liganden sind im Folgenden zu sehen:

Abbildung 106: Ber. Enantiomerenpaar von Ami-Sal-OIso-V^{V}O

In den folgenden beiden Aufstellungen werden die Bindungslängen und Bindungswinkel des *R*-Enantiomeren der Oxidovanadium-Komplexe mit *N*-(Salicylidenamino)phenol als tridendatem Liganden und unterschiedlichen zusätzlichen einzähnigen Liganden (THF, *iso*-Propylat, Methanolat) einander gegenübergestellt:

gemessen: Ami-Sal-OMe-MeOH-V^{V}O: Ami-(V)-gem.

berechnet: Ami-Sal-OMe-V^{V}O: Ami-(V)-ber.

berechnet: Ami-Sal-OIso-V^{V}O: Ami-(V)-Iso-ber.

berechnet: der Oxidovanadium(IV)-Komplex Ami-Sal-THF-V^{IV}O: Amisal-(IV)-THF

Bindung	Ami-(V)-gem.	Ami-(V)-ber.	Ami-(V)-Iso-ber.	Amisal-(IV)-THF
V1O1	1.587	1.572	1.572	1.583
V1O2	1.925	1.885	1.895	1.937
V1O3	1.763	1.759	1.766	2.089
V1O4	1.869	1.862	1.872	1.939
V1N1	2.147	2.225	2.183	2.089
C1N1	1.280	1.295	1.297	1.299

Während sich bei den Oxidovanadium(V)-Komplexen die berechneten Strukturen nur unwesentlich von den gemessenen unterscheiden - erst bei Bindungslängen über zwei Å treten Unterschiede von einigen Picometern bei der V-N-Bindung auf-, deuten bei Amisal-(IV)-THF schon die Bindungslängen in Richtung einer Strukturänderung. Besonders deutlich wird dies am Beispiel der Bindungslänge V1O3 von über zwei Å. Bei den Oxidovanadium(V)-Komplexen ist der zweite Ligand sehr fest als Alkoholat gebunden. Bei den Oxidovanadium(IV)-Komplexen ist dies eine relativ lockere koordinative Bindung. Dies zeigt sich auch bei den FAB-Massenspektren: das THF wird leicht abgespalten, so dass wir hier $[M-THF+H]^+$-Ionen beobachten, bei den Oxidovanadium(V)-Komplexen erhalten wir hingegen $[M+H]^+$-Ionen.

In der folgenden Aufstellung werden einige wesentliche Bindungswinkel verglichen:

Winkel	Amisal-V-gem.	Amisal-V-ber.	Amisal-V-iso.	Amisal-IV-THF
V1O1O2	100.474	107.538	110.062	110.892
V1O1O3	102.294	106.321	107.359	104.275
V1O1O4	99.080	107.989	107.819	111.985
V1O1N1	93.519	93.718	94.156	105.043
C1N1C2	120.999	121.434	121.532	124.039

Diese kürzere Bindungslänge V1O3 bei den Oxidovanadium(V)-Verbindungren hat die direkte Konsequenz, dass die V-N-Bindung verlägert ist und der gegenüberliegende Winkel V1O1N1 sich stark dem rechten Winkel nähert: So wirkt die V=O-Bindung wie eingeknickt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rechnung durchaus in der Lage ist, die feinen strukturellen Unterschiede zwischen den Komplexen beider Oxidationsstufen darzustellen. Bei beiden Oxidationsstufen muss grundsätzlich mit dem Auftreten von Enantiomeren gerechnet werden.

3.4 Bromalaninderivate

Zur Darstellung von Komplexen mit Bromalanin als konstituierender Aminkomponente einer Schiffbase musste dieses zuerst selbst dargestellt werden. In der Literatur ließ sich keine rationelle Synthese für Bromalanin bzw. dessen Methylester finden. Demzufolge musste eine neue Synthese für diese Verbindungen entwickelt werden. Im Folgenden werden die Schritte dorthin (samt einiger Fehlschläge) kurz geschildert: Die Aminosäure Serin wäre ein idealer Ausgangsstoff, aber die üblichen Methoden zur Bromierung eines aliphatischen Alkohols, hier der Seitenkette des Serins, führten hier nicht zum Ziel. Weder die Bromierung mit Bromwasserstoffsäure in wässrigem Milieu noch die Umsetzung mit Thionylbromid in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln waren erfolgreich. In allen diesen Fällen wurden die Probleme vermutlich durch die freien Ammonium- und Carboxylatfunktionen hervorgerufen. Daher musste ein anderer Weg beschritten werden, bei dem diese Gruppen reversibel blockiert werden. So erschien es praktikabel, vom Serin ausgehend den Methylester darzustellen, und die Aminogruppe mit einer der üblichen Aminoschutzgruppen zu versehen, mittels einer Appelreaktion bzw. einer Mukaiyama-Redoxkondensation die Hydroxylgruppe des Serins durch Brom zu ersetzen, und anschließend die Schutzgruppe(n) wieder abzuspalten. Diese Strategie hat sich im Endeffekt als erfolgreich herausgestellt.

Die Wahl für die Aminoschutzgruppe fiel zuerst auf die Benzyloxycarbonylgruppe, auch Z-Schutzgruppe genannt (nach dem Mitarbeiter Zervas von Bergmann; Bergmann 1932), da diese aufgrund des aromatischen Anteils UV-aktiv ist und somit bei der möglichen chromatographischen Aufreinigung gut detektiert werden kann.

So wurde zunächst der *S*-Serinmethylester durch Umsetzung von *S*-Serin mit Thionylchlorid in Methanol als Hydrochlorid dargestellt. Die Lagerung als Hydrochlorid ist unbedingt erforderlich, da der freie Ester umgehend Diketopiperazine bildet. Ausgehend vom Serinester wurde dann die Aminfunktion als Benzylcarbamat geschützt.

3.4.1 Benzyloxycarbonyl-Gruppe (Z)

3.4.1.1 Darstellung *S*-Z-Serinmethylester

Dazu wurde *S*-Serinmethylesterhydrochlorid mit Dibenzylcarbonat (Bz_2O) in wässrigem Dioxan mit Triethlyamin als Base in den *S*-Benzyloxycarbonylserin-methylester (*S*-Z-Serinmethylester) überführt (Sennyey 1986). Die Synthese lief glatt und ohne Probleme mit einer Ausbeute von 94**%**. Folgende Abbildung zeigt dies schematisch:

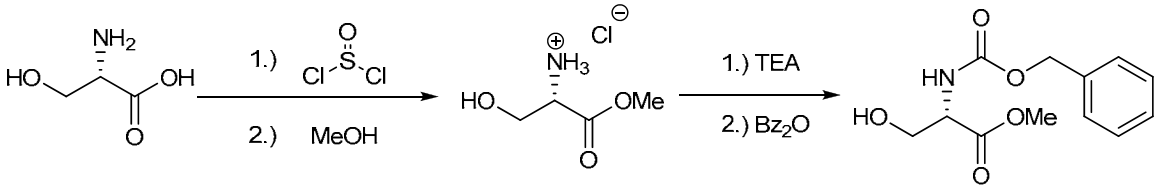


Abbildung 107: Darstellung von *S*-Z-Serinmethylester

Da das Ausgangsprodukt Dibenzylcarbonat nur in geringsten Mengen vorlag, wurde noch ein zweites Verfahren verwendet, das im Experimentalteil im Detail beschrieben ist (Bergmann 1932). Dabei wird durch Umsetzung von *S*-Serin mit Chloressigsäurebenzylester S-Z Serin dargestellt, das anschließend auf dem üblichen Weg in den S-Z-Serinmethylester überführt wird. Dieser hat die Summenformel $C_{12}H_{15}NO_5$ und die Molmasse M = 252.9 g mol^{-1}. Das EI-Massenspektrum (Abbbildung 108) dieses *S*-Z-Serinmethylesters zeigt den Molekülionenpeak bei m/z = 252.9, der Basispeak liegt bei m/z = 90.9, was einem $[C_7H_7]^+$-Ion, also einem Benzylkation entspricht.

Im ^{1}H-NMR liegt die Methylgruppe des Esters bei 3.71 ppm, das Methinproton bei 4.83 ppm als X-Teilmultiplett eines ABX-Systems, die Metylenprotonen des Aminosäureteils als AB-Teil des ABX-Systems als Multiplett zwischen 3.82 und 3,94 ppm. Im ^{13}C-NMR zeigt sich das Carbamat-Kohlenstoff-Atom bei 157.1 ppm, der Carbonyl-Kohlenstoff des Esters bei 169.4 ppm.

Im IR-Spektrum tritt die Carbonylstreckschwingung der Carbamatgruppierung bei 1713 cm^{-1} auf, die Carbonylstreckschwingung des Esters bei 1744 cm^{-1}. Folgende Abbildung zeigt das EI-MS:

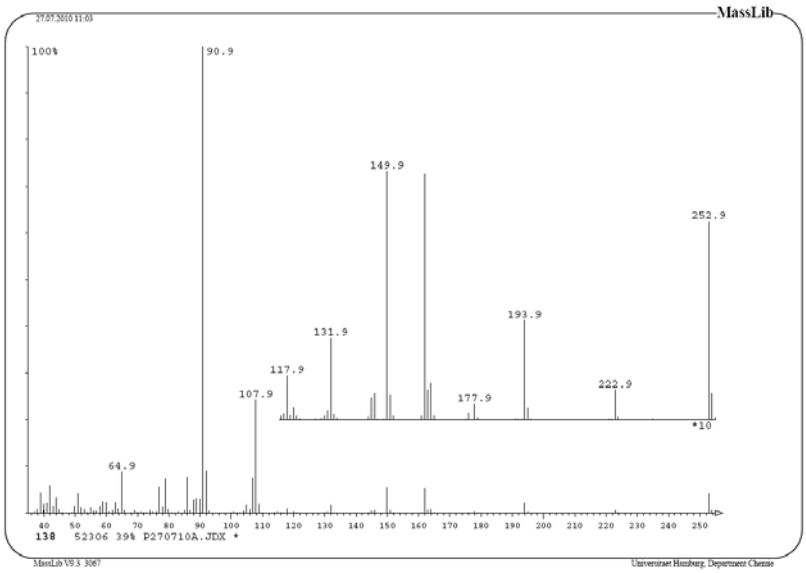


Abbildung 108: EI-MS von *S*-Z-Serinmethylester

Nach dieser erfolgreichen Synthese sollten unterschiedliche Methoden zur Entfernung dieser Schutzgruppe getestet werden. Zuerst wurde die Reaktion mit Trimethylsilyliodid verwendet.

3.4.1.2 Abspaltung der Schutzgruppe

- mit Trimethylsilyliodid (TMSI)

Die Abspaltung der Schutzgruppe des *S*-Z-Serinmethylesters mit Trimethylsilyliodid (TMSI) ist hier schematisch dargestellt:

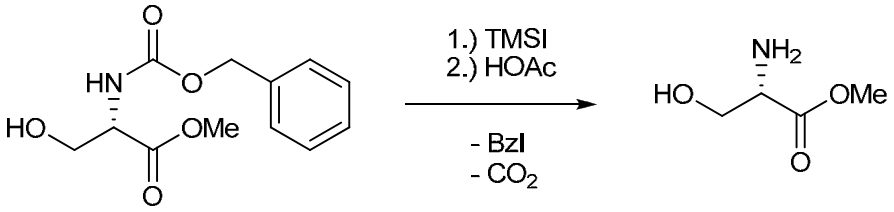


Abbildung 109: Abspaltung von Z mit TMSI

Die Reaktion stellt eine besonders milde Form der Schutzgruppenabspaltung dar. (Lott 1979) Das Trimethylsilyliodid spaltet die Bindung zum Benzylrest, aus dem Benzyliodid entsteht; gleichzeitig wird Kohlendioxid freigesetzt. Die Reaktion lief glatt und ohne Probleme mit einer Ausbeute von 94**%**.
Die klassische Methode, um diese Schutzgruppe wieder abzuspalten, ist die katalytische Hydrierung mit elementarem Wasserstoff.

- mit elementarem Wasserstoff und Palladium

Die Entfernung der Schutzgruppe des *S*-Z-Serinmethylesters durch katalytische Hydrierung mit elementarem Wasserstoff und Palladium auf Kohle als heterogenem Katalysator (Sakaitani 1986) zeigt folgendes Schema:

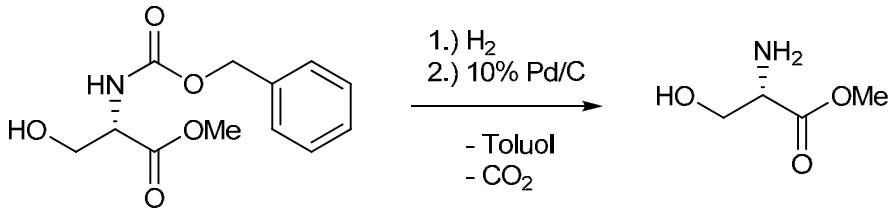


Abbildung 110: katalytische Abspaltung von Z mit H_2

Neben Palladium auf Kohle (Pd/C) wurde auch „Palladium black“ als heterogener Katalysator verwendet, Die Reaktionszeiten lagen zwischen fünfzehn Minuten und zwei Stunden bei 80-90**%**iger Ausbeute. Ob diese eher harte Methode sich mit dem Brom vertragen würde, war allerdings schon hier mehr als fraglich.

- mit Cyclohexadien und Palladium

Die hydrogenolytische Spaltung von *S*-Z-Serinmethylester mit 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffquelle und Palladium auf Kohle als heterogenem Katalysator ist eine häufig mit Erfolg angewandte Methode. Bei dieser Reaktion (Felix 1978) gibt 1,4-Cyclohexadien zwei Wasserstoffatome ab und wird dabei selbst zum Benzol oxidiert, der Benzylrest des Carbamats wird zu Toluol reduziert, während gleichzeitig Kohlendioxid abgespalten wird. Die Ausbeute lag bei nur 76**%** und fand daher keine weitere Anwendung.

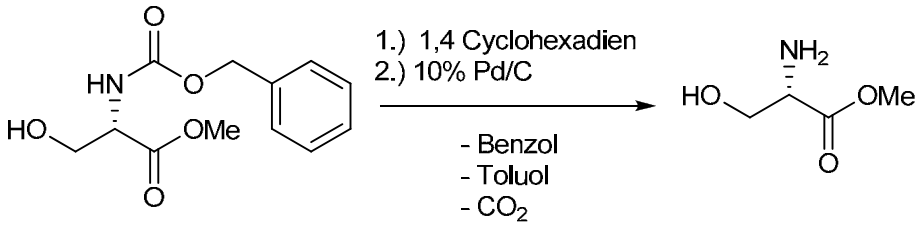


Abbildung 111: Abspaltung mit Cyclohexadien und Palladium

- mit Ameisensäure und Palladium

Die hydrogenolytische Abspaltung der Schutzgruppe des *S*-Z-Serinmethylesters mit Ameisensäure als Wasserstoffquelle ist auf den ersten Blick ungewöhnlich, aber in vielen Fällen erfolgreich (Yagi 1979) angewendet worden. Ameisensäure wird hier zu Kohlendioxid oxidiert, die Benzylgruppe zu Toluol reduziert, und gleichzeitig Kohlendioxid abgespalten. Die Reaktion lief glatt mit hoher Ausbeute (94**%**).

.

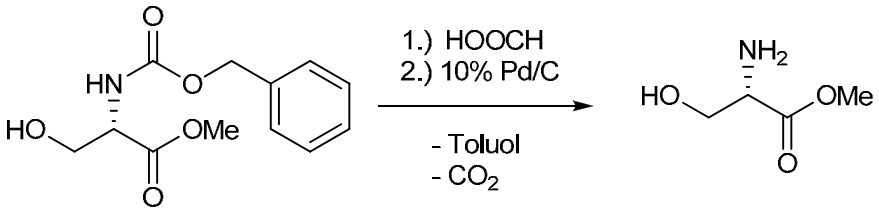


Abbildung 112: Abspaltung von Z mit Ameisensäure und Palladium

In jedem Falle konnte der Serinmethylester in mehr oder minder hoher Ausbeute zurückgewonnen werden. Die Reaktionen mit Trimethylsilyliodid und Ameisensäure führten zu brauchbaren Ergebnissen, d. h. zu Ausbeuten über 90**%**.
Zur folgenden Bromierung des *S*-Z-Serinmethylesters wurden sowohl die Appelreaktion als auch die Redoxkondensation nach Mukaiyama verwendet.

3.4.1.3 Darstellung *R*-3-Z-Bromalaninmethylester

Durch Bromierung sowohl mittels einer Appel-Reaktion (Appel 1975) als auch einer Mukaiyama-Redoxkondensation (Mukaiyama 2004) wurde der *R*-3-

Benzyloxycarbonylbromalaninmethylester (*R*-3-Z-Bromalaninmethylester) dargestellt. Die nächsten beiden Abbildungen zeigen dies für die Appel-Reaktion:

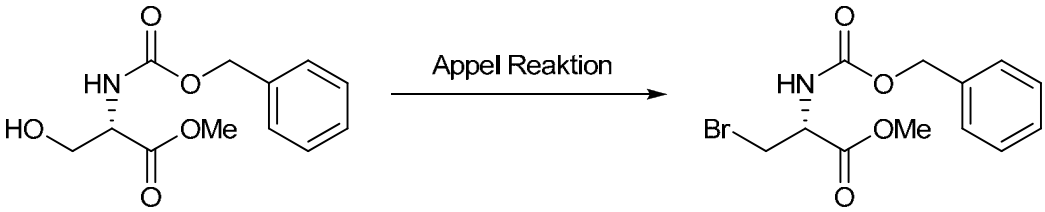


Abbildung 113: Darstellung von *R*-3-Z-Bromalaninmethylester

Die Appelreaktion ist für ROH gleich *S*-Z-Serinmethylester im Detail in folgender Abbildung zu sehen:

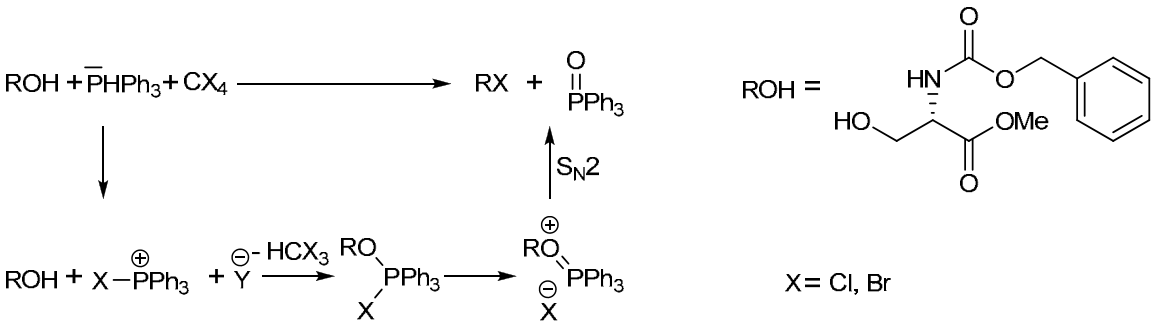


Abbildung 114: Appelreaktion

Als Bromierungsreagenz wurde in diesem Falle Tetrabrommethan verwendet. Als zweite Methode zur Bromierung wurde die Redoxkondensation nach Mukaiyama verwendet, die sich von der Appelreaktion nur im Bromierungsreagenz unterscheidet: Tetrabrommethan bei Appel, *N*-Bromsuccinimid bei Mukaiyama. Diese Reaktion ist für ROH gleich *S*-Z-Serinmethylester in folgenden beiden Abbildungen zu sehen:

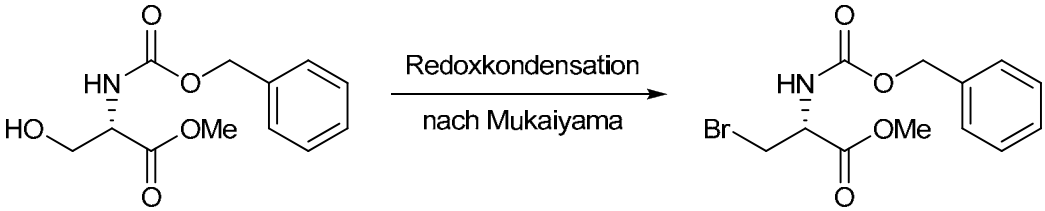


Abbildung 115: Darstellung von *R*-3-Z-Bromalaninmethylester

Den vereinfachten Reaktionsmechanismus zeigt die folgende Abbildung:

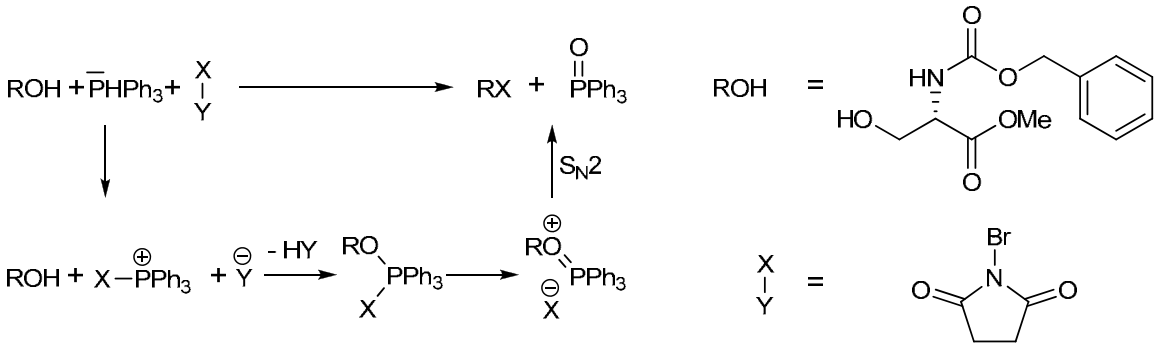


Abbildung 116: Mukaiyama-Redoxkondensation

Im ersten Schritt wird das oxophile Reagenz Ph_3P^+-Br aus Triphenylphosphan und *N*-Bromsuccinimid erzeugt. Der nachfolgende nucleophile Angriff des Sauerstoffs der OH-Gruppen am Phosphonium-Ion überführt die OH-Gruppe in die gute Abgangsgruppe Triphenylphosphanoxid $Ph_3P{=}O$, wobei ein Bromid-Anion frei gesetzt wird. Ein nucleophiler Angriff dieses Bromids führt zum Produkt. Gleichzeitig wird das Triphenylphosphanoxid abgespalten (vgl. Abb. 116).Das Produkt *R*-3-Z-Bromalaninmethylester hat die Summenformel $C_{12}H_{14}BrNO_4$ und die Molmasse M = 314.8 g mol^{-1} für das ^{79}Br-Isotopomer. Folgende Abbildung zeigt das EI-Massenspektrum von *R*-3-Z-Bromalaninmethylester; bei m/z = 314.8 und m/z = 316.8 sind die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks zu erkennen. Der Basispeak ist wieder das Signal des Benzylkations bei m/z = 91.0.

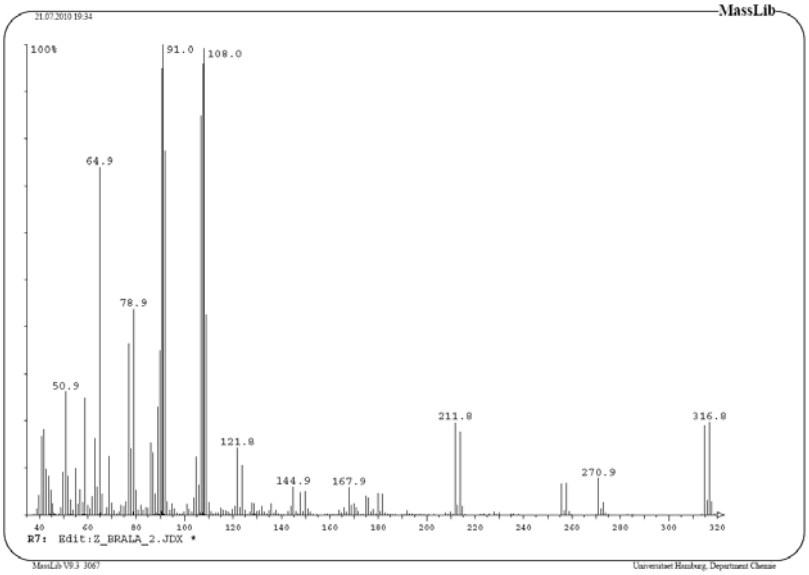


Abbildung 117: EI-MS von *R*-3-Z-Bromalaninmethylester

Im ^{1}H-NMR zeigen sich die Methylenprotonen des bromtragenden Kohlenstoffs als AB-Teil eines ABX-Systems zwischen 3.72 und 3.87 ppm. Im ^{13}C-NMR ist das C-Atom der bromhaltigen Methylengruppe bei 33.2 ppm zu finden.
Die Bromkohlenstoff-Streckschwingung zeigt sich im IR-Spektrum bei 620 cm^{-1}.
Beide Reaktionen liefern dasselbe Produkt, wenn auch in unterschiedlichen Ausbeuten. Während bei der Appelreaktion die Ausbeute nie über 75% gesteigert werden konnte, ließ sich mit der Mukaiyama-Reaktion eine nahezu quantitative Ausbeute erzielen. Zur Entfernung des entstandenen Triphenyl-Phosphanoxides mussten beide Ansätze säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Nach dieser erfolgreichen Darstellung und Isolierung wurden jetzt dieselben Methoden der Schutzgruppenentfernung verwendet, die beim *S*-Z-Serinmethylester erfolgreich waren.
Während bei der Abspaltung der Schutzgruppe mit Trimethylsilyliodid das erwartete Produkt in geringen Mengen gefunden werden konnte, wurde bei der hydrogenolytischen Methode die Ausgangssubstanz vollständig zerstört. Da somit keine dieser Methoden zu vertretbaren Ausbeuten führte, konnten entweder andere Methoden der Abspaltung verwendet werden oder zu einer anderen Schutzgruppe übergegangen werden. Aus pragmatischen Gründen (Verfügbarkeit) entschieden wir uns für die letztere Möglichkeit. Die Wahl fiel auf die in der Peptidchemie häufig verwendete Fmoc-Schutzguppe (9-Fluorenyl-methyloxycarbonyl). Auch diese ist ebenfalls gut für eine Detektion im UV-Licht (für die chromatographische Trennung) geeignet.

3.4.2 Fmoc-Gruppe

3.4.2.1 *S*-Fmoc-Serinmethylester

Diese Schutzgruppe (Carpino 1987) lässt sich im Unterschied zur Benzyl-oxycarbonylgruppe nicht nur im schwach Basischen, z. B. mit Piperidin (Sheppeck II 2000), sondern auch mit Lewis-Säuren, z. B. mit Aluminiumtrichlorid in Toluol (Leggio 2000) leicht wieder entfernen. Die Einführung erfolgt relativ einfach durch Umsetzung des Aminosäureesters mit 9-Fluorenylmethyl-

Oxycarbonylchlorid und Hydrogencarbonat als Base in wässrigem Dioxan (Hashimoto 2003).

Im folgenden ist die Darstellung des *S*-Fmoc-Serinmethylesters schematisch dargestellt:

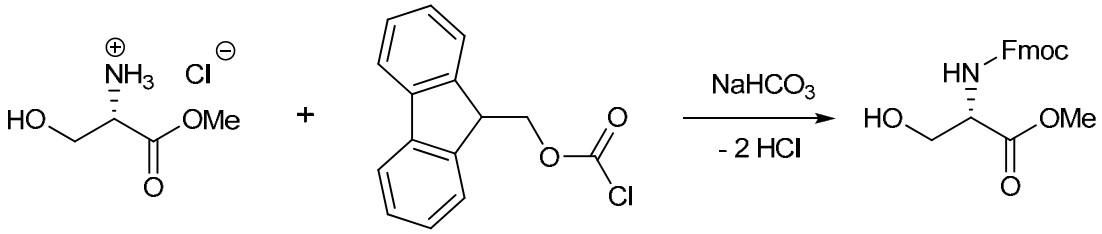


Abbildung 118: Darstellung des *S*-Fmoc-Serinmethylesters

Diese Reaktion lief glatt und mit einer Ausbeute von 93 Prozent. Im ^{1}H-NMR liegt die charakeristische Methylengruppe der Fmoc-Gruppierung bei ca. 4.4 ppm. Das ^{13}C-NMR zeigt besonders diese Methylengruppe und das Carbamat-Kohlenstoffatom bei 67.2 bzw. 155.9 ppm. Das zugehörige EI-Massenspektrum ist im Folgenden gezeigt (Abb. 120). Das Produkt hat die Summenformel $C_{19}H_{19}NO_5$ und die Molmasse M = 340.9 g mol^{-1}. Das EI-Massenspektrum des *S*-Fmoc-Serinmethylesters zeigt im Besonderen den Molekülionenpeak bei m/z = 340.9 und den Basispeak bei m/z = 178.9, was dem Methylfluorenylkation entspricht.

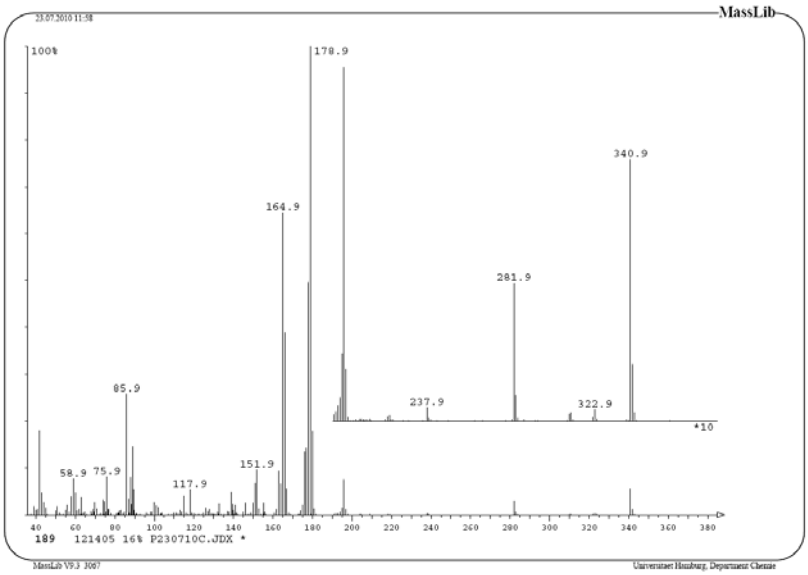


Abbildung 119: EI-MS von *S*-Fmoc-Serinmethylester

Die Darstellung der bromierten Verbindung zeigt folgendes Schema (Kap.3.4.2.2):

3.4.2.2 *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylester

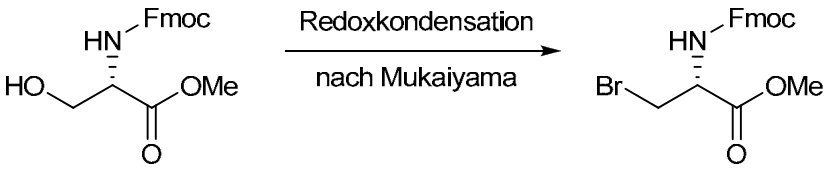


Abbildung 120: Darstellung von *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylester

Das Produkt hat die Summenformel $C_{19}H_{18}BrNO_4$ und die Molmasse M = 402.91 g mol^{-1}. Das EI-Massenspektrum des *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylesters zeigt bei m/z = 402.9 und m/z = 404.9 die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks. Der Basispeak erscheint bei m/z = 277.9 und ergibt sich aus der sukzessiven Abspaltung von Methanol und Methylbromid. Bei m/z = 178.9 findet sich wieder das Signal des Methylfluorenylkations.

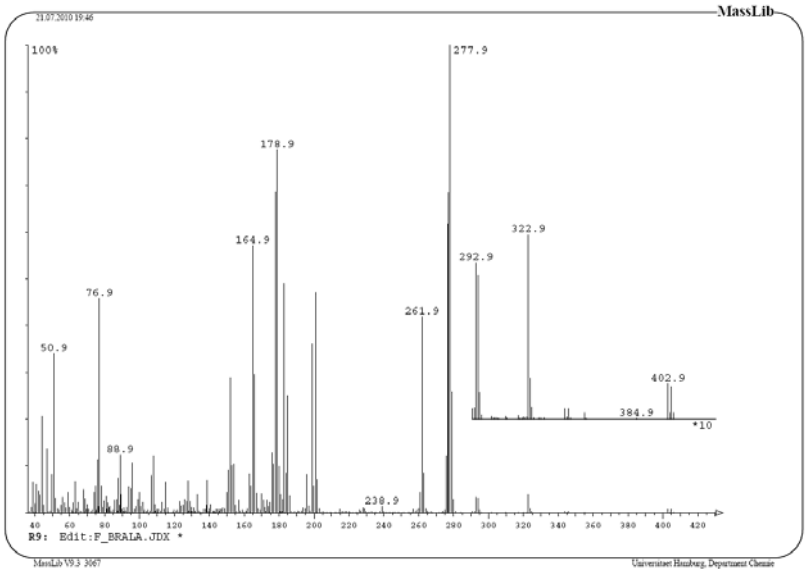


Abbildung 121: EI-MS von *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylester

Das Multiplett der bromierten Methylengruppe erscheint im ^{1}H-NMR zwischen 3.71 und 3.73 ppm. Im ^{13}C-NMR erscheint das Signal des Kohlenstoffatom-

Atoms der bromhaltigen Methylengruppe bei 34.4 ppm, die Methylenprotonen der Fmocgruppe bei 68.5 ppm. Besonders erwähnenswert im IR-Spektrum ist die C-Br-Streckschwingung bei 597 cm^{-1}.

Die Abspaltung der Schutzgruppe wurde zuerst mit mit Aluminiumtrichlorid in Toluol versucht. Im Etherextrakt des Reaktionsansatzes konnte weder das Ausgangsprodukt noch 9-Methylenfluoren, das bei der Abspaltung entstanden sein müsste, nachgewiesen werden. Nun kann das Aluminiumtrichlorid als starke Lewissäure natürlich an mehreren Positionen dieses multifunktionellen Moleküls angegriffen haben. Der erste Angriffsort dürfte das Bromid gewesen sein. Nach diesem Fehlschlag wurde als zweite gängige Methode zur Abspaltung die Umsetzung mit Piperidin in wässrigem Aceton versucht. Auch hier erfolgte die Zerstörung des Ausgangsproduktes, ohne dass das gewünschte Zielprodukt Bromalaninmethylester erhalten wurde.

So wurde ein letztes Mal die Schutzgrppe gewechselt und zwar zur Boc-Schutzgruppe. Damit wurde der im nächsten Abschnitt skizzierte, erfolgreiche Syntheseweg eingeschlagen. Die Verbindungen auf dem Wege zum Oxidovanadium(IV)-Komplex mit Bromalanin als Teil eines Schiffbase-Liganden werden im Folgenden mit Nummern versehen.

3.4.3 Boc-Gruppe

Ausgehend von *S*-Serinmethylester **(2)** wurde die Aminogruppe wurde als Tertiärbutylcarbamat (Boc) geschützt; in einer Mukaiyama-Redoxkondensation wurde die Hydroxygruppe des Serins durch Brom substituiert, die Schutzgruppe mit Acetylbromid abgespalten und so der Bromalaninmethylester als Hydrobromid erhalten. Durch Umsetzung mit Boc-Anhydrid (Keller 1990) wurde der Serinmethylester in das Boc-Derivat überführt. Am so gebildeten *S*-Boc-Serinmethylester **(3)** wurde die Hydroxygruppe in einer Mukaiyama-Redoxkondensation durch Brom substituiert, wodurch *R*-3-Boc-bromalaninmethylester **(4)** gebildet wurde. Als Bromierungsreagenz diente dabei *N*-Bromsuccinimid. Als Alternative führte die oben erwähnte Appelreaktion mit

Tetrabrommethan als Bromierungsreagenz zum selben Produkt. Eine Abspaltung der *t*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe mit Acetylbromid ergab die Zielverbindung Bromalaninmethylester **(5)** als Hydrobromid in Form farbloser Kristallen. Die Verwendung von Acetylbromid ersparte das (gefährliche) Arbeiten mit gasförmigem Bromwasserstoff, dem gängigen Reagenz zur Spaltung der Tertiärbutyl-Carbamatgruppe. Die Konstitution und absolute Konfiguration dieser beiden letzt genannten Verbindungen konnte durch Einkristallstrukturanalysen eindeutig bewiesen werden. So wurde eine Syntheseroute gefunden, die die Zielverbindung in guter Ausbeute (ca. 60**%**) und jederzeit reproduzierbar liefert (vgl. Abb. 122).

3.4.4 Endgültige Syntheseroute

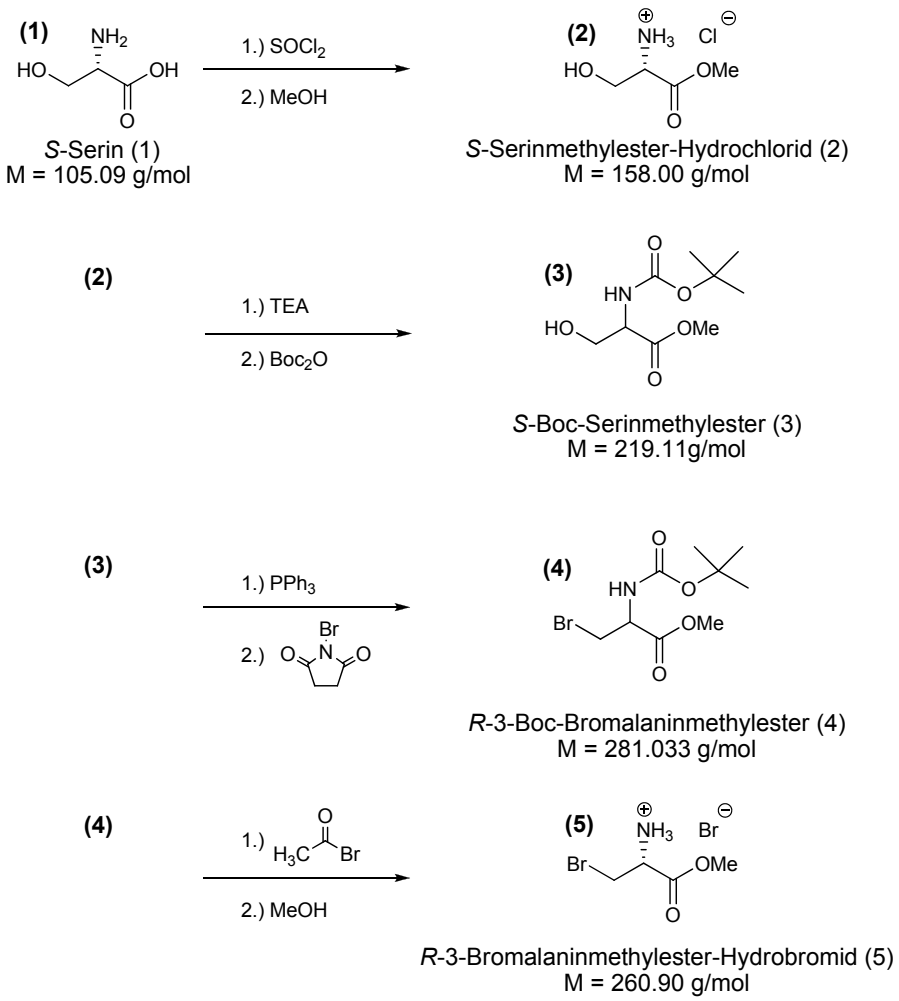


Abbildung 122: Syntheseroute zur Darstellung von Bromalaninmethylester (5)

Die einzelnen Synthese- wie Abspaltungsschritte liefen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte dieser Synthese sowie die Charakterisierung der Produkte kurz diskutiert. Als Kontrollversuch wurde der *R*-3-Bromalaninmethylester **(5)** mit Acetanhydrid acetyliert und das Produkt *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester **(6)** einer GC-MS-Analyse unterworfen, die in Abbildung 145 (Kap. 3.4.5.5) zu sehen ist.

3.4.5 Einzelschritte der Syntheseroute

3.4.5.1 *S*-Serinmethylesterhydrochlorid (2)

Die Veresterung von *S*-Serin erfolgte nach einem Standardverfahren durch Umsetzung der Aminosäure mit Thionylchlorid in trockenem Methanol. Das Produkt fiel in Form eines farblosen Feststoffs an, der aus Ethanol umkristallisiert wurde. Die Synthese gelang mit einer Ausbeute von 95**%**.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum konnten die Signale der Wasserstoffatome anhand der chemischen Verschiebung und der Multiplizitäten gut zugeordnet werden. Im Bereich von δ = 3.97 bis 4.07 ppm ist das ABX-System aus den Methylenprotonen und dem asymmetrischen Methinproton gut zu erkennen. Ein Signal bei δ = 3.85 ppm mit drei Protonen kann den Methylprotonen der Methoxygruppe zugeordnet werden, was auf eine erfolgreiche Veresterung hindeutet. Das entsprechende ^{13}C-NMR Signal der Methoxygruppe liegt bei 54.2 ppm. Im IR-Spektrum zeigt sich die charakteristische C=O-Valenzschwingung eines Esters bei 1746 cm^{-1}.

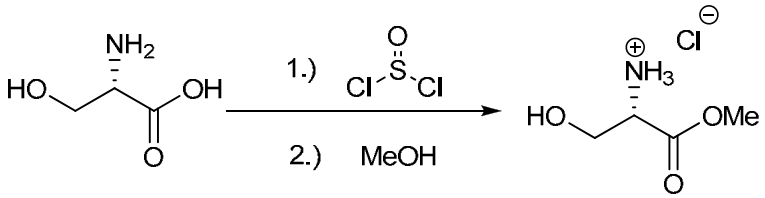


Abbildung 123: Synthese von *S*-Serinmethylester (2)

Die Abbildung 124 zeigt die berechnete Struktur von *S*-Serinmethylester (mit dem Basissatz 6-311 g ++ 3d,3p), deren Parameter mit denen einer Kristallstruktur (Schouten 2009) dieser Verbindung verglichen werden können:

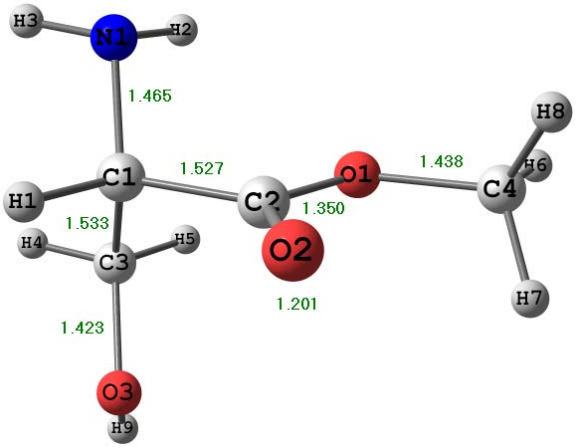


Abbildung 124: Ber. Struktur von *S*-Serinmethylester (2)

Die folgenden Aufstellungen enthalten die zugehörigen Strukturparameter. Es ist die Nummerierung der berecheneten Struktur verwendet worden:

Diederwinkel [°]:	berechnet	gemessen
O1C2C1N1	-63.15	-175.99
O1C2C1C3	62.60	-53.87
N1C1C3O3	-178.78	59.87
C4O1C2O2	-0.68	-1.64
C4O1C2C1	178.32	-179.72
C2C1C3O3	58.22	-60.53

Der Diederwinkel N1C1C3O3 von ca. 180° zeigt, dass der Sauerstoff der Hydroxylgruppe und der Stickstoff den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Die Estergruppierung liegt in einer dazu senkrechten Ebene.

Bindungswinkel [°]:	berechnet	gemessen
O1C2O2	123.81	125.48
C2O1C4	115.75	115.45

Bindungswinkel [°]:	berechnet	gemessen
C2C1H1	105.46	108.5
N1C1C3	113.46	110.58
C1C3O3	108.62	107.41
N1C1C2	108.62	107.14

Auffällig sind hier die Winkelaufweitungen an der Estergruppe, die ebenso im Rahmen der Kristallstrukturanalyse gefunden werden.
In der folgenden Abbildung sind die Bindungslängen einander gegenübergestellt.

Bindungslängen [Å]:					
Bindung	berechnet	gemessen	Bindung	berechnet	gemessen
C1N1	1.465	1.485	C2O1	1.350	1.322
C1C3	1.533	1.515	C2O2	1.201	1.199
C3O3	1.423	1.422	O1C4	1.438	1.459
C1C2	1.527	1.523	C1H1	1.088	1.090

Die Abweichungen betragen hier maximal 0.02 Å; die Berechnungen sind also recht brauchbar.
Den obligatorischen Vergleich von gemessenen und berechneten IR-Frequenzen zeigt nächste Aufstellung:

Bindung	berechnet (cm^{-1})	gemessen (cm^{-1})
C=O	1749	1746
CH_2-OH	1014	1026
C-O-C	1058	1064

Die Abweichungen bei den Schwingungsfrequenzen liegen im Bereich von 10 cm^{-1}, vergleichbar also denen der weiter oben betrachteten Schiffbasen (Kap. 3.2).

