

**Bioinspirierte Vanadium-Komplexe –
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Patrick Plitt
aus Mannheim

2004

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Patrick Plitt
aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2004

**Bioinspirierte Vanadium-Komplexe –
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität**

Gutachter: Prof. Dr. Roland Krämer
Prof. Dr. Gerald Linti

ZUSAMMENFASSUNG

Nachdem Vanadium in verschiedenen Organismen als essentieller Bestandteil unter anderem in Haloperoxidasen nachgewiesen werden konnte, stieg das Interesse an Struktur und Funktion vanadiumabhängiger Enzyme. Wasserstoffbrückenbindungen spielen im aktiven Zentrum eine wichtige Rolle, sowohl bei der Fixierung einer Vanadat-Gruppe als auch bei der Aktivierung des Peroxid-Substrats. Synthetische Modellverbindungen für das Zusammenwirken von Metallionen und funktionellen Gruppen bei der Hydrolyse von Phosphosäureestern wurden von der Arbeitsgruppe Krämer bereits beschrieben.

Speziell in vanadiumabhängigen Haloperoxidasen wird die heterolytische Spaltung von koordiniertem Peroxid durch die Wasserstoffbrücke zu einem Imidazol-Rest begünstigt. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Koordinationsverbindungen von Vanadium zu synthetisieren, die Modellcharakter für die Struktur des aktiven Zentrums und die katalytische Funktionsweise dieser Enzyme besitzen.

Ausgehend von 6-Phenyl- und 6-(2-Hydroxyphenyl)-salicylaldehyd sowie Bisalicylaldehyd wurden neue Salicylaldehyd-Liganden und deren pentakoordinierte mononukleare Oxovanadium(V)-Komplexe mit verzerrt tetragonal-pyramidaler Umgebung synthetisiert. Die Komplexe sind bifunktionell und verfügen neben der mononuklearen Lewis-aciden Metalluntereinheit über distale Hydroxyfunktionen, die als Brønsted-Säuren mit dem Koordinationszentrum im Festkörper und in Lösung in Wechselwirkung treten. Die Komplexe **11** und **13** stellen geeignete Strukturmodelle für das aktive Zentrum vanadiumabhängiger Haloperoxidasen dar. Die Komplexe sind in der Lage, die Peroxid-vermittelte Oxygenierung von Sulfiden zu Sulfoxiden zu begünstigen, wobei sich die Systeme mit NO₂-Liganden-Donorumgebung deutlich von denjenigen mit N₂O-Umgebung abheben. Im Vergleich mit **14** ist die durch den hydroxyfunktionalisierten Komplex **13** katalysierte Oxygenierung von Ethylphenylsulfid etwa doppelt so schnell, die Hydroxyfunktion hat also eine aktivierende Wirkung auf die Katalyse.

Die Wechselwirkung der distalen Hydroxyfunktionen mit der pentakoordinierten Vanadium-Einheit über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wurde anhand der Oxovanadium(IV)- sowie Kupfer(II)-Salenkomplexe durch Vergleich ihrer Redoxpotentiale bestätigt. Im Vergleich zu **11-18** waren die Vanadium-Verbindungen **19-22** jedoch deutlich weniger aktiv in der Oxygenierung von Sulfiden.

Siderophorartige, catecholfreie Liganden mit drei Biphenyluntereinheiten wurden durch Reaktion von Phenyl-substituierten Salicylaldehyden mit Tris(2-aminoethyl)-amin dargestellt. Der Ligand H_3L^{13} kann Metallionen sechszählig über drei Iminostickstoff und drei Phenolatsauerstoffdonoren koordinieren. Dies wurde durch die Kristallstruktur des Eisen(III)-Komplexes **28** von H_3L^{13} bestätigt. Wiederum werden intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen koordinierten Phenolat- und freien Phenol-Hydroxygruppen beobachtet.

SUMMARY

After Vanadium had been found in various organisms as an essential part e.g. in haloperoxidases, the focus on the structure and function of vanadium-dependent enzymes has increased. Hydrogen bonding plays an important role in both the fixation of vanadate in the active site and in the activation of a peroxide substrate. Synthetic model compounds for the cooperation of metal ions and functional groups in the hydrolysis of phosphoesters have been described previously by the group of Prof. Krämer.

The heterolytic cleavage of coordinated peroxide in vanadium-dependent haloperoxidases is facilitated by the hydrogen bonding to an imidazole residue. The goal of the present work was the synthesis of vanadium coordination compounds which model the active site structure and the catalytic functionality of these enzymes.

Novel 6-phenyl- and 6-(2-hydroxyphenyl)-salicylaldehyde and bisalicylaldehyde ligands and their penta-coordinated mononuclear oxovanadium(V) complexes with distorted square-pyramidal geometry were synthesized. The complexes are bi-functional with the mononuclear Lewis-acid metal site and a distal hydroxy group, which interacts as a Brønsted acid with the coordination center in solution and the solid state. Complexes **11** and **13** are suitable models for the native site of vanadium haloperoxidases. They catalyze the peroxide-mediated oxygenation of sulfides to the corresponding sulfoxides, with a higher activity for the complexes with NO_2^- compared to those with N_2O -donor set. The hydroxy-functionalized complex **13** is twice as active in the oxygenation of ethyl phenyl sulfide as its unfunctionalized analog **14**.

The hydrogen bonding interaction of the distal hydroxy groups with the metal site was confirmed by the comparison of redox potentials of the oxovanadium(IV) and copper(II)

salen complexes. Compared to **11-18**, the vanadium compounds **19-22** are however much less active catalysts for the oxygenation of sulfides.

Siderophore-like catechol-free ligands bearing three biphenyl arms were prepared by the condensation of phenyl-substituted salicyaldimines and tris(2-aminoethyl)-amin. The ligand H_3L^{13} is able to bind metal ions in a hexacoordinate fashion by three imino nitrogen and three phenolate oxygen donors, as confirmed by the x-ray structure analyses of the iron(III) complex **28**. Again, intramolecular hydrogen bonding between coordinated phenolate and unbound phenol hydroxy groups is observed.

Für Kirsten

*Wir blicken so gern in die Zukunft,
weil wir das Ungefähre, was sich in ihr hin und her bewegt,
durch stille Wünsche so gern zu unseren Gunsten heranleiten möchten.*

J. W. v. Goethe

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von August 2001 bis Juni 2004 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Herrn PROF. DR. ROLAND KRÄMER, unter dessen Anleitung diese Arbeit angefertigt wurde, danke ich herzlich für zahlreiche Anregungen, Diskussionen, sein stetes Interesse an meiner Arbeit und die großzügige materielle Unterstützung.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Bei Claudia Dienemann, Karin Gabel, Beate Termin, Dr. Dietrich Nöthe und Volker Seifried möchte ich mich für die Aufnahme von Massen-, NMR- und ESR-Spektren sowie für die cyclovoltammetrischen Messungen bedanken. Herrn Dr. Hans Pritzkow und Herrn Dr. Thomas Oeser danke ich für die Bestimmung der Kristallstrukturen.

Björn Seilheimer sowie Paul Kühnel, Pia Schlüter, Pia Streicher, Mathias Schelwies, Mareen Hoerst und Tobias Schön danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Meinen Kollegen Iris Boll, Jens Brunner, Andreas Füßl, Mareike Göritz, Malgorzata Jagoda, Dr. Andriy Mokhir, Stefan Wörl und Dr. Felix Zelder danke ich für die verdammt gute Zeit.

Stefan Wörl und Andreas Füßl gilt mein besonderer Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern, meiner Schwester und vor allem Kirsten danke ich für die Unterstützung und den Rückhalt während des gesamten Studiums.

INHALT

INHALT	1
ABKÜRZUNGEN	3
ABBILDUNGEN	4
TABELLEN	7
1 EINLEITUNG	8
1.1 Metalle <i>in vivo</i>	8
1.2 Vanadium in Enzymen und Naturstoffen	8
1.2.1 Vanadiumabhängige Peroxidasen	10
1.3 Koordinationschemie von Vanadium	13
1.3.1 Modelle für die Koordinationsumgebung von Vanadium-Haloperoxidasen	13
1.3.2 Vanadiumkomplex-vermittelte Oxidationen	14
1.3.3 Mechanismus der Sulfidoxidation	15
2 ZIELSETZUNG	18
3 VHPO-MODELLVERBINDUNGEN	19
3.1 Synthese der verwendeten Aldehyde	19
3.1.1 Strukturbeschreibung von 9 und 10	20
3.2 Darstellung der Liganden	21
3.2.1 Strukturbeschreibung von H ₂ L ⁸	23
3.3 Synthese der Vanadium(V)-Komplexe	24
3.3.1 Strukturbestimmung und -verfeinerung der Oxovanadium-Komplexe	25
3.3.2 Vergleich der Kristallstrukturen von 11 , 12a , 13 , 14 , 17 und 18	28
3.4 Struktur der fünffach koordinierten Komplexe	31
3.5 Vergleich der Modellverbindungen mit dem nativen Zentrum von VHPO	32
3.6 Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe	33
3.7 Nachweis von Peroxo-Spezies	34
3.8 Temperaturabhängige ¹ H NMR Spektren	36
3.9 Katalytische Oxygenierung von Sulfiden	37
4 FUNKTIONALISIERTE SALEN-KOMPLEXE	40
4.1 Ligandensynthese	40
4.1.1 Strukturbeschreibung von H ₂ L ¹²	41
4.2 Synthese und Struktur der Komplexe	41
4.2.1 Strukturbeschreibung von 20	42
4.2.2 Strukturbeschreibung von 23	43
4.2.3 Strukturbeschreibung der Komplexe 24 und 27	44
4.3 IR, ESR und elektrochemische Charakterisierung	46
4.4 Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid	48
4.5 Oxygenierung von <i>n</i> -Decan	49
5 SIDEROPHORARTIGE CHELATLIGANDEN	51
5.1 Natürliche Chelatoren	51
5.2 Synthese der Chelatliganden	52
5.2.1 Strukturbeschreibung von H ₃ L ¹³	52
5.3 Synthese und Nachweis der Metallkomplexe	53

5.3.1	Strukturbeschreibung von $L^{13}Fe(III)$ (28)	54
5.3.2	Mögliche isomere Strukturen von Komplexen des Liganden H_3L^{13}	56
6	DITOPE BIPHENOL-SCHIFFBASE-LIGANDEN	58
6.1	Synthese des Makrocyclus H_4L^{15}	58
6.1.1	Strukturbeschreibung von H_4L^{15}	58
6.2	Untersuchung der Reaktion von H_4L^{15} mit Metallen in Lösung	60
6.2.1	Synthese der Kupfer(II)- und Oxovanadium(V)-Komplexe	62
6.3	Untersuchung der Koordinationschemie von Bisalicylaldiminen	63
6.3.1	Ligandensynthese	63
6.3.2	Nachweis dinuklearer Oxovanadiumkomplexe	64
7	ZUSAMMENFASSUNG	66
8	EXPERIMENTELLER TEIL	69
8.1	Geräte und Chemikalien	69
8.2	Synthese der Aldehyde	71
8.2.1	Synthese der MOM-geschützten Phenole	71
8.2.2	<i>Ortho</i> -Formylierung	72
8.2.3	Entfernung der Schutzgruppe	74
8.2.4	Darstellung von 2,2'-Bis-(2-methoxy-ethoxymethoxy)-biphenyl (10)	75
8.3	Komplexe dreizähliger Schiffbasen	76
8.3.1	Synthese der Liganden	76
8.3.2	Komplexsynthesen mit HL^1 - HL^4 und H_2L^5 - H_2L^8	80
8.3.3	Oxygenierung von Ethylphenylsulfid	83
8.4	Darstellung phenylsubstituierter Salen-Komplexe	83
8.4.1	Synthese der Salen-analogen Liganden	83
8.4.2	Synthese der Salen-Komplexe	85
8.4.3	Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid mit den Komplexen 19-22	87
8.4.4	Katalytische Oxygenierung von <i>n</i> -Decan mit den Komplexen 19-22	87
8.5	Siderophorartige Chelatliganden	87
8.5.1	Ligandensynthese	87
8.5.2	<i>In-situ</i> -Untersuchung der Komplexbildung	89
8.5.3	Synthese der Eisen(III)-Komplexe $L^{13}Fe$ und $L^{14}Fe$	89
8.5.4	Synthese von $Na_3L^{13}Fe$	90
8.6	Schiffbasen von Bisalicylaldehyd (9)	90
8.6.1	Untersuchungen an einem Makrozyklus	90
8.6.2	Synthese von Bis-Schiffbasen	92
	ANHANG	95
	LITERATUR	120

ABKÜRZUNGEN

Ac	Acetyl
br.	breit (NMR)
Bu	Butyl
CI	Chemische Ionisation (MS)
d	Duplett (NMR)
<i>d</i>	Schichtdicke
DCM	Dichlormethan
DIEA	Diisopropylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>E</i>	Extinktion
ϵ	Extinktionskoeffizient
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)
ESI	Elektrospray Ionisation (MS)
Et	Ethyl
FAB	Fast atom bombardment (MS)
GC	Gaschromatographie
Hacac	Acetylaceton
L	Ligand
Me	Methyl
MEM	2-Methoxyethoxymethyl
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Oct	Octyl
Ph	Phenyl
py	2-Pyridyl
q	Quartett (NMR)
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
TBAH	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
TBHP	<i>t</i> -Butylhydroperoxid
TEA	Triethylamin
TON	turnover number (Turnoverzahl)
tren	Tris(2-aminoethyl)-amin
Ts	Tosyl
UV/Vis	Ultraviolett/Visible (-Spektroskopie)
VHPO	Vanadium-Haloperoxidase

ABBILDUNGEN

- Abb. 1.1: Amavadin-Dianion aus dem Fliegenpilz *A. muscaria* mit achtfach koordiniertem Vanadium.
- Abb. 1.2: Clusterzentrum in Eisen-Vanadium-Nitrogenasen.
- Abb. 1.3: Die aus dem Pilz *Curvularia inaequalis* isolierte vanadiumabhängige Chloroperoxidase.
- Abb. 1.4: Von Butler *et al.* vorgeschlagener Mechanismus der Halogenid-Oxidation bzw. Halogenierung durch Vanadium-Peroxidasen. a) Natives und b) Peroxo-Zentrum.
- Abb. 1.5: Fixierung des Substrats durch Wasserstoffbrücken bei der Phosphorsäuremonoester-Hydrolyse durch die Alkalische Phosphatase.
- Abb. 1.6: Von Butler *et al.* (links) und Rehder *et al.* (rechts) untersuchte Modellverbindungen mit Peroxozentrum sowie intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken.
- Abb. 1.7: Katalysezyklus für die Sulfid-Oxygenierung durch Monoperoxo-Vanadium(V)-Komplexe nach Pecoraro *et al.*
- Abb. 1.8: Von Maseras *et al.* berechneter Mechanismus der Disulfidoxygenierung.
- Abb. 2.1: Typen funktionalisierter Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden sollten. M = Metallzentrum, L = Ligand oder Solvensmolekül, R = Funktionalisierung.
- Abb. 3.1: Dreistufige Synthese der Aldehyde am Beispiel von **7**.
- Abb. 3.2: Die analog zu **7** dargestellten Aldehyde **8** und **9**.
- Abb. 3.3: Molekulare Strukturen von **9** (links) und **10**. Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen.
- Abb. 3.4: Synthese der dreizähligen Schiffbasen.
- Abb. 3.5: Dreizählige Schiffbase-Liganden.
- Abb. 3.6: Intramolekularer Wasserstofftransfer in *N*-Salicylidenanilinen
- Abb. 3.7: Kristallstruktur des Liganden H_2L^8 (wasserstoffverbrücktes Dimer).
- Abb. 3.8: Darstellung der Komplexe Oxovanadium(V)-Komplexe **11-18**.
- Abb. 3.9: Hydrolyse der Oxo-dialkoxo-Vanadium-Zwischenstufen.
- Abb. 3.10: Ellipsoidplot der 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **11**; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.
- Abb. 3.11: Ellipsoidplots der 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **12a** (links) und **14** (rechts); Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

- Abb. 3.12: Ellipsoidplots der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **13**. Lösungsmittelmoleküle und nichtverbrückende Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.
- Abb. 3.13: Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **17** (links) und **18**. Nicht-verbrückende Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen.
- Abb. 3.14: Kristallstruktur des dimeren Komplexes **17'**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.
- Abb. 3.15: Koordinationsgeometrien: Trigonale Bipyramide und quadratische Pyramide.
- Abb. 3.16: Vergleich der Koordinationsumgebung von **13** (links) mit der einer VHPO aus *A. nodosum* (rechts)³¹.
- Abb. 3.17: Oben: ESI-Massenspektrum von Komplex **12** (0.1 mM in MeCN; $m/z = 351, 373$); unten: Spektrum nach Zugabe von zehn Äquivalenten Wasserstoffperoxid (sechsfach vergrößert).
- Abb. 3.18: Postulierte Struktur der Peroxokomplexe (links) und die von Meicheng et al. dargestellte Modellverbindung (rechts).
- Abb. 3.19: Von Maseras et al. berechnete Peroxo-Vanadium-Koordinationsgeometrien.
- Abb. 3.20: a) Temperaturabhängige ¹H NMR Spektren von **11** in CD₃CN (Aromaten-Bereich) von 233 bis 298 K; b) Raumtemperatur-Spektrum nach Zugabe von CD₃OD.
- Abb. 3.21: ¹H-NMR-Spektren von **11** (1 und 10 mM) in MeCN zwischen 6.5 und 8.5 ppm.
- Abb. 3.22: Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid.
- Abb. 4.1: Salenderivate mit R¹ = *o*-C₆H₄, CH₂CH₂ und R² = OH, H.
- Abb. 4.2: Struktur des Liganden H₂L¹² (Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).
- Abb. 4.3: Molekulare Struktur von **20** (Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.
- Abb. 4.4: Links: Molekulare Struktur von **23** (Wasserstoffatome und nicht koordinierte Solvensmoleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen); rechts: Packung von **23** im Kristall.
- Abb. 4.5: Molekulare Struktur von **24** (Auf- und Seitenansicht); Wasserstoffatome wurden weggelassen.
- Abb. 4.6: Molekulare Struktur von **27** (Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen.
- Abb. 4.7: ESR-Spektrum von **20** bei 77 K in DMSO (Ausschnitt: vierfache Vergrößerung).
- Abb. 4.8: Oxygenierung von Ethylphenylsulfid mit VO- und Cu-Komplexen der Salenderivate.

- Abb. 5.1: Das Siderophor Parabactin.
- Abb. 5.2: Links: Die Chelatliganden H_3L^{13} und H_3L^{14} ; rechts: Kristallstruktur von H_3L^{13} (Acetonitrilmoleküle und nicht verbrückende Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen).
- Abb. 5.3: Chelatkomplexe mit $M = Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{II}$ und Cu^{II} .
- Abb. 5.4: Auf- und Seitenansicht der Kristallstruktur von **28** (Ellipsoidplots der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen.
- Abb. 5.5: Mögliche Koordinationsarten für Komplexe mit H_3L^{13} .
- Abb. 6.1: Eintopfsynthese des Makrozyklus H_4L^{15} .
- Abb. 6.2: Ellipsoidplots der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von H_4L^{15} . Wasserstoffatome außer den phenolischen und Lösungsmittelmoleküle wurden weggelassen.
- Abb. 6.5: UV/Vis-Spektrum der Titration von 0.02 mM H_4L^{15} und 0.2 mM DIEA mit Fe^{3+} in DMSO und Änderung der Absorption bei 341 nm.
- Abb. 6.6: UV/Vis-Spektrum der Titration von 0.02 mM H_4L^{15} und 0.2 mM DIEA mit Cu^{2+} in DMSO und Änderung der Absorption bei 365 nm.
- Abb. 6.7: UV/Vis-Spektrum der Titration von 0.02 mM H_4L^{15} und 0.2 mM DIEA mit Ni^{2+} in DMSO und Änderung der Absorption bei 368 nm.
- Abb. 6.3: Synthese des Vanadiumkomplexes (**29**) von H_4L^{15} (postulierte Struktur).
- Abb. 6.8: Schematische Darstellung der Liganden H_2L^{16} , H_2L^{17} und H_4L^{18}
- Abb. 6.9: ESI-Massenspektrum von $[L^{16}(VO)_2O]$ (**31**) und postulierte Strukturen der dinuklearen Komplexe.
- Abb. 6.10: ESI-Massenspektrum von **31** nach Kristallisation aus Acetonitril.
- Abb. 6.11: ESI-Massenspektrum von $[L^{18}(VO)_2O]$ (**32**) und vermutete Strukturen der dinuklearen Komplexe.
- Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Oxovanadium(V)-Komplexe **11-18** mit dreizähligen Liganden; $R^1 =$ „dritter Donorarm“; $R^2 = OH, H$; $L = O, OiPr$; rechts: Kristallstruktur von **13**.
- Abb. 7.2: Vergleich der Koordinationsumgebung von **13** (links) mit dem nativen Zentrum der aus einer Braunalge isolierten und kristallographisch charakterisierten Vanadium-Haloperoxidase.
- Abb. 7.3: Oxygenierung von Sulfiden zu Sulfoxiden.
- Abb. 7.4: Komplexe **19-26**; $M = VO, Cu$; $R^1 = o-C_6H_4, CH_2CH_2$; $R^2 = OH, H$; rechts: Kristallstruktur von **20**.
- Abb. 7.5: Der Ligand H_3L^{13} und die Kristallstruktur des Eisen(III)-Komplexes von **28** (rechts).

TABELLEN

- Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **9** und **10**.
- Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H_2L^8 .
- Tab. 3.3: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **11**, **12a** und **13**.
- Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **14**, **17** und **18**.
- Tab. 3.5: Ausgewählte spektroskopische Daten von **11-18**; ^a aufgenommen in CD_3CN ; ^b in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; ^c in CD_3OD , Peakverhältnis 10:1; ^d in CD_3OD , Peakverhältnis 7:1.
- Tab. 3.6: Wasserstoffperoxid-vermittelte Oxygenierung von Ethylphenylsulfid (PhSEt) in Gegenwart von **11-18**; ^a Ausbeute bzgl. PhSEt; ^b Turnovernumber aller Oxidationsprodukte bzgl. des Katalysators ($\text{TON} = \{[\text{SO}] + [\text{SO}_2]\} / [\text{V}]$).
- Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H_2L^{12} .
- Tab. 4.2: Schematische Übersicht über die Komplexe **19-27** und die verwendeten Liganden.
- Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **20**.
- Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **23**, **24** und **27**.
- Tab. 4.5: Ausgewählte IR-, ESR- und elektrochemische Daten für **19-22**; ^a in KBr; ^b in DMSO bei 77 K; ^c für Redoxpaar $\text{VO}^{3+}/\text{VO}^{2+}$ in wasserfreiem DMF mit 0.1 M TBAH (vs. AgCl/Ag).
- Tab. 4.6: Ausgewählte IR-Daten und Redoxpotentiale für **23-26**; ^a in KBr; ^b für Redoxpaar $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ in wasserfreiem DMF mit 0.1 M TBAH.
- Tab. 4.7: Wasserstoffperoxid-vermittelte Oxygenierung von Ethylphenylsulfid (PhSEt) durch **19-22** bei RT; ^a Niederschlag.
- Tab. 4.8: TBHP-vermittelte Oxygenierung von *n*-Decan in Gegenwart von **19-22** nach 3 h bei 80 °C; *n*-Decan:TBHP:V = 50:100:1; ^a keine Trennung.
- Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H_3L^{13} .
- Tab. 5.2: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe mit H_3L^{13} und H_3L^{14} in Acetonitril (10^{-4} M).
- Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **28**.
- Tab. 5.4: Ausgewählte Infrarot-Spektrendaten der Eisen-Komplexe und freien Liganden.
- Tab. 6.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H_4L^{15} .

1 EINLEITUNG

1.1 Metalle *in vivo*

Metalle sind für lebende Organismen von großer Bedeutung, um Stoffwechselprozesse aufrecht zu erhalten. Sie werden in zwei Gruppen eingeteilt: Mengenelemente wie Natrium, Kalium oder Calcium werden als Elektrolyte, zur Signalübertragung oder zum Aufbau eines Skeletts benötigt. Spurenelemente, wie beispielsweise Eisen, Zink, Kupfer oder Mangan, liegen nicht in freier, sondern in gebundener Form vor und übernehmen in Enzymen sowohl funktionelle als auch strukturelle Aufgaben.

Metalloenzyme bestehen aus einem langkettigen Polypeptid, dem Apoenzym, und einem oder mehreren koordinierten Metallionen. Die Gestalt eines Enzyms hängt von der Primär- (Aminosäuresequenz), der Sekundär- (α -Helix und β -Faltblatt), der Tertiär- (räumliche Anordnung) sowie ggf. der Quartärstruktur (Zusammenlagerung mehrerer Peptidketten) ab. Die Koordination von Metallen beeinflusst ebenfalls die Struktur des Enzyms.¹

Metalloenzyme sind Katalysatoren, die den Ablauf lebenswichtiger chemischer Reaktionen unter milden Bedingungen in wässriger Lösung erst ermöglichen und erleichtern. Während der Evolution haben sie höchste Selektivität und Ökonomie erreicht. Dabei übernehmen Metalle einerseits eine strukturbestimmende Rolle. Andererseits sind sie für die Funktionsweise des Enzyms verantwortlich: Sie binden Substrate, sodass diese während einer Reaktion in einer günstigen Konformation vorliegen. Sie ändern reversibel ihre Oxidationsstufe und ermöglichen Redoxreaktionen. Sie polarisieren und aktivieren kovalente Bindungen des koordinierten Substrats, wodurch Bindungsknüpfungen oder -spaltungen (z. B. Hydrolysen) am Substrat erleichtert werden.^{2,3}

1.2 Vanadium in Enzymen und Naturstoffen

Das Interesse an Vanadium stieg rapide, nachdem dieses Element in verschiedenen Organismen, wie Seescheiden, Algen und Pilzen, nachgewiesen werden konnte.^{4,5} Es ist essentieller Bestandteil der aus diesen Lebewesen isolierten Haloperoxidasen und Nitrogenasen.⁶ Das Metall ist in Form der Vanadate, z. B. H_2VO_4^- , wasserlöslich; seine Konzentration in Meerwasser beträgt mit 30 nM etwa ein Drittel der Konzentration von Molybdat.

Der Fliegenpilz *Amanita muscaria* reichert das Metall aus dem Boden bis auf 200 ppm an. Der isolierte Naturstoff Amavadin (Abb. 1.1) ist ein seltenes Beispiel für einen oxo-freien, sog. nackten Komplex, was durch die Koordination von zwei vierzähligen sauerstoffreichen *S,S*-2,2'-Hydroxyiminodipropionsäure-Liganden möglich wird. Dieser siderophor-ähnliche Chelatligand bindet Vanadium besser als jedes andere Metall ($\log K_2 = 23$).⁷ Amavadin kann reversibel oxidiert werden und katalysiert eine Reihe von Redoxreaktionen u.a. die oxidative Kupplung von Thiolen zu Disulfiden in Abwesenheit von Wasserstoffperoxid. Mit Wasserstoffperoxid kann es Halogenierungen, Hydroxylierungen und Oxygenierungen katalysieren.⁸ Welche Rolle die Verbindung für den Pilz spielt, wurde jedoch noch nicht aufgeklärt.⁹

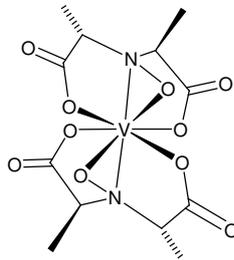


Abb. 1.1: Amavadin-Dianion aus dem Fliegenpilz *A. muscaria* mit achtfach koordiniertem Vanadium.¹⁰

Nitrogenasen, die beispielweise in stickstoff-fixierenden Nitrosomas-Bakterien wie *Azotobacter* vorkommen, ermöglichen die Reduktion von molekularem Stickstoff. Pro Jahr werden dadurch 10^8 Tonnen Stickstoff dem Boden zugeführt. In den meisten Fällen ist im aktiven Zentrum des Enzyms das frühe Übergangsmetall Molybdän wichtiger Bestandteil eines Eisen-Schwefel-Clusters.¹¹ Eine Alternative zu diesen Enzymen stellen die Vanadium-Nitrogenasen dar,¹² die vergleichbar aufgebaut sind. Sowohl V- als auch Mo-Nitrogenasen verfügen über ein aktives Clusterzentrum mit einer Heterocuban- MFe_3S_4 -Teilstruktur (Abb. 1.2).¹³ Vanadium wird wie bei den Haloperoxidasen über den Imidazolrest eines Histidins am Proteingerüst fixiert. Die Aktivität in Bezug auf Distickstoffreduktion im Vergleich zur Mo-Nitrogenase ist etwas geringer. Es wird mehr Wasserstoff produziert und mehr Adenosintriphosphat (ATP) verbraucht; nachteilig ist außerdem die geringfügige Bildung von Hydrazin. Während der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak (in Form von Ammoniumionen) wechselt die Oxidationsstufe des Vanadiums zwischen +II und +IV.^{14,15}

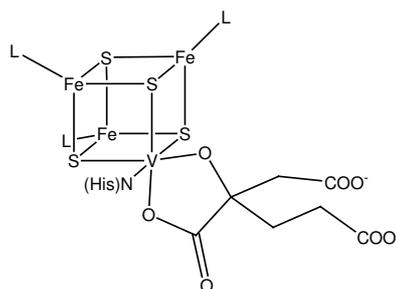


Abb. 1.2: Clusterzentrum in Eisen-Vanadium-Nitrogenasen.

Des Weiteren sind monomere, pentavalente Vanadium-Verbindungen als Inhibitoren verschiedener Enzyme, wie Phosphatasen, ATPasen und Ribonukleasen, wirksam; eine stimulierende Wirkung von Phosphorylierungsenzymen ist dagegen selten.^{16,17} Trigonal bipyramidale Spezies stellen Übergangszustandsanaloga während der Phosphathydrolyse dar und blockieren den für Phosphat vorgesehenen Bindungsort.¹⁸

Bemerkenswert ist zudem der insulin-mimetische Effekt von Vanadat bzw. Vanadium-Komplexen.^{19,20} Der Insulin-Metabolismus ist außerordentlich kompliziert aufgebaut, und seine Details sind zum heutigen Zeitpunkt noch nicht vollständig verstanden. Naheliegender ist jedoch die Beteiligung einer Protein-Tyrosin-Phosphatase.²¹ Im Detail geht man davon aus, dass Vanadat die Konzentration an Insulin dadurch steigert, dass eine Regulator-Protein-Phosphatase, die äußerst empfindlich gegenüber diesem Metall ist, kompetitiv gehemmt wird. Letztendlich ist die Phosphatase-Inhibierung stark von der Struktur der Komplexe, der Oxidationsstufe am Vanadium und der Natur der Phosphatase selbst abhängig und variiert innerhalb einiger Größenordnungen.^{22,23} Vor allem Arbeiten von Orvig^{24,25}, Crans²⁶ und Rehder²⁷ aufbauend auf Maltolato- bzw. Picolinatokomplexen von Vanadium ermöglichen vielleicht in Zukunft eine medizinische Anwendung zur Behandlung von Diabetes.

1.2.1 Vanadiumabhängige Peroxidasen

Bestimmte Metalloenzyme katalysieren die partielle Oxidation von nichtaktivierten Substraten wie Kohlenwasserstoffen sowie Aminen, Thiolen und Halogeniden mit Hilfe von Sauerstoff oder Peroxid. Die Mehrzahl der in der Natur vorkommenden Peroxidasen sind Hämeisen-enthaltende Enzyme, die mit Cytochrom P-450 verwandt sind. Sie vermitteln beispielsweise die Umwandlung von Benzol zu Phenol durch Aktivierung von Sauerstoff.²⁸ Desweiteren existieren mangan- und vanadiumhaltige Peroxidasen sowie Nichtmetallperoxidasen.²⁹

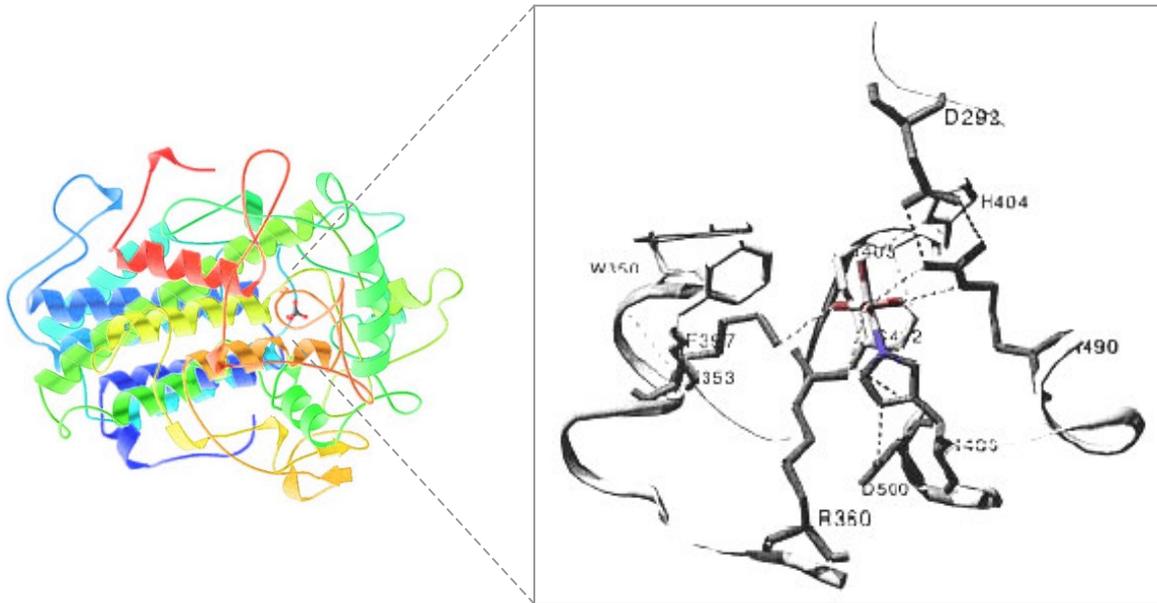


Abb. 1.3: Die aus dem Pilz *Curvularia inaequalis* isolierte vanadiumabhängige Chloroperoxidase.^{30,31}

Eine interessante Gruppe vanadiumabhängiger Enzyme, die in roten und braunen Meeresalgen, in Flechten und in niederen Pilzen vorkommen, sind die Haloperoxidasen (VHPO). Diese sind in der Lage, die Halogenidionen Chlorid, Bromid und Iodid mit Hilfe von Wasserstoffperoxid zu Hypohalogeniten zu oxidieren und auf diesem Wege für Halogenierungen bioverfügbar zu machen. Den Algen dienen halogenierte Kohlenwasserstoffe als Biozide zur Abwehr von Fremdorganismen.³²

Der Schimmelpilz *Curvularia inaequalis* enthält eine vanadiumabhängige Chloroperoxidase, die die Synthese von Hypochloriger Säure katalysiert, mit deren Hilfe er die Zellwände befallener Pflanzen schädigt. Die Chloroperoxidase konnte sowohl in der nativen (Abb. 1.3)³⁰ als auch in der Peroxo-Form³³ kristallographisch charakterisiert werden. Ihr aktives Zentrum enthält Vanadium in der Oxidationsstufe +V, welches kovalent über den Imidazolstickstoff eines Histidinrests sowie mehrfach über Wasserstoffbrücken mit dem Apoprotein verankert ist. In der nativen Form liegt eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre vor, in der Histidin apical gebunden ist und die dazu *trans* orientierte Hydroxygruppe zu distalem Histidin gerichtet ist. In Anwesenheit von Peroxid verändert sich die Geometrie in Richtung einer tetragonalen Pyramide mit axialer Oxo-Funktion sowie basal koordiniertem Peroxid und Histidin (Abb. 1.4). Die Oxidationsstufe des Metalls ändert sich während der Katalyse nicht.

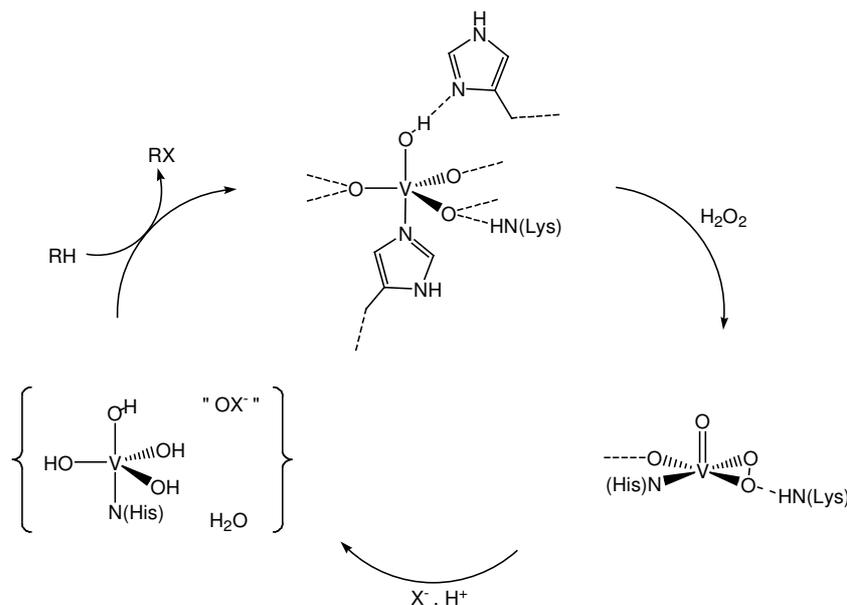


Abb. 1.4: Von Butler *et al.* vorgeschlagener Mechanismus der Halogenid-Oxidation bzw. Halogenierung durch Vanadium-Peroxidase. a) Natives und b) Peroxo-Zentrum.³⁴

Marine Organismen, wie z. B. die Braunalge *Ascophyllum nodosum* setzen halogenierte Verbindungen als Biozide zur Abwehr von Fremdorganismen ein.³⁵ Die Entstehung einer großen Menge natürlicher, teilweise atmosphärenchemisch relevanter Halogenkohlenwasserstoffe ist ebenfalls auf derartige Spezies zurückzuführen.³⁶

Bei den Meeresorganismen ist insbesondere die Bromierung von Bedeutung. Die eigentlich bromierende Spezies ist vermutlich Hypobromit. Das enthaltene Vanadium übernimmt dabei die Koordination und Aktivierung von Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Ionen. In aktivierter Form sind diese Ionen in der Lage, Bromid zu oxidieren (Abb. 1.4).³⁷ Strukturuntersuchungen an der Bromperoxidase der Braunalge *A. nodosum* oder der Rotalge *Corallina officinalis* ergaben die gleiche Koordinationsumgebung wie bei dem Enzym von *C. inaequalis*.^{38,39}

Bemerkenswert ist, dass vanadiumabhängige Bromperoxidasen (VBPO) nicht nur Bromid, sondern auch schwefelhaltige Substrate akzeptieren. Thioether werden offenbar so in das aktive Zentrum eingelagert, dass sie von vanadatkoordiniertem Peroxid zu Sulfoxiden umgesetzt werden. Die VBPO ist in der Lage, den unsymmetrischen Thioether 1-Thiaindan mit einem Enantiomerenüberschuss von 91 % zum entsprechenden Sulfoxid zu oxygenieren. Im Gegensatz zur Bromid-Oxidation, die in einem schmalen pH-Bereich um 6.5 katalysiert wird, bleiben Ausbeute und Selektivität bei der Sulfoxygenierung zwischen pH 4 und pH 8 nahezu konstant.⁴⁰

1.3 Koordinationschemie von Vanadium

1.3.1 Modelle für die Koordinationsumgebung von Vanadium-Haloperoxidasen

Wasserstoffbrückenbindungen sind ubiquitär in biologischen Systemen. In Enzymen dienen sie zunächst der Strukturgebung innerhalb des Apoenzyms. Desweiteren ermöglichen sie die Fixierung von Substraten, die über elektronegative Sauerstoff- und Stickstofffunktionen verfügen und tragen dazu bei, dass die kovalenten Bindungen des Substratmoleküls polarisiert und für heterolytische Umsetzungen leichter zugänglich sind.