3.4.5.2 *S*-Boc-Serinmethylester (3)

Um zu verhindern, dass der Stickstoff der Aminogruppe des *S*-Serinmethylesters als Nucleophil in der späteren Reaktionsfolge eintreten kann, wurde er durch die Boc-Gruppe geschützt. Dies geschah durch Umsetzung mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Keller 1990). Dabei wurden CO_2 und *tert*-Butylalkohol freigesetzt. Da das Stickstoffatom der Aminosäure als Ammoniumion vorlag, musste es zuvor durch eine Base, nämlich Triethylamin (TEA), deprotoniert werden, damit es als Nukleophil reagieren konnte (Abbildung 125).

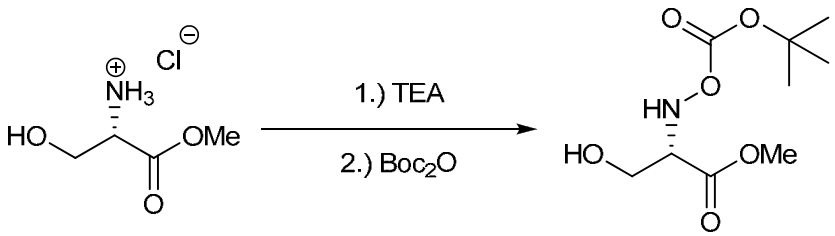


Abbildung 125: Synthese von *S*-Boc-Serinmethylester (3)

Die Synthese gelang mit einer Ausbeute von 94**%**. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist ein intensives Signal bei δ = 1.41 ppm zuerkennen, das den neun Protonen der *t*-Butyl-Gruppe zugeordnet werden kann. Im IR-Spektrum sind zwei C=O-Valenzschwingungen zu erkennen. Der Peak bei 1746 cm^{-1} ist der C=O-Valenzschwingung des Esters, der Peak bei 1717 cm^{-1} ist der C=O-Valenzschwingung der Carbamatgruppe der Schutzgruppe (*tert*-Butyloxycarbonyl) zuzuordnen.
Das EI-Massenspektrum zeigt eine interssante Fragmemtierung: In Abbildung. 126 ist der Molekül-Ionen-Peak bei m/z = 219 nicht zu erkennen. Der Peak mit der höchsten Masse ist der $[M-15]^+$-Peak bei m/z = 204.1, der aus der Abspaltung einer Methylgruppe hervorgeht. Der Basispeak liegt bei m/z = 104 was dem Ester nach der Spaltung der C-N-Bindung entspricht. Das Signal bei m/z = 160 $[M-59]^+$ entsteht durch die Abspaltung der methylierten Carboxylgruppe (COOMe). Das Signal bei m/z 133 = $[M-86]^+$, der Basispeak, entsteht durch den Verlust einer Methoxyeinheit (OMe) sowie eines Moleküls Isobuten

($(CH_3)_2C{=}CH_2$) nach einer McLafferty-Umlagerung. Das Signal bei m/z = 101 $[M-118]^+$ ist dem Molekülfragment des Boc-Ions zuzuordnen.

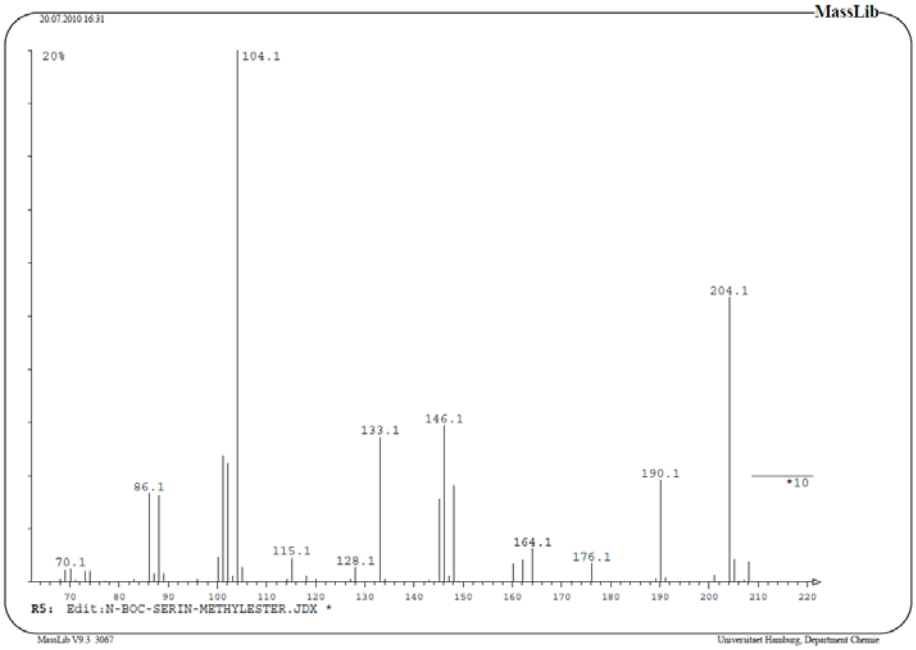


Abbildung 126: EI-MS von *S*-Boc-Serinmethylester (3)

Als nächstes ist das zugehörige DEPTQ-NMR Spektrum gezeigt. Bei 171.6 ppm ist das Signal des Kohlenstoffs der Estergruppierung zu sehen, bei 155.8 ppm der Kohlenstoff der Carbamatgruppe, bei 79.9 ppm das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe, bei 62.9 ppm der Methylenkohlenstoff, bei 55.4 ppm das zentrale chirale Kohlenstoffatom, bei 52.3 ppm der Methylkohenstoff des Esters, und bei 28.2 ppm die Kohlenstoffatome der drei Methylgruppen.

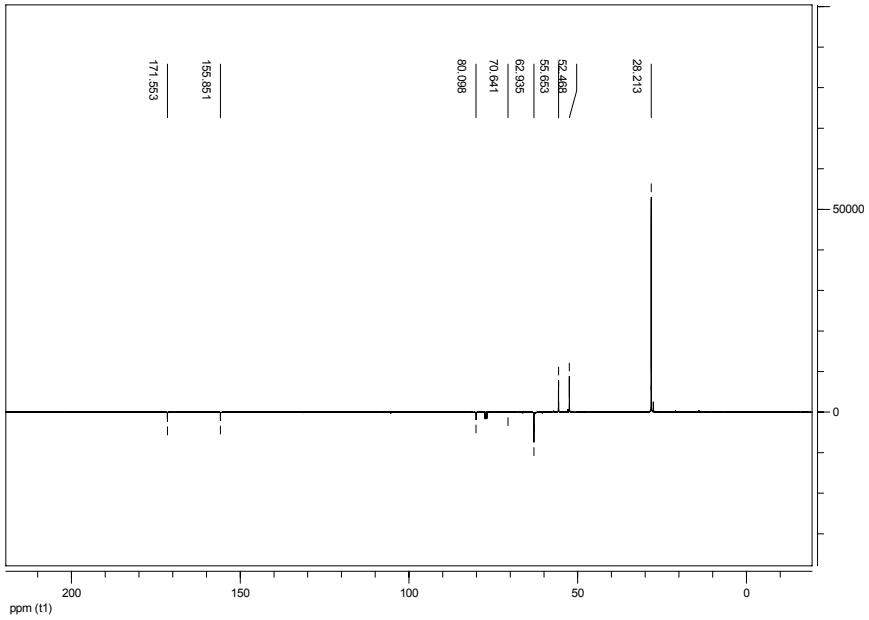


Abbildung 127: ^{13}C-NMR-Spektrum: DEPTQ von *S*-Boc-Serinmethylester (3)

S-Boc-Serinmethylester ist eine bei Raumtemperatur flüssige Substanz. Die DFT-Rechnung ermöglicht es, ein vorläufiges Bild der Struktur zu erhalten. Die dieser Struktur (s. Abb. 128) eigenen Diederwinkel entsprechen einem Energieminimum in der Gasphase, d.h. ohne Wechselwirkung mit anderen Molekülen. Bei einer Kristallstrukturanalyse könnte diess durchaus anders aussehen, was weiter unten am Beispiel von *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester und *R*-3-Bromalaninmethylester gezeigt wird.

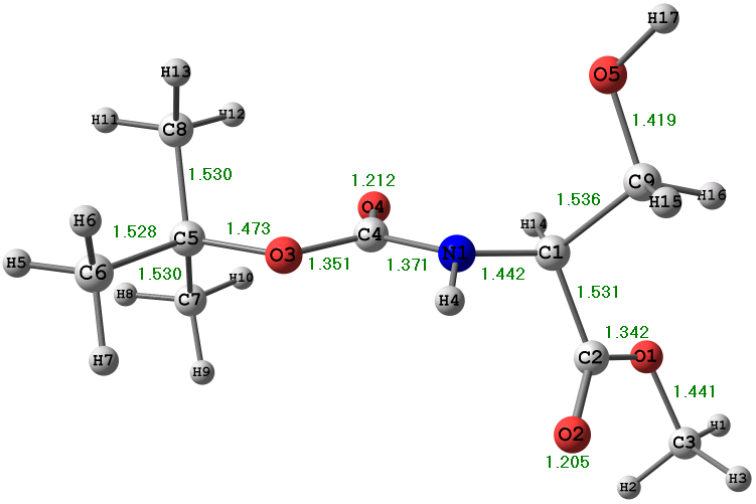


Abbildung 128: Ber. Struktur von *S*-Boc-Serinmethylester

Diese Struktur ist durch folgende Parameter gekennzeichnet:

Diederwinkel [°]:			
C4O3C5C6	-179.76	C4N1C1H14	10.32
C4O3C5C7	62.45	N1C1C9O5	-67.45
C4O3C5C8	-61.96	H14C1C2O1	41.82
C4N1C1C2	-108.70	H14C1C2O2	-139.76
C4N1C1C9	129.18	H14C1C9O5	50.99

Die Carbamatgruppe definiert eine Ebene, in der sich auch die Atome C6, C5, C1 und sogar der Wasserstoff H**1** befinden.
Aus dem Diederwinkel C4N1C1C2 ergibt sich das die Atome C2 und C9 in einer dazu fast senkrechten Ebene liegen.

Bindungswinkel [°]:			
O3C4O4	126.29	C4N1C1	121.14
O4C4N1	124.67	O1C2O2	124.16
O3C4N1	109.03	N1C1C9	112.20

Auffällig sind auch hier die Winkel an der Carbamatgruppierung; der zentrale Winkel O3C4N1 beträgt nur 109 Grad.

Bindungslängen [Å]:			
C6C5	1.528	C1C2	1.531
C5O3	1.473	C1C2	1.531
O3C4	1.351	C9O5	1.419
C4O4	1.212	C2O1	1.342
C4N1	1.371	C2O2	1.205
N1C1	1.442	O1C3	1.441
C1C9	1.536	C5C8	1.530

Die Carbonylfunktion der Carbamatgruppe ist mit 1.212 Å ein wenig länger als Carbonylgruppe des Esters mit 1.205 Å. Diese Abstufung wird durch die Kristallstrukturanalyse des Folgeproduktes (s. Kap. 3.4.5.3) bestätigt.

IR-Frequenzen:	berechnet (cm^{-1})	gemessen (cm^{-1})
C=O (Ester)	1729	1747
C=O (Carbamat)	1697	1717
C-OH	1039	1064

Beide C=O-Streckschwingungen werden deutlich zu niedrig (um ca. 20 cm^{-1}) berechnet.

3.4.5.3 *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester (4)

Die Substitution der OH-Gruppe des *S*-Boc-Serinmethylesters **(3)** durch Brom erfolgte durch eine Redox-Kondensation nach Mukaiyama, wie oben gezeigt, was im Folgenden schematisch dargestellt ist.

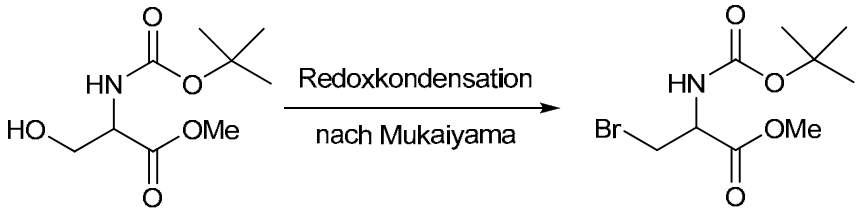


Abbildung 129: Darstellung von *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester (4)

Vergleicht man das ^{1}H-NMR-Spektrum der bromierten Verbindung **4** mit dem von **3** so ist nur zu erkennen, dass das Methylen-Signal durch die Substitution der OH-Gruppe durch Brom eine geringe Hochfeldverschiebung (von 3.8 ppm nach 3.7 ppm) erfährt, so dass es mit dem Methyl-Signal der Esterfunktion überlagert. Sehr viel deutlicher wird die Verschiebung des ^{13}C-NMR-Signals der Methylengruppe im DEPTQ-Spektrum: Trägt die Methylengruppe eine

Hydroxylgruppe wie bei der Serinverbindung **3**, so beträgt die chemische Verschiebung 62.9 ppm, beim Bromalaninderivat **4** beträgt sie 34.0 ppm.

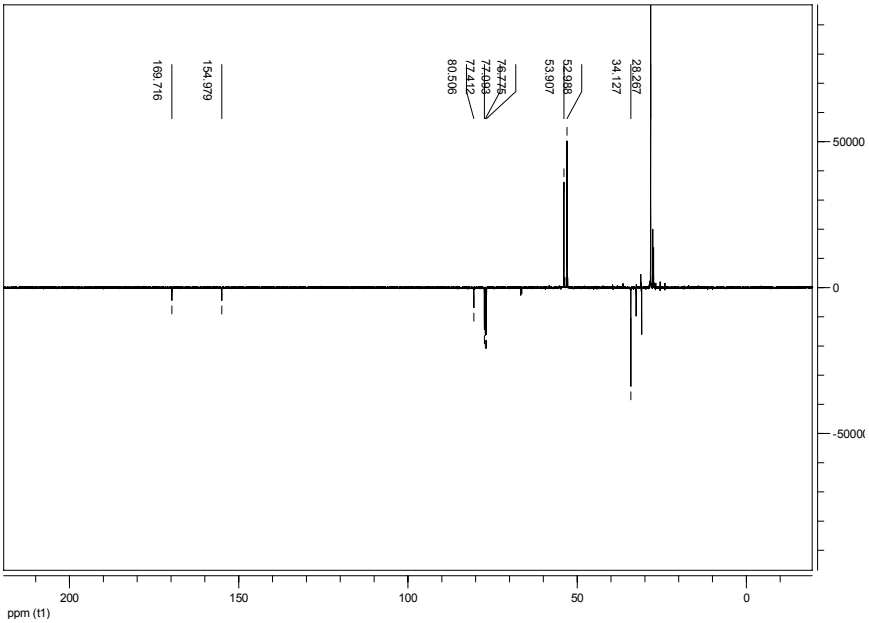


Abbildung 130: ^{13}C-NMR-Spektrum: DEPTQ von *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester

Das EI-MS-Spektrum (Abb. 131) zeigt den Molekül-Ionen-Peak $[M]^+$ bei m/z = 282.0. Das intensive Signal (Basispeak) bei m/z = 223.0 entsprechend $[M-59]^+$ ist durch die Abspaltung einer methyierten Carboxylgruppe zu erklären. Das Signal bei m/z = 121.9 entsprechend $[M-158]^+$ entsteht durch den Verlust einer methylierten Carboxylgruppe und des Tertiärbutyloxycarbonylrestes. Alle drei Signale weisen ein Isotopen-Verhältnis von 1:1 auf, was dem Verhältnis der Brom-Isotopomeren entspricht.

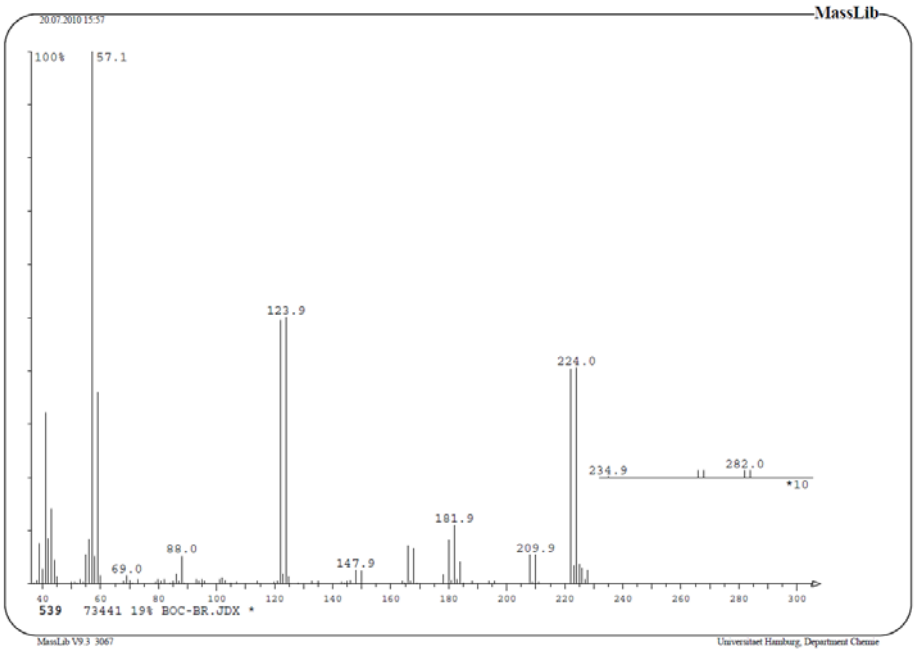


Abbildung 131: EI-MS von *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester

Bei dieser Verbindung können berechnete (s. Abb. 132) und gemessene Struktur (s. Abb. 134) verglichen werden. Folgende Abbildung zeigt zunächst die berechnete Struktur:

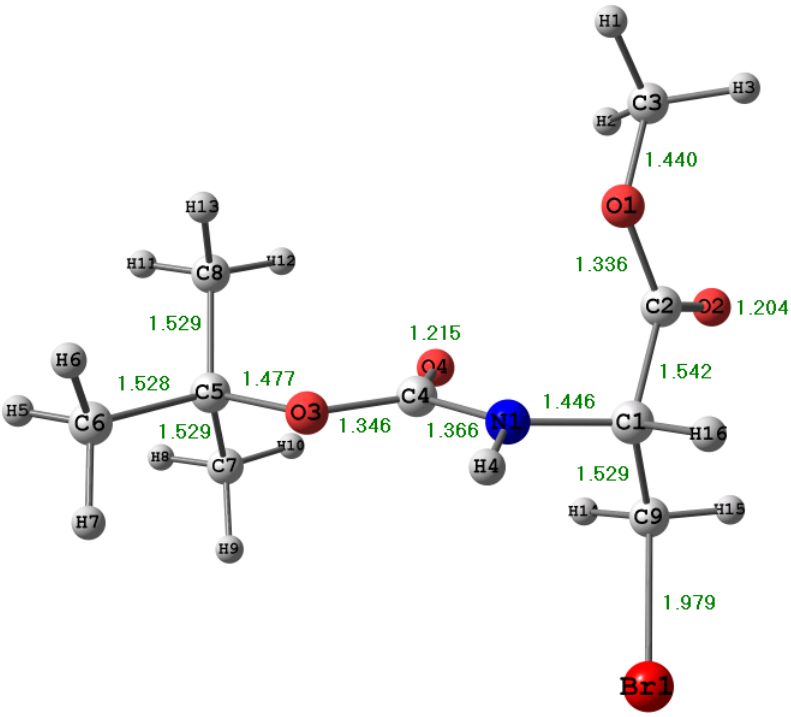


Abbildung 132: Ber. Struktur von *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester

Im Folgenden sind die gemessenen und berechneten Strukturparameter einander gegenübergestellt, wobei die Nummerierung der berechneten Struktur verwendet wurde:

Diederwinkel [°]:	berechnet	gemessen
O4C4N1C1	-0.70	-9.01
O4C4N1H4	-171.72	179.36
C4N1C1C9	-68.44	-68.44
C4N1C1C2	56.96	54.34
Br1C9C1C2	167.93	175.08
C9C1C2O2	-18.15	-10.47

Die Diederwinkel zeigen kaum Unterschiede: In der locker gepackten Zelle kann die energetisch günstigste Konformation eingenommen werden.
Das Bromatom und die Estergruppierung liegen nahezu in einer Ebene und diese steht nahezu senkrecht auf der Ebene, die durch die Carbamatgruppe definiert wird.

Bindungswinkel [°]:	berechnet	gemessen
O3C4O4	126.86	126.51
O4C4N1	123.25	123.28
O1C2O2	124.55	124.33
C4N1C1	121.35	119.29

Der Unterschied zwischen berechneten und gemessenen (siehe unten) Werten beträgt maximal zwei Grad.

Bindungslängen [Å]:	berechnet	gemessen
C4N1	1.366	1.363
C4O4	1.215	1.216
C4O3	1.346	1.356

Bindungslängen [Å]:	berechnet	gemessen
O3C5	1.477	1.484
C2O1	1.336	1.342
C2O2	1.204	1.213
N1C1	1.446	1.448
C1C2	1.542	1.536
C1C9	1.529	1.532
C9Br1	1.979	1.944

Interessant an dieser Aufstellung ist der erheblich zu lange Brom-Kohlenstoff-Abstand von 1.979 (berechnet) im Gegensatz zu 1.944 Å (gemessen). Die C=O-Bindungslängen werden sowohl von der Größe als auch von der Tendenz her sehr gut getroffen. Folgende Aufstellung zeigt den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen IR-Frequenzen.

IR-Frequenzen:		
Bindung	berechnet (cm^{-1})	gemessen (cm^{-1})
C=O (Ester)	1729	1752
C=O (Carbamat)	1693	1716
C-Br	590	619

Der Vergleich zeigt, dass keine gute Übereinstimmung bei den beiden Carbonylschwingungen erreicht wird: die Differenz beträgt mehr als 20 cm^{-1}. Ebenso weisen die gemessenen und berechneten C-Br-Schwingungen deutliche Unterschiede auf, was unter anderem Ausdruck der Unterschiede in den Bindungslängen der C-Br-Bindungen wiederspiegeln dürfte.

Von dieser Verbindung konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse hinreichende Qualität hatten.

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (No.4), die zu den chiralen Raumgruppen zählt, mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, wie folgende Mercury-Zeichnung (s. Abb. 133) zeigt:

Die Elementarzelle hat folgende Zellkonstanten:

a	9.3204(19)	b	5.1021(10)	c	13.905(3)
α	90.00	β	108.297(3)	γ	90.00

Zur Raumgruppe gehören folgende wichtige Symmetrieelemente:

1. Identität	x,y,z
2. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 1, 0] bei [0, y, 0] mit Schraubenkomponente [0, 1/2, 0]	-x,1/2+y,-z

Die Abbildungen 133 bzw. 134 zeigen die Elementarzelle bzw. die Molekülstruktur:

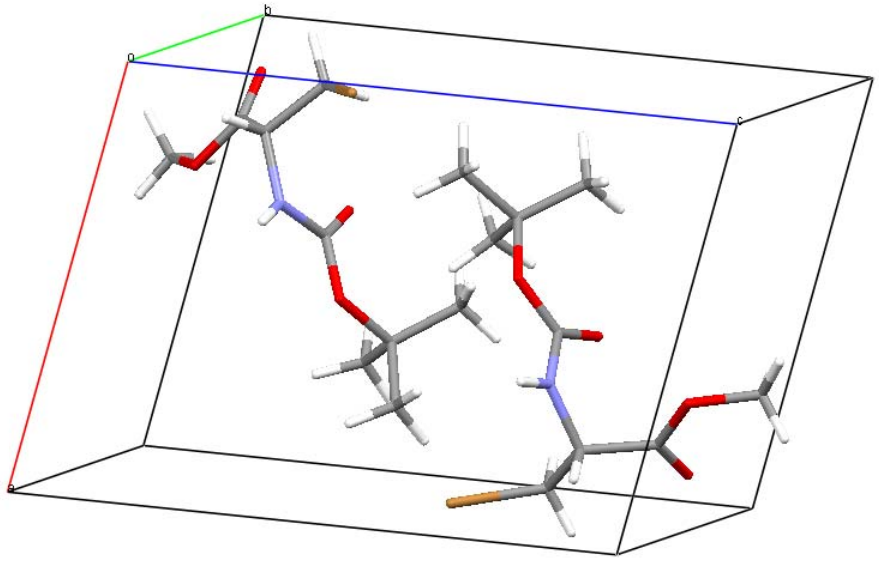


Abbildung 133: Elementarzelle des *R*-3-Boc-Bromalaninmethylesters

In der sehr locker gepackten Zelle können die Moleküle die energetisch günstigste Konformation einnehmen.

Die Molekülstruktur im *Gaussview Style* mit Bindungslängen ist in folgender Abbildung:

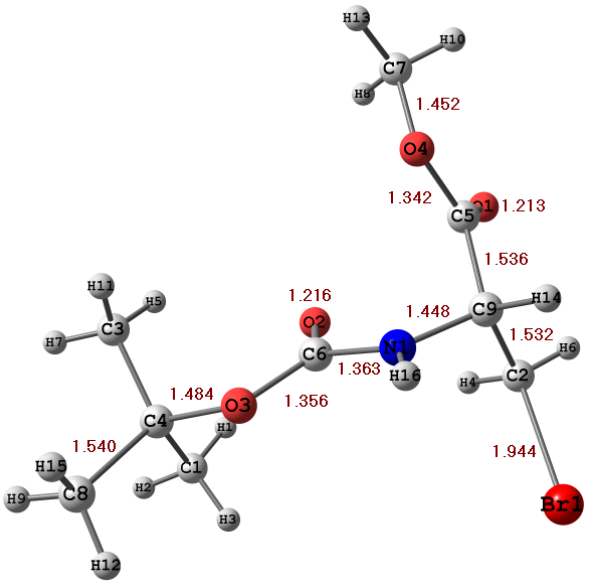


Abbildung 134: Gem. Struktur von *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester

Das asymmetrische Kohlenstoffatom C9 ist *R*-konfiguriert. Der Flack-Parameter von 0.0438 deutet darauf hin, dass diese Struktur der absoluten Konfiguration entspricht. Die *R*-Konfiguration kommt nicht durch eine Konfigurationsumkehr im Verhältnis zum *S*-Boc-Serinmethylester zustande, bei dem C9 *S*-konfiguriert ist, sondern einzig und allein durch die höhere Priorität des Broms entsprechend der CIP-Nomenklatur.

Die Bindungslänge der aliphatischen C-Br-Bindung beträgt 1.944 Å. Die Längen der Carbonylbindungen der Carbamat- wie der Estergruppierung unterscheiden sich nur unwesentlich um 0.3 pm bei gut getroffener Tendenz.

Die folgende tabellarische Aufstellung zeigt die Diederwinkel, die sich nur marginal von denen der berechneten Struktur (s. Abb. 132) unterscheiden: Die Nummerierung bezieht sich auf die gemessene Struktur:

Diederwinkel [°]:			
O3C1C6H16	0.23	C5C9C2Br1	175.08
C6N1C9C2	-68.44	C5C9C2H6	54.43
C6N1C9H14	172.89	C5C9C2H4	-64.23
C6N1C9C5	54.34	C6O3C4C1	59.52

Diederwinkel [°]:			
C2C9C5O1	-10.47	C6O3C4C3	-66.86
C2C9C5O4	170.76	C6O3C4C8	-176.17

Die folgenden beiden Tabellen zeigen die Bindungslängen und -winkel. Die C-H-Bindungen sind angerechnet und haben eine Länge von 0.980 Å.

Bindungslängen [Å]:			
Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Br1-C2	1.944(4)	C5-O4	1.342(5)
O1-C5	1.213(5)	C4-C8	1.540(5)
O3-C6	1.356(5)	N1-C9	1.448(6)
O3-C4	1.484(5)	N1-H16	0.879(10)
N1-C6	1.363(5)	C9-C5	1.536(6)
O2-C6	1.216(6)	C4-C3	1.522(6)
C2-C9	1.532(5)	O4-C7	1.452(6)

In der nächsten Aufstellung fehlen die C-C-H Bindungswinkel, die immer 109.5° betragen, da die H-Atome angerechnet wurden.

Bindungswinkel [°]:			
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C6-O3-C4	118.8(3)	C3-C4-C1	114.0(4)
C6-N1-C9	119.3(4)	O3-C4-C8	102.4(3)
C6-N1-H16	124(3)	C3-C4-C8	110.2(4)
C9-N1-H16	116(3)	C1-C4-C8	109.6(3)
N1-C9-C2	113.0(3)	O2-C6-O3	126.5(4)
N1-C9-C5	112.0(3)	O2-C6-N1	123.3(4)

Bindungswinkel [°]:			
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C2-C9-C5	108.4(3)	O3-C6-N1	110.2(4)
N1-C9-H14	107.7	C9-2Br1	110.0(3)
C5-C9-H14	107.7	Br1-C2-H4	109.7
O1-C5-O4	124.4(4)	O3-C4-C1	110.3(3)
O1-C5-C9	124.0(4)	Br1-C2-H6	109.7
O4-C5-C9	111.6(4)	H4-C2-H6	108.2
O3-C4-C3	109.7(3)	C5-O4-C7	114.8(4)

3.4.5.4 *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5)

Um das Zielprodukt *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (Brala) (**5**) zu erhalten, musste die Schutzgruppe wieder abgespalten werden. Diese Abspaltung erfolgte säurekatalytisch mit Acetylbromid, das mit dem Lösungsmittel Methanol zu Bromwasserstoff und Essigsäuremethylester reagiert. Die Abspaltungsreaktion (vgl. Abb. 135) verlief mit einer Ausbeute von 63**%**. Nach Zugabe von Aceton fiel das Produkt *R*-3-Bromalaninmethylester-hydrobromid **(5)** als farbloser Feststoff aus. Auch hier gelang es, vermessbare Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten (vgl. Abb. 142, S. 169).

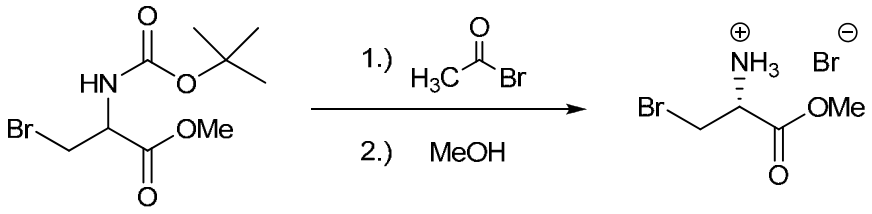


Abbildung 135: Synthese von *R*-3-Bromalaninmethylester-Hydrobromid (5)

Von Verbindung **5** wurde ein EI-Massenspektrum aufgenommen; auf Grund der geringen Flüchtigkeit der ionischen Substanz via Direkteinlass. Die Peaks der beiden Bromisotopomeren des Molekülions $[M]^+$ des reinen Bromalanin-methylesters - nach Eliminierung von Bromwasserstoff aus dem Salz - sind bei m/z =181 und m/z =183 zu erkennen (vgl. Abb. 136 und 137). Der Basispeak $[M-59]^+$ liegt bei m/z = 122 bzw. m/z = 124, was auf eine Abspaltung der methylierten Carboxylgruppe hinweist. Auch hier sind eindeutig die beiden Bromisotopomeren zu erkennen.

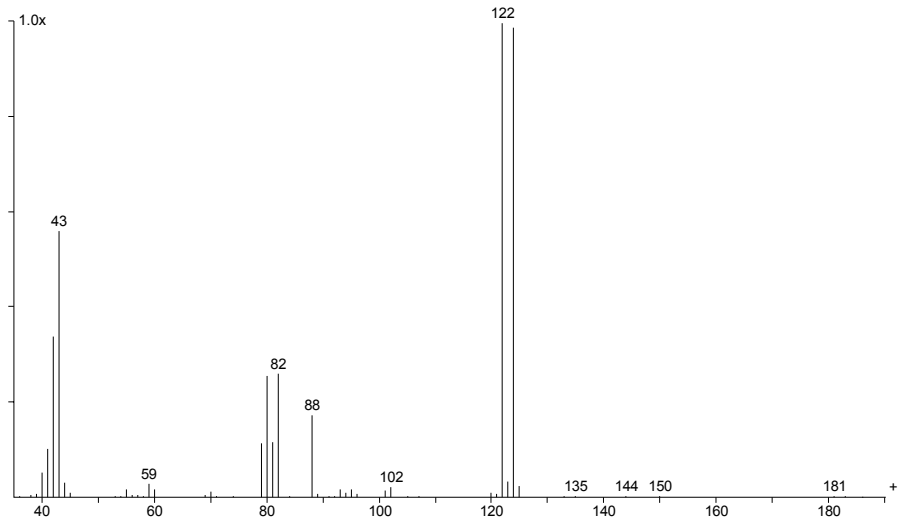


Abbildung 136: EI-MS von *R*-3-Bromalaninmethylester (5)

Die folgende Abbildung zeigt die Bromisotopomeren des Molekülionenpeaks in vergrößerter Darstellung.

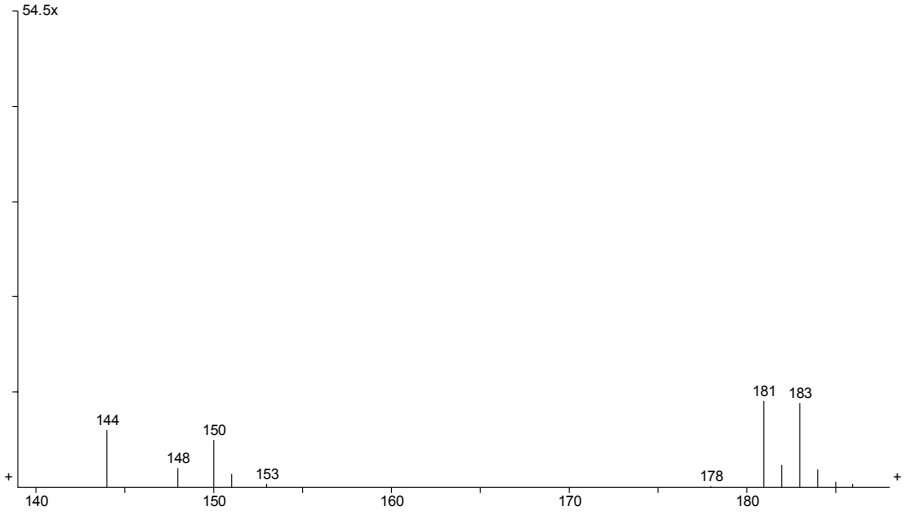


Abbildung 137: Molekülionenpeak von Brala (5)

Im folgenden ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.138) ist das Signal der neun Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe der Ausgangsverbindung **4** im Hochfeld-Bereich völlig verschwunden, was auf eine vollständige Abspaltung der Schutzgruppe hindeutet. Das Methinproton zeigt sich als Multiplett bei 4.87 ppm. Im Bereich von 8.70 ppm ist das breite Signal des Ammonium-Ions sehen.

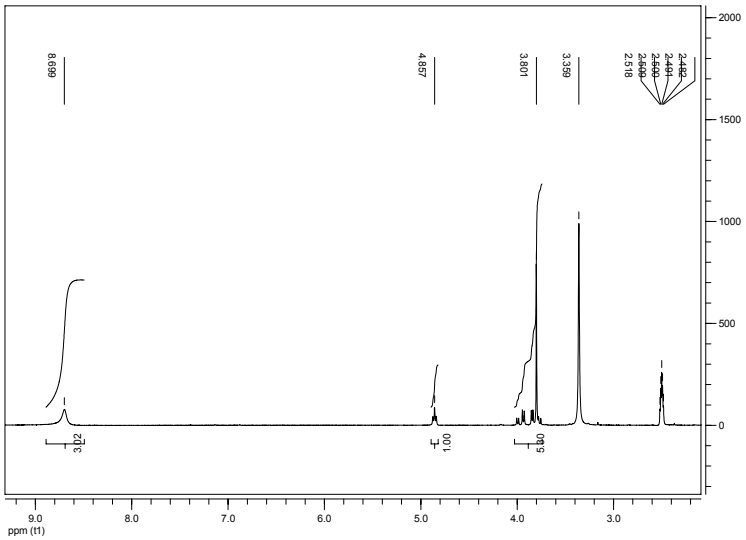


Abbildung 138: ^{1}H-NMR-Spektrum von *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5)

Auch das folgende DEPTQ-Spektrum (in DMSO-d$_6$**)** zeigt eindeutig, dass die Boc-Schutzgruppe vollständig abgespalten worden ist (kein Carbamatsignal im Bereich von 155-160 ppm). Bei 168.1 ppm ist das Signal der Carbonylgruppe des

Esters sehen, bei 30.7 ppm zeigt sich das Signal der bromtragenden Methylengruppe; das Methylsignal des Esters ist bei 52.6 ppm zu sehen.
Im IR-Spektrum findet sich auch nur ein Signal einer Carbonylschwingung bei 1742 cm^{-1} (C=O-Streckschwingung eines Esters). Die C-Br-Schwingung liegt bei 591 cm^{-1}.

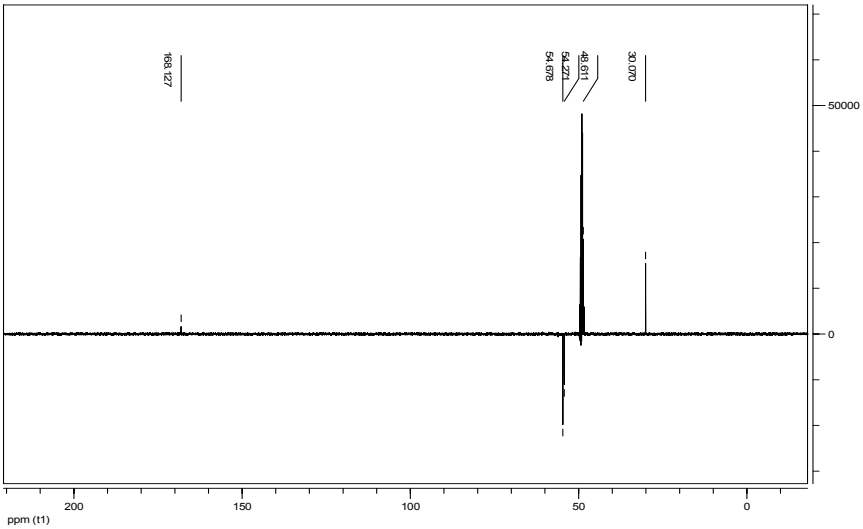


Abbildung 139: ^{13}C-NMR-Spektrum: DEPTQ von *R*-3-Bromalaninmethylester (5)

Bei dieser Verbindung können wir ebenfalls den Vergleich zwischen berechneter und gemessener Struktur anstellen (siehe unten). Folgende Abbildung zeigt die berechnete Struktur.

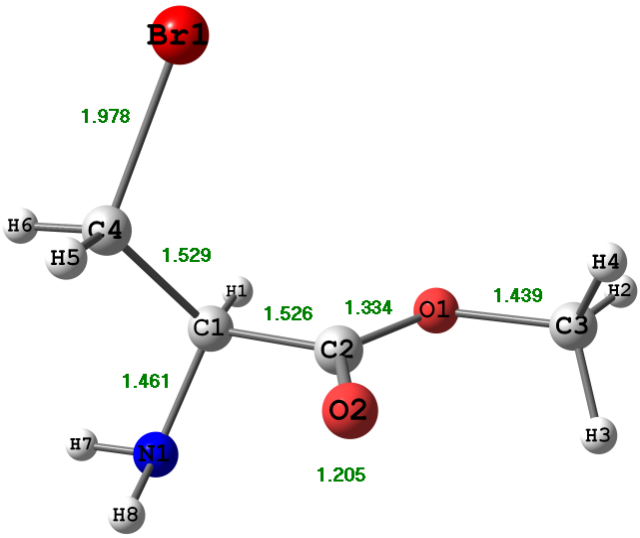


Abbildung 140: Ber. Struktur von *R*-3-Bromalaninmethylester

Die folgenden Aufstellungen zeigen die Strukturparameter der berechneten wie der gemessenen Strukturen dieser Verbindung im Vergleich. Die Nummerierung bezieht sich auf die berechnete Struktur:

Diederwinkel [°]:	berechnet	gemessen
O1C2C1C4	-120.00	-54.37
O1C2C1N1	118.13	-178.82
O1C2C1H1	180.23	64.73
H1 C1C4Br1	-54.19	-176.12

Während bei der gemessenen Struktur die Carbonylgruppe und der Stickstoff in einer Ebene liegen, entsprechend dem Winkel O1C2C1N1 = -178.82°, liegt der Stickstoff bei der berechneten Struktur in einer um ca. 120° abgewinkelten Ebene. In der gemessenen Struktur liegt das Bromatom in einer Ebene senktrecht zur Hauptachse des Moleküls. Bei der berechneten in einer dazu um ca. 90° gedrehten Ebene.

Bindungswinkel [°]:	berechnet	gemessen
C2O1C3	115.35	115.88
O1C2O2	124.65	126.52
C4C1C2	110.37	113.08
C1C4Br1	112.94	110.87
H1C1N1	108.83	107.78
C2C1N1	106.51	108.40
C4C1N1	111.80	111.72

Dagegen sind die Unterschiede bei den Bindungswinkeln wieder äußerst gering. Die größte Abweichung beträgt weniger als drei Grad.

Bindungslängen [Å]:	berechnet	gemessen
C1N1	1.464	1.486

Bindungslängen [Å]:	berechnet	gemessen
C1C4	1.530	1.507
C1C2	1.528	1.513
C2O1	1.335	1.317
C2O2	1.206	1.197
O1C3	1.441	1.451
C4Br1	1.986	1.944

Auffällig sind hier wieder die uneinheitlichen Abweichungen. Während die Stickstoff-Kohlenstoffbindung um 0.02 Å zu kurz berechnet wird, wird die Brom-Kohlenstoffbindung mit 1.986 Å um mehr als 0.04 Å zu lang berechnet, die zugehörige Schwingung dagegen zu hoch.
Die IR-Frequenzen zeigt folgende Tabelle:

Bindung	berechnet (cm^{-1})	gemessen (cm^{-1})
C=O	1731	1742
C-N	1060	1071
C-Br	621	591

Diese Verbindung kristallisiert als Hydrobromid in der orthogonalen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (No.19), die zu den chiralen Raumgruppen zählt, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten zeigen die folgende Aufstellung:

Zellkonstanten:					
a	5.2531(6)	b	11.8250(13)	c	13.8956(15)
α	90.00	β	90.00	γ	90.00

Die wesentlichen Symmetrieelemente sind in der nächsten Tabelle zu sehen:

Symmetrieelemente:	
1. Identität	x,y,z
2. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 0, 1] bei [1/4, 0, z] mit Schraubenkomponente [0, 0, 1/2]	1/2-x,-y,1/2+z
3. 2-fache Schraubenachse in Richtung [0, 1, 0] bei [0, y, 1/4] mit Schraubenkomponente [0, 1/2, 0]	-x,1/2+y,1/2-z
4. 2-fache Schraubenachse in Richtung [1, 0, 0] bei [x, 1/4, 0] mit Schraubenkomponente [1/2, 0, 0]	1/2+x,1/2-y,-z

Abb. 141 zeigt eine Mercury-Zeichnung der Elementarzelle:

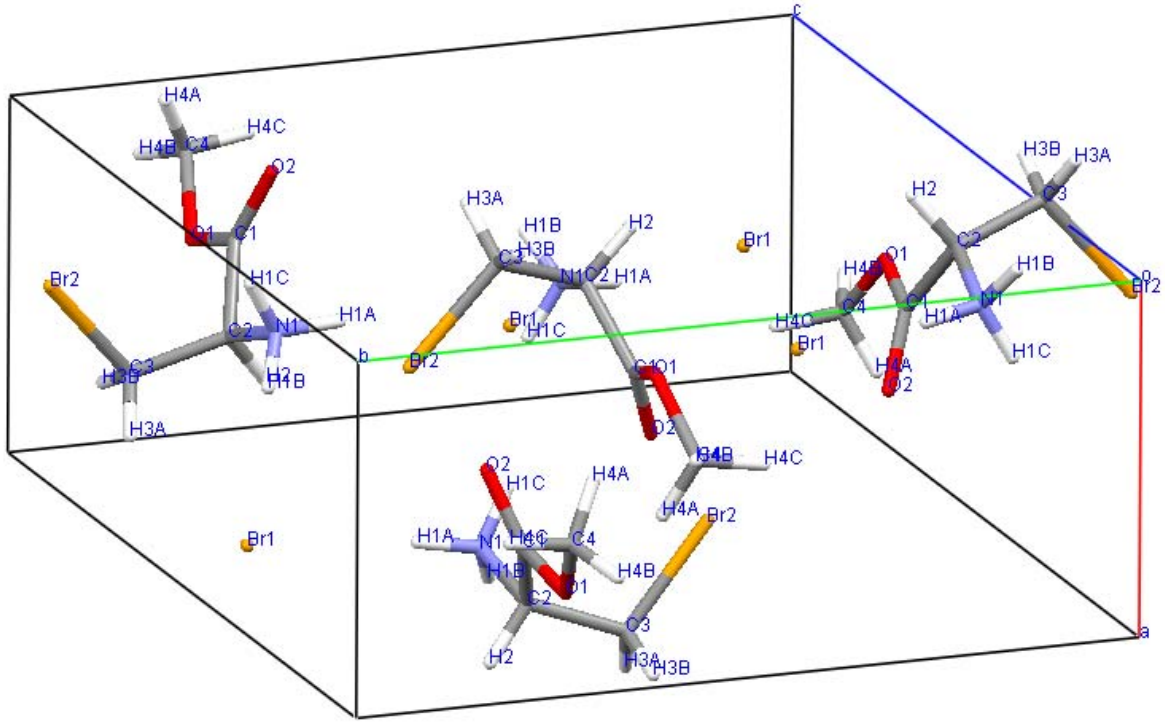


Abbildung 141: Elementarzelle von *R*-3-Bromalaninmethylester-Hydrobromid (5)

Die folgende Abbildung zeigt die Molekülstruktur (ohne ionisches Bromid) im *Gaussview Style* mit Bindungslängen. Eindeutig zu erkennen ist die *R*-Konfiguration des chiralen Kohlenstoffatoms C1.