Als Beispiel sei hier die Alkalische Phosphatase erwähnt, bei der die Hydrolyse von zwei Zinkionen übernommen wird, die sich in einem Abstand von 3.9 Å zueinander befinden.^{41,42} Phosphorsäureester koordinieren bei der Reaktion über ein Sauerstoffatom an ein Zinkion. Die Konformation des Substrats wird zusätzlich durch zwei Wasserstoffbrücken ausgehend von einer Guanidiniumgruppe zu zwei weiteren Sauerstoffatomen fixiert (Abb. 1.5). Ein an das zweite Zinkzentrum koordiniertes Hydroxidion ist nun in der Lage, das Substrat nukleophil anzugreifen, was in den darauffolgenden Schritten zu einer Abspaltung von Alkoholat und anschließender Freisetzung von Phosphat führt.⁴³

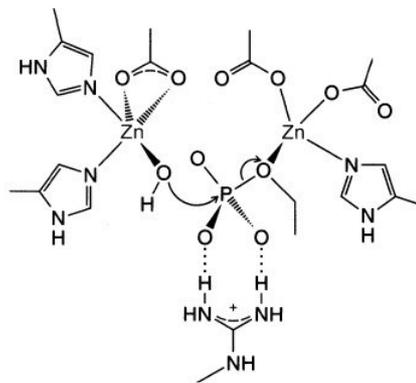


Abb. 1.5: Fixierung des Substrats durch Wasserstoffbrücken bei der Phosphorsäuremonoester-Hydrolyse durch die Alkalische Phosphatase.

Bei den Haloperoxidasen besteht die Aufgabe von Wasserstoffbrücken im aktiven Zentrum in erster Linie in der Fixierung von Vanadat, welches koordinativ ausschließlich über einen Imidazolrest gebunden wird. Zweitens sorgen die Wasserstoffbrücken für eine Aktivierung von koordiniertem Peroxid und beschleunigen die Oxygenierung der Halogenide. Bei pH-Werten über 7 und daraus resultierender Deprotonierung des aktiven Zentrums geht die Aktivität von Vanadiumhaloperoxidasen zurück.⁴⁴

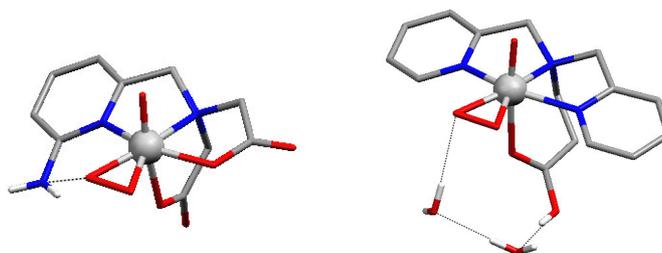


Abb. 1.6: Von Butler et al. (links) und Rehder et al. (rechts) untersuchte Modellverbindungen mit Peroxozentrum sowie intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken.

Die Arbeitsgruppen um Butler und Rehder untersuchten, wie sie die aktive Peroxo-Umgebung des Zentralatoms in vanadiumabhängigen Haloperoxidasen (VHPO) anhand von Modellverbindungen nachempfinden können. Beide Gruppen verwenden vierzählige Chelatliganden mit Carbonsäure- und Pyridinresten (Abb. 1.6). Im Kristall des von Rehder et al. dargestellten Peroxo-Komplexes ist das Metall äquatorial von den Stickstoffatomen des tertiärenamins und den beiden Pyridinresten sowie von Peroxid umgeben. Von einem Wasser-Solvatmolekül ist eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoffatom des Peroxoliganden gerichtet.⁴⁵ In der von Butler et al. gewählten Koordinationsumgebung befindet sich in *ortho*-Stellung zum Pyridinstickstoff ein an das Metall nicht koordinierender Aminorest. Dieser ist so orientiert, dass eine Wasserstoffbrücke zum koordinierten Peroxid im Festkörper und in Lösung vorliegt, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen.⁴⁶

1.3.2 Vanadiumkomplex-vermittelte Oxidationen

Übergangsmetallkomplexe in hohen Oxidationsstufen bzw. ihre Oxide sind vor allem für oxidative Umwandlungen geeignet. Außerdem sind ihre Peroxokomplexe, die in Gegenwart von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder organischen Hydroperoxiden entstehen, gebräuchliche Oxidationsmittel. Häufig sind Selektivitäten und Ausbeuten besser als bei der Verwendung organischer Oxidantien. Die große Bedeutung speziell von Vanadiumverbindungen wurde schon vor der Entdeckung dieses Metalls in marinen Organismen und Pilzen erkannt.

Komplexe und Salze von Vanadium sind redoxaktiv und besitzen ein beträchtliches synthetisches Potential bei der Umsetzung bzw. Funktionalisierung von aliphatischen und

aromatischen Kohlenwasserstoffen. Im folgenden werden einige ausgewählte organische Redoxreaktionen vorgestellt, an denen das frühe Übergangsmetall beteiligt ist.

Peroxo-Picolinat- und 2,6-Pyridindicarboxylat-Komplexe von Vanadium ermöglichen die direkte Hydroxylierung von Benzol oder Toluol am Ring in nichtprotischen Lösungsmitteln in 55%-iger Ausbeute. Bei der Verwendung von unverzweigten Alkanen entstehen Gemische der isomeren aliphatischen Alkohole und Ketone jeweils in geringen Mengen von unter 3%.⁴⁷ Die Vanadylacetylacetonat-vermittelte Epoxidierung von Allylalkoholen mit organischen Hydroperoxiden bietet einen guten Zugang zu Epoxyalkoholen mit Ausbeuten von über 95%.⁴⁸ Nicht-funktionalisierte Olefine wie Cyclohexen reagieren mit Sauerstoff in Gegenwart katalytischer Mengen Tris(acetylacetonato)-vanadium(III) zu Cyclohexenoxid, 2-Cyclohexen-1-ol und 2-Cyclohexen-1-on.⁴⁹ Relativ einfach gelingt die Dehydrogenierung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen, deren Anwendung jedoch aufgrund konkurrierender C-H- und C-C-Bindungsspaltungen limitiert ist. Aliphatische sekundäre Alkohole werden in Gegenwart katalytischer Mengen Vanadylacetylacetonat durch *t*-Butylhydroperoxid zu Ketonen oxidiert, während primäre Alkohole nicht angegriffen werden.⁵⁰ Zuletzt sei noch die oxidative Kupplung von Phenolen zu Biphenolen mit VOF₃ oder VOCl₃ zu nennen. Die Reaktion wurde u.a. in einem Schlüsselschritt bei der Totalsynthese des Naturstoffs Maritidin verwendet.⁵¹

1.3.3 Mechanismus der Sulfidoxidation

Vanadiumkomplexe sind ebenfalls in der Lage, in Gegenwart von Peroxiden tertiäre Amine zu *N*-Oxiden, aromatische primäre Amine zu Nitroverbindungen oder Sulfide zu Sulfoxiden zu oxygenieren. Die asymmetrische Oxidation von 2-Bromthioanisol gelingt mit 78 % ee mit Vanadylacetylacetonat und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines chiralen Schiffbase-Liganden.⁵²

Der Mechanismus der Vanadiumkomplex-katalysierten Oxygenierung von Sulfiden ist mit dem der Oxidation von Halogeniden durch VHPO (Abschnitt 1.2.1) vergleichbar. Zur Aufklärung des Ablaufs untersuchten Pecoraro et al. den Oxo-transfer von tripodalen Oxo-Peroxo-Vanadium(V)-Komplexen auf Thioanisol. Als Produkte entstehen hierbei Methylphenylsulfoxid und in geringen Mengen das entsprechende Sulfon. Wichtigstes Ergebnis war, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei der Halogenidoxidation durch Ansäuern erhöht. Diese Erhöhung erreicht ihr Maximum bereits bei einem 1:1-Verhältnis von Komplex zu Säure.

Abbildung 1.7 zeigt den Katalysezyklus dieser Oxygenierung. In saurer Lösung liegt der Dioxokomplex (A) protoniert vor. In Gegenwart von Wasserstoffperoxid bildet sich schließlich aus dem Oxo-Hydroxo-Vanadium(V)-Komplex (B) die entsprechende Oxo-Hydroperoxo-Spezies (C), die leicht Wasser abspaltet. Die freigewordene Koordinationsstelle kann somit ebenfalls vom Peroxoliganden besetzt werden, was zu der stabileren *side-on* Koordination führt (D). Aufgrund der Protonierung des Peroxoliganden im sauren Milieu wird eine heterolytische Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung erleichtert. Komplex D wird am Peroxoliganden nukleophil vom Thioether-Substrat angegriffen.

Nach dem Oxo-Transfer liegt erneut der Dioxovanadium-Komplex A vor und der Katalysezyklus beginnt von neuem. Während des Zyklus ändert sich ausschließlich die Oxidationsstufe von Sauerstoff.

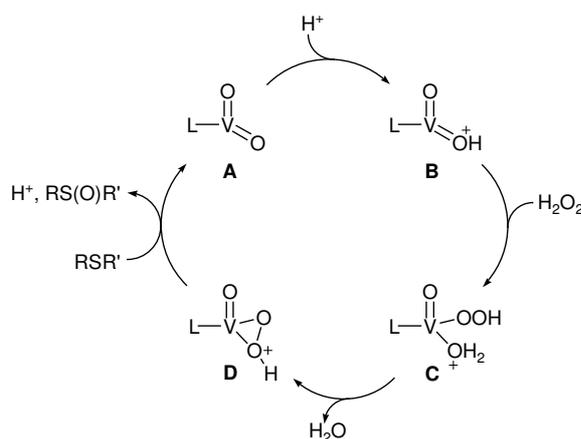


Abb. 1.7: Katalysezyklus für die Sulfid-Oxygenierung durch Monoperoxo-Vanadium(V)-Komplexe nach Pecoraro et al.⁵³

Bemerkenswert ist, dass bei der Oxygenierung von Sulfiden keine Protonen verbraucht werden, d. h. die Reaktion verläuft wie oben erwähnt in Gegenwart katalytischer Mengen Säure. Anders verhält es sich bei der enzym- bzw. komplexkatalysierten Oxidation von Halogeniden. Bei jedem Substrat-Umsatz wird ein Äquivalent Säure benötigt, so dass die Zugabe stöchiometrischer Mengen in Bezug auf Halogenidionen erforderlich ist.

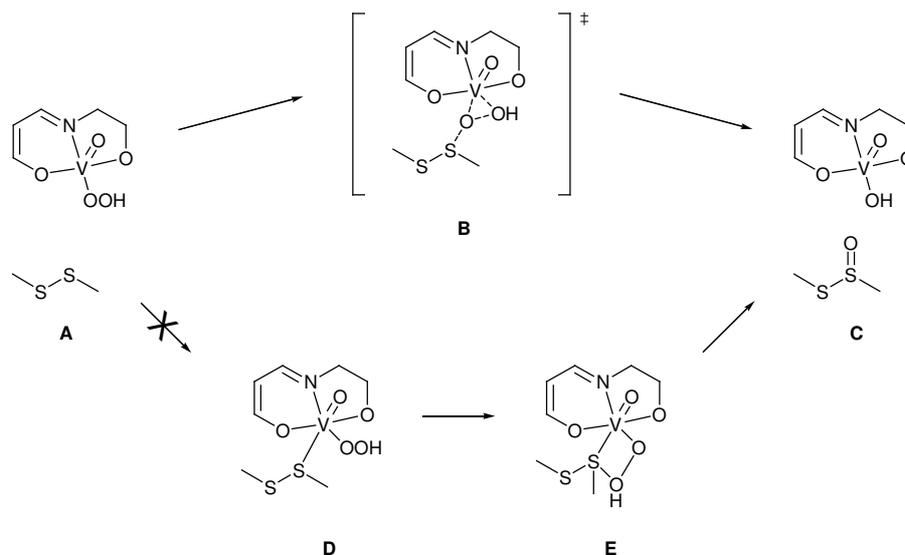


Abb. 1.8: Von Maseras et al. berechneter Mechanismus der Disulfidoxigenierung.

Maseras et al. betrachteten den Ablauf der Vanadium(V)-Salicylaldimin-Komplex-vermittelten Oxygenierung von Disulfiden theoretisch mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden.⁵⁴ Das O,N,O-Ligandengerüst wurde bei der Berechnung von Oxoperoxokomplexen und Übergangszuständen entsprechend vereinfacht. Abbildung 1.8 zeigt einen wahrscheinlichen Verlauf als direkte Übertragung eines Sauerstoffatoms des Peroxids auf ein Schwefelatom des Disulfids. Die simultane Bildung der S–O-Bindung und das Aufbrechen der O–O-Bindung (B) ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Abb. 1.8).

Als Alternativroute zum direkten Oxo-Transfer wurde die „Insertion“ des Substrats in die Peroxogruppe diskutiert. Hierfür müsste das Substrat zunächst an das Zentralatom des Komplexes koordinieren (D). Dieser Schritt lag nahe, da Vanadium-Schwefel-Bindungen zuvor bei vielen Verbindungen beobachtet wurden.⁵⁵ Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich die V-S-Bindung bei der Berechnung des Intermediats dehnt, d. h. die Reaktanden wieder in ihren getrennten Anfangszustand zurückkehren und nicht zu dem in Abb. 1.8 gezeigten Vierring-Zwischenprodukt (E) weiterreagieren.

2 ZIELSETZUNG

Sekundäre Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräfte, Stapelung von Aromaten oder Wasserstoffbrückenbindungen regeln wichtige Schritte während der Bindung und der Umsetzung eines Substratmoleküls durch ein Metalloenzym.

Der Einfluss von Wasserstoffbrücken bei der Kupfer(II)-Komplex-vermittelten Hydrolyse eines Phosphodiesters wurde von der Arbeitsgruppe Krämer beschrieben.^{56,57} Wie in den Phosphatasen wird das Phosphatester-Substrat am Metallzentrum fixiert und zusätzlich durch Wasserstoffbrücken für die Hydrolyse aktiviert.

Entsprechende synthetische Modellsysteme für redoxaktive Enzyme wurden bislang nicht untersucht. Da Wasserstoffbrückenbindungen bei der Substratoxidation durch Vanadium-Haloperoxidasen eine wichtige Rolle spielen, standen biomimetische Vanadium(V)-Komplexe im Mittelpunkt dieser Arbeit:

- 1) Es sollten neue Oxovanadium-Komplexe mit funktionalisierten Seitengruppen synthetisiert werden. Diese Gruppen sollten in der Lage sein, mit dem „katalytischen Zentrum“ des Komplexes in Form von Wasserstoffbrücken wechselzuwirken.
- 2) Die Ligandensynthese sollte so gestaltet sein, dass das Ligandengerüst leicht diversifiziert werden kann. Verbindungen mit einer Imingruppe sind hierfür sehr gut geeignet.

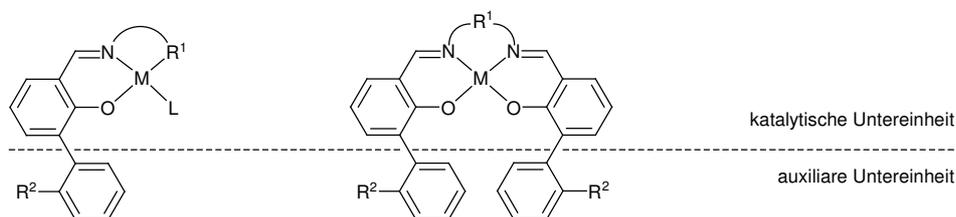


Abb. 2.1: Typen funktionalisierter Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden sollten. M = Metallzentrum, L = Ligand oder Solvensmolekül, R = Funktionalisierung.

3 VHPO-MODELLVERBINDUNGEN

3.1 Synthese der verwendeten Aldehyde

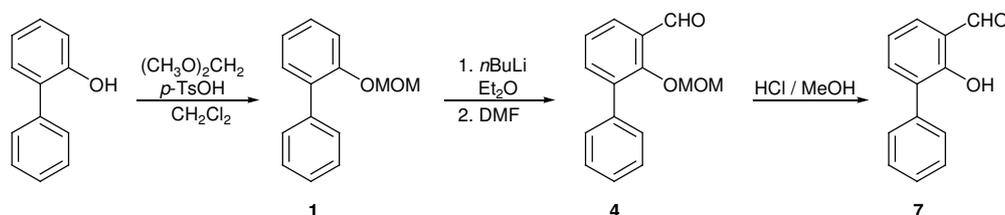


Abb. 3.1: Dreistufige Synthese der Aldehyde am Beispiel von **7** (MOM = Methoxymethyl).

Die in dieser Arbeit verwendeten Aldehyde 2-Hydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (**7**), 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (**8**) und 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd (**9**) wurden ausgehend von 2-Phenylphenol bzw. 2,2'-Biphenol in drei Stufen synthetisiert. Zunächst wurde die Hydroxyfunktion nach einer Variante von Yardley et al. mit Dimethoxymethan unter saurer Katalyse methoxymethyl(MOM)-geschützt, so dass auf den Einsatz von Methoxymethylchlorid verzichtet werden konnte.⁵⁸ Die Ausbeute des im Falle von 2,2'-Biphenol erwünschten zweifachgeschützten Produkts **2** war mit 23 % relativ gering. Jedoch konnte das vorwiegend entstandene einfachgeschützte Biphenolderivat **3** zusammen mit dem Edukt leicht durch Ausschütteln mit Natronlauge zurückgewonnen und wiederverwertet werden. Im zweiten Schritt wurde nach einer Methode von Pu et al.⁵⁹ mit *n*-Butyllithium selektiv in *ortho*-Stellung ein- bzw. zweimal deprotoniert und mit DMF die Aldehydfunktion eingeführt. Die Schutzgruppe der Verbindung **4** (bzw. **5** und **6**) wurde mit *in situ* dargestelltem Chlorwasserstoff entfernt (Abb. 3.1) und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

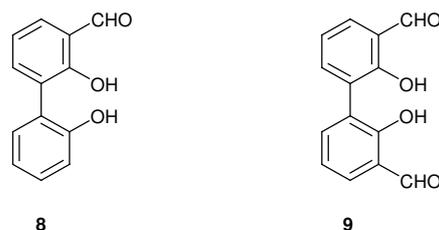


Abb. 3.2: Die analog zu **7** dargestellten Aldehyde **8** und **9**.

Aus einer Hexan-Ethylacetat-Lösung des Dialdehyds **9** entstanden durch langsames Verdunsten farblose Kristalle, deren Charakterisierung röntgenstrukturanalytisch an einem Einkristall erfolgte. Relevante Daten des analysierten Kristalls, der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind im Anhang zusammengefasst.

Als alternative Zwischenverbindung für die Synthese von **9** wurde 2,2'-Bis-(2-methoxyethoxymethoxy)-biphenyl (**10**) aus 2,2'-Biphenol und 2-Methoxyethoxymethylchlorid durch Deprotonierung mit Natriumhydrid dargestellt. Eine entsprechende Funktionalisierung zum Aldehyd analog zu **1** gelang jedoch nicht. **10** kristallisiert aus Diethylether in Form farbloser Nadeln. Seine Struktur ist in Abb. 3.3 (rechts) gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **9** und **10** werden in Tab. 3.1 verglichen.

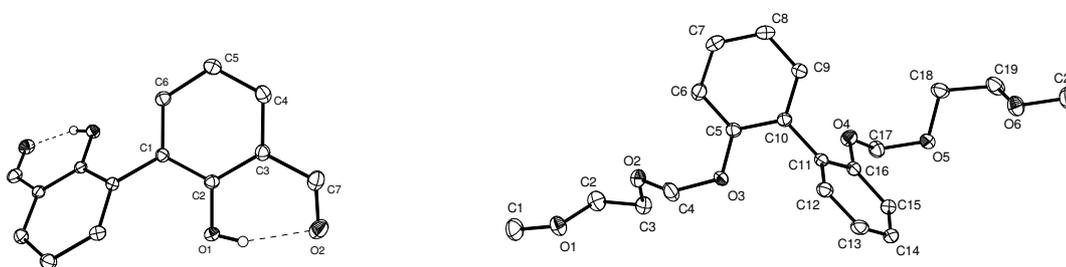


Abb. 3.3: Molekulare Strukturen von **9** (links) und **10**. Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

3.1.1 Strukturbeschreibung von **9** und **10**

9 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Fdd2. Die Elementarzelle enthält acht Moleküle. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0371$ und $wR2 = 0.0975$. Kristalldaten, Messbedingungen und Details der Strukturverfeinerung sind für **9** und **10** im Anhang aufgelistet.

Die Struktur von **9** mit vollständiger Atombezeichnung ist als Ellipsoidplot in Abb. 3.3 (links) dargestellt. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.1 zusammengefasst und entsprechen erwarteten Werten. Die beiden Ringe sind im Kristall um $47.82(1)^\circ$ gegeneinander verdreht. Das phenolische und das Carbonyl-Sauerstoffatom sind intramolekular wasserstoffverbrückt ($d[\text{O1}\cdots\text{O2}] = 2.614(2) \text{ \AA}$).

Die Kristallstruktur von **10** ist in Abb. 3.3 (rechts) gezeigt. Die Verbindung kristallisiert im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Alle

Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0512$ und $wR2 = 0.1324$. Die beiden Ringe sind im Kristall um $-66.66(1)^\circ$ gegeneinander verdreht. Alle Bindungslängen und -winkel (Tab. 3.1) liegen bei beiden Verbindungen in dem für substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe erwarteten Bereich.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **9** und **10**.

9		10	
O(1)-C(2)	1.3532(12)	O(2)-C(4)	1.3889(17)
O(2)-C(7)	1.2347(16)	O(3)-C(4)	1.4198(16)
O(1)···O(2)	2.614(2)	O(3)-C(5)	1.3682(15)
O(1)-C(2)-C(1)	119.49(8)	O(3)-C(5)-C(10)	115.76(10)
		O(2)-C(4)-O(3)	113.53(12)

3.2 Darstellung der Liganden

In Lösungen von Oxovanadaten, vor allem in Wasser, liegen bei unterschiedlichen Konzentrationen und verschiedenen pH-Werten Oligomere, sowie zahlreiche Protolysespezies, die sich in ihrer Koordinationszahl unterschieden, vor. In Anwesenheit mehrzähliger organischer Liganden verringert sich zwar die Anzahl der Koordinationsverbindungen in Lösung, dennoch wurden beispielsweise vom Vanadium-Citrat-System (V_2L_2) acht verschiedene Koordinationsarten strukturell charakterisiert.⁴ Dimerisierung tritt nicht nur in Wasser, sondern auch in unpolaren Solventien häufig auf.

Schiffbase-Liganden haben den Vorteil, dass sie leicht zugänglich und durch Variation des Amins in großer Vielfalt darstellbar sind. Harte Liganden-Donoratome wie Sauerstoff und Stickstoff stabilisieren Vanadium in den hohen Oxidationsstufen +IV und +V.

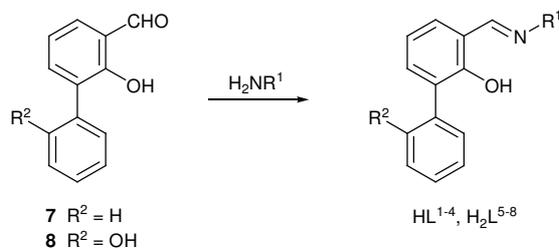


Abb. 3.4: Synthese der dreizähligen Schiffbasen.

Durch Iminkondensation äquimolarer Mengen des entsprechenden Salicylaldehyd-Derivats (**7** bzw. **8**) und eines primären Amins in Methanol oder Dichlormethan wurden die Liganden HL¹-HL⁴ bzw. H₂L⁵-H₂L⁸ synthetisiert (Abb. 3.4). Sie stellen neue Varianten der häufig verwendeten Salicylaldimine dar. Die Reaktionsbedingungen sind im einzelnen dem Experimentellen Teil zu entnehmen. Die Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Synthese von H₂L⁸ wurde bereits beschrieben.⁶⁰

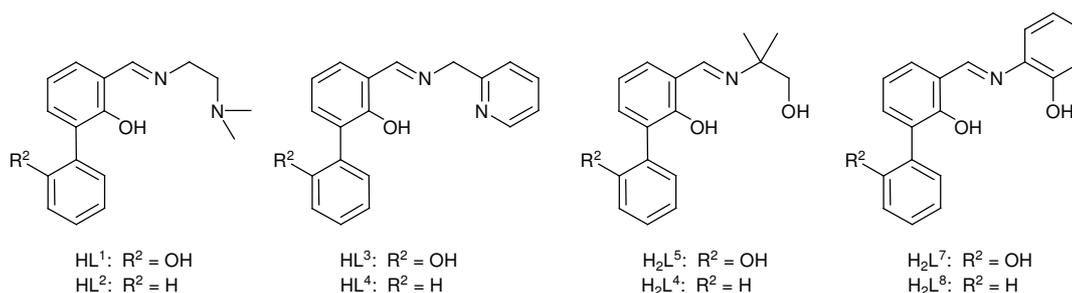


Abb. 3.5: Dreizählige Schiffbase-Liganden.

Die Liganden sind dreizählige, verfügen über einen N₂O- bzw. NO₂-Donorsatz und erlauben die Koordination einer *cis*-orientierten Dioxo-Einheit am Vanadiumzentrum. Abb. 3.5 zeigt die systematische Variation des Restes R¹. Als Amine wurden *N,N*-Dimethylethandiamin (HL¹, HL²), 2-(Aminomethyl)-pyridin (HL³, HL⁴), 2-Amino-2-methylpropanol (H₂L⁵, H₂L⁶) und 2-Aminophenol (H₂L⁷, H₂L⁸) verwendet.

Aus einer Hexan-Dichlormethan-Lösung des Liganden H₂L⁸ entstanden durch langsames Abkühlen gelbe Prismen, deren Charakterisierung röntgenstrukturanalytisch an einem Einkristall erfolgte. Relevante Daten des analysierten Kristalls, der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind im Anhang A.1 zusammengefasst.

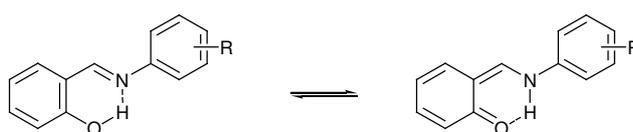


Abb. 3.6: Intramolekularer Wasserstofftransfer in *N*-Salicylidenanilinen

3.2.1 Strukturbeschreibung von H_2L^8

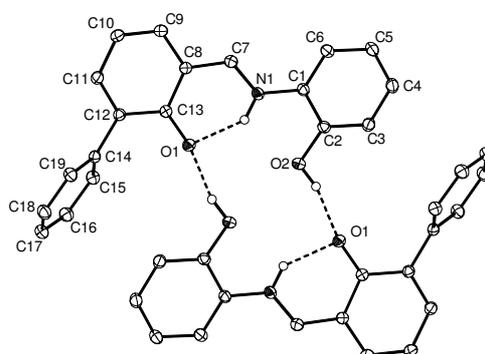


Abb. 3.7: Kristallstruktur des Liganden H_2L^8 (wasserstoffverbrücktes Dimer).

H_2L^8 kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0453$ und $wR2 = 0.1220$. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können Tab. 3.2 entnommen werden.

Die Salicylaldimin-Untereinheit ist nahezu coplanar mit einem maximalen Torsionswinkel ($C7-N1-C1-C6$) zwischen der $N1-C1$ -Bindung von $10.6(2)^\circ$. Die an Atom $C12$ geknüpfte Phenylgruppe steht $-56.3(1)^\circ$ aus dieser Ebene heraus. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke vom Typ $O\cdots HN$ befindet sich zwischen dem (chinoiden) phenolischen Sauerstoffatom und dem Iminstickstoffatom ($d[O1\cdots N1] = 2.602(1) \text{ \AA}$) und formt einen Sechsring. Die meisten Kristallstrukturen von Salicylaldimin gehören zu dem in Abb. 3.6 (links) gezeigten Phenol-Imin-Tautomer, chinoide Strukturen (Abb. 3.6, rechts) sind seltener.⁶¹ Bindungslängen und -winkel in ähnlicher Größe wurden bereits für 5-Chloro-*N*-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-salicylaldimin⁶² und *N*-(2-hydroxyethyl)-2-oxy-1-naphthaldimin⁶³ beschrieben. Zwei benachbarte Moleküle bilden im Kristall ein Dimer durch doppelte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen Sauerstoffatomen ($d[O1\cdots O2] = 2.662(1) \text{ \AA}$, Abb. 3.7), wodurch ein 14-gliedriger Pseudoring entsteht.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H_2L^8 .

H_2L^8			
C7-C8	1.413(1)	O1-C13-O8	120.86(1)
C7-N1	1.312(1)	C13-C8-C7-N1	-1.4(2)
C1-N1	1.409(1)	C7-N1-C1-C6	10.6(2)
O1 \cdots N1	2.602(1)	C13-C12-C14-C15	-56.3(1)
O2 \cdots O1	2.662(1)		

3.3 Synthese der Vanadium(V)-Komplexe

Wie in der Einleitung beschrieben, spielen Wasserstoffbrückenbindungen in biologischen Systemen eine entscheidende Rolle. Allgemein sind sie für die Sekundärstruktur des Proteins verantwortlich, und speziell im Falle der vanadiumabhängigen Haloperoxidasen tragen sie neben dem Imidazol-Liganden zur Fixierung der Vanadateinheit am Apoprotein bei. Im entscheidenden Reaktionsschritt der Halogenidoxidation tragen sie zu einer partiellen Polarisierung des Peroxo-Liganden bei, was den Oxo-Transfer auf das Halogenidion erleichtert.³⁵

Um den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Oxygenierung von Sulfiden zu untersuchen, wurde eine Serie von Oxovanadium(V)-Komplexen dargestellt (Abb. 3.8). Die Ligandensphäre wurde folgendermaßen gewählt: Zum einen wurde der dritte Donorarm des äquatorial koordinierten Biphenylliganden systematisch variiert; zum anderen besaß die zur koordinierenden Untereinheit benachbarte Phenylgruppe eine Hydroxygruppe in Reichweite zum Reaktionszentrum. Zum Vergleich wurden die gleichen Komplexe ohne die entsprechende OH-Funktion synthetisiert. In Abb. 3.5 sind die Liganden und in Abb. 3.7 ist die Synthese der Komplexe gezeigt. Die Darstellung erfolgte jeweils durch Reaktion von Oxo-tris(isopropoxy)-vanadium(V) und dem entsprechenden Liganden in alkoholischer Lösung oder Dichlormethan. Die Verbindungen wurden NMR- und IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie elementaranalytisch in Lösung bzw. im festen Zustand charakterisiert.

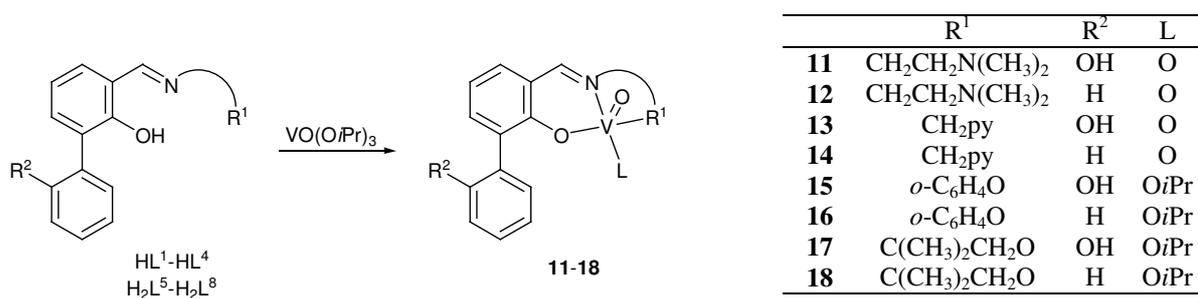


Abb. 3.8: Darstellung der Komplexe Oxovanadium(V)-Komplexe **11-18**.

Im Falle der Komplexe **11-14** entstanden während der Reaktion vermutlich zunächst die oktaedrischen Oxo-dialkoxo-Verbindungen, die jedoch nicht isoliert werden konnten. Durch Aufarbeitung und Umkristallisation in nicht getrockneten Lösungsmitteln wurden diese anschließend zu den fünffach koordinierten Dioxo-Komplexen hydrolysiert (Abb. 3.9).⁶⁴

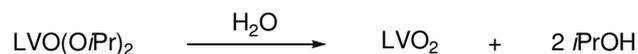


Abb. 3.9: Hydrolyse der Oxo-dialkoxo-Vanadium-Zwischenstufen.

3.3.1 Strukturbestimmung und -verfeinerung der Oxovanadium-Komplexe

Aus alkoholischen bzw. Dichlormethan-Lösungen wurden von den Komplexen **11**, **13**, **14**, **17** und **18** Einkristalle erhalten, die für strukturanalytische Untersuchungen geeignet waren. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Kristalldaten, Messbedingungen und Details der Strukturverfeinerung und Datensammlung dieser Verbindungen sind im Anhang A.1 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten sind ebenfalls im Anhang aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können den Tabellen 3.3 und 3.4 in Abschnitt 3.3.2 entnommen werden.

Verbindung **11** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die Elementarzelle enthält acht Moleküle. Sowohl die an den Kohlenstoffatomen als auch an den Heteroatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0555$ und $wR2 = 0.1338$. Die Kristallstruktur der Verbindung ist in Abb. 3.10 entlang zwei verschiedener Achsen gezeigt.

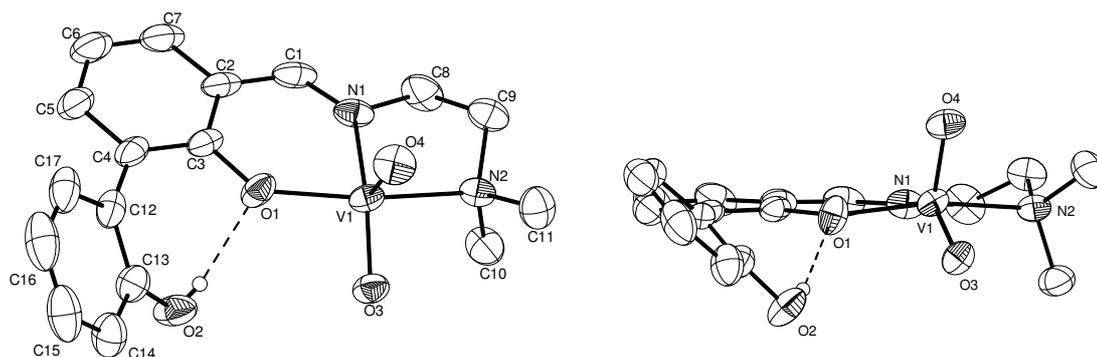


Abb. 3.10: Ellipsoidplot der 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **11**; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Verbindung **12a** (Abb. 3.11, links) wurde analog zu **11** und **12** synthetisiert. Der Schiffbase-Ligand dieses Komplexes wurde ausgehend von Salicylaldehyd dargestellt. **12a** kristallisiert aus Dichlormethan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0392$ und $wR2 = 0.1066$. Die Kristallstrukturen der beiden Dimethylaminoethyl-Derivate werden in Abschnitt 3.3.1 beschrieben und miteinander sowie mit den Strukturen der nachfolgenden Komplexe **13**, **14**, **17**, und **18** verglichen.

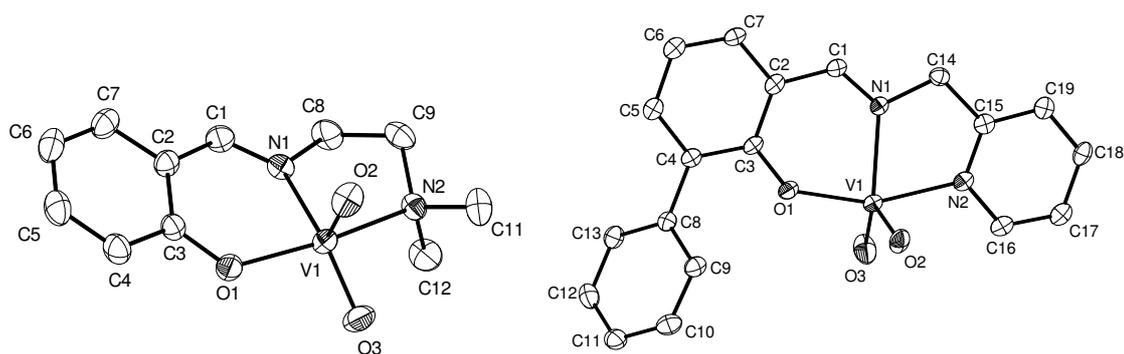


Abb. 3.11: Ellipsoidplots der 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **12a** (links) und **14** (rechts); Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

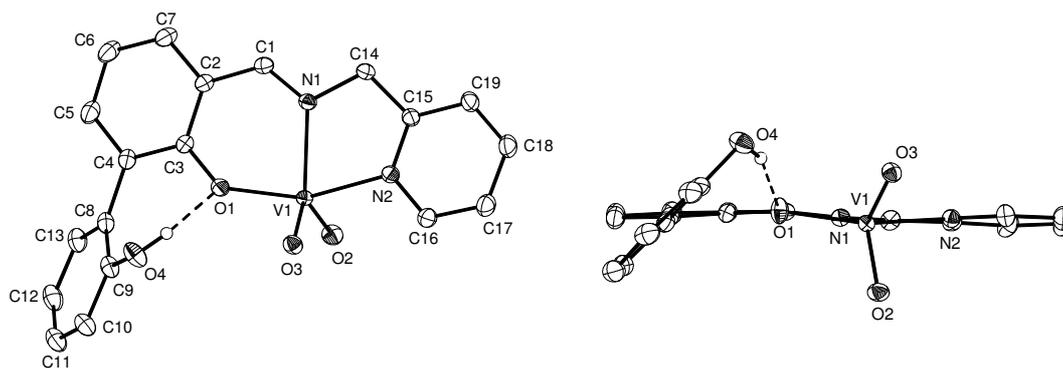


Abb. 3.12: Ellipsoidplots (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **13**. Lösungsmittelmoleküle und nichtverbrückende Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Die analogen Verbindungen **13** und **14** mit Pyridinrest sind in den Abbildungen 3.11 (rechts) und 3.12 gezeigt. Verbindung **13** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle des Komplexes sowie zwei Moleküle Ethanol, deren Ausrichtung im Kristallgitter fehlgeordnet ist. Die Wasserstoffatome konnten bis auf jene am fehlgeordneten Ethanolmolekül lokalisiert werden. Die abschließenden Verfeinerungen mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0319$ und $wR2 = 0.0865$. **14** (Abb. 3.11) kristallisiert dagegen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle des Komplexes. Wie bei **13** wurden ebenfalls alle Wasserstoffatome lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen des Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0625$ und $wR2 = 0.1413$.

Ebenfalls strukturell analog zueinander sind die Oxo-isopropoxo-Vanadium-Komplexe **17** und **18**, die ausgehend von den Liganden H_2L^7 und H_2L^8 synthetisiert wurden. Im Vergleich zu **18** kristallisierte **17** mit Solvensmolekülen. Abb. 3.12 zeigt die Strukturen der beiden Komplexe.