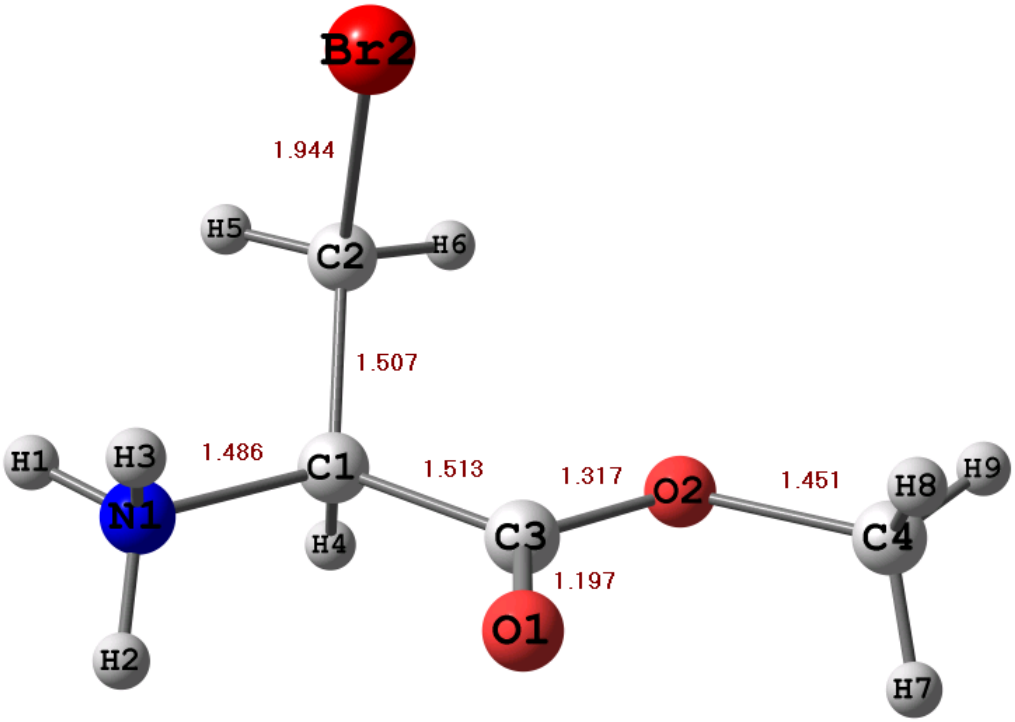


Abbildung 142: Gem. Struktur des *R*-3-Bromalaninmethylester-Kations

Der Flack-Parameter von 0.0088 zeigt an, dass diese Struktur der absoluten Konfiguration entspricht. Der Abstand eines Wasserstoffatoms der Ammoniumgruppe zum freien Bromidion Br1 beträgt 2.521 Å. Folgende Aufstellung zeigt einige wesentliche Strukturparameter:

Diederwinkel[°]:			
O2C3C1C2	-54.37	O2C3C1H4	64.73
O2C3C1N1	-178.82	O1C3C1C2	124.70

Diese Diederwinkel unterscheiden sich erheblich von denen der berechneten Struktur. Der Stickstoff und die Estergruppierung definieren hier eine Ebene, auf der die Ebene, die das Brom enthält, fast senkrecht steht.

Die Kristallstrukturanalyse ergibt einen wesentlich kürzeren Brom-Kohlenstoff-Abstand (1.944 Å) als für die berechnete Strukture gefunden (1.971 Å). Die Bindungslängen zeigt folgende Aufstellung:

Atome	Bindungslängen [Å]	Atome	Bindungslängen [Å]
Br2-C2	1.944(3)	C3-C1	1.513(4)
O2-C3	1.317(4)	C1-C2	1.507(4)
O2-C4	1.451(4)	O1-C3	1.197(3)
N1-C1	1.484(4)		

Während die Länge der Brom-Kohlenstoffbindung mit 1.944 Å identisch ist mit der des *R*-3-Boc-Bromalaninmethylesters, ist die Länge der Carbonylbindung des Esters (**5**) mit 1.197 Å deutlich kürzer als bei der Ausgangsverbindung.

Atome	Bindungswinkel [°]	Atome	Bindungswinkel [°]
C3-O2-C4	115.9(3)	C1-C2-Br2	110.9(2)
C1-N1-H1	109.4(11)	O1-C3-O2	126.5(3)
C1-N1-H2	109.4(11)	O1-C3-C1	123.5(3)
H1-N1-H2	107.7(11)	N1-C1-C3	108.4(2)
C1-N1-H3	109.4(11)	C2-C1-C3	113.1(3)
O2-C3-C1	110.0(2)	N1-C1-C2	111.7(2)

Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen gemessener und berechneter Struktur sind hier die beiden Strukturen noch einmal nebeneinander zu sehen.

gemessen berechnet

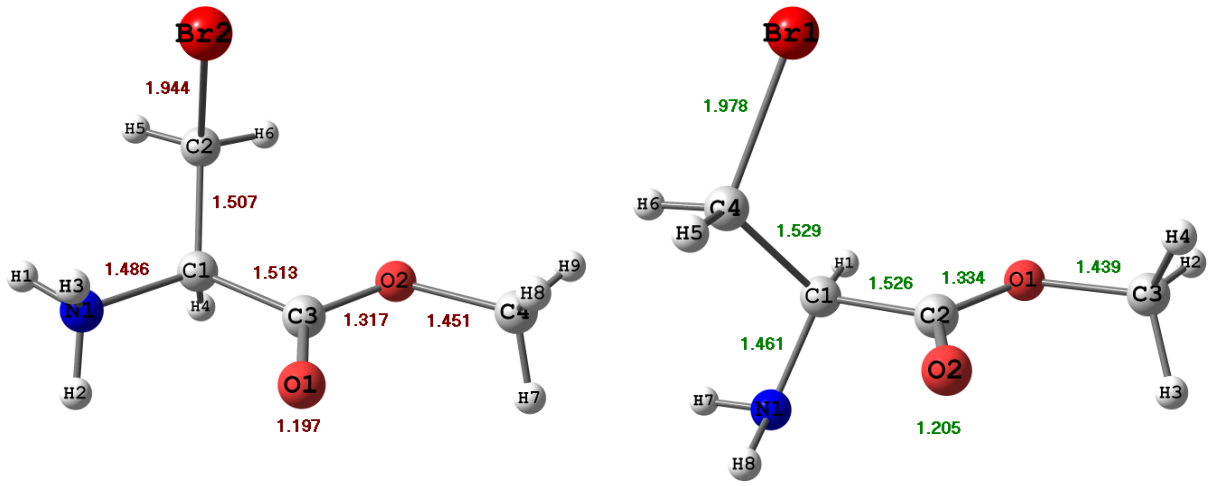


Abbildung 143: Vergleich der gemessenen und berechneten Strukturen von Brala (5)

Auffällig sind die vollig anderen Diederwinkel beider Strukturen, besonders im Bereich des Chiralitätszentrums C1. Die berechnete Struktur zeigt ein einzelnes völlig von der Umgebung isoliertes Molekül (Gas-Phasen-Struktur), während das Molekül im Kristallverband im direkten (elektrostatischem) Kontakt mit der Umgebung steht. In der Elementarzelle sind vier Ammoniumionen samt der vier Bromide als Gegenanionen unterzubringen. Das ist offensichtlich nur dann möglich, wenn eine andere, nämlich die gemessenen Konformation vorliegt. Die Konformation, wie sie die Kristallstrukturanalyse ergibt, ist erheblich platzsparender. Während die CO-, CN- und CC-Bindungen kaum mehr als 0.02 Å voneinander abweichen, unterscheiden sich die C-Br-Abstände um fast 0.04 Å.

3.4.5.5 *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6)

Als zusätzliche Absicherung dieser Struktur wurde jetzt die GC-gängige *N*-Acetylverbindung dargestellt. Durch Umsetzung von *R*-3-Bromalaninmethylester-hydrobromid **(5)** mit der doppelt äquimolaren Menge an Acetanhydrid (Reid 1998) wurde in hoher Ausbeute (90**%**) *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester **(6)** erhalten (siehe Abb. 144), das anschießend einer GC-MS-Analyse unterworfen wurde.

Abb. 145 zeigt das Gaschromatogramm, Abb. 146 das zugehörige EI-MS: Bei m/z = 223 und m/z = 225 sind die Bromisotopomeren des Molkülionenpeaks zu erkennen.

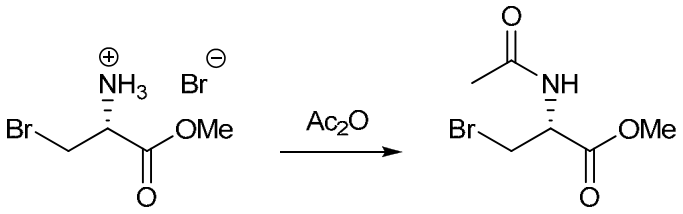


Abbildung 144: Darstellung von *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6)

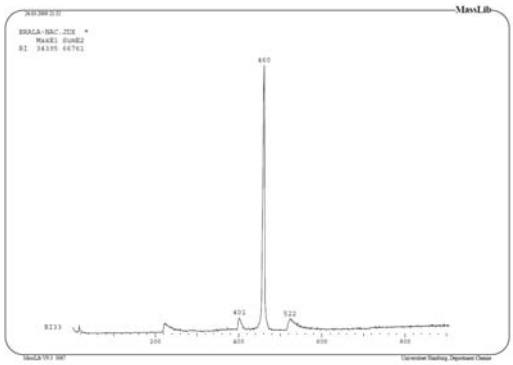


Abbildung 145: GC von *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6)

Die nächste Abildung zeigt das zugehörige EI-Massenspektrum:

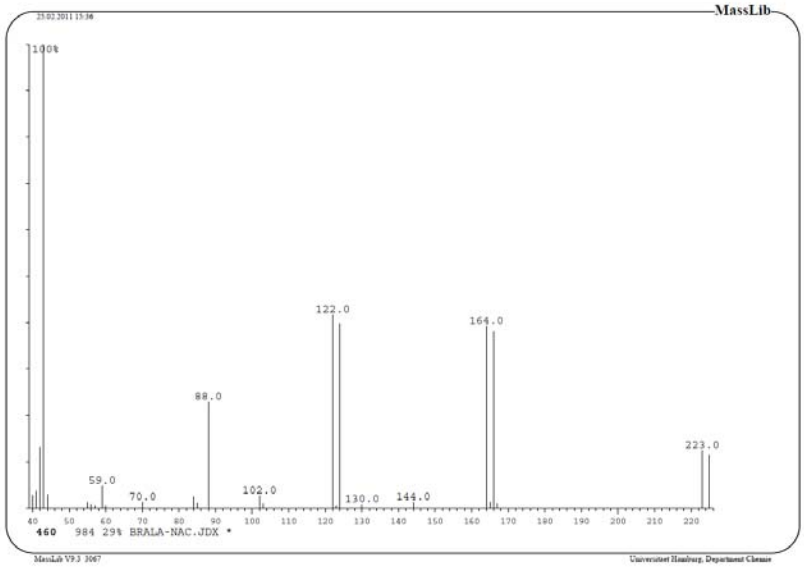


Abbildung 146: EI-MS von *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6)

Die Fragmentierung lässt sich folgendermaßen interpretieren: Aus dem Molekülion bei m/z = 223.0 und m/z = 225.0. entstehen durch Abspaltung der methylierten Carboxylgruppe die Fragmentionen bei m/z = 164 und m/z = 166, die Fragmentionen bei m/z = 122.0 m/z = 124.0 entstehen durch nachfolgende Abspaltung der Acetylgruppe.

Folgende Abbildung zeigt die berechnete Struktur dieser Verbindung.

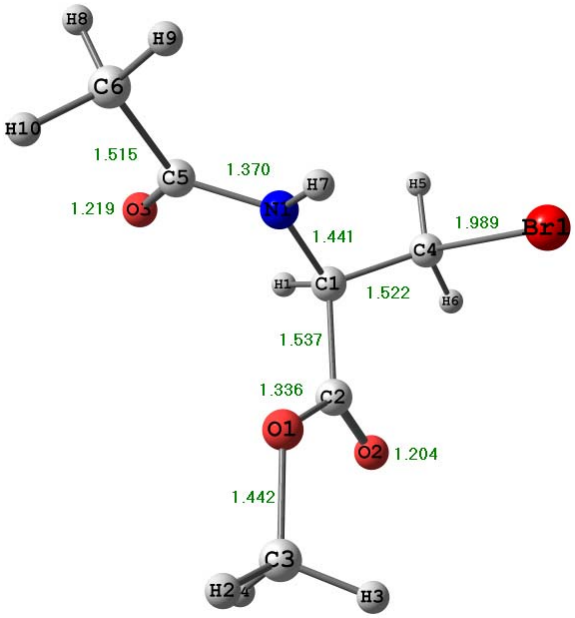


Abbildung 147: Ber. Struktur von *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester

Im Folgenden sind wesentliche Strukturparameter tabellarisch aufgeführt:

Diederwinkel [°]:			
O1C2C1C4	133.34	O1C2C1H1	-112.08
O1C2C1N1	3.80		

Der amidische Stickstoff und die Caboxylatgruppe liegen nahezu in einer Ebene in einer Ebene.

Bindungswinkel [°]:			
O1C2O2	124.60	N1C1C4	112.90
O3C5N1	122.33		

Die Winkel der Ester- wie Amidgruppierung liegen im erwarteten Bereich, also über 120°, wobei der Winkel der Carboxylatgruppe des Esters der größere der beiden ist. Auch hier stimmt die Tendenz.

Bindungslängen [Å]:			
C4 Br1	1.989	O1 C3	1.442
C4 C1	1.522	C1 N1	1.441
C1 C2	1.537	N1 C5	1.370
C2 O2	1.204	C5 O3	1.219
C2 O1	1.336	C5 C6	1.515

Die C-Br-Bindung wird mit 1.989 Å wesentlich zu lang berechnet. Die Carbonylbindung des Amids wird um 1.5 pm länger berechnet als als die Carbonylbindung des Esters. Die Länge der Carbonylbindungen von Ester und Amid dürften von Größe wie Tendenz den realen sehr nahe kommen.
Im folgenden ist der obligatorische Vergleich der IR-Frequenzen zu sehen:

IR-Frequenzen:		
Bindung	berechnet (cm^{-1})	gemessen (cm^{-1})
C=O (Ester)	1729	1741
C=O (Amid)	1684	1695
C-Br	572	596

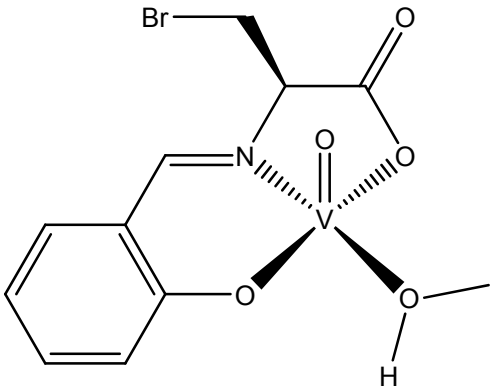
Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten sind nur bei der C-Br-Bindung größer als 20 cm^{-1}.

3.5 Oxidovanadium(IV)-Bromalanin-Komplexe

Die Darstellung des Vanadiumkomplexes erfolgte mit Vanadylsulfat, dem Bromalaninmethylesterhydrochlorid und Salicylaldehyd (zu Einzelheiten s. weiter unten; Abb. 148). Da sich die Estermethylgruppe des Bromalaninmethylesters praktisch nicht abspalten lässt - auch beim Versuch der sauren Hydrolyse wird zuerst das Brom angegriffen - ist man gezwungen, den Ester als solchen bei der Darstellung des Vanadiumkomplexes einzusetzen. Damit steigt allerdings die Wahrscheinlichkeit, statt der gewünschten Carboxylatkoordination und somit eines ungeladenen Komplexes eine Koordination über den Carbonylsauerstoff und somit ein einfach positiv geladenes Komplexkation zu erhalten. Als Gegenion wirkte dann ein Acetatanion.

Die Verbindung mit Carboxylatkoordination **(7)** hätte die Summenformel $C_{11}H_{12}BrNO_5V$ und die Molmasse M = 367.93: Das Ion, dass bei der Carbonylkoordination entstünde, **(8),** hätte die Summenformel $C_{12}H_{15}BrNO_5V$ und die Molmasse M = 382.96, wie folgende Abbildung zeigt:

Brala-Sal-MeOH-VO	**(7)**	**Brala-Me-Sal-MeOH-VO**	**(8)**
$C_{11}H_{12}BrNO_5V$	M = 367.93	$C_{12}H_{15}BrNO_5V$	M = 382.96



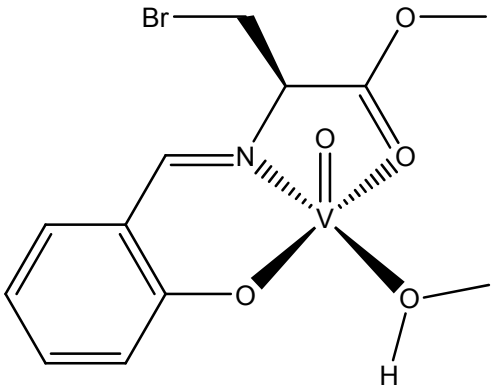


Abbildung 148: Potenzielle Koordinationsformen des Bromalanin-basierten Schiffbase-Liganden

3.5.1 Vanadyl(IV)-(MeOH)-*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat (7)

Vanadyl(IV)(MeOH)*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat (**7)** sollte durch Umsetzung von Salicylaldehyd, Bromalaninmethylester-Hydrobromid (**5)** und Vanadylsulfat-Pentahydrat mit Natriumacetat-Trihydrat als Base in Methanol als Lösungsmittel in einer Eintopfreaktion synthetisiert werden. Aus dem zur Trockne eingeengten Reaktionsansatz wurde das Produkt mit Methanol extrahiert. Der gewünschte Komplex **7** mit Carboxylatkoordination wurde bei dieser Reaktion nicht erhalten. Die Abbildung 149 zeigt das Reaktionsschema mit dem tatsächlich erhaltenen Produkt **8,** Vanadyl(IV)(MeOH)*N*-salicylidenamino-*R*-3-brommethyl alaninat (Brala-Me-Sal-MeOH-VO), also dem Komplexkation mit der Koordination über den Carbonylsauerstoff der Estergruppierung.

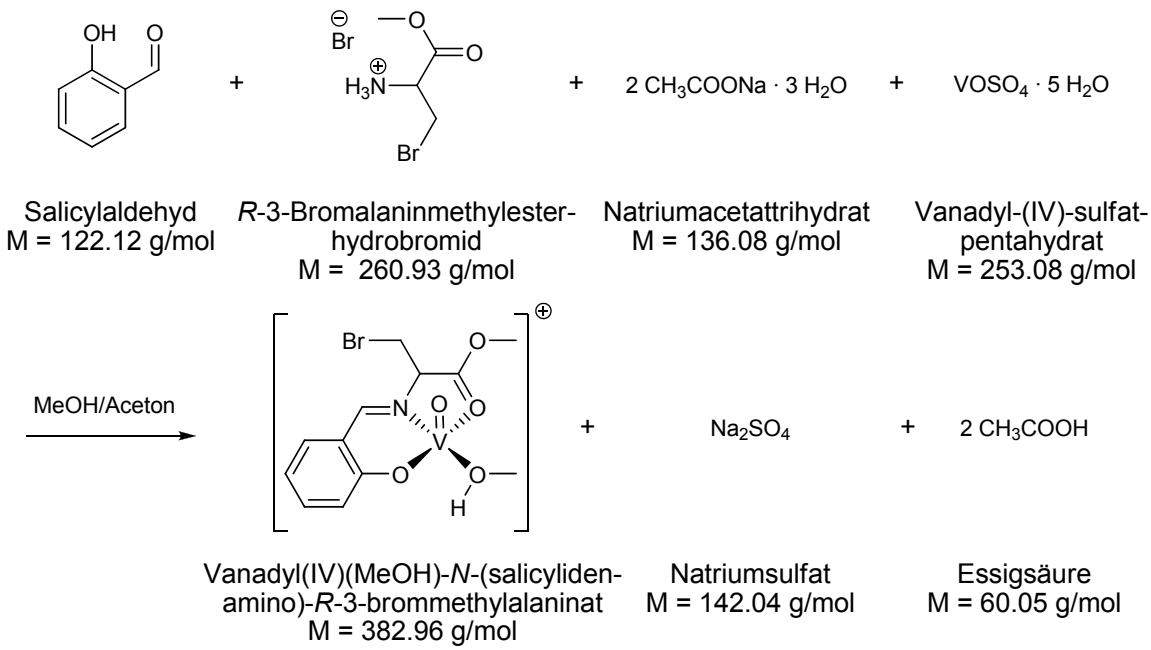


Abbildung 149: Synthese von Brala-Me-Sal-MeOH-VO (8)

Die wesentlichen Absorptionen im IR-Spektrum sind die C=N-Valenzschwingung der Imingruppierung bei 1626 cm^{-1}, die C-Br-Valenzschwingung bei 618 cm^{-1} und die VO-Valenzschwingung bei 987 cm^{-1}, die andeuten, dass ein Schiffbase-Komplex des VO^{2+} vorliegt.

Das ESR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur nur eine Substanz. Im Tieftemperaturspektrum lassen sich dagegen zwei Spezies mit recht hohen parallelen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante von 177.2· bzw. 180.6 10^{-4} cm^{-1} unterscheiden. Erstere stellt die Hauptkomponente dar. Die folgende Abbildung zeigt das Tieftemperaturgesamtspektrum:

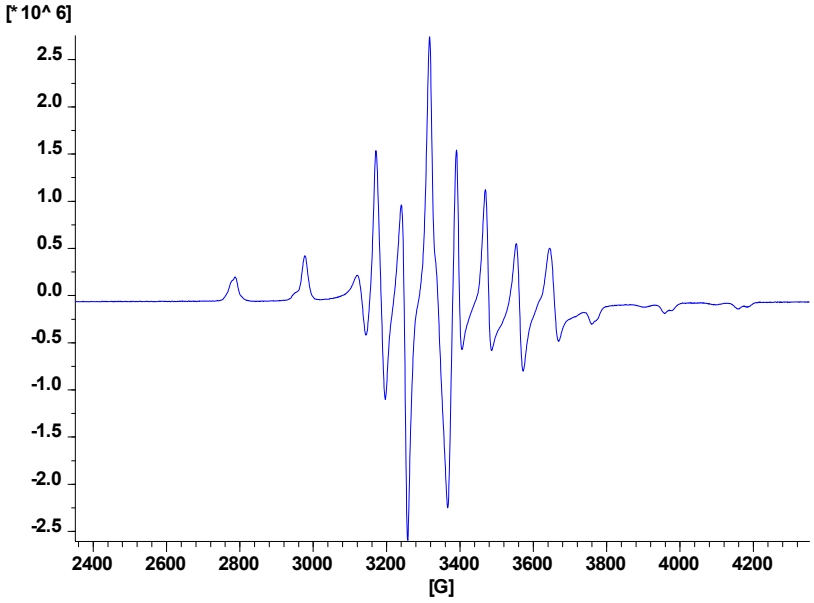


Abbildung 150: Tieftemperatur-ESR-Spektrum von Brala-Me-Sal-MeOH-VO

Chemisch plausible Kandidaten von Komplexen, die durch diese Konstanten charakterisiert werden, wären der Komplex mit Bromalaninmethylester (**8**), also einer Koordination über den Carbonylsauerstoff als Hauptkomponente und der Komplex mit vier **(9)** oder fünf (**10)** Methanolmolekülen als Liganden an einer Vanadyleinheit. Ebenso könnten natürlich einer oder mehrere Methanolliganden durch Wasser ersetzt worden sein. Die Existenz des Komplexes **8** als Hauptkommponente konnte indirekt aus den ESI-Spektren abgeleitet werden. Es wurden sowohl ESI-(+)- als auch ESI-(-)-Spektren aufgenommen. Im folgenden ESI-(-)-Spektrum erkennt man bei m/z = 417 und m/z = 419 die Bromisotopomeren des Ions $[M – MeOH – H + VO]^-$ (in Massenzahlen: 383 – 32 – 1 + 67 = 417).

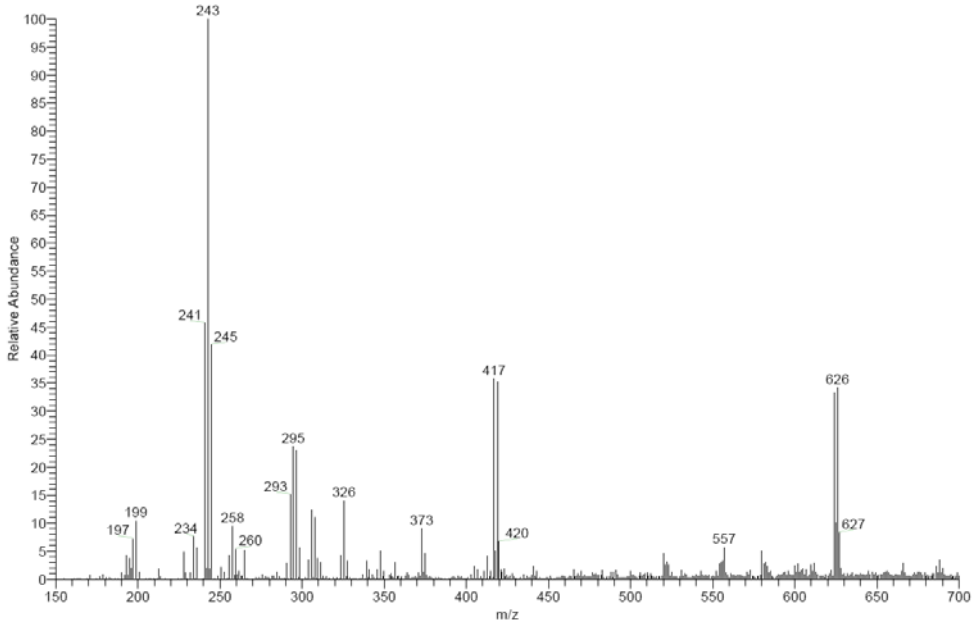


Abbildung 151: ESI-(-)-MS Brala-Me-Sal-MeOH-VO (8)

Im folgenden ESI-(+)-Spektrum lassen sich zwei Bomisotopomere bei m/z = 283 und m/z = 285 erkennen. Diesen lässt sich folgendes Ion zuordnen: $[M – MeOH – H – VO]^+$ (in Massenzahlen: 383 – 32 – 1 – 67 = 283).

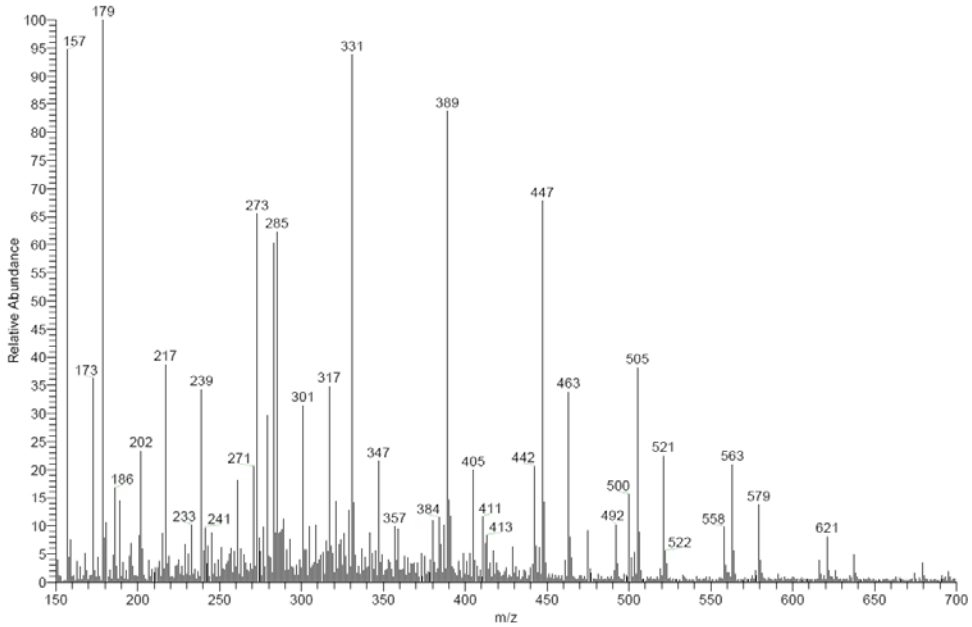


Abbildung 152: ESI-(+)-MS Brala-Me-Sal-MeOH-VO (8)

Die Existenz beider Ionen ($[M\text{-}MeOH\text{-}H+VO]^-$ und $[M\text{-}MeOH\text{-}H\text{-}VO]^+$) lässt sich nur dann hinreichend erkären, wenn der Komplex **8** mit M = 383 als Hauptkomponente in der Analysenlösung vorhanden gewesen ist.

Für diese Komplexe **8** (Brala-Me-Sal-MeOH-VO) und **9** ($VO(MeOH)_4$) wurden optimierte Strukturen mit B3LYP als Funktional und dem Triple-zeta-Basissatz 6-311g ++ d,p mit dem Programmpaket GAUSSIAN 03 berechnet. Anschließend wurden die Hyperfeinkopplungskonstanten mit dem Funktional BHandHLYP und demselben Basissatz ermittelt.

Der Vergleich der errechneten Werte von $176.3 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} bzw $182.2 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} mit den gemessenen Werten ($177.2 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} bzw. $180.6 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}) lässt die Komplexe **8** und **9** als hochwahrscheinlich erscheinen, was für **8,** wie wir soeben gesehen haben, durch die ESI-Spektren bestätigt wird. Folgende Abbildungen zeigen die optimierten Strukturen dieser Komplexe, sowie die berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten.

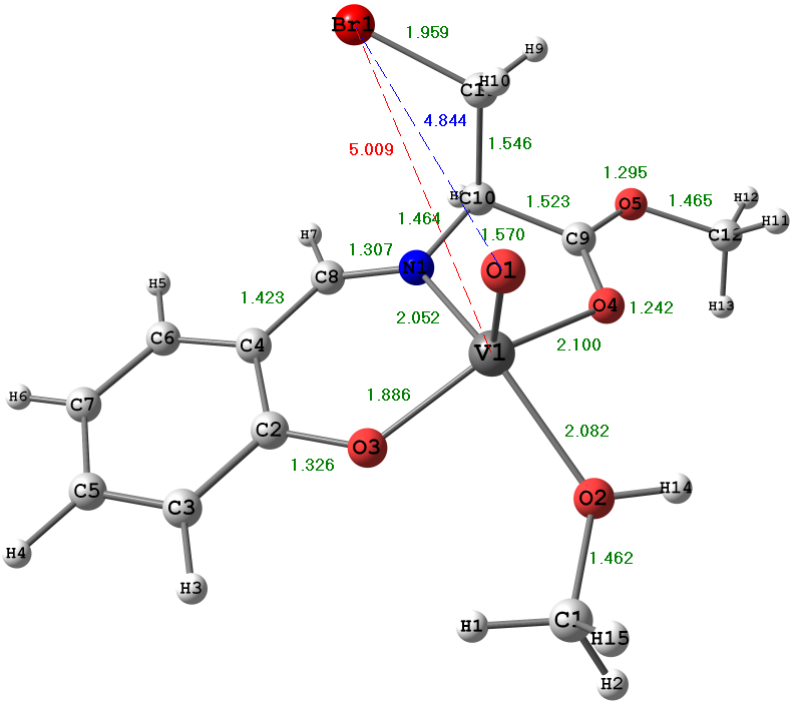


Abbildung 153: Ber. Struktur von Brala-Me-Sal-MeOH-VO (8)

Aus der Rechnung ergeben sich folgende Strukturparameter:

Diederwinkel [°]:

N1 C10C11 Br1 -71.05

Dieser Winkel ist von der Größe her üblich bei Aminosäurekomplexen.

Bindungslängen [Å]:			
V1 O1	1.570	V1 O2	2.082
V1 N1	2.052	V1 O3	1.886
V1 O4	2.100	C11Br1	1.959

Die Länge der Brom-Kohlenstoff-Bindung ist mit 1.959 Å noch in einem vertretbaren Bereich. Die Länge der V=O-Bindung, 1.570 Å, entspricht der Norm.

Bindungswinkel [°]:			
O1 V1 N1	105.37	C10C9O4	120.77
O1 V1 O4	106.55	C9O5C12	119.07
O1 V1 O2	108.21	N1C8C4	125.58
O1 V1 O3	112.77	C4C2O3	122.08
N1C10C9	105.14		

Die mit BHandHLYP errechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante zeigt noch einmal folgende Aufstellung.

$A_x = -70.7 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -69.5 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -176.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Die Struktur der zweiten möglichen Komponente, des Komplexkations $[VO(MeOH)_4]^{2+}$, ist in Abb. 154 dargestellt. Wie bei anderen Spezies, bei denen Vanadylkationen nur an Lösungsmittelmoleküle koordiniert sind, wird der V=0-Doppelbindungsabstand um 0.04 Å zu kurz berechnet.

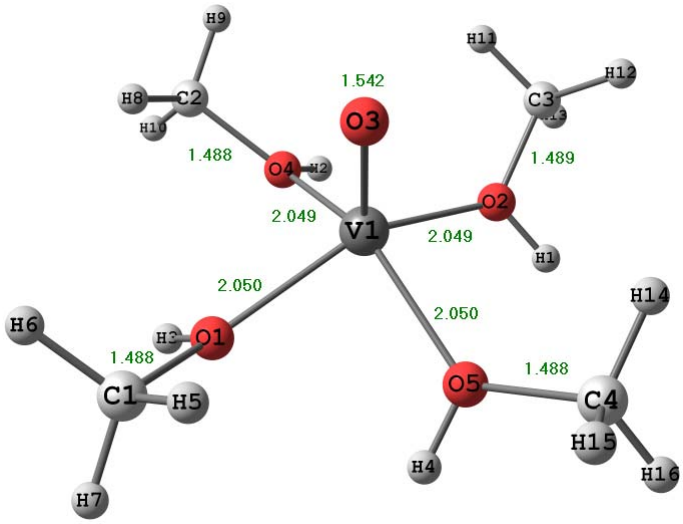


Abbildung 154: Ber. Struktur des $[VO(MeOH)_4]^{2+}$- Kations (9)

Es ergeben sich folgende Strukturparameter:

Bindungslängen [Å]:			
V1O3	1.542	O1C1	1.488
V1O1	2.050		

Die V=O-Bindungslänge wird genau wie beim Pentahydrovanadylkation mit 1.542 Å entschieden zu kurz berechnet.

Bindungswinkel [°]:			
O3V1O1	106.40	O3V1O2	106.46
O3V1O4	106.55	V1O4C2	128.41
O3V1O5	106.44	V1O2C3	128.33
V1O1C1	128.20	V1O5C4	128.25

Alle Winkel liegen von der Größenordnung her im erwarteten Bereich.

Diederwinkel [°]:			
O3V1O1C1	-33.92	O3V1O2C3	-34.33
O3V1O4C2	-34.76	O3V1O5C4	-34.12

Die Rechnung ergibt folgende ESR-Parameter:

$A_x = -75.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -74.9 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -182.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Zur Untermauerung des Strukturvorschlages **8** für die Hauptkomponente im ESR-Spektrum sollte nun ein entsprechender Komplex mit Tetrahydrofuran als Koliganden dargestellt und, wenn moglich, dabei eine Spezies mit Carboxylatkoordination erhalten werden.

3.5.2 Vanadyl(IV)-(THF)-*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat (10)

Dazu mussten am oben genannten Procedere einige Änderungen vorgenommen werden. Im ersten Schritt wurde wie oben vorgegangen. Nach Hinzufügen von wenig THF zum Ansatz wurde von entstandenem Natriumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt und mit THF wieder aufgenommen. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 24 Stunden wurde aus dem abermals zur Trockne eingedampften Reaktionsansatz das Produkt mit THF extrahiert. Die Darstellung ist in folgender Abbildung schematisch zu sehen.

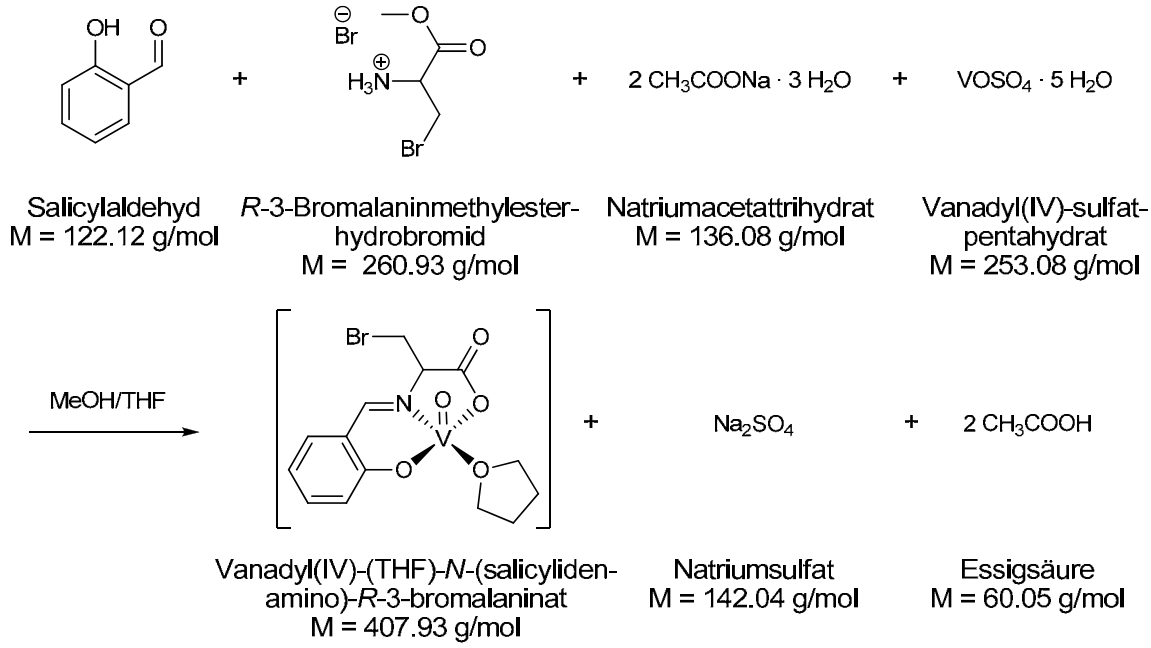


Abbildung 155: Darstellung von Brala-Sal-THF-VO(10)

Von diesem THF-Extrakt wurde ein Raumtemperatur-ESR-Spektrum aufgenommen. Aus diesem isotropen Spektrum (theoretisch acht Linien) liess sich auf zwei Hauptkomponenten mit einem Vanadyl(IV)-Kation schließen. Aus dem anisotropen Spektrum ergab sich, dass hier drei Komponenten (zwei Hauptkomponenten und ein Nebenprodukt in sehr geringer Konzentration) vorlagen. Folgende Abbildung zeigt dieses Gesamtspektrum bei tiefer Temperatur mit den drei Spezies.

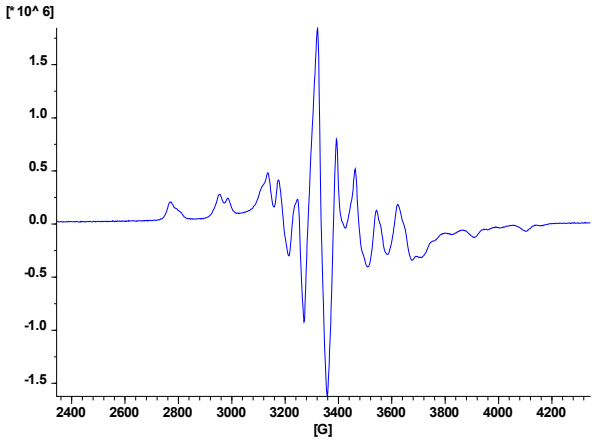


Abbildung 156: Gesamt-Tieftemperatur-ESR-Spektrum

Eine eingehende Analyse führte zur Extraktion der Parameter für alle drei Spezies. Mit diesen Parametern konnten die Spektren der einzelnen Spezies simuliert werden. Aufgrund der Größe der parallelen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten konnte eine Zuordnung zu den möglichen Spezies vorgenommen werden. Wie wir in den vorhergenden Kapiteln gesehen haben, ergab sich bei Carboxylatkoordination der dreizähnigen Schiffbase und THF als zweitem Liganden (Komplex **10**, s.a. Abschnitt 3.5.3) eine parallele Hyperfeinkopplungskonstante in der Größenordnung von ca. $168 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}. Werte von über $171 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} lassen sich Komplexen mit Carbonylkoordination zuordnen (Komplex **11**). Diese Tendenz wurde durch die unten angegebenen Rechnungen bestätigt. Für diejenige Spezies des Gemisches mit der größten Komponente der Hyperfeinkopplung nahmen wir an, dass es sich um ein von vier

THF-Molekülen umgebenes Vanadyl-Kation handelt (Komplex **12**).
Für jede dieser drei Spezies ist im folgenden das simulierte Spektrum mit den entsprechenden Komponenten der Hyperfeinkopplung abgebildet, gefolgt von der berechneten Struktur und dem FAB-MS.
So erhielten wir für die Spezies mit Bromalanin als Aminkomponente der Schiffschen Base, also für die Carboxylatkoordination (**10**) folgende gemessenen Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante:

$A_x = -61.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -61.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -168.6 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Mit diesen Werten ergibt sich das folgende simulierte Spektrum:

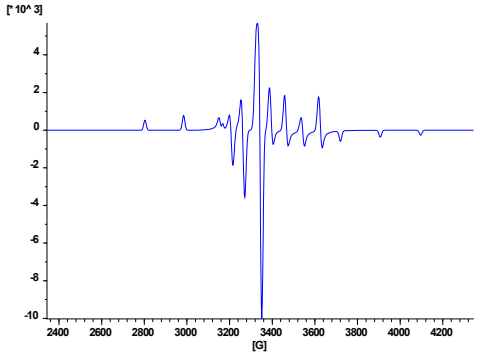


Abbildung 157: ESR von Brala-Sal-THF-*VO* (10)

Folgende Abbildung zeigt die berechnete Struktur dieses Komplexes Vanadyl(IV)-(THF)-*N*-salicyliden-*R*-3-bromalaninat (**10**):

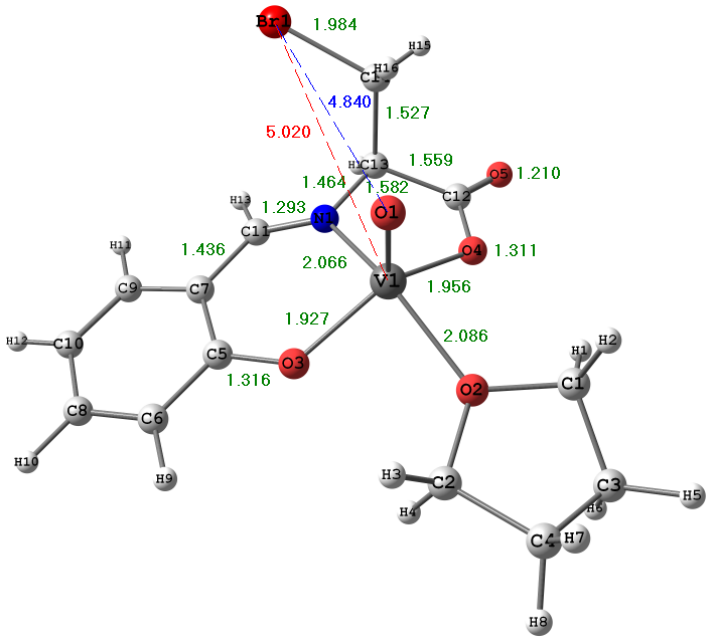


Abbildung 158: Ber. Struktur von Vanadyl(IV)-(THF)-*N*-salicyliden-*R*-3-bromalaninat (10)

Mit dieser Geometrie ergaben die Rechnungen folgende berechneten Komponenten der Hyperfeinaufspaltung:

A_x = -61.7·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -60.8·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -165.7·10^{-4} cm^{-1}

Der Wert für A_z liegt noch um ca. 3.0·10^{-4} cm^{-1} unter dem gemessenen. Für die Struktur ergibt sich ein Gleichgewichtsdiederwinkel N1C13C14Br1 von -71.347°, und folgende weitere Strukturparameter:

Bindungslängen [Å]:			
V1 O1	1.582	V1 O2	2.086
V1 N1	2.066	V1 O3	1.927
V1 O4	1.956	C11Br1	1.984

Die V=O-Bindungslänge liegt in einem vernünftigen Bereich, der C-Br-Abstand ist wieder um ca. 0.04 Å zu lang.