17 mit Hydroxyphenylrest kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc . Die Elementarzelle enthält vier Moleküle des Komplexes sowie vier Moleküle 2-Propanol. Die Position des Sauerstoffatoms am nicht koordinierten Alkohol ist fehlgeordnet. Die Wasserstoffatome konnten bis auf jene am kristallisierten, fehlgeordneten 2-Propanolmolekül lokalisiert werden. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten gegen $R1 = 0.0347$ und $wR2 = 0.0804$ für $I > 2\sigma(I)$.

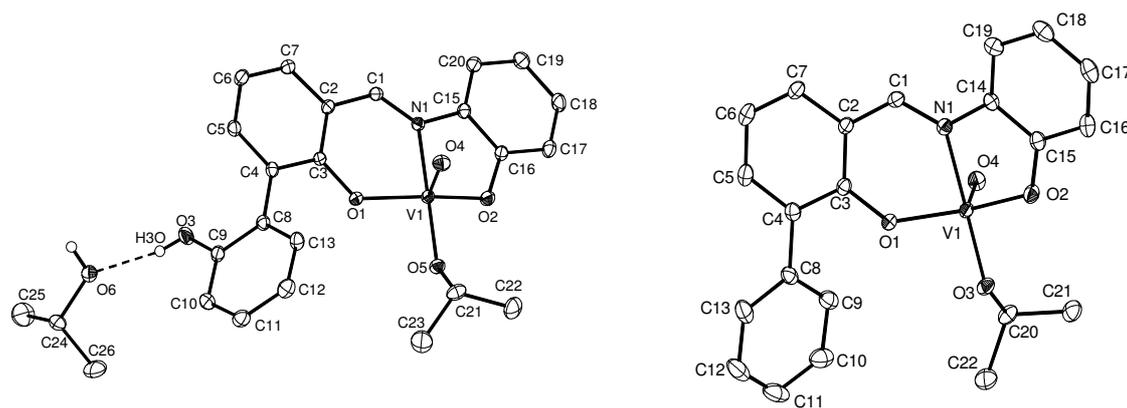


Abb. 3.13: Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **17** (links) und **18**. Nicht-verbrückende Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen.

Der phenylsubstituierte Salicylaldimin-Oxo-Vanadium(V)-Komplex **18** (Abb. 3.13, rechts) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$. Die Elementarzelle enthält ausschließlich acht Moleküle des Komplexes. Die an den Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen des Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0342$ und $wR2 = 0.0801$.

3.3.2 Vergleich der Kristallstrukturen von **11**, **12a**, **13**, **14**, **17** und **18**

Tab. 3.3: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **11**, **12a** und **13**.

VO_2L^1 (11)	VO_2L^{2a} (12a)	$VO_2L^3 \cdot \frac{1}{2}EtOH$ (13)	
V(1)-O(4)	1.615(2)	V(1)-O(2)	1.6227(8)
V(1)-O(3)	1.624(2)	V(1)-O(3)	1.6300(8)
V(1)-O(1)	1.933(2)	V(1)-O(1)	1.9212(8)
V(1)-N(2)	2.164(3)	V(1)-N(1)	2.1065(9)
V(1)-N(1)	2.138(2)	V(1)-N(2)	2.1280(9)
O(4)-V(1)-O(3)	109.75(14)	O(2)-V(1)-O(3)	109.21(4)
O(4)-V(1)-O(1)	102.93(12)	O(2)-V(1)-O(1)	102.88(4)
O(3)-V(1)-O(1)	96.75(10)	O(3)-V(1)-O(1)	96.82(4)
O(4)-V(1)-N(2)	93.52(12)	O(2)-V(1)-N(2)	95.21(4)
O(3)-V(1)-N(2)	90.95(10)	O(3)-V(1)-N(2)	90.28(4)
O(1)-V(1)-N(2)	158.19(11)	O(1)-V(1)-N(2)	157.08(4)
O(4)-V(1)-N(1)	111.82(13)	O(2)-V(1)-N(1)	116.39(4)
O(3)-V(1)-N(1)	137.24(11)	O(3)-V(1)-N(1)	133.01(4)
O(1)-V(1)-N(1)	83.51(11)	O(1)-V(1)-N(1)	84.01(3)
N(1)-V(1)-N(2)	77.07(11)	N(1)-V(1)-N(2)	75.32(3)

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **14**, **17** und **18**.

VO ₂ L ⁴ (14)		VO(OiPr)L ⁷ ·iPrOH (17)		VO(OiPr)L ⁸ (18)	
V(1)-O(2)	1.624(3)	V(1)-O(4)	1.5957(12)	V(1)-O(4)	1.5945(13)
V(1)-O(3)	1.625(3)	V(1)-O(5)	1.7573(12)	V(1)-O(3)	1.7701(12)
V(1)-O(1)	1.900(2)	V(1)-O(1)	1.8453(12)	V(1)-O(1)	1.8409(12)
V(1)-N(2)	2.128(3)	V(1)-O(2)	1.9038(11)	V(1)-O(2)	1.8887(13)
V(1)-N(1)	2.130(3)	V(1)-N(1)	2.1727(14)	V(1)-N(1)	2.1592(14)
O(2)-V(1)-O(3)	109.5(2)	O(4)-V(1)-O(5)	105.53(6)	O(4)-V(1)-O(3)	104.42(6)
O(2)-V(1)-O(1)	103.35(13)	O(4)-V(1)-O(1)	106.96(6)	O(4)-V(1)-O(1)	105.01(6)
O(3)-V(1)-O(1)	99.92(13)	O(5)-V(1)-O(1)	97.34(5)	O(3)-V(1)-O(1)	97.14(6)
O(2)-V(1)-N(2)	92.71(12)	O(4)-V(1)-O(2)	109.55(6)	O(4)-V(1)-O(2)	106.76(6)
O(3)-V(1)-N(2)	89.02(13)	O(5)-V(1)-O(2)	90.35(5)	O(3)-V(1)-O(2)	92.14(6)
O(1)-V(1)-N(2)	157.64(11)	O(1)-V(1)-O(2)	139.01(6)	O(1)-V(1)-O(2)	143.41(6)
O(2)-V(1)-N(1)	115.84(14)	O(4)-V(1)-N(1)	95.53(6)	O(4)-V(1)-N(1)	95.28(6)
O(3)-V(1)-N(1)	132.18(16)	O(5)-V(1)-N(1)	158.04(5)	O(3)-V(1)-N(1)	159.67(6)
O(1)-V(1)-N(1)	84.20(10)	O(1)-V(1)-N(1)	82.08(5)	O(1)-V(1)-N(1)	82.29(5)
N(2)-V(1)-N(1)	74.74(10)	O(2)-V(1)-N(1)	76.54(5)	O(2)-V(1)-N(1)	77.19(5)

Wie in den Abbildungen 3.10-3.13 gezeigt, weisen die sechs mononuklearen Komplexe ähnliche Strukturmerkmale auf. Die Vanadium(V)-Zentren befinden sich innerhalb einer verzerrt tetragonal pyramidalen Koordinationssphäre. Das Polyeder wird von den fünf N₂O₃- bzw. NO₄-Donoratomen aufgespannt, die zu den Schiffbase-Liganden und der *cis*-Dioxo- bzw. Oxo-Isopropoxo-Funktion gehören. Bei den Komplexen **11**, **12a**, **13** und **14** werden die vier basalen Positionen vom organischen Liganden und einem Oxo-Liganden besetzt. Letzterer liegt dem Iminstickstoffatom gegenüber. Im Falle von **17** und **18** ist ein einzähniger Isopropoxo Ligand an der zum Iminstickstoff des ONO-Donorsatzes gegenüberliegenden Stelle koordiniert. In apicaler Richtung befindet sich jeweils die Oxo-Funktion.

Die Bindungsabstände $d[V-O(\text{oxo})]$ sind für **17** und **18** mit NO₄-Umgebung etwas kürzer (1.596(2) Å and 1.595(2) Å) als für **11**, **12a**, **13** and **14** mit N₂O₃-Donorsatz (1.615(2) Å, 1.623(1) Å, 1.608(2) Å und 1.624(3) Å). Die V–N(Imin)-Abstände betragen 2.173(2) Å (**17**), 2.159(2) Å (**18**), 2.147(2) Å (**12a**), 2.138(2) Å (**11**) und 2.130(3) Å (**14**); bei **13** ist der Abstand mit 2.128(1) Å am kürzesten. Allen Komplexen gemeinsam ist das Chelatringssystem mit einem fünf- und einem sechsgliedrigen Ring und dem Iminstickstoffatom in beiden Ringen. Die Komplexe sind in Richtung trigonale Bipyramide verzerrt. Der geometrische Parameter τ steigt in der Reihenfolge **12a**, **18**, **17**, **11** und ist für die pyridin-2-ylmethyl-modifizierten Komplexe **13** und **14** am größten (0.40 und 0.42). Diese Werte werden im folgenden Abschnitt detailliert erläutert.

Die Orientierung der Hydroxyphenylreste in den Verbindungen **11** und **13** wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zum koordinierten Phenolsauerstoffatom O1

bestimmt. Die O...O1-Abstände betragen 2.609 Å und 2.597 Å und liegen innerhalb des typischen Bereichs für OH...O-Bindungen. Die Koordinationsumgebung von **13** wird in Abschnitt 3.5 mit der einer Haloperoxidase verglichen. In Komplex **17** wird anstelle der intra- eine intermolekulare H-Brücke zwischen dem Atom O3 und dem Sauerstoffatom des kristallisierten 2-Propanol ($d[\text{O3}\cdots\text{O6}] = 2.655(1) \text{ \AA}$) beobachtet.

3.3.2.1 Isolierung eines Dimeren von **17**

Aus der Umsetzung des Liganden H_2L^7 mit $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ wurde neben Einkristallen von **17** ein Kristall des Dimeren **17'** isoliert und strukturanalytisch charakterisiert. Das Strukturmodell konnte jedoch aufgrund der starken Fehlordnung der Komplex- und Lösungsmittelmoleküle nicht verfeinert werden. Die Darstellung war nicht reproduzierbar. Eine Untersuchung der Verbindung in Lösung war aufgrund der geringen Menge ebenfalls nicht möglich. Die Struktur dieser zu **17** analogen dimeren Verbindung **17'** ist in Abb. 3.14 gezeigt. Die Bindungsabstände und -winkel entsprechen den Werten von **17**. Während bei **17** die freie Hydroxygruppe im Kristall eine Wasserstoffbrücke zu 2-Propanol ausbildet, ist der Phenolrest beim Dimeren deprotoniert und koordiniert an das Vanadiumzentrum des zweiten Komplex ($d[\text{V2}-\text{O4}] = 1.79 \text{ \AA}$). In gleicher Weise ist das Sauerstoffatom O8 der zweiten mit dem Atom V1 der ersten Hälfte verknüpft. Die Vanadiumatome V1 und V2 sind 4.88 Å voneinander entfernt.

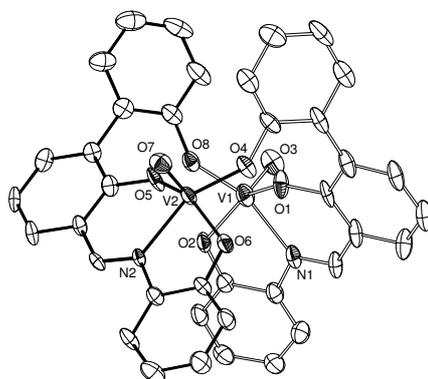


Abb. 3.14: Kristallstruktur des dimeren Komplexes **17'**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

3.4 Struktur der fünffach koordinierten Komplexe

In Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl fünf können zwei reguläre Koordinationspolyeder beschrieben werden: die trigonale Bipyramide (TBP) mit D_{3h} -Symmetrie und die quadratische Pyramide (SP) mit C_{4v} -Symmetrie (Abb. 3.15). Beide Geometrien stellen Grenzfälle dar, die sich durch Berry-Pseudorotation ineinander überführen lassen. Dies gilt für den Fall, dass die Liganden A-E frei drehbar sind. In den meisten Fällen, z.B. in Verbindungen von Übergangsmetallen, weichen die Geometrien von den beiden Idealformen ab.

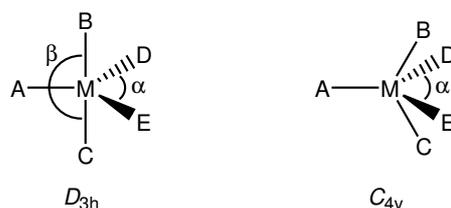


Abb. 3.15: Geometrien fünffachkoordinierter Komplexe: Trigonale Bipyramide und quadratische Pyramide.

Der Grad der Verzerrung kann durch eine Methode nach Addison und Reedijk⁶⁵, die auf einem Modell von Muetterties⁶⁶ aufbaut, berechnet werden. In einer idealen trigonalen Bipyramide sind die Winkel $(D-M-E) = \alpha = 120^\circ$ und $(B-M-C) = \beta = 180^\circ$, während im quadratisch pyramidalen System beide Winkel gleich groß sind.

In vielen Komplexen ist das Zentralatom in Richtung von A verschoben, wodurch die Winkel α und β kleiner als 120° bzw. 180° werden; dabei wird der Winkel β als der größere der beiden definiert. Eine ideale quadratische Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie ist durch die Beziehung $(\beta - \alpha) = 0^\circ$ charakterisiert. Bei der Bipyramide beträgt die Differenz

	τ
TBP	1
LVO(OMe) ⁶⁷	0.70
14	0.42
13	0.40
11	0.35
17	0.32
18	0.27
12a	0.21
SP	0

60°. Zur Beschreibung von Systemen zwischen den beiden Grenzfällen, definiert man den geometrischen Faktor $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$. Somit ist τ für die trigonale Bipyramide 1 und für die tetragonale Pyramide 0.

Die Werte für die strukturell charakterisierten Verbindungen sind in der Tabelle links zusammengefasst. Ein von Rehder et al. synthetisierter Modellkomplex LVO(OMe) besitzt mit $\tau = 0.70$ einen relativ hohen Wert,⁶⁷ während die in dieser

Arbeit dargestellten Verbindungen unterschiedliche Geometrien aufweisen. Die größte Verzerrung der Geometrie in Richtung TBP findet man bei den Komplexen **13** und **14**, die mit Werten für τ um 0.4 als quadratische Pyramiden beschrieben werden müssen.

3.5 Vergleich der Modellverbindungen mit dem nativen Zentrum von VHPO

Vanadiumabhängigen Haloperoxidasen ist die zentrale fünffach-koordinierte Vanadat-Einheit gemeinsam, die kovalent über Histidin am Apoprotein verankert ist sowie durch mehrere Wasserstoffbrücken von und zu den Sauerstoffatomen des Oxoanions fixiert wird.³⁰ Vanadium(V) befindet sich in verzerrt trigonal-bipyramidaler Umgebung. Die basalen Sauerstoffliganden sind mit polaren Gruppen der Aminosäurereste von Lysin, Arginin, Asparaginsäure und Serin wasserstoffverbrückt; der zum Imidazolstickstoffatom *trans*-koordinierte Hydroxo-Ligand bildet eine Wasserstoffbrücke zu distalem Histidin (Abb. 3.16, rechts).



Abb. 3.16: Vergleich der Koordinationsumgebung von **13** (links) mit der einer VHPO aus *A. nodosum* (rechts)³¹.

Ein Ausschnitt aus der Koordinationssphäre der kristallographisch charakterisierten VHPO (isoliert aus der Braunalge *Ascophyllum nodosum*) ist in Abb. 3.16 (rechts) der Umgebung von Komplex **13** gegenübergestellt. Das Metallzentrum ist wie bereits beschrieben stark in Richtung trigonale Bipyramide verzerrt. Anstelle eines Imidazolstickstoffdonors koordiniert ein Pyridinrest. Zwischen dem zum Pyridin *trans*-ständigen Sauerstoffatom und der Hydroxyphenylgruppe liegt eine Wasserstoffbrückenbindung vor. Diese ist ähnlich wie die entsprechende Bindung im Enzym orientiert; das Wasserstoffatom befindet sich dort jedoch auf der Seite des Vanadats.

3.6 Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Von den Verbindungen **11-18** wurden ^{51}V NMR Spektren aufgenommen (Tab. 3.5). Die Signale lagen im typischen Bereich für Schiffbasen-Komplexe von Vanadium(V) mit ähnlichem Liganden-Donorsatz. Komplexe **11** und **12** zeigen chemische Verschiebungen von -509 und -512 ppm, die Werte für **13** und **14** liegen bei -536 und -538 , für **17** und **18** betragen sie -547 und -550 . Die Komplexe **15** und **16** mit aliphatischem Alkoxo-Schiffbasen-Liganden besitzen zwei Signale im Kernresonanz-Spektrum. In methanolischer Lösung haben die beiden Signale um -525 und -550 ein Intensitätsverhältnis von 10:1 (**15**) bzw. 7:1 (**16**). Der Grund für das Auftreten von zwei Signalen bleibt unklar. Dies könnte durch Koordination von Lösungsmittelmolekülen an die freie sechste Position des Komplexes erklärt werden. Eine Dimerisierung über die nicht koordinierte Hydroxygruppe wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, kann ausgeschlossen werden, da Verbindung **16**, die keine OH-Gruppe am zweiten aromatischen Ring trägt, ein identisches Spektrum ergibt.

Die Aufnahme der Spektren in anderen Lösungsmitteln schlug fehl. ^{51}V -Signale konnten in Chloroform nicht detektiert werden. Die Linien der ^1H -NMR-Spektren waren verbreitert, was auf die Anwesenheit paramagnetischer Verunreinigungen schließen lässt, d.h. beispielsweise eine Reduktion zu Vanadium(IV)-Spezies erfolgt sein muss.

Tab. 3.5: Ausgewählte spektroskopische Daten von **11-18**; ^a aufgenommen in CD_3CN ; ^b in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; ^c in CD_3OD , Peakverhältnis 10:1; ^d in CD_3OD , Peakverhältnis 7:1.

Komplex	$\delta(^{51}\text{V})/\text{ppm}$	$\nu(\text{V}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$
11	-509^a	929	1624
12	-512^a	930	1624
13	-536^b	949	1624
14	-538^b	936	1616
15	$-525, -551^c$	984	1627
16	$-528, -549^d$	984	1627
17	-547^a	991	1601
18	-550^a	988	1610

Wie Tab. 3.5 zu entnehmen ist, zeigen die $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingungen charakteristische Frequenzen von 929 bis 991 cm^{-1} im Infrarot-Spektrum. Die Werte nehmen mit der Anzahl der koordinierten Sauerstoffatome zu, d.h. die Frequenzen liegen um 930 cm^{-1} für die Komplexe **11-14** mit N_2O_3 -Donorsatz. Dagegen liegen die Werte der $\text{V}=\text{O}$ -

Schwingungsfrequenzen für **15-18** um etwa 50 cm^{-1} höher und korrelieren somit gut mit dem kürzeren V=O-Abstand, der aus den Strukturanalysen hervorgeht.

Die koordinierte C=N-Gruppe zeigt ebenfalls typische Signale um 1620 cm^{-1} . Die Werte weichen nicht von den C=N-Schwingungsfrequenzen einer freien Iminfunktion in Salicylaldimininen ab.⁶⁸

3.7 Nachweis von Peroxo-Spezies

Die vor allem im Hinblick auf katalytische Untersuchungen notwendige Bildung von Peroxo-Komplexen der dargestellten Verbindungen konnte mit Elektrospray-Massenspektrometrie qualitativ nachgewiesen werden. Als Beispiel ist in Abb. 3.17 ein Ausschnitt aus dem Spektrum von **12** gezeigt.

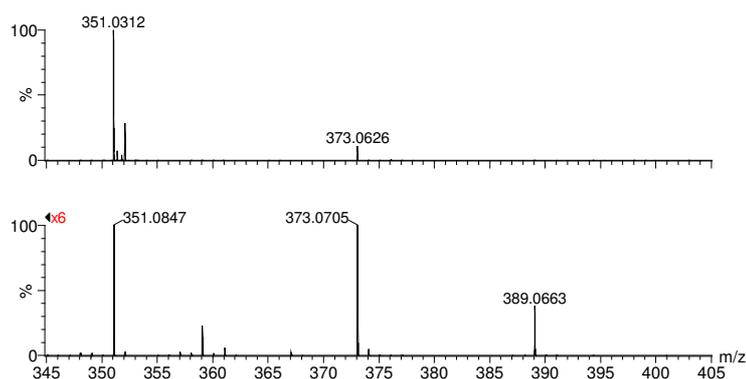


Abb. 3.17: Oben: ESI-Massenspektrum von Komplex **12** (0.1 mM in MeCN; $m/z = 351, 373$); unten: Spektrum nach Zugabe von zehn Äquivalenten Wasserstoffperoxid (sechsfach vergrößert).

Das obere Spektrum zeigt den einfach-protonierten Komplex $[\mathbf{12}+\text{H}]^+$ mit der Masse 351 sowie den Komplex $[\mathbf{12}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 373$); beide liegen in Acetonitril vor. Nach Zugabe von 10 Äquivalenten Wasserstoffperoxid erscheint ein neues Signal mit $m/z = 389$. Das hochaufgelöste Spektrum der Lösung ergab für diese Spezies, die formal als $[\mathbf{12}+\text{O}+\text{Na}]^+$ beschrieben werden kann, eine Masse von 389.0663. Aufgrund seiner Gesamtladung kommt für dieses Ion nur die Beschreibung als Oxoperoxovanadium(V)-Komplekation $[\text{VO}(\text{O}_2)\text{L}^2\text{Na}]^+$ (m/z ber. 389.0682) infrage.

Ein Strukturvorschlag für die entsprechenden Ionen ist unten links abgebildet. Dieser basiert auf einer Reihe von kristallographisch charakterisierten Peroxovanadium-Verbindungen, u.a. einem von Meicheng et al.⁶⁹ analysierten Oxo-Peroxo-Vanadium(V)-Komplex mit Schiffbase-ähnlichem Liganden strukturanalytisch: Der Peroxid ist *side-on* an das Metallzentrum koordiniert und befindet sich in der Ebene die der dreizählige Ligand (Chelatfünfring-Fünfring) aufspannt (Abb. 3.18).

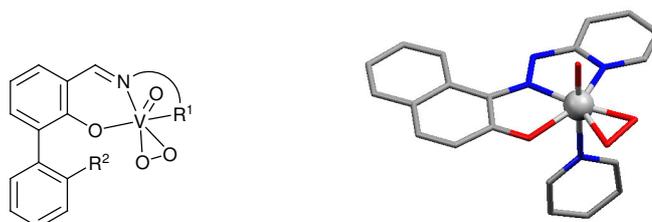


Abb. 3.18: Postulierte Struktur der Peroxokomplexe (links) und die von Meicheng et al. dargestellte Modellverbindung (rechts).

Bei Vanadium-Komplexen ist Peroxid *cis* zur Oxo-Funktion orientiert.⁷⁰ Bemerkenswert ist, dass Oxo-Peroxo-Komplexe des Vanadiums mit Salicylaldiminliganden und Chelatsechsring-Fünfring-Koordination wie diese, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, kristallographisch bislang nicht charakterisiert werden konnten. Chelatsechsring-Fünfring-Systeme bieten dem in der gleichen Ebene koordinierenden Peroxid weniger Raum, sodass ein entsprechender Komplex mit *end-on*-koordiniertem Hydroperoxo-Ligand ebenfalls in Lösung vorliegen könnte.

Maseras et al. berechneten die freien Enthalpien einiger Modellverbindungen in der Gasphase mit Hilfe von Dichtefunktional-Methoden. Zwei dieser Isomere sind in Abb. 3.18 gezeigt. Das Modell mit *side-on*-Verknüpfung des Peroxoliganden ist nur um 5.6 kcal/mol (23 kJ/mol) energiereicher als die entsprechende Verbindung mit *end-on*-koordiniertem Hydroperoxid (Abb. 3.19, links). Die freie Enthalpie des Übergangszustands für die Umwandlung von *end-on*- zu *side-on*-Koordination liegt 14.8 kcal/mol über der ersteren. Die Autoren gehen davon aus, dass dieser Wert niedrig genug für eine schnelle Transformation vor allem in Lösung ist.⁵⁴



Abb. 3.19: Von Maseras et al. berechnete Peroxo-Vanadium-Koordinationsgeometrien.

3.8 Temperaturabhängige ^1H NMR Spektren

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, existieren im Festkörper der Komplexe **11** und **13** Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der Biphenol-Untereinheiten. Es sollte geklärt werden, ob diese Bindungen auch in Lösung erhalten bleiben. Hierfür wurden ^1H NMR Spektren der Verbindung **11** in deuteriertem Acetonitril bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. In Abb. 3.20 ist ein Ausschnitt (Aromaten-Bereich von 6.5-8.5 ppm) aus den temperaturabhängigen Spektren von **11** gezeigt.

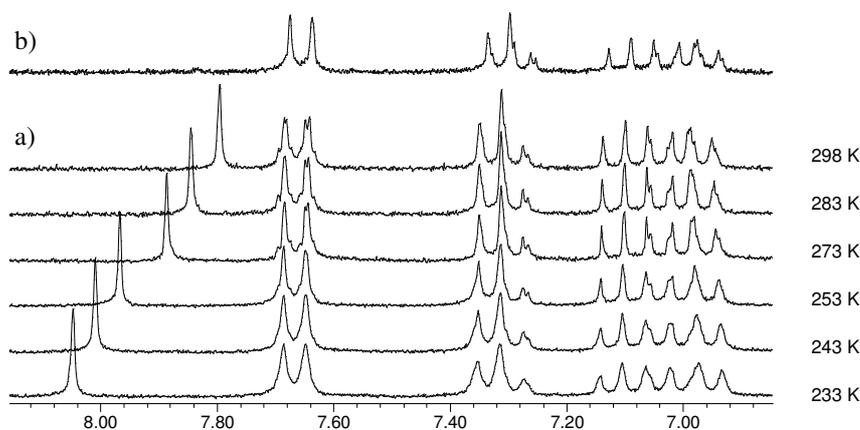


Abb. 3.20: a) Temperaturabhängige ^1H NMR Spektren von **11** in CD_3CN (Aromaten-Bereich) von 233 bis 298 K; b) Raumtemperatur-Spektrum nach Zugabe von CD_3OD .

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass sich die Linien beim Abkühlen etwas verbreitern. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Signale von 6.9 bis 7.7 ppm bleiben konstant. Das Signal des OH-Protons der Hydroxyphenylgruppe erfährt einen deutlichen Shift von 7.80 ppm bei Raumtemperatur zu 8.05 ppm bei 233 K. Die Verschiebung geht mit einer Stabilisierung der Wasserstoffbrücke einher: Bei tiefer Temperatur ist die Rotation um die C4-C12-Biphenyl-Einfachbindung vermutlich eingeschränkt bzw. eingefroren.

Derartige Verschiebungen wurden bereits bei ähnlichen Verbindungen beobachtet. Ein von Butler et al. synthetisierter Modellkomplex mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen einem Aminproton und vanadiumkoordiniertem Sauerstoff im Kristall zeigt in Acetonitril-Lösung eine Koaleszenz der beiden Aminprotonen bei einer Temperatur von 283 K. Die Stärke der Bindung wurde auf 6.4 kcal/mol geschätzt.³⁴

Dass es sich bei der Wasserstoffbrücke in **11** um eine intramolekulare und nicht um eine intermolekulare Bindung handelt, konnte durch Variation der Konzentration gezeigt

werden. In einem Bereich von 1 bis 10 mM war der Wert der Verschiebung des OH-Protons bei Raumtemperatur konstant (Abb. 3.21). Bei einer intermolekularen Verknüpfung müsste sich die Verschiebung entlang eines Konzentrationsgradienten ändern, da die Spezies unterschiedlich stark miteinander wechselwirken.

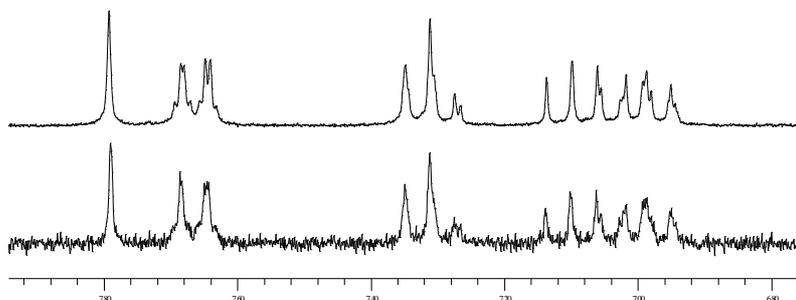


Abb. 3.21: ^1H -NMR-Spektren von **11** (1 und 10 mM) in MeCN zwischen 6.5 und 8.5 ppm.

3.9 Katalytische Oxygenierung von Sulfiden

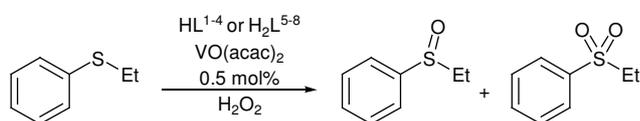


Abb. 3.22: Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid.

Vanadiumkomplexe eignen sich als Oxygenierungskatalysatoren für unterschiedliche Substrate, wie gesättigte und ungesättigte organische Verbindungen, Halogenide und Sulfide. Letztere wurden als Substrate für die hier dargestellten Vanadiumkomplexe gewählt (Abb. 3.22).

In einer typischen Oxygenierung von Sulfid zu Sulfoxid wurden die Katalysatoren zunächst *in situ* durch 60-minütiges Rühren aus den Liganden und Vanadylacetylacetonat in Acetonitril dargestellt. Die Bildung der Komplexe wurde ESI-massenspektrometrisch nachgewiesen. Anschließend wurden das Substrat Ethylphenylsulfid und das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur zugegeben. Die Konzentrationen in der Reaktionslösung waren 0.5 mM (0.5 mol%) Vanadiumkatalysator, 100 mM Substrat und 110 mM Peroxid. Die Reaktionslösungen wurden bei

Raumtemperatur gerührt und die Produktverteilung gaschromatographisch bestimmt. Die Produkte wurden massenspektrometrisch (GC/MS) und durch Vergleich mit Referenzspektren der reinen Verbindungen identifiziert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

Tab. 3.6: Wasserstoffperoxid-vermittelte Oxygenierung von Ethylphenylsulfid (PhSEt) in Gegenwart von **11-18**; ^aAusbeute bzgl. PhSEt; ^bTurnover number aller Oxidationsprodukte bzgl. des Katalysators (TON = $\{[\text{SO}]+[\text{SO}_2]\}/[\text{V}]$).

Kat.	% PhSOEt ^a nach 5/10 min	% PhSO ₂ Et ^a after 5/10 min	SO:SO ₂ nach 10 min	TON ^b nach 10 min
11	0/1	0/0	–	–
12	0/0	0/0	–	–
13	11/50	0/5	91:9	110
14	6/28	0/2	93:7	60
15	80/76	8/22	78:22	196
16	60/80	4/7	92:8	174
17	78/78	16/20	80:20	196
18	75/79	19/19	80:20	196

Die Reaktion verlief für **15**, **17** und **18** mit einer maximalen Turnover-Zahl (TON) von 196; dies entspricht einer Gesamtausbeute an oxygenierten Produkten von 98 %. Das Hauptprodukt war stets Ethylphenylsulfoxid (PhSOEt). Als Nebenprodukt entstand bis zu 22 % Sulfon (PhSO₂Et).

Verglichen mit den Komplexen **11-14** waren die Systeme **15-18** die katalytisch aktiveren. Während in Gegenwart letzterer Katalysatoren bereits nach fünf Minuten das Sulfoxid mit Ausbeuten von 60-80 % entstanden war, bildete sich mit **13** und **14** das Oxygenierungsprodukt nur zu 11 % bzw. 6 %. Dieser Reaktivitätsunterschied könnte auf das unterschiedliche Liganden-Donorset (N₂O₃ bzw. NO₄) zurückzuführen sein, das einerseits den Austausch mit Peroxid erleichtert oder bereits koordiniertes Peroxid aktiviert. **11** und **12** waren als Katalysatoren inaktiv. Ein Grund hierfür könnte der tertiäre Aminrest sein, der leicht protoniert wird, sodass der Ligand zweizählig wird und sich somit Oligomere oder inaktive ML₂-Spezies bilden können.

Betrachtet man die Aktivität der Komplexe **13** und **14**, fällt auf, dass diese, verglichen mit den Komplexen **15-18**, mäßig aktiv zur Umsetzung des Sulfids beitragen. Interessant ist hierbei jedoch die um den Faktor zwei größere Aktivität von **13** gegenüber **14**. Nach fünf bzw. zehn Minuten enthält die von **13** katalysierte Reaktion 11 bzw. 50 % oxygeniertes Produkt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Komplexen besteht in der bei **13** vorhandenen OH-Gruppe am nicht koordinierenden Phenylring. Diese könnte bei der

Katalyse entweder kooperativ mit koordiniertem Peroxid wechselwirken oder die Bildung der Peroxo-Spezies unterstützen.

Dichtefunktional-Untersuchungen zum Mechanismus der Vanadiumkatalysierten Oxidation von Disulfiden bevorzugen den Weg des direkten Oxo-Transfers von *side-on* gebundenem Hydroperoxid zum Schwefelatom des Substrats (Abschnitt 1.3.3).⁷¹ Die Betrachtung molekularer Modelle von **13** legt nahe, dass die freie OH-Gruppe zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum *side-* oder *end-on*-koordinierten Peroxo-Liganden befähigt ist. Eine derartige Wechselwirkung könnte den elektrophilen Angriff des Substrats auf eines der beiden Peroxo-Sauerstoffatome erleichtern. Eine weitere Möglichkeit wäre die Unterstützung der Komplexbildung aus Oxo-Komplex und Wasserstoffperoxid. Die Hydroxygruppe ist wahrscheinlich an einem Reaktionsschritt im Katalysezyklus beteiligt, der bei den Systemen **13** und **14** geschwindigkeitsbestimmend ist. Offensichtlich spielt er jedoch für die Komplexe **15-18**, bei denen dieser Effekt nicht beobachtet wird, keine Rolle.

4 FUNKTIONALISIERTE SALEN-KOMPLEXE

Metallkomplexe von 1,2-Bis(salicylidenamino)-ethan (Salen) und seiner zahlreichen Derivate, u.a. elektronenarme und -reiche, sowie chirale Varianten, gehören zu den meistuntersuchten Koordinationsverbindungen.⁷² Viele dieser Komplexe, wie beispielsweise der von Jacobsen entwickelte Mangan-Komplex,⁷³ stellen hervorragende Epoxidierungs-Katalysatoren dar und werden in flüssiger Phase bzw. an polymeren Trägern verwendet.⁷⁴

Vanadyl-Salen-Komplexe katalysieren u.a. die Oxygenierung aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexen zu Cyclohexenoxid⁷⁵ und Methylphenylsulfid zum entsprechenden Sulfoxid.⁷⁶ Kupfer(II)-Salen-Komplexe können in Gegenwart von Wasserstoffperoxid alkylierte Aromaten in Benzylstellung oxidieren und unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Cyclohexan in Cyclohexanon überführen.⁷⁷

Der Einfluss sekundärer Wechselwirkungen auf das Redoxreaktionsverhalten dieser Verbindungen wurde bislang kaum untersucht.⁷⁸ Aus diesem Grund wurden ausgehend von den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aldehyden entsprechende Salen-Derivate und deren Vanadyl- bzw. Kupfer(II)komplexe synthetisiert, und der Einfluss der nichtkoordinierenden phenolischen OH-Funktion auf die katalytische Aktivität untersucht.

4.1 Ligandensynthese

Durch Kondensation von zwei Äquivalenten der Aldehyde **7** bzw. **8** mit *o*-Phenylendiamin und 1,2-Ethylendiamin in Methanol wurden die salen-analogen Liganden H₂L⁹-H₂L¹² dargestellt (Abb. 4.1). Diese fallen aus der Lösung in Form gelber bis gelb-orange-farbener Feststoffe aus. Von H₂L¹² wurden durch langsames Verdunsten der Lösung gelbe Nadeln erhalten, die kristallographisch analysiert wurden und dessen Struktur in Abb. 4.2 gezeigt ist.

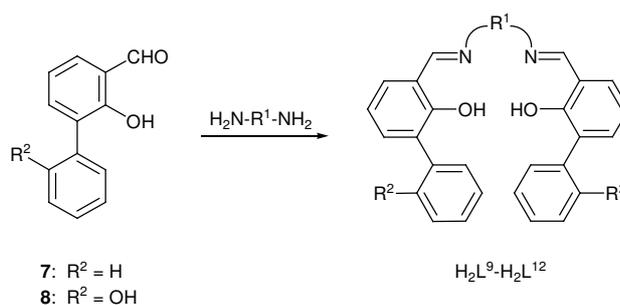


Abb. 4.1: Salenderivate mit R¹ = *o*-C₆H₄, CH₂CH₂ und R² = OH, H.

4.1.1 Strukturbeschreibung von H₂L¹²

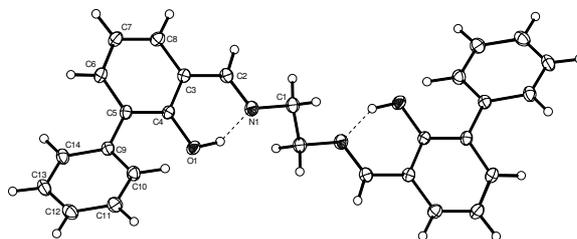


Abb. 4.2: Struktur des Liganden H₂L¹² (Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Ligand H₂L¹² kristallisiert im orthorhombischen System in der Raumgruppe Pbc_a; die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0441$ und $wR2 = 0.1137$. Weitere Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang aufgelistet. Alle Bindungsabstände und -winkel liegen im erwarteten Bereich; eine Auswahl ist in Tab. 4.1 zusammengestellt. Wie erwartet sind Hydroxy- und Imingruppe wasserstoffverbrückt ($d[\text{O1}\cdots\text{N1}] = 2.60(2)$ Å, Abb. 4.2). Im Vergleich zu Ligand H₂L⁸ ist das Wasserstoffatom jedoch nicht am Iminstickstoff-, sondern am Phenolsauerstoffatom lokalisiert. Die C3–C2–N1–C1-Einheit ist nahezu coplanar und schließt einen Winkel von $178.0(2)^\circ$ ein.

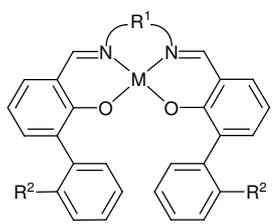
Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für H₂L¹².

H ₂ L ¹²			
C2–C3	1.4607(12)	O(1)–C(4)–C(3)	119.97(8)
C2–N1	1.2794(12)	C4–C3–C2–N1	1.4(2)
C1–N1	1.4605(12)	C3–C2–N1–C1	178.0(2)
O1 \cdots N1	2.60(2)	C4–C5–C9–C10	-35.3(2)

4.2 Synthese und Struktur der Komplexe

Übergangsmetallkomplexe der Liganden H₂L⁹–H₂L¹² von Oxovanadium(IV) und Kupfer(II) (bzw. Nickel(II)) waren auf einfache Weise durch äquimolare Mischungen der Liganden und der Metallsulfate zugänglich: Aus methanolischen Reaktionslösungen fielen die Produkte als bräunliche oder dunkelblaue Niederschläge aus. Tab. 4.2 fasst die dargestellten substituierten Salen-Verbindungen schematisch zusammen.

Tab. 4.2: Schematische Übersicht über die Komplexe **19–27** und die verwendeten Liganden.

	M	R ¹	R ²	
	H ₂ L ⁹	H ₂	<i>o</i> -C ₆ H ₄	OH
	H ₂ L ¹⁰	H ₂	<i>o</i> -C ₆ H ₄	H
	H ₂ L ¹¹	H ₂	CH ₂ CH ₂	OH
	H ₂ L ¹²	H ₂	CH ₂ CH ₂	H
	19	VO	<i>o</i> -C ₆ H ₄	OH
	20	VO	<i>o</i> -C ₆ H ₄	H
	21	VO	CH ₂ CH ₂	OH
	22	VO	CH ₂ CH ₂	H
	23	Cu	<i>o</i> -C ₆ H ₄	OH
	24	Cu	<i>o</i> -C ₆ H ₄	H
	25	Cu	CH ₂ CH ₂	OH
	26	Cu	CH ₂ CH ₂	H
	27	Ni	<i>o</i> -C ₆ H ₄	H

Vom Vanadylkomplex **20** (Abb. 4.3), dem Kupferkomplex **24** (Abb. 4.5) und dem Nickelkomplex **27** (Abb. 4.6) konnten Einkristalle durch langsames Verdunsten der entsprechenden Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle des Kupferkomplexes **23** wurden durch langsames Abkühlen einer DMSO-Lösung gewonnen (Abb. 4.4).

4.2.1 Strukturbeschreibung von **20**

Der Oxovanadium(IV)-Komplex **20** kristallisiert im triklinen System in der Raumgruppe P $\bar{1}$; die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0378$ und $wR2 = 0.0998$. Kristalldaten, Messbedingungen und Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang aufgelistet.

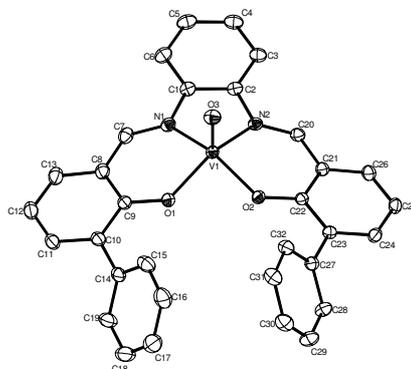


Abb. 4.3: Molekulare Struktur von **20** (Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Die Struktur von **20** ist in Abb. 4.3 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Das Metallzentrum ist quadratisch pyramidal koordiniert und befindet sich 0.40(2) Å über der Ebene, die von den Atomen O1, O2 und N2 aufgespannt wird. Der O1–V1–N2-Winkel zwischen apicaler Position und Basis beträgt 142.66(4)°. Diese Koordinationsgeometrie ist charakteristisch für Oxo-vanadium(IV)-Salen-Komplexe. Die V–N-Abstände (2.070 Å), die V–O-Abstände (1.944 Å) und die Länge der Vanadylbindung ($d[\text{V}=\text{O}] = 1.603 \text{ Å}$) sind, verglichen mit dem analogen Vanadyl(IV)salphen-Komplex⁷⁹, zwischen 0.01 und 0.02 Å größer.

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **20**.

VOL ¹⁰ (20)			
V(1)–O(3)	1.6034(11)	O(3)–V(1)–N(1)	105.07(5)
V(1)–O(1)	1.9439(11)	O(2)–V(1)–N(1)	145.50(4)
V(1)–O(2)	1.9283(10)	O(1)–V(1)–N(1)	86.80(5)
V(1)–N(1)	2.0700(13)	O(3)–V(1)–N(2)	105.25(5)
V(1)–N(2)	2.0702(12)	O(2)–V(1)–N(2)	87.32(4)
O(3)–V(1)–O(2)	108.71(5)	O(1)–V(1)–N(2)	142.66(4)
O(3)–V(1)–O(1)	111.46(5)	N(1)–V(1)–N(2)	77.17(5)
O(2)–V(1)–O(1)	87.34(4)		

4.2.2 Strukturbeschreibung von **23**

Der Kupfer(II)-Komplex **23** (Abb. 4.4) kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe C2/c; die Elementarzelle enthält acht Moleküle. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.071$ und $wR2 = 0.131$. Alle weiteren Details der Strukturverfeinerung sowie die Lageparameter der Atome sind im Anhang aufgelistet.

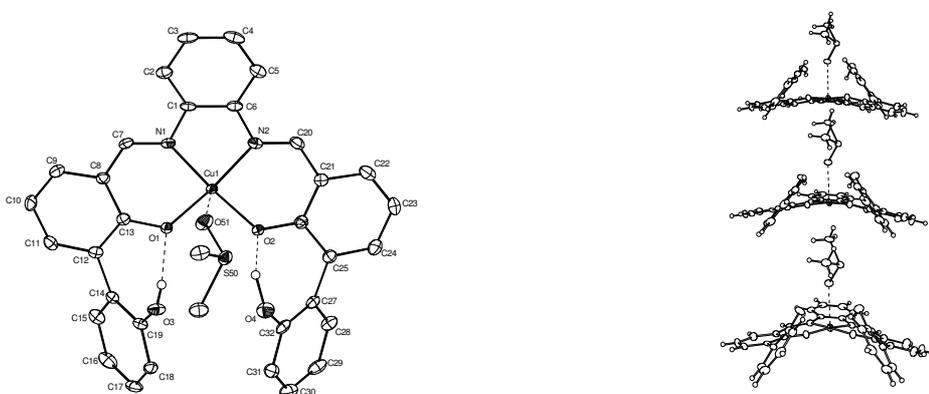


Abb. 4.4: Links: Molekulare Struktur von **23** (Wasserstoffatome und nicht koordinierte Solvensmoleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen); rechts: Packung von **23** im Kristall.

Die Koordinationsgeometrie von **23** ist tetragonal planar und die Metall-Ligand-Abstände und -winkel sind mit dem analogen Kupfer(II)salphen-Komplex vergleichbar.⁸⁰ In Tab. 4.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Eine detaillierte Betrachtung dieser Werte folgt bei der Strukturbeschreibung von **24**. Zwischen den koordinierten Sauerstoffatomen und den Hydroxygruppen bestehen Wasserstoffbrücken ($d[\text{O}\cdots\text{O}] = 2.58 \text{ \AA}$), die die Konformation der Phenylreste im Kristall fixieren. Ein DMSO-Molekül koordiniert sehr schwach in axialer Position über Sauerstoffatom O51 an das Kupferzentrum ($d[\text{Cu1}\cdots\text{O51}] = 2.692 \text{ \AA}$). Dieser Abstand ist etwa 0.2 \AA länger als der bei einer ähnlichen Kupfer-Salen-Verbindung beobachtet.⁸¹ Wie in Abb. 4.4 (rechts) veranschaulicht, ragen die beiden Methylgruppen von DMSO in die konkave, von den Phenylresten gebildete Tasche des im Kristall direkt benachbarten Moleküls hinein.

4.2.3 Strukturbeschreibung der Komplexe **24** und **27**

Der Kupfer(II)-Komplex **24** (Abb. 4.5) und der Nickel(II)-Komplex **27** (Abb. 4.6) sind isomorph und kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$; die Elementarzelle enthält acht Moleküle. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungen der Strukturmodelle mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten für **24** gegen $R1 = 0.0408$ und $wR2 = 0.0945$ und für **27** gegen $R1 = 0.0383$ und $wR2 = 0.0899$. Im Anhang A.1 sind Kristalldaten, Messbedingungen und Details der jeweiligen Strukturverfeinerung zusammengefasst.

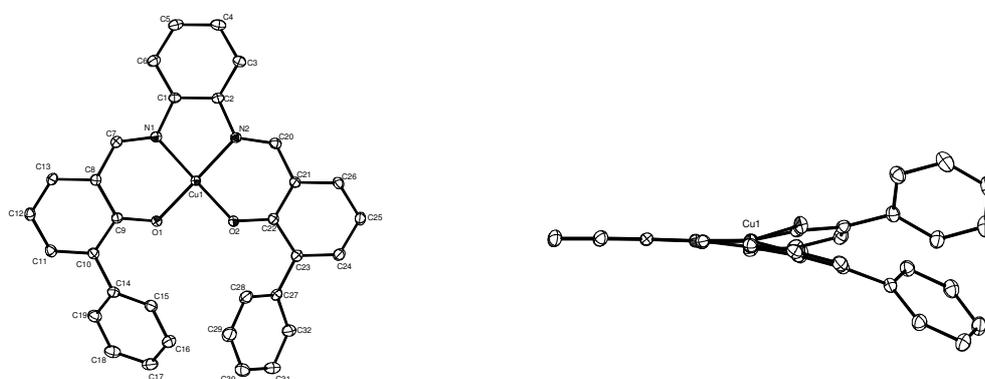
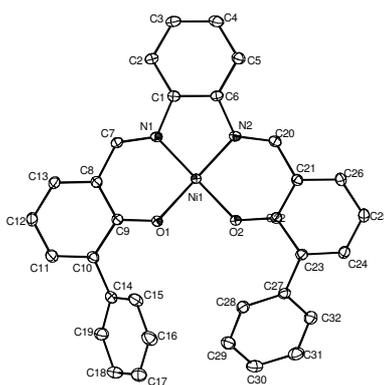


Abb. 4.5: Molekulare Struktur von **24** (Auf- und Seitenansicht); Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **23**, **24** und **27**.

CuL ⁹ ·2.5Me ₂ SO (23)		CuL ¹⁰ (24)		NiL ¹⁰ (27)	
Cu(1)-O(1)	1.922(2)	Cu(1)-O(1)	1.8825(14)	Ni(1)-O(1)	1.8482(12)
Cu(1)-O(2)	1.926(2)	Cu(1)-O(2)	1.8891(14)	Ni(1)-O(2)	1.8417(12)
Cu(1)-N(1)	1.948(3)	Cu(1)-N(1)	1.9381(16)	Ni(1)-N(1)	1.8576(14)
Cu(1)-N(2)	1.954(3)	Cu(1)-N(2)	1.9304(16)	Ni(1)-N(2)	1.8588(14)
O(1)-Cu(1)-O(2)	90.66(9)	O(1)-Cu(1)-O(2)	89.90(6)	O(1)-Ni(1)-O(2)	85.37(5)
O(1)-Cu(1)-N(2)	171.75(10)	O(1)-Cu(1)-N(2)	169.09(7)	O(1)-Ni(1)-N(2)	171.59(6)
O(2)-Cu(1)-N(2)	92.63(10)	O(2)-Cu(1)-N(2)	94.08(6)	O(2)-Ni(1)-N(2)	94.79(6)
O(1)-Cu(1)-N(1)	92.87(10)	O(1)-Cu(1)-N(1)	93.66(6)	O(1)-Ni(1)-N(1)	94.98(6)
O(2)-Cu(1)-N(1)	175.26(10)	O(2)-Cu(1)-N(1)	167.45(7)	O(2)-Ni(1)-N(1)	171.71(6)
N(1)-Cu(1)-N(2)	83.45(11)	N(1)-Cu(1)-N(2)	84.62(7)	N(1)-Ni(1)-N(2)	86.08(6)

Die Abstände zwischen koordinierten Stickstoff- und Sauerstoffatomen und Kupfer sind bei **24** (z. B. $d[\text{Cu1-O1}] = 1.882(2) \text{ \AA}$, $d[\text{Cu1-N1}] = 1.938(2) \text{ \AA}$) etwas kürzer als bei dem weiter vorne beschriebenen Kupferkomplex **23** ($1.922(2) \text{ \AA}$ bzw. $1.948(2) \text{ \AA}$). Die Koordinationsumgebung ist bei allen drei Verbindungen (**23**, **24** und **27**) nahezu planar. Die O(1)-Cu(1)-N(2)- und O(2)-Cu(1)-N(1)-Winkel betragen bei **23** 171.75 und 175.26°, bei **24** sind sie kleiner (169.09 und 167.45°). Die entsprechenden Winkel von **27** sind 171.59(6) und 171.1(6)° (für O(1)-Ni(1)-N(2) bzw. O(2)-Ni(1)-N(1)). Die etwas stärkere Abweichung von der planaren Geometrie bei **23** wird vermutlich durch die veränderte Stellung der beiden Phenylreste im Kristall im Vergleich zu der Ausrichtung der Arylgruppen bei der Struktur von **24** (Abb. 4.5) hervorgerufen.

Abb. 4.6: Molekulare Struktur von **27** (Ellipsoidplot der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen.

4.3 IR, ESR und elektrochemische Charakterisierung

Tab. 4.5: Ausgewählte IR-, ESR- und elektrochemische Daten für **19-22**; ^a in KBr; ^b in DMSO bei 77 K; ^c für Redoxpaar VO³⁺/VO²⁺ in wasserfreiem DMF mit 0.1 M TBAH (vs. AgCl/Ag).

	$\nu(\text{V}=\text{O}),^a$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N}),^a$ cm^{-1}	g_{\parallel}^b	g_{\perp}^b	A_{\parallel}^b 10^4 cm^{-1}	A_{\perp}^b 10^4 cm^{-1}	$E_{1/2},^c$ V
19	947	1606	1.973	1.989	159	53	+0.61
20	989	1604	1.966	1.990	160	53	+0.60
21	971	1640	1.971	1.989	160	53	+0.52
22	984	1619	1.965	1.990	159	53	+0.48

Die IR-Spektren zeigen die für Vanadylkomplexe **19-22** charakteristischen Absorptionen für die Oxovanadiumstretschwingung, $\nu(\text{V}=\text{O})$, in einem Bereich von 947 bis 989 cm^{-1} (Tab. 4.5).⁸² Diese Werte entsprechen zuvor publizierten analogen Vanadyl-Salen-Verbindungen. Resonanzen um 1620 cm^{-1} zeigen die Stretschwingung der C=N-Gruppe an, die ebenfalls typisch für Komplexe mit Salen- bzw. von diesem abgeleitete Liganden sind. Bei den Komplexen mit Phenylenbrücke (**19** und **20**) liegen die Werte etwas unterhalb, bei **21** und **22** sind sie oberhalb des genannten Werts. In gleicher Weise verhält es sich bei den C=N-Schwingungen der Kupferkomplexe **23-26**.

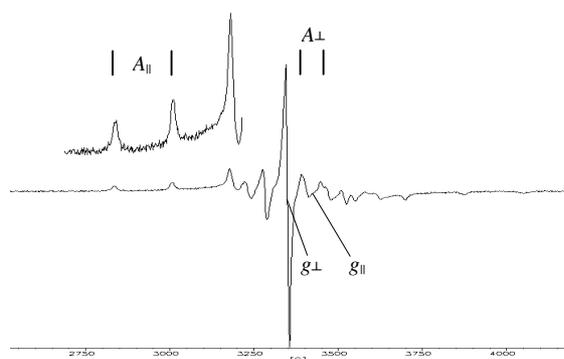


Abb. 4.7: ESR-Spektrum von **20** bei 77 K in DMSO (Ausschnitt: vierfache Vergrößerung).

Alle vier Vanadyl(IV)-Komplexe zeigen typische ESR-Spektren und spektrale Parameter. Die entsprechenden g -Faktoren und Kopplungskonstanten A sind in Tab. 4.5 zusammengefasst. Als Beispiel zeigt Abb. 4.7 das isotrope Spektrum von Komplex **20**, der in gefrorener DMSO-Lösung vorlag. Die Kopplung des ungepaarten d^1 -Elektrons mit dem Isotop ⁵¹V (natürliche Häufigkeit 99.75 %, Kernspin $I = 7/2$) ist als Überlagerung der Oktetts der beiden Grenzfälle für g_{\parallel} und g_{\perp} zu erkennen. Die durchschnittlichen Werte von

g_{\parallel} und g_{\perp} betragen 1.969 sowie 1.990 und sind geringfügig höher als bei bereits publizierten Verbindungen (z. B. Vanadyl-Salen: $g_{\parallel} = 1.951$, $g_{\perp} = 1.985$ ⁸³). Die Kopplungskonstanten A_{\parallel} und A_{\perp} sind 159 (**19** und **22**) bzw. 160 (**20** und **21**) und 53 cm^{-1} . Sie entsprechen den Literaturdaten analoger Verbindungen.^{83,84}

Tab. 4.6: Ausgewählte IR-Daten und Redoxpotentiale für **23-26**; ^a in KBr; ^b für Redoxpaar $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ in wasserfreiem DMF mit 0.1 M TBAH.

	$\nu(\text{C}=\text{N}),^a$ cm^{-1}	$E_{1/2},^b$ V (vs. AgCl/Ag)
23	1609	-0.80
24	1604	-0.83
25	1637	-1.01
26	1633	-1.08

Die Untersuchung der Redox-Eigenschaften der dargestellten Koordinationsverbindungen ergab, dass die reversiblen $E_{1/2}$ -Potentiale des Redoxpaars $\text{VO}^{3+}/\text{VO}^{2+}$ der phenylierten Salen-Komplexe **21** und **22** (+0.52 und +0.48 V) höher sind als die analoge Vanadyl-Salen-Verbindung (+0.40 V⁸⁵). Die Komplexe mit Phenylen-Brücke **19** und **20** besitzen ein Redoxpotential, das um 0.1 V höher ist als das der Ethylen-verbrückten Derivate **21** und **22** (Tab. 4.5).

Die Werte für die Halbreaktion $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ der analogen Kupfer(II)-Chelate sind etwa -0.8 V (**23**, **24**) für die Phenylen- und -1.0 V für die Ethylen-verbrückten Komplexe **25** und **26** (Tab. 4.6). Der Wert der Stammverbindung Kupfer(II)-Salen beträgt -1.14 V.^{86,87} Die Phenylenbrücke erhöht das Redoxpotential sowohl bei den Oxovanadium- (0.1 V) als auch bei den Kupfer(II)-Komplexen (0.2 V).

Vergleicht man die Potentiale der hydroxyphenylierten (**19**, **21**, **23**, **25**) und der phenylierten Komplexe (**20**, **22**, **24** und **26**), lässt sich nur eine geringfügige Differenz der Werte von 0.01 bis 0.07 V beobachten. Diese Feinabstimmung wird möglicherweise von Wasserstoffbrücken in Richtung der koordinierten Phenolsauerstoffatome verursacht, die die Elektronendichte am Metallzentrum geringfügig reduzieren.

4.4 Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid

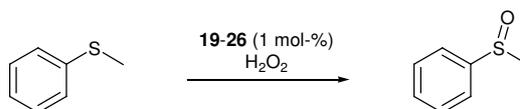


Abb. 4.8: Oxygenierung von Ethylphenylsulfid mit VO- und Cu-Komplexen der Salenderivate.

Für die Oxygenierung von Ethylphenylsulfid mit Wasserstoffperoxid wurden Vanadyl- und Kupferkomplexe **19-26** auf ihre katalytischen Fähigkeiten hin untersucht (Abb. 4.8). Die Reaktion wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Substratkonzentration betrug 100 mM bei einer Katalysatormenge von 1 mol-% (PhSEt:H₂O₂:M = 100:110:1). Die Ergebnisse der Reaktion nach 24 h sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Tab. 4.7: Wasserstoffperoxid-vermittelte Oxygenierung von Ethylphenylsulfid (PhSEt) durch **19-22** bei RT nach 24 h; ^a Niederschlag.

	PhSOEt (%)	PhSO ₂ Et (%)
19	91	7
20	88	12
21	^a	^a
22	86	14
VO(acac) ₂	78	22
ohne Metall	0	0

Sowohl die Kupfer(II)-komplexe **23-26** als auch Kupfer(II)-acetylacetonat katalysierten die Reaktion nicht. Aus der Katalyselösung von **21** fiel nach etwa 1 h ein Niederschlag aus, Oxygenierungsprodukte konnten in der überstehenden Lösung nicht nachgewiesen werden. Von den übrigen drei Komplexen lieferte **19** mit 91 % die höchste Ausbeute an Sulfoxid und die geringste Menge Sulfon (7 %). Die Selektivitäten von **20** und **22** waren geringfügig schlechter als bei Verwendung von **19**. Den höchsten Gehalt an weiteroxidiertem Produkt lieferte Vanadylacetylacetonat mit 22 %. Zwischen den phenylen- und den ethylen-verbrückten Komplexen konnte nur ein geringer Aktivitätsunterschied in Bezug auf die Sulfoxidbildung gefunden werden. Die Hydroxyfunktion bei **19** beeinflusst die Reaktion im Vergleich zu **20** ebenfalls nur in geringem Maße.

Maeda et al. untersuchten den Einfluss der Kettenlänge der überbrückenden Amine auf die Aktivität fünfzähliger Vanadyl-Salen-Komplexe in bezug auf die Sulfoxidbildung. Bei Komplexen von Liganden, die auf Bis(3-aminopropyl)-amin und substituierten

Salicylaldehyden basierten, wurde keine Produktbildung beobachtet. Die von Bis(2-aminethyl)-amin abgeleiteten Derivate erreichten nach 11 h Ausbeuten zwischen 26 und 92 %. Der Einfluss elektronenziehender oder -schiebender Substituenten am Salicylrest konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren kleiner als bei dem tetradentaten (*N,N*-Bis(salicyliden)-ethylendiaminato)-oxovanadium(IV)- und dem tridentaten (*N*-Salicyliden-2-aminoethanolato)-oxovanadium(IV)-Komplex.⁸⁸

Vergleicht man die Aktivitäten der Salenkomplexe mit den in Abschnitt 3.9 untersuchten Komplexe **11-18** mit dreizähniem Ligandengerüst, ist ein deutlicher Aktivitätsunterschied festzustellen. Während die hier untersuchten Verbindungen zusammen mit Wasserstoffperoxid erst nach mehreren Stunden eine detektierbare Menge an Sulfoxid produzieren, benötigen die zuvor untersuchten Komplexe nur wenige Minuten.

Im Falle der letztgenannten Systeme ist dies vermutlich auf einen schnellen Austausch des einzähniigen Oxo- bzw. Isopropoxo-Liganden mit Peroxid zurückzuführen. Die Salensysteme **19-22** mit ihren vierzähniigen Liganden schirmen das Zentralatom dagegen sehr gut ab und verhindern beispielsweise eine *side-on* Koordination von Peroxid. Für eine dreizähniige Koordination müsste sich erst eines der beiden Phenoxysauerstoffatome vom Metallzentrum lösen.

4.5 Oxygenierung von *n*-Decan

Die Oxovanadium-Schiffbase-Komplexe **19-22** wurden als Katalysatoren bei der Oxidation von *n*-Decan in 1,2-Dichlorethan eingesetzt. Als Oxidationsmittel wurde *t*-Butylhydroperoxid (TBHP) verwendet. Die Konzentrationen betragen 50 mM des Substrats sowie die doppelte Menge an Oxidationsmittel; die Katalysatormenge war 2 mol% (1 mM). Bei Raumtemperatur erfolgte keine Reaktion. Erst bei 80 °C konnten nach 3 h Oxidationsprodukte mit Hilfe der GC/MS nachgewiesen und charakterisiert werden. In Tab. 4.8 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Die Oxygenierungsreaktion verläuft sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von Metallkomplexen mäßig effizient. Ohne Zusatz eines Katalysators entsteht etwa die halbe Menge an Decanonen im Vergleich zu den katalysierten Reaktionen. Die Komplexe **19**, **21** und **22** waren nicht aktiver als Vanadyl(IV)acetylacetonat. Die Hauptprodukte nach einer Zeit von 3 h waren bei allen Reaktionen 5- bzw. 4-Decanon, die jedoch durch die verwendete GC-Säule nicht getrennt werden konnten. Sie stellen die thermodynamisch stabilsten Ketone

bei Oxidation von Decan zu Decanon dar. Eine erhöhte Regioselektivität konnte nicht beobachtet werden.

Tab. 4.8: TBHP-vermittelte Oxygenierung von *n*-Decan in Gegenwart von **19-22** nach 3 h bei 80 °C; *n*-Decan:TBHP:V = 50:100:1; ^a keine Trennung.

	<i>n</i> -Decan (%)	5-/4-Decanon ^a (%)	3-Decanon (%)	2-Decanon (%)
19	94	6	<1	<1
20	88	6	3	3
21	94	6	<1	<1
22	95	5	<1	<1
VO(acac) ₂	95	5	<1	<1
Ohne Metall	97	3	<1	<1

In Anwesenheit von Komplex **20** wurden zudem die Isomeren 3- und 2-Decanon in etwas höherer Ausbeute zu jeweils 3 % nachgewiesen. Nach 7 h Reaktionszeit erhöhte sich die Gesamtausbeute an isomeren Decanonen im Falle des letztgenannten Katalysators nur geringfügig von 12 auf 14 %. **20** ist phenylen-verbrückt und verfügt über keine weiteren Hydroxyfunktionen. Die anderen Salen-Derivate werden vermutlich aufgrund der Phenolgruppen (**19** und **21**) und der Ethylenbrücke (**21** und **22**) leichter bei hoher Reaktionstemperatur oxidativ angegriffen.

5 SIDEROPHORARTIGE CHELATLIGANDEN

5.1 Natürliche Chelatoren

Siderophore sind Chelatliganden, die in der Natur für die selektive Aufnahme und den Transport von Eisen sowie dessen Eliminierung aus dem Stoffwechsel verantwortlich sind. Es handelt sich um Komplexbildner mit hoher Affinität zu Fe(III), ohne die das Element, das zunächst in Form schwerlöslicher Oxide und Hydroxide vorliegt, nicht bioverfügbar wäre. Eisen kann dadurch selektiv durch Membranen in die Zellen transportiert werden und dort z. B. in Proteine eingebaut werden. Die Komplexbildungskonstanten dieser Liganden mit Fe(III) und Fe(II) unterscheiden sich stark voneinander, so dass das Metall innerhalb der Zelle über die Reduktion zu Fe(II) freigesetzt wird.⁸⁹

Siderophore bilden mit der harten Lewis-Säure Fe(III) ungesättigte Chelatringsysteme in der Regel über Sauerstoffatome von Catechol- bzw. Hydroxamat-Gruppen. Es existieren jedoch auch andere koordinierende Gruppen, wie etwa im Parabactin, wo die Bindung neben Catechol auch über Phenolatreste sowie über ein Iminstickstoffatom von Oxazolin erfolgt (Abb. 5.1).⁹⁰

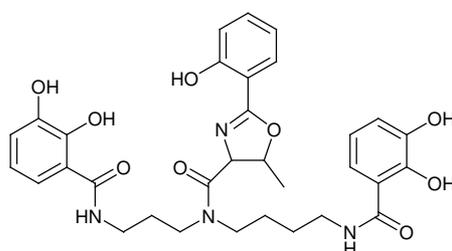


Abb. 5.1: Das Siderophor Parabactin.

In diesem Zusammenhang ist außerdem der Effekt von Vanadium auf den siderophorvermittelten Eisen-Transport zu nennen. Eisen- und Vanadyl-Kationen sind sich chemisch relativ ähnlich (Redoxaktivität sowie Tendenz zur Bildung von Oligomeren in Wasser), was zur Folge hat, dass Siderophore von Vanadiumionen bei bestimmten pH-Werten blockiert werden können.^{91,92} Speziell für Vanadium gibt es Chelatliganden, die Tunichrome, mit deren Hilfe bestimmte Seescheiden das Element auf das 10^7 -fache der Meerwasserkonzentration anreichern. Tunichrome verfügen wie die Siderophore über zahlreiche Hydroxygruppen.⁹³

5.2 Synthese der Chelatliganden

Ausgehend von Tris(2-aminoethyl)amin (tren) und den arylierten Salicylaldehyden **8** und **7** wurden die Chelatliganden H_3L^{13} ($R = OH$) und H_3L^{14} ($R = H$) in methanolischer Lösung synthetisiert und in Form gelber Feststoffe isoliert (Abb. 5.2). Durch Umkristallisation aus Acetonitril konnten für H_3L^{13} Einkristalle erhalten werden, die für eine strukturanalytische Untersuchung geeignet waren.

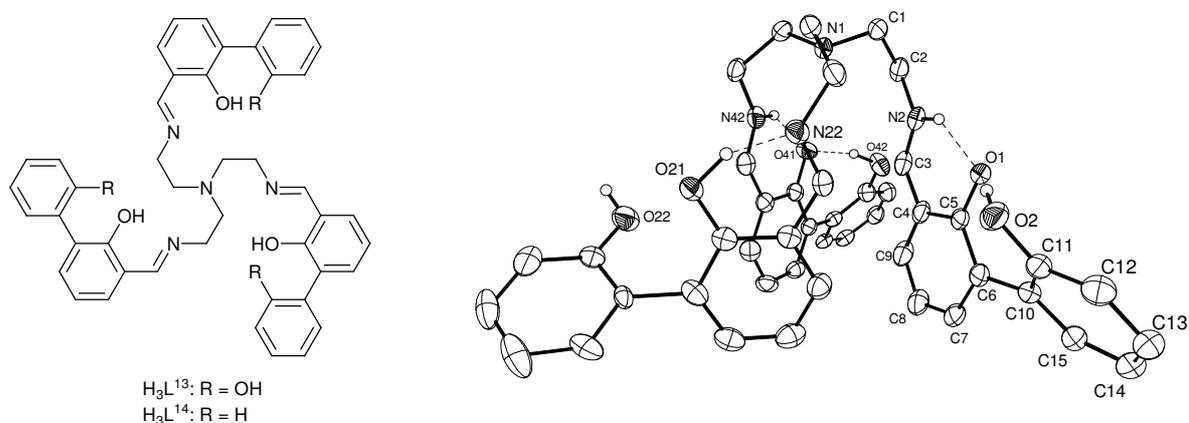


Abb. 5.2: Links: Die Chelatliganden H_3L^{13} und H_3L^{14} ; rechts: Kristallstruktur von H_3L^{13} (Acetonitrilmoleküle und nicht verbrückende Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen).

5.2.1 Strukturbeschreibung von H_3L^{13}

Der Ligand H_3L^{13} kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe $C2/c$; die Elementarzelle enthält acht Moleküle der organischen Verbindung sowie acht Moleküle Acetonitril. Die Wasserstoffatome konnten bis auf jene an der fehlgeordneten Hydroxyphenylgruppe lokalisiert werden. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.065$ und $wR2 = 0.159$. Kristalldaten, Messbedingungen und Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang aufgelistet.

Die tren-Einheit bildet einen Kelch mit dem die drei Biphenylreste verknüpft sind (Abb. 5.2). Die C–C-, C–N- und C–O-Abstände und -winkel liegen in dem zu erwartenden Bereich (Tab. 5.1) und entsprechen im Wesentlichen denen der publizierten Verbindung *t*-Bu-saltren.⁹⁴ Der Unterschied zu dieser Verbindung besteht in Lage der Wasserstoffatome

zwischen Phenolsauerstoffatom und Iminstickstoffatom. Bei *t*-Bu-saltren liegen Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ OH...N vor, d. h. das Wasserstoffatom befindet sich am Sauerstoffatom, während im Liganden H₃L¹³ eine H-Brücke vom Typ OH...N und zwei vom Typ O...HN vorliegen. Letztere Anordnung wird durch die Hydroxygruppen an den Atomen C11 (bzw. C51) begünstigt, die ihrerseits Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen O1 (bzw. O41) ausbilden (O2H...O1...HN2; $d[\text{O2}\cdots\text{O1}] = 2.48(2) \text{ \AA}$, $d[\text{N2}\cdots\text{O1}] = 2.59(2) \text{ \AA}$).

Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H₃L¹³.

H ₃ L ¹³ ·MeCN			
O1-C5	1.313(3)	O2...O1	2.48(2)
O2-C11	1.374(3)	N2...O1	2.59(2)
N2-C3	1.288(4)	O1-C5-C4	119.9(2)
C3-C4	1.425(4)	N2-C3-C4	124.8(3)

5.3 Synthese und Nachweis der Metallkomplexe

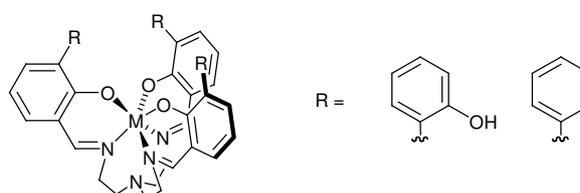


Abb. 5.3: Chelatkomplexe mit M = Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{II} und Cu^{II}.

Übergangsmetallkomplexe der Liganden H₃L¹³ und H₃L¹⁴ (Abb. 5.3) wurden in methanolischer Lösung von Perchloraten der Metallkationen Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Cu²⁺ sowie mit VO(O*i*Pr)₃ dargestellt. Die ESI-massenspektrometrische Analyse der Lösungen und Niederschläge wies auf eine nahezu quantitative Bildung der erwarteten einkernigen Verbindungen hin. Der Eisen(III)-Komplex von H₃L¹³ kristallisiert aus Acetonitril in Form schwarzbrauner Nadeln, die röntgenographisch untersucht werden konnten (Abb. 5.4).

In Tab. 5.2 sind die Komplexe zusammengefasst, die bei der massenspektrometrischen Analyse detektiert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Liganden zwei- bzw. dreifach deprotoniert sind. Abgesehen vom Vanadyl-Komplex, sind die Zentralatome vermutlich oktaedrisch koordiniert.

Tab. 5.2: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe mit H_3L^{13} und H_3L^{14} in Acetonitril (10^{-4} M)

M	Komplex gef. [$\text{H}_n\text{L}^{13} + \text{M} + \text{H}$] ⁺	Komplex gef. [$\text{H}_n\text{L}^{14} + \text{M} + \text{H}$] ⁺
VO^{2+}	HL^{13}VO	$\text{H}_2\text{L}^{14}\text{VO}$
Mn^{2+}	HL^{13}Mn	HL^{14}Mn
Fe^{3+}	HL^{13}Fe	HL^{14}Fe
Co^{2+}	HL^{13}Co	HL^{14}Co
Ni^{2+}	$\text{H}_2\text{L}^{13}\text{Ni}$	$\text{H}_2\text{L}^{14}\text{Ni}$
Cu^{2+}	$\text{H}_2\text{L}^{13}\text{Cu}$	$\text{H}_2\text{L}^{14}\text{Cu}$
Zn^{2+}	-	-

Für die Oxovanadium-Komplexe wurden m/z -Werte gefunden, die folgenden Komplexmonokationen entsprechen: $[\text{HL}^{13}\text{VO}]^+$ bzw. $[\text{H}_2\text{L}^{14}\text{VO}]^+$. Da durch den Oxoliganden bereits eine Position belegt wird, sind in der Gasphase vermutlich nur zwei der drei Ligandenarme an das Metall koordiniert. Beim zweiten Komplex muss es sich aufgrund der Gesamtladung um eine Vanadium(IV)-Spezies handeln. Die Koordination erfolgt wahrscheinlich wie in Salen-Komplexen über zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatome.

Da der erste Vanadiumkomplex in der Gasphase nur einfach protoniert ist, muss diese Spezies Vanadium in der Oxidationsstufe +V enthalten. Die koordinierenden Donoratome des Liganden könnten ebenfalls Stickstoff- und Sauerstoffatome sein. Andererseits könnte die Koordination ausschließlich über die Sauerstoffatome erfolgen.

Bei den Gasphasen-Komplexspezies der anderen Metallionen handelt es sich ebenfalls um Monokationen. Zu erwähnen ist, dass bei Verwendung der Mn(II)- und Co(II)-perchlorate sowie bei Handhabung der Lösungen an Luft, die oxidierten Metallkomplexe gefunden werden.

5.3.1 Strukturbeschreibung von $\text{L}^{13}\text{Fe(III)}$ (**28**)

Der Komplex **28** kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$; die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1,2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms festgelegt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.038$ und $wR2 = 0.073$. Alle weiteren Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang A.1 aufgeführt.

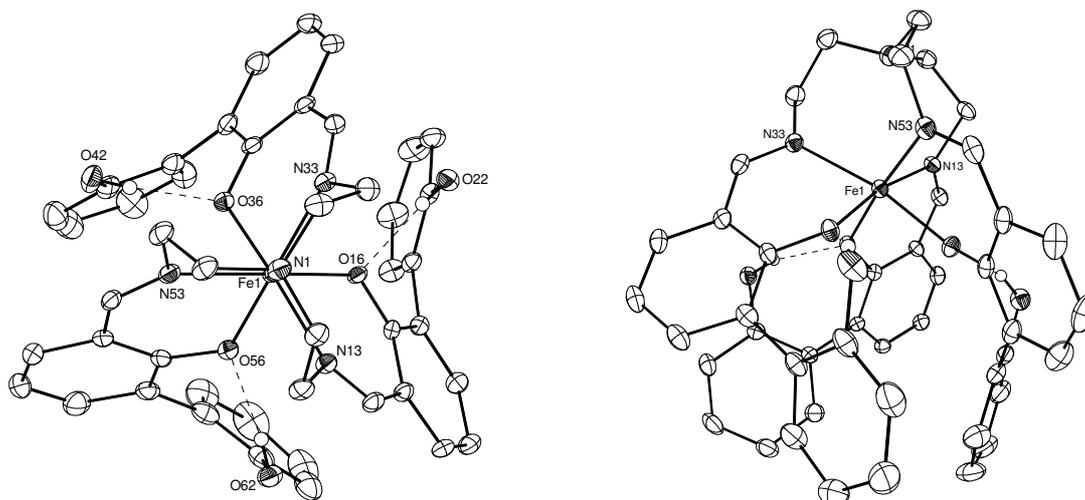


Abb. 5.4: Auf- und Seitenansicht der Kristallstruktur von **28** (Ellipsoidplots der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Eisenzentrum ist oktaedrisch von den drei Salicylaldimineinheiten koordiniert; die Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome sind jeweils *fac* orientiert (Abb. 5.4). Eine Methode, den Verzerrungsgrad in Richtung eines trigonalen Prismas zu ermitteln, besteht darin, den Winkel zu ermitteln, um den das von den drei O-Atomen aufgespannte Dreieck gegen das von den N-Atomen aufgespannte verdreht ist. Dieser Winkel entspricht dem Torsionswinkel zwischen einem Sauerstoffatom, einem Stickstoffatom und den beiden Schwerpunkten der Dreiecke. Der in diesem Molekül bestimmte Winkel mit einem Mittelwert von 59.3° stimmt nahezu mit jenem eines idealen Oktaeders (60°) überein. Die jeweiligen Ebenen schließen einen Winkel von 2.0° ein. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zwischen Eisenatom und den Stickstoff- bzw. Sauerstoffdonoren sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Sie entsprechen im Wesentlichen den Parametern des von Cook et al. beschriebenen analogen Komplexes.⁹⁵ Der Abstand zwischen Metall und axialem nicht koordiniertem Stickstoffatom beträgt $2.97(2) \text{ \AA}$ (Fe1–N1). Er ist damit etwas kürzer als der vergleichbare Abstand in den von Eleman et al. (3.13 \AA) bzw. Cook et al. (3.26 \AA)⁹⁶ dargestellten Verbindungen. Zwischen koordinierten und nicht koordinierten Sauerstoffatomen aller Biphenolreste liegen Wasserstoffbrücken mit nahezu gleichem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand vor (z. B. $d[\text{O22}\cdots\text{O16}] = 2.65(2) \text{ \AA}$).

Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **28**.