Bindungswinkel [°]:			
C13C14Br1	112.72	N1C13C12	107.13
O1 V1 N1	104.43	C13C12O4	113.41
O1 V1 O4	111.81	C11N1C13	120.65
O1 V1 O2	104.68	N1C11C7	125.35
O1 V1 O3	112.77	C11C7C5	121.97

Die folgende Abbildung zeigt das FAB-MS dieses Komplexes. In der hier verwendeten Matrix Meta-Nitrobenzylalkohol ist nur Neutralkomplex **10**, nicht aber die ionischen Bestandteile löslich. Der Peak bei m/z = 329 zeigt das $[M\text{-}Br]^+$-Ion; nach der Protonierung des Komplexes wird demzufolge Bromwasserstoff abgespalten. Die ungewöhnliche Intensität dieses Peaks ergibt sich aus der Tatsache, dass beide Bromisotopomeren dieses Ion liefern.

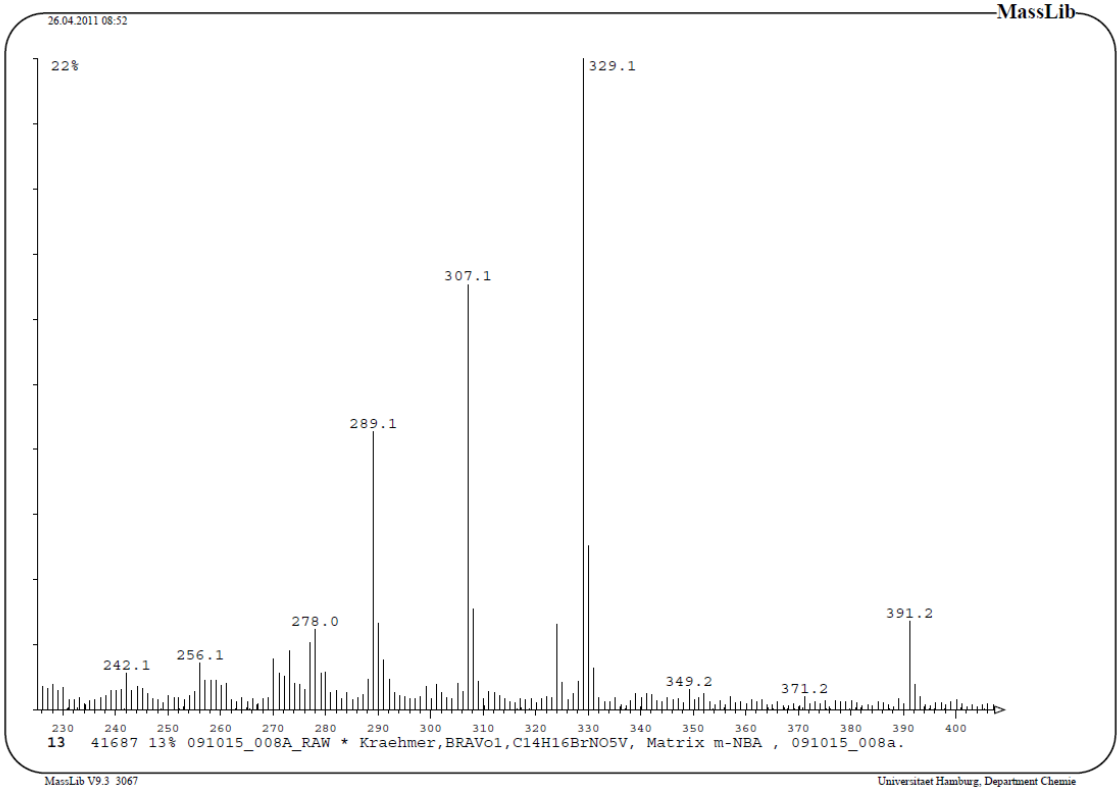


Abbildung 159: FAB-MS von Brala-Sal-THF-VO (10)

Die anderen intensitätsstarken Peaks zeigen charakteristische Ionen der Matrix Meta-Nitrobenzylalkohol.

Für die Spezies mit Bromalaninmethylester als Aminkomponente, also Carbonylkoordination (Komplex **11**, also das Kation [Vanadyl(IV)(THF)*N*-salicyliden-*R*-3-brommethylalaninat]$^+$), ergaben sich durch Auswertung des Gesamtspektrums folgende Komponenten für die Hyperfeinkopplungskonstante:

$A_x = -61 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = -61 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = -171.1 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

Mit diesen Werten ergibt sich das folgende simulierte Spektrum:

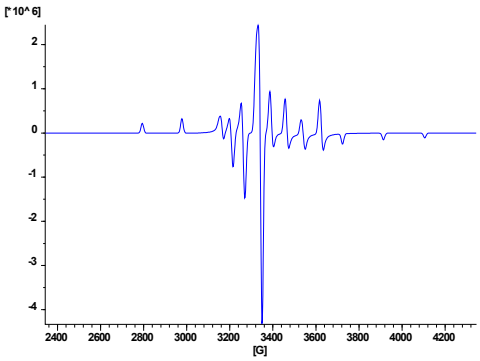


Abbildung 160: Simuliertes ESR von [Brala-Me-Sal-THF-VO]$^+$ (11)

bei dieser Koordination über den Carbonylsauerstoff ergibt sich also das folgende Kation: [Vanadyl(IV)-(THF)-*N*-salicyliden-*R*-3-brommethylalaninat]$^+$ **(11)**

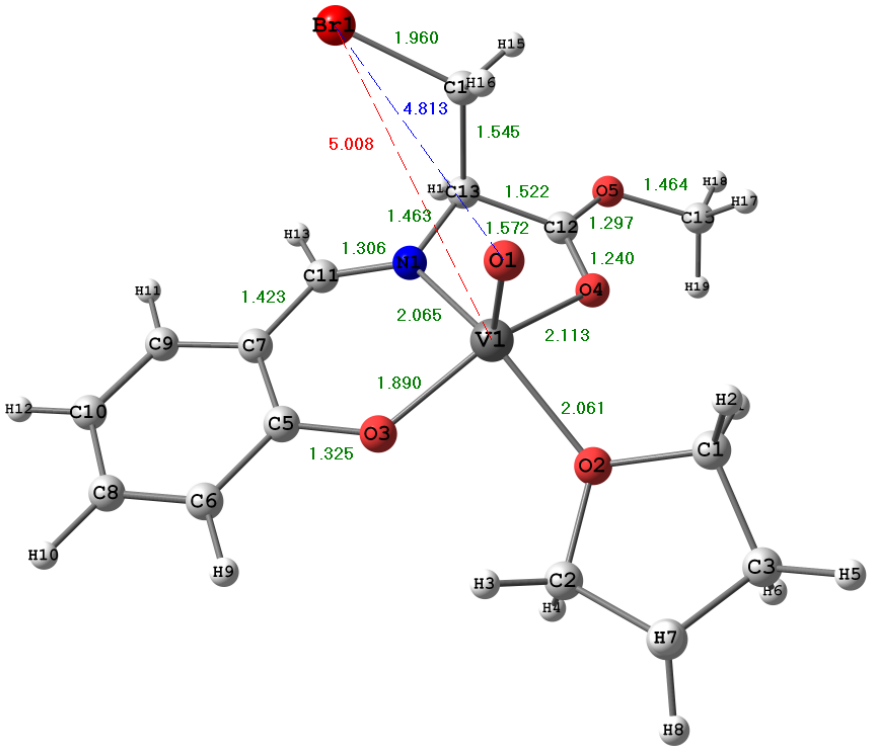


Abbildung 161: Ber. Struktur des [BralMe-Sal-THF-VO]$^+$-Kations (11)

mit den folgenden berechneten Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstante:

A_x = -67.6·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -65.2·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -171.7·10^{-4} cm^{-1}

Die zugehörigen Diederwinkel und Abstände zeigt folgende Aufstellung:

Diederwinkel [°]:		Abstände Å:	
N1 C13 C14 Br1	-71.27	V1Br1	5.008
		O1Br1	4.813

Die weiteren Strukturparameter sind in den folgenden Aufstellungen zu sehen:

Bindungslängen [Å]:			
V1 O1	1.572	V1 O2	2.061
V1 N1	2.065	V1 O3	1.890
V1 O4	2.113	C11Br1	1.960

Hier liegen sowohl die V=O-Bindung mit 1.572 Å wie die C-Br-Bindung mit 1.960 Å in einem vernünftigen Bereich:

Bindungswinkel [°]:			
C13C14Br1	111.90	C13C12O4	120.81
O1 V1 N1	104.74	C13C12O5	115.32
O1 V1 O4	106.15	N1C11C7	125.59
O1 V1 O2	105.64	C11C7C5	122.14
O1 V1 O3	112.97	C7C5O3	122.20
N1C13C12	105.05		

Für die Spezies mit $VO(THF)_4$ (**12**) erhalten wir folgende Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten:

$A_x = 61.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_y = 61.0 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$	$A_z = 179.2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$

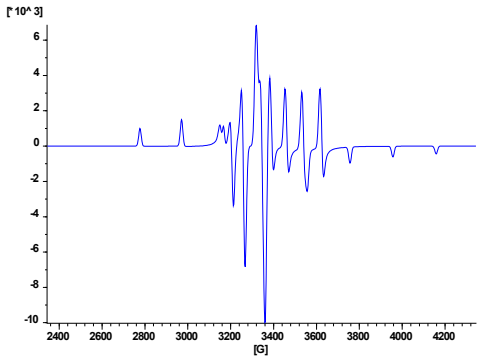


Abbildung 162: Simuliertes ESR-Spektrum von $[VO(THF)_4]^{2+}$(12)

Und folgende optimierte Struktur:

$[VO(THF)_4]^{2+}$(**12**)

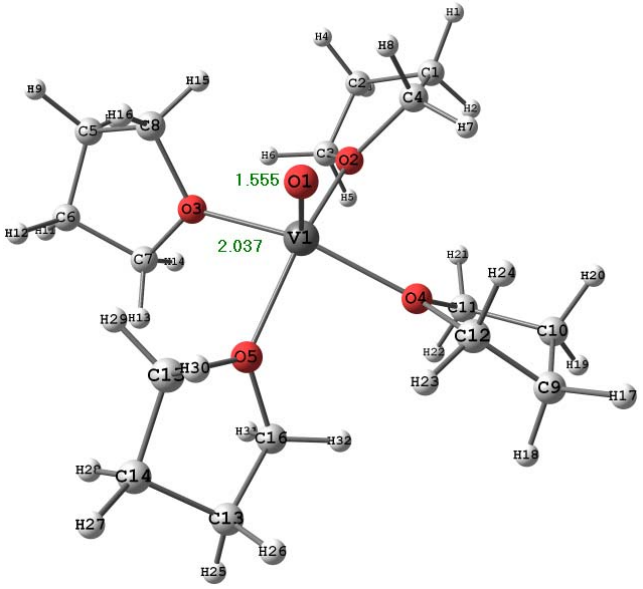


Abbildung 163 Ber. Struktur des $[VO(THF)_4]^{2+}$-Kations (12)

Mit den Strukturparametern ergaben sich die folgenden berechneten Komponenten der Hyperfeinaufspaltungskonstante:

A_x = -67.7·10^{-4} cm^{-1}	A_y = -67.7·10^{-4} cm^{-1}	A_z = -177.8·10^{-4} cm^{-1}

und folgende Strukturparameter:

<u>Diederwinkel [°]:</u>

O1V1O2C4 30.21

<u>Bindungswinkel [°]:</u>

O1V1O2 102.90

<u>Bindungslängen [Å]</u>:

V1O1 1.551

V1O2 2.051

Auch hier wird wieder deutlich, dass die V=O-Bindung mit 1.551 Å erheblich zu kurz berechnet wird, wenn nur einfache Neutralmoleküle als Liganden fungieren.

3.5.3 Konformationsberechnungen an Bromalanin-Komplexen

In vanadatabhängigen Bromoperoxidasen wurden Brom-Vanadiumabstände von 3.6 bis 4.1 Å gefunden (Littlechild 2009). Mit unseren bromalaninhaltigen Modellkomplexen in der Gleichgewichtskonformation lässt sich ein solcher Abstand nicht modellieren: Die V-Br-Abstände liegen hier in einer Größenordnung von über 5 Å. Nun lassen sich allerdings bei einem gerechneten Modell die Diederwinkel Br1-C12-C13-N1 einstellen und anschießend von jeder der so erhaltenen Konformationen die Gesamtenergie (*Singlepoint*-Energie) sowie die Energiedifferenzen (ΔE) zur Gleichgewichtskonformation berechnen. Dieses Procedere wurde für Vanadyl(IV)(THF)*N*-salicyliden-*R*-3-bromalaninat **(10)** für die vorgegebenen Abstände 3.6 bis 4.1 Å durchgeführt, wie die folgenden Abbildungen 165-170 zeigen:

Die erste Abbildung zeigt den Komplex **10** mit einem Diederwinkel von +4.0° und einem Br-V-Abstand von **3.6 Å:**

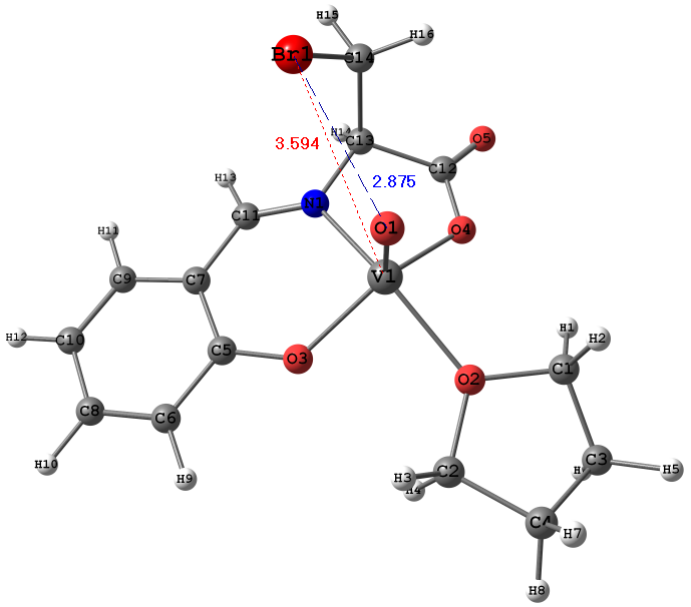


Abbildung 164: Diederwinkel +4,0°, Brom-Vanadium-Abstand 3.6 Å

mit einem Diederwinkel von -2° und einem Br-V Abstand von **3.7 Å:**

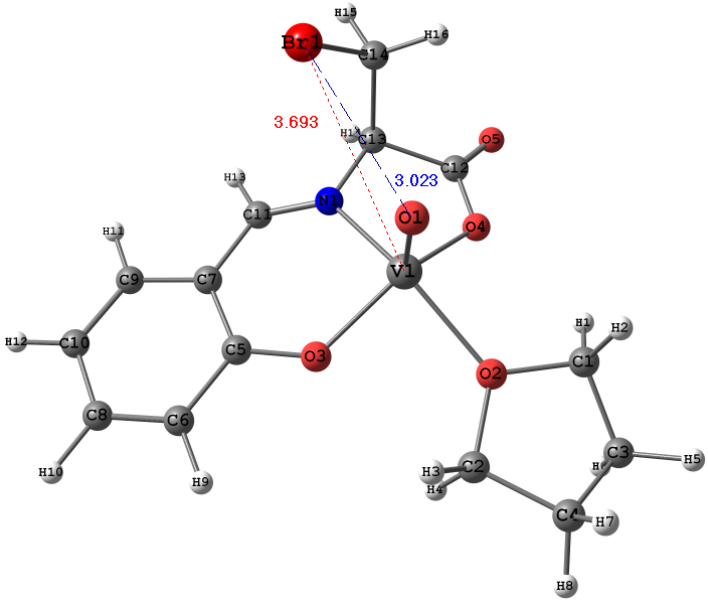


Abbildung 165: Diederwinkel -2°, Brom-Vanadium-Abstand 3.7 Å

mit einem Diederwinkel von -8.0° und einem Br-V Abstand von **3.8 Å:**

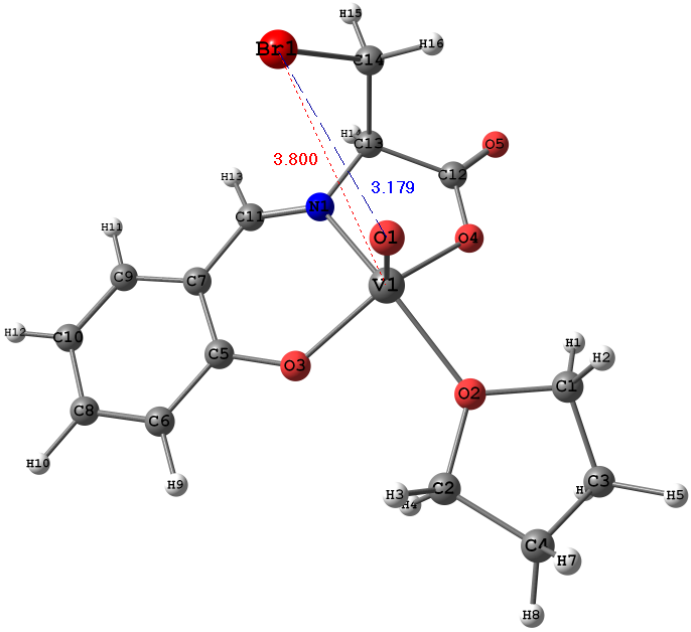


Abbildung 166: Diederwinkel -8°, Brom-Vanadium-Abstand 3.8 Å

mit einem Diederwinkel von -13.0° und einem Br-V Abstand von **3.9 Å:**

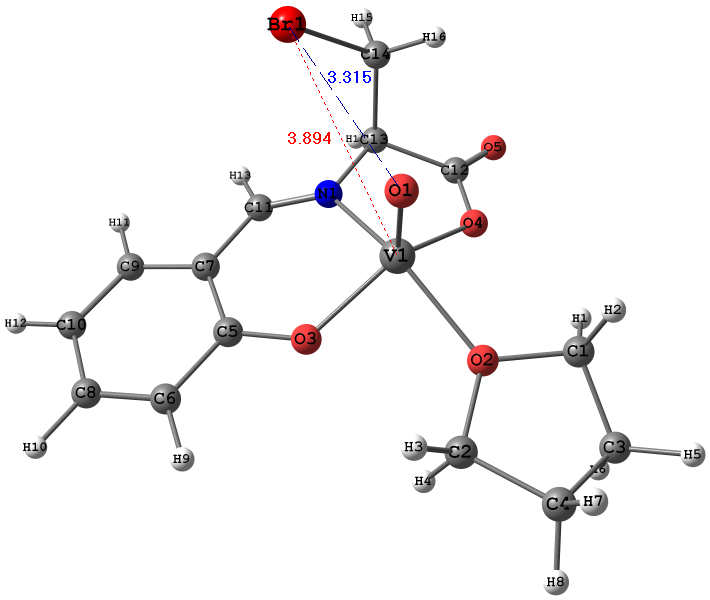


Abbildung 167: Diederwinkel -13°, Brom-Vanadium-Abstand 3.9 Å

mit einem Diederwinkel von -18.5° und einem Br-V Abstand von **4.0 Å:**

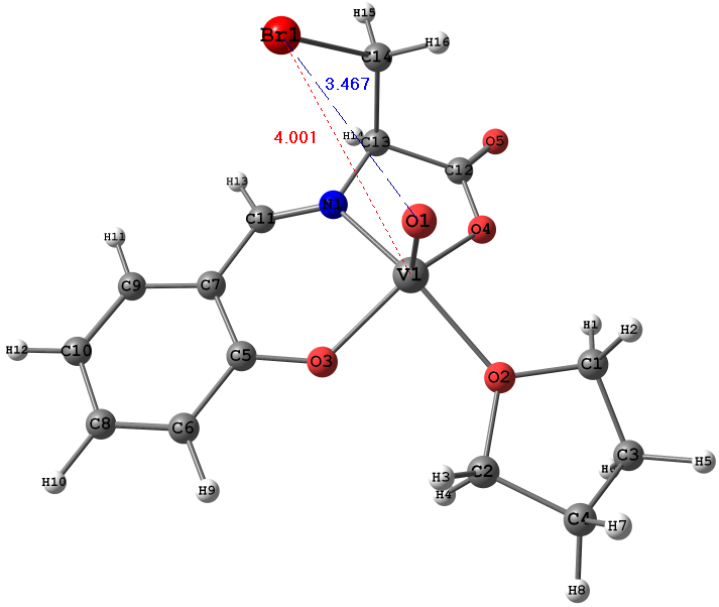


Abbildung 168: Diederwinkel -18.5°, Brom-Vanadium-Abstand 4.0 Å

und bei einem Diederwinkel von -24.0° und einem Br-V-Abstand von **4.1 Å** :

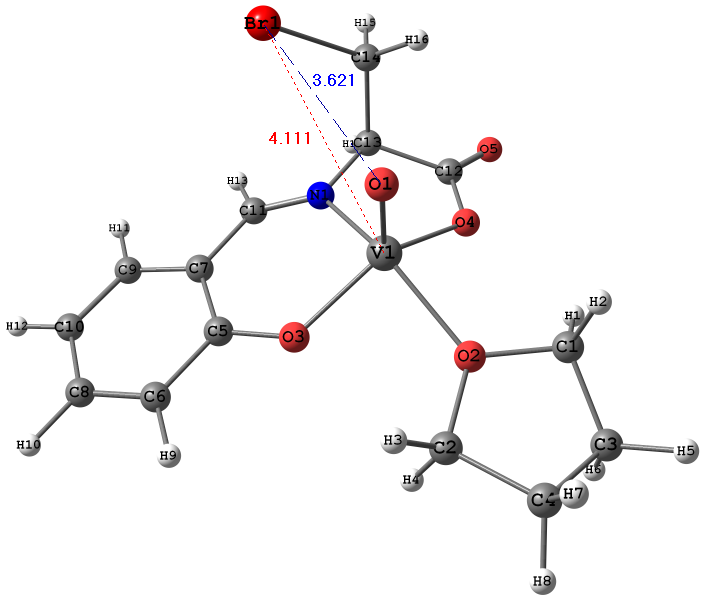


Abbildung 169: Diederwinkel 24°, Brom-Vanadium-Abstand 4.1 Å

Die folgende Aufstellung enthält für den Komplex Vanadyl(IV)(THF)*N*-salicyliden-*R*-3-bromalaninat (**10**) die *Singlepoint*-Energien in Abhängigkeit vom Diederwinkel in Hartree. Die fettgedruckten Zahlen geben den Brom-Vanadium-Abstand in Ångström wider. GW bezeichnet die Gleichgewichtskonformation mit dem Diederwinkel von -71.3° und einem Br-V-Abstand von 5.0 Å.

Abstand [Å]	Diederwinkel [°]	Energie (Hartree)
3.6	-4.0	-4492.59552840
3.7	-2.0	-4492.59856912
3.8	-8.0	-4492.60129102
3.9	-13.0	-4492.60339519
4.0	-18.5	-4492.60561493
4.1	-24.0	-4492.60794956
GW	-71.0	-4492.62047886

Die Differenzen zwischen der Energie des Gleichgewichtszustandes und der Energie der einzelnen Konformere (ΔE) sind in Hartree, kcal/mol und kJ/mol in folgender Aufstellung gezeigt:

Konformere	ΔE		
	(Hartree)	(kcal)	(kJ)
GW-3.6	0.02435046	15.65	65.54
GW-3.7	0.02190974	13.48	57.55
GW-3.8	0.01918784	12.04	50.40
GW-3.9	0.01708367	11.11	46.52
GW-4.0	0.01486393	9.33	39.04
GW-4.1	0.01252930	7.86	32.91

Wie sich leicht entnehmen lässt, hätte die Konformation mit dem kleinsten Bromvanadiumabstand von 3.6 Å eine Energiedifferenz zum Gleichgewichts-konformer von 65 kJ/ mol. Diese Energiebarriere wäre in einer Proteinmatrix durchaus überbrückbar.
Zusätzlich zu den ESR-Messungen wurden auch XAS-Messungen an der Vanadium-K-Kante durchgeführt, die leider nicht besonders aufschlussreich waren, hier der Vollständigkeit halber aber kurz dargestellt werden.

3.6 Röntgenabsorptions-Messungen (XAS)

XAS-Messungen an der Vanadium-K-Kante sollten die Koordinationsumgebung einiger charakteristischer Oxidovanadium(IV)-Komplexe erhellen. Die Abbildung 170 zeigt die Spektren von Vanadyl(IV)(MeOH)*N*-salicyliden-*R*-3-brommethylalaninat (**8**) (Br-Ala) und vierer weiterer Oxidovanadium-Komplexe. Dies sind die beiden Salenkomplexe mit 5-Bromsalicylaldehyd (Di-5-Br-Sal) und *o*-Vanillin (EN-Van) als konstituierenden Aldehydkomponenten des Schiffbaseliganden, sowie die beiden Glycinkomplexe (Gly-5-Br) und (Gly-Sal) mit 5-Bromsalicylaldehyd bzw. Salicylaldehyd als Aldehydkomponenten.

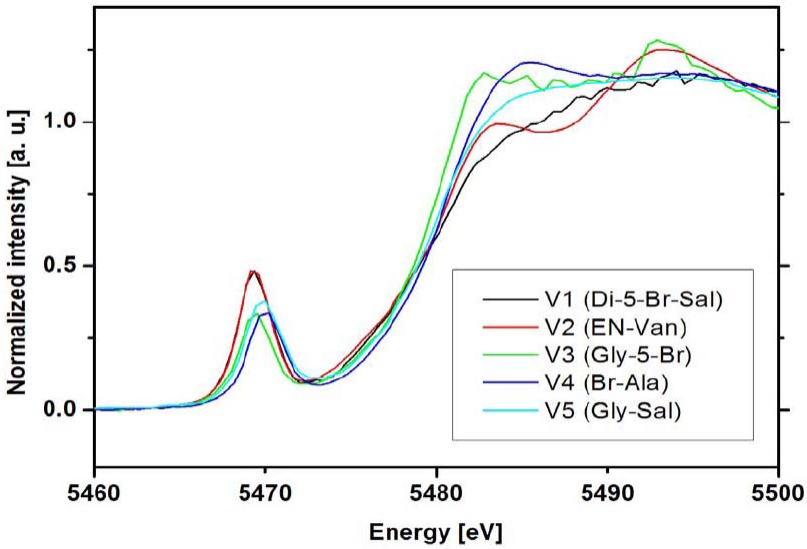


Abbildung 170: XAS-Messung mit Vorkantenpeaks

Im XANES-Bereich (zwischen 5460 und 5485 eV) sind sehr deutlich die Pre-edge-Peaks bei ca. 5470 eV zu sehen, die dem (hier erlaubten) 1s→3d Übergang entspüricht. Die sehr ähnliche energetische Position der K-Kante (1s→4p Übergang bei 5480 eV) lässt auf einen identischen Oxidationszustand des Vanadiums, in diesem Falle direkt auf Vanadium(IV) und sehr kurze V=O Distanzen in allen fünf Komplexen schließen. Der EXAFS-Bereich von Vanadyl(IV)(THF)*N*-salicyliden-3-brommethylalaninat, Br-Ala **(8)** (V4 in Abb 171), zeigt folgende Merkmale:

1. Die Simulationen des EXAFS-Bereiches zeigt, dass – wie in den anderen vier Komplexen – eine kurze V=O Distanz von ca.1.59 Å (berechnet 1.57 Å) auftritt. Die entsprechende Distanz kann mit einer Genauigkeit von ca. +/-0.004 Å ermittelt werden und ist in den fünf Komplexen sehr ähnlich, zwischen 1.575 und 1.601.
2. Die V-O und V-N Distanzen im Bereich 1.9 bis 2.0 Å (berechnet 1.89 -2.09 Å) lassen sich in den EXAFS-Fits nicht ohne weiteres separat auflösen. Es wurde daher bei der Simulation nur eine gemeinsame Rückstreuschale angenommen.

Die Distanzen in der Tabelle sind mittlere Werte, unter der Annahme, dass vier Rückstreuer (O und N Atome) beteiligt sind. Die Unterschiede in den Distanzen (bzw. die Breite der Distanzverteilung) spiegelt sich in dem jeweiligen Debye-Waller-Parameter (Sigma) wider.

3. Die Verwendung einer langen V-O Distanz von ca. 2.4 Å (ein Ligand in *trans*-Stellung zum Vanadylsauerstoff) verbessert die Fit-Qualität, aber der resultierende Debye-Waller-Parameter ist sehr groß. Dies bedeutet entweder, dass dieser Abstand nicht wirklich existiert, oder aber dass der Ligand sehr ungeordnet ist (zwei oder mehrere verschiedene diskrete Distanzen, d.h. eine breitere Distanzverteilung einnimmt). Auch bei anderen Oxidovanadium-Komplexen wird in diesem Bereich ein Lösungsmittelmolekül vermutet, im Fall eines Oxidovanadium(V)-Komplexes konnte dies durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen werden (s. Seite 130, Abb.103).

Die 3-Schalenfits für Komplex **8** mit fixierten Koordinationszahlen n(O) = 1 für die erste Schale (das V=O-Fragment), n(N/O) = 4 für die zweite Schale (die äquatorialen Ligandenatome), und n(MeOH) = 1 (für das Lösungsmittelmolekül in *trans*-Position zur V=O-Bindung) ergeben folgende Werte.

N(O) = 1	*R* [Å]	1.575 ± 0.004	$2\sigma^2$ [Å^2]	0.0054 ± 0.0009
N(N/O) = 4	*R* [Å]	1.974 ± 0.002	$2\sigma^2$ [Å^2]	0.0075 ± 0.0005
N(H_2O) = 1	*R* [Å]	2.48 ± 0.03	$2\sigma^2$ [Å^2]	0.020 ± 0.008

Für den Fit wurde ein Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 von 0.8 gewählt (lässt man diesen Faktor frei laufen, landet er beim Fitten bei rund 0.82). Dieser Wert von 0.8 ist konsistent zu dem der letzten Veröffentlichung zu diesem Thema:

"Christmann, U. et al., (2004). Substrate binding to vanadate-dependent bromoperoxidase from Ascophyllum nodosum: A vanadium K-edge XAS approach. *Dalton Trans., 2004* (16), 2534-2540".

Jenseits der dritten Schale überwiegt das Rauschen, so dass keine Aussage zum Brom, das sich auf Grund der Berechnungen in einem Abstand von ca. 5 Å vom Vanadium entfernt befindet, getroffen werden konnte. Die folgenden beiden

Abbildungen (Abb. 171 und 172) zeigen den k-Raum-3-Schalen-Fit sowie den Fourier-transformierten 3-Schalen-Fit.

k-Raum 3-Schalen-Fit:

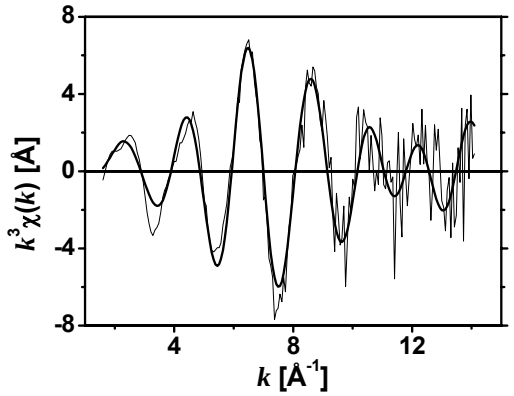


Abbildung 171: k-Raum 3-Schalen-Fit von Brala-Me-Sal-MeOH-VO (8)

Wie sich der Abbildung entnehmen lässt, sind die Daten bei höheren Werten für k sehr stark verrauscht.

Fouriertransformierter 3-Schalen-Fit:

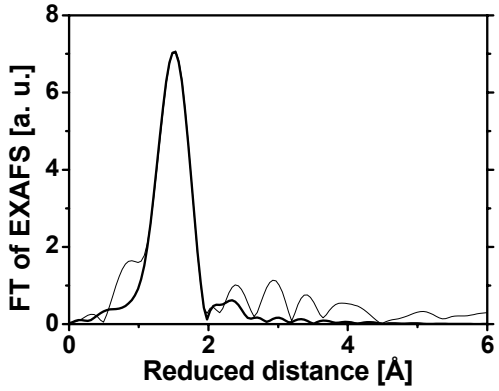


Abbildung 172: Fouriertransformierter 3-Schalen-Fit von Brala-Me-Sal-MeOH-VO (8)

4 Zusammenfassung / Summary

4.1 Zusammenfassung

Natürliche Vanadat-abhängige Bromoperoxidasen aus marinen Algen enthalten in den *periphären* Bereichen der Proteinmatrix partiell bromierte Tyrosylreste. Im *aktiven Zentrum* solcher Peroxidasen, die mit Bromid versetzt wurden, werden Brom-Vanadium-Abstände zwischen 3.6 und 4.1 Å gefunden. EXAFS-Untersuchungen ergaben einen Brom-Kohlenstoffabstand von 1.88-1.91 Å. Das entspricht dem, was für eine Bindung von Br an einen sp^2-hybridierten (aromatischen) Kohlenstoff erwartet wird, erfordert allerdings einen elektrophilen Angriff des Broms am Aromaten, der in Abwesenheit von Peroxid aber nicht erfolgen kann. Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Komplexen des Vanadiums mit Liganden, die Brom an aromatischem sp^2- und aliphatischem sp^3-Kohlenstoff gebunden enthalten, sollten die Abstände V···Br und C-Br modelliert und damit plausible Aussagen zur Bindung des Substrats Bromid im aktiven Zentrum der Enzyme gemacht werden.

In Abwesenheit von Peroxid kann Bromid nur im Sinne eines nukleophilen Angriffs an ein Kohlenstoffatom geknüpft werden. Ein plausibles Ziel ist Serin, das sich in unmittelbarer Nähe des Reaktionszentrums des Enzyms befindet; die Substitution der alkoholischen Funktion des Serins durch Brom führte dann zu Bromalanin. Zur Modellierung dieses Vorganges wurde nun Bromalanin-methylester (Brala) in einer Mehrstufensynthese dargestellt. Der kationische Ester konnte durch Kristall- strukturanalyse charakterisiert werden. Der Abstand Br-C(sp^3) beträgt 1.944 Å. Den Syntheseweg zeigt Abb. Z1, die Struktur Abb. Z2.

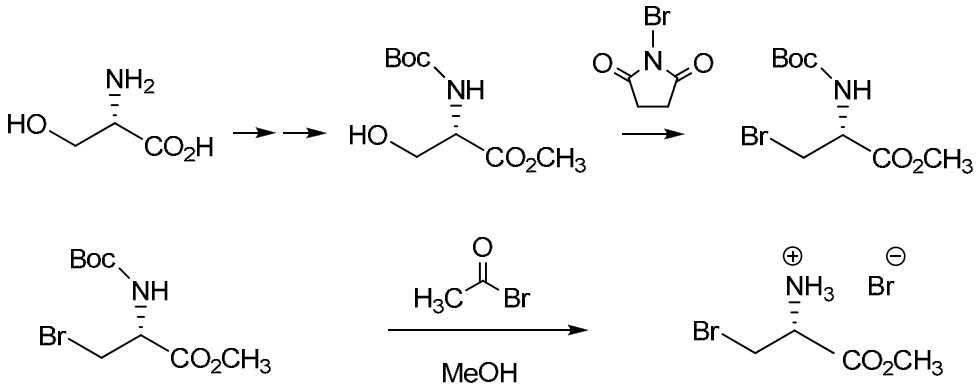


Abbildung Z1: Grundzüge der Darstellung von *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid

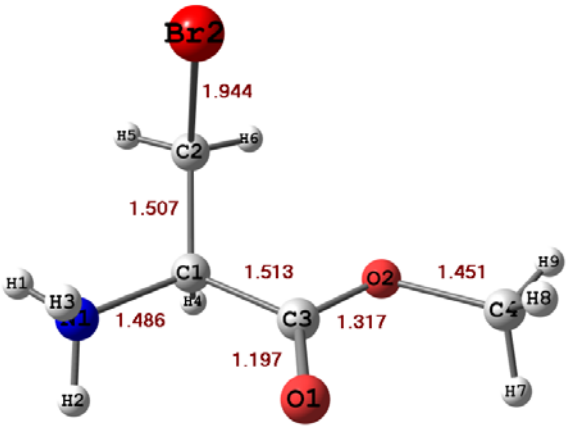


Abbildung Z2: Molekülstruktur von *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid.

Mit dem Coliganden Salicylaldehyd (sal) entsteht VO^{2+}-templiert ein Schiffbase-Ligand (Brala-sal), der an VO^{2+} koordiniert. Da für den so generierten Oxidovanadium(IV)-Komplex [VO(Brala-sal)THF] weder Röntgenbeugungs- noch Röntgenabsorptionsdaten vorlagen, wurde ein relativ neues Verfahren zur vorläufigen Strukturermittlung derartiger Komplexe eingesetzt: Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wird für den paramagnetischen (d^1) Vanadiumkomplex eine optimierte Struktur berechnet (Abb. Z2, links). Als Qualitätskriterium für diese Struktur dient der Vergleich der gemessenen ESR-spektroskopischen Hyperfeinkopplungskonstanten mit denen, die unter Zugrundelegung der *berechneten* Struktur erhalten werden. Die in der Peroxidase gefundenen Brom-Vanadium-Abstände konnten mit der so generierten Struktur des Komplexes [VO(brala-sal)THF] allerdings nicht modelliert werden. Lässt man aber im aktiven

Zentrum des Proteins Deformationen des Diederwinkels Br-C-C-N im Bromalanin zu, so lassen sich die experimentellen V···Br Abstände durchaus modellieren. Die Energie, die erforderlich ist, um eine gespannte Konformation im Komplex einzustellen, die den Abstand V···Br in der Peroxidase widerspiegelt (Abb. Z3, rechts), liegt bei 32 kJ/mol.

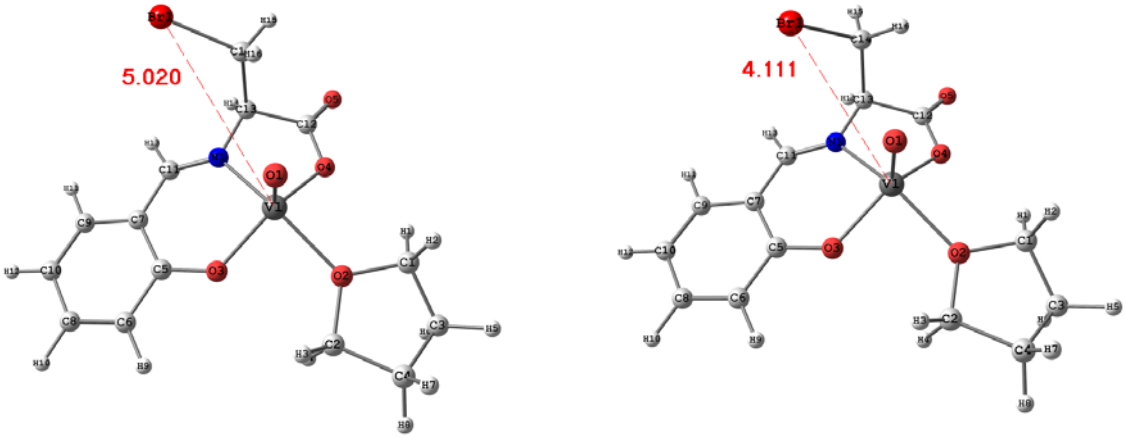


Abbildung Z2: Links: Berechnete Gleichgewichtsstruktur des Modellkomplexes [VO(Brala-sal)THF] mit Diederwinkel Br-C-C-N von -71° rechts: Struktur nach Verkleinerung dieses Winkels auf -24°.

Während also mit aliphatisch gebundenem Brom eine Modellierung des Brom-Vanadium-Abstandes möglich ist, gelingt dies mit aromatisch gebundenem Brom nicht. Es wurden zahlreiche Komplexe mit Brom in den möglichen Positionen am Aromaten mit unterschiedlichen Aminkomponenten untersucht. Der kleinstmögliche Abstand von ca. 4.9 Å wurde hier im Oxidovanadiumkomplex Gly-3-Br-THF-VO gefunden (siehe Abb. Z3).

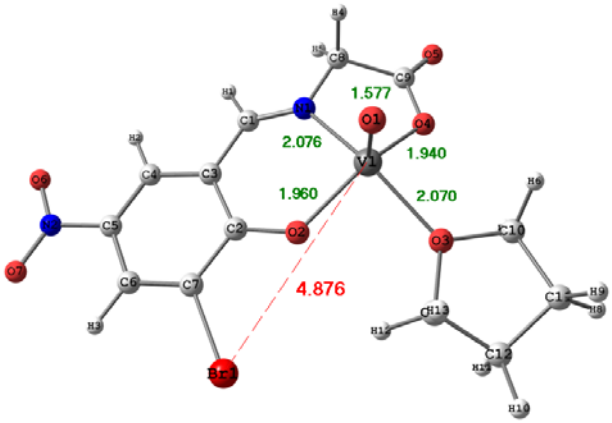


Abb. Z3: ber. Struktur von Gly-3-Br-VO-THF

Zur Validierung des Verfahrens wurden zahlreiche berechnete Strukturen mit denen aus Röntgenbeugungsexperimenten verglichen. Die Abweichungen lagen sowohl bei den Bindungslängen wie –winkeln im Marginalbereich. Ebenso lagen die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Hyperfeinkopplungs-konstanten unter einem Prozent, sodass die mit diesem Verfahren erzielten Ergebnisse als hinreichend abgesichert gelten dürfen.

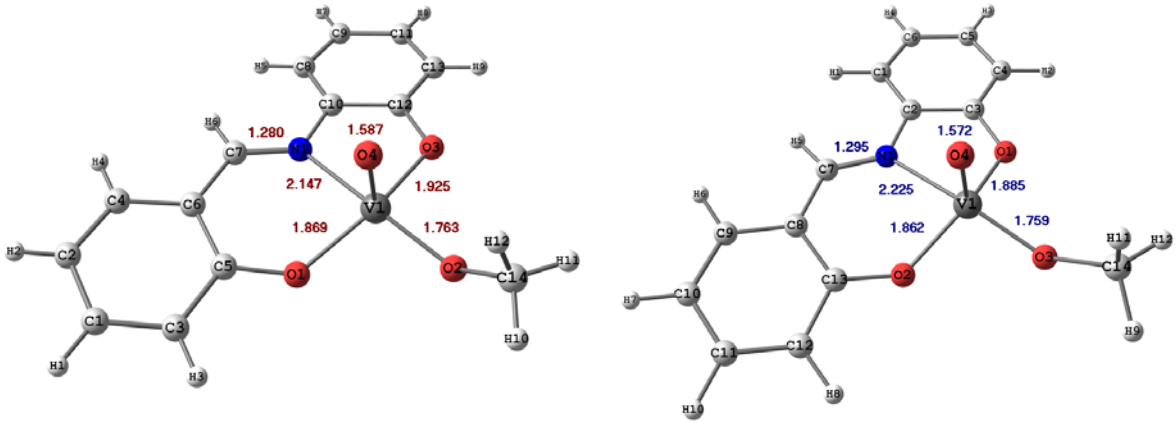


Abbildung Z 5: Molekülstruktur des *R*-Enantiomeren von [VO(Ami-Sal)(MeO)]: Links: Kristallstruktur; Rechts: Berechnete Struktur.