L ¹³ Fe (28)			
Fe1-O16	1.9765(18)	O56-Fe1-N33	169.15(8)
Fe1-O56	1.9910(19)	O36-Fe1-N33	83.21(8)
Fe1-O36	2.0052(18)	O16-Fe1-N53	171.94(9)
Fe1-N33	2.163(2)	O56-Fe1-N53	83.90(9)
Fe1-N53	2.186(2)	O36-Fe1-N53	82.72(8)
Fe1-N13	2.196(2)	N33-Fe1-N53	102.83(9)
		O16-Fe1-N13	82.90(8)
O16-Fe1-O56	90.14(8)	O56-Fe1-N13	82.52(8)
O16-Fe1-O36	91.81(7)	O36-Fe1-N13	170.22(8)
O56-Fe1-O36	89.30(8)	N33-Fe1-N13	104.11(9)
O16-Fe1-N33	82.30(8)	N53-Fe1-N13	101.63(8)

5.3.2 Mögliche isomere Strukturen von Komplexen des Liganden H₃L¹³

Prinzipiell besteht für H₃L¹³ die Möglichkeit, Metallionen auf zwei verschiedene Arten zu koordinieren (Abb. 5.5). Einerseits sollte eine oktaedrische Koordination von Übergangsmetallen sechsfach jeweils über die drei Iminstickstoffatome sowie über die drei Phenolsauerstoffatome erfolgen können. Andererseits bestünde vor allem für sehr harte Lewis-Säuren die Möglichkeit, von den sechs Sauerstoffdonoren der Biphenyleinheiten gebunden zu werden. Letztere Koordination sollte auch bei hohen pH-Werten, d.h. bei vollständiger Deprotonierung der phenolischen Hydroxygruppen, bevorzugt sein.

Denkbar wären auch Isomere, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen, d.h. die Koordination könnte nur über eine bzw. zwei Imingruppen erfolgen oder die Koordinationszahl könnte kleiner als sechs sein.

Aufgrund der möglichen Koordinationsänderung wurde versucht, den Eisen(III)-Komplex von H₃L¹³ in Gegenwart stärkerer Basen darzustellen. Der Ligand wurde zunächst mit Natriummethanolat deprotoniert und anschließend mit der stöchiometrischen Menge Fe³⁺ umgesetzt. Das gebildete Produkt wurde durch Einengen der Lösung ausgefällt und die Feststoffe IR-spektroskopisch untersucht.

Abb. 5.5: Mögliche Koordinationsarten für Komplexe mit H₃L¹³.

Tab. 5.4: Ausgewählte Infrarot-Spektrendaten der Eisen-Komplexe von H_3L^{13} und H_3L^{14} und der freien Liganden. ^aPostulierte Zusammensetzung des Komplexes.

	$\nu(\text{O-H}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=N}) / \text{cm}^{-1}$
H_3L^{13}	3433	1647
L^{13}Fe	3430	1625
$\text{Na}_3\text{L}^{13}\text{Fe}^a$	3433	1622
H_3L^{14}	3449	1636
L^{14}Fe	3449	1617

In Tab. 5.4 sind die IR-Daten der Eisen(III)-Komplexe sowie der freien Liganden zusammengefasst. Alle Verbindungen besaßen breite Absorptionen mit Maxima bei 3430-3450 cm^{-1} , wie sie für O-H-Streckschwingungen in Wasserstoffbrücken charakteristisch sind. Freie OH-Gruppen treten im Bereich von 3520-3730 cm^{-1} auf.⁶¹ Für die Komplexe $\text{Na}_3\text{L}^{13}\text{Fe}$ und L^{14}Fe , werden diese Banden möglicherweise durch Lösungsmittelmoleküle verursacht. Die Streckschwingungen $\nu(\text{C=N})$ der Komplexe sind mit 1625 (L^{13}Fe), 1622 ($[\text{L}^{13}\text{Fe}]^{3-}$) und 1617 cm^{-1} (L^{14}Fe) etwa 20 cm^{-1} niedriger als die entsprechenden Werte der Liganden. Für L^{13}Fe und $\text{Na}_3\text{L}^{13}\text{Fe}$ sind die C=N-Schwingungsfrequenzen nahezu identisch, was darauf hindeutet, dass das Eisen-Zentrum auch in letzterem Fall von Iminstickstoffatomen koordiniert wird.

6 DITOPE BIPHENOL-SCHIFFBASE-LIGANDEN

6.1 Synthese des Makrocyclus H_4L^{15}

Wie von Brunner und seinen Mitarbeitern beschrieben,⁹⁷ gelingt die templatfreie Synthese eines cyclischen Tetraamins ausgehend von (*R,R*)-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan und racemischem 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-3,3'-dialdehyd nur mit dem *S*-Enantiomer des Aldehyds. Das *R*-Enantiomer liefert ein Polyimin; die Reaktion kann daher zur Spaltung des entsprechenden racemischem Dialdehyds genutzt werden. Pu et al. isolierten den analogen Cyclus mit *o*-Phenylendiamin als Diaminkomponente aus Ethanol. Wurde der Binaphtholdialdehyd gegen 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3,3'-dialdehyd (**9**) ausgetauscht, entstand dagegen das Polyimin.¹⁰²

Letztere Reaktion wurde nun in Acetonitril durchgeführt (Abb. 6.1). Unter Rückfluss entstand aus *o*-Phenylendiamin und **9** ein blassgelber Niederschlag, der in guter Ausbeute (70 %) isoliert werden konnte. Die Verbindung wurde NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert. H_4L^{15} kristallisiert aus DMSO in Form gelblicher Prismen, die für eine strukturanalytische Untersuchung geeignet waren.

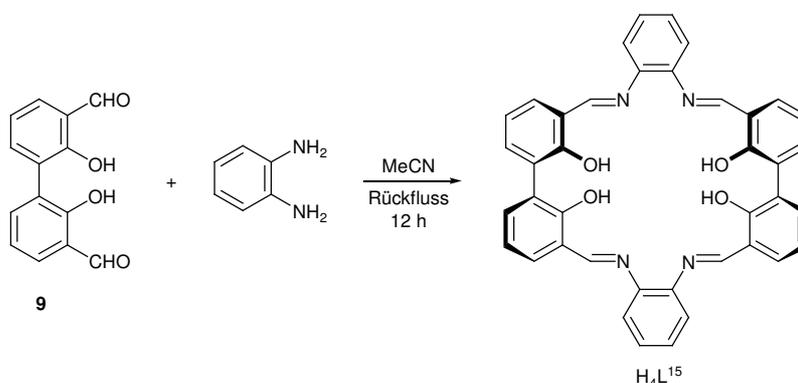


Abb. 6.1: Eintopfsynthese des Makrozyklus H_4L^{15} .

6.1.1 Strukturbeschreibung von H_4L^{15}

Der Makrozyklus (Abb. 6.2) kristallisiert im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$; die Elementarzelle enthält ein Molekül H_4L^{15} und vier Moleküle DMSO. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert. Ihre Temperaturfaktoren wurden auf das 1,2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden

Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.053$ und $wR2 = 0.095$. Weitere Details der Strukturverfeinerung von $H_4L^{15} \cdot 4DMSO$ sowie eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel zusammen mit den Lageparametern der Atome sind im Anhang A.1 und A.9 aufgelistet. H_4L^{15} in der im Kristall vorliegenden Konformation gehört zur Punktgruppe C_{2h} .

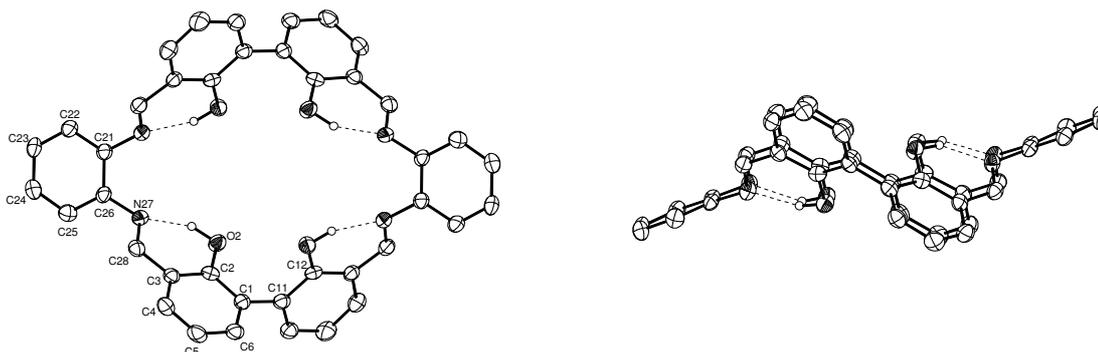


Abb. 6.2: Ellipsoidplots der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von H_4L^{15} (Wasserstoffatome außer den phenolischen und Lösungsmittelmoleküle wurden weggelassen).

Der Macrozyklus nimmt eine Sesselkonformation ein (Abb. 6.2, rechts). Die aromatischen Ringe der beiden Biphenyleinheiten sind jeweils entlang der C1–C11-Achse um $78.5(2)^\circ$ gegeneinander verdreht. Die N27–C26-Bindung hat eine Länge von $1.421(3) \text{ \AA}$. Sie ist 0.1 \AA länger als die vergleichbare Bindung in H_2L^8 ($1.409(1) \text{ \AA}$), bei dem der Arylaminrest coplanar zum Salicylaldimin-Teil ausgerichtet ist. Desweiteren existieren vier intramolekulare Wasserstoffbrücken jeweils zwischen Hydroxy- und Imingruppe ($d[\text{O2} \cdots \text{N27}] = 2.626(3) \text{ \AA}$). Weitere ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Tab. 6.1: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] für H_4L^{15} .

H_4L^{15}			
O2-C2	1.362(3)	C3-C28-N27	122.8(3)
C2-C3	1.412(4)	C28-N27-C26	118.4(2)
C3-C28	1.459(4)	C2-C1-C11-C12	78.5(2)
C28-N27	1.286(3)	O2-C2-C3-C28	3.8(2)
N27-C26	1.421(3)	C2-C3-C28-N27	-6.8(2)
O2...N27	2.626(3)	C3-C28-N27-C26	-175.5(2)
O2-C2-C3	120.6(2)	C28-N27-C26-C25	55.8(2)
C2-C3-28	121.6(2)		

6.2 Untersuchung der Reaktion von H_4L^{15} mit Metallen in Lösung

Der Makrozyklus H_4L^{15} kann als dimerer Salenligand aufgefasst werden. Er sollte demnach zwei Metallionen koordinieren können.

Eine im Sinne von Salenkomplexen ideale Koordinationsgeometrie würde die annähernd coplanare Ausrichtung der Phenol- und Phenylengruppen erfordern. Beim Betrachten der Struktur (Abb. 6.2) bzw. eines molekularen Modells wird jedoch klar, dass die im Festkörper gefundene Sesselkonformation kaum Spielraum für eine Änderung bietet. Zunächst sollte geklärt werden, ob bei der Umsetzung des Makrozyklus mit Übergangsmetallen ein- oder zweikernige Komplexe gebildet werden.

Die Koordination von Übergangsmetallen an H_4L^{15} wurde photometrisch untersucht. Der Ligand wurde in DMSO gelöst und mit zehn Äquivalenten Diisopropylethylamin (DIEA, 2.5 Äquivalente je Hydroxygruppe) deprotoniert. Die nachfolgenden Abbildungen 6.5-6.7 zeigen die UV/Vis-Spektren sowie die Absorptionsänderungen um 350 nm bei der Titration mit Fe(III), Cu(II) und Ni(II).

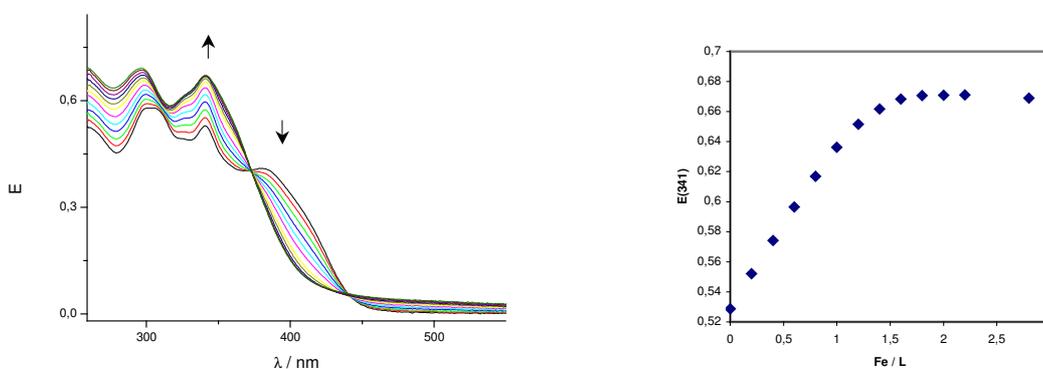


Abb. 6.5: UV/Vis-Spektrum der Titration von 0.02 mM H_4L^{15} und 0.2 mM DIEA mit Fe^{3+} in DMSO und Änderung der Absorption bei 341 nm.

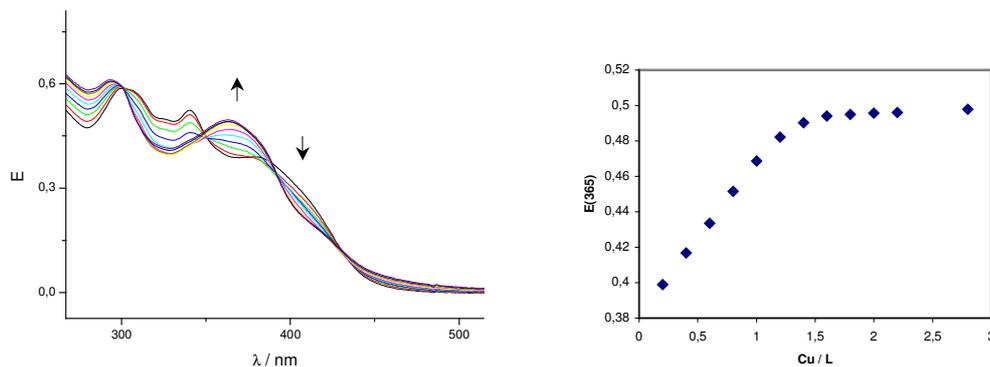


Abb. 6.6: UV/Vis-Spektrum der Titration von 0,02 mM H_4L^{15} und 0,2 mM DIEA mit Cu^{2+} in DMSO und Änderung der Absorption bei 365 nm.

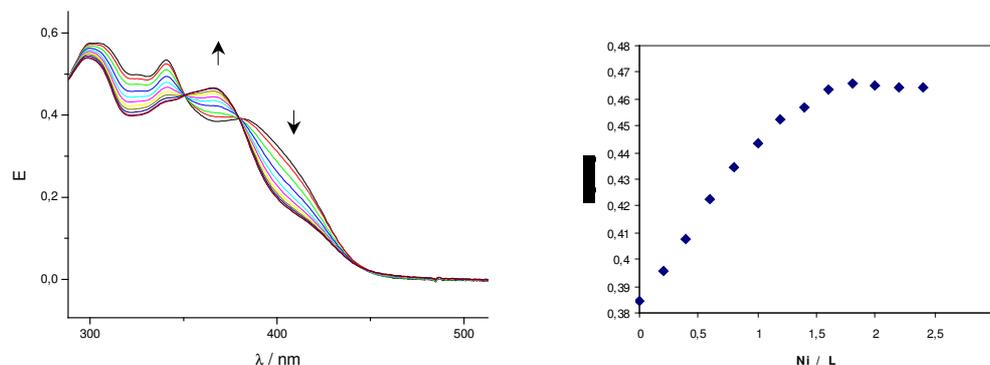


Abb. 6.7: UV/Vis-Spektrum der Titration von 0,02 mM H_4L^{15} und 0,2 mM DIEA mit Ni^{2+} in DMSO und Änderung der Absorption bei 368 nm.

In den jeweiligen Spektren sind jeweils mehrere scharfe isosbestische Punkte zu erkennen, die auf einen direkten Reaktionsverlauf von Ligand zu Komplex hindeuten. Bei der Wellenlänge mit der größten Zunahme der Absorption wurde letztere gegen die Konzentration des Metallsalzes aufgetragen (Fe^{3+} : 341 nm, Cu^{2+} : 365 nm, Ni^{2+} : 368 nm). Alle drei Titrationskurven (Abb. 6.5-6.7, rechts) verdeutlichen, dass eine Sättigung nach Zugabe von 1,5 Äquivalenten Metallsalz erreicht wird. Dies bedeutet, dass der entsprechende 1:1-Komplex erst nach Zugabe eines Überschusses an Metallionen entsteht. Eine andere Möglichkeit wäre die Bildung von Metall-Ligand-Spezies im stöchiometrischen Verhältnis von 3:2.

Die massenspektrometrische Analyse der Lösungen lässt auf erstere Spezies schließen. Im Falle des Eisen(III)komplexes wurde im Elektrospray-Massenspektrum ein Molekülionen-

peak mit der formalen Zusammensetzung $[\text{H}_2\text{L}^{15}\text{Fe}(\text{OH})]^+$ beobachtet. In den Nickel(II)- und Kupfer(II)-Lösungen befanden sich die Spezies $[\text{H}_2\text{L}^{15}\text{Ni}+\text{H}]^+$ und $[\text{H}_2\text{L}^{15}\text{Cu}+\text{H}]^+$. Mehrkernige Komplexe wurden nicht detektiert.

6.2.1 Synthese der Kupfer(II)- und Oxovanadium(V)-Komplexe

Der Ligand H_4L^{15} wurde mit einem leichten Überschuss (drei Äquivalente) des Vanadatesters $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Abb. 6.3). Hierbei fiel ein brauner Niederschlag aus, der in DMSO gut, in DMF und Acetonitril kaum, und in anderen polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln nicht löslich war.

Für die Synthese des Kupfer(II)-Komplexes (**30**) wurde der Ligand in methanolischer Lösung mit wasserfreiem Kupfer(II)acetat umgesetzt, wobei ebenfalls ein brauner Niederschlag ausfiel, welcher gut in DMSO löslich war.

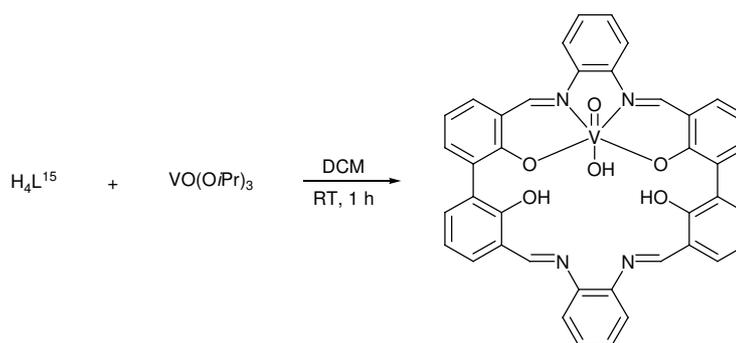


Abb. 6.3: Synthese des Vanadiumkomplexes (**29**) von H_4L^{15} (postulierte Struktur).

Für den Vanadiumkomplex wurde im hochaufgelösten Elektrospray-Massenspektrum ein Signal detektiert, das dem einkernigen Molekülkation $[\text{H}_2\text{L}^{15}\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})+\text{H}]^+$ (m/z 711) entspricht. Im Massenspektrum der Kupfer-Verbindung wurde die Spezies $[\text{H}_2\text{L}^{15}\text{Cu}+\text{H}]^+$ (m/z 690) gefunden, in Übereinstimmung mit der photometrischen Titration.

Im Infrarot-Spektrum von **29** wurde die für $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen charakteristische Streckschwingung bei einer typischen Frequenz von 984 cm^{-1} gefunden. Sie lag im gleichen Bereich wie die der Salen-Komplexe **19-22** ($\nu_{\text{V}=\text{O}}(\mathbf{20}) = 989\text{ cm}^{-1}$).

Der Wert für die Schwingung $\nu_{\text{C=N}}$ betrug bei **29** 1612 cm^{-1} und bei **30** 1610 cm^{-1} . Sie unterschieden sich wie erwartet kaum von den Werten des freien Liganden (1617 cm^{-1}), des Vanadylkomplexes **20** bzw. des Kupferkomplexes **24** (jeweils 1604 cm^{-1}).

Aufgrund der Bandenbreite und nahezu identischen Transmissionswerte im IR-Spektrum für koordinierte und nichtkoordinierte Imingruppen können keine eindeutigen Aussagen darüber getroffen werden, wie die Koordination der Metalle erfolgt.

Kristallstrukturen konnten von den Komplexen nicht erhalten werden. Die Reinigung der Verbindungen durch Umkristallisation gelang ebenfalls nicht, sodass die mikroanalytische Untersuchung ebenfalls nicht zur Klärung der Stöchiometrie beitragen konnte. Sollten die Komplexe tatsächlich die in Abb. 6.3 postulierte Struktur aufweisen, wären diese von besonderem Interesse, da eine Substrat-Bindungstasche mit präorganisierten funktionellen Gruppen in der Peripherie des Metallzentrums vorhanden ist.

6.3 Untersuchung der Koordinationschemie von Bisalicylaldimininen

6.3.1 Ligandensynthese

Schiffbase-Liganden von Bisalicyl (**9**) sollten die Möglichkeit eröffnen, dinukleare Koordinationsverbindungen darzustellen. Die Liganden wurden durch Umsetzen von zwei Äquivalenten des entsprechenden primären Amins mit **9** in Methanol oder Dichlormethan dargestellt und in Form gelber Öle (H_2L^{16} , H_2L^{17}) bzw. als orangefarbenes Pulver (H_4L^{18}) isoliert. Die Verbindungen sind in Abb. 6.8 schematisch repräsentiert. Sie enthalten jeweils zwei dreizählige Untereinheiten mit NNO- (H_2L^{16} und H_2L^{17}) bzw. ONO-Donorsatz (H_4L^{18}) und sollten in der Lage sein, zwei Metallionen zu binden.

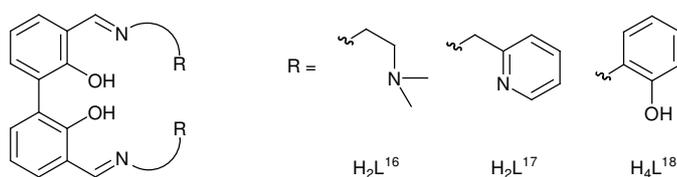


Abb. 6.8: Schematische Darstellung der Liganden H_2L^{16} , H_2L^{17} und H_4L^{18}

6.3.2 Nachweis dinuklearer Oxovanadiumkomplexe

Die organischen Verbindungen wurden mit $\text{VO}(\text{acac})_2$ im 2:1-Verhältnis von Metall zu Ligand umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben dunkelbraune, mikrokristalline Feststoffe zurück. Die mikroanalytische Untersuchung für den Komplex von H_2L^{16} stimmt mit der Beschreibung eines dinuklearen Dioxo-Vanadium-Komplexes überein. Elementaranalytische Untersuchungen des Komplexes von H_4L^{18} vor und nach Umkristallisation in Alkoholen oder Acetonitril boten keinen hinreichenden Zugang zu dessen stöchiometrischer Zusammensetzung. Einkristalle für eine Strukturanalyse wurden von beiden Verbindungen nicht erhalten.

Das ESI-Massenspektrum des Komplexes von H_2L^{16} (**30**) ist in Abb. 6.9 gezeigt. Das Signal bei m/z 547 wird dem Molekülion $[\text{L}^{16}(\text{VO}_2)_2+\text{H}]^+$ zugeordnet. Der andere Peak gehört zu dem einkernigen Komplex $[\text{HL}^{16}(\text{VO}_2)+\text{H}]^+$ (m/z 465), der sich jedoch erst bei der massenspektrometrischen Analyse gebildet haben muss. Im ^{51}V -NMR-Spektrum wurde nur ein Signal bei -518 ppm detektiert. Dieser Wert ist mit den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Verbindungen **11** (-509 ppm) und **12** (-512 ppm) vergleichbar.

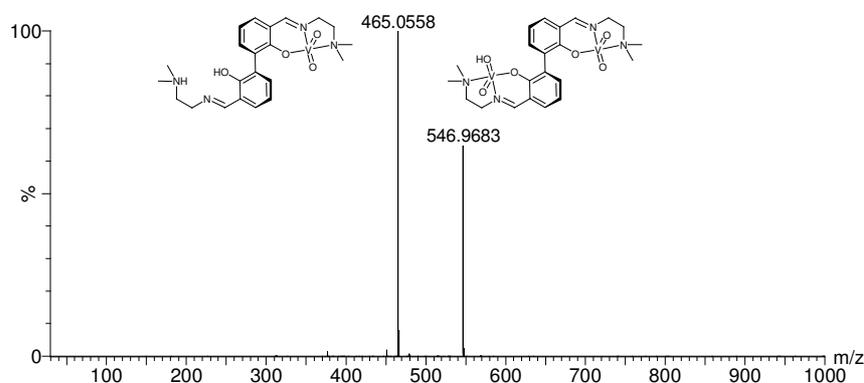


Abb. 6.10: ESI-Massenspektrum von $[\text{L}^{16}(\text{VO}_2)_2]$ (**31**) nach Kristallisation aus Acetonitril.

Das ESI-Spektrum des Produkts der Umsetzung von Vanadylacetylacetonat mit H_4L^{18} (**32**) unterschied sich von jenem des Komplexes mit H_2L^{16} . Der Hauptpeak liegt bei m/z 571 und entspricht dem protonierten Molekülion $[\text{L}^{18}(\text{VO})_2\text{O}+\text{H}]^+$. Das Signal bei m/z 593 gehört zum entsprechenden „Natrium-Komplex“ $[\text{L}^{18}(\text{VO})_2\text{O}+\text{Na}]^+$; eine weitere Spezies wird $[\text{L}^{18}(\text{VO})_2]^+$ (m/z 554) zugeordnet.

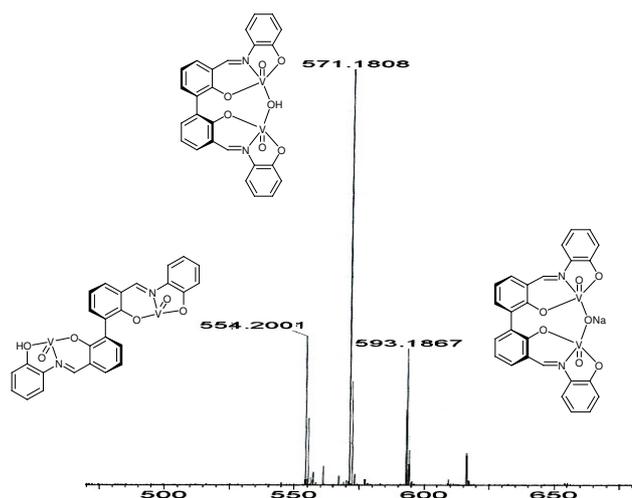


Abb. 6.11: ESI-Massenspektrum von $[L^{18}(VO)_2O]$ (**32**) und vermutete Strukturen der dinuklearen Komplexe.

Die IR-Spektren ergaben für **31** 917 cm^{-1} , für **32** 988 cm^{-1} für die Vanadylstreckschwingung. Im Vergleich zu den Frequenzen der Dioxo-Komplexe **11** und **12** (930 cm^{-1}) liegt der Wert für **31** etwas höher. Im Falle von **32** stimmt die $V=O$ -Frequenz mit jenen der mononuklearen Komplexe **17** und **18** mit vergleichbarem Ligandengerüst überein. Da für **32** nur eine Bande für die $V=O$ -Schwingung beobachtet wird, sollten ausschließlich Vanadiumzentren mit gleicher Koordinationsumgebung vorliegen. Diese Anordnung ist nur möglich, wenn beide Metallzentren, wie in Abb. 6.11 gezeigt, μ -Oxo-verbrückt sind.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Nachdem Vanadium in verschiedenen Organismen als essentieller Bestandteil unter anderem in Haloperoxidasen nachgewiesen werden konnte, stieg das Interesse an Struktur und Funktion vanadiumabhängiger Enzyme. Wasserstoffbrückenbindungen spielen im aktiven Zentrum eine wichtige Rolle, sowohl bei der Fixierung einer Vanadat-Gruppe als auch bei der Aktivierung des Peroxid-Substrats. Synthetische Modellverbindungen für das Zusammenwirken von Metallionen und funktionellen Gruppen bei der Hydrolyse von Phosphorsäureestern wurden von der Arbeitsgruppe Krämer bereits beschrieben.

Speziell in vanadiumabhängigen Haloperoxidasen wird die heterolytische Spaltung von koordiniertem Peroxid durch die Wasserstoffbrücke zu einem Imidazol-Rest begünstigt. Das Ziel im Rahmen dieser Arbeit bestand darin, Koordinationsverbindungen von Vanadium zu synthetisieren, die Modellcharakter für die biologische Umgebung und die katalytische Funktionsweise dieser Enzyme besitzen.

Ausgehend von 6-Phenyl- und 6-(2-Hydroxyphenyl)-salicylaldehyd sowie Bisalicylaldehyd wurden insgesamt achtzehn neue Salicylaldimin-Liganden mit ein, zwei und drei Biphenoluntereinheiten sowie ein Makrozyklus synthetisiert und vollständig charakterisiert. Von vier Liganden wurden Kristallstrukturen erhalten.

Acht pentakoordinierte Oxovanadium(V)-Komplexe (**11-18**) mit verzerrt tetragonal-pyramidaler N_2O_3 - bzw. NO_4 -Donorumgebung wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Liganden sind dreizählig-koordinierende Salicylaldimin-Derivate. Zusätzlich zur koordinierenden Untereinheit verfügten **11**, **13**, **15** und **17** über distale Hydroxyfunktionen, die mit dem Koordinationszentrum in Wechselwirkung treten (Abb. 7.1).

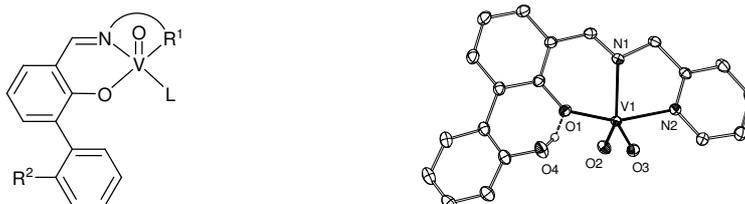


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Oxovanadium(V)-Komplexe **11-18** mit dreizähligen Liganden; R^1 = „dritter Donorarm“; R^2 = OH, H; L = O, OiPr; rechts: Kristallstruktur von **13**.



Abb. 7.2: Vergleich der Koordinationsumgebung von **13** (links) mit dem nativen Zentrum der aus einer Braunalge isolierten und kristallographisch charakterisierten Vanadium-Haloperoxidase (rechts).

Die Komplexe lagen als Monomere im festen Zustand sowie in Lösung vor, was u.a. durch Infrarot- und ^{51}V -NMR-Spektroskopie sowie durch fünf Kristallstrukturanalysen belegt wurde. Mit Hilfe von ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Konzentration konnte gezeigt werden, dass die im Festkörper beobachtete Wasserstoffbrücke auch in Lösung vorliegt.

Wie ein Vergleich der Strukturen von **11** bzw. **13** mit dem nativen Zentrum zeigt, stellen diese geeignete Strukturmodelle für vanadiumabhängige Haloperoxidasen dar (Abb. 7.2).

Wie viele Vanadium-Komplexe waren auch die in dieser Arbeit untersuchten in der Lage, die Peroxid-vermittelte Oxygenierung von Sulfiden zu Sulfoxiden zu begünstigen (Abb. 7.3). Die höchste Turnover-Zahl von 196 bei quantitativer Umsetzung der Sulfide wurde dabei mit Wasserstoffperoxid und Komplexen mit NO_2 -Liganden-Donorsatz (**15-18**) erzielt. Im Vergleich mit **14** ist die durch den hydroxyfunktionalisierten Komplex **13** katalysierte Oxygenierung von Ethylphenylsulfid etwa doppelt so schnell, die Hydroxyfunktion hat also eine aktivierende Wirkung auf die Katalyse.

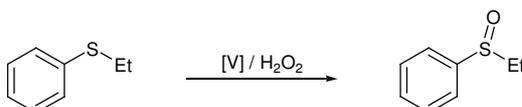


Abb. 7.3: Oxygenierung von Sulfiden zu Sulfoxiden.

Ausgehend von phenylsubstituierten Salicylaldehyden wurden Salen-Derivate, wie in Abb. 7.4 gezeigt, dargestellt. Von diesen wurden Oxovanadium(IV)- sowie Kupfer(II)-Komplexe **19-26** synthetisiert. Die Verbindungen wurden u.a. IR- und ESR-spektroskopisch charakterisiert. Von **20**, **23** und **24** wurden Kristallstrukturen erhalten

(Abb. 7.5). Die Redoxpotentiale der Komplexe wurden cyclovoltammetrisch bestimmt. Bei den Komplexen wurden geringe Potentialunterschiede zwischen den Hydroxyphenyl- und den Phenyl-substituierten Derivaten beobachtet, die wahrscheinlich durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie im Festkörper vorliegen, verursacht werden. Im Vergleich zu **11-18** waren die Verbindungen **19-22** weniger aktiv in Bezug auf die Oxygenierung von Sulfiden. Die Kupfer(II)-Komplexe **23-26** zeigten keine Aktivität.



Abb. 7.4: Komplexe **19-26**; M = VO, Cu; R¹ = *o*-C₆H₄, CH₂CH₂; R² = OH, H; rechts: Kristallstruktur von **20**.

Siderophorartige, catecholfreie Liganden mit drei Biphenyluntereinheiten wurden durch Reaktion von Phenyl-substituierten Salicylaldehyden mit Tris(2-aminoethyl)-amin dargestellt und ihre Komplexbildung mit Übergangsmetallen untersucht. Der Ligand H₃L¹³ kann Metallionen sechszählig über drei Iminostickstoff und drei Phenolatsauerstoffdonoren koordinieren. Dies wurde durch die Kristallstruktur des Eisen(III)-Komplexes (**28**) von H₃L¹³ (Abb. 7.5) bestätigt. Wiederum wurden intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen koordinierten Phenolat- und freien Phenol-Hydroxygruppen beobachtet.

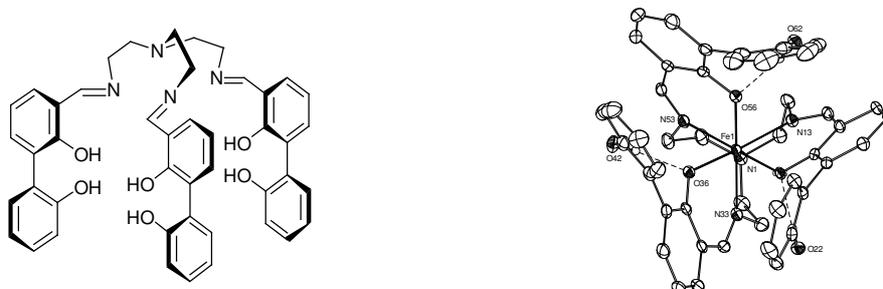


Abb. 7.5: Der Ligand H₃L¹³ und die Kristallstruktur des Eisen(III)-Komplexes **28** (rechts).

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 Geräte und Chemikalien

NMR-Spektroskopie

^1H und ^{13}C NMR-Spektren wurden mit einem 200 MHz Bruker DRX200/52 oder mit einem 400 MHz Varian Kernresonanzspektrometer am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg gegen die Restwasserstoff- bzw. Kohlenstoffsignale der deuterierten Lösungsmittel aufgenommen. ^{51}V NMR-Spektren wurden extern gegen Vanadium(V)oxytrichlorid kalibriert.

UV/VIS-Spektroskopie

Absorptionsmessungen erfolgten mit einem Specord S100 UV/VIS-Spektrophotometer der Fa. Carl Zeiss Jena und einem V-550 UV/VIS-Spektrophotometer der Fa. Jasco gegen die reinen Lösungsmittel. Das analytische Screening an der Genesis-Workstation wurde mit den Geräten Spectra-Fluor-plus (für Absorptionsmessungen bei $\lambda = 592$ nm) und ArrayScan (für die Aufnahme von 200–800 nm) der Fa. Tecan in Mikrotiterplatten (MTP, 96 Kavitäten) der Fa. Greiner durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem BioRad Excalibur FTS 3000 Spektrometer als Kaliumbromid-Presslinge aufgenommen.

ESR-Spektroskopie

ESR-Spektren wurden von pulverisierten Verbindungen bzw. gefrorenen Lösungen (bei 77 K) an einem Bruker ESP 300E im X-Band (9.4 GHz) durchgeführt.

Elementaranalysen

Die Analysen wurden am Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts an einem Gerät der Fa. Heraeus durchgeführt.

Pipettierautomat

Parallelexperimente wurden in einem beheizbaren und rührbaren Variomag-Reaktionsblock 96.1/RM der Fa. H+P mit 96 Reaktionsstellen unter Rückflusskühlung mit

Wasser durchgeführt. Die Pipettierung übernahm eine Genesis-Workstation 150 der Fa. Tecan. Die für den Pipettierablauf notwendigen Protokolle wurden mit der Tecan Gemini-Software V3.10 erstellt.

Massenspektrometrie

EI-, CI- und FAB-Spektren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem VG ZAB-2F, einem Jeol JMS-700 bzw. einem Finnigan TSQ 700 gemessen. Die Aufnahme von ESI-Massenspektren erfolgte an einem Q-TOF Ultima der Firma Waters. Die Probenkonzentration betrug 0.01 bis 0.1 mM in Acetonitril (Mobile Phase: Acetonitril; Flussrate: 50 $\mu\text{L min}^{-1}$).

GC/MS

Gaschromatogramme kombiniert mit massenspektrometrischer Analyse wurden mit den Geräten 6890 (GC) und 5973 (MS-EI) der Fa. Agilent erstellt. Als Kapillarsäule wurde eine HP-5MS (Länge: 30 m, Innerer Durchmesser: 0.25 mm) verwendet mit Helium als Trägergas. Des Weiteren wurde ein Shimadzu GC-2100 mit einer SGE BPX-5 Säule (25 m, 0.22 mm) und Stickstoff als Trägergas eingesetzt.

Cyclovoltammetrie

An einem Potentiostat 263A von Perkin Elmer wurden cyclovoltammetrische Messungen bei 25 °C in wasserfreiem DMF (mit 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) bei einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen

Diese wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow und von Herrn Dr. T. Oeser durchgeführt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Bruker AXS CCD Smart 1000 (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bzw. einem Bruker Smart APEX Vierkreisdiffraktometer. Lorentz- und Polarisierungseffekte wurden korrigiert. Absorptionskorrekturen wurden mit der SADABS Routine durchgeführt (für mehrmalige Scans äquivalenter Reflexe).⁹⁸ Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-97⁹⁹ gelöst und mit SHELXTL NT V.5.1¹⁰⁰ unter Berücksichtigung aller Reflexe gegen F^2 für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert.

Chemikalien

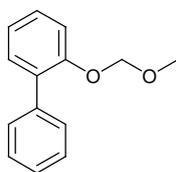
Lösungsmittel und Chemikalien wurden von den Firmen Acros, Aldrich oder Fluka bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre über Molekularsieb aufbewahrt.

8.2 Synthese der Aldehyde

8.2.1 Synthese der MOM-geschützten Phenole

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Einführung der Methoxymethyl(MOM)-Schutzgruppe: Analog zu einer Vorschrift von Yardley *et al.*¹⁰¹ wurden in einem 1000-mL-Einhalskolben mit Soxhlet-Aufsatz, der 100 g Molsieb 3 Å enthielt, 0.2 mol des Phenols in 400 mL Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss (1.2 mol) Dimethoxymethan sowie 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Die Lösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit 2 mL Triethylamin neutralisiert und auf ein Volumen von 200 mL eingengt. Die organische Phase wurde zur Entfernung der Phenole dreimal mit je 100 mL 2 M Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Es blieb ein gelbbraunes Öl zurück, welches durch Säulenchromatographie gereinigt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen am Hochvakuum wurde ein farbloses Öl erhalten.

8.2.1.1 2-Methoxymethoxy-biphenyl (1)



Ausbeute: 27 g (64 %).