4.2 Summary

Naturally occurring vanadate-dependent bromoperoxidases from marine algae contain partially brominated tyrosyl residues in the *peripheral* regions of the protein matrix. In the active centre of these peroxidases, treated with bromide, bromine-vanadium distances between 3.6 and 4.1 Å have been found. EXAFS investigations revealed bromine-carbon distances between 1.88 and 1.91 Å. This corresponds to bromine bonded to a sp^2 hybridised (aromatic) carbon, which requires an electrophilic attack of bromine to the aromatic system, a reaction which only occurs in the presence of peroxide. The present investigations were intended to model the experimentally detected V···Br and V-C bond lengths and, thus, to arrive at plausible information on the binding of the substrate bromide to the active centre. To this effect, vanadium complexes were synthesised with ligands containing bromine bonded to sp^2 and sp^3 hybridised carbon.

In the absence of peroxide, bromide can be bound to a carbon only by nucleophilic attack. A plausible target for such an attack is serine, which resides directly in the proximity of the enzyme's reaction centre. Substitution of the alcoholic function of serine leads to the formation of bromoalanine. In order to model this process, the methyl ester of bromoalanine (Brala) was synthesised by multi-step synthesis. The cationic ester could be characterised by X-ray diffraction analysis. The distance Br-C (sp^3) is 1.944 Å. The synthetic route is depicted in Fig. S1, the structure in Fig. S2.

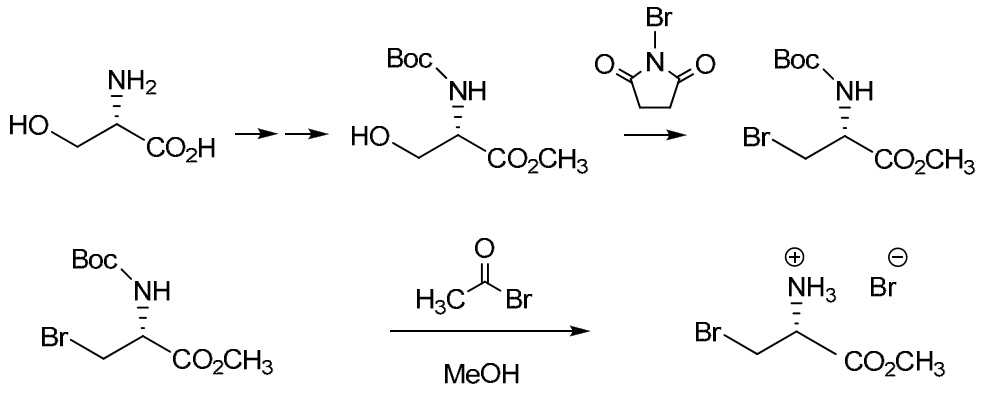


Figure S1: Preparation of *R*-3-Bromalaninmethylester-Hydrobromide.

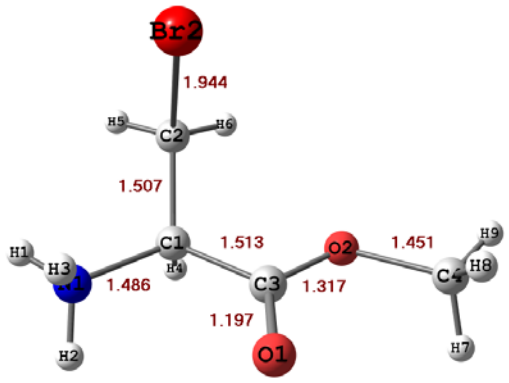


Figure S2: Molecular structure of *R*-3-Bromalaninmethylester-cation.

In the presence of salicylaldehyde (sal) as co-ligand and VO^{2+} as a template, the Schiff base ligand Brala-sal forms, which is coordinated by VO^{2+}. Since the structure of the oxidovanadium(IV) complex thus generated could not be obtained by X-ray diffraction or absorption, a comparatively novel procedure for the provisional structure elucidation was applied: by means of DFT calculations, an optimised structure is calculated for a paramagnetic (d^1) vanadium complex (Fig. S3, left). As a criterion for the quality of this structure, EPR-spectroscopic hyperfine coupling constants obtained on the basis of the *calculated* structure are compared with those from the *experimental* spectrum. The structure thus generated for [VO(Brala-sal)THF] did not model the bromine vanadium distances found in the peroxidase, though. However, if the dihedral angle Br-C-C-N in the bromoalanine moiety is subjected to some deformation, the experimental V···Br distances are obtained. The energy afforded to arrive at a strained conformation of the complex reflecting the V···Br distance (Fig. S3, right) amounts to 32 kJ/mol.

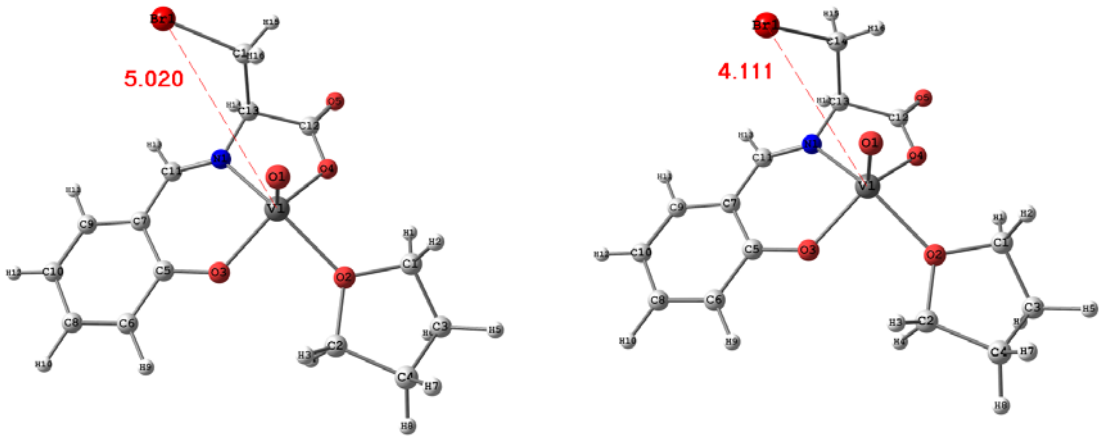


Figure S3: Left: Calculated equilibrium structure of the model complex [VO(Brala-sal)THF] with dihedral angle Br-C-C-N of -71°. Right: Structure after decreasing this angle to -24°.

While being able to model the experimental V···Br distances by aliphatic bromine as part of the ligand, this modelling does not work with aromatic bromine. Numerous complexes containing bromine in various positions of the aromatic system and different amino components have been investigated. The smallest distance was found in the complex Gly-3-Br-THF-VO with 4.9 Å (Fig. S4).

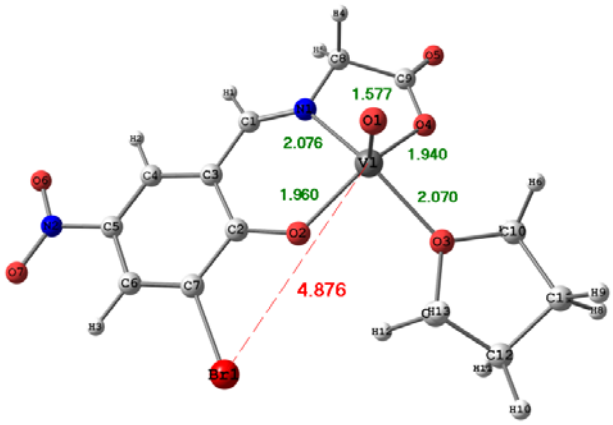


Figure S4: Calculated structure of Gly-3-Br-VO-THF

In order to prove the reliability of this procedure of structure elucidation, calculated and measured EPR-parameters were, on the one hand, compared for all complexes showing negligible differences. On the other hand, calculated structures were checked against structures obtained from X-ray diffraction; see,

for instance, X-ray (Fig. S5 left) and calculated structures (Fig. S5 right) of an aminophenol complex with vanadium as a chiral center.

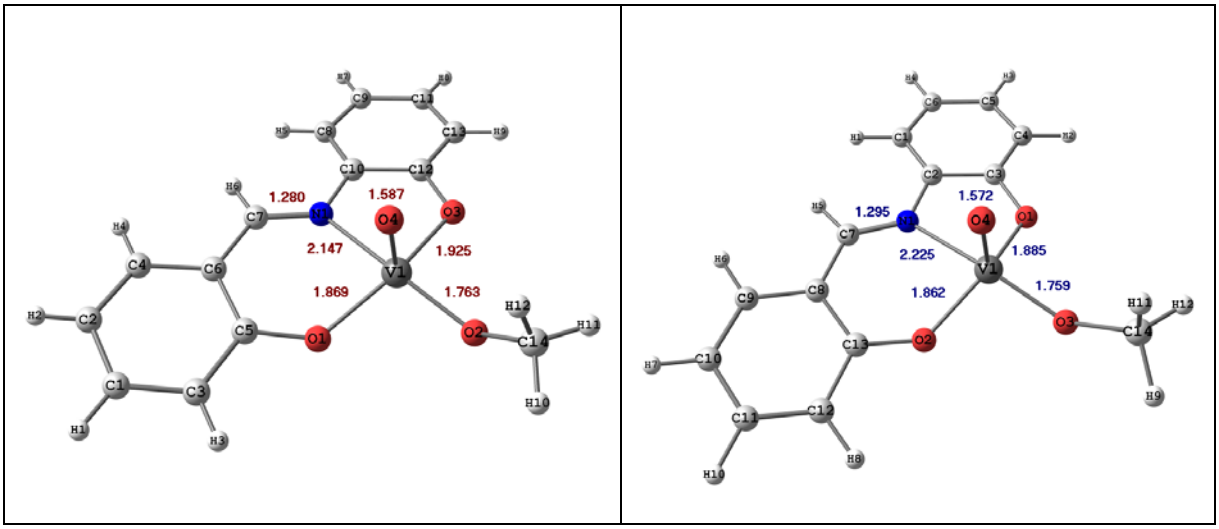


Figure S5: Left: Crystalstructure of complex [VO(Ami-sal)OMe]. Right: Calculated Structure.

5 Experimenteller Teil

5.1 Physikalische Untersuchungsmethoden

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Typ 1720 der Firma Perkin Elmer im Messbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} vermessen.
^{1}H-NMR-Spektren wurde mit Spektrometern der Marken Varian Gemini-200 BB bei 200 MHz und Bruker AVANCE 400 bei 400 MHz aufgenommen.
ESR-Sepktren wurden mit einem Bruker Elexsys E500 CW aufgezeichnet.
Massenspektrometrische Untersuchungen mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI) wurden auf dem Gerät Varian MAT 311A durchgeführt (70 eV).
Fast Atom Bombardment (FAB) Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer 70-250S, VG Analytical mit Argon als Stoßgas und meta-Nitrobenzylalkohol (MNBA) als Matrix vermessen.
Die ESI-Massenspektren wurden mit einem ThermoQuest Spektrometer der Marke Finnigan, Modell MAT 95 XL gemessen.
Die Kristallstrukturanalysen wurden an Einkristallen durchgeführt, die unter Schutzgasatmosphäre in ein inertes, zähflüssiges Paraffinöl gegeben wurden. Die Messungen der Beugungsmuster erfolgte nach der θ/2θ-Methode auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma BRUKER mit der Bezeichnung SMART CCD mit Mo-K_{α}-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT ausgelesen. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS. Die Bestimmung der Raumgruppe über systematische Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP vorgenommen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Hilfe der direkten Methode mit dem Programm SHELXS-97. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 herangezogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden entweder in ideale Positionen gerechnet (Reiter-Modell) oder gefunden und isotrop verfeinert.
Strukturzeichnungen wurden mit den Programmen Chemcraft 1.6 oder MERCURY 2.3 angefertigt.

5.2 Synthesen

Zuerst werden die Synthesen einiger Ausgangsstoffe beschrieben (5.2.1). Es folgen die Schiffbasen (5.2.2), gefolgt von den Oxidovanadium(IV)-Komplexen (5.2.3) und den Oxidovanadium(V)-Komplexen (5.2.4), die Synthesen zum Thema Bromalaninderivate (5.2.5) beenden dieses Kapitel.

5.2.1 Ausgangsstoffe

5.2.1.1 3-Bromnitrobenzol

24.62 g (200.0 mmol) Nitrobenzol und 0.3 g (2 mol) Kaliumsulfat wurden in 200 mL halbkonzentrierter Schwefelsäure unter starkem Rühren bei 45°C gelöst. Anschließend wurden 30.18 g (200.0 mmol) Natriumbromat innerhalb einer Stunde portionsweise zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur konstant zwischen 40-45°C gehalten wurde. Die trübe, farblose Lösung verfärbte sich während der Reaktion dunkelgelb. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionslösung eine weitere Stunde gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der dunkelgelbe Rückstand wurde abfiltriert und mehrfach mit kaltem, demineralisierten Wasser gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 31.5 g (156 mmol) 78**%**

Charakterisierung: Hellgelber amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 52 C

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3098 (arom. C-H Streckschw.); 1538 (arom. C-NO_2.Streckschw.), 1349 (arom. C-NO_2.Streckschw.); 1083 (arom. C-Br Streckschw.); 866 (arom. C-H Deformationsschwingung *out of plane*); 772 (3 benachbarte arom. C-H).

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 8.40 (s, 1H, arom-H), 8.17-7.51 (m, 3H, arom-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 150.1, 137.5, 132.3, 126.2, 123.6, 121.7.

5.2.1.2 3-Bromanilin

20.2 g (100 mmol) 1-Brom-3-nitrobenzol wurden mit 50 mL demineralisiertem Wasser unterstarkem Rühren auf 60°C erhitzt. Während zwei Stunden wurden jeweils portionsweise 16.8 g (0.3 mol) Eisenpulver und 6 mL 47%ige Bromwasserstoffsäure zugegeben. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung und Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der dunkelbraune Rückstand in 100 mL Benzol aufgenommen und die Suspension zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 15.3 g (89 mmol) 89%

Charakterisierung: gelbe Flüssigkeit

Siedepunkt: 251° C

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3488 (-NH_2 Streckschw.), 3372 (-NH_2 Streckschw.), 1622 (arom. Ringschw.), 1484 (arom. C-N Valenzschw.), 1072 (arom. C-Br Streckschw.), 863 (arom. C-H Deformationsschw. *out of plane*), 771 (3 benachbarte arom. C-H).

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 6.89-6.56 (m, 4H, arom-H); 3.55 (s, 2H, NH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 148.1, 130.5, 123.3, 122.9, 118.7, 113.7.

5.2.1.3 3-Bromphenol

17.2 g (0.1mol) 3-Bromanilin wurden unter Rühren bei 100°C in 120 mL halbkonzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach Abkühlen wurde die Lösung durch Zugabe von 150 g Eis auf -5°C gekühlt. Anschließend wurden 45 mL 20%ige Natriumnitritlösung (0.13mol) uber zwei Stunden zugetropft. Die Temperatur der Natriumnitritlösung betrug dabei 0°C. Anschließend wurden 3.5 g Harnstoff hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 Stunden bei 100°C gerührt. Das 3-Bromphenol wurde mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 12.5 g (72 mmol) 72%

Charakterisierung: gelbe Flüssigkeit

Siedepunkt: 236° C

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3349 (-OH Valenzschw.), 1586 (arom. Ringschw.); 1476 (-OH Deformationsschw.); 1241 (-C-O Valenzschw.), 1068 (arom. C-Br Streckschw.), 863 (arom. C-H Deformationsschw. *out of plane*), 775 (3 benachbarte arom. C-H)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 7.05-6.77 (m, 4H, arom-H), 5.90 (s, 1H, OH).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 156.1, 130.9, 124.3. 122.9, 118.6, 114.4.

5.2.1.4 4-Bromsalicylaldehyd und 6-Bromsalicylaldehyd

Zu einer Suspension aus 50 g (57 mmol) 3-Bromphenol und 400 mL 10 molarer Natronlauge wurden bei 75°C unter kräftigem Rühren 47.5 mL (69.5 g, 565 mmol) Chloroform innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Nachdem die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt war, wurde sie mittels 1 molarer Salzsäure auf pH 3 eingestellt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltene Flüssigkeit wurde in Diethylether gelöst und 5 Tage bei Raumtemeratur über einer gesättigten Natriumhydrogensulfitlösung stehengelassen. Nach erfolgter Filtration wurde der beigefarbene Feststoff in 0.5 molarer Salzsäure bei 50°C für zwei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen unter verminderten Druck vom Lösungsmittel befreit.
Durch eine Wasserdampfdestillation wurde ein Gemisch der beiden grwünschten Aldehyde erhalten.Das erhaltene Öl wurde mittels Kugelrohrdestillation destilliert. Das Destillat wurde in 400 mL Diethylether gelöst, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es wurde ein Öl erhalten, das in siedendem Ethanol gelöst wurde. Die Lösung wurde bei 0 °C gelagert. Nach zwei Tagen wurde ein farbloser Feststoff abfiltriert, der mittels NMR als 6-Bromsalicylaldehyd identifiziert wurde. Das Filtrat wurde eingeengt und mit präparativer HPLC chromatographisch aufgetrenmnt. Das jeweilige Eluat wurde, das nur einen der beiden Aldehyde enthielt, wurde zur Trockne eingeengt. Die Aldehyde wurden aus heißem Ethanol umkristallisiert. Der 6-Bromsalicylaldehyd fiel dabei in Form hellbeiger Nadeln an. Der 4-Bromsalicylaldehyd fiel in Form eines amorphen gelben Feststoffes aus.

Ausbeute (4-Bromsalicylaldehyd): 9.15 g (45.63 mmol) 16**%**;

Charakterisierung (4-Bromsalicylaldehyd): gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 83° C

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3436 (-OH Valenzschwingung), 1664 (-C=O Valenzschwingung), 1562 (arom. Ringschwingung), 1479 (-OH Deformationsschwingung), 1188 (C-O-Valenzschwingung), 1067 (arom. C-Br Streckschwingung), 907 (arom. C-H Deformationsschwingung *out of plane*), 861 (2 benachbarte arom. C-H)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 11.10 (s, 1H, OH), 10.04 (s, 1H, CHO), 7.73 (d, 1H, arom-H), 7.26 (dd, 1H, arom-H), 7.21(d, 1H, arom-H)
$^{3}J_{5,6}$ = 8.2 Hz, $^{4}J_{3,5}$ =1.9 Hz.

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 197.6 (CHO), 164.3, 135.9, 131.1. 129.9, 125.6, 118.4.

Ausbeute (6-Bromsalicylaldehyd): 12.60 g (62.71 mmol) 22**%)**

Charakterisierung (6-Bromsalicylaldehyd): beiger Feststoff

Schmelzpunkt: 20° C

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3418 (-OH Valenzschwingung), 1651 (-C=O Valenzschwingung), 1568 (arom. Ringschwingung), 1440 (-OH Deformationsschwingung), 1172 (C–O-Valenzschwingung), 1057 (arom. C-Br Streckschwingung), 903 (arom. C-H Deformationsschwingung *out of plane*) 773 (3 benachbarte arom. C-H)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 11.96 (s, 1H, OH), 10.36 (s, 1H, CHO), 7.49 (t, 1H, arom-H), 7.26 (d, 1H, arom-H), 6.99 (d, 1H, arom-H)
$^{3}J_{3,4}$=7.9 Hz, $^{3}J_{4,5}$=8.5 Hz

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 198.8 (CHO), 164.7, 138.9, 122.6. 121.9, 120.6, 115.9.

5.2.1.5 Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat

In einem 1 L Stickstoffkolben wurden 30.93 g (170.1 mmol) trockenes Vanadiumpentoxid in 200.0 mL (157.2 g, 2.615 mol) absolutem Isopropanol suspendiert und mit 47.56 g (395.8 mol) Orthoessigsäuremethylester versetzt. Die braun-orange Suspension wurde zum Sieden erhitzt. Die Temperatur wurde jetzt auf 45°C eingestellt und über zwei Tage so belassen. Nachdem die Temperatur auf 85°C erhöht wurde, begann das Methanol und der Essigsäuremethylester zu destillieren, wobei die Siedetemperatur zwischen 58-67 °C lag. Die Suspension verfärbte sich dabei grün. Nach der Destillation wurde die Suspension über eine P4-Fritte filtriert, um sie von nicht umgesetztem V_2O_5 und $V(OH)_3 \cdot xH_2O$ zu befreien. Das Filtrat wurde über eine 30 cm lange verspiegelte Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Hierbei wurde zunächst das Isopropanol abdestilliert. Anschließend wurde im Vakuum bei 22 mbar und einer Siedetemperatur von 100-118° C das Produkt destilliert.

Ausbeute: 198.5 g (0.81 mol) 62%,

Charakterisierung: farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 110 C bei 22 mbar.

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2926 (aliph. C-H Valenzschw.), 1165 (C–O-Valenzschw.), 975 (V=O Valenzschw.).

^{1}H-NMR (400MHz, Toluol-d_8): δ [ppm]: 5.13-4.94 (m, 3H, 3xC-H), 1.34-1.24 (m, 18H, 6x CH_3)
^{51}V-NMR (105.2 MHz, Toluol-d_8): δ [ppm]: -629 (V).

5.2.2 Schiffbasen

5.2.2.1 Glycinderivate

Zur Lösung eines Äquivalents (ca. 6 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol wurde die doppelt äquimolare Trimethylorthoacetat (TME) und ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds in 20 mL absolutem THF gegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus zwei Äquivalenten Triethylamin (TEA) in 20 mL absolutem THF langsam zu diesem Reaktionsansatz zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Feststoff (Triethylammoniumchlorid) wurde abfiltriert und mit THF gewaschen, bis er farblos war. Anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur zur Trockne eingeengt. Die Produkte fielen als gelbe bis orange amorphe Feststoffe an.

5.2.2.1.1 Methyl-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-acetat

Eingesetzte Mengen: 0.89 g (7.10 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.71 g (14.19 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.97 g (7.10 mmol) Vanillin (3-Methoxysalicylaldehyd) in 20 mL absolutem THF, 1.08 g (10.64 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 0.85 g (5.61 mmol) 79**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemparatur erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (C-H-Valenzschw.); 2976 (C-H-Valenzschw.); 2923 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.); 1631 (C=N-Valenzschw.); 1286 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 223 $[M]^+$, 192 $[M-CH_3O]^+$, 164 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 150 $[M-C_3H_5O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.79 (s, 1H, HC=N); 7.13-6.66 (m, 3H, arom.-H); 4.38 (s, 2H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3); 3.67 (arom. -O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.8 (O=C-O); 153.4 (C=N); 148.2 (arom. C-OCH_3); 143.1 (arom. C-OH); 128.5, 125.7, 123.8, 120.6 (4x arom. C); 56.2 (arom. O-CH_3); 54.3 (HC-N); 52.8 (O-CH_3).

5.2.2.1.2 Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-acetat

Eingesetzte Mengen: 0.74 g (5.61 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.34 g (11.22 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.88 g (5.61 mmol) 5-Chlorsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.13 g (11.22 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.12 g (4.94 mmol) 88%

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemparatur erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2973 (C-H-Valenzschw.); 2894 (C-H-Valenzschw.); 1743 (C=O-Valenzschw.); 1628 (C=N-Valenzschw.); 1278 (C-O-Valenzschw.); 1152 (C-O-Valenzschw.); 1076 (C-Cl-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 227 $[M]^+$, 196 $[M-CH_3O]^+$, 168 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 154 $[M-C_3H_5O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.54 (s, 1H, H-C=N); 7.42 (s, 1H, arom.-H); 7.12 (s, 1H, arom.-H); 6.79 (s, 1H, arom.-H); 4.43 (s, 2H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 162.2 (arom. C-OH); 162.6 (C=N); 132.8, 127.5, 124.6, 118.3 (4x arom. C); 56.5 (CH_2-N); 53.7 (O-CH_3).

5.2.2.1.3 Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-acetat

Eingesetzte Mengen: 0.82 g (6.56 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 70 mL absolutem Methanol, 1.57 g (13.12 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.61 g (6.56 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.33 g (13.12 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.78 g (5.64 mmol) 86**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemparatur erhitzen, Methanol im Überschuss verwenden

Charakterisierung: roter amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3031 (C-H-Valenzschw.); 2931 (C-H-Valenzschw.); 2892 (C-H-Valenzschw.); 1742 (C=O-Valenzschw.); 1645 (C=N-Valenzschw.); 1548 (N=O-Valenzschw.); 1329 (N=O-Valenzschw.); 1274 (C-O-Valenzschw.); 1138 (C-O-Valenzschw.); 1093 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 316 $[M]^+$ 285 $[M-CH_3O]^+$, 257 $[M-C_2H_4O_2]^+$, 243 $[M-C_3H_5O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.96 (s, 1H, H-C=N); 8.33 (1H, arom.-H); 8.23 (1H, arom.-H); 4.41 (s, 2H, HC-N); 3.78 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.4 (O=C-O); 166.1 (arom. C-OH); 162.5 (C=N); 142.2 (arom. C-NO_2); 133.9, 129.5, 125.9, 115.4 (4x arom. C); 56.5 (CH-N); 53.7 (O-CH_3).

5.2.2.1.4 Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-acetat

Eingesetzte Mengen: 0.79 g (6.34 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.52 g (12.68 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.27 g (6.34 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.28 g (12.68 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.44 g (5.32 mmol) 84**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über 40°C erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3032 (C-H-Valenzschw.); 2937 (C-H-Valenzschw.); 2884 (C-H-Valenzschw.); 1739 (C=O-Valenzschw.); 1637 (C=N-Valenzschw.); 1143 (C-O-Valenzschw.); 1061 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 271 $[M]^+$ 240 $[M-CH_3O]^+$, 212 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 198 $[M-C_3H_5O_2]^+$**,** 133 $[M-C_2H_3O_2Br]^+$**.**

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.53 (s, 1H, H-C=N); 7.32-6.79 (m, 3H, arom.-H); 4.31 (s, 2H, HC-N); 3.77 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 173.5 (O=C-O); 164.3 (C=N); 162.2 (arom. C-OH); 133.9, 130.9, 129.8, 127.6, 119.8 (5x arom. C); 71.5 (N-CH_2); 53.7 (O-CH_3).

5.2.2.1.5 Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-acetat

Eingesetzte Mengen: 0.79 g (6.32 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.52 g (12.64 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.27 g (6.32 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.28 g (12.64 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.49 g (5.49 mmol) 87%

Experimentelle Hinweise: nicht über 40°C erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2925 (C-H-Valenzschw.); 2889 (C-H-Valenzschw.); 1736 (C=O-Valenzschw.); 1638 (C=N-Valenzschw.); 1288 (C-O-Valenzschw.); 1145 (C-O-Valenzschw.); 1064 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 271 $[M]^+$, 240 $[M-CH_3O]^+$, 212 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 198 $[M-C_3H_5O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.56 (d, 1H, HC=N); 7.82-6.77 (m, 3H, arom.-H); 4.44 (s, 2H, HC-N); 3.87 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.4 (O=C-O); 168.1 (C=N); 161.3 (arom. C-OH); 133.9, 132.8, 127.3, 122.7, 119.6 (5x arom. C); 66.4 (CH-N); 52.5 (O-CH_3).

5.2.2.1.6 Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-acetat

Eingesetzte Mengen: 0.81 g (6.45 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.55 g (12.90 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.30 g (6.45 mmol) 6-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.30 g (12.90 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.61 g (5.93 mmol) 92**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über 40°C erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2956 (C-H-Valenzschw.); 2897 (C-H-Valenzschw.); 1739 (C=O-Valenzschw.); 1634 (C=N-Valenzschw.); 1278 (C-O-Valenzschw.); 1143 (C-O-Valenzschw.); 1056 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 271 $[M]^+$, 240 $[M-CH_3O]^+$, 212 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 198 $[M-C_3H_5O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.51 (d, 1H, HC=N); 7.21-6.87 (m, 3H, arom.-H); 4.34 (s, 2H, HC-N); 3.79 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 174.4 (O=C-O); 165.3 (C=N); 162.5 (arom. C-OH); 132.8, 132.6, 124.3, 122.5, 117.4 (5x arom. C); 56.3 (CH-N); 54.7 (O-CH_3).

5.2.2.2 Alaninderivate

Zur Lösung eines Äquivalents *S*-Alaninmethylesterhydrochlorid (ca. 6 mmol) in 40 mL absolutem Methanol wurden zwei Äquivalente Trimethylorthoacetat (TME)

und ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds in 30 mL absolutem THF gegeben. Anschließend wurde eine Lösung eines Äquivalents aus Triethylamin (TEA) in 20 mL absolutem THF langsam zu dem Reaktionsansatz getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen und verworfen. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt fiel als gelber amorpher Feststoff an.

5.2.2.2.1 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.00 g (7.19 mmol) *S*-Alaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.73 g (14.38 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.44 g (7.19 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 30 mL absolutem THF, 1.10 g (10.78 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.37 g (4.82 mmol) 67**%**

Experimentelle Hinweise: extrem trockene Lösungsmittel, nicht über 40°C erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3036 (C-H-Valenzschw.); 2972 (C-H-Valenzschw.); 2878 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.); 1634 (C=N-Valenzschw.); 1286 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.); 1055 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 285 $[M]^+$, 254 $[M-CH_3O]^+$, 226 $[M-C_2H_3O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.56 (s, 1H, H-C=N); 7.74-6.96 (m, 3H, arom.-H); 3.89 (m,1H, HC-N); 3.68 (s, 3H, O-CH_3); 1.53 (d, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.3 (O=C-O); 161.4 (C=N); 159.2, 135.4, 130.0, 122.5, 119.5, 110.8 (6x arom. C); 68.8 (CH-N); 52.9 (O-CH_3); 22.1 (CH_3).

5.2.2.3 Serinderivate

Ein Äquivalent *S*-Serinmethylesterhydrochlorid (ca. 5 mmol) und zwei Äquivalente Trimethylorthoacetat (TME) wurden in absolutem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds in THF gegeben. Zu diesem Reaktionsansatz wurde anschließend die Lösung eines Äquivalents Triethylamin (TEA) in absolutem THF langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und verworfen. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Produkte fielen als gelbe bis orange amorphe Festdtoffe an.

5.2.2.3.1 *S*-Methyl-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.60 g (7.45 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.79 g (14.90 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.79 g (7.45 mmol) Vanillin in 20 mL absolutem THF, 1.50 g (14.90 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.67 g (6.63 mmol) 89**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3244 (O-H-Valenzschw.); 3048 (C-H-Valenzschw.); 2958 (C-H-Valenzschw.); 2889 (C-H-Valenzschw.); 1738 (C=O-Valenzschw.);1624 (C=N-Valenzschw.); 1284 (C-O-Valenzschw.); 1136 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 253 $[M]^+$, 222 $[M-CH_3O]^+$, 194 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 150 $[M-C_4H_7O_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.53 (s, 1H, HC=N); 7.42-6.79 (m, 3H, arom.-H); 4.35 (m, 1H, CH_2); 4.16 (m, 1H, CH_2); 4.25 (m,1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, arom. O-CH_3); 3.66 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 164.5 (C=N); 156.3 (arom. C-OH); 149.9, 127.8, 125.3, 122.7, 119.3 (5x arom. C); 65.8 (CH-N); 61.2 (CH_2-OH); 57.3 (arom. O-CH_3); 53.6 (O-CH_3).

5.2.2.3.2 *S*-Methyl-*N*-((2-hydroxynaphthylidenamino)-3-hydroxypropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.01 g (6.51 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.56 g (13.02 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.12 g (6.51 mmol) Naphthylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.31 g (13.02 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.54 g (5.66 mmol) 87**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen, gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3237 (O-H-Valenzschw.); 3031 (C-H-Valenzschw.); 2974 (C-H-Valenzschw.); 2893 (C-H-Valenzschw.); 1742 (C=O-Valenzschw.); 1625 (C=N-Valenzschw.); 1287 (C-O-Valenzschw.); 1145 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 273 $[M]^+$, 242 $[M-CH_3O]^+$, 214 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 170 $[M-C_4H_7O_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.61 (s, 1H, HC=N); 7.66-7.03 (m, 6H, arom.-H); 4.31 (m, 1H, CH_2); 4.11 (m, 1H, CH_2); 4.08 (s,1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.1 (O=C-O); 161.4 (C=N); 156.3 (arom. C-OH); 134.8, 132.7, 130.1, 128.6, 128.4, 126.2, 125.4 123.8, 119.5, (9x arom. C); 68.4 (CH-N); 59.1 (CH_2-OH); 52.4 (O-CH_3).

5.2.2.3.3 *S*-Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.02 g (6.53 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol 1.57 g (13.06 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.02 g (6.53 mmol) 5-Chlorsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.32 g (13.06 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.48 g (5.74 mmol) 88%

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3241 (O-H-Valenzschw.); 3052 (C-H-Valenzschw.);

2966 (C-H-Valenzschw.); 2894 (C-H-Valenzschw.); 1743 (C=O-Valenzschw.);1627 (C=N-Valenzschw.); 1279 (C-O-Valenzschw.); 1138 (C-O-Valenzschw.); 1076 (C-Cl-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 257 $[M]^+$, 226 $[M-CH_3O]^+$, 198 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 154 $[M-C_4H_7O_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.53 (s, 1H, HC=N); 7.43-6.71 (m, 3H, arom.-H); 4.21 (m, 1H, CH_2); 4.11 (m, 1H, CH_2); 4.02 (m,1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.8 (O=C-O); 163.2 (C=N); 157.2 (arom. C-OH); 143.2, 128.5, 126.2, 123.4, 117.1 (5x arom. C); 66.8 (CH-N); 61.3 (CH_2-OH); 55.8 (O-CH_3).

5.2.2.3.4 *S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-hydroxy-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.14 g (7.32 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.76 g (14.64 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.80 g (7.32 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.48 g (14.64 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.13 g (6.14 mmol) 84**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen, gut Rühren

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3233 (O-H-Valenzschw.); 3053 (C-H-Valenzschw.);

2944 (C-H-Valenzschw.); 2891 (C-H-Valenzschw.); 1738 (C=O-Valenzschw.); 1625 (C=N-Valenzschw.); 1546 (N=O-Valenzschw.); 1338 (N=O-Valenzschw.); 1274 (C-O-Valenzschw.); 1142 (C-O-Valenzschw.); 1091 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 346 $[M]^+$, 315 $[M-CH_3O]^+$, 287 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 243 $[M-C_4H_7O_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.72 (s, 1H, HC=N); 8.42-8.11 (s, 2H, arom.-H); 4.33 (m, 1H, CH_2); 4.17 (m, 1H, CH_2); 4.03 (m,1H, HC-N); 3.68 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 164.5 (C=N); 156.3 (arom. C-OH); 132.3, 127.8 125.3, 122.7, 117.4, (5x arom. C); 68.9 (CH-N); 59.1 (CH_2-OH); 53.7 (O-CH_3).

5.2.2.3.5 *S*-Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat

Eingesetzte Mengen: 0.80 g (5.18 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.25 g (10.36 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.04 g (5.18 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.04 g (10.36 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.
Ausbeute: 1.37 g (4.54 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3242 (O-H-Valenzschw.);3051 (C-H-Valenzschw.); 2966 (C-H-Valenzschw.); 2892 (C-H-Valenzschw.); 1739 (C=O-Valenzschw.);

1629 (C=N-Valenzschw.); 1297 (C-O-Valenzschw.); 1145 (C-O-Valenzschw.); 1063 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 301 $[M]^+$, 270 $[M-CH_3O]^+$, 242 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 198 $[M-C_4H_7O_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: 8.52 (s, 1H, HC=N); 7.48-6.83 (m, 3H, arom.-H); 4.32 (m, 1H, CH_2); 4.16 (m, 1H, CH_2); 4.10 (m,1H, HC-N); 3.76 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.7 (O=C-O); 162.4 (C=N); 158.2 (arom. C-OH); 132.3, 127.8 125.3, 122.7, 118.6 (5x arom. C); 65.8 (CH-N); 61.2 (CH_2-OH); 52.3 (O-CH_3).

5.2.2.3.6 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.15 g (7.38 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.77 g (14.76 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.48 g (7.38 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.49 g (14.76 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.82 g (6.05 mmol) 82**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3235 (O-H-Valenzschw.); 3054 (C-H-Valenzschw.); 2956 (C-H-Valenzschw.); 2912 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.);

1628 (C=N-Valenzschw.); 1286 (C-O-Valenzschw.); 1147 (C-O-Valenzschw.); 1055 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 301 $[M]^+$, 270 $[M-CH_3O]^+$, 242 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 210 $[M-C_3H_5O_3]^+$, 198 $[M-C_4H_7O_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.57 (s, 1H, HC=N); 7.64-6.83 (m, 3H, arom.-H); 4.39 (m, 1H, CH_2); 4.22 (m, 1H, CH_2); 4.06 (m,1H, HC-N); 3.82 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.5 (O=C-O); 162.8 (C=N); 158.6 (arom. C-OH); 135.9, 129.8, 125.3, 119.7, 117.4, (5x arom. C); 66.5 (CH-N); 60.3 (CH_2-OH); 52.8 (O-CH_3).

5.2.2.3.7 *S*-Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.00 g (6.41 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.54 g (12.82 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.29 g (6.41 mmol) 6-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.29 g (12.82 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.64 g (5.45 mmol) 85**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen, ganz langsam TEA zutropfen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3238 (O-H-Valenzschw.);3042 (C-H-Valenzschw.); 2954 (C-H-Valenzschw.); 2898 (C-H-Valenzschw.); 1739 (C=O-Valenzschw.);

1626 (C=N-Valenzschw.); 1287 (C-O-Valenzschw.); 1143 (C-O-Valenzschw.); 1054 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 301 $[M]^+$, 270 $[M-CH_3O]^+$, 242 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 198 $[M-C_3H_5NO_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.54 (s, 1H, HC=N); 7.14-6.62 (m, 3H, arom.-H); 4.44 (m, 1H, CH_2); 4.13 (m, 1H, CH_2); 4.11(m,1H, HC-N); 3.49 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 164.5 (C=N); 161.3 (arom. C-OH); 132.9, 129.8, 125.3, 119.7, 116.3 (5x arom. C); 65.6 (CH-N); 61.2 (CH_2-OH); 54.3 (O-CH_3).

5.2.2.4 Phenylalaninderivate

Zur Lösung eines Äquivalents *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (ca. 5 mmol) in absolutem MeOH wurden zwei Äquivalente Trimethylorthoacetat (TME) und ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds gegeben. Anschließend wurde eine Lösung eines Äquivalents aus Triethylamin (TEA) in absolutem THF langsam zu dem Reaktionsansatz getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Produkte fielen als gelbe bis orange amorphe Festdtoffe an.

5.2.2.4.1 *S*-Methyl-*N*-(salicylidenamino)-3-phenylpropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.40 g (6.53 mmol) *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.57 g (13.06 mmol) Trimethylorthoacetat und

0.79 g (6.53 mmol) Salicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.32 g (13.06 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.
Ausbeute: 1.59 g (5.61 mmol) 86**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2975 (C-H-Valenzschw.); 2921 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.); 1628 (C=N-Valenzschw.); 1286 (C-O-Valenzschw.); 1144 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 283 $[M]^+$, 252 $[M-CH_3O]^+$, 224 $[M-C_2H_3O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.06 (s, 1H, HC=N); 7.32-6.79 (m, 9H, arom.-H); 4.31 (m, 1H, HC-N); 3.76 (s, 3H, O-CH_3); 3.42 (m, 1H, CH_2); 3.25 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 173.2 (O=C-O); 165.3 (C=N); 158.7, 133.9, 131.6, 130.9, 129.8, 129.5, 128.9 127.6, 124.8, 123.4, 121.9, 114.3 (12x arom. C); 71.5 (CH-N); 53.7 (O-CH_3); 41.1 (CH_2).

5.2.2.4.2 *S*-Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.37 g (6.37 mmol) *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.53 g (12.74mmol) Trimethylorthoacetat und 1.00 g (6.37 mmol) 5-chlorsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.29 g (12.74 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.73 g (5.47 mmol) 86**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2973 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 1736 (C=O-Valenzschw.); 1626 (C=N-Valenzschw.); 1284 (C-O-Valenzschw.); 1143 (C-O-Valenzschw.); 1076 (C-Cl-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 317 $[M]^+$, 286 $[M-CH_3O]^+$, 258 $[M-C_2H_3O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.05 (s, 1H, HC=N); 7.42-6.77 (m, 8H, arom.-H); 4.34 (m, 1H, HC-N); 3.76 (s, 3H, O-CH_3); 3.35 (m, 1H, CH_2); 3.21 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.5 (O=C-O); 161.8 (C=N); 156.9 (arom. C-OH); 136.2, 133.8, 131.4, 131.1, 129.9, 129.6, 128.7, 125.6, 121.2, 116.4, 115.3 (11x arom. C); 71.8 (CH-N); 52.3 (O-CH_3); 41.4 (CH_2).

5.2.2.4.3 *S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-phenylpropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.34 g (6.19 mmol) *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.49 g (12.38 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.52 g (6.19 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.25 g (12.38 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.12 g (5.19 mmol) 84**%**

Experimentelle Hinweise: nicht über Raumtemperatur erhitzen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3048 (C-H-Valenzschw.); 2976 (C-H-Valenzschw.); 2928 (C-H-Valenzschw.); 1629 (C=N-Valenzschw.); 1564 (N=O-Valenzschw.); 1348 (N=O-Valenzschw.); 1289 (C-O-Valenzschw.); 1142 (C-O-Valenzschw.); 1093 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 406 $[M]^+$, 375 $[M-CH_3O]^+$, 347 $[M-C_2H_3O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.38 (s, 1H, HC=N); 8.24-7.05 (m, 7H, arom.-H); 4.34 (m, 1H, HC-N); 3.69 (s, 3H, O-CH_3); 3.46 (m, 1H, CH_2); 3.22 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 173.7 (O=C-O); 164.9 (arom. C-OH); 161.3 (C=N); 144.3, 131.8, 131.2, 130.5, 129.3, 129.1, 128.4, 126.7, 122.3, 118.8, 115.7, (11x arom. C); 71.4 (CH-N); 53.2 (O-CH_3); 41.4 (CH_2).

5.2.2.4.4 *S*-Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.58 g (7.34 mmol) *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol 1.76 g (14.68 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.47 g (7.34 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.48 g (14.68 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.25 g (6.23 mmol) 85**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3034 (C-H-Valenzschw.); 2954 (C-H-Valenzschw.); 2896 (C-H-Valenzschw.); 1739 (C=O-Valenzschw.);1628 (C=N-Valenzschw.);

1283 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.); 1062 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 361 $[M]^+$, 330 $[M-CH_3O]^+$, 302 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 184 $[M-C_{10}H_{11}NO_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.05 (s, 1H, HC=N); 7.24-6.91 (m, 8H, arom.-H); 4.31 (m, 1H, HC-N); 3.68 (s, 3H, O-CH_3); 3.43 (m, 1H, CH_2); 3.21 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.5 (O=C-O); 161.4 (C=N); 155.8 (arom. C-OH); 133.2, 132.6, 131.3, 130.8, 129.6, 129.3, 128.2, 126.3, 125.2, 124.8, 120.6, (11x arom. C); 70.9 (CH-N); 51.3 (O-CH_3); 41.2 (CH_2).

5.2.2.4.5 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.58 g (7.32 mmol) *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol 1.76 g (14.64 mmol) Trimethylortho- acetat und 1.47 g (7.32 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.48 g (14.64 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.41 g (6.66 mmol) 91**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047 (C-H-Valenzschw.); 2966 (C-H-Valenzschw.); 2938 (C-H-Valenzschw.); 1743 (C=O-Valenzschw.); 1633 (C=N-Valenzschw.); 1278 (C-O-Valenzschw.); 1135 (C-O-Valenzschw.); 1064 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 361 $[M]^+$, 330 $[M-CH_3O]^+$, 302 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 210 $[M-C_9H_8O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.29 (s, 1H, HC=N); 7.54-6.72 (m, 8H, arom.-H); 4.29 (m,1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3); 3.39 (m, 1H, CH_2); 3.16 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.2 (O=C-O); 163.2 (C=N); 158.9 (arom. C-OH); 136.2, 133.8, 131.4, 130.8, 129. 2, 129.4, 128.3, 126.5, 124.2, 121.8, 115.7, (11x arom. C); 72.2 (CH-N), 54.8 (O-CH_3), 42.3 (CH_2).