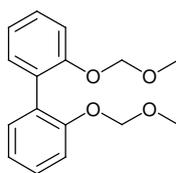
$R_f = 0.23$ (Kieselgel 8 × 50 cm, Hexan:Ethylacetat = 8:1).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.53$ (s, 3 H, OCH_3), 5.26 (s, 2 H, CH_2), 7.14-7.82 (m, 9 H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.83$, (q, OCH_3), 94.86 (t, CH_2), 115.54, 122.12, 126.77, 127.83, 128.48, 129.40, 130.82, 131.74, 138.48, 154.05 (*aromat.*).

MS (EI) m/z (rel. Int.): Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (M⁺): 214.1, gef.: 214.3 (50 %).

8.2.1.2 2,2'-Bis-(methoxymethoxy)-biphenyl (**2**)



2. Ausbeute: 12 g (23 %).

$R_f = 0.35$ (Kieselgel 8×50 cm, Hexan:Ethylacetat = 6:1).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.33$ (s, 6 H, OCH_3), 5.05 (s, 4 H, CH_2), 7.02-7.35 (m, 8 H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.21$ (q, CH_3), 95.58 (t, CH_2), 116.04, 122.24, 129.07, 129.60, 131.91, 155.35 (C_{ar}).

MS (EI) m/z (rel. Int.): $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (M^+): Ber.: 274.1, gef.: 274.1 (26 %).

Eine weitere Fraktion enthielt 2-Methoxymethoxy-2'-hydroxy-biphenyl (**3**, $R_f = 0.27$), welches wieder verwendet werden konnte.

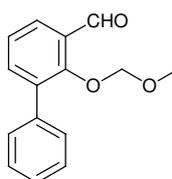
3. $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.38$ (s, 3 H, OCH_3), 4.96 (s, 2 H, CH_2), 6.14 (s, 1 H, OH), 6.93-7.42 (m, 8 H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.83$, 96.14, 116.70, 117.48, 121.27, 123.84, 126.41, 128.59, 129.66, 129.79, 131.61, 132.78, 153.90, 154.01.

8.2.2 Ortho-Formylierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Formylierung der MOM-geschützten Biphenyl-Derivate:
Nach Pu *et al.*¹⁰² wurden in einem 500-mL-Schlenkcolben 40 mmol der MOM-geschützten Biphenyl-Derivate **1** bzw. **2** unter Argon in 250 mL Diethylether vorgelegt und bei -50 °C langsam mit 1.1 Äquivalenten (bzw. 2.5 Äquivalenten für den Dialdehyd) *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) versetzt. Die gelbliche Lösung färbte sich dabei orangerot. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde weitere 2 h gerührt, wobei eine beigefarbene Suspension entstand. Anschließend wurde erneut auf -50 °C gekühlt, 1.2 (2.6) Äquivalente DMF langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 200 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

8.2.2.1 2-Methoxymethoxybiphenyl-3-carbaldehyd (4)



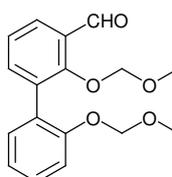
Ausbeute: 9.3 g (96 %) eines gelben Öls.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.47$ (s, 3 H, OCH_3), 4.73 (s, 2 H, CH_2), 7.23-7.82 (m, 8 H, H_{ar}), 10.45 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.32$ (q, OCH_3), 100.49 (t, CH_2), 124.86, 128.23, 129.26, 136.34, 137.15, 137.42, 157.64 (*aromat.*), 190.58 (s, CHO).

MS (EI) m/z (rel. Int.): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (M^+): Ber.: 242.1, gef.: 242.2 (40 %).

8.2.2.2 2,2'-Bis-(methoxymethoxy)-biphenyl-3-carbaldehyd (5)



Säulenchromatographische Reinigung ergab 7.1 g (59 %) eines farblosen Öls.

$R_f = 0.29$ (Kieselgel 8×50 cm, Hexan:Ethylacetat = 4:1).

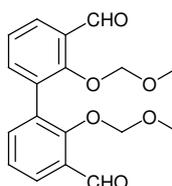
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.27$ (s, 3 H, CH_3'), 3.42 (s, 3 H, CH_3), 4.79 (s, 2 H, CH_2'), 5.13 (s, 2 H, CH_2), 7.13-7.97 (m, 7 H, H_{ar}), 10.54 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.08$ (q, CH_3'), 57.46 (q, CH_3), 94.96 (t, CH_2'), 100.44 (t, CH_2), 115.44, 122.04, 124.32, 127.65, 127.83, 129.07, 129.57, 131.54, 133.55, 138.13, 154.65, 158.33 (*aromat.*), 190.67 (s, CHO).

MS (EI) m/z (rel. Int.): Ber. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (M^+): 302.1, gef.: 302.2 (24 %).

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$: C 67.54, H 6.00, gef.: C 67.70, H 6.02.

8.2.2.3 2,2'-Bis-(methoxymethoxy)-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd (6)



Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 5.3 g (40 %) eines farblosen Öls erhalten. $R_f = 0.20$ (Kieselgel 8×50 cm, Hexan:Ethylacetat = 4:1).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.24$ (s, 6 H, OCH_3), 4.85 (s, 4 H, CH_2), 7.46 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, 5-*H*), 7.76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, 6-*H*), 8.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, 4-*H*), 10.52 (s, 2 H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.59$ (q, CH_3), 101.01 (t, CH_2), 124.78, 129.09, 130.23, 132.61, 137.90, 158.14 (*aromat.*), 190.24 (CHO).

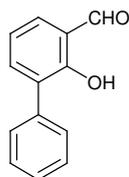
MS (EI) m/z (rel. Int.): $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (M^+): Ber.: 330.1, gef.: 330.2.

8.2.3 Entfernung der Schutzgruppe

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entfernung der MOM-Schutzgruppe:

Bei Raumtemperatur wurde durch eine Lösung des Aldehyds (**4**, **5** bzw. **6**, 30 mmol) in 300 mL Methanol HCl -Gas geleitet (*in situ* hergestellt aus Natriumchlorid und Schwefelsäure) wobei die Farbe von gelb nach rot wechselt. Es wurde 1 h weitergerührt und anschließend mit 300 mL Wasser versetzt. Nach Einengen der wässrigen Phase auf 300 mL wurde dreimal mit jeweils 200 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 0.1 M Natronlauge auf pH 6 eingestellt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

8.2.3.1 2-Hydroxybiphenyl-3-carbaldehyd (**7**)



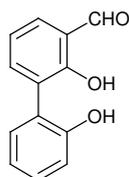
Das Rohprodukt wurde aus Toluol kristallisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 4.6 g (77 %) eines schwach gelben kristallinen Feststoffs erhalten.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.11$ -7.59 (m, 8 H, H_{ar}), 9.96 (s, 1 H, CHO), 11.55 (s, 1 H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 119.14$, 120.87, 127.68, 128.30, 129.27, 130.48, 133.20, 136.29, 137.82, 158.89 (*aromat.*), 196.85 (CHO).

MS (EI) m/z (rel. Int.): $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (M^+): Ber.: 198.1, gef.: 198.1 (100 %).

8.2.3.2 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (8)



Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts ergab 5.1 g (80 %) eines schwach gelben Feststoffs.

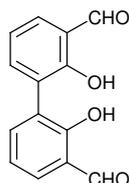
$R_f = 0.28$ (Kieselgel 3×50 cm, Hexan:Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.38$ (s, 1 H, OH'), 7.11-7.90 (m, 7 H, H_{ar}), 10.13 (s, 1 H, CHO), 12.12 (s, 1 H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 118.36, 120.71, 121.15, 121.43, 124.48, 127.63, 129.95, 131.15, 133.67, 139.60, 153.82, 157.14$ (*aromat.*), 197.11 (CHO).

MS (EI) m/z (rel. Int.): $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (M^+): Ber.: 214.0, gef.: 214.0 (100 %).

8.2.3.3 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd (9)



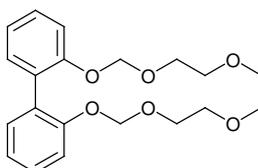
Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts ergab 4.8 g (67 %) eines schwach gelben Feststoffs. $R_f = 0.45$ (Kieselgel 3×50 cm, Hexan:Ethylacetat = 6:1).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21\text{--}7.70$ (m, 6 H, H_{ar}), 10.05 (s, 2 H, CHO), 11.51 (s, 2 H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 119.53, 120.87, 125.10, 133.80, 138.88, 159.12$ (*aromat.*), 196.66 (CHO).

MS (EI) m/z (rel. Int.): $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (M^+): Ber.: 242.1, gef.: 242.1 (99 %).

8.2.4 Darstellung von 2,2'-Bis-(2-methoxy-ethoxymethoxy)-biphenyl (10)



Unter Argonatmosphäre wurden in einem 100-mL-Zweihalskolben 1.6 g (40 mmol) Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl) in 35 mL trockenem THF suspendiert und

auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 3.2 g (17.2 mmol) 2,2'-Biphenol wurde 15 min gerührt, anschließend tropfenweise mit 5.0 g (40 mmol) 2-Methoxyethoxymethylchlorid versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde mit 50 mL Wasser gequench und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 3 × 30 cm, Diethylether, $R_f = 0.65$). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 1.47 g (23 %) farbloser Nadeln erhalten.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.32$ (s, 6 H, CH_3), 3.46 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 4 H, OCH_2), 3.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 4 H, CH_2O) 5.13 (s, 4 H, OCH_2O), 7.00-7.29 (m, 8 H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 59.31$ (q, CH_3), 67.81 (t, OCH_2), 71.91 (t, CH_2O), 94.65 (t, OCH_2O), 115.99, 122.16, 129.05, 129.99, 155.29 (aromat. C).

MS (EI): m/z (rel. Int.) ber. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (M^+): Ber.: 362.2, gef.: 362.1 (26 %).

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$: C 66.28, H 7.23, gef.: C 66.35, H 7.23.

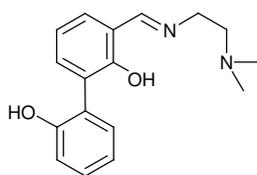
8.3 Komplexe dreizähliger Schiffbasen

8.3.1 Synthese der Liganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einer typischen Schiffbase Kondensation¹⁰³ wurden 1.0 mmol des entsprechendenamins (*N,N*-Dimethylethan-1,2-diamin, 2-(Aminomethyl)-pyridin, 2-Amino-2-methylpropanol oder 2-Aminophenol) zu einer äquimolaren Lösung von 2,2'-Dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyd (**8**) oder 2-Hydroxybiphenyl-3-carbaldehyd (**7**) in 10 mL trockenem Dichlormethan oder Methanol gegeben. Die gelbe Lösung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel anschließend am Vakuum entfernt. Die Liganden HL^1 - HL^4 bzw. H_2L^5 - H_2L^6 wurden am Hochvakuum getrocknet, wobei gelbe Öle zurückblieben, die ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wurden.

8.3.1.1 3-[(2-Dimethylamino-ethylimino)-methyl]-biphenyl-2,2'-diol (HL¹)

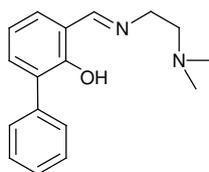


¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 6 H, CH₃), 2.69 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH₂), 3.74 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH₂), 6.95 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.02 (m, 2 H, H_{ar}), 7.28 (m, 4 H, H_{ar}), 7.57 (dd, 1 H, H_{ar}), 8.27 (s, 1 H, CHN), 13.95 (br s, 1 H, OH).

¹³C{¹H} NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 45.39 (q, CH₃), 51.77 (t, NCH₂), 58.70 (t, CH₂N), 107.57, 116.34, 117.09, 118.83, 120.42, 126.85, 128.97, 130.80, 132.19, 137.52, 155.56 (C_{ar}), 166.62 (d, CHN).

HRMS (FAB+): *m/z* ber. C₁₇H₂₁N₂O₂ ([M+H]⁺): 285.1603; gef.: 285.1619.

8.3.1.2 3-[(2-Dimethylamino-ethylimino)-methyl]-biphenyl-2-ol (HL²)

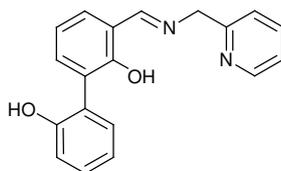


¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s, 6 H, CH₃), 2.64 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H, CH₂N), 3.73 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H, NCH₂), 6.95 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.23–7.66 (m, 7 H, H_{ar}), 8.42 (s, 1 H, CHN), 14.15 (br s, 1 H, OH).

¹³C{¹H} NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 45.99 (q, CH₃), 57.72 (t, NCH₂), 60.11 (t, CH₂N), 118.61, 119.16, 127.26, 128.31, 129.55, 130.06, 130.95, 133.40, 138.10, 159.03 (C_{ar}), 165.95 (d, CHN).

HRMS (FAB+): *m/z* ber. C₁₇H₂₁N₂O ([M+H]⁺): 269.1654; gef.: 269.1624.

8.3.1.3 3-[(Pyridin-2-ylmethylimino)-methyl]-biphenyl-2,2'-diol (HL³)

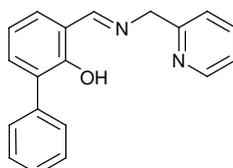


¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.96 (s, 2 H, CH₂), 6.85–7.75 (m, 10 H, H_{ar}), 8.54 (s, 1 H, CHN), 8.60 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, H_{py}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 61.29$ (t, CH_2), 117.33, 118.37, 118.69, 120.73, 122.12, 122.96, 126.42, 129.15, 129.71, 130.93, 131.95, 136.80, 137.22, 149.72, 154.99, 155.85, 163.34 (C_{ar}), 167.14 (d, CHN).

HRMS (EI): m/z ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (M^+): 304.1212; gef.: 304.1218.

8.3.1.4 3-[(Pyridin-2-ylmethylimino)-methyl]-biphenyl-2-ol (HL^4)

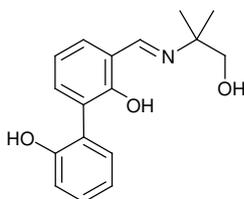


^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.96$ (s, 2 H, CH_2), 6.98 (dd, $J = 7.6$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.17–7.70 (m, 10 H, H_{ar}), 8.56 (d, $J = 4.2$ Hz, 1 H, H_{py}), 8.62 (s, 1 H, CHN), 13.93 (br s, 1 H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.97$ (t, CH_2), 118.73, 118.93, 122.05, 122.39, 127.13, 128.12, 129.32, 129.84, 131.09, 136.91, 137.68, 149.38, 157.86, 158.44 (C_{ar}), 166.97 (d, CHN).

HRMS (EI): m/z ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (M^+): 288.1263; gef.: 288.1259.

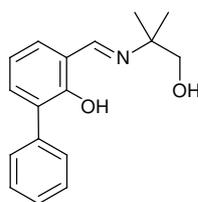
8.3.1.5 3-[(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethylimino)-methyl]-biphenyl-2,2'-diol (H_2L^5)



^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (s, 6 H, CH_3), 3.37 (s, 2 H, CH_2), 6.69 (dd, $J = 7.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 6.96–7.31 (m, 6 H, H_{ar}), 7.55 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.07 (s, 1 H, CHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.21$, 59.68, 69.13, 115.41, 115.95, 118.99, 120.24, 127.44, 128.83, 130.72, 132.64, 133.43, 138.47, 156.00, 163.25, 171.09.

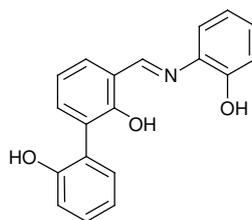
HRMS (EI): m/z ber. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (M^+): 285.1365; gef.: 285.1382.

8.3.1.6 3-[(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethylimino)-methyl]-biphenyl-2-ol (H₂L⁶)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 6 H, CH₃), 3.57 (s, 2 H, CH₂), 6.94 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1 H, *H*_{ar}), 7.31–7.63 (m, 7 H, *H*_{ar}), 8.43 (s, 1 H, CHN).

¹³C{¹H} NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 23.53 (q, CH₃), 60.96 (s, C(CH₃)₂), 70.97 (t, CH₂), 118.19, 118.71, 127.06, 128.15, 129.28, 130.21, 131.15, 133.39, 137.85, 159.69 (s, *C*_{ar}), 162.46 (s, CHN).

HRMS (FAB+): *m/z* ber. C₁₇H₂₀NO₂ ([M+H]⁺): 270.1494; gef.: 270.1445.

8.3.1.7 3-[(2-Hydroxy-phenylimino)-methyl]-biphenyl-2,2'-diol (H₂L⁷)

Der orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und aus einer 5:1-Mischung von Toluol und Methanol kristallisiert, wobei 68 % eines mikrokristallinen Pulvers erhalten wurden.

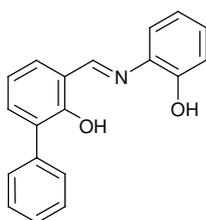
¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.82–7.00 (m, 5 H, *H*_{ar}), 7.12–7.23 (m, 3 H, *H*_{ar}), 7.39 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, *H*_{ar}), 7.47–7.59 (m, 2 H, *H*_{ar}), 9.10 (s, 1 H, CHN), 9.56 (br s, 1 H, OH), 9.95 (br s, 1 H, OH).

¹³C{¹H} NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 116.01, 116.44, 117.40, 118.49, 118.70, 119.14, 119.59, 125.20, 128.10, 128.19, 128.29, 131.11, 132.10, 132.60, 135.40, 150.65, 155.01, 161.36, 161.54.

MS (FAB+) *m/z*: 306.1 ([M+H]⁺).

Elementaranalyse (%) ber. C₁₉H₁₅NO₃: C 74.74, H 4.95, N 4.59; gef.: C 74.21, H 4.94, N 4.57.

8.3.1.8 3-[(2-Hydroxy-phenylimino)-methyl]-biphenyl-2-ol (H_2L^8)



Der orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und aus einer 5:1-Mischung von Toluol und Methanol kristallisiert, wobei 84 % in Form orangefarbener Prismen erhalten wurden. Diese waren für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet.

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.79 (br s, 1 H, O'H), 6.94–7.66 (m, 12 H, H_{ar}), 8.76 (s, 1 H, CHN), 12.92 (s, 1 H, OH).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ = 115.99, 118.20, 119.44, 119.61, 121.03, 127.45, 128.27, 128.88, 129.33, 130.21, 132.18, 134.72, 135.36, 137.21, 149.96, 157.90, 163.84.

MS (FAB+) m/z : 290.2 ($[M+H]^+$).

Elementaranalyse (%) ber. $C_{19}H_{15}NO_2$: C 78.87, H 5.23, N 4.84; gef.: C 78.71, H 5.25, N 4.95.

8.3.2 Komplexsynthesen mit HL^1 - HL^4 und H_2L^5 - H_2L^8

8.3.2.1 Synthese von VO_2L^1 (11) und VO_2L^2 (12)

Zu einer Lösung des Liganden in 2-Propanol (0.5 mmol in 10 mL) wurde $VO(OiPr)_3$ (122 mg, 0.5 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch langsames Verdunsten bei RT schieden sich blaßgelbe Nadeln ab, die abfiltriert wurden.

11. Ausbeute 73 mg (39 %). Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten bei RT aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan erhalten.

1H NMR (200 MHz, CD_3CN): δ = 2.80 (s, 6 H, CH_3), 2.99 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, NCH_2), 4.19 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, CH_2N), 6.93–7.11 (m, 3 H, H_{ar}), 7.25–7.33 (m, 2 H, H_{ar}), 7.64 (d, J = 7.2 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.77 (s, 1 H, OH), 8.92 (s, 1 H, CHN).

^{51}V NMR (52.58 MHz, CD_3CN): δ = -509.

IR (KBr): ν = 3434, 2357, 1624, 1562, 929, 869, 762 cm^{-1} .

Elementaranalyse (%) ber.: $C_{17}H_{19}N_2O_4V$: C 55.74, H 5.23, N 7.65; gef.: C 53.81, H 5.24, N 7.31.

12. Ausbeute 79 mg (45 %).

^1H NMR (200 MHz, CD_3CN): δ = 2.78 (s, 6 H, CH_3), 2.94 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, NCH_2), 4.13 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, CH_2N), 6.96 (dd, J = 7.5 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.31–7.61 (m, 8 H, H_{ar}), 8.85 (s, 1 H, CHN).

^{51}V NMR (52.58 MHz, CD_3CN): δ = –512.

IR (KBr): ν = 3437, 1624, 1557, 1416, 1230, 930, 864, 759, 698 cm^{-1} .

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{V}$: C 58.29, H 5.47, N 8.00; gef.: C 58.03, H 5.41, N 8.00.

8.3.2.2 Synthese von VO_2L^3 (13) und VO_2L^4 (14)

Zu einer Lösung des Liganden in 2-Propanol (0.2 mmol in 10 mL) wurde $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (47 mg, 0.2 mmol) gegeben und die rotbraune Lösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit einer 5:1-Mischung Dichlormethan/EtOH extrahiert. Langsames Verdunsten der Lösung bei RT ergab gelbe Kristalle, die für eine Strukturanalyse geeignet waren.

13. Ausbeute: 17 mg (22 %).

^{51}V NMR (52.58 MHz, Aceton- d_6): δ = –536.

IR (KBr): ν = 3445, 2363, 2338, 1624, 1402, 949, 757 cm^{-1} .

HRMS (ESI $^-$): m/z ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ ($[\text{L}^3\text{VO}_2\text{-H}]^-$): 385.0393; gef.: 385.0350.

14. Ausbeute: 25 mg (34 %).

^{51}V NMR (52.58 MHz, Aceton- d_6): δ = –538.

IR (KBr): ν = 3438, 1616, 1405, 936, 756 cm^{-1} .

HRMS (ESI $^+$): m/z ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{V}$ ($[\text{L}^4\text{VO}_2\text{+H}]^+$): 371.0601; gef.: 371.0590.

8.3.2.3 Darstellung von $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})\text{L}^5$ (15) und $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})\text{L}^6$ (16)

$\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (0.5 mmol) wurde langsam zu einer äquimolaren Menge des Liganden in 15 mL Dichlormethan gegeben. Die Lösung verfärbte sich sofort dunkelbraun und wurde 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

15. ^1H NMR (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.17$ (d, $J = 6.2$ Hz, 6 H, OCHMe_2), 1.42 (s, 3 H, NCMeMe), 1.67 (s, 3 H, NCMeMe), 3.94 (sep, $J = 6.2$ Hz, 1 H, OCHMe_2), 4.54 (br d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, CMe_2CHHO), 4.80 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, CMe_2CHHO), 6.93–7.09 (m, 3 H, H_{ar}), 7.20–7.37 (m, 2 H, H_{ar}), 7.60–7.65 (m, 2 H, H_{ar}), 8.75 (s, 1 H, CHN).

^{51}V NMR (52.58 MHz, CD_3OD): $\delta = -551, -525$.

IR (KBr): $\nu = 3423, 2965, 1627, 1423, 1262, 1061, 984, 802, 753$ cm^{-1} .

HRMS (ESI⁻): m/z ber. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{V}$ (L^5VO_2^-): 366.0546; gef.: 366.0529.

16. ^1H NMR (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.17$ (d, $J = 6.2$ Hz, 6 H, OCHMe_2), 1.39 (s, 3 H, NCMeMe), 1.66 (s, 3 H, NCMeMe), 3.94 (sep, $J = 6.2$ Hz, 1 H, OCHMe_2), 4.52 (br d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, CMe_2CHHO), 4.75 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, CMe_2CHHO), 7.05 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.29–7.47 (m, 3 H, H_{ar}), 7.59–7.75 (m, 4 H, H_{ar}), 8.75 (s, 1 H, CHN).

^{51}V NMR (52.58 MHz, CD_3OD): $\delta = -549, -528$.

IR (KBr): $\nu = 3402, 2970, 1627, 1423, 1065, 984, 761$ cm^{-1} .

HRMS (ESI⁻): m/z ber. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{V}$ (L^6VO_2^-): 350.0597; gef.: 350.0598.

8.3.2.4 Synthese von $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})\text{L}^7i\text{PrOH}$ (17) und $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})\text{L}^8$ (18)

Nach Zugabe von $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (47 mg, 0.2 mmol) zu dem entsprechenden Liganden (0.2 mmol) in 10 mL 2-Propanol färbte sich die Lösung braun und wurde bei RT 1 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Braune Nadeln, mit denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, wurde durch langsames Verdunsten der Lösung über Nacht bei RT erhalten.

17. Ausbeute 44 mg (51 %).

^{51}V NMR (52.58 MHz, CD_3CN): $\delta = -547$.

IR (KBr): $\nu = 3426, 2372, 1601, 1401, 991, 748$ cm^{-1} .

HRMS (ESI⁻): m/z ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{V}$ (L^7VO_2^-): 386.0233; gef.: 386.0222.

18. Ausbeute 51 mg (62 %).

^{51}V NMR (52.58 MHz, CD_3CN): $\delta = -550$.

IR (KBr): $\nu = 3425, 1610, 1469, 988, 744$ cm^{-1} .

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{V}$: C 63.93, H 4.88, N 3.39; gef.: C 63.77, H 4.80, N 3.51.

8.3.3 Oxygenierung von Ethylphenylsulfid

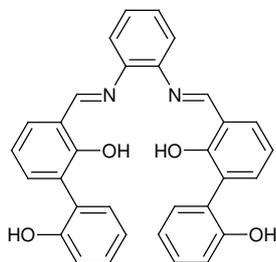
In 0.2 mL Acetonitril wurden äquimolare Mengen des entsprechenden Liganden und Vanadyl(IV)acetylacetonat bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wurde mit Ethylphenylsulfid (200 μmol in Acetonitril) und Diphenylether (50 μmol in Acetonitril, als interner Standard) zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 220 μmol Wasserstoffperoxid (1 M in Acetonitril, hergestellt aus 30%-iger wässriger Lösung) gestartet. In einem Gesamtvolumen von 2 mL betrug die endgültige Konzentration des *in situ* dargestellten Katalysators 0.5 mM. Das Verhältnis Metall:Ligand:H₂O₂:Sulfid war 1:1:220:200. Zur Analyse der Reaktionslösung wurden 50- μL -Proben entnommen und mit 1 mL Dichlormethan verdünnt. Die Quantifizierung und Charakterisierung des entstandenen Sulfoxids bzw. Sulfons erfolgte mit Hilfe der GC/MS.

8.4 Darstellung phenylsubstituierter Salen-Komplexe

8.4.1 Synthese der Salen-analogen Liganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 2.0 mmol 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (**8**) oder 2-Hydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (**7**) in 10 mL Methanol wurde 1.0 mmol des entsprechenden Diamins gegeben und die gelbe Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelb- bis orange-farbene Rückstand aus Dichlormethan kristallisiert.

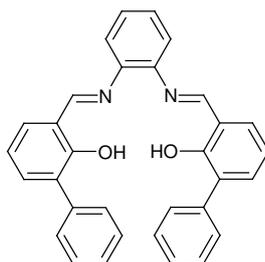
8.4.1.1 1,2-Bis-[(2,2'-dihydroxy-biphenyl-3-ylmethyl)-amino]-benzol (H₂L⁹)



Ausbeute: 455 mg (91 %).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.76-7.63 (m, 18 H, H_{ar}), 9.00 (s, 2 H, CHN), 9.26 (s, 2 H, O'H), 13.41 (s, 2 H, OH).

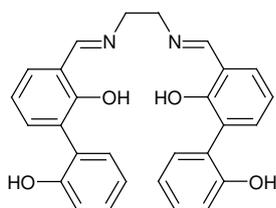
Elementaranalyse (%) ber. C₃₂H₂₄N₂O₄: C 76.78, H 4.83, N 5.60; gef.: C 76.95, H 5.48, N 5.30.

8.4.1.2 1,2-Bis-[(2-hydroxy-biphenyl-3-ylmethyl)-amino]-benzol (H₂L¹⁰)

Ausbeute: 426 mg (91 %).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.65-7.69 (m, 20 H, H_{ar}), 9.05 (s, 2 H, CHN), 13.93 (s, 2 H, OH).

HRMS (ESI+): *m/z* ber. C₃₂H₂₅N₂O₂ ([M+H]⁺): 469.1916; gef.: 469.1938.

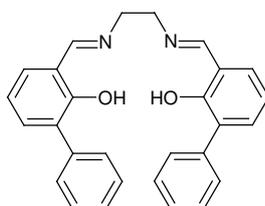
8.4.1.3 1,2-Bis-[(2,2'-dihydroxy-biphenyl-3-ylmethyl)-amino]-ethan (H₂L¹¹)

Ausbeute: 348 mg (77 %).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.99 (s, 4 H, CH₂), 6.78-7.39 (m, 14 H, H_{ar}), 8.66 (s, 2 H, CHN), 9.87 (s, 2 H, O'H), 13.71 (s, 2 H, OH).

¹³C{¹H} NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ = 58.12, 118.40, 118.51, 126.83, 127.90, 128.61, 128.98, 131.33, 133.01, 137.29, 158.39, 167.48.

HRMS (ESI+): *m/z* ber. C₂₈H₂₅N₂O₄ ([M+H]⁺): 453.1814; gef.: 453.1805.

8.4.1.4 1,2-Bis-[(2-hydroxy-biphenyl-3-ylmethyl)-amino]-ethan (H₂L¹²)

Ausbeute: 399 mg (95 %). Gelbe Prismen, die für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet waren, wurden aus einer Mischung von Dichlormethan und Hexan durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.

^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 3.97 (s, 4 H, CH_2), 6.96 (dd, J = 7.5 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.30-7.59 (m, 14 H, H_{ar}), 8.67 (s, 2 H, CHN), 14.20 (s, 2 H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, DMSO- d_6): δ = 58.67, 118.96, 119.07, 127.37, 128.46, 129.16, 129.54, 131.89, 133.57, 137.84, 158.95, 168.04.

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$: C 79.98, H 5.75, N 6.66; gef.: C 79.61, H 5.73, N 6.78.

8.4.2 Synthese der Salen-Komplexe

8.4.2.1 Darstellung der Vanadyl(IV)-Komplexe VOL⁹ (19), VOL¹⁰ (20), VOL¹¹ (21) und VOL¹² (22)

Eine methanolische Lösung des Liganden (0.1 mmol in 5 mL) wurde mit Vanadyl(IV)sulfat Trihydrat (22 mg, 0.1 mmol) versetzt und für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

19. Ausbeute: 41 mg (73 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5\text{V}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 566.1047; gef.: 566.1051.

IR (KBr): ν = 1649, 1606, 1451, 1129, 1046, 947, 757, 619, 496 cm^{-1} .

20. Ausbeute: 40 mg (75 %).

MS (ESI+): m/z (rel. Int. %): 534 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

IR (KBr): ν = 1604, 1412, 1200, 989, 853, 755 cm^{-1} .

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{V}$: C 72.05, H 4.16, N 5.25; gef.: C 72.11, H 4.36, N 5.31.

21. Ausbeute: 35 mg (67 %).

MS (ESI+): m/z (rel. Int. %): 518 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 453 (17, $[\text{M}-\text{VO}+3\text{H}]$).

IR (KBr): ν = 1640, 1432, 1289, 1119, 1083, 971, 869, 757, 617, 461 cm^{-1} .

22. Ausbeute: 38 mg (78 %).

MS (ESI+): m/z (rel. Int. %): 485 (58, M^+), 970 (100, M_2^+).

HRMS (ESI+): m/z ber. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{V}$ (M^+): 485.1070; gef.: 485.1073.

IR (KBr): ν = 1619, 1401, 1279, 1142, 1064, 984, 859, 757, 586, 463 cm^{-1} .

8.4.2.2 Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe CuL⁹ (23), CuL¹⁰ (24), CuL¹¹ (25) und CuL¹² (26).

Eine methanolische Lösung des Liganden (0.1 mmol in 5 mL) wurde mit Kupfer(II)sulfat Pentahydrat (25 mg, 0.1 mmol) versetzt und für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

23. Ausbeute: 48 mg (85 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. C₃₂H₂₃CuN₂O₄ ([M+H]⁺): 562.0954; gef.: 562.0934.

IR (KBr): ν = 1609, 1409, 1198, 1120, 856, 754, 535 cm⁻¹.

Elementaranalyse (%) ber. C₃₂H₂₂CuN₂O₄·H₂O: C 66.26, H 4.17, N 4.83; gef.: C 66.10, H 4.49, N 5.10.

24. Ausbeute: 47 mg (89 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. C₃₂H₂₃CuN₂O₂ ([M+H]⁺): 530.1056; gef.: 530.1046.

Elementaranalyse (%) ber. C₃₂H₂₂CuN₂O₂·½H₂O: C 71.30, H 4.30, N 5.20; gef.: C 71.06, H 4.36, N 5.13.

IR (KBr): ν = 1604, 1534, 1405, 1203, 755 cm⁻¹.

25. Ausbeute : 32 mg (62 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. C₂₈H₂₃CuN₂O₄ ([M+H]⁺): 514.0954; gef.: 514.0953.

IR (KBr): ν = 1637, 1445, 1296, 1220, 1120, 856, 757 613 cm⁻¹.

26. Ausbeute: 42 mg (89 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. C₂₈H₂₃CuN₂O₂ ([M+H]⁺): 482.1056; gef.: 482.1036.

IR (KBr): ν = 1633, 1412, 1323, 1049, 881, 752, 696, 658 cm⁻¹.

8.4.2.3 Synthese des Nickel(II)-Komplexes NiL¹⁰ (27)

Der Ligand H₂L¹⁰ (12 mg, 25 µmol) wurde mit einer äquimolaren Menge Nickel(II)acetat Tetrahydrat in Ethanol suspendiert und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in Acetonitril umkristallisiert. Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten einer Acetonitrillösung bei RT erhalten.

Ausbeute: 12 mg (91 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. C₃₂H₂₃N₂O₂Ni ([M+H]⁺): 525.1113; gef.: 525.1106.

8.4.3 Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid mit den Komplexen 19-22

100 μL der entsprechenden 10 mM Komplexlösung in Acetonitril wurden mit 690 μL Acetonitril verdünnt und mit 100 μL 1 M Substratlösung (in Acetonitril) versetzt. Zu diesen Lösungen wurden jeweils 110 μL einer 1 M Wasserstoffperoxidlösung (in Acetonitril) gegeben und die Reaktionen bei Raumtemperatur gerührt. In einem Gesamtvolumen von 1 mL lagen die Edukte im Verhältnis Metall:H₂O₂:PhSEt = 1:110:100 vor. Die Entstehung des Sulfoxids wurde gaschromatographisch verfolgt. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden der Reaktionslösung 100- μL -Proben entnommen und mit 1 mL Dichlormethan verdünnt.

8.4.4 Katalytische Oxygenierung von *n*-Decan mit den Komplexen 19-22

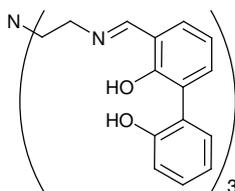
Eine Lösung des entsprechenden Komplexes in 980 μL 1,2-Dichlorethan wurde mit 20 μL 5 M TBHP-Lösung in *n*-Decan versetzt und bei 80 °C in einem 10-mL-Reaktionsglas mit Rückflusskühlung gerührt. Die Konzentration von *n*-Decan betrug 50 mM. Die Reaktanden lagen im Verhältnis Metall:TBHP:*n*-Decan = 1:100:50 vor. Für die gaschromatographische Analyse wurden Proben zu 50 μL entnommen und mit 1 mL Dichlormethan verdünnt. Die isomeren Decanone wurden durch einen Vergleich der GC/MS-Spektren mit denen der reinen Proben identifiziert.

8.5 Siderophorartige Chelatliganden

8.5.1 Ligandensynthese

In 10 mL Methanol wurden 1 mmol 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (**8**) oder 2-Hydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd (**7**) mit 52 μL (0.35 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin versetzt und die gelbe Suspension 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand aus Acetonitril kristallisiert. Die spektroskopischen Daten von H₃L¹³ stimmen mit den von Baret et al. veröffentlichten überein.¹⁰⁴ Einkristalle von H₃L¹³, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, wurden durch langsames Verdunsten einer gesättigten Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

8.5.1.1 2,2',2''-Tris-[(2,2'-dihydroxy-biphenyl-3-ylmethyl)-amino]-triethylamin (H₃L¹³)



Ausbeute: 228 mg (93 %).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.91 (br t, 6 H, CH₂), 3.68 (br t, 6 H, CH₂), 6.57 (dd, *J* = 7.6 Hz, 3 H, H_{ar}), 6.79-6.87 (m, 9 H, H_{ar}), 7.13-7.25 (m, 6 H, H_{ar}), 7.41 (dd, *J* = 7.3 Hz, 3 H, H_{ar}), 8.30 (s, 3 H, CHN), 10.52 (s, 3 H, OH'), 13.94 (s, 3 H, OH).

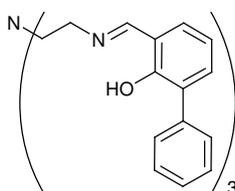
¹³C{¹H} NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 52.89, 54.49, 116.72, 117.73, 119.51, 127.05, 128.75, 130.59, 131.18, 133.90, 156.42, 167.57.

IR (KBr): ν = 3433, 1647, 1546, 1450, 1213, 757 cm⁻¹.

HRMS (ESI+): *m/z* ber. C₄₅H₄₃N₄O₆ ([M+H]⁺): 735.3183; gef.: 735.3185.

Elementaranalyse (%) ber. C₄₅H₄₂N₄O₆·2H₂O: C 70.11, H 6.01, N 7.27; gef.: C 70.62, H 5.99, N 7.45.

8.5.1.2 2,2',2''-Tris-[(2-hydroxy-biphenyl-3-ylmethyl)-amino]-triethylamin (H₃L¹⁴)



Ausbeute: 194 mg (83 %).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.85 (br t, 6 H, NCH₂), 3.61 (br t, 6 H, CH₂N), 6.76 (m, 6 H, H_{ar}), 7.33-7.42 (m, 12 H, H_{ar}), 7.56-7.59 (m, 6 H, H_{ar}), 8.26 (s, 3 H, CHN), 14.47 (s, 3 H, OH).

¹³C{¹H} NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 55.24, 56.75, 118.49, 118.80, 127.31, 128.46, 129.28, 129.50, 131.65, 133.33, 138.04, 159.72, 166.96.

IR (KBr): ν = 3449, 3155, 1636, 1609, 1437, 1288, 756 cm⁻¹.

HRMS (ESI+): *m/z* ber. C₄₅H₄₃N₄O₃ ([M+H]⁺): 687.3335; gef.: 687.3339.

8.5.2 *In-situ*-Untersuchung der Komplexbildung

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen der Chelatliganden H_3L^{13} und H_3L^{14} : 1 mL einer 10 mM Lösung des Liganden in Acetonitril oder DMSO wurden mit der stöchiometrischen Menge des Metallperchlorats (100 mM in Methanol) und sechs Äquivalenten Triethylamin bzw. mit $VO(OiPr)_3$ versetzt. Die resultierenden Niederschläge oder Lösungen wurden ESI-massenspektrometrisch analysiert, wobei die folgenden Verbindungen quantitativ gebildet wurden.

Komplexe mit H_3L^{13}

$L^{13}VO$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_7V$ ($[M+H]^+$): 799.2; gef.: 799.4.

$L^{13}Mn$. HRMS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_6Mn$ ($[M+H]^+$): 787.2328; gef.: 787.2302.

$L^{13}Co$. HRMS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_6Co$ ($[M+H]^+$): 791.2280; gef.: 791.2267.

$L^{13}Ni$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{41}N_4O_6Ni$ ($[M+2H]^+$): 791.2; gef.: 791.4.

$L^{13}Cu$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{41}N_4O_6Cu$ ($[M+2H]^+$): 796.2; gef.: 796.4.

Komplexe mit H_3L^{14}

$L^{14}VO$. HRMS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{41}N_4O_4V$ ($[M+2H]^+$): 752.2567; gef.: 752.2593.

$L^{14}Mn$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_3Mn$ ($[M+H]^+$): 739.2; gef.: 739.4.

$L^{14}Co$. HRMS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_3Co$ ($[M+H]^+$): 743.2432; gef.: 743.2404.

$L^{14}Ni$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{41}N_4O_3Ni$ ($[M+2H]^+$): 743.2; gef.: 743.2.

$L^{14}Cu$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{41}N_4O_3Cu$ ($[M+2H]^+$): 748.2; gef.: 748.4.

8.5.3 Synthese der Eisen(III)-Komplexe $L^{13}Fe$ und $L^{14}Fe$

H_3L^{13} bzw. H_3L^{14} (0.02 mmol) wurden jeweils in 5 mL Acetonitril suspendiert und mit sechs Äquivalenten Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 9 mg (0.02 mmol) Eisen(III)-perchlorat-Hexahydrat bildete sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet. Dunkelbraune Nadeln von $L^{13}Fe$, die für eine Strukturuntersuchung geeignet waren, entstanden durch langsames Verdunsten einer gesättigten Acetonitril-DMSO-Lösung (10:1) des Komplexes.

$L^{13}Fe$. HRMS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_6Fe$ ($[M+H]^+$): 788.2297; gef.: 788.2275.

IR (KBr): $\nu = 3430, 1625, 1438, 1222, 746\text{ cm}^{-1}$.

$L^{14}Fe$. MS (ESI+): m/z ber. $C_{45}H_{40}N_4O_3Fe$ ($[M+H]^+$): 740.2450; gef.: 740.2449.

IR (KBr): $\nu = 3449, 3169, 1617, 1547, 1401, 1227, 756\text{ cm}^{-1}$.

8.5.4 Synthese von $\text{Na}_3\text{L}^{13}\text{Fe}$

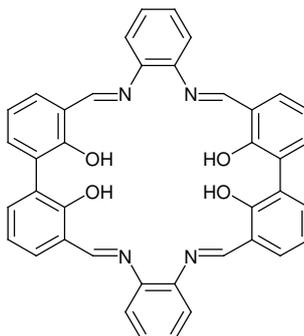
H_3L^{13} (20 mg, 0.025 mmol) wurde in 15 mL Methanol suspendiert und mit 47 μL (0.25 mmol) einer 5.4 M Natriummethanolat-Lösung deprotoniert, wobei sich der Ligand löst. Anschließend wurden 11 mg (0.025 mmol, gelöst in 5 mL Methanol) Eisen(III)-perchlorat-Hexahydrat zugetropft und die Lösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein dunkelgrauer Niederschlag abschied. Dieser wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.7 mg (%) eines schwarzen, mikrokristallinen Feststoffs.

IR (KBr): $\nu = 3433, 3148, 1622, 1562, 1439, 1298, 1221, 759 \text{ cm}^{-1}$.

8.6 Schiffbasen von Bisalicylaldehyd (9)

8.6.1 Untersuchungen an einem Makrozyklus

8.6.1.1 Synthese von H_4L^{15}



484 mg (2 mmol) **9** und 216 mg (2 mmol) 1,2-Phenylendiamin wurden in 20 mL Acetonitril gelöst und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Es bildete sich ein weißgelber Niederschlag, der abfiltriert, mit 5 mL Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 70 %. Eine Aufreinigung war nicht erforderlich. Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten DMSO-Lösung erhalten.

^1H NMR (200 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.56\text{--}7.59$ (m, 6 H, H_{ar}), 8.26 (s, 3 H, CHN), 14.47 (s, 3 H, OH).

IR (KBr): $\nu = 1617, 1582, 1437, 1212, 826, 779, 747 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (ESI+): m/z ber. $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 629.2189; gef.: 629.2188.

Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$: C 74.35, H 4.78, N 11.89; gef.: C 74.35, H 4.78, N 11.82.

8.6.1.2 Synthese von $\text{H}_2\text{L}^{15}\text{VO}(\text{OH})$ (29)

32 mg (0.05 mmol) H_4L^{15} wurden unter einer Argonatmosphäre in 20 mL Dichlormethan gelöst, auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 31 μL (0.12 mmol) Triisopropoxyoxovanadium versetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich dunkelbraun färbte und für 1 h gerührt. Der schwarzbraune Niederschlag wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Umkristallisation erfolgte durch langsames Abkühlen einer gesättigten DMSO-Lösung. Ausbeute: 13 mg (37 %).

IR (KBr): $\nu = 1612, 1555, 1420, 1204, 984, 749\text{ cm}^{-1}$.

HRMS (ESI+): m/z ber. $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{V}$ (M^+): 710.1370; gef.: 710.1359.

m/z ber. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{V}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 711.1448; gef.: 711.1447.

8.6.1.3 Synthese von $\text{H}_2\text{L}^{15}\text{Cu}$ (30)

50 mg (0.08 mmol) H_4L^{15} wurden mit 36 mg (0.2 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)acetat in 10 mL Methanol für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der braune Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 47 mg (85 %).

HRMS (ESI+): m/z ber. $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 690.1328; gef.: 690.1317.

IR (KBr): $\nu = 1610, 1543, 1423, 1183, 1070, 748\text{ cm}^{-1}$.

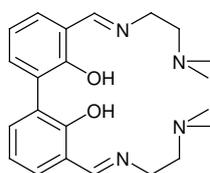
8.6.1.4 Photometrische Titration von H_4L^{15}

Zunächst wurden Stammlösungen folgender Konzentrationen in DMSO erstellt: Der Makrozyklus und die Metallsalze Eisen(III)-perchlorat Hexahydrat, Nickel(II)chlorid Hexahydrat und Kupfer(II)chlorid Dihydrat wurden in 1 mM Konzentration hergestellt, die Lösung von Diisopropylethylamin war 10 mM. Für die Titrationsen wurden 0.2 mM Zyklus und mit 10 Äquivalenten DIEA in 2 mL DMSO vorgelegt. Die entsprechende Metallsalzlösung wurde anschließend in 0.2-Äquivalent-Schritten hinzugefügt und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

8.6.2 Synthese von Bis-Schiffbasen

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd (**9**, 121 mg, 0.5 mmol) wurde mit 1.0 mmol des entsprechendenamins (in 10 mL Methanol für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Im Falle von H₂L¹⁶ und H₂L¹⁷ wurden gelbe Öle erhalten, die im Hochvakuum getrocknet wurden.

8.6.2.1 3,3'-Bis-[(2-dimethylaminoethylimino)-methyl]-2,2'-dihydroxybiphenyl (H₂L¹⁶)

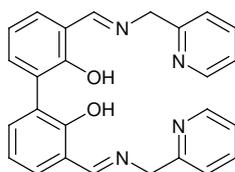


¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.23 (s, 12 H, CH₃), 2.62 (t, *J* = 6.7 Hz, 4 H, CH₂NMe₂), 3.75 (t, *J* = 6.7 Hz, 4 H, NCH₂), 6.94 (m, 2 H, H_{ar}), 7.20 (m, 2 H, H_{ar}), 7.26 (m, 2 H, H_{ar}), 8.42 (s, 2 H, CHN).

¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 45.7, 57.4, 59.8, 118.0, 118.8, 126.1, 130.9, 134.2, 159.0, 165.7.

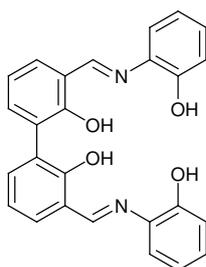
MS (EI): *m/z* ber. C₂₂H₃₁N₄O₂ ([M+H]⁺): 383.2; gef.: 383.4.

8.6.2.2 3,3'-Bis[pyridin-2-yl-methylimino)-methyl]-2,2'-dihydroxybiphenyl (H₂L¹⁷)



¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.95 (s, 4 H, CH₂), 6.98 (dd, *J* = 7.6 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.12–7.71 (m, 10 H, H_{ar}), 8.55 (d, *J* = 4.2 Hz, 2 H, H_{py}), 8.62 (s, 2 H, CHN).

MS (ESI-): *m/z* ber. C₂₆H₂₁N₄O₂ ([M-H]⁻): 421.1; gef.: 421.1.

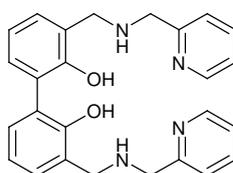
8.6.2.3 3,3'-Bis-[(2-hydroxy-phenylimino)-methyl]-2,2'-dihydroxybiphenyl (H₄L¹⁸)

Der orangefarbene Niederschlag wurde in einer 10:1-Mischung von Toluol und EtOH umkristallisiert. Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels wurden 76 mg (36 %) erhalten.

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.80-7.32 (m, 8 H, H_{ar}), 7.42 (d, 4 H, H_{ar}), 7.62 (d, 2 H, H_{ar}), 9.06 (s, 2 H, CHN), 9.76 (s, 2 H, OH).

MS (FAB): *m/z* ber. C₂₆H₂₁N₂O₄ ([M+H]⁺): 425.1; gef.: 425.1.

Elementaranalyse (%) ber. C₂₆H₂₀N₂O₄: C 73.57, H 4.75, N 6.60; gef.: C 74.05, H 5.00, N 6.02.

8.6.2.4 3,3'-Bis[pyridin-2-yl-methylamino)-methyl]-2,2'-dihydroxybiphenyl (H₂L¹⁹)

In 20 mL Methanol wurden 85 mg (0.2 mmol) H₂L¹⁷ mit 152 mg (4 mmol) Natriumborhydrid versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde die blassgelbe Lösung 10 min unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen tropfenweise mit konzentrierter HCl versetzt und der pH-Wert mit 1 M Natronlauge auf 9 eingestellt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 30 mL Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.94 (s, 4 H, CH₂N), 4.07 (s, 4 H, NCH₂py), 5.30 (s, 2 H, OH), 6.97-7.63 (m, 10 H, H_{ar}), 7.63 (dt, 2 H, H_{ar}), 8.56 (d, 2 H, py-H).

MS (ESI+): *m/z* ber. C₂₆H₂₇N₄O₂ ([M+H]⁺): 427.2; gef.: 427.2.

8.6.2.5 Umsetzung von H₂L¹⁶ mit Vanadylacetylacetonat

H₂L¹⁶ (134 mg, 0.35 mmol) und VO(acac)₂ (186 mg, 0.70 mmol) wurden in 20 mL Methanol für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht wurde durch die Lösung Luft geleitet. Der bräunliche Niederschlag wurde abfiltriert und in Methanol umkristallisiert, wobei 115 mg (62 %) feine gelbe Nadeln erhalten wurden.

¹H NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 2.77 (s, 12 H, CH₃), 2.93 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, CH₂), 4.12 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, CH₂), 6.94 (dd, J = 7.5 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.54 (dd, J = 7.5 Hz, 4 H, H_{ar}), 8.84 (s, 2 H, CHN).

⁵¹V NMR (52.57 MHz, CD₃CN): δ = -518.

IR (KBr): ν = 3432, 1618, 1406, 917, 788 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (rel. Int.): 465.1 (100 %, [M-VO₂+2H]⁺), 547.0 (68 %, [M+H]⁺).

Elementaranalyse (%) ber. C₂₂H₂₈N₄O₆V₂·CH₃OH: C 47.76, H 5.58, N 9.69; gef.: C 46.60, H 5.60, N 9.90.

8.6.2.6 Umsetzung von H₄L¹⁸ mit Vanadylacetylacetonat

H₄L¹⁸ (85 mg, 0.20 mmol) und VO(acac)₂ (106 mg, 0.40 mmol) wurden in 20 mL Methanol gelöst und für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die tiefbraune Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur an Luft weitergerührt. Der dunkelbraune Niederschlag wurde abfiltriert und in Methanol umkristallisiert, wobei 89 mg (78 %) eines braunen, mikrokristallinen Feststoffs erhalten wurden. Aus einer Acetonitril-Lösung kristallisierten feine Nadeln, die ebenfalls nicht für kristallographische Untersuchungen geeignet waren.

IR (KBr): ν = 3449, 3183, 1608, 1401, 1257, 988, 770 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (rel. Int.): 554.2 (38 %, [M-O]⁺), 571.2 (100 %, [M+H]⁺), 593.2 (37 %, [M+Na]⁺).

ANHANG

A.1 Strukturdaten und -verfeinerung

Tab. A.1.1 Strukturdaten und -verfeinerung für **9**, **10**, H₂L⁸ und H₂L¹².

	9	10	H ₂ L ⁸	H ₂ L ¹²
Summenformel	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	C ₂₀ H ₂₆ O ₆	C ₁₉ H ₁₅ NO ₂	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂
M/g mol ⁻¹	242.22	362.41	289.32	420.49
T/K	103(2)	103(2)	103(2)	103(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Fdd2	P1̄	P2 ₁ /n	Pbca
a/Å	14.3833(17)	7.7543(7)	6.1253(3)	9.8687(4)
b/Å	41.292(5)	10.7369(10)	18.8475(8)	11.8309(5)
c/Å	3.7352(4)	12.4845(11)	12.1564(5)	18.5047(7)
α/°	90	69.372(2)	90	90
β/°	90	72.550(2)	90.590(1)	90
γ/°	90	82.284(2)	90	90
V/Å ³	2218.4(4)	927.5(2)	1403.3(1)	2160.53(15)
Z	8	2	4	4
ρ _{calc} /g cm ⁻³	1.450	1.298	1.369	1.293
μ/mm ⁻¹	0.107	0.095	0.089	0.082
θ Bereich/°	1.97 to 32.00	1.81 to 32.06	1.99 bis 32.02	2.20 bis 32.00
Indexgrenzen	0 ≤ h ≤ 21 0 ≤ k ≤ 60 -4 ≤ l ≤ 5	-10 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 27 0 ≤ l ≤ 17	0 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 27
Reflexe				
gemessene	5309	16271	13347	20844
unabhängige [R(int)]	1767 [0.0259]	6308 [0.0361]	4775 [0.0259]	3728 [0.0293]
Parameter	102	339	259	193
Goodness-of-fit an F ²	1.067	1.020	1.048	1.051
R-Werte [I>2σ(I)]	0.0371, 0.0975	0.0512, 0.1324	0.0453, 0.1220	0.0441, 0.1137
R1, wR2				
Max./min. Rest- elektronendichte/ e Å ⁻³	0.466, -0.156	0.600, -0.259	0.58, -0.20	0.551, -0.173

Tab. A.1.2 Strukturdaten und -verfeinerung für **11**, **12a**, **13** und **14**.

	VO ₂ L ¹ (11)	VO ₂ L ^{2a} (12a)	VO ₂ L ³ ·½EtOH (13)	VO ₂ L ⁴ (14)
Summenformel	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O ₄ V	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O ₃ V	C ₁₉ H ₁₅ N ₂ O ₄ V, ½C ₂ H ₆ O	C ₁₉ H ₁₅ N ₂ O ₃ V
M/g mol ⁻¹	366.28	274.19	409.30	370.27
T/K	298(2)	293(2)	103(2)	103(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	13.3526(8)	6.3647(16)	15.3045(7)	6.7529(10)
b/Å	9.5984(6)	12.147(3)	8.8087(4)	9.6314(13)
c/Å	26.3471(15)	15.846(4)	13.3399(6)	24.337(3)
α/°	90	90	90	90
β/°	90	97.504(5)	98.687(1)	90
γ/°	90	90	90	90
V/Å ³	3376.7(3)	1214.6(5)	1777.8(2)	1582.8(4)
Z	8	4	4	4
ρ _{calc} /g cm ⁻³	1.441	1.499	1.529	1.554
μ/mm ⁻¹	0.610	0.814	0.591	0.648
θ Bereich/°	1.55 bis 28.28	2.12 bis 32.15	2.68 bis 32.02	2.27 bis 32.11
Indexgrenzen	0 ≤ h ≤ 17 0 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 35	-9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 18 0 ≤ l ≤ 23	-22 ≤ h ≤ 22 0 ≤ k ≤ 13 0 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -30 ≤ l ≤ 35
Reflexe				
gemessene	25699	11292	31681	15110
unabhängige [R(int)]	4190 [0.0409]	4149 [0.0299]	6133 [0.0237]	5408 [0.0762]
Parameter	293	214	325	287
Goodness-of-fit an F ²	1.056	1.025	1.075	1.045
R-Werte [I>2σ(I)]	0.0555, 0.1338	0.0392, 0.1066	0.0319, 0.0865	0.0625, 0.1413
R1, wR2				
Max./min. Rest- elektronendichte/ e Å ⁻³	0.50, -0.40	0.478, -0.204	0.61, -0.23	0.88, -1.03

Tab. A.1.3 Strukturdaten und -verfeinerung für **17**, **18**, **20** und **23**.

	VO(OiPr)L ⁷ ·iPrOH (17)	VO(OiPr)L ⁸ (18)	VOL ¹⁰ (20)	CuL ⁹ ·2.5DMSO (23)
Summenformel	C ₂₂ H ₂₀ NO ₅ V, C ₃ H ₈ O	C ₂₂ H ₂₀ NO ₄ V	C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₃ V	C ₃₇ H ₃₇ CuN ₂ O _{6.5} S _{2.5}
M/g mol ⁻¹	489.42	413.33	533.46	757.38
T/K	103(2)	103(2)	103(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	Pna2 ₁	P $\bar{1}$	C2/c
a/Å	12.4475(6)	8.0992(4)	9.630(3)	26.326(2)
b/Å	29.3169(14)	12.0724(5)	12.328(5)	8.6181(6)
c/Å	6.9933(3)	19.3885(9)	12.788(4)	30.389(2)
α /°	90	90	107.28(3)	90
β /°	113.764(1)	90	95.17(2)	99.808(1)
γ /°	90	90	106.549(17)	90
V/Å ³	2335.6(2)	1895.7(2)	1364.0(8)	6793.9(8)
Z	4	4	2	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.392	1.448	1.299	1.48
μ/mm^{-1}	0.466	0.552	0.399	0.85
θ Bereich/°	1.92 bis 32.00	1.99 bis 32.04	1.70 bis 32.04	2.3 bis 28.3
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18 0 ≤ k ≤ 43 -10 ≤ l ≤ 10	0 ≤ h ≤ 12 0 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 28	-14 ≤ h ≤ 14 -18 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 18	-34 ≤ h ≤ 34 -11 ≤ k ≤ 11 -40 ≤ l ≤ 40
Reflexe				
gemessene	14146	25656	23095	33865
unabhängige [R(int)]	7507 [0.0289]	6309 [0.0412]	9159 [0.0240]	8367 [0.0619]
Parameter	404	333	431	597
Goodness-of-fit an F^2	1.030	1.056	1.054	1.20
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	0.0347, 0.0804	0.0342, 0.0801	0.0378, 0.0998	0.071, 0.131
R1, wR2				
Max./min. Rest- elektronendichte/ e Å ⁻³	0.56, -0.23	0.50, -0.30	0.520, -0.296	1.11, -0.50

Tab. A.1.4 Strukturdaten und -verfeinerung für **14**, **17**, H_3L^{13} , FeL^{13} (**28**) und H_4L^{15} .

	CuL^{10} (24)	NiL^{10} (27)	$\text{H}_3\text{L}^{13}\cdot\text{MeCN}$	FeL^{13} (28)	$\text{H}_4\text{L}^{15}\cdot 4\text{DMSO}$
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CuN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_2$	$\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_{7.25}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{FeN}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$
M/g mol ⁻¹	530.06	525.23	795.88	787.65	941.18
T/K	103(2)	103(2)	100(2)	200(2)	200(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pbca	Pbca	C2/c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a/Å	19.2057(15)	a = 18.9878(9)	24.700(2)	12.5707(3)	10.4876(6)
b/Å	7.9499(6)	b = 8.0409(4)	12.674(1)	11.4134(2)	11.2572(7)
c/Å	30.575(2)	c = 30.5442(14)	27.3141(2)	6.3779(6)	12.4998(8)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90	99.603(1)
$\beta/^\circ$	90	90	102.262(2)	92.627(1)	110.874(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90	112.700(2)
V/Å ³	4668.4(6)	4663.5(4)	8355.5(12)	3780.58(14)	1190.15(13)
Z	8	8	8	4	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.508	1.496	1.265	1.38	1.313
μ/mm^{-1}	0.971	0.867	0.086	0.46	0.256
θ Bereich/ $^\circ$	1.70 bis 32.06	1.71 bis 32.01	1.90 bis 24.71	1.5 bis 23.3	1.86 bis 27.49
Indexgrenzen	0 ≤ h ≤ 28 0 ≤ k ≤ 11 0 ≤ l ≤ 45	0 ≤ h ≤ 28 0 ≤ k ≤ 11 0 ≤ l ≤ 45	-28 ≤ h ≤ 28 -14 ≤ k ≤ 14 -32 ≤ l ≤ 32	-13 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 12 -29 ≤ l ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 16
Reflexe					
gemessene	62222	60433	31568	27276	12487
unabhängige	8115 [0.0632]	8040 [0.0575]	7032 [0.0392]	5415 [0.0728]	5416 [0.0736]
[R(int)]					
Parameter	422	422	764	517	318
Goodness-of-fit an F^2	1.074	60433	1.11	1.04	0.95
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	0.0408, 0.0945	0.0383, 0.0899	0.065, 0.159	0.038, 0.073	0.053, 0.095
R1, wR2					
Max./min. Rest-elektronendichte/ e Å ⁻³	0.628, -0.846	0.648, -0.628	0.92, -0.47	0.23, -0.40	0.24, -0.31

A.2 Strukturdetails für H_2L^8 , **11**, **13**, **14**, **17** und **18**

Die kristallographischen Daten dieser Verbindungen sind im CIF-Format unter <http://www.rsc.org/suppdata/dt/b4/b403600j> hinterlegt. Die CCDC Referenznummern lauten 233275 (H_2L^8), 233276 (**11**), 233277 (**13**), 233278 (**14**), 233279 (**17**) und 233280 (**18**).

A.3 Strukturdetails zu 9

Tab. A.3.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **9**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4216(1)	492(1)	11144(3)	17(1)
O(2)	4711(1)	1091(1)	12339(3)	23(1)
C(1)	5334(1)	137(1)	8529(3)	12(1)
C(2)	5079(1)	445(1)	9798(3)	13(1)
C(3)	5722(1)	704(1)	9663(3)	14(1)
C(4)	6616(1)	654(1)	8300(4)	16(1)
C(5)	6879(1)	352(1)	7080(3)	16(1)
C(6)	6235(1)	98(1)	7193(3)	13(1)
C(7)	5465(1)	1023(1)	10951(4)	19(1)

Tab. A.3.2 Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für **9**.

O(1)-C(2)	1.3532(12)	C(6)-H(6)	0.964(15)	C(5)-C(4)-H(4)	119.3(12)
O(1)-H(10)	0.802(18)	C(7)-H(7)	1.01(2)	C(3)-C(4)-H(4)	120.2(11)
O(2)-C(7)	1.2347(16)	C(2)-O(1)-H(10)	103.8(12)	C(4)-C(5)-C(6)	119.08(10)
C(1)-C(6)	1.3983(13)	C(6)-C(1)-C(2)	117.80(9)	C(4)-C(5)-H(5)	120.4(10)
C(1)-C(2)	1.4058(14)	C(6)-C(1)-C(1)#1	120.70(10)	C(6)-C(5)-H(5)	120.3(10)
C(1)-C(1)#1	1.4853(19)	C(2)-C(1)-C(1)#1	121.49(10)	C(1)-C(6)-C(5)	122.50(9)
C(2)-C(3)	1.4140(13)	O(1)-C(2)-C(1)	119.49(8)	C(1)-C(6)-H(6)	117.6(9)
C(3)-C(4)	1.3988(15)	O(1)-C(2)-C(3)	120.42(9)	C(5)-C(6)-H(6)	119.9(9)
C(3)-C(7)	1.4492(15)	C(1)-C(2)-C(3)	120.08(9)	O(2)-C(7)-C(3)	124.88(11)
C(4)-C(5)	1.3790(15)	C(4)-C(3)-C(2)	120.16(9)	O(2)-C(7)-H(7)	121.7(13)
C(4)-H(4)	0.946(18)	C(4)-C(3)-C(7)	119.39(9)	C(3)-C(7)-H(7)	113.3(1)
C(5)-C(6)	1.3995(14)	C(2)-C(3)-C(7)	120.46(10)		
C(5)-H(5)	0.958(17)	C(5)-C(4)-C(3)	120.38(9)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1,-y,z

Tab. A.3.3 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **9**. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	13(1)	14(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
O(2)	25(1)	16(1)	28(1)	-4(1)	-2(1)	5(1)
C(1)	12(1)	11(1)	12(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(2)	12(1)	13(1)	13(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(3)	15(1)	12(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
C(4)	15(1)	15(1)	19(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
C(5)	12(1)	18(1)	16(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(6)	12(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(7)	22(1)	13(1)	23(1)	-1(1)	-6(1)	0(1)

Tab. A.3.4 H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **9**.

	x	y	z	U(eq)
H(10)	4211(11)	680(4)	11690(60)	21(4)
H(4)	7038(12)	829(4)	8110(60)	28(5)
H(5)	7475(11)	321(4)	5990(50)	18(4)
H(6)	6404(10)	-113(4)	6300(50)	13(3)
H(7)	5956(15)	1192(5)	10510(70)	39(5)

A.4 Strukturdetails zu 10

Tab. A.4.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)	
O(1)	1371(1)	13127(1)	-6437(1)	24(1)	
O(2)	1783(1)	13707(1)	-4489(1)	23(1)	
O(3)	877(1)	13429(1)	-2449(1)	24(1)	
O(4)	2431(1)	10566(1)	337(1)	19(1)	
O(5)	2355(1)	8778(1)	2100(1)	19(1)	
O(6)	2330(1)	9132(1)	4268(1)	25(1)	
C(1)	1928(3)	12906(2)	-7542(1)	33(1)	
C(2)	2312(2)	12269(1)	-5634(1)	25(1)	
C(3)	1469(2)	12408(1)	-4438(1)	25(1)	
C(4)	606(2)	14125(2)	-3589(1)	26(1)	
C(5)	2360(2)	13724(1)	-2215(1)	17(1)	
C(6)	3822(2)	14420(1)	-3088(1)	20(1)	
C(7)	5312(2)	14610(1)	-2777(1)	21(1)	
C(8)	5367(2)	14104(1)	-1604(1)	21(1)	
C(9)	3898(2)	13430(1)	-738(1)	19(1)	
C(10)		2374(2)	13242(1)	-1021(1)	15(1)
C(11)	767(2)	12591(1)	-76(1)	15(1)	
C(12)	-828(2)	13329(1)	164(1)	19(1)	
C(13)	-2344(2)	12761(1)	1056(1)	22(1)	
C(14)	-2275(2)	11422(2)	1704(1)	23(1)	
C(15)	-708(2)	10655(1)	1486(1)	21(1)	
C(16)	818(2)	11241(1)	603(1)	17(1)	
C(17)	2488(2)	9158(1)	892(1)	20(1)	
C(18)	3915(2)	9070(2)	2334(1)	23(1)	
C(19)	3731(2)	8466(2)	3635(1)	26(1)	
C(20)	2236(3)	8673(2)	5492(1)	32(1)	

Tab. A.4.2 Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für **10**.

O(1)-C(1)	1.4111(18)	C(10)-C(11)	1.4850(15)	H(1A)-C(1)-H(1C)	108.4(19)
O(1)-C(2)	1.4120(17)	C(11)-C(12)	1.3892(18)	H(1B)-C(1)-H(1C)	112(2)
O(2)-C(4)	1.3889(17)	C(11)-C(16)	1.3995(16)	O(1)-C(2)-C(3)	108.74(12)
O(2)-C(3)	1.4235(17)	C(12)-C(13)	1.3863(17)	O(1)-C(2)-H(2A)	107.9(10)
O(3)-C(5)	1.3682(15)	C(12)-H(12)	0.972(18)	C(3)-C(2)-H(2A)	111.8(11)
O(3)-C(4)	1.4198(16)	C(13)-C(14)	1.381(2)	O(1)-C(2)-H(2B)	108.6(11)
O(4)-C(16)	1.3699(15)	C(13)-H(13)	0.96(2)	C(3)-C(2)-H(2B)	108.7(11)
O(4)-C(17)	1.4251(15)	C(14)-C(15)	1.386(2)	H(2A)-C(2)-H(2B)	111.1(16)
O(5)-C(17)	1.3920(15)	C(14)-H(11)	0.977(18)	O(2)-C(3)-C(2)	108.88(10)
O(5)-C(18)	1.4222(16)	C(15)-C(16)	1.3935(16)	O(2)-C(3)-H(3A)	109.6(11)
O(6)-C(19)	1.4110(18)	C(15)-H(15)	0.966(18)	C(2)-C(3)-H(3A)	111.4(11)
O(6)-C(20)	1.4133(17)	C(17)-H(17A)	0.931(18)	O(2)-C(3)-H(3B)	109.4(12)
C(1)-H(1A)	0.95(2)	C(17)-H(17B)	0.982(19)	C(2)-C(3)-H(3B)	111.0(12)
C(1)-H(1B)	0.97(2)	C(18)-C(19)	1.4909(19)	H(3A)-C(3)-H(3B)	106.6(15)
C(1)-H(1C)	1.01(3)	C(18)-H(18B)	0.963(18)	O(2)-C(4)-O(3)	113.53(12)
C(2)-C(3)	1.492(2)	C(18)-H(18A)	0.96(2)	O(2)-C(4)-H(4A)	107.0(11)
C(2)-H(2A)	0.998(18)	C(19)-H(19B)	1.00(2)	O(3)-C(4)-H(4A)	112.2(11)
C(2)-H(2B)	0.965(19)	C(19)-H(19A)	0.976(18)	O(2)-C(4)-H(4B)	109.7(12)
C(3)-H(3A)	0.989(19)	C(20)-H(20A)	0.96(2)	O(3)-C(4)-H(4B)	103.3(12)
C(3)-H(3B)	0.95(2)	C(20)-H(20B)	1.01(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	111.1(16)
C(4)-H(4A)	0.973(18)	C(20)-H(20C)	0.99(2)	O(3)-C(5)-C(6)	123.94(11)
C(4)-H(4B)	0.94(2)			O(3)-C(5)-C(10)	115.76(10)
C(5)-C(6)	1.3938(16)	C(1)-O(1)-C(2)	111.66(12)	C(6)-C(5)-C(10)	120.27(11)
C(5)-C(10)	1.3988(16)	C(4)-O(2)-C(3)	114.40(11)	C(7)-C(6)-C(5)	119.97(12)
C(6)-C(7)	1.3841(19)	C(5)-O(3)-C(4)	117.74(10)	C(7)-C(6)-H(6)	119.9(11)
C(6)-H(6)	0.943(18)	C(16)-O(4)-C(17)	118.06(10)	C(5)-C(6)-H(6)	120.2(11)
C(7)-C(8)	1.3823(19)	C(17)-O(5)-C(18)	113.23(10)	C(8)-C(7)-C(6)	120.36(11)
C(7)-H(7)	0.962(17)	C(19)-O(6)-C(20)	111.52(12)	C(8)-C(7)-H(7)	121.4(11)
C(8)-C(9)	1.3862(17)	O(1)-C(1)-H(1A)	107.1(13)	C(6)-C(7)-H(7)	118.2(11)
C(8)-H(8)	0.99(2)	O(1)-C(1)-H(1B)	112.1(12)	C(7)-C(8)-C(9)	119.40(12)
C(9)-C(10)	1.3880(16)	H(1A)-C(1)-H(1B)	104.5(18)	C(7)-C(8)-H(8)	120.8(11)
C(9)-H(9)	0.952(18)	O(1)-C(1)-H(1C)	112.2(14)	C(9)-C(8)-H(8)	119.8(11)

C(8)-C(9)-C(10)	121.52(11)	C(13)-C(14)-H(11)	119.8(11)	C(19)-C(18)-H(18B)	111.9(11)
C(8)-C(9)-H(9)	121.6(11)	C(15)-C(14)-H(11)	119.3(11)	O(5)-C(18)-H(18A)	108.4(12)
C(10)-C(9)-H(9)	116.8(11)	C(14)-C(15)-C(16)	119.53(12)	C(19)-C(18)-H(18A)	109.9(11)
C(9)-C(10)-C(5)	118.42(10)	C(14)-C(15)-H(15)	119.8(11)	H(18B)-C(18)-H(18A)	110.0(15)
C(9)-C(10)-C(11)	120.92(10)	C(16)-C(15)-H(15)	120.6(11)	O(6)-C(19)-C(18)	110.00(12)
C(5)-C(10)-C(11)	120.61(10)	O(4)-C(16)-C(15)	123.62(11)	O(6)-C(19)-H(19B)	110.1(13)
C(12)-C(11)-C(16)	118.46(11)	O(4)-C(16)-C(11)	115.93(10)	C(18)-C(19)-H(19B)	110.7(13)
C(12)-C(11)-C(10)	119.94(10)	C(15)-C(16)-C(11)	120.44(11)	O(6)-C(19)-H(19A)	109.7(11)
C(16)-C(11)-C(10)	121.59(11)	O(5)-C(17)-O(4)	112.88(10)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.1(11)
C(13)-C(12)-C(11)	121.53(12)	O(5)-C(17)-H(17A)	108.1(11)	H(19B)-C(19)-H(19A)	107.2(17)
C(13)-C(12)-H(12)	121.0(11)	O(4)-C(17)-H(17A)	112.2(11)	O(6)-C(20)-H(20A)	111.9(12)
C(11)-C(12)-H(12)	117.4(11)	O(5)-C(17)-H(17B)	112.7(11)	O(6)-C(20)-H(20B)	107.8(11)
C(14)-C(13)-C(12)	119.15(12)	O(4)-C(17)-H(17B)	102.1(10)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.0(16)
C(14)-C(13)-H(13)	121.3(11)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.9(15)	O(6)-C(20)-H(20C)	108.2(12)
C(12)-C(13)-H(13)	119.5(11)	O(5)-C(18)-C(19)	108.63(11)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.1(17)
C(13)-C(14)-C(15)	120.87(11)	O(5)-C(18)-H(18B)	107.9(11)	H(20B)-C(20)-H(20C)	110.9(17)

Tab. A.4.3 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10**. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(1)	28(1)	28(1)	20(1)	-10(1)	-9(1)	3(1)
O(2)	23(1)	29(1)	16(1)	-8(1)	-3(1)	-3(1)
O(3)	16(1)	41(1)	15(1)	-7(1)	-6(1)	-3(1)
O(4)	16(1)	18(1)	20(1)	-3(1)	-4(1)	1(1)
O(5)	19(1)	22(1)	18(1)	-4(1)	-8(1)	-2(1)
O(6)	29(1)	26(1)	21(1)	-11(1)	-8(1)	2(1)
C(1)	41(1)	39(1)	22(1)	-15(1)	-7(1)	-6(1)
C(2)	29(1)	21(1)	25(1)	-8(1)	-10(1)	2(1)
C(3)	27(1)	27(1)	20(1)	-3(1)	-7(1)	-6(1)
C(4)	21(1)	39(1)	19(1)	-12(1)	-9(1)	8(1)
C(5)	13(1)	20(1)	17(1)	-6(1)	-5(1)	2(1)
C(6)	18(1)	20(1)	17(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
C(7)	16(1)	19(1)	24(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(8)	15(1)	24(1)	27(1)	-10(1)	-6(1)	-3(1)
C(9)	17(1)	21(1)	19(1)	-7(1)	-6(1)	-1(1)
C(10)	14(1)	16(1)	16(1)	-5(1)	-4(1)	0(1)
C(11)	14(1)	20(1)	15(1)	-7(1)	-5(1)	-1(1)
C(12)	16(1)	23(1)	20(1)	-9(1)	-6(1)	1(1)
C(13)	13(1)	33(1)	23(1)	-13(1)	-5(1)	2(1)
C(14)	15(1)	35(1)	17(1)	-8(1)	-3(1)	-5(1)
C(15)	17(1)	26(1)	17(1)	-3(1)	-5(1)	-4(1)
C(16)	14(1)	22(1)	15(1)	-6(1)	-5(1)	0(1)
C(17)	23(1)	18(1)	19(1)	-5(1)	-8(1)	0(1)
C(18)	16(1)	31(1)	25(1)	-12(1)	-8(1)	1(1)
C(19)	23(1)	32(1)	27(1)	-13(1)	-13(1)	7(1)
C(20)	42(1)	35(1)	21(1)	-8(1)	-9(1)	-9(1)

Tab. A.4.4 H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10**.

	x	y	z	U(eq)	
H(1A)	1180(30)	13460(20)	-8011(18)	35(5)	
H(1B)	1700(30)	12010(20)	-7465(18)	40(5)	
H(1C)	3230(40)	13150(20)	-7980(20)	58(7)	
H(2A)	3610(30)	12521(18)	-5945(16)	26(4)	
H(2B)	2190(30)	11364(19)	-5579(16)	29(5)	
H(3A)	1970(30)	11734(19)	-3822(17)	29(5)	
H(3B)	200(30)	12278(19)	-4195(17)	30(5)	
H(4A)	740(20)	15080(19)	-3821(16)	24(4)	
H(4B)	-590(30)	13926(19)	-3495(17)	31(5)	
H(6)	3810(20)	14741(17)	-3894(16)	23(4)	
H(7)	6300(20)	15099(17)	-3396(15)	24(4)	
H(8)		6450(30)	14210(20)	-1379(17)	34(5)
H(9)	3870(20)	13100(18)	82(16)	25(4)	
H(11)	-3340(20)	11010(18)	2330(16)	27(4)	
H(12)	-830(20)	14270(18)	-300(16)	25(4)	
H(13)	-3400(30)	13308(19)	1228(16)	28(5)	
H(15)	-670(20)	9728(18)	1966(15)	23(4)	
H(17A)	1580(20)	8749(18)	805(15)	24(4)	
H(17B)	3660(30)	8900(18)	433(16)	25(4)	
H(18B)	4000(20)	10023(19)	2065(16)	26(4)	
H(18A)	4960(30)	8686(19)	1898(17)	31(5)	
H(19B)	4890(30)	8510(20)	3810(20)	46(6)	
H(19A)	3460(20)	7526(19)	3893(16)	26(4)	
H(20A)	2070(30)	7730(20)	5843(17)	34(5)	
H(20B)	1180(30)	9150(20)	5900(17)	34(5)	
H(20C)	3380(30)	8880(20)	5579(19)	43(6)	

Tab. A.4.5 Torsionswinkel [$^\circ$] für **10**.