5.2.2.4.6 *S*-Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-phenylpropanoat

Eingesetzte Mengen: 1.40 g (6.53 mmol) *S*-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid in 40 mL absolutem Methanol, 1.57 g (13.06 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.31 g (6.53 mmol) 6-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF, 1.32 g (13.06 mmol) Triethylamin in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.03 g (5.62 mmol) 86%

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (C-H-Valenzschw.); 2932 (C-H-Valenzschw.); 2889 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.);1622 (C=N-Valenzschw.); 1288 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.); 1055 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 361 $[M]^+$, 302 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 212 $[M-C_9H_8O_2]^+$, 184 $[M-C_{10}H_{11}NO_2]^+$, 91 $[C_7H_7]^+$, 59 $[C_2H_3O_2]^+$, 51 $[C_4H_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.04 (s, 1H, HC=N); 7.48-6.86 (m, 8H, arom.-H); 4.29 (m,1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3); 3.39 (m, 1H, CH_2); 3.14 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 174.8 (O=C-O); 162.3 (C=N); 157.8 (arom. C-OH); 134.2, 132.8, 131.7, 130.9, 129.3, 129.1, 128.4, 126.7, 119.3, 115.8, 114.7, (11x arom. C); 72.2 (CH-N); 54.8 (O-CH_3); 42.3 (CH_2).

5.2.2.5 Tyrosinderivate

Zur Lösung eines Äquivalents *S*-Tyrosinmethylester (ca. 5 mmol) in absolutem THF wurden zwei Äquivalente Trimethylorthoacetat (TME) gegeben. Langsam wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds in absolutem THF. zu diesem Reaktionsansatz hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Die Produkte fielen als gelbe bis rote amorphe Feststoffe an.

5.2.2.5.1 *S*-Methyl-*N*-(salicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.00 g (6.09 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.50 g (12.19 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.74 g (6.09 mmol) Salicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.44 g (4.81 mmol) 79**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 2914 (C-H-Valenzschw.); 1738 (C=O-Valenzschw.); 1627 (C=N-Valenzschw.); 1276 (C-O-Valenzschw.); 1144 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 299 $[M]^+$, 268 $[M-CH_3O]^+$, 240 $[M-C_2H_3O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.47 (s, 1H, HC=N); 7.42-6.78 (m, 8H, arom.-H); 4.35 (m, 1H, HC-N); 3.77 (s, 3H, O-CH_3); 3.42 (m, 1H, CH_2); 3.25 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 164.2 (C=N); 161.2, (arom.C-OH); 152.3 (arom.C-OH), 131.1, 130.3, 129.7, 129.3, 128.8, 127.2, 123.7, 122.5, 120.3, 117.1 (10x arom. C); 71.5 (CH-N); 53.7 (O-CH_3); 39.2 (CH_2).

5.2.2.5.2 *S*-Methyl-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 0.90 g (5.54 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.36 g (11.08 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.75 g (5.54 mmol) 3-Methoxysalicylaldehyd (o-Vanillin) in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.51 g (4.60 mmol) 83%

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2971 (C-H-Valenzschw.); 2883 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.); 1629 (C=N-Valenzschw.); 1292 (C-O-Valenzschw.); 1136 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 329 $[M]^+$, 270 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 222 $[M-C_7H_7O]^+$, 190 $[M-C_8H_{11}O_2]^+$, 162 $[M-C_9H_{11}O_3]^+$, 148 $[M-C_{10}H_{13}O_3]^+$, 107 $[C_7H_7O]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$, 40 $[C_3H_4]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.24 (s, 1H, HC=N); 7.05-6.71 (m, 7H, arom-H); 4.28 (m, 1H, HC-N); 3.83 (s, 3H, arom. O-CH_3); 3.71 (s, 3H, O-CH_3); 3.27 (m, 1H, CH_2); 3.24 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.4 (O=C-O); 166.2 (C=N); 163.1 (arom.C-OH); 151.2 (arom.C-OH); 131.2, 131.1, 124.4, 120.6, 119.1 116.1, 115.9, 115.8, 115.7, 115.7 (10x arom. C); 73.7 (CH-N); 56.3 (O-CH_3); 52.4 (O-CH_3); 39.7 (CH_2).

5.2.2.5.3 *S*-Methyl-*N*-((2-hydroxynaphthylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.32 g (6.78 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.66 g (13.54 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.17 g (6.78 mmol) 2-Hydroxy-Naphthylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.92 g (5.49 mmol) 81%

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.); 2952 (C-H-Valenzschw.); 2894 (C-H-Valenzschw.); 1741 (C=O-Valenzschw.);1626 (C=N-Valenzschw.); 1283 (C-O-Valenzschw.); 1142 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 349 $[M]^+$, 290 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 242 $[M-C_7H_7O]^+$, 182 $[M-C_9H_{11}O_3]^+$, 154 $[M-C_{10}H_9NO_3]^+$, 127 $[C_{10}H_7]^+$, 107 $[C_7H_7O]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.01 (s, 1H, HC=N); 7.51-6.68 (m, 10H, arom-H); 4.29 (m, 1H, HC-N); 3.68 (s, 3H, O-CH_3); 3.28 (m, 1H, CH_2); 3.15 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.3 (O=C-O); 164.7 (C=N), 163.8, (arom.C-OH); 155.4 (arom.C-OH); 131.8, 131.4, 131.2, 131.0, 130.9, 124.6, 122.3, 119.2 116.4, 116.2, 115.8, 115.6, 115.5, 115.4 (14x arom. C); 72.4 (CH-N); 53.9 (O-CH_3); 38.6 (CH_2).

5.2.2.5.4 *S*-Methyl-*N*-(5-chlorsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 0.90 g (5.54 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.36 g (11.08 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.87 g (5.54 mmol) 5-Chlorsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.66 g (4.99 mmol) 90%

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (C-H-Valenzschw.); 2986(C-H-Valenzschw.); 2898 (C-H-Valenzschw.); 1742 (C=O-Valenzschw.); 1629 (C=N-Valenzschw.); 1287 (C-O-Valenzschw.); 1144 (C-O-Valenzschw.); 1078 (C-Cl-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 333 $[M]^+$, 302 $[M-CH_3O]^+$, 274 $[M-C_2H_3O_2]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.24 (s, 1H, HC=N); 7.05-6.71 (m, 7H, arom-H); 4.28 (m, 1H, HC-N); 3.83 (s, 3H, arom O-CH_3); 3.71 (s, 3H, O-CH_3); 3.27 (m, 1H, CH_2); 3.24 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.46 (O=C-O); 165.9 (C=N); 162.3, (arom.C-OH), 152.9 (arom.C-OH), 131.2, 131.1, 124.4, 120.6, 119.1 116.1, 115.9, 115.8, 115.7, 115.7 (10x arom. C), 73.7 (CH-N); 56.3 (O-CH_3), 52.4 (O-CH_3), 39.7 (CH_2).

5.2.2.5.5 *S*-Methyl-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.20 g (6.16 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.51 g (12.31 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.52 g (6.16 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.32 g (5.48 mmol) 89**%**

Experimentelle Hinweise: Aldehyd ganz langsam zutropfen, gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3058 (C-H-Valenzschw.); 2968 (C-H-Valenzschw.); 2878 (C-H-Valenzschw.); 1743 (C=O-Valenzschw.); 1622 (C=N-Valenzschw.); 1554 (N=O-Valenzschw.); 1332 (N=O-Valenzschw.); 1285 (C-O-Valenzschw.); 1135 (C-O-Valenzschw.); 1092 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 317 $[M-C_2H_3NO_4]^+$, 209 $[M-C_9H_{10}NO_5]^+$, 107 $[C_7H_7O]^+$, 51 $[C_4H_3]^+$, 42 $[C_2H_4N]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.61 (s, 1H, HC=N); 7.14-6.66 (m, 6H, arom.-H); 3.63 (m,1H, HC-N); 3.60 (s, 3H, O-CH_3); 3.31 (m, 1H, CH_2); 3.18 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 164.9 (C=N); 162.8, (arom. C-OH); 152.7 (arom.C-OH); 131.4, 131.2, 131.0, 130.7, 116.5, 116.5, 116.3, 116.2, 115.1, 115.0 (10x arom. C); 71.4 (CH-N); 54.9 (O-CH_3); 37.5 (CH_2).

5.2.2.5.6 *S*-Methyl-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.00 g (5.13 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.26 g (10.26 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.03 g (5.13 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.80 g (4.77 mmol) 93**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047 (C-H-Valenzschw.); 2933 (C-H-Valenzschw.); 2887 (C-H-Valenzschw.); 1738 (C=O-Valenzschw.); 1621 (C=N-Valenzschw.), 1283 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.); 1056 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 377 $[M]^+$, 318 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 271 $[M-C_3H_5O_4]^+$, 212 $[M-C_9H_8O_3]^+$, 107 $[C_7H_7O]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 51 $[C_4H_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.25 (s, 1H, HC=N); 7.26-6.71 (m, 7H, arom-H); 4.30 (m, 1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, CH_3); 3.25 (m, 1H, CH_2); 3.05 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.4 (O=C-O); 165.2 (C=N); 162.4, (arom.C-OH); 151.3 (arom.C-OH); 131.3, 131.2, 131.2, 123.9, 122.8 120.5, 116.0, 116.0, 115.9, 115.7 (10x arom. C); 73.5 (CH-N); 52.5 (O-CH_3); 39.8 (CH_2).

5.2.2.5.7 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.00 g (5.13 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 40 mL absolutem THF, 1.26 g (10.26 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.03 g (5.13 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.80 g (4.77 mmol) 93**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047 (C-H-Valenzschw.); 2935 (C-H-Valenzschw.); 2884 (C-H-Valenzschw.); 1746 (C=O-Valenzschw.); 1634 (C=N-Valenzschw.); 1286 (C-O-Valenzschw.); 1143 (C-O-Valenzschw.); 1063 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 377 $[M]^+$ 318 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 271 $[M-C_7H_7O]^+$, 210 $[M-C_9H_{10}O_3]^+$, 107 $[C_7H_7O]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 51 $[C_4H_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.24 (s, 1H, HC=N); 7.47-6.72 (m, 7H, arom-H); 4.34 (m, 1H, HC-N); 3.72 (s, 3H, O-CH_3); 3.18 (m, 2H, CH_2); 3.03 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.4 (O=C-O): 165.3 (C=N); 162.3 (arom. C-OH); 154.1 (arom. C-OH); 131.4, 131.2, 131.1, 130.9, 119.2 116.1,

115.9, 115.9, 115.7, 115.6 (10x arom. C); 70.6 (CH-N); 52.0 (O-CH_3); 39.1 (CH_2).

5.2.2.5.8 *S*-Methyl-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Eingesetzte Mengen: 1.10 g (5.64 mmol) *S*-Tyrosinmethylester in 45 mL absolutem THF, 1.39 g (11.29 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.13 g (5.64 mmol) 6-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.68 g (4.45 mmol) 87**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3046 (C-H-Valenzschw.); 2948 (C-H-Valenzschw.); 2892 (C-H-Valenzschw.); 1734 (C=O-Valenzschw.); 1628 (C=N-Valenzschw.); 1288 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.); 1049 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 377 $[M]^+$, 318 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 271 $[M-C_3H_5O_4]^+$, 212 $[M-C_9H_8O_3]^+$, 107 $[C_7H_7O]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 51 $[C_4H_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.59 (s, 1H, HC=N); 7.18-6.71 (m, 7H, arom-H); 4.31 (m, 1H, HC-N); 3.81 (s, 3H, CH_3); 3.30 (m, 1H, CH_2); 3.16 (m, 1H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 171.4 (O=C-O); 166.2 (C=N); 163.1, (arom. C-OH); 151.2 (arom.C-OH); 131.2, 131.1, 131.0, 130.6, 123.0, 117.0, 116.7, 116.2, 116.1, 115.9 (10x arom. C); 71.4 (CH-N); 54.9 (O-CH_3); 40.5 (CH_2).

5.2.2.6 Salene

Ein Äquivalent Ethylendiamin (ca. 2.50 mmol) wurde in absolutem THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden vier Äquivalente Trimethylorthoacetat (TME) gegeben. Anschließend wurde zu diesem Reaktionsansatz langsam eine Lösung aus zwei Äquivalenten des entsprechenden Salicylaldehyds in absolutem THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Produkte fielen als gelbe bis rote amorphe Feststoffe an. Der Verzicht auf TME reduziert die Ausbeuten um einige Prozent.

5.2.2.6.1 Bis-*N*-(salicyliden)ethylendiamin (Salen)

Eingesetzte Mengen: 0.45 g (7.48 mmol) Ethylendiammin in 40 mL absolutem THF, 1.80 g (14.96 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.82 g (14.96 mmol) Salicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.72 g (6.43 mmol) 86**%**

Experimentelle Hinweise: keine

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2988 (C-H-Valenzschw.); 2878 (C-H-Valenzschw.); 1618 (C=N-Valenzschw.); 1238 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 268 $[M]^+$**.**

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 10.12 (s, 2H, 2x arom.-OH); 8.57 (s, 2H, 2x HC=N); 7.52-6.73 (m, 8H, arom.-H); 4.03 (s, 4H, 2x CH_2-N).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 165.7 (2x C=N); 153.2 (2x arom.C-OH); 124.7, 124.7, 121.1, 121.1, 120.7, 120.7, 120.3, 120.3, 114.6, 114.6 (10x arom. C); 58.3 (2x N-CH_2).

5.2.2.6.2 Bis-*N*-(3-methoxysalicyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.45 g (7.54 mmol) Ethylendiammin in 40 mL absolutem THF, 1.81 g (15.06 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.23 g (15.06 mmol) ortho-Vanillin (3-Methoxysalicylaldehyd) in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 2.01 g (6.10 mmol) 81%

Experimentelle Hinweise: keine

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.); 2986 (C-H-Valenzschw.); 2882 (C-H-Valenzschw.); 1619 (C=N-Valenzschw.); 1239 (C-O-Valenzschw.); 1164 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 328 $[M]^+$, 177 $[M-C_8H_9NO_2]^+$, 150 $[M-C_{10}H_{11}NO_2]^+$, 122 $[M-C_{11}H_{12}NO_3]^+$, 92 $[C_6H_6N]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 10.12 (s, 2H, 2x arom.-OH); 8.56 (s, 2H, 2x HC=N); 6.99-6.79 (m, 6H, arom.-H); 4.01 (s, 4H, 2x CH_2); 3.81 (s, 6H, 2x OCH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 165.7 (2x C=N); 151.7 (2x arom.-C-OH); 121.1, 121.1, 120.7, 120.7, 120.3, 120.3, 119.7, 119.7, 113.4, 113.4 (10x arom.-C); 60.4 (2C, C-N); 56.4 (2C, OCH_3).

5.2.2.6.3 Bis-*N*-(2-hydroxynaphtyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.47 g (7.83 mmol) Ethylendiammin in 40 mL absolutem THF, 1.88 g (15.66 mmol) Trimethylorthoacetat und 2.70 g (15.66 mmol) 2-Hydroxynaphtylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 2.65 g (7.20 mmol) 92**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit viel THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.); 2946 (C-H-Valenzschw.); 2889 (C-H-Valenzschw.); 1625 (C=N-Valenzschw.); 1234 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 368 $[M]^+$, 184 $[M-C_{12}H_{10}NO]^+$, 170 $[M-C_{13}H_{12}NO]^+$, 128 $[M-C_{14}H_{12}N_2O_2]^+$, 115 $[C_9H_7]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 39 $[C_3H_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.98 (s, 2H, arom.-OH); 9.01 (s, 2H, HC=N); 7.66-6.54 (m, 12H, arom.-H); 3.79 (s, 4H, HC-N).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 162.7 (2x C=N); 154.2 (2x arom.C-OH); 139.3, 139.3, 136.1, 136.1, 137.5, 137.5, 133.7, 133.7, 130.4, 130.4, 129.6, 129.6, 124.3, 124.3, 116.9, 116.9, 116.2, 116.2, 115.9, 115.9 (18x arom. C); 64.3 (2x C, HC-N).

5.2.2.6.4 Bis-*N*-(5-chlorsalicyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.39 g (6.49 mmol) Ethylendiamin in 40 mL absolutem THF, 1.56 g (12.98 mmol) Trimethylorthoacetat und 2.04 g (12.98 mmol) 5-Chlorsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.88 g (5.58 mmol) 86**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3038 (C-H-Valenzschw.); 2952 (C-H-Valenzschw.); 2877 (C-H-Valenzschw.); 1632 (C=N-Valenzschw.); 1248 (C-O-Valenzschw.); 1078 (C-Cl-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 336 $[M]^+$, 168 $[M-C_{10}H_7ClNO]^+$, 141 $[M-C_9H_8ClN_2O]^+$, 111 $[M-C_{10}H_{10}ClN_2O_2]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 40 $[C_3H_4]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.95 (s, 2H, arom.-OH); 8.28 (s, 2H, HC=N); 7.43-6.87 (m, 6H, arom.-H); 3.86 (s, 4H, HC-N).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 163.2 (2x C=N); 153.6 (2x arom.C-OH);134.5, 134.6, 131.3, 131.3, 128.7, 128.7, 122.1, 122.1, 115.5, 115.5 (10x arom. C); 68.4 (2xC, HC-N).

5.2.2.6.5 Bis-*N*-(3-brom-5-nitrosalicyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.39 g (6.53 mmol) Ethylendiammin in 40 mL absolutem THF, 1.57 g (13.06 mmol) Trimethylorthoacetat und 3.20 g (13.06 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 2.79 g (5.41 mmol) 83**%**

Experimentelle Hinweise: Aldehyd ganz langsam zutropfen

Charakterisierung: oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3046 (C-H-Valenzschw.); 2967 (C-H-Valenzschw.); 2882 (C-H-Valenzschw.); 1634 (C=N-Valenzschw.); 1552 (N=O-Valenzschw.); 1334 (N=O-Valenzschw.); 1298 (C-O-Valenzschw.); 1091 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 514 $[M]^+$, 272 $[M-C_8H_5BrN_2O_3]^+$, 257 $[M-C_9H_9BrN_2O_3]^+$ 211 $[M-C_9H_9BrNO_5]^+$, 132 $[M-C_{10}H_{13}Br_2NO_3]^+$, 103 $[C_7H_5N]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 40 $[C_3H_4]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.76 (s, 2H, arom.-OH); 8.61 (s, 2H, HC=N); 7.54-6.99 (m, 4H, arom.-H); 3.75 (m, 4H, HC-N);

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 161.4 (2x C=N); 152.4 (2x arom.C-OH); 135.2, 135.2, 130.6, 130.6, 127.2, 127.2, 119.4, 119.4, 114.9, 114.9 (10x arom. C); 67.1 (2x HC-N).

5.2.2.6.6 Bis-*N*-(4-bromsalicyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.46 g (7.63 mmol) Ethylendiammin in 40 mL absolutem THF, 1.83 g (15.26 mmol) Trimethylorthoacetat und 3.06 g (15.26 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 2.86 g (6.71 mmol) 88%

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.); 2963 (C-H-Valenzschw.); 2892 (C-H-Valenzschw.); 1624 (C=N-Valenzschw.); 1253 (C-O-Valenzschw.), 1061 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 424 $[M]^+$, 227 $[M-C_5H_6BrNO]^+$, 212 $[M-C_8H_6BrNO]^+$, 185 $[M-C_9H_{11}BrN_2O]^+$, 148 $[M-C_7H_5Br_2NO]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 10.23 (s, 2H, arom.-OH); 8.12 (s, 2H, HC=N); 7.26-6.83 (m, 6H, arom.-H); 4.01 (s, 4H, HC-N).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 161.4 (2x C=N); 151.7 (2x arom.C-OH); 135.2, 135.2, 130.6, 130.5, 127.2, 127.2, 119.4, 118.7, 115.2, 114.9 (10x arom. C); 67.1 (2x HC-N).

5.2.2.6.7 Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.46 g (7.59 mmol) Ethylendiamin in 40 mL absolutem THF, 1.82 g (15.18 mmol) Trimethylorthoacetat und 3.04 g (15.18 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 2.84 g (6.67 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3054 (C-H-Valenzschw.); 2971 (C-H-Valenzschw.); 2922 (C-H-Valenzschw.); 1626 (C=N-Valenzschw.); 1244 (C-O-Valenzschw.); 1061 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 424 $[M]^+$, 227 $[M-C_5H_6BrNO]^+$, 212 $[M-C_8H_6BrNO]^+$ 185 $[M-C_9H_{11}BrN_2O]^+$, 148 $[M-C_7H_5Br_2NO]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.76 (s, 2H, arom.-OH); 8.21 (s, 2H,

HC=N); 7.54-6.99 (m, 4H, arom.-H);; 3.88 (s ,4H, HC-N).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 161.4, (2x C=N); 150.6 (2x arom.C-OH); 135.2, 135.2, 130.6, 130.5, 127.2, 127.2, 119.4, 118.7, 115.2, 114.9 (10x arom. C); 67.1 (2x HC-N).

5.2.2.6.8 Bis-*N*-(6-bromsalicyliden)ethylendiamin

Eingesetzte Mengen: 0.32 g (5.39 mmol) Ethylendiamin in 40 mL absolutem THF, 1.30 g (10.78 mmol) Trimethylorthoacetat und 2.16 g (10.78 mmol) 6-Brom-salicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.92 g (4.52 mmol) 84**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: gelber amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3056 (C-H-Valenzschw.); 2965(C-H-Valenzschw.); 2879 (C-H-Valenzschw.); 1622 (C=N-Valenzschw.); 1247 (C-O-Valenzschw.); 1054 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 424 $[M]^+$, 227 $[M-C_5H_6BrNO]^+$, 212 $[M-C_8H_6BrNO]^+$, 185 $[M-C_9H_{11}BrN_2O]^+$, 148 $[M-C_7H_5Br_2NO]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$**.**

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 10.23 (s, 2H, arom.-OH); 8.04 (d, 2H, HC=N); 7.26-6.83 (m, 6H, arom.-H); 4.01 (s, 4H, HC-N).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): [ppm]: 160.3 (2x C=N); 154.2 (2x arom.C-OH); 134.2, 134.2, 132.6, 132.3, 128.5, 128.5, 121.9, 121.8, 115.2, 113.4 (10x arom. C); 67.3 (2x HC-N).

5.2.2.7 Aminophenolderivate

Zu einer Lösung eines Äquivalents ortho-Aminophenol (ca. 5 mmol) in absolutem THF wurden zwei Äquivalente Trimethylorthoacetat (TME) und ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds, ebenfalls in absolutem THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Produkte fielen als orange bis rote amorphe Festdtoffe an.

5.2.2.7.1 *N*-2-(salicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.73 g (6.73 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.62 g (13.46 mmol) Trimethylorthoacetat und 0.82 g (6.73 mmol) Salicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.16 g (5.45 mmol) 81**%**

Experimentelle Hinweise: Aldehyd sehr langsam zutropfen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3073 (C-H-Valenzschw.); 2892 (C-H-Valenzschw.); 1623 (C=N-Valenzschw.); 1240 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 213 $[M]^+$, 120 $[M-C_6H_5O]^+$, 93 $[M-C_7H_6NO]^+$**.**

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.86 (s, 1H, HC=N); 7.54-6.93 (m. 8H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 162.7 (C=N); 159.8, 150.2, 141.8, 124.8, 121.1, 120.6, 119.1, 117.4, 116.5, 116.3, 116.0, 115.3, 113.9 (11x arom.C).

5.2.2.7.2 *N*-2-(3-methoxysalicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.75 g (6.84 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.64 g (13.68 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.04 g (6.84 mmol) Vanillin (3-Methoxysalicylaldehyd) in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.46 g (6.01 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: Aldehyd sehr langsam zutropfen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3056 (C-H-Valenzschw.); 2973 (C-H-Valenzschw.); 2884 (C-H-Valenzschw.); 1626 (C=N-Valenzschw.); 1288 (C-O-Valenzschw.); 1141 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 243 $[M]^+$, 150 $[M-C_6H_5O]^+$, 123 $[M-C_7H_6NO]^+$,120 $[M-C_7H_8O_2]^+$, 93 $[M-CH_3O]^+$ 77 $[C_6H_5]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$, 39 $[C_3H_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.91 (s, 1H, HC=N); 7.34-6.90 (m. 7H, arom.-H); 3.87 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 163.7 (C=N); 151.8, 150.6, 148.4, 142.3, 121.1, 120.6, 119.1, 117.4, 116.5, 116.3, 116.0, 115.3, 113.9 (12x arom.C); 68.1 (O-CH_3).

5.2.2.7.3 *N*-2-(2-hydroxy-naphthylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.85 g (7.81 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.87 g (15.62 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.35 g (7.81 mmol) 2-Hydroxynaphthylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.68 g (6.40 mmol) 82**%**

Experimentelle Hinweise: Aldehyd sehr langsam zutropfen, gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.); 2887 (C-H-Valenzschw.); 1622 (C=N-Valenzschw.); 1238 (C-O-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 263 $[M]^+$, 170 $[M-C_2H_5O]^+$, 144 $[M-C_7H_5NO]^+$, 120 $[M-C_{10}H_7O]^+$, 115 $[M-C_8H_6NO_2]^+$, 93 $[C_6H_5O]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$, 40 $[C_3H_4]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.01 (s, 1H, HC=N); 7.94-6.83 (m, 10H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 160.7 (C=N); 159.8, 152.3, 141.9, 137.0, 134.3, 133.2, 131.7, 130.1, 129.3, 128.9, 122.3, 117.5, 115.8, 114.7, 113.2, 110.8 (16x arom. C).

5.2.2.7.4 *N*-2-(5-chlorsalicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.83 g (7.64 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.84 g (15.28 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.20 g (7.64 mmol) 5-Chlorsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF.

Ausbeute: 1.63 g (6.57 mmol) 86**%**

Experimentelle Hinweise: Aldehyd sehr langsam zutropfen, gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.); 2894 (C-H-Valenzschw.); 1628 (C=N-Valenzschw.); 1241 (C-O-Valenzschw.); 1076 (C-Cl-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 247 $[M]^+$, 167 $[M-C_5H_5O]^+$, 140 $[M-C_6H_5NO]^+$, 120 $[M-C_6H_4ClO]^+$, 93 $[C_6H_5O]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.81 (s, 1H, HC=N); 7.23-6.85 (m, 7H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 161.4 (C=N); 160.3, 152.7, 140.8, 131.5, 127.0, 127.0, 126.8, 126.8 , 123.7, 123.6, 118.8, 118.2 (12x arom. C).

5.2.2.7.5 *N*-2-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.63 g (5.79 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.39 g (11.58 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.42 g (5.79 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.62 g (4.80 mmol) 83%

Experimentelle Hinweise: Aldehyd so langsam wie möglich zutropfen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047 (C-H-Valenzschw.); 2894 (C-H-Valenzschw.); 1629 (C=N-Valenzschw.); 1552 (N=O-Valenzschw.); 1337 (N=O-Valenzschw.); 1256 (C-O-Valenzschw.); 1092 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 336 $[M]^+$ 243 $[M-C_6H_5O]^+$, 215 $[M-C_6H_7NO]^+$, 120 $[M-C_6H_3BrNO_3]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 9.38 (s, 1H, HC=N); 7.32-6.79 (m, 6H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 165.3 (C=N); 161.2, 152.1, 143.4, 142.6, 129.8, 129.5, 128.9 127.6, 119.8, 118.4, 117.9, 116.2 (12x arom. C).

5.2.2.7.6 *N*-2-(4-bromsalicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.76 g (6.93 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.66 g (13.86 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.39 g (6.93 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.66 g (5.68 mmol) 82%

Experimentelle Hinweise: Aldehyd sehr langsam zutropfen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3056 (C-H-Valenzschw.); 2897 (C-H-Valenzschw.); 1627 (C=N-Valenzschw.); 1244 (C-O-Valenzschw.); 1062 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 291 $[M]^+$, 198 $[M-C_6H_5O]^+$, 171 $[M-C_7H_6NO]^+$, 120 $[M-C_6H_4BrO]^+$, 93 $[C_6H_5O]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$, 40 $[C_3H_4]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.92 (s, 1H, HC=N); 7.32-6.74 (m, 7H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 162.5 (C=N); 161.6, 152.4, 141.3, 132.1, 131.0, 130.9, 126.5, 124.3, 119.7, 116.2, 115.4, 113.1 (12x arom. C).

5.2.2.7.7 *N*-2-(5-bromsalicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.82 g (7.54 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.81 g (15.08 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.51 g (7.54 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.92 g (6.55 mmol) 87**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3046 (C-H-Valenzschw.); 2888 (C-H-Valenzschw.); 1626 (C=N-Valenzschw.); 1241 (C-O-Valenzschw.); 1065 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 291 $[M]^+$, 198 $[M-C_6H_5O]^+$, 171 $[M-C_7H_6NO]^+$,120 $[M-C_6H_4BrO]^+$, 93 $[C_6H_5O]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.95 (s, 1H, HC=N); 7.76-6.91 (m. 7H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 161.2 (C=N); 159.8, 152.3, 140.7, 129.4, 129.4, 122.3, 120.8, 120.5, 117.2, 117.0, 114.6, 111.3 (12x arom. C).

5.2.2.7.8 *N*-2-(6-bromsalicylidenamino)phenol

Eingesetzte Mengen: 0.78 g (7.18 mmol) o-Aminophenol in 40 mL absolutem THF, 1.72 g (14.36 mmol) Trimethylorthoacetat und 1.44 g (7.18 mmol) 6-Bromsalicylaldehyd in 20 mL absolutem THF

Ausbeute: 1.74 g (5.95 mmol) 83**%**

Experimentelle Hinweise: gegen Ende der Reaktion mit THF verdünnen

Charakterisierung: Oranger amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (C-H-Valenzschw.); 2897 (C-H-Valenzschw.); 1628 (C=N-Valenzschw.); 1242 (C-O-Valenzschw.); 1053 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 291 $[M]^+$, 198 $[M-C_6H_5O]^+$, 171 $[M-C_7H_6NO]^+$, 120 $[M-C_6H_4BrO]^+$, 93 $[C_6H_5O]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 8.87 (s, 1H, HC=N); 7.76-6.91 (m. 7H, arom.-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 162.1 (C=N); 161.3, 150.4, 139.2, 131.4, 129.4, 122.3, 120.6, 120.3, 117.6, 117.2, 116.3, 116.1 (12x arom. C).

5.2.3 Oxidovanadium(IV)-komplexe

5.2.3.1 Glycin-Komplexe

Unter Stickstoff als Schutzgas wurden zwei Äquivalente Natriumacetat-Trihydrat (ca. 10 mmol) und ein Äquivalent Glycin in 50 mL sauerstofffreiem Methanol

gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds (ca. 10 mmol), gelöst in 30 mL Tetrahydrofuran, zugetropft. Nach langsamem Zutropfen eines Äquivalents Vanadylsulfat- in 30 mL absolutem Methanol wurde die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene schmutzig grüne Niederschlag wurde abfiltriert und unter Stickstoff-Atmosphäre mit THF extrahiert. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit, dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Produkte fielen in Form grüner amorpher Feststoffe an. Die Ausbeuten betrugen über 90**%** bezogen auf die eingesetzte Menge an Vanadylsulfat-Pentahydrat.

5.2.3.1.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(salicylidenamino)-acetat]

Eingesetzte Mengen: 0.63 g (8.39 mmol) Glycin, 1.02 g (8.35 mmol) Salicylaldehyd, 2.55 g (16.76 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.98 g (8.35 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.84 g (7.54 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: erhitzen nicht nötig

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.); 2956 (C-H-Valenzschw.); 2996 (C-H-Valenzschw.); 1618 (C=N-Valenzschw.); 1586 (C=O-Valenzschw.); 1288 (C-O-Valenzschw.); 1243 (C-O-Valenzschw.); 986 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.972	$g_{\perp}$: 1.979	$g_{\parallel}$: 1.952
	A_{iso} : 95.8	$A_{\perp}$: 60.7	$A_{\parallel}$: 169.6

MS: FAB: m/z: 245 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.1.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-acetat}]

Eingesetzte Mengen: 0.31 g (4.13 mmol) Glycin, 1.01 g (4.11 mmol) 3-Brom-5-nitrosalicylaldehyd, 1.26 g (8.28 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.98 g (4.13 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.33 g (3.61 mmol) 87**%**

Experimentelle Hinweise: exakte Einwaage, Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (C-H-Valenzschw.), 2956 (C-H-Valenzschw.), 2888 (C-H-Valenzschw.), 1636 (C=N-Valenzschw.), 1572 (C=O-Valenzschw.), 1553 (N=O-Valenzschw.), 1334 (N=O-Valenzschw.), 1282 (C-O-Valenzschw.), 1244 (C-O-Valenzschw.), 1088 (C-Br-Valenzschw.), 979 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.971	$g_{\perp}$: 1.982	$g_{\parallel}$: 1.947
	A_{iso} : 99.1	$A_{\perp}$: 66.0	$A_{\parallel}$: 170.6

MS: FAB: m/z: 368 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.1.3 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(4-bromsalicylidenamino)-acetat}]

Eingesetzte Mengen: 0.39 g (5.20 mmol) Glycin, 1.03 g (5.12 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd, 1.56 g (10.26 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.22 g (5.15 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.50 g (4.64 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.), 2952 (C-H-Valenzschw.), 2872 (C-H-Valenzschw.), 1620 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1299 (C-O-Valenzschw.), 1151 (C-O-Valenzschw.), 1064 (C-Br-Valenzschw.), 978 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.970	$g_{\perp}$: 1.982	$g_{\parallel}$: 1.951
	A_{iso} : 100.6	$A_{\perp}$: 66.2	$A_{\parallel}$: 170.9

MS: FAB: m/z: 323 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.1.4 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(5-bromsalicylidenamino)-acetat}]

Eingesetzte Mengen: 0.39 g (5.20 mmol) Glycin, 1.02 g (5.07 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd, 1.55 g (10.19 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.21 g (5.10 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.51 g (4.68 mmol) 92%

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3045 (C-H-Valenzschw.), 2962 (C-H-Valenzschw.), 2889 (C-H-Valenzschw.), 1621 (C=N-Valenzschw.), 1579 (C=O-Valenzschw.),

1288 (C-O-Valenzschw.), 1241 (C-O-Valenzschw.), 1067 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso}: 1.973 $g_{\perp}$: 1.980 $g_{\parallel}$: 1.948
A_{iso} : 94.6 $A_{\perp}$: 64.7 $A_{\parallel}$: 170.5

MS: FAB: m/z: 323 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.1.5 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(6-bromsalicylidenamino)-acetat}]

Eingesetzte Mengen: 0.38 g (5.06 mmol) Glycin, 1.00 g (4.97 mmol) 6-Bromsalicylaldehyd, 1.52 g (9.99 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.18 g (4.98 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.41 g (4.37 mmol) 87**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.), 2968 (C-H-Valenzschw.), 2891 (C-H-Valenzschw.), 1617 (C=N-Valenzschw.), 1575 (C=O-Valenzschw.), 1285 (C-O-Valenzschw.), 1243 (C-O-Valenzschw.), 1056 (C-Br-Valenzschw.), 982 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso}: 1.970 $g_{\perp}$: 1.981 $g_{\parallel}$: 1.949
A_{iso} : 96.3 $A_{\perp}$: 63.6 $A_{\parallel}$: 168.2

MS: FAB: m/z: 323 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.2 Alanin-Komplexe

Unter Stickstoff als Schutzgas wurden ein Äquivalent *S*-Alanin (ca. 5 mmol) und zwei Äquivalente Natriumacetat-Trihydrat in sauerstofffreiem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds, gelöst in Tetrahydrofuran, schnell zugetropft. Nach langsamem Zutropfen eines Äquivalents Vanadylsulfat-Pentahydrat in absolutem Methanol wurde die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
Der entstandene schmutzig grüne Niederschlag unter Stickstoff-Atmosphäre mit THF extrahiert. Nach Abfiltrieren des zurückgebliebenen Natriumsulfats wurde der Extrakt vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Produkte fielen jeweils in Form von grünen amorphen Feststoffen an. Die Ausbeuten betrugen über 90**%** bezogen auf die eingesetzte Menge an *S*-Alanin.

5.2.3.2.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.37 g (4.15 mmol) *S*-Alanin, 1.01 g (4.11 mmol) 3-Brom-5-nitro-salicylaldehyd, 1.26 g (8.28 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.98 g (4.13 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.42 g (3.72 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: exakte Einwaage, Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (C-H-Valenzschw.), 2966 (C-H-Valenzschw.), 2884 (C-H-Valenzschw.), 2910 (C-H-Valenzschw.), 1616 (C=N-Valenzschw.),

1577 (C=O-Valenzschw.), 1554 (N=O-Valenzschw.), 1336 (N=O-Valenzschw.), 1286 (C-O-Valenzschw.), 1144 (C-O-Valenzschw.), 1092 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso}: 1.973	$g_{\perp}$: 1.983	$g_{\parallel}$: 1.949
	A_{iso} : 98.2	$A_{\perp}$: 64.2	$A_{\parallel}$: 171.0

MS: FAB: m/z: 382 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.2.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.46 g (5.16 mmol) *S*-Alanin, 1.02 g (5.07 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd, 1.55 g (10.19 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.21 g (5.10 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat

Ausbeute: 1.57 g (4.66 mmol) 91**%**

Experimentelle Hinweise: exakte Einwaage

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3044 (C-H-Valenzschw.), 2967 (C-H-Valenzschw.), 2893 (C-H-Valenzschw.), 1618 (C=N-Valenzschw.), 1574 (C=O-Valenzschw.), 1286 (C-O-Valenzschw.), 1146 (C-O-Valenzschw.), 1068 (C-Br-Valenzschw.), 981 (VO-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso}: 1.975	$g_{\perp}$: 1.987	$g_{\parallel}$: 1.948
	A_{iso}: 96.5	$A_{\perp}$: 62.9	$A_{\parallel}$: 169.6

MS: FAB: m/z: 337 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.3 Serin-Komplexe

Unter Stickstoff als Schutzgas wurden zwei Äquivalente Natriumacetat-Trihydrat und ein Äquivalent *S*-Serin (ca. 5 mmöl) in 50 mL sauerstofffreiem Methanol gelöst. Zu der Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds, gelöst in 30 mL Tetrahydrofuran, schnell zugetropft. Nach langsamem Zutropfen eines Äquivalents Vanadylsulfat-Pentahydrat in 30 mL absolutem Methanol wurde die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene schmutzig grüne Niederschlag wurde unter Stickstoff-Atmosphäre abfiltriert und mit THF extrahiert. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit, dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Produkte fielen in Form grüner amorpher Feststoffe an. Die Ausbeuten betrugen über 90**%** bezogen auf die eingesetzte Menge an *S*-Serin.

5.2.3.3.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-hydroxypropanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.44 g (4.19 mmol) *S*-Serin, 1.01 g (4.11 mmol) 3-Brom-5-nitro-salicylaldehyd, 1.26 g (8.28 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.98 g (4.13 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.46 g (3.67 mmol) 89**%**

Experimentelle Hinweise: nicht erhitzen, Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3054 (C-H-Valenzschw.), 2963 (C-H-Valenzschw.), 2892 (C-H-Valenzschw.), 2917 (C-H-Valenzschw.), 1619 (C=N-Valenzschw.), 1587 (C=O-Valenzschw.), 1544 (N=O-Valenzschw.), 1342 (N=O-Valenzschw.),

1293 (C-O-Valenzschw.), 1157 (C-O-Valenzschw.), 1089 (C-Br-Valenzschw.), 982 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.973 $g_{\perp}$: 1.982 $g_{\parallel}$: 1.948
A_{iso} : 98.1 $A_{\perp}$: 62.8 $A_{\parallel}$: 171.3

MS: FAB: m/z: 398 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.3.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-hydroxy-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.53 g (5.14 mmol) *S*-Serin, 1.02 g (5.07 mmol) 5-Brom-salicylaldehyd, 1.55 g (10.19 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.21 g (5.10 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.51 g (4.28 mmol) 84 %

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3032 (C-H-Valenzschw.), 2972 (C-H-Valenzschw.), 2888 (C-H-Valenzschw.), 1616 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1276 (C-O-Valenzschw.), 1132 (C-O-Valenzschw.), 1066 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.974 $g_{\perp}$: 1.981 $g_{\parallel}$: 1.949
A_{iso} : 94.8 $A_{\perp}$: 57.9 $A_{\parallel}$: 168.5

MS: FAB: m/z: 353 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.4 Phenylalanin-Komplexe

Unter Stickstoff als Schutzgas wurden zwei Äquivalente Natriumacetat-Trihydrat und ein Äquivalent *S*-Phenylalanin (ca. 5 mmöl) in 50 mL sauerstofffreiem Methanol gelöst. Zu der Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salicylaldehyds, gelöst in 30 mL Tetrahydrofuran, schnell zugetropft. Nach langsamem Zutropfen eines Äquivalents Vanadylsulfat-Pentahydrat in 30 mL absolutem Methanol wurde die Lösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der abfiltierte schmutzig grüne Niederschlag wurde unter Stickstoff-Atmosphäre mit THF extrahiert. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Produkte fielen in Form grüner amorpher Feststoffe an. Die Ausbeuten betrugen ca. 90**%** bezogen auf die eingesetzte Menge an Vanadylsulfat.

5.2.3.4.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-phenylpropanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.68 g (4.12 mmol) *S*-Phenylalanin, 1.01 g (4.11 mmol) 3-Brom-5-nitro-salicylaldehyd, 1.26 g (8.28 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.98 g (4.13 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 2.04 g (3.51 mmol) 85**%**

Experimentelle Hinweise: exakte Einwaage, Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (C-H-Valenzschw.), 2964 (C-H-Valenzschw.), 2883 (C-H-Valenzschw.), 1615 (C=N-Valenzschw.), 1582 (C=O-Valenzschw.), 1561 (N=O-Valenzschw.), 1349 (N=O-Valenzschw.), 1275 (C-O-Valenzschw.), 1147 (C-O-Valenzschw.), 1092 (C-Br-Valenzschw.), 981 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.974 $g_{\perp}$: 1.980 $g_{\parallel}$: 1.949
A_{iso} : 96.8 $A_{\perp}$: 61.2 $A_{\parallel}$: 171.3

MS: FAB: m/z: 458 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.4.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-phenyl-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.84 g (5.09 mmol) *S*-Phenylalanin, 1.02 g (5.07 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd, 1.55 g (10.19 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.21 g (5.10 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 2.25 g (4.58 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 (C-H-Valenzschw.), 2963 (C-H-Valenzschw.), 2884 (C-H-Valenzschw.), 1616 (C=N-Valenzschw.), 1579 (C=O-Valenzschw.), 1288 (C-O-Valenzschw.), 1153 (C-O-Valenzschw.), 1068 (C-Br-Valenzschw.), 978 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.973 $g_{\perp}$: 1.980 $g_{\parallel}$: 1.950
A_{iso} : 96.6 $A_{\perp}$: 62.8 $A_{\parallel}$: 170.2

MS: FAB: m/z: 413 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5 Tyrosin-Komplexe

Unter Stickstoff als Schutzgas wurden zwei Äquivalente Natriumacetat-Trihydrat (ca. 10 mmol) und ein Äquivalent *S*-Tyrosin in ca. 50 mL sauerstofffreiem Methanol gelöst. Zu der Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Aldehyds gelöst in ca, 30 mL Tetrahydrofuran schnell zugetropft. Nach langsamem Zutropfen eines Äquivalents Vanadylsulfat-Pentahydrat in absolutem ca. 30 mL Methanol wurde die Lösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene schmutzig grüne Niederschlag wurde unter Stickstoff-Atmosphäre mit THF extrahiert. Der Extrakt wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeengt, dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Produkte fielen in Form grünbrauner Feststoffe an. Die Ausbeuten betrugen über 90**%** bezogen auf die eingesetzte Menge an *S*-Tyrosin.

5.2.3.5.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(salicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 1.52 g (8.39 mmol) *S*-Tyrosin, 1.02 g (8.35 mmol) Salicylaldehyd, 2.55 g (16.76 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.98 g (8.35 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 2.63 g (7.51 mmol) 89**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (C-H-Valenzschw.), 2953 (C-H-Valenzschw.), 2896 (C-H-Valenzschw.), 1614 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1273 (C-O-Valenzschw.), 1141 (C-O-Valenzschw.), 981 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.973	$g_{\perp}$: 1.984	$g_{\parallel}$: 1.952
	A_{iso} : 96.9	$A_{\perp}$: 63.8	$A_{\parallel}$: 169.1

MS: FAB: m/z: 351 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-methoxysalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 1.19 g (6.57 mmol) *S*-Tyrosin, 1.00 g (6.57 mmol) Vanillin in THF, 2.00 g (13.15 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.56 g (6.58 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 2.25 g (5.92 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3046 (C-H-Valenzschw.), 2965(C-H-Valenzschw.), 2893 (C-H-Valenzschw.), 1617 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1285 (C-O-Valenzschw.), 1157 (C-O-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.972 $g_{\perp}$: 1.984 $g_{\parallel}$: 1.949
A_{iso} : 97.5 $A_{\perp}$: 62.1 $A_{\parallel}$: 170.2

MS: FAB: m/z: 381 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5.3 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-((2-hydroxynaphthylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 1.11 g (6.13 mmol) *S*-Tyrosin, 1.05 g (6.10 mmol) Naphtylaldehyd, 1.86 g (12.23 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.45 g (6.12 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 2.17 g (5.42 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: kontinuierlich mit THF verdünnen

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3034 (C-H-Valenzschw.), 2962 (C-H-Valenzschw.), 2894 (C-H-Valenzschw.), 1615 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1288 (C-O-Valenzschw.), 1143 (C-O-Valenzschw.), 979 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.973 $g_{\perp}$: 1.985 $g_{\parallel}$: 1.952
A_{iso} : 98.8 $A_{\perp}$: 64.8 $A_{\parallel}$: 167.8

MS: FAB: m/z: 401 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5.4 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.75 g (4.14 mmol) *S*-Tyrosin, 1.01 g (4.11 mmol) 3-Brom-5-nitro-salicylaldehyd, 1.26 g (8.28 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.98 g (4.13 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.83 g (3.86 mmol) 94**%**

Experimentelle Hinweise: exakte Einwaage, Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3054 (C-H-Valenzschw.), 2967(C-H-Valenzschw.), 2889 (C-H-Valenzschw.), 1614 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1554 (N=O-Valenzschw.), 1332 (N=O-Valenzschw.), 1286 (C-O-Valenzschw.), 1147 (C-O-Valenzschw.), 1092 (C-Br-Valenzschw.), 986 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.973	$g_{\perp}$: 1.982	$g_{\parallel}$: 1.952
	A_{iso} : 98.3	$A_{\perp}$: 63.4	$A_{\parallel}$: 171.7

MS: FAB: m/z: 474 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5.5 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(4-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxy-phenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.93 g (5.13 mmol) *S*-Tyrosin, 1.03 g (5.12 mmol) 4-Bromsalicylaldehyd, 1.56 g (10.26 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.22 g (5.15 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.94 g (4.52 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3054 (C-H-Valenzschw.), 2962 (C-H-Valenzschw.), 2893 (C-H-Valenzschw.), 1611 (C=N-Valenzschw.), 1579 (C=O-Valenzschw.), 1288 (C-O-Valenzschw.), 1143 (C-O-Valenzschw.), 1067 (C-Br-Valenzschw.), 986 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.971	$g_{\perp}$: 1.983	$g_{\parallel}$: 1.952
	A_{iso} : 96.3	$A_{\perp}$: 63.8	$A_{\parallel}$: 168.3

MS: FAB: m/z: 429 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5.6 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxy-phenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 0.67 g (3.68 mmol) *S*-Tyrosin, 0.74 g (3.68 mmol) 5-Brom-salicylaldehyd, 1.00 g (7.36 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.93 g (3.68 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 1.62 g (3.24 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3078 (C-H-Valenzschw.), 2978 (C-H-Valenzschw.), 2885 (C-H-Valenzschw.), 1614 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1287 (C-O-Valenzschw.), 1143 (C-O-Valenzschw.), 1066 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.972 $g_{\perp}$: 1.980 $g_{\parallel}$: 1.949
A_{iso} : 97.9 $A_{\perp}$: 61.3 $A_{\parallel}$: 170.7

MS: FAB: m/z: 429 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.5.7 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*S*-*N*-(6-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat}]

Eingesetzte Mengen: 1.19 g (6.58 mmol) *S*-Tyrosin, 1.32 g (6.58 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd, 1.79 g (13.16 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 1.66 g (6.58 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat.

Ausbeute: 3.01 g (5.98 mmol) 91**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3048 (C-H-Valenzschw.), 2962 (C-H-Valenzschw.), 2889 (C-H-Valenzschw.), 1616 (C=N-Valenzschw.), 1578 (C=O-Valenzschw.), 1282 (C-O-Valenzschw.), 1144 (C-O-Valenzschw.), 1058 (C-Br-Valenzschw.), 983 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.972 $g_{\perp}$: 1.985 $g_{\parallel}$: 1.951
A_{iso} : 98.6 $A_{\perp}$: 64.8 $A_{\parallel}$: 167.6

MS: FAB: m/z: 429 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.6 Salenkomplexe

Ein Äquivalent Vanadylacetylacetonat (ca. 5 mmol) wurde unter Stickstoff-atmosphäre bei 50° C in ca. 60 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Salens in ca. 50 mL trockenem THF langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter Stickstoff-Atmosphäre abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen dunkelgrünen Produkte waren gut in THF löslich.

5.2.3.6.1 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(3-methoxysalicyliden))ethylendiaminat}]

Eingesetzte Mengen: 1.53 g (4.68 mmol) Bis-*N*-(3-Methoxysalicyliden)ethylendiamin und 1.27 g (4.68 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 1.43 g (3.65 mmol) 78**%**

Experimentelle Hinweise: 100 mL THF verwenden

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3046 (C-H-Valenzschw.), 2958 (C-H-Valenzschw.), 2887 (C-H-Valenzschw.), 1609 (C=N-Valenzschw.), 1256 (C-O-Valenzschw.), 1242 (C-O-Valenzschw.), 978 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.975	$g_{\perp}$: 1.982	$g_{\parallel}$: 1.955
	A_{iso} : 92.1	$A_{\perp}$: 55.8	$A_{\parallel}$: 163.5

MS: FAB: M/z: 393 $[M]^+$

5.2.3.6.2 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(3-brom-5-nitrosalicyliden))ethylendiaminat}]

Eingesetzte Mengen: 2.72 g (5.28 mmol) Bis-*N*-(3-Brom-5-nitrosalicyliden)-ethylendiamin und 1.43 g (5.28 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 2.79 g (4.80 mmol) 91**%**

Experimentelle Hinweise: 150 mL THF, ca. 40° C warm

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3045 (C-H-Valenzschw.), 2966 (C-H-Valenzschw.), 2889 (C-H-Valenzschw.), 1611 (C=N-Valenzschw.), 1556 (N=O-Valenzschw.), 1332 (N=O-Valenzschw.), 1253 (C-O-Valenzschw.), 1088 (C-Br-Valenzschw.), 976 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.974	$g_{\perp}$: 1.983	$g_{\parallel}$: 1.952
	A_{iso} : 93.5	$A_{\perp}$: 58.8	$A_{\parallel}$: 163.7

MS: FAB: m/z: 581 $[M]^+$

5.2.3.6.3 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(4-bromsalicyliden)ethylendiaminat}]

Eingesetzte Mengen: 1.87 g (4.39 mmol) Bis-*N*-(4-bromsalicyliden)ethylendiamin und 1.19 g (4.39 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 1.89 g (3.86 mmol) 88**%**

Experimentelle Hinweise: ca.100 mL THF

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (C-H-Valenzschw.), 2967 (C-H-Valenzschw.), 2892 (C-H-Valenzschw.), 1612 (C=N-Valenzschw.), 1249 (C-O-Valenzschw.), 1066 (C-Br-Valenzschw.), 986 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.976	$g_{\perp}$: 1.981	$g_{\parallel}$: 1.952
	A_{iso} : 92.4	$A_{\perp}$: 56.9	$A_{\parallel}$: 163.2

MS: FAB: m/z: 491 $[M]^+$

5.2.3.6.4 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiaminat}]

Eingesetzte Mengen: 1.96 g (4.61 mmol) Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiamin 1.25 g (4.61 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 2.08 g (4.24 mmol) 92**%**

Experimentelle Hinweise: ca.100 mL THF verwenden

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3037 (C-H-Valenzschw.), 2958 (C-H-Valenzschw.), 2895 (C-H-Valenzschw.), 1618 (C=N-Valenzschw.), 1248 (C-O-Valenzschw.), 1066 (C-Br-Valenzschw.), 983 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.974	$g_{\perp}$: 1.981	$g_{\parallel}$: 1.945
	A_{iso} : 92.2	$A_{\perp}$: 57.6	$A_{\parallel}$: 162.5

MS: FAB: m/z: 491 $[M]^+$

5.2.3.6.5 [Vanadyl(IV)-{Bis-*N*-(6-bromsalicyliden)ethylendiaminat}]

Eingesetzte Mengen: 2.23 g (5.23 mmol) Bis-*N*-(6-bromsalicyliden))-ethylendiamin und 1.42 g (5.23 mmol) Vanadylacetylacetonat.
Ausbeute: 2.31 g (4.70 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: ca.100 mL THF verwenden

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3038 (C-H-Valenzschw.), 2963 (C-H-Valenzschw.), 2897 (C-H-Valenzschw.), 1613 (C=N-Valenzschw.), 1243 (C-O-Valenzschw.), 1068 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.974	$g_{\perp}$: 1.981	$g_{\parallel}$: 1.945
	A_{iso} : 92.2	$A_{\perp}$: 56.7	$A_{\parallel}$: 162.2

MS: FAB: m/z: 491 $[M]^+$

5.2.3.7 Aminophenol-Komplexe

Ein Äquivalent Vanadylacetylacetonat (ca. 5.00 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 80 mL absolutem Methanol bei 40° C gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam ein Äquivalent einer Schiffbase aus einem (substituierten) Salicylaldehyd und o-Aminophenol, gelöst in ca. 60 mL absolutem THF, zur Lösung hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Diethylether suspendiert, unter Stickstoffatmosphäre filtriert und dreimal mit Diethylether gewaschen.

Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Produkte fielen als grüne, amorphe Feststoffe an.

5.2.3.7.1 [Vanadyl(IV)-(THF)-{(*N*-(salicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.00 g (4.73 mmol) *N*-(Salicylidenamino)phenol und 1.28 g (4.73 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 1.54 g (4.39 mmol) 93**%**

Experimentelle Hinweise: keine

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3041 (C-H-Valenzschw.), 2887 (C-H-Valenzschw.), 1619 (C=N-Valenzschw.), 1256 (C-O-Valenzschw.), 1251 (C-O-Valenzschw.), 978 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso}: 1.970	$g_{\perp}$: 1.979	$g_{\parallel}$: 1.955
	A_{iso} : 96.3	$A_{\perp}$: 62.2	$A_{\parallel}$: 169.4

MS: FAB: m/z: 279 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.7.2 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(3-brom-5-nitrosalicylidenamino)-phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.67 g (4.96 mmol) (*N*-(3-Brom-5-nitro-salicylidenamino)-phenol und 1.34 g (4.96 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 2.09 g (4.41 mmol) 89**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan, siedendes THF verwenden

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3037 (C-H-Valenzschw.), 2884 (C-H-Valenzschw.), 1614 (C=N-Valenzschw.), 1563 (N=O-Valenzschw.), 1334 (N=O-Valenzschw.), 1262 (C-O-Valenzschw.), 1148 (C-O-Valenzschw.), 1092 (C-Br-Valenzschw.), 979 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.969	$g_{\perp}$: 1.978	$g_{\parallel}$: 1.948
	A_{iso} : 95.5	$A_{\perp}$: 63.2	$A_{\parallel}$: 171.2

MS: FAB: m/z: 402 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.3.7.3 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(4-bromsalicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.49 g (5.13 mmol) *N*-(4-Bromsalicylidenamino)phenol und (1.39 g (5.13 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 1.98 g (4.61 mmol) 90**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3038 (C-H-Valenzschw.), 2886 (C-H-Valenzschw.), 1616 (C=N-Valenzschw.), 1256 (C-O-Valenzschw.), 1251 (C-O-Valenzschw.), 1063 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

.

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.971 $g_{\perp}$: 1.977 $g_{\parallel}$: 1.949
A_{iso} : 96.8 $A_{\perp}$: 61.3 $A_{\parallel}$: 170.2

MS: FAB: m/z: 357 $[M-THF+H]^+$

5.2.3.7.4 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(5-bromsalicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.41 g (4.85 mmol) *N*-(5-Bromsalicylidenamino)phenol, 1.31 g (4.85 mmol) Vanadylacetylacetonat.
Ausbeute: 1.89 g (4.41 mmol) 91**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3028 (C-H-Valenzschw.), 2893 (C-H-Valenzschw.), 1615 (C=N-Valenzschw.), 1256 (C-O-Valenzschw.), 1243 (C-O-Valenzschw.), 1066 (C-Br-Valenzschw.), 981 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.971 $g_{\perp}$: 1.980 $g_{\parallel}$: 1.948
A_{iso} : 97.3 $A_{\perp}$: 62.8 $A_{\parallel}$: 170.4

MS: FAB: m/z: 357 $[M-THF+H]^+$

5.2.3.7.5 [Vanadyl(IV)-(THF)-{*N*-(6-bromsalicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.49 g (5.12 mmol) *N*-(6-Bromsalicylidenamino)phenol und 1.39 g (5.12 mmol) Vanadylacetylacetonat.

Ausbeute: 2.04 g (4.76 mmol) 93**%**

Experimentelle Hinweise: Umfällen mit Hexan

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3042 (C-H-Valenzschw.), 2896 (C-H-Valenzschw.), 1612 (C=N-Valenzschw.), 1442 (C-C-Valenzschw.), 1262 (C-O-Valenzschw.), 1251 (C-O-Valenzschw.), 1058 (C-Br-Valenzschw.), 984 (V=O-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF):	g_{iso} : 1.971	$g_{\perp}$: 1.978	$g_{\parallel}$: 1.946
	A_{iso} : 97.9	$A_{\perp}$: 62.7	$A_{\parallel}$: 170.3

MS: FAB: m/z: 357 $[M\text{-}THF+H]^+$

5.2.4 Oxidovanadium(V)-Komplexe

5.2.4.1 Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat als Ausgangsmaterial

Die Darstellung der Komplexe erfolgte durch Umsetzung der Aminophenol-schiffbasen mit Oxidovanadium-(V)-tri-isopropylat. Dazu wurde ein Äquivalent (ca. 5.00 mmol) Oxidovanadium-(V)-tri-isopropylat in ca. 50 mL absolutem Isopropanol gelöst. Langsam wurde unter strengstem Feuchtigkeitsausschluss ein Äquivalent der entsprechenden Schiffbase aus ortho-Aminophenol und dem jeweiligen Salicylaldehyd in ca.50 mL absolutem THF hinzugetropft. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile blieben die Produkte als schwarze amorphe Feststoffe. Nach Umkristallisieren aus Methanol blieben braune kristalline Feststoffe.

5.2.4.1.1 [VO(OiPr)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 0.81 g (2.83 mmol) Oxidovanadium-(V)-tri-isopropylat und 0.60 g (2.83 mmol) *N*-(Salicylidenamino)phenol.

Ausbeute: 0.53 g (1.62 mmol) 57**%**

Experimentelle Hinweise: extrem trockenes Isopropanol, vorgetrocknetes Schutzgas

Charakterisierung: hellbrauner kristalliner Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3028 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 2830 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 1620 (C=N-Valenzschw.); 1442 (C-C-Valenzschw.); 1296 (C-O-Valenzschw.); 1142 (C-O-Valenzschw.); 976 (V=O-Valenzschw.).

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm]:

9.22 (s, 1H); 7.73 (dd, 1H); 7.69 (dd, 1H); 7.55 (m, 1H); 7.21 (m, 1H); 7.00 (m, 1H); 6.96 (d, 1H); 6.86 (d, 1H);; 6.80 (dd, 1H); 3.36 (m, 1, H, O-CH); 2.49 (d, 6H; 2x CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_3OD): δ [ppm]:

163.9 (C=N); 159.2, 155.4, 136.2, 134.9, 128.2, 127.4, 121.6, 121.0, 120.1, 116.5, 115.5, 115.1 (12x arom.-C); 59.4 (O-CH); 24.3 (2x C-CH_3).

^{51}V-NMR (105.2 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: -532.5

5.2.4.1.2 [VO(OiPr)-{*N*-2-(3-methoxysalicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.18 g (4.12 mmol) Oxidovanadium-(V)-tri-isopropylat und 1.00 g (4.12 mmol) *N*-(3-Methoxysalicylidenamino)phenol.

Ausbeute: 1.13 g (2.96 mmol) 72**%**

Experimentelle Hinweise: extrem trockenes Isopropanol, vorgetrocknetes Schutzgas

Charakterisierung: hellbrauner kristalliner Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3041 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 2830 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 1616 (C=N-Valenzschw.); 1442 (C-C-Valenzschw.); 1294 (C-O-Valenzschw.); 1164 (C-O-Valenzschw.); 973 (V=O-Valenzschw.).

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm]:
9.20 (s 1H); 7.68 (dd, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.20 (m, 2H); 6.95 (t, 1H); 6.86 (m, 1H); 6.80 (dd, 1H); 3.93 (s, 3H, (O-CH_3)); 3.32 (m, 1, H, O-CH); 1.81 (s; 6H; 2 x CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: 164.9 (C=N); 156.9, 155.4, 149.2, 145.9, 145.2, 131.0, 129.7, 128.5, 126.4, 123.7, 120.7, 120.3 (12x arom.-C); 63.5 (O-CH_3); 59.0 (O-CH); 28.3 (2x C-CH_3).

^{51}V-NMR (105.2 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: -525.9

5.2.4.1.3 [VO{OiPr)-{*N*-2-(5-nitrosalicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 0.68 g (2.38 mmol) Oxidovanadium-(V)-tri-isopropylat und 0.61 g (2.38 mmol) *N*-2-(5-Nitrosalicylidenamino)phenol.

Ausbeute: 0.46 g (1.21 mmol) 51**%**

Experimentelle Hinweise: extrem trockenes Isopropanol, vorgetrocknetes Schutzgas

Charakterisierung: hellbrauner kristalliner Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3031 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 2830 (C-H-Valenzschw.); 1614 (C=N-Valenzschw.); 1442 (C-C-Valenzschw.); 1284 (C-O-Valenzschw.); 1143 (C-O-Valenzschw.); 981 (V=O-Valenzschw.).

^{1}H-NMR (400 MHz, THF-d_8): δ [ppm]: 9.31 (s, 1H); 8.65 (d, 1H); 8.31 (dd, 1H); 7.65 (dd, 1H); 7.20 (m, 1H); 7.02 (d, 1H); 6.82 (m, 1H); 6.74 (dd, 1H); 3.45 (m, 1H, O-CH); 2.03 (s; 6H; 2 x CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, THF-d_8): δ [ppm]: 163.4 (C=N); 162.8, 154.3, 150.9, 140.6, 131.3, 130.6, 129.8, 127.4, 119.7, 118.4, 116.7, 116.4 (12x arom.-C); 49.8 (O-CH); 30.3 (2x C-CH_3).

^{51}V-NMR (105.2 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: - 533.6.

5.2.4.2 Vanadylacetylacetonat als Ausgangsmaterial

Die Darstellung diserer Komplexe erfolgte durch Umsetzung der Aminophenol-schiffbasen mit Vanadylacetylacetonat unter Zutritt von Luftsauerstoff. Ein Äquivalent Vanadylacetylacetonat (ca. 5.00 mmol) wurde unter Stickstoff-atmosphäre in dem entsprechenden absolutem Alkohol bei ca. 50° C gelöst. Anschließend wurde ein Äquivalent der entsprechenden Schiffbase aus dem entsprechenden Salicylaldehyd und ortho-Aminophenol, gelöst in absolutem THF, langsam zur Lösung hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Luftzutritt bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck hinterblieben die Produkte als schwarze amorphe Feststoff. Nach Umkristallisieren aus Methanol wurden dunkelbraune Kristalle erhalten.

5.2.4.2.1 [VO(OMe)-(MeOH)-{*N*-2-(salicylidenamino)phenolat}]

Eingesetzte Mengen: 1.31 g (4.72 mmol) Vanadylacetylacetonat
und 1.00 g (4.72 mmol) *N*-2-(salicylidenamino)phenol.

Ausbeute: 1.33 g (3.91 mmol) 91**%**

Experimentelle Hinweise: heisse Lösung mehrfach durch Glaswolle filtriren,
bis keine schwarzen Partikel in der Lösung

Charakterisierung: hellbrauner kristalliner Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3038 (C-H-Valenzschw.); 2917 (C-H-Valenzschw.); 2831 (C-H-Valenzschw.); 1615 (C=N-Valenzschw.); 1442 (C-C-Valenzschw.); 1296 (C-O-Valenzschw.); 1146 (C-O-Valenzschw.); 982 (V=O-Valenzschw.).

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: 9.23 (s, 1H); 7.72 (dd,1H); 7.69 (dd, 1H); 7.62 (m, 1H); 7.32 (m,1H); 7.14 (m,1H); 6.99 (d, 1H); 6.87 (m, 1H); 6.79 (dd, 1H); 3.78 (s, 1H, (CH_3-O-H)); 3.48 (s, 3H, (O-CH_3)); 3.32 (s, 3H, (O-CH_3)).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: 161.4 (C=N); 160.5, 148.5, 144.6, 139.3, 134.9, 131.7, 131.1, 128.7, 122.2, 121.0, 118.1, 117.5 (12x arom.-C); 53.6 (O-CH_3); 52.8 (O-CH_3).

^{51}V-NMR (105.2 MHz, CD_3OD): δ [ppm]: -532.4.

5.2.5 Bromalaninderivate

Zuerst sind die grundlegenden organischen Synthesen angeführt; danach folgt die Synthese der beiden Komplexe.

5.2.5.1 *S*-Serinmethylesterhydrochlorid (2)

49.46 g (470.64 mmol) *S*-Serin (1) wurden in absolutem Methanol suspendiert. Langsam wurde 78.39 g (658.90 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid bei 30°C zugetropft. Die hellgelbe Suspension wurde anschließend vier Stunden bei 50°C gerührt. Die Lösung wurde zur Trockne eingeengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es blieb ein kristalliner farbloser Feststoff.

Ausbeute: 69.3 g (447.12 mmol) 95%

Charakterisierung: Farbloser kristalliner Feststoff

IR (KBr, cm^{-1}): 3452 (O-H-Valenzschwingung) 3349 (N-H-Valenzschwingung, -NH_3^+); 2974 (C-H-Valenzschwingung, CH_3.); 2937 (C-H- Valenzschwingung, CH); 2922 (C-H- Valenzschwingung, CH_2);1746 (C=O-Valenzschwingung, Ester).

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm]: 4.86 (s, 3H, $-NH_3^+$), 4.15 (m, 1H, N-CH), 3.97-4.07 (m, 2H, CH_2-OH), 3.85 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_3OD) δ [ppm]: 169.6 (O-C=O), 60.6 (CH_2), 56.1 (CH), 54.2 (O-CH_3).

5.2.5.2 *S*-Z-Serin

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von *S*-Serin (1) mit Chloressigsäurebenzylester. Dazu wurden 21.15 g (200 mmol) *S*-Serin und 42.00 g (0.5 mol) Natriumhydrogencarbonat in 500 mL dest. Wasser gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden langsam 34 mL (240 mmol) Benzylchlorformiat (Chloressigsäurebenzylester) hinzugetropft und für weitere vier Stunden gerührt. Nach Extraktion mit Diethylether wurde die wässrige Phase im Eisbad gekühlt und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von ungefähr drei eingestellt. Die milchige Flüssigkeit wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknung des Produkts im Ölpumpenvakuum konnte ein farb- loser Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 34.0 g (142 mmol) 71%

Charakterisierung: farbloser amorpher Feststoff

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 7.37-7.30 (m, 5H, arom.-H); 5.04 (s, 2H, O-CH_2C); 4.07-4.04 (m, 1H, N-CH); 3.67-3.66 (m, 2H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]: 172.1 (-COOH); 156.0 (N-C-O); 136.9, 128.7, 128.4, 127.7, 127.6, 126.5 (6x arom. C); 65.4 (-CH_2-O); 57.1 (CH_2-OH); 56.6 (N-CH).

5.2.5.3 *S*-Z-Serinmethylester

Die Veresterung erfolgte mit Thionylchlorid und Methanol. Dazu wurden 34 g (142 mmol) *S*-Z-Serin in 300 mL absolutem Methanol gelöst und unter Eisbadkühlung vorsichtig 17 mL (230 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum wurde ein gelbliches Öl erhalten, das in 300 mL Diethylether aufgenommen, gefiltert und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen wurde. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das sehr zähflüssige Öl wurde mit kaltem Petrolether überschichtet und über Nacht bei -20° C gelagert. Der auskristallisierte farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 26.9 g (106 mmol) 75%

Charakterisierung: farbloser kristalliner Feststoff

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6) δ [ppm]: 7.40-7.29 (m, 5H, arom.-H); 6.46 (s, 1H, NH); 5.09 (s, 2H, O-CH_2); 4.83 (m, 1H, N-CH); 4.19 (s, 1H, OH); 3.94-3.82 (m, 2H, CH_2); 3.71 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6): δ [ppm]: 169.4 (O=C-O); 157.4 (N-C-O); 139.0, 130.2, 130.2, 129.6, 129.6, 128.3 (6x arom. C); 64.6 (-CH_2-O); 58.4 (N-C-H); 58.3 (OCH_3); 53.3 (-CH_2OH).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 253 $[M]^+$, 238 $[M-CH_3]^+$, 194 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 150 $[M-C_4H_7O_3]^+$, 91 $[M-C_5H_8NO_5]^+$.

5.2.5.4 *R*-3-*Z*-Bromalaninmethylester

Zu einer gut gerührten Lösung von *S*-Z-Serinmethylester 2.01 g (7.94 mmol) in 10 mL trockenem THF wurden per Tropftrichter 2.48 g (9.74 mmol) Triphenylphosphan in 50 mL THF und anschließend 1.69 g (9.74 mmol) *N*-Bromsuccinimid als Feststoff gegeben. Nach Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Der resultierende rote ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Florisil, Hexan/ Essigester 4:1).

Charakterisierung: farbloser amorpher Feststoff

Ausbeute: 1.83 g (6.19 mmol) 78**%**

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$,) δ [ppm]: 7.36 (s, 5H, arom.-H); 5.68 (br. d, 1H, NH); 5.14 (s, 2H, O-CH_2); 4.85-4.78 (m, 1H, HC-N); 3.81 (s, 3H, OCH_3); 3.87-3.72 (m, 2H, CH_2).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 172.3 (O=C-O); 162.4 (N-C-O); 139.0, 130.2, 130.2, 129.6, 129.6, 128.3 (6x arom. C); 65.1 (-CH_2-O); 58.1 (N-CH); 57.2 (O-CH_3); 33.2 (CH_2-Br).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 315 $[M]^+$ 284 $[M-CH_3O]^+$, 256 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 156 $[M-C_4H_6BrO_2]^+$, 91 $[C_7H_7]^+$.

5.2.5.5 *S*-Fmoc-Serinmethylester

3.0 g (19.3 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid und 4.0 g (47.6 mmol) Natriumhydrogencarbonat wurden in 20 mL dest. Wasser gelöst. Unter Rühren wurde 5.0 g (19.3 mmol) Fmoc-Cl, gelöst in 10 mL Dioxan, zugetropft.

Die Lösung wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 200 mL dest. Wasser gegeben. Die Lösung wurde dreimal mit je 100 mL Essigester gewaschen. Die organische Phase wurde erst mit Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde aus 40 mL Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 5.68 g (17.2 mmol) 89.3%

Charakterisierung: farbloser amorpher Feststoff

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]: 7.77–7.75 (m, 2H, arom.-H); 7.63–7.54 (m, 2H, arom.-H); 7.42–7.38 (m, 2H, arom.-H); 7.33–7.29 (m, 2H, arom.-H); 5.78 (s, 1H, NH); 4.44–4.37 (m, 2H, O-CH_2, arom.-H); 4.24–4.21 (m, 1H, N-CH); 4.01 – 3.89 (m, 2H, CH_2); 3.78 (s, 3H, -CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 171.5 (O=C-O); 155.9 (N-C=O); 143.6, 141.3, 127.7, 127.1, 125.0, 120.0 (6x arom. C); 67.2 (CH_2-O); 63.2 (CH_2-OH); 56.0 (N-CH); 52.7 (C-CH); 47.1 (O-CH_3).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 341 $[M]^+$, 310 $[M-CH_3O]^+$, 282 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 179 $[M-C_5H_8NO_5]^+$.

5.2.5.6 *R*-3-Fmoc-Bromalaninmethylester

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.9 g (8.5 mmol) *S*-Fmoc-Serinmethylester und 2.86 g (18.5 mmol) Triphenylphosphin in 150 mL abs. THF gelöst. Unter Rühren wurden sehr langsam (portionsweise) 1.52 g (8.54 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) als Feststoff zugegeben. Da keine vollständige Umstzung erfolgt war, wurden erneut 0.50 g (2.81 mmol) NBS zugegeben. Die Lösung wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert worden war, wurde die rote Lösung auf ca. 10 mL

eingeengt und mit 250 mL Hexan/Essigester (4:1) über 10 mL Kieselgel filtriert. Im Eluat bildete sich ein farbloser Niederschlag, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 3.08 g (7.63 mmol) 86.7%

Charakterisierung: Farbloser amorpher Feststoff

^{1}H-NMR (400 MHz, Aceton-d_6) δ [ppm]: 7.77–7.76 (m, 2H, arom.-H); 7.63–7.59 (m, 2H, arom.-H); 7.31–7.16 (m, 4H, arom.-H); 6.91 (s, 1H, NH); 4.65–4.57 (m, 1H, N-CH); 4.28–4.24 (m, 2H, O-CH_2); 4.18 – 4.14 (m, 1H, C-CH); 3.73 – 3.71 (m, 2H, CH_2); 3.64 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d_6) δ [ppm]: 172.3 (O=C-O), 157.1 (N-C=O),135.4, 130.7, 130.5, 130.4, 129.6, 129.0, 127.2, 121.8 (8x arom. C), 68.5 (O-CH_2), 57.1 (N-CH), 54.0 (C-CH), 49.9 (CH_3), 34.4 (-CH_2-Br).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 403 $[M]^+$, 372 $[M-CH_3O]^+$, 344 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 278 $[M-C_2H_5BrO]^+$,179 $[M-C_5H_7BrNO_4]^+$.

5.2.5.7 *S*-Boc-Serinmethylester (3)

20.97 g (135.96 mmol) *S*-Serinmethylesterhydrochlorid wurden in 250 mL absolutem Dichlormethan unter Eiskühlung suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 30 g (296.38 mmol) Triethylamin gegeben. Unter kräftigem Rühren wurde langsam 32 g (218.25 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat, gelöst in 50 mL abs. Dichlormethan, zugetropft. Die farblose Suspension wurde dann über Nacht bei RT gerührt. Der dickflüssige, farblose Rückstand wurde in 200 mL Ethylacetat aufgenommen und mit 100 mL 1 M $KHSO_4$-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde noch jeweils mit 50 mL 1M $KHSO_4$-Lösung, 50 mL 1 M $NaHCO_3$-Lösung und dreimal mit 50 mL gesättigten NaCl-Lösung gewaschen.

Nach der Trocknung über Magnesiumsulfat wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und das zurückgebliebene hellgelbe Öl im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Charakterisierung: hellgelbe ölige Flüssigkeit

Ausbeute: 27.84 g (125.85 mmol) 92%

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3392 (N-H-Valenzschw.); 2978 (C-H-Valenzschw., aliph.); 1746 (C=O-Valenzschw., Ester); 1717 (C=O-Valenzschw., Carbamat); 1064 (C-O-Valenzschw., Ester).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 204 $[M-CH_3]^+$, 160 $[M-C_2H_3O_2]^+$, 146 $[M-C_4H_9O]^+$,133 $[M-C_4H_6O_3]^+$, 104 $[M-C_5H_8NO_2]^+$, 101 $[M-C_4H_8NO_3]^+$, 57 $[M-C_5H_8NO_5]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 5.57 (s, 1H, -NH); 4.33 (s, 1H, N-CH); 4.27-3.98 (m, 2H, CH_2-OH); 3.73 (s, 3H, O-CH_3); 1.41 (s, 9H, CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 171.6 (O=C-O); 155.8 (N-C=O); 79.9 ($\underline{C}(CH_3)_3$); 62.8 (CH_2-OH); 55.4 ($\underline{C}$H); 52.3 (O-$\underline{C}H_3$); 28.2 ($C(\underline{C}H_3)_3$).

5.2.5.8 *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester (4)

17 g (77.54 mmol) *S*-Boc-Serinmethylester und 25.83 g (98.48 mmol) Triphenylphosphan wurden in ca. 200 mL abs. THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam (Spatelspitze für Spatelspitze; ca. eine Stunde) unter Eiskühlung 17.53 g (98.48 mmol) *N*-Bromsuccinimid gegeben. Die dunkelbraune Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde mit Hexan:Ethylacetat 1:1 versetzt und die

Lösung nochmals filtriert. Das Produkt wurde mit einer Kieselgelfiltration (Laufmittel Hexan:Ethylacetat 1:1) gereinigt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten.
R_f-Wert (Hexan:Ethylacetat = 1:1) = 0.71

Ausbeute: 19.58 g (68.39 mmol) 89.5%

Charakterisierung: hellbrauner, kristalliner Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3390 (N-H-Valenzschw.); 2983 (C-H-Valenz- schw., aliph.); 1752 (C=O-Valenzschw., Ester); 1716 (C=O-Valenzschw., Carbamat); 619 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 282 $[M]^+$; 223 $[M-C_2H_3O_2]^+$; 209 $[M-C_4H_9O]^+$; 181 $[M-C_5H_9O_2]^+$; 122 $[M-C_7H_{12}O_4]^+$; 57 $[M-C_5H_7BrNO_4]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 5.41 (d,1H, -NH); 4.72 (m,1H, N-CH); 3.60-3.80 (m, 5H, CH_2, O-CH_3); 1.43 (s, 9H, CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 169.6 (O=C-O), 154.9 (N-C=O), 80.4 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 53.8 (CH), 52.8 (O-$\underline{C}H_3$), 34.0 ($\underline{C}H_2$-Br), 28.2 ($C(\underline{C}H_3)_3$).

5.2.5.9 *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5)

10 g (35.44 mmol) *R*-3-Boc-Bromalaninmethylester wurden in ca. 100 mL abs. Methanol gelöst. Zu dieser hellbraunen Lösung wurde langsam (über einen Zeitraum von zwei Stunden) 8.71 g (70.88 mmol) frisch destilliertes Acetylbromid hinzugetropft. Die Lösung wurde drei Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückgebliebene Rückstand mit ca. 150 mL abs. Aceton versetzt. Der entstandene farblose

Feststoff wurde abfiltriert, mit etwas abs. Aceton gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.74 g (18.07 mmol) 51**%**

Charakterisierung: Farbloser amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3474 (N-H-Valenzschw.); 2951 (C-H-Valenz-schw. aliph.); 1742 (C=O-Valenzschwingung, Ester); 1971 (C-N-Valenzschw.);591 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 181 $[M-r]^+$, 122 $[M-HBr-C_2H_3O_2]^+$**.**

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm]: 8.70 (br. s, 3H, $-NH_3^+$), 4.86 (m, 1H, HC-N), 3.74-4.02 (m, 5H, CH_2,, O-CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_3OD) δ [ppm]: 168.1 (O=C-O), 53.4 (C-N), 52.6 (O-CH_3), 30.7 (CH_2-Br).

5.2.5.10 *N*-Acetyl-*R*-3-Bromalaninmethylester (6)

11.00 g (3.75 mmol) Bromalaninmethylesterhydrobromid wurden in 10 mL 0.1 M Ammmoniumbicarbonatlösung vom pH = 8 gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 mL einer Mischung aus 1 Teil Acetanhydrid und 3 Teilen Methanol hinzugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei eine gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

Ausbeute: 0.77 g (3.49 mmol) 93 **%**

Charakterisierung: hellgelbe Flüssigkeit

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3436 (N-H-Valenzschw.); 2972 (C-H-Valenzschw., aliph.); 1741 (C=O-Valenzschw., Ester); 1695 (C=O-Valenzschw., Amid); 596 (C-Br-Valenzschw.).

MS: EI-Direkteinlass: m/z: 223 $[M]^+$; 164 $[M-C_2H_3O_2]^+$; 122 $[M-101]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 8.25 (s, 1H, N-H), 4.86 (m, 1H, C-H), 3.74-4.07 (m, 2H, CH_2) 3.72 (s, 3H, O-CH_3), 1.92 (s, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 169.2 (O-C=O), 164.5 (N-C=O), 59.4 (N-CH), 54.5 (O-CH_3), 33.8 (CH_2-Br), 25.2 (CH_3).

5.2.5.11 [Vanadyl(MeOH)-{*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-brommethyl-alaninat}] (8)

1.29 g (9.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.96 g (3.80 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat wurden in 50 mL abs. Methanol gelöst. Zu dieser hellblauen trüben Lösung wurden rasch 0.46 g (3.80 mmol) Salicylaldehyd, gelöst in 10 mL abs. THF, zugetropft. Die so erhaltene dunkelgrün-gelbe Reaktionslösung wurde tropfenweise mit 1 g (3.80 mmol) *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid, gelöst in ca. 20 mL abs. Methanol, versetzt und über Nacht bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Die grüne Suspension wurde unter Stickstoff filtriert und im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingeengt.

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1626 (C=N-Valenzschw.); 987 (V=O-Valenz- schw.); 618 (C-Br-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.972 $g_{\perp}$: 1.983 $g_{\parallel}$: 1.952
A_{iso} : 93.1 $A_{\perp}$: 61.3 $A_{\parallel}$: 177.2

ESI/MS (positiver Modus): 283, 285 $[M\text{-}MeOH\text{-}2H\text{-}VO]^+$

ESI/MS (negativer Modus): 417, 419 $[M\text{-}MeOH\text{-}H+VO]^-$

5.2.5.12 [Vanadyl(THF)-{*N*-(salicylidenamino)-*R*-3-bromalaninat}] (10)

0.43 g (3.17 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 0.32 g (1.27 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat wurden in 50 mL abs. Methanol gelöst. Zu dieser hellblauen Lösung wurde 0.16 g (1.27 mmol) Salicylaldehyd, gelöst in 10 mL abs. THF, schnell zugetropft. Die Reaktionslösung wurde sodann tropfenweise mit 0.34 g (1.27 mmol) *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid, gelöst in ca. 20 mL absolutem Methanol, versetzt und über Nacht bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Die grüne Suspension wurde unter Stickstoff filtriert, das Filtrat wurde am Ölpumpenvakuum eingeengt, in 50 mL abs. THF gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach abermaliger Filtration wurde zur Trockne eingeengt.

Charakterisierung: grüner amorpher Feststoff

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1622 (C=N-Valenzschw.); 1597 (C=O-Valenzschw., Carboxylat); 988 (V=O-Valenzschw.); 612 (C-Br-Valenzschw.).

ESR [10^{-4} cm^{-1}] (THF): g_{iso} : 1.973 $g_{\perp}$: 1.982 $g_{\parallel}$: 1.951
A_{iso} : 92.1 $A_{\perp}$: 61.0 $A_{\parallel}$: 168.6

MS: FAB: m/z: 329 $[M\text{-}Br]^+$

6 Anhang

6.1 Literatur

1. Adão, P., Maurya, M. R., Kumar, U., Avecilla, F., Henriques, R. T., Kusnetsov, M. L., et al. (2009). Vanadium-salen and -salan complexes: Characterization and application in oxygen-transfer reactions. *Pure and Applied Chemistry*, *81* (7), 1279-1296.
2. Almeida, M. G., Humanes, M., Melo, R., Silva, J. A., Fraussto da Silva, J. J. R. & Wever, R. (2000). Purification and characterisation of vanadium haloperoxidases from the brown alga Pelvetia canaliculata. *Phytochemistry*, *54* (1), 5-11.
3. Almeida, M., Filipe, S., Humanes, M., Maia, M. F., Melo, R., Severino, N., et al. (2001). Vanadium haloperoxidases from brown algae of the Laminariaceae family. *Phytochemistry*, *57* (5), 633-642.
4. Ames, W. M., & Larsen, S. C. (2009a). Density functional theory investigation of EPR parameters for tetragonal Cu(II) model complexes with oxygen ligands. *The Journal of Physical Chemistry A*, *113* (16), 4305-4312.
5. Ames, W. M., & Larsen, S. C. (2009b). DFT calculations of the EPR parameters for Cu(II) DETA imidazole complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, *11* (37), 8266-8274.
6. Ames, W. M., & Larsen, S. C. (2010). DFT calculations of EPR parameters for copper(II)-exchanged zeolites using cluster models. *The Journal of Physical Chemistry A*, *114* (1), 589-594.
7. Andersson, M. P., & Uvdal, P. (2005). New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies. *The Journal of Chemical Physics A*, *109* (3), 2937-2941.
8. Apelqvist, T., & Wensbo, D. (1996). Selective Removal of *N*-Boc-Protective Group using Silica Gel at Low Pressure. *Tetrahedron Letters*, *37* (9), 1471-1472.
9. Appel, R. (1975). Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, A Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *14* (12), 801-811.

10. Ballhausen, C. J., Djurinskij, B. F., & Watson, K. J. (1968). The Polarized Absorption Spectra of three crystalline Polymorphs of $VOSO_4$ $5H_2O$. *Journal of the American Chemical Society*, *90* (13), 3305-3309.
11. Baran, E. J. (2000). Oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *80* (1-2), 1-10.
12. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation. *Physical Review A*, *38* (6), 3098-3100.
13. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, *98* (7), 5648-5852.
14. Bergmann, M., & Zervas, L. (1932). Über ein allgemeines Verfahren der Peptidsynthese. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, *65* (7), 1192-1201.
15. Berry, R., Garner, C. D., et al. (1999). Die Struktur von Amavadin. *Angewandte Chemie*, *111* (6), 871-873.
16. Bijvoet, J. M., Peerdeman, A. F., & van Bommel, A. J. (1951). Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of x-rays. *Nature*, *166*, 271-272.
17. Boer, E. de, & Wever, R. (1988). The reaction mechanism of the novel vanadium-bromoperoxidase. A steady-state kinetic analysis. *The Journal of Biological Chemistry*, *263* (25), 12326-12332.
18. Bonchio, M, Bortolini, O, Carraro, M, Conte, V, & Primon, S. (2000). Vanadium catalyzed reduction of dioxygen to hydrogen peroxide: an oscillating process. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *80* (1-2), 191-194.
19. Bonchio, M., Licini, G., Modena, G., Moro, S., Bortolini, O., Traldi, P., & Nugent, W. A. (1997). Use of electrospray ionization mass spectrometry to characterize chiral reactive intermediates in a titanium alkoxide mediated sulfoxidation reaction. *Chemical Communications (Cambridge) 1997* (9), 869-870.
20. Borstels, H. (1930). Molybdän als Katalysator in der biologischen Stickstofffixierung. *Archiv für Mikrobiologie,1*, 333-342

21. Bortolini, O., Carraro, M., Conte, V., & Moro, S. (1999). Histidine-Containing Bisperoxovanadium(V) Compounds: Insight into the Solution Structure by an

ESI-MS and ^{51}V-NMR Comparative Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *1999* (9), 1489-1495.

22. Bortolini, O., Conte, V., Di Furia, F., & Moro, S. (1998). Direct Evidence of Solvent-Peroxovanadium Clusters by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *1998* (8), 1193-1197.
23. Bruschi, M., De Gioia, L., Mitrić, R., Bonacić-Koutecký, V., & Fantucci, P. (2008). A DFT study of EPR parameters in Cu(II) complexes of the octarepeat region of the prion protein. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, *10* (31), 4573-4583.
24. Butler, A. (1998a). Vanadium haloperoxidases. *Current Opinion in Chemical Biology*, *2* (2), 279-285.
25. Butler, A. (1998b). Acquisition and Utilization of Transition Metal Ions by Marine Organisms. *Science*, *281*, 207-209.
26. Butler, A. (1999). Mechanistic considerations of the vanadium haloperoxidases. *Coordination Chemistry Reviews*, *187* (1), 17-35.
27. Butler, A., & Carter-Franklin, J. N. (2004). The role of vanadium bromoperoxidase in the biosynthesis of halogenated marine natural products. *Natural Product Reports*, *21* (1), 180-188.
28. Cahn, R. S., Ingold, C., & Prelog, V. (1966). Spezifikation der molekularen Chiralität. *Angewandte Chemie*, *78* (8), 413-447.
29. Carpino, L. A., & Han, G. Y. (1986). The 9-Fluorenylmethoxycarbonyl Amino-Protecting Group. *The Journal of Organic Chemistry*, *37* (22), 3404-3409.
30. Carpino, L. A. (1987). The 9-fluorenylmethyloxycarbonyl family of base-sensitive amino-protecting groups. *Accounts of Chemical Research*, *20* (11), 401-407.
31. Carter-Franklin, J. N., Parrish, J. D., Tschirret-Guth, R. A., Little, R. D., & Butler, A. (2003). Vanadium haloperoxidase-catalyzed bromination and cyclization of terpenes. *Journal of the American Chemical Society*, *125* (13), 3688-3689.

32. Carter-Franklin, J. N., & Butler, A. (2004). Vanadium bromoperoxidase-catalyzed biosynthesis of halogenated marine natural products. *Journal of the American Chemical Society*, *126* (46), 15060-15066.
33. Casey, C. P., & Johnson, J. B. (2005). Isomerization and Deuterium Scrambling Evidence for a Change in the Rate-Limiting Step during Imine Hydrogenation by Shvo`s Hydroxycyclopentadienyl Ruthenium Hydride. *Journal of the American Chemical Society*, *127* (6), 1883-1894.
34. Časný, M., Rehder, D., Schmidt, H., Vilter, H., & Conte, C. (2000). A ^{17}O-NMR study of peroxide binding to the active centre of bromoperoxidase from Ascophyllum nodosum. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *80* (1-2), 157-160.
35. Chen, P. C., Tzeng, S. C., & Chang, F.M. (1999). Molecular structures of dinitroanilines and trinitroanilines. *Computers & Chemistry*, *23* (5), 503-511.
36. Chong, D. P., Hu, C.-H., & Duffy, P. (1996). Accurate density-functional calculation of core-electron binding energies with a scaled polarized triple-zeta basis set. Twelve test cases and application to three $C_2H_4O_2$ isomers. *Chemical Physics Letters*, *249* (5-6), 491-495.
37. Christmann, U., Dau, H., Haumann, M., Kiss, E., Liebisch, P., Rehder, D, Santoni, G., & Schulzke, C. (2004). Substrate binding to vanadate-dependent bromoperoxidase from Ascophyllum nodosum: a vanadium K-edge XAS approach. *Dalton Transactions*, *2004* (16), 2534-2540.
38. Chun, J., Li, G., Byun, H., & Bittman, R. (2002). A concise route to D-erythro-sphingosine from N-Boc-L-serine derivatives via sulfoxide or sulfone intermediates. *Tetrahedron Letters*, *43* (3), 375-377.
39. Clague, M. J., Keder, N. L., & Butler, A. (1993). Biomimics of Vanadium Bromeperoxidase: Vanadium (V)-Schiff Base Catalyzed Oxidation of Bromide by Hydrogen Peroxide. *Inorganic Chemistry*, *31* (22), 4754-4761.
40. Clague, M. J., & Butler, A. (1995). On the mechanism of cis-Dioxovanadium-(V)-catalyzed oxidation of bromide by hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, *117* (12), 3475-3484.
41. Colpas, G. J., Hamstra, B. J., Kampf, J. W., & Pecoraro, V. L. (1996). Functional Models for Vanadium Haloperoxidase: Reactivity and Mechanism of

Halide Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, *118* (14), 3469-3478.

42. Comba, P. (1999). Strains and stresses in coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, *182* (1), 343-371.
43. Conte, V., Bortolini, O., Carraro, M., & Moro, S. (2000). Models for the active site of vanadium-dependent haloperoxidases: insight into the solution structure of peroxo vanadium compounds. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *80* (1-2), 41-49.
44. Coop, A., & Rice, K. C. (1998). L-Selectride as a convenient reagent for the selective cleavage of carbamates. *Tetrahedron Letters*, *39* (49), 8933-8934.
45. Cornman, C. R., Geiser-Bush, K. M., Rowley, S. P., & Boyle, P. D. (1997). Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Square Pyramidal to Trigonal Bipyramidal Distortion of Vanadyl Complexes Containing Sterically Crowded Schiff Base Ligands. *Inorganic Chemistry*, *36* (27), 6401-6408.
46. Corr, L. T., Berstan, R., & Evershed, R. P. (2007). Development of *N*-acetyl methylester derivatives for the determination of delta ^{13}C values of amino acids using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, *79* (23), 9082-9090.
47. Costa Pessoa, J., et al. (1999). Preparation and characterisation of new oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from amino acids and aromatic o-hydroxyaldehydes. *Inorganica Chimica Acta*, *293* (1), 1-11.
48. Costa Pessoa, J., Marcão, S., Correia, I., Gonçalves, G., Dörnyei, A., Kiss, T., et al. (2006). Vanadium (IV and V) Complexes of Reduced Schiff Bases Derived from the Reaction of Aromatico-Hydroxyaldehydes and Diamines Containing Carboxyl Groups. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2006* (18), 3595-3606.
49. Crans, D. C., Smee, J. J., Gaidamauskas, E., & Yang, L. (2004). The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chemical Reviews*, *104* (2), 849-902.

50. Daga, M., Taddei, M., & Varchi, G. (2001). Rapid microwave-assisted deprotection of *N*-Cbz and *N*-Bn derivatives. *Tetrahedron Letters*, *42* (31), 5191-5194.
51. Dau, H, Dittmer, J., Epple, M., Hanss, J., Kiss, E, Rehder, D, et al. (1999). Bromine K-edge EXAFS studies of bromide binding to bromoperoxidase from Ascophyllum nodosum. *FEBS Letters*, *457* (2), 237-240.
52. DeBeer George, S., Petrenko, T., & Neese, F. (2008). Prediction of iron K-edge absorption spectra using time-dependent density functional theory. *The journal of physical chemistry A*, *112* (50), 12936-12943.
53. de la Rosa, R. I., Clague, M. J., & Butler, A. (1992). A Functional Mimic of Vanadium Bromoperoxidase. *Journal of the American Chemical Society*, *114* (2), 760-761.
54. Ebel, M., & Rehder, D. (2006). Interaction of Vanadyl (VO^{2+}) with Ligands containing Serine, Tyrosine, and Threonine. *Inorganic Chemistry*, *45* (18), 7083-7090.
55. Fenn, J. B., (2003). Elektrospray: Molekulare Elefanten lernen das Fliegen (Nobelvortrag). *Angewandte Chemie*, *115* (33), 3999-4024.
56. Feiters, M. C., Küpper, F. C., & Meyer-Klaucke, W. (2005). X-ray absorption spectroscopic studies on model compounds for biological iodine and bromine. *Journal of Synchrotron Radiation*, *12* (Pt 1), 85-93.
57. Feiters, M. C., Leblanc, C., Küpper, F. C., Meyer-Klaucke, W., Michel, G., & Potin, P. (2005). Bromine is an endogenous component of a vanadium bromoperoxidase. *Journal of the American Chemical Society*, *127* (44), 15340-15341.
58. Feiters, M. C., Meyer-Klaucke, W., Kostenko, A. V., Soldatov, A. V., Leblanc, C., Michel, G., et al. (2009). Anion binding in biological systems. *Journal of Physics: Conference Series*, *190*, 012196.
59. Felix, A. M., Heimer, E. P., Lambros, T. J., Tzougraki, C., & Meienhofer, J. (1978). Rapid removal of protecting groups from peptides by catalytic transfer hydrogenation with 1,4-cyclohexadiene. *The Journal of Organic Chemistry*, *43* (21), 4194-4196.

60. Ferreira, P. M. T., Maia, H. L. S., Monteiro, L. S., & Sacramento, J. (1999). High yielding synthesis of dehydroamino acid and dehydropeptide derivatives. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1999 (24), 3697-3703.
61. Flack, H. D. (1983). On enantiomorph-polarity estimation. *Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography*, *39* (6), 876-881.
62. Flack, H. D. (2003). Chiral and Achiral Crystal Structures. *Helvetica Chimica Acta*, *86* (4), 905-921.
63. Freedman, T. B., Cao, X., Dukor, R. K., & Nafie, L. A. (2003). Absolute configuration determination of chiral molecules in the solution state using vibrational circular dichroism. *Chirality*, *15* (9), 743-758.
64. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., & Pople, J. A. L. (2004). Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
65. Glennon, R. A., Raghupathi, R., Bartyzel, P., Teitler, M., & Leonhard, S. (1992). Binding of Phenylalkylamine Derivatives at 5-HT1C and 5-HT2 Serotonin Receptors. *Journal of Medicinal Chemistry*, *35* (1), 734-740.

66. Grant, C. V., Ball, J. A., Hamstra, B. J., Pecoraro, V. L., & Britt, R. D. (1998). ^{51}V ESE-ENDOR Studies of Oxovanadium(IV) Complexes. *The Journal of Chemical Physics B*, *102*, 8145-8150.
67. Grant, C. V., Cope, W., Ball, J. A., Maresch, G. G., Gaffney, B. J., Fink, W., et al. (1999). Electronic Structure of the Aqueous Vanadyl Ion Probed by 9 and 94 GHz EPR and Pulsed ENDOR Spectroscopies and Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, *103* (48), 10627-10631.
68. Grant, C. V., Geiser-Bush, K. M., Cornman, C. R., & Britt, R. D. (1999). Probing the Molecular Geometry of Five-Coordinate Vanadyl Complexes with Pulsed ENDOR. *Inorganic Chemistry*, *38* (26), 6285-6288.
69. Greene, T. W., & Wuts, P. G. M. (1999). *Protective Groups in Organic Synthesis.* Third Edition. John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
70. Grimme, S. (2006a). Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics*, *124* (3), 0341081 - 03410818.
71. Grimme, S. (2006b). Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, *27* (15), 1787-1799.
72. Grüning, C., & Rehder, D. (2000). Towards models of vanadate-dependent haloperoxidases: the hydroxyl side chain. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *80* (1-2), 185-189.
73. Hartung, J., Dumont, Y., Greb, M., Hach, D., Köhler, F., Schulz, H., et al. (2009). On the reactivity of bromoperoxidase (Ascophyllum nodosum) in buffered organic media: Formation of carbon bromine bonds. *Pure and Applied Chemistry*, *81* (7), 1251-1264.
74. Hashimoto, M. (2003). Synthetic studies of carzinophilin. Part 3: Synthetic approach toward carzinophilin and successful synthesis of 13-O-desacetyl-12,13-di-O-benzyl-4-O-methylcarzinophilin. *Tetrahedron*, *59* (17), 3063-3087.

75. Henderson, W., & McIndoe, J. S. (2005). *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*. *Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK.
76. Henze, M. (1911). Untersuchungen über das Blut der Ascidien. *Zeitschrift für Physiologische Chemie*, *72*, 494-501.
77. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogenous Electron Gas. *Physical Review*, *136*, B 864 - B 871.
78. Hoshino, M., Sekine, A., Uekusa, H., & Ohashi, Y. (2005). X-ray Analysis of Bond Elongation in $VO(acac)_2$ at the Excited State. *Chemistry Letters*, *34* (9), 1228-1229.
79. Howarth, O. (1990). Vanadium-51 NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *22* (5), 453-485.
80. Hu, C., & Chong, D. P. (1997). Accurate density-functional calculation of core-electron binding energies with a scaled polarized triple-zeta basis set. (III). Extension to open-shell molecules. *Chemical Physics*, *216* (1-2), 99-104.
81. Ionescu, E., & Reid, S. A. (2005). A DFT study of the hyperfine coupling constants of triplet carbenes and biradicals. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *725* (1), 45-53.
82. Isupov, M. N., Dalby, A. R., Brindley, A. A., Izumi, Y., Tanabe, T., Murshudov, G. N., et al. (2000). Crystal structure of dodecameric vanadium-dependent bromoperoxidase from the red algae Corallina officinalis. *Journal of Molecular Biology*, *299* (4), 1035-1049.
83. Itoh, N. (1996). Bromoperoxidase in Corallina pilulifera is regulated by its vaadate content. *Phytochemistry*, *42* (2), 277-281.
84. Jensen, K. P. (2008). Bioinorganic chemistry modeled with the TPSSh density functional. *Inorganic Chemistry*, *47* (22), 10357-10365.
85. Keller, O., Keller, W. E., Look, G. V., & Wersin, G. (1990). tert-Butoxy-carbonylaion of amino acids and their derivatives: *N*-tert-butoxycarbonyl-L-phenylalanine, *Organic Syntheses*, *7*, 70-76.
86. Kimblin, C., Bu, X., & Butler, A. (2002). Modeling the catalytic site of vanadium bromoperoxidase: synthesis and structural characterization of intramo-

lecularly H-bonded vanadium(V) oxoperoxo complexes. *Inorganic Chemistry*, *41* (2), 161-163.

87. Kneifel, H., & Bayer, E. (1973). Determination of the Structure of the Vanadium Compound Amavadine, from Fly Agaric. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *12* (6), 508.
88. Kneifel, H., & Bayer, E. (1986). Stereochemistry and Total Synthesis of Amavadin, the Naturally Occurring Vanadium Compound of Amanita muscaria. *Journal of the American Chemical Society*, *108* (11), 3075-3077.
89. Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
90. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965a). Quantum Density Oscillations in an Inhomogenous Electron Gas. *Physical Review*, *137* (6 A), A 1697 - A 1705.
91. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965b). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140* (4 A), A 1133 - A 1138.
92. Koningsberger, D. C., &, Prins, R., ed., (1988). *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, in *Chemical Analysis* 92, John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
93. Kossmann, S., Kirchner, B., & Neese, F. (2007). Performance of modern density functional theory for the prediction of hyperfine structure: meta-GGA and double hybrid functionals. *Molecular Physics*, *105* (15), 2049-2071.
94. Leggio, A., Liguori, A., Napoli, A., Siciliano, C., & Sindona, G. (2000). New Strategies for an Efficient Removal of the 9-Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc) Protecting Group in the Peptide Synthesis. *European Journal of Organic Chemistry, 2000* (4), 573-575.
95. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, *37* (2), 785–789.
96. Littlechild, J., Garcia-Rodriguez, E., Dalby, A., & Isupov, M. (2002). Structural and functional comparisons between vanadium haloperoxidase and acid phosphatase enzymes. *Journal of Molecular Recognition: JMR*, *15* (5), 291-296.

97. Littlechild, J., Garcia Rodriguez, E., & Isupov, M. (2009). Vanadium containing bromoperoxidase--insights into the enzymatic mechanism using X-ray crystallography. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *103* (4), 617-621.
98. Lobrutto, R., Hamstra, B. J., Colpas, G. J., Pecoraro, V. L., & Frasch, W. D. (1998). Electron Spin Echo Envelope Modulation Spectroscopy Reveals and Distinguishes Equatorial and Axial Nitrogen Ligands Bound to VO^{2+}. *Journal of the American Chemical Society*, *120* (18), 4410-4416.
99. Lott, R. S., Chauhan, V. S., & Stammer, C. H. (1979). Trimethylsilyl iodide as a peptide deblocking agent. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, *1979* (11), 495 - 496.
100. Macedo-Ribeiro, S., Hemrika, W., Renirie, R., Wever, R., & Messerschmidt, A. (1999). X-ray crystal structures of active site mutants of the vanadium-containing chloroperoxidase from the fungus Curvularia inaequalis. *Journal of Biological Inorganic Chemistry: JBIC : a publication of the Society of Biological Inorganic Chemistry*, *4* (2), 209-219.
101. Martinez, J. S., Carroll, G. L., Tschirret-Guth, R. A., Altenhoff, G., Little, R. D., & Butler, A. (2001). On the regiospecificity of vanadium bromoperoxidase. *Journal of the American Chemical Society*, *123* (14), 3289-3294.
102. Martinez-Perez, J. A., Pickel, M. A., Caroff, E., & Woggon, W.-D. (1999). Synthesis of a New Chiral Polyamine Template - Towards an Active Site Analogue of Vanadium Haloperoxidase. *Synlett*, *1999* (12), 1875-1878.
104. Martínez, V. M., De Cremer, G., Roeffaers, M. B. J., Sliwa, M., Baruah, M., De Vos, D. E., et al. (2008). Exploration of single molecule events in a haloperoxidase and its biomimic: localization of halogenation activity. *Journal of the American Chemical Society*, *130* (40), 13192-13193.
103. Mayenos, A. N., Currans, A. J., Roberts, R. L., & Footesv, C. S. (1989). Eosinophils Preferentially Use Bromide to Generate Halogenating Agents. *The Journal of Biological Chemistry*, *264* (10), 5660-5668.
104. Meister, G. E., & Butler, A. (1994). Molybdenum(VI)- and Tungsten(VI)-Mediated Biomimetic Chemistry of Vanadium Bromoperoxidase. *Inorganic Chemistry, 33* (16), 3269-3275.

105. Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The journal of physical chemistry A*, *111* (45), 11683-11700.
106. Messerschmidt, A., & Wever, R. (1996). X-ray structure of a vanadium-containing enzyme: chloroperoxidase from the fungus Curvularia inaequalis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *93* (1), 392-396.
107. Micera, G., & Garribba, E. (2009). On the prediction of ^{51}V hyperfine coupling constants in V(IV)O complexes through DFT methods. *Dalton Transactions,* 2009 (11), 1914-1918.
108. Michibata, H., Yamaguchi, N., Uyama, T., & Ueki, T. (2003). Molecular biological approaches to the accumulation and reduction of vanadium by ascidians. *Coordination Chemistry Reviews*, *237* (1), 41-51.
109. Mukaiyama, T. (2004). Strategien zur Erforschung neuer Reaktionen. *Angewandte Chemie*, *116* (42), 5708-5733.
110. Munzarová, M. L., & Kaupp, M. (2001). A Density Functional Study of EPR Parameters for Vanadyl Complexes Containing Schiff Base Ligands. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105* (50), 12644 -12652.
111. Mustafi, D., Galtseva, E. V., Krzystek, J., Brunel, L.-C., & Makinen, M. W. (1999). High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} in Low-Temperature Glasses. *The Journal of Physical Chemistry A*, *103* (51), 11279-11286.
112. Mustafi, D., & Makinen, M. W. (2005). Structure and conformation of bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV) and bis(maltolato)oxovanadium(IV) in solution determined by electron nuclear double resonance spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, *44* (16), 5580-5590.
113. Nagle, A. S., Salvatore, R. N., Chong, B.-D., & Jung, K. W. (2000). Efficient synthesis of β-amino bromides. *Tetrahedron Letters*, *41* (17), 3011-3014.
114. Neese, F. (2002). Prediction and interpretation of the ^{57}Fe isomer shift in Mössbauer spectra by density functional theory. *Inorganica Chimica Acta*, *337*, 181-192.

115. Neese, F. (2003). Metal and ligand hyperfine couplings in transition metal complexes: The effect of spin–orbit coupling as studied by coupled perturbed Kohn–Sham theory. *The Journal of Chemical Physics*, *118* (9), 3939 - 3948.
116. Neese, F. (2005). Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. *The Journal of Chemical Physics*, *122* (3), 034107-1 - 034107-12.
117. Neese, F., Petrenko, T., Ganyushin, D., & Olbrich, G. (2007). Advanced aspects of ab initio theoretical optical spectroscopy of transition metal complexes: Multiplets, spin-orbit coupling and resonance Raman intensities. *Coordination Chemistry Reviews*, *251* (3-4), 288-327.
118. Neese, F., Schwabe, T., & Grimme, S. (2007). Analytic derivatives for perturbatively corrected "double hybrid" density functionals: theory, implementation, and applications. *The Journal of Chemical Physics*, *126* (12), 124115-1 - 124115-15.
119. Neese, F. (2009). Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews*, *253* (5-6), 526-563.
120. Nica, S., Pohlmann, A., & Plass, W. (2005). Vanadium(V) Oxoperoxo Complexes with Side Chain Substituted N-Salicylidenehydrazides: Modeling Supramolecular Interactions in Vanadium Haloperoxidases. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2005* (11), 2032-2036.
121. Overman, L., E., & Sharp, M. J. (1988). Enantioselective Total Synthesis of the Pumiliotoxin Alkaloids. *Tetrahedron Letters*, *29* (8), 901-904.
122. Perdew, J., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*, *77* (18), 3865-3868.
123. Plass, W. (2009). Vanadium haloperoxidases as supramolecular hosts: Synthetic and computational models. *Pure and Applied Chemistry*, *81* (7), 1229-1239.
124. Pooransingh, N., Pomerantseva, E., Ebel, M., Jantzen, S., Rehder, D, & Polenova, T. (2003). ^{51}V solid-state magic angle spinning NMR spectroscopy and DFT studies of oxovanadium(V) complexes mimicking the active site of vanadium haloperoxidases. *Inorganic Chemistry*, *42* (4), 1256-1266.

125. Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English Edition. Houston, Texas, USA.
126. Prelog, V., & Helmchen, G. (1982). Grundlagen des CIP-Systems und Vorschläge für eine Revision. *Angewandte Chemie*, *94* (8), 614-631.
127. Rassolov, V., Pople, J. A., Redfern, P. C., & Curtiss, L. A. (2001). The definition of core electrons. *Chemical Physics Letters*, *350* (5-6), 573-576.
128. Raugei, S., & Carloni, P. (2006). Structure and function of vanadium haloperoxidases. *The Journal of Physical Chemistry B, 110* (8), 3747-3758.
129. Rega, N., Cossi, M., & Barone, V. (1996). Development and validation of reliable quantum mechanical approaches for the study of free radicals in solution. *The Journal of Chemical Physics*, *105* (24), 11060-11067.
130. Rehder, D. (1992). Structure and function of vanadium compounds in living organisms. *Biometals : an international journal on the role of metal ions in biology, biochemistry, and medicine*, *5* (1), 3-12.
131. Rehder, D. (1999). The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions. *Coordination Chemistry Reviews*, *182* (1), 297-322.
132. Rehder, D., Schulzke, C., Dau, H., Meinke, C., Hanss, J., & Epple, M. (2000). Water and bromide in the active center of vanadate-dependent haloperoxidases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *80* (1-2), 115-121.
133. Rehder, D. (2003). Biological and medicinal aspects of vanadium. *Inorganic Chemistry Communications*, *6* (5), 604-617.
134. Rehder, D. (2008). *Bioinorganic Vanadium Chemistry*. Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK.
135. Rehder, D. (2008). Is vanadium a more versatile target in the activity of primordial life forms than hitherto anticipated? *Organic & Biomolecular Chemistry*, *6* (6), 957-964.
136. Rehder, D. (2010). Bioanorganische Chemie des Vanadiums. Leben ohne Vanadium? *Chemie in unserer Zeit*, *44* (5), 322-331.
137. Reid, G. E., Simpson, R. J., & O'Hair, R. A. J. (1998). A mass spectrometric and ab initio study of the pathways for dehydration of simple glycine and cysteine-containing peptide $[M+H]^+$ ions. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, *9* (9), 945-956.

138. Reid, G. E., Simpson, R. J., & O'Hair, R. A. J. (2000). Leaving group and gas phase neighboring group effects in the side chain losses from protonated serine and its derivatives. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, *11* (12), 1047-60.
139. Reis, P. M., Silva, J. A. L., Frausto da Silva, J. J. R., & Pombeiro, A. J. L. (2000). Amavadine as a catalyst for the peroxidative halogenation, hydroxylation and oxygenation of alkanes and benzene. *Chemical Communications*, *3* (19), 1845-1846.
140. Rinkevicius, Z., Almeida, K. J. de, & Vahtras, O. (2008). Density functional restricted-unrestricted approach for nonlinear properties: application to electron paramagnetic resonance parameters of square planar copper complexes. *The Journal of Chemical Physics*, *129* (6), 064109-1 - 064109-17.
141. Römelt, M., Ye, S., & Neese, F. (2009). Calibration of modern density functional theory methods for the prediction of ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts: meta-GGA and double-hybrid functionals. *Inorganic Chemistry*, *48* (3), 784-785.

142. Robson, R. L., Eady, R. R., Richardson, T. H., Miller, R. W., Hawkins, M. & Postgate, J. R. (1986). The alternative nitrogenase of *Azotobacter chroococcum* is a vanadium enzyme. *Nature 322,* 388 – 390.

143. Rosenheim, A., & Mong, H. Y. (1925). Über Salze und Komplexverbindungen des vierwertigen Vanadiums. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, *148* (1), 25-36.
144. Rosenthal, E. C. E. (2009). From vanadium(V) to vanadium(IV) - and backwards. *Pure and Applied Chemistry*, *81* (7), 1197-1204.
145. Routier, S., Sauge, L., Ayerbe, N., Coudert, G., & Merour, J.-E. (2002). A mild and selective method for *N*-Boc deprotection. *Tetrahedron Letters*, *43* (4), 589-591.
146. Rush, C., Willetts, A., Davies, G., Dauter, Z., Watson, H., & Littlechild, J. (1995). Purification, crystallisation and preliminary X-ray analysis of the vanadium-dependent haloperoxidase from Corallina officinalis. *FEBS Letters*, *359* (2-3), 244-246.

147. Rush, J., & Bertozzi, C. R. (2006). An α-Formylglycine Building Block for Fmoc-Based Solid-Phase Peptide Synthesis. *Organic Letters*, *8* (1), 131-134.

148. Sakaitani, M., Kurukawa, M., & Ohfune, Y. (1986). *N*-Carboxylate Ion Equivalent. *Tetrahedron Letters*, *27* (32), 3753-3754.

149. Sakaitani, M., Hori, K., & Ohfune ,Y. (1988). One-pot conversion of *N*-benzyloxycarbonylgroup into *N*-tert-butoxycarbonyl group. *Tetrahedron Letters*, *29* (24), 2983-2984.

150. Saladino, A. C., & Larsen, S. C. (2003). Density Functional Theory Calculations of the Electron Paramagnetic Resonance Parameters for VO^{2+} Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, *107* (11), 1872-1878.

151. Saladino, A. C., & Larsen, S. C. (2005). DFT calculations of EPR parameters of transition metal complexes: Implications for catalysis. *Catalysis Today*, *105* (1), 122-133.

152. Schneider, C. J., Zampella, G., Greco, C., Pecoraro, V. L., & De Gioia, L. (2007). Mechanistic Analysis of Nucleophilic Substrates Oxidation by Functional Models of Vanadium-Dependent Haloperoxidases: A Density Functional Theory Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2007* (4), 515-523.

153. Schneider, C. J., Penner-Hahn, J. E., & Pecoraro, V. L. (2008). Elucidating the protonation site of vanadium peroxide complexes and the implications for biomimetic catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, *130* (9), 2712-2713.

154. Schouten, A., & Lutz, M. (2009). L-Serine methyl ester hydrochloride. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, *65* (12), o3026. International Union of Crystallography.

155. Selbin, J., & Holmes Jr., L. H. (1962). Complexes of oxovanadium(IV). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *24* (9), 1111-1119.

156. Sennyey, G., Barcelo, G., & Senet, J.-P. (1986). Synthesis and Use of Dibenzylpyrocarbonate. *Tetrahedron Letters*, *27* (44), 5375-5376.
157. Sheppeck, J. (2000). A convenient and scaleable procedure for removing the Fmoc group in solution. *Tetrahedron Letters*, *41* (28), 5329-5333.
158. Shuter, E., Rettig, S. J., & Orvig, C. (1995). Oxobis (2,4-pentanedionato) vanadium(IV), a Redetermination. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, *51* (1), 12-14.
159. Siegbahn, P. E. M. (2006a). The performance of hybrid DFT for mechanisms involving transition metal complexes in enzymes. *Journal of Biological Inorganic Chemistry : JBIC : a publication of the Society of Biological Inorganic Chemistry*, *11* (6), 695-701.
160. Siegbahn, P. E. M., & Borowski, T. (2006b). Modeling enzymatic reactions involving transition metals. *Accounts of Chemical Research*, *39* (10), 729-738.
161. Simion, A., Simion, C., Kanda, T., Nagashima, S., Mitoma, Y., Yamada, T., et al. (2001). Synthesis of imines, diimines and macrocyclic diimines as possible ligands, in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, *2001* (17), 2071-2078.
162. Smith II, T. S., LoBrutto, R., & Pecoraro, V. L. (2002a). Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems. *Coordination Chemistry Reviews*, *228* (1), 1-18.
163. Smith II, T. S., & Pecoraro, V. L. (2002b). Oxidation of organic sulfides by vanadium haloperoxidase model complexes. *Inorganic Chemistry*, *41* (25), 6754-8760.
164. Stahl, G. L., Walter, R., & Smith, C. W. (1978). General Procedure for the Synthesis of Mono-*N*-acylated 1,6-Diaminohexanes. *The Journal of Organic Chemistry, 43 (11),* 2285-2286.
165. Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., & Perdew, J. P. (2003). Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *The Journal of Chemical Physics*, *119* (23), 12129 - 12137.

166. Suominen, K. P., Liukkonen, M., & Salkinoja-Salonen, M. (2001). Origin of organic halogen in boreal lakes. *Journal of Soils and Sediments*, *1* (1), 2-8.
167. Sølling, T. I., Wild, S. B., & Radom, L. (1999). A G2 Ab Initio Investigation of Ligand-Exchange Reactions Involving Mono- and Bis-Adducts of the Phosphenium Ion. *Inorganic chemistry*, *38* (26), 6049-6054.
168. Szabo, A., & Ostlund, N. (2000). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Publications, Inc., Mineola, N. Y., USA.
169. Tanaka, N., Dumay, V., Liao, Q., Lange, A. J., & Wever, R. (2002). Bromoperoxidase activity of vanadate-substituted acid phosphatases from Shigella flexneri and Salmonella enterica ser. typhimurium. *European Journal of Biochemistry*, *269* (8), 2162-2167.
170. Taylor, S. W., Kammerer, B., & Bayer, E. (1997). New Perspectives in the Chemistry and Biochemistry of the Tunichromes and Related Compounds. *Chemical Reviews*, *97* (1), 333-346.
171. ten Brink, H. B., Schoemaker, H. E., & Wever, R. (2001). Sulfoxidation mechanism of vanadium bromoperoxidase from Ascophyllum nodosum. Evidence for direct oxygen transfer catalysis. *European Journal of Biochemistry / FEBS*, *268* (1), 132-138.
172. ter Meulen, H. (1931). Sur la Répartition du Molybdène dans la Nature. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 50*, 491-504.
173. Tregenna-Piggott, P. L. W., Weihe, H., Bendix, J., Barra, A.-L., & Güdel, H.-U. (1999). High-Field, Multifrequency EPR Study of the Vanadium(III) Hexaqua Cation. *Inorganic Chemistry*, *38* (26), 5928-5929.
174. Tschirret-Guth, R. A., & Butler, A. (1994). Evidence for Organic Substrate Binding to Vanadium Bromoperoxidase. *Journal of the American Chemical Society*, *116* (1), 411-412.
175. Tsuji, T., Rataoka, T., Yoshioka, M., Sendo, Y., Nishitani, Y., Hirai, S., et al. (1979). Synthetic Studies on β-Lactam Antibiotcs. *Tetrahedron Letters*, *13* (30), 2793 - 2796.

176. Tsuneda, T., Song, J.-W., Suzuki, S., & Hirao, K. (2010). On Koopmans` theorem in density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, *133* (17), 174101-1 - 174101-9.

177. Ueki, M., & Amemiya, M. (1987). Removal of Fmoc Group with Tetrabutyl ammonium Fluoride. *Tetrahedron Letters*, *28* (52), 6617-6620.

178. Vaillancourt, F. H., Yeh, E., Vosburg, D. A., Garneau-Tsodikova, S., & Walsh, C. T. (2006). Nature`s inventory of halogenation catalysts: oxidative strategies predominate. *Chemical Reviews*, *106* (8), 3364-3378.

179. Vilter, H. (1984). Peroxidases from Phaeophyceae: A Vanadium (V) - denpendant Peroxidase from Ascophyllum Nodosum. *Phytochemistry*, *23* (7), 1387-1390.

180. Wang, C., Yuan, J.-H., Xie, G., Yu, M.-J., & Li, J. (2008). {2,2′-[Ethylenebis(nitrilomethylidyne)]diphenolato]}oxidovanadium(IV). *Acta Crystallographica Section E. Structure Reports Online*, *64* (6), m775-m776.

181. Weill, J. A., Bolton, J. R., & Wertz, J. E. (1994). *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

182. Weyand, M., Hecht, H., Kieß, M., Liaud, M., Vilter, H, & Schomburg, D. (1999). X-ray Structure Determination of a Vanadium- dependent Haloperoxidase from Ascophyllum nodosum at 2.0 A Resolution. *Journal of Molecular Biology, 293, 595-611.*

183. Winter, J. M., & Moore, B. S. (2009). Exploring the chemistry and biology of vanadium-dependent haloperoxidases. *The Journal of Biological Chemistry*, *284* (28), 18577-18581.

184. Yagi, I., Thakker, D. R., Lehr, R. E., & Jerina, D. (1979). Removal of Benzyl-type Protecting Groups. *The Journal of Organic Chemistry*, *44* (19), 3442-3444.

185. Zampella, G., Fantucci, P., Pecoraro, V. L., & De Gioia, L. (2005). Reactivity of peroxo forms of the vanadium haloperoxidase cofactor. A DFT investigation. *Journal of the American Chemical Society*, *127* (3), 953-960.

6.2 Kristallographische Zusammenfassungen

6.2.1 *R*-3-Bocbromalaninmethylester (4)

Summenformel	$C_9H_{16}BrNO_4$	
Molmasse	282.13	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1) (No. 4)	
Zelldimensionen	a = 9.320(8) Å	α = 90.00°
	b = 5.102(8) Å	β = 108.30(10)°
	c = 13.905(10) Å	γ = 90.00°
Volumen	627.79(2) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.493 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	3.27 mm^{-1}	
F(000)	288.0	
Kristallgröße	0.40 x 0.10 x 0.10 mm^3	
Gemessener θ-Bereich	27.48°	
Indexbereich	-7<=h<=11, -6<=k<=6, -18<=l<=17	
Anzahl gemessener Reflexe	4139	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2637 [R(int) = 0.0306]	
Vollständigkeit von θ = 25.00°	99.7%	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Unterdrückung / Parameter	4139 / 15 / 693	
Goodness-of-fit on F^2	1.000	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0921	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0981, wR2 = 0.1062	
Restelektronendichte	0.08 $e.Å^{-3}$	
Flack-x-Parameter	0.0438	

6.2.2 *R*-3-Bromalaninmethylesterhydrobromid (5)

Summenformel	$C_4H_9Br_2NO_2$
Molmasse	262.93
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1) (No. 19)
Zelldimensionen	a = 5.253(8) Å α = 90.00°
	b = 11.825(8) Å β = 90.00°
	c = 13.896(10) Å γ = 90.00°
Volumen	863.17(2) $Å^3$
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Dichte (berechnet)	2.023 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	9.33 mm^{-1}
F(000)	504.0
Kristallgröße	0.5 x 0.07 x 0.07 mm^3
Gemessener θ-Bereich	2.30 to 25.00°
Indexbereich	-6<=h<=6, -15<=k<=15, -18<=l<=18
Anzahl gemessener Reflexe	10541
Symmetrieunabhängige Reflexe	1971 [R(int) = 0.0388]
Vollständigkeit von θ = 25.00°	99.7%
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	10541 / 17 / 363
Goodness-of-fit on F^2	0.976
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0477
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0477
Restelektronendichte	0.09 $e.Å^{-3}$
Flack-x-Parameter	-0.0088

6.2.3 Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-acetat

Summenformel	$C_{10}H_{10}BrNO_3$	
Molmasse	272.10	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c (No. 14)	
Zelldimensionen	a = 4.9966(6) Å	α = 90.00°
	b = 27.348(3) Å	β = 99.384(2)°
	c = 7.8167(9) Å	γ = 90.00°
Volumen	1053.8(2) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.715 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	3.886 mm^{-1}	
F(000)	544.0	
Kristallgröße	0.43 x 0.12 x 0.07 mm^3	
Gemessener θ-Bereich	1.49 to 28.00°	
Indexbereich	-6<=h<=6, -35<=k<=34, -9<=l<=10	
Anzahl gemessener Reflexe	12171	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2487 [R(int) = 0.0601]	
Vollständigkeit von θ = 25.00°	97.3%	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Unterdrückung / Parameter	2487 / 0 / 138	
Goodness-of-fit on F^2	0.992	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0749	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0567, wR2 = 0.0998	
Restelektronendichte	0.652 und -0.496 $e.Å^{-3}$	

6.2.4 Bis-*N*-(5-bromsalicyliden)ethylendiamin

Summenformel	$C_{16}H_{14}Br_2N_2O_2$	
Molmasse	426.11	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c (No.14)	
Zelldimensionen	a = 18.058(4) Å	α = 90.00°
	b = 7.0735(17) Å	β = 94.039(4)°
	c = 6.1115(15) Å	γ = 90.00°
Volumen	778.7(3) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.817 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	5.213 mm^{-1}	
F(000)	420.0	
Kristallgröße	0.22 x 0.12 x 0.02 mm^3	
Gemessener θ-Bereich	2.26 to 27.50°	
Indexbereich	-23<=h<=23, -8<=k<=9, -7<=l<=7	
Anzahl gemessener Reflexe	8512	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1753 [R(int) = 0.0762]	
Vollständigkeit von θ = 25.00°	98.6%	
Absorptionskorrektur	keine	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Unterdrückung / Parameter	1753 / 0 / 101	
Goodness-of-fit on F^2	0.868	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0780	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0766, wR2 = 0.0848	
Restelektronendichte	1.060 und -0.397 $e.Å^{-3}$	

6.2.5 *S*-Methyl-*N*-(5-bromsalicylidenamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoat

Summenformel	$C_{17}H_{16}BrNO_4$	
Molmasse	378.22	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1) (No. 4)	
Zelldimensionen	a = 7.9401(7) Å	α = 90.00°
	b = 5.8481(5) Å	β = 101.662(2)°.
	c = 17.0981(15) Å	γ = 90.00°
Volumen	777.55(12) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.615 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	2.664 mm^{-1}	
F(000)	384.0	
Kristallgröße	0.1 x 0.41 x 0.43 mm^3	
Gemessener θ-Bereich	2.43 to 28.04°	
Indexbereich	-10<=h<=10, -7<=k<=7, -22<=l<=10	
Anzahl gemessener Reflexe	5251	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3308 [R(int) = 0.0277]	
Vollständigkeit von θ = 25.00°	94.4%	
Absorptionskorrektur	keine	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Unterdrückung / Parameter	3308 / 1 / 211	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0854	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0858	
Restelektronendichte	0.677 und -0.801 $e.Å^{-3}$	
Flack-x-Parameter	-0.001(8)	

6.2.6 [VO(OMe)-(MeOH)-{*N*-(2-salicylidenamino)phenolat}]

Summenformel	$C_{15}H_{16}NO_5V$	
Molmasse	341.23	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n (No. 14)	
Zelldimensionen	a = 7.1797(17) Å	α = 90.00°
	b = 21.233(5) Å	β = 99.801(5)°
	c = 19.471(5) Å	γ = 90.00°
Volumen	2925.0(12) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Dichte (berechnet)	1.550 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	0.701 mm^{-1}	
F(000)	1408.0	
Kristallgröße	0.50 x 0.07 x 0.07 mm^3	
Gemessener θ-Bereich	1.92 to 27.00°.	
Indexbereich	-9<=h<=8, -24<=k<=27, -24<=l<=17	
Anzahl gemessener Reflexe	18756	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6295 [R(int) = 0.0973]	
Vollständigkeit von θ = 25.00°	98.8%	
Absorptionskorrektur	keine	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Unterdrückung / Parameter	6295 / 0 / 401	
Goodness-of-fit on F^2	0.784	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0581, wR2 = 0.0950	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.1397, wR2 = 0.1116	
Restelektronendichte	0.509 und -0.532 $e.Å^{-3}$	

6.3 FAB-Matrix Meta-Nitrobenzylalkohol

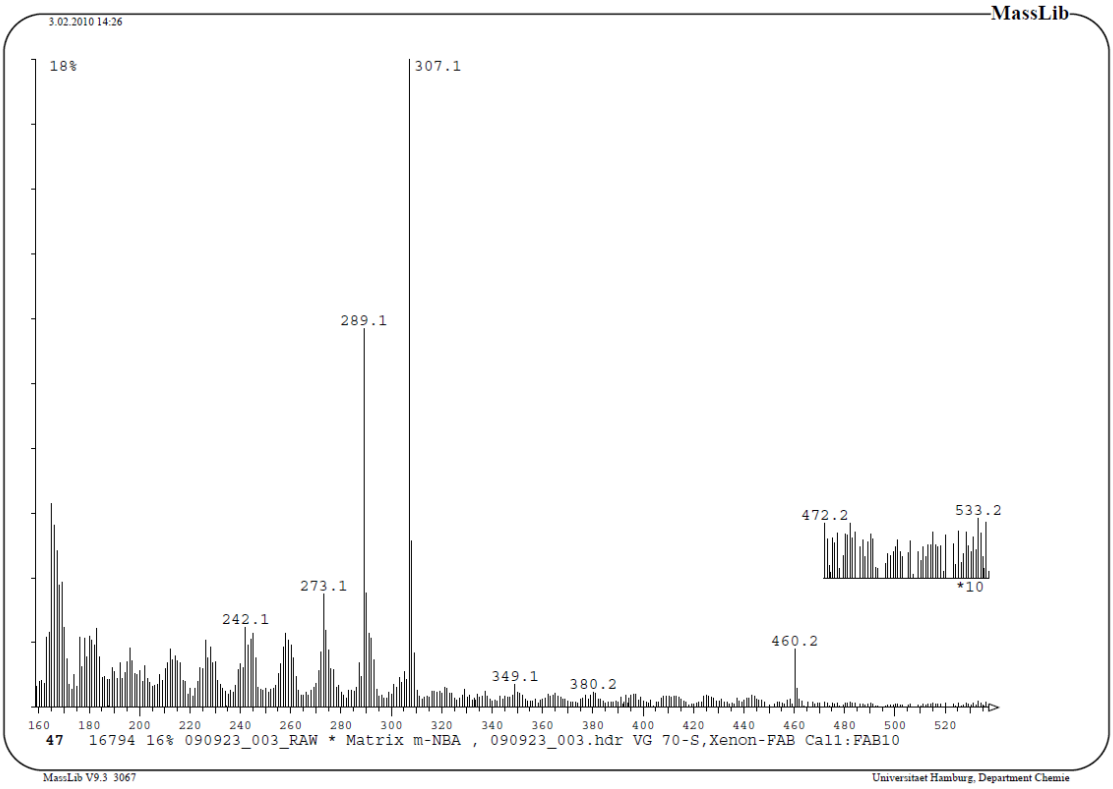


Abbildung 173: FAB-Matrix MNBA

6.4 Gefahrstoffe

Substanzname	Gefahrensymbol	R- und S-Sätze	
Aceton	F, Xi	R 11- 36 -66-67	S 9 -16–26
2-Aminophenol	Xn	R 20/22-68	S 28/1-36/37
3-Brom-5-nitro-salicyaldehyd	Xn	R 22-36/37/38	S 22-26-36/37/39
5-Bromosalicyl-aldehyd	Xi	R 36/37/38	S 26-36
Chloroform	Xn	R22-38-40-48/20/22	S 36/37
Chloroform-d_1	Xn	R 22- 38 -40-48/20/22	S 36/37
5-Chlor-Salicyl-aldehyd	Xn	R 20/21/22-36/37/38	S 26-36/37/39
Cyclohexadien	F, Xi	R 11-37	S 9-33
Dichlormethan	Xn	R 40	S 23-24/25-36/37
Diethylether	F+	R 12-19-22-66-67	S 9-16-29-33
Dimethylsulfoxid-d_6	Xi	R 36/38	S 26
Ethanol	F	R 11	S 7-16
Ethylendiamin	C	R 10-21/22-34-43	S 9-26-36/37/39
n-Hexan	F, Xn, N	R 11-38-48/20-	S 9-16-29-33-36/37
2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	Xi, N	R 22	S 24/25
Kaliumhydroxid	C	R 22-35	S 26-36/37/39-45

i-Propanol	F, Xi	R 11-36-67	S 7-16-24/25-26
Methanol	F, T	R 11-23/24/25-39/23/24/25	S 7-16-36/37-45
Natriumcarbonat	Xi	R 36	S 22-26
Natriumhydroxid	C	R 35	S 26-37/39-45
N-Bromsuccinimid	Xn	R 22-36/37/38	S 22-36
Salicylaldehyd	Xn	R 22	S 25
Salpetersäure rauchend (100%)	O, C	R 8-35	S 23-26-36-45
Salzsäure (35%ig)	C	R 34-37	S26-36/37/39-45
Schwefelsäure	C	R 35	S 26-30-45
Tetrabrommethan	Xn	R 22-36/37/38	S 22-26
Tetrahydrofuran	F, Xi	R 11-19-36/37	S 16-29-33
Triethylamin	C, F	R11-20/21/22-35	S 2-16-28-29-3-36/37/39-45
Trimethylsilyliodid	F, C	R11-14-34	S 7/9-16-26-36/37/39-45
Triphenylphosphan	Xn	R 22-43-53	S 24-37-61
Vanadylacetylacetonat	Xn	R 22-36/37/38-20/21/22	S 22-26-36-36/37/39
Vanadylsulfat	Xn	R 20/22-36/37/38-43	S 26-36
Oxidovanadium(V)-tri-isopropylat	Xn	R 20/22-36/37/38-43	S 26-36

6.5 Curriculum Vitae

1957 geboren in Kiel

1977 Abitur

1977-1979 Studium der klassischen Philologie

1979-1983 Studium der Mathematik and Philosophie

1984-1986 Grundstudium Chemie

1986 Vordiplom in Chemie

1987-1989 Studium der Psychologie

1990- 2001 Arbeit in einer Werbeagentur

2001-2003 Hauptstudium in Chemie

2004 Diplom in Chemie

2006 -2010 Promotion in Chemie

6.6 Erklärungen

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hiermit versichere ich, dass ich mit der vorliegenden Arbeit noch keine weiteren Promotionsversuche unternommen habe.

Hamburg, im Mai 2011

Verena Kraehmer