C(1)-O(1)-C(2)-C(3)	-171.46(12)	C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	-67.99(16)
C(4)-O(2)-C(3)-C(2)	159.71(12)	C(5)-C(10)-C(11)-C(16)	114.31(13)
O(1)-C(2)-C(3)-O(2)	-67.10(15)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0.38(18)
C(3)-O(2)-C(4)-O(3)	69.71(15)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.68(11)
C(5)-O(3)-C(4)-O(2)	74.09(16)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.34(19)
C(4)-O(3)-C(5)-C(6)	-15.38(18)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.1(2)
C(4)-O(3)-C(5)-C(10)	166.68(11)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.0(2)
O(3)-C(5)-C(6)-C(7)	-176.38(12)	C(17)-O(4)-C(16)-C(15)	7.85(17)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	1.47(19)	C(17)-O(4)-C(16)-C(11)	-172.05(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.5(2)	C(14)-C(15)-C(16)-O(4)	179.10(11)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.4(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-1.01(18)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.4(2)	C(12)-C(11)-C(16)-O(4)	-179.29(10)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	1.49(19)	C(10)-C(11)-C(16)-O(4)	-0.25(16)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-176.25(12)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0.80(17)
O(3)-C(5)-C(10)-C(9)	175.59(11)	C(10)-C(11)-C(16)-C(15)	179.84(11)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	-2.43(18)	C(18)-O(5)-C(17)-O(4)	-69.72(14)
O(3)-C(5)-C(10)-C(11)	-6.65(17)	C(16)-O(4)-C(17)-O(5)	-71.06(14)
C(6)-C(5)-C(10)-C(11)	175.33(11)	C(17)-O(5)-C(18)-C(19)	-172.60(11)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	111.04(14)	C(20)-O(6)-C(19)-C(18)	-174.14(12)
C(5)-C(10)-C(11)-C(12)	-66.66(16)	O(5)-C(18)-C(19)-O(6)	-68.42(15)

A.5 Strukturdetails zu 12a

Tab. A.5.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
V(1)	4221(1)	670(1)	2199(1)	36(1)
O(1)	3485(2)	1291(1)	1091(1)	53(1)
O(2)	5308(2)	1649(1)	2784(1)	57(1)
O(3)	1842(2)	452(1)	2423(1)	64(1)
N(1)	6690(2)	-116(1)	1617(1)	39(1)
N(2)	5336(2)	-655(1)	3082(1)	41(1)
C(1)	7576(3)	316(2)	1012(1)	48(1)
C(2)	6768(3)	1248(1)	505(1)	42(1)
C(3)	4746(3)	1686(1)	560(1)	41(1)
C(4)	4037(3)	2555(2)	12(1)	55(1)
C(5)	5314(4)	2967(2)	-559(1)	63(1)
C(6)	7299(4)	2544(2)	-608(1)	61(1)
C(7)	8012(3)	1693(2)	-86(1)	54(1)
C(8)	7737(3)	-1055(2)	2053(1)	55(1)
C(9)	7569(3)	-908(2)	2990(1)	52(1)
C(11)	5179(5)	-308(2)	3969(1)	68(1)
C(12)	4002(4)	-1656(2)	2904(2)	63(1)

Tab. A.5.2 Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für **12a**.

V(1)-O(2)	1.6078(14)	C(12)-H(12C)	1.06(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.5(2)
V(1)-O(3)	1.6219(14)	O(2)-V(1)-O(3)	109.74(9)	C(6)-C(5)-H(5)	118.0(18)
V(1)-O(1)	1.9120(13)	O(2)-V(1)-O(1)	105.90(7)	C(4)-C(5)-H(5)	120.3(18)
V(1)-N(1)	2.1471(13)	O(3)-V(1)-O(1)	98.17(7)	C(7)-C(6)-C(5)	118.96(19)
V(1)-N(2)	2.1895(14)	O(2)-V(1)-N(1)	107.03(7)	C(7)-C(6)-H(6)	119.4(19)
O(1)-C(3)	1.326(2)	O(3)-V(1)-N(1)	141.09(7)	C(5)-C(6)-H(6)	121.4(19)
N(1)-C(1)	1.286(2)	O(1)-V(1)-N(1)	83.48(5)	C(6)-C(7)-C(2)	121.5(2)
N(1)-C(8)	1.450(2)	O(2)-V(1)-N(2)	95.46(7)	C(6)-C(7)-H(7)	121.3(17)
N(2)-C(9)	1.480(3)	O(3)-V(1)-N(2)	88.47(7)	C(2)-C(7)-H(7)	117.2(18)
N(2)-C(11)	1.483(3)	O(1)-V(1)-N(2)	153.78(6)	N(1)-C(8)-C(9)	106.73(15)
N(2)-C(12)	1.489(2)	N(1)-V(1)-N(2)	75.72(6)	N(1)-C(8)-H(8A)	109.3(14)
C(1)-C(2)	1.444(2)	C(3)-O(1)-V(1)	128.97(11)	C(9)-C(8)-H(8A)	107.2(13)
C(1)-H(1)	0.92(2)	C(1)-N(1)-C(8)	117.23(15)	N(1)-C(8)-H(8B)	107.8(13)
C(2)-C(3)	1.406(2)	C(1)-N(1)-V(1)	123.74(11)	C(9)-C(8)-H(8B)	108.7(14)
C(2)-C(7)	1.409(2)	C(8)-N(1)-V(1)	117.50(11)	H(8A)-C(8)-H(8B)	116.7(19)
C(3)-C(4)	1.403(2)	C(9)-N(2)-C(11)	109.72(17)	N(2)-C(9)-C(8)	108.27(15)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(9)-N(2)-C(12)	110.02(16)	N(2)-C(9)-H(9A)	109.5(14)
C(4)-H(4)	0.98(3)	C(11)-N(2)-C(12)	107.72(18)	C(8)-C(9)-H(9A)	109.5(14)
C(5)-C(6)	1.375(4)	C(9)-N(2)-V(1)	108.95(11)	N(2)-C(9)-H(9B)	104.6(13)
C(5)-H(5)	0.95(3)	C(11)-N(2)-V(1)	109.96(13)	C(8)-C(9)-H(9B)	110.3(14)
C(6)-C(7)	1.365(3)	C(12)-N(2)-V(1)	110.46(12)	H(9A)-C(9)-H(9B)	114.5(17)
C(6)-H(6)	0.92(3)	N(1)-C(1)-C(2)	125.16(15)	N(2)-C(11)-H(11A)	108.6(14)
C(7)-H(7)	0.88(3)	N(1)-C(1)-H(1)	121.1(14)	N(2)-C(11)-H(11B)	106.8(17)
C(8)-C(9)	1.513(3)	C(2)-C(1)-H(1)	113.7(14)	H(11A)-C(11)-H(11B)	120(2)
C(8)-H(8A)	1.02(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119.60(17)	N(2)-C(11)-H(11C)	108(2)
C(8)-H(8B)	1.08(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.67(15)	H(11A)-C(11)-H(11C)	102(2)
C(9)-H(9A)	0.97(2)	C(7)-C(2)-C(1)	118.67(16)	H(11B)-C(11)-H(11C)	111(2)
C(9)-H(9B)	1.03(2)	O(1)-C(3)-C(4)	119.49(16)	N(2)-C(12)-H(12A)	106.1(16)
C(11)-H(11A)	1.05(3)	O(1)-C(3)-C(2)	122.49(15)	N(2)-C(12)-H(12B)	110.2(15)
C(11)-H(11B)	1.04(3)	C(4)-C(3)-C(2)	118.00(16)	H(12A)-C(12)-H(12B)	113(2)
C(11)-H(11C)	0.97(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(2)	N(2)-C(12)-H(12C)	102.9(17)
C(12)-H(12A)	0.99(3)	C(5)-C(4)-H(4)	121.7(14)	H(12A)-C(12)-H(12C)	120(2)
C(12)-H(12B)	1.06(3)	C(3)-C(4)-H(4)	117.6(15)	H(12B)-C(12)-H(12C)	105(2)

Tab. A.5.3 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12a**. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
V(1)	37(1)	29(1)	45(1)	3(1)	12(1)	3(1)
O(1)	42(1)	63(1)	54(1)	19(1)	13(1)	18(1)
O(2)	77(1)	33(1)	64(1)	-9(1)	22(1)	-5(1)
O(3)	41(1)	69(1)	86(1)	28(1)	20(1)	6(1)
N(1)	40(1)	32(1)	44(1)	-5(1)	3(1)	8(1)
N(2)	48(1)	33(1)	41(1)	5(1)	-1(1)	-6(1)
C(1)	44(1)	52(1)	51(1)	-2(1)	11(1)	14(1)
C(2)	45(1)	44(1)	39(1)	-4(1)	10(1)	4(1)
C(3)	44(1)	43(1)	37(1)	1(1)	4(1)	6(1)
C(4)	59(1)	52(1)	53(1)	11(1)	2(1)	10(1)
C(5)	82(2)	55(1)	52(1)	14(1)	3(1)	-3(1)
C(6)	79(1)	62(1)	45(1)	1(1)	17(1)	-18(1)
C(7)	57(1)	60(1)	49(1)	-7(1)	20(1)	-3(1)
C(8)	55(1)	45(1)	65(1)	4(1)	5(1)	21(1)
C(9)	51(1)	43(1)	58(1)	6(1)	-11(1)	2(1)
C(11)	92(2)	67(1)	44(1)	6(1)	7(1)	-2(1)
C(12)	69(1)	41(1)	77(1)	11(1)	-3(1)	-18(1)

Tab. A.5.4 H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8830(30)	41(19)	867(14)	54(6)
H(4)	2670(40)	2900(20)	86(15)	67(7)
H(5)	4890(40)	3590(20)	-893(18)	85(9)
H(6)	8190(50)	2860(20)	-950(20)	91(9)
H(7)	9290(40)	1410(20)	-96(17)	72(8)
H(8A)	9300(40)	-1040(20)	1986(15)	57(6)
H(8B)	6870(40)	-1790(20)	1829(17)	75(8)
H(9A)	7990(30)	-1581(19)	3290(14)	56(6)
H(9B)	8400(40)	-220(20)	3222(15)	63(6)
H(11A)	3580(40)	-190(20)	4035(16)	66(7)
H(11B)	6250(50)	330(30)	4107(19)	86(9)
H(11C)	5550(50)	-940(30)	4330(20)	93(9)
H(12A)	4050(40)	-1840(20)	2300(17)	65(7)
H(12B)	4570(40)	-2300(20)	3320(18)	81(8)
H(12C)	2550(50)	-1420(30)	3110(20)	99(10)

Tab. A.5.5 Torsionswinkel [$^\circ$] für **12a**.

O(2)-V(1)-O(1)-C(3)	64.29(17)	N(1)-V(1)-N(2)-C(11)	146.66(15)
O(3)-V(1)-O(1)-C(3)	177.60(16)	O(2)-V(1)-N(2)-C(12)	159.20(16)
N(1)-V(1)-O(1)-C(3)	-41.61(15)	O(3)-V(1)-N(2)-C(12)	49.52(16)
N(2)-V(1)-O(1)-C(3)	-79.1(2)	O(1)-V(1)-N(2)-C(12)	-56.0(2)
O(2)-V(1)-N(1)-C(1)	-73.10(16)	N(1)-V(1)-N(2)-C(12)	-94.58(15)
O(3)-V(1)-N(1)-C(1)	126.53(16)	C(8)-N(1)-C(1)-C(2)	179.76(18)
O(1)-V(1)-N(1)-C(1)	31.58(15)	V(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-14.7(3)
N(2)-V(1)-N(1)-C(1)	-164.52(15)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-8.6(3)
O(2)-V(1)-N(1)-C(8)	92.38(14)	N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	174.31(18)
O(3)-V(1)-N(1)-C(8)	-67.99(18)	V(1)-O(1)-C(3)-C(4)	-148.25(15)
O(1)-V(1)-N(1)-C(8)	-162.94(14)	V(1)-O(1)-C(3)-C(2)	33.5(2)
N(2)-V(1)-N(1)-C(8)	0.97(13)	C(7)-C(2)-C(3)-O(1)	178.72(17)
O(2)-V(1)-N(2)-C(9)	-79.83(12)	C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	1.7(3)
O(3)-V(1)-N(2)-C(9)	170.48(13)	C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(3)
O(1)-V(1)-N(2)-C(9)	64.96(17)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.63(17)
N(1)-V(1)-N(2)-C(9)	26.38(11)	O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.80(19)
O(2)-V(1)-N(2)-C(11)	40.45(16)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(3)
O(3)-V(1)-N(2)-C(11)	-69.24(16)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.1(3)
O(1)-V(1)-N(2)-C(11)	-174.76(16)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.6(3)

C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.6(3)	C(11)-N(2)-C(9)-C(8)	-169.87(17)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.1(3)	C(12)-N(2)-C(9)-C(8)	71.8(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	177.26(18)	V(1)-N(2)-C(9)-C(8)	-49.44(16)
C(1)-N(1)-C(8)-C(9)	139.33(17)	N(1)-C(8)-C(9)-N(2)	49.2(2)
V(1)-N(1)-C(8)-C(9)	-27.1(2)		

A.6 Strukturdetails zu NiL¹⁰ (27)

Tab. A.6.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **27**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	5119(1)	2605(1)	5334(1)	11(1)
O(1)	5594(1)	2996(2)	5852(1)	14(1)
O(2)	4444(1)	1625(2)	5682(1)	14(1)
N(1)	5724(1)	3872(2)	4992(1)	12(1)
N(2)	4716(1)	1921(2)	4809(1)	12(1)
C(1)	5603(1)	3690(2)	4534(1)	13(1)
C(2)	5972(1)	4491(2)	4199(1)	15(1)
C(3)	5781(1)	4201(2)	3767(1)	18(1)
C(4)	5236(1)	3108(2)	3669(1)	18(1)
C(5)	4873(1)	2286(2)	3999(1)	17(1)
C(6)	5055(1)	2590(2)	4434(1)	13(1)
C(7)	6193(1)	4914(2)	5141(1)	13(1)
C(8)	6372(1)	5124(2)	5591(1)	13(1)
C(9)	6080(1)	4099(2)	5926(1)	12(1)
C(10)	6336(1)	4326(2)	6366(1)	14(1)
C(11)	6809(1)	5598(2)	6451(1)	17(1)
C(12)	7061(1)	6679(2)	6125(1)	18(1)
C(13)	6851(1)	6414(2)	5699(1)	15(1)
C(14)	6105(1)	3222(2)	6729(1)	15(1)
C(15)	6055(1)	1496(2)	6676(1)	19(1)
C(16)	5890(1)	485(2)	7031(1)	24(1)
C(17)	5778(1)	1166(3)	7445(1)	24(1)
C(18)	5823(1)	2880(3)	7500(1)	23(1)
C(19)	5981(1)	3889(2)	7144(1)	19(1)
C(20)	4200(1)	859(2)	4773(1)	13(1)
C(21)	3787(1)	222(2)	5124(1)	13(1)
C(22)	3912(1)	708(2)	5568(1)	12(1)
C(23)	3420(1)	165(2)	5897(1)	13(1)
C(24)	2908(1)	-990(2)	5777(1)	15(1)
C(25)	2823(1)	-1559(2)	5344(1)	16(1)
C(26)	3244(1)	-916(2)	5020(1)	15(1)
C(27)	3423(1)	852(2)	6348(1)	14(1)
C(28)	4036(1)	1340(2)	6569(1)	16(1)
C(29)	3998(1)	2036(2)	6985(1)	20(1)
C(30)	3351(1)	2270(2)	7189(1)	22(1)
C(31)	2739(1)	1770(3)	6979(1)	22(1)
C(32)	2776(1)	1070(2)	6564(1)	19(1)

Tab. A.6.2 Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für 27.

Ni(1)-O(2)	1.8417(12)	C(29)-C(30)	1.390(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.0(14)
Ni(1)-O(1)	1.8482(12)	C(29)-H(29)	0.95(3)	C(8)-C(13)-H(13)	119.8(14)
Ni(1)-N(1)	1.8576(14)	C(30)-C(31)	1.388(3)	C(19)-C(14)-C(15)	118.20(16)
Ni(1)-N(2)	1.8588(14)	C(30)-H(30)	0.96(2)	C(19)-C(14)-C(10)	119.82(16)
O(1)-C(9)	1.2988(19)	C(31)-C(32)	1.390(3)	C(15)-C(14)-C(10)	121.83(15)
O(2)-C(22)	1.2981(19)	C(31)-H(31)	0.97(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.44(17)
N(1)-C(7)	1.306(2)	C(32)-H(32)	0.89(2)	C(16)-C(15)-H(15)	119.4(14)
N(1)-C(1)	1.423(2)			C(14)-C(15)-H(15)	120.0(14)
N(2)-C(20)	1.304(2)	O(2)-Ni(1)-O(1)	85.37(5)	C(15)-C(16)-C(17)	120.74(18)
N(2)-C(6)	1.422(2)	O(2)-Ni(1)-N(1)	171.71(6)	C(15)-C(16)-H(16)	120.4(15)
C(1)-C(2)	1.397(2)	O(1)-Ni(1)-N(1)	94.98(6)	C(17)-C(16)-H(16)	118.9(15)
C(1)-C(6)	1.400(2)	O(2)-Ni(1)-N(2)	94.79(6)	C(18)-C(17)-C(16)	119.27(18)
C(2)-C(3)	1.388(2)	O(1)-Ni(1)-N(2)	171.59(6)	C(18)-C(17)-H(17)	122.0(17)
C(2)-H(2)	0.96(2)	N(1)-Ni(1)-N(2)	86.08(6)	C(16)-C(17)-H(17)	118.7(17)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(9)-O(1)-Ni(1)	127.74(11)	C(19)-C(18)-C(17)	119.86(18)
C(3)-H(3)	0.95(2)	C(22)-O(2)-Ni(1)	129.09(10)	C(19)-C(18)-H(18)	120.0(15)
C(4)-C(5)	1.389(2)	C(7)-N(1)-C(1)	121.31(14)	C(17)-C(18)-H(18)	120.2(15)
C(4)-H(4)	0.92(3)	C(7)-N(1)-Ni(1)	125.19(11)	C(18)-C(19)-C(14)	121.49(18)
C(5)-C(6)	1.395(2)	C(1)-N(1)-Ni(1)	113.39(10)	C(18)-C(19)-H(19)	118.8(14)
C(5)-H(5)	0.95(2)	C(20)-N(2)-C(6)	121.25(14)	C(14)-C(19)-H(19)	119.7(15)
C(7)-C(8)	1.426(2)	C(20)-N(2)-Ni(1)	125.25(11)	N(2)-C(20)-C(21)	125.70(15)
C(7)-H(7)	0.99(2)	C(6)-N(2)-Ni(1)	113.38(11)	N(2)-C(20)-H(20)	118.9(15)
C(8)-C(13)	1.418(2)	C(2)-C(1)-C(6)	120.26(15)	C(21)-C(20)-H(20)	115.4(15)
C(8)-C(9)	1.425(2)	C(2)-C(1)-N(1)	126.21(15)	C(26)-C(21)-C(20)	117.63(14)
C(9)-C(10)	1.439(2)	C(6)-C(1)-N(1)	113.53(14)	C(26)-C(21)-C(22)	120.72(14)
C(10)-C(11)	1.386(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.19(16)	C(20)-C(21)-C(22)	121.65(14)
C(10)-C(14)	1.487(2)	C(3)-C(2)-H(2)	118.4(14)	O(2)-C(22)-C(21)	122.55(14)
C(11)-C(12)	1.406(2)	C(1)-C(2)-H(2)	122.3(14)	O(2)-C(22)-C(23)	119.35(14)
C(11)-H(11)	0.94(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.42(16)	C(21)-C(22)-C(23)	118.09(14)
C(12)-C(13)	1.377(2)	C(2)-C(3)-H(3)	119.9(14)	C(24)-C(23)-C(22)	118.07(15)
C(12)-H(12)	0.97(2)	C(4)-C(3)-H(3)	119.7(14)	C(24)-C(23)-C(27)	119.71(14)
C(13)-H(13)	0.94(2)	C(5)-C(4)-C(3)	120.85(16)	C(22)-C(23)-C(27)	122.15(14)
C(14)-C(19)	1.396(2)	C(5)-C(4)-H(4)	120.1(16)	C(23)-C(24)-C(25)	122.99(15)
C(14)-C(15)	1.400(2)	C(3)-C(4)-H(4)	118.9(16)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9(14)
C(15)-C(16)	1.390(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.03(16)	C(25)-C(24)-H(24)	117.1(14)
C(15)-H(15)	0.96(2)	C(4)-C(5)-H(5)	121.8(14)	C(26)-C(25)-C(24)	119.15(15)
C(16)-C(17)	1.394(3)	C(6)-C(5)-H(5)	119.1(14)	C(26)-C(25)-H(25)	119.7(15)
C(16)-H(16)	1.02(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120.24(15)	C(24)-C(25)-H(25)	121.2(14)
C(17)-C(18)	1.391(3)	C(5)-C(6)-N(2)	126.16(15)	C(25)-C(26)-C(21)	120.36(15)
C(17)-H(17)	0.93(3)	C(1)-C(6)-N(2)	113.56(14)	C(25)-C(26)-H(26)	121.8(14)
C(18)-C(19)	1.389(3)	N(1)-C(7)-C(8)	125.19(15)	C(21)-C(26)-H(26)	117.8(14)
C(18)-H(18)	0.97(2)	N(1)-C(7)-H(7)	120.3(12)	C(28)-C(27)-C(32)	117.76(15)
C(19)-H(19)	0.91(3)	C(8)-C(7)-H(7)	114.5(12)	C(28)-C(27)-C(23)	123.66(15)
C(20)-C(21)	1.425(2)	C(13)-C(8)-C(9)	120.43(14)	C(32)-C(27)-C(23)	118.56(15)
C(20)-H(20)	0.94(2)	C(13)-C(8)-C(7)	117.54(15)	C(29)-C(28)-C(27)	120.54(16)
C(21)-C(26)	1.415(2)	C(9)-C(8)-C(7)	122.03(14)	C(29)-C(28)-H(28)	118.8(14)
C(21)-C(22)	1.429(2)	O(1)-C(9)-C(8)	123.08(14)	C(27)-C(28)-H(28)	120.7(14)
C(22)-C(23)	1.440(2)	O(1)-C(9)-C(10)	119.30(14)	C(30)-C(29)-C(28)	120.76(17)
C(23)-C(24)	1.393(2)	C(8)-C(9)-C(10)	117.62(14)	C(30)-C(29)-H(29)	119.2(15)
C(23)-C(27)	1.484(2)	C(11)-C(10)-C(9)	119.23(15)	C(28)-C(29)-H(29)	120.0(15)
C(24)-C(25)	1.407(2)	C(11)-C(10)-C(14)	119.44(15)	C(31)-C(30)-C(29)	119.55(17)
C(24)-H(24)	0.94(2)	C(9)-C(10)-C(14)	121.33(14)	C(31)-C(30)-H(30)	120.3(15)
C(25)-C(26)	1.374(2)	C(10)-C(11)-C(12)	122.95(16)	C(29)-C(30)-H(30)	120.1(15)
C(25)-H(25)	0.94(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.0(14)	C(30)-C(31)-C(32)	119.79(17)
C(26)-H(26)	0.95(2)	C(12)-C(11)-H(11)	118.0(14)	C(30)-C(31)-H(31)	120.3(15)
C(27)-C(28)	1.402(2)	C(13)-C(12)-C(11)	118.28(16)	C(32)-C(31)-H(31)	119.8(15)
C(27)-C(32)	1.404(2)	C(13)-C(12)-H(12)	122.3(13)	C(31)-C(32)-C(27)	121.58(17)
C(28)-C(29)	1.392(2)	C(11)-C(12)-H(12)	119.3(13)	C(31)-C(32)-H(32)	116.5(15)
C(28)-H(28)	0.93(2)	C(12)-C(13)-C(8)	121.23(16)	C(27)-C(32)-H(32)	121.9(15)

Tab. A.6.3 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **27**. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ni(1)	11(1)	12(1)	9(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	15(1)	15(1)	12(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
O(2)	14(1)	17(1)	11(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
N(1)	12(1)	13(1)	10(1)	0(1)	1(1)	2(1)
N(2)	12(1)	14(1)	10(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(1)	13(1)	13(1)	12(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(2)	17(1)	16(1)	13(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(3)	19(1)	22(1)	13(1)	3(1)	4(1)	3(1)
C(4)	20(1)	24(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(5)	16(1)	21(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(6)	14(1)	13(1)	12(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(7)	12(1)	14(1)	13(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(8)	11(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(9)	11(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(10)	13(1)	17(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(11)	17(1)	20(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(12)	16(1)	20(1)	20(1)	-4(1)	0(1)	-5(1)
C(13)	13(1)	17(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(14)	15(1)	18(1)	14(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(15)	26(1)	17(1)	15(1)	0(1)	-5(1)	-1(1)
C(16)	32(1)	19(1)	20(1)	4(1)	-7(1)	-3(1)
C(17)	27(1)	26(1)	19(1)	8(1)	-5(1)	-4(1)
C(18)	27(1)	28(1)	13(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C(19)	23(1)	20(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(20)	15(1)	13(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
C(21)	12(1)	13(1)	13(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(22)	11(1)	12(1)	13(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(23)	12(1)	15(1)	13(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(24)	12(1)	15(1)	17(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(25)	13(1)	14(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
C(26)	13(1)	15(1)	16(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(27)	15(1)	14(1)	13(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
C(28)	15(1)	18(1)	16(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(29)	23(1)	21(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
C(30)	28(1)	23(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(31)	21(1)	28(1)	18(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(32)	15(1)	24(1)	18(1)	1(1)	1(1)	0(1)

Tab. A.6.4 H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **27**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6336(13)	5290(30)	4257(8)	25(6)
H(3)	6020(12)	4760(30)	3538(8)	23(6)
H(4)	5099(13)	2990(30)	3380(9)	29(7)
H(5)	4493(13)	1560(30)	3937(8)	24(6)
H(7)	6454(11)	5640(30)	4939(7)	14(5)
H(11)	6963(12)	5770(30)	6739(7)	18(5)
H(12)	7393(12)	7540(30)	6203(7)	18(6)
H(13)	7015(12)	7130(30)	5479(7)	19(6)
H(15)	6100(12)	1010(30)	6390(7)	19(6)
H(16)	5857(14)	-780(40)	6993(9)	38(7)
H(17)	5680(14)	460(30)	7676(9)	33(7)
H(18)	5738(13)	3370(30)	7784(8)	26(6)
H(19)	6003(13)	5010(30)	7184(7)	23(6)
H(20)	4074(12)	470(30)	4492(8)	24(6)
H(24)	2592(12)	-1400(30)	5987(7)	21(6)
H(25)	2489(15)	-2380(30)	5275(7)	25(6)
H(26)	3197(12)	-1250(30)	4722(7)	16(5)
H(28)	4475(12)	1210(30)	6439(7)	19(6)
H(29)	4414(14)	2380(30)	7130(8)	24(6)
H(30)	3330(13)	2740(30)	7477(8)	24(6)
H(31)	2286(14)	1940(30)	7116(8)	26(6)
H(32)	2367(12)	790(30)	6439(7)	21(6)

A.7 Strukturdetails zu H₃L¹³

Tab. A.7.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für H₃L¹³. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	0.4763(1)	0.4918(1)	0.1968(1)	0.0271(4)
O2	0.4705(1)	0.3039(2)	0.1710(1)	0.0358(5)
O21	0.2184(1)	0.3553(2)	0.1818(1)	0.0316(4)
O22	0.1246(1)	0.4851(3)	0.1467(1)	0.0428(8)
O22A	0.1196(4)	0.4174(10)	0.1516(6)	0.065(3)
O41	0.2937(1)	0.8347(2)	0.2072(1)	0.0350(5)
O42	0.3773(1)	0.9265(2)	0.1917(1)	0.0459(6)
N1	0.3495(1)	0.5421(2)	0.3042(1)	0.0262(5)
N2	0.4284(1)	0.6287(2)	0.2438(1)	0.0287(5)
N22	0.3200(1)	0.3692(2)	0.2294(1)	0.0284(5)
N42	0.2570(1)	0.6656(2)	0.2418(1)	0.0301(5)
C1	0.4052(1)	0.5835(2)	0.3236(1)	0.0298(6)
C2	0.4203(1)	0.6710(2)	0.2914(1)	0.0324(6)
C3	0.4068(1)	0.6653(2)	0.2000(1)	0.0324(6)
C4	0.4159(1)	0.6232(2)	0.1540(1)	0.0318(6)
C5	0.4515(1)	0.5347(2)	0.1541(1)	0.0277(6)
C6	0.4589(1)	0.4947(2)	0.1073(1)	0.0321(6)
C7	0.4301(1)	0.5438(3)	0.0639(1)	0.0393(7)
C8	0.3958(1)	0.6300(3)	0.0642(1)	0.0451(8)
C9	0.3891(1)	0.6700(3)	0.1090(1)	0.0405(7)
C10	0.4960(1)	0.4029(2)	0.1037(1)	0.0317(6)
C11	0.4998(1)	0.3132(2)	0.1337(1)	0.0319(6)
C12	0.5329(1)	0.2284(3)	0.1263(1)	0.0386(7)
C13	0.5635(1)	0.2324(3)	0.0891(1)	0.0428(8)
C14	0.5610(1)	0.3208(3)	0.0599(1)	0.0434(8)
C15	0.5283(1)	0.4048(3)	0.0671(1)	0.0393(7)
C21	0.3460(1)	0.4300(2)	0.3153(1)	0.0298(6)
C22	0.3620(1)	0.3610(2)	0.2755(1)	0.0305(6)
C23	0.3320(1)	0.3982(2)	0.1881(1)	0.0284(6)
C24	0.2913(1)	0.4049(2)	0.1417(1)	0.0275(6)
C25	0.2352(1)	0.3788(2)	0.1400(1)	0.0267(6)
C26	0.1974(1)	0.3773(2)	0.0935(1)	0.0326(6)
C27	0.2163(1)	0.4043(2)	0.0510(1)	0.0370(7)
C28	0.2711(1)	0.4326(2)	0.0526(1)	0.0402(7)
C29	0.3080(1)	0.4321(2)	0.0977(1)	0.0355(7)
C30	0.1371(5)	0.3453(11)	0.0909(4)	0.027(2)
C31	0.1028(3)	0.4002(6)	0.1181(3)	0.0305(13)
C32	0.0481(3)	0.3704(6)	0.1152(2)	0.0420(16)
C33	0.0259(3)	0.2893(6)	0.0829(4)	0.0476(15)
C34	0.0591(4)	0.2382(9)	0.0546(6)	0.053(3)
C35	0.1132(3)	0.2685(6)	0.0595(3)	0.0376(15)
C30A	0.1471(17)	0.338(4)	0.0791(14)	0.065(12)
C31A	0.1111(11)	0.3521(17)	0.1069(9)	0.056(7)
C32A	0.0518(8)	0.3238(19)	0.0949(8)	0.063(6)
C33A	0.0377(11)	0.257(2)	0.0545(11)	0.057(8)
C34A	0.0751(10)	0.2241(16)	0.0263(8)	0.086(7)
C35A	0.1280(10)	0.2595(16)	0.0401(6)	0.059(5)
C41	0.3079(1)	0.6034(3)	0.3226(1)	0.0312(6)
C42	0.2524(1)	0.6045(3)	0.2860(1)	0.0330(6)
C43	0.2380(1)	0.6402(2)	0.1957(1)	0.0293(6)
C44	0.2435(1)	0.7040(2)	0.1541(1)	0.0271(6)
C45	0.2721(1)	0.8028(2)	0.1615(1)	0.0278(6)
C46	0.2757(1)	0.8641(2)	0.1189(1)	0.0268(6)
C47	0.2515(1)	0.8244(2)	0.0720(1)	0.0309(6)
C48	0.2236(1)	0.7292(2)	0.0648(1)	0.0355(7)
C49	0.2194(1)	0.6696(2)	0.1057(1)	0.0334(6)
C50	0.3027(1)	0.9705(2)	0.1222(1)	0.0298(6)
C51	0.3523(1)	0.9948(2)	0.1555(1)	0.0355(7)
C52	0.3778(1)	1.0921(3)	0.1523(1)	0.0428(7)
C53	0.3541(1)	1.1666(2)	0.1177(1)	0.0412(7)
C54	0.3039(1)	1.1456(2)	0.0862(1)	0.0366(7)
C55	0.2789(1)	1.0490(2)	0.0885(1)	0.0309(6)
N60	0.3805(2)	-0.1106(3)	0.0205(2)	0.0856(12)
C60	0.4100(2)	-0.0427(3)	0.0289(1)	0.0506(8)

C61	0.4475(2)	0.0447(3)	0.0403(2)	0.0669(11)
O100	0.5000	0.1727(3)	0.2500	0.0794(12)
O101	0.4295(4)	0.0122(7)	0.2793(4)	0.041(3)
O102	0.4142(10)	0.0571(10)	0.2769(5)	0.103(8)
O104	0.5000	0.903(3)	0.2500	0.096(8)
O103	0.5000	0.842(3)	0.2500	0.126(11)

Tab. A.7.2 H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für H_3L^{13} .

Atom	x	y	z	U_{eq}
H22	0.1102	0.4893	0.1718	0.064
H22A	0.1526	0.4122	0.1673	0.097
H32	0.0261	0.4050	0.1350	0.050
H33	-0.0116	0.2685	0.0801	0.057
H34	0.0443	0.1832	0.0321	0.064
H35	0.1351	0.2334	0.0398	0.045
H32A	0.0258	0.3494	0.1132	0.076
H33A	0.0007	0.2315	0.0456	0.068
H34A	0.0641	0.1787	-0.0017	0.104
H35A	0.1545	0.2312	0.0231	0.071
H1A	0.4099(11)	0.610(2)	0.3575(11)	0.025(7)
H1B	0.4306(12)	0.528(2)	0.3247(10)	0.030(7)
H2A	0.4534(13)	0.702(2)	0.3071(10)	0.030(7)
H2B	0.3935(13)	0.725(2)	0.2847(10)	0.034(8)
H2N	0.4495(14)	0.573(3)	0.2433(12)	0.043(9)
H3	0.3820(12)	0.726(2)	0.1978(10)	0.036(8)
H7	0.4326(12)	0.516(2)	0.0333(11)	0.034(8)
H8	0.3750(14)	0.660(3)	0.0326(13)	0.054(9)
H9	0.3656(13)	0.728(3)	0.1109(11)	0.041(8)
H12	0.5347(12)	0.169(2)	0.1477(11)	0.034(8)
H13	0.5856(14)	0.169(3)	0.0849(12)	0.048(9)
H14	0.5839(16)	0.329(3)	0.0382(14)	0.064(11)
H15	0.5295(13)	0.469(3)	0.0469(12)	0.043(9)
H2O	0.4720(16)	0.370(3)	0.1870(15)	0.068(12)
H21A	0.3093(13)	0.415(2)	0.3174(10)	0.031(7)
H21B	0.3699(11)	0.410(2)	0.3483(11)	0.028(7)
H21O	0.257(2)	0.349(4)	0.211(2)	0.123(18)
H22A	0.3973(12)	0.381(2)	0.2698(9)	0.022(6)
H22B	0.3653(11)	0.286(2)	0.2864(10)	0.026(7)
H42B	0.2385(13)	0.534(3)	0.2738(12)	0.044(9)
H23	0.3693(12)	0.414(2)	0.1855(10)	0.031(7)
H27	0.1889(13)	0.408(2)	0.0189(12)	0.046(9)
H28	0.2822(13)	0.453(3)	0.0205(12)	0.047(9)
H29	0.3452(15)	0.447(3)	0.1015(12)	0.050(9)
H41A	0.3037(11)	0.579(2)	0.3557(10)	0.025(7)
H41B	0.3205(10)	0.674(2)	0.3270(9)	0.015(6)
H42A	0.2256(14)	0.641(3)	0.2999(12)	0.045(9)
H42N	0.2719(11)	0.723(2)	0.2446(9)	0.017(7)
H42O	0.3483(18)	0.886(3)	0.2040(15)	0.079(13)
H43	0.2209(11)	0.576(2)	0.1904(10)	0.027(7)
H47	0.2550(10)	0.866(2)	0.0445(10)	0.021(6)
H48	0.2081(12)	0.706(2)	0.0322(12)	0.036(8)
H49	0.2004(11)	0.602(2)	0.1022(10)	0.025(7)
H52	0.4141(17)	1.112(3)	0.1751(14)	0.067(11)
H53	0.3727(12)	1.239(3)	0.1181(11)	0.041(8)
H54	0.2860(13)	1.199(3)	0.0636(12)	0.044(9)
H55	0.2436(12)	1.034(2)	0.0654(10)	0.028(7)
H61A	0.4357	0.0905	0.0650	0.100
H61B	0.4474	0.0850	0.0096	0.100
H61C	0.4850	0.0184	0.0540	0.100

Tab. A.7.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für H_3L^{13} . Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$.

Atom	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0223(9)	0.0367(10)	0.0229(9)	0.0011(8)	0.0061(7)	0.0023(8)	
O2	0.0321(10)	0.0431(12)	0.0350(11)	-0.0062(9)	0.0136(8)	-0.0074(9)	
O21	0.0261(10)	0.0409(11)	0.0258(10)	0.0041(8)	0.0005(8)	-0.0060(8)	
O22	0.0290(17)	0.058(2)	0.0398(19)	-0.0111(18)	0.0034(14)	0.0079(17)	
O22A	0.044(5)	0.054(7)	0.102(10)	0.054(7)	0.031(6)	0.010(5)	
O41	0.0403(11)	0.0356(11)	0.0266(10)	-0.0015(8)	0.0017(8)	-0.0049(9)	
O42	0.0353(12)	0.0446(13)	0.0520(13)	0.0106(10)	-0.0040(10)	-0.0052(10)	
N1	0.0199(10)	0.0355(12)	0.0243(11)	0.0023(9)	0.0069(8)	0.0012(9)	
N2	0.0226(11)	0.0300(12)	0.0363(13)	-0.0006(10)	0.0127(10)	-0.0009(10)	
N22	0.0260(11)	0.0310(12)	0.0270(12)	0.0040(9)	0.0027(9)	-0.0001(9)	
N42	0.0232(11)	0.0312(13)	0.0362(14)	0.0025(11)	0.0070(10)	0.0018(10)	
C1	0.0237(13)	0.0413(16)	0.0251(14)	-0.0052(12)	0.0066(11)	0.0028(12)	
C2	0.0261(15)	0.0357(16)	0.0376(16)	-0.0081(13)	0.0114(12)	-0.0032(13)	
C3	0.0246(13)	0.0329(15)	0.0430(17)	0.0066(13)	0.0144(12)	0.0018(12)	
C4	0.0239(13)	0.0397(16)	0.0350(15)	0.0063(12)	0.0138(12)	0.0009(11)	
C5	0.0191(12)	0.0391(15)	0.0263(13)	0.0057(11)	0.0085(10)	-0.0024(11)	
C6	0.0218(13)	0.0478(17)	0.0282(14)	0.0034(12)	0.0084(11)	-0.0019(12)	
C7	0.0299(15)	0.064(2)	0.0269(15)	0.0074(14)	0.0128(12)	0.0038(14)	
C8	0.0341(16)	0.069(2)	0.0350(17)	0.0219(16)	0.0132(13)	0.0126(15)	
C9	0.0335(16)	0.0476(18)	0.0445(18)	0.0148(14)	0.0171(13)	0.0111(14)	
C10	0.0229(13)	0.0484(17)	0.0234(13)	-0.0069(12)	0.0041(11)	-0.0011(12)	
C11	0.0234(13)	0.0432(17)	0.0287(14)	-0.0119(12)	0.0045(11)	-0.0048(12)	
C12	0.0362(16)	0.0415(18)	0.0364(16)	-0.0108(14)	0.0039(13)	-0.0026(13)	
C13	0.0320(16)	0.056(2)	0.0388(17)	-0.0179(15)	0.0049(13)	0.0073(15)	
C14	0.0339(16)	0.070(2)	0.0283(16)	-0.0063(15)	0.0104(13)	0.0066(15)	
C15	0.0292(15)	0.062(2)	0.0273(15)	-0.0005(14)	0.0073(12)	0.0059(14)	
C21	0.0217(13)	0.0391(16)	0.0277(15)	0.0087(12)	0.0034(11)	-0.0009(12)	
C22	0.0226(14)	0.0345(16)	0.0319(15)	0.0060(12)	0.0000(11)	-0.0009(11)	
C23	0.0215(13)	0.0289(14)	0.0347(15)	-0.0004(11)	0.0057(11)	0.0021(11)	
C24	0.0289(14)	0.0257(13)	0.0273(13)	0.0007(11)	0.0047(11)	0.0014(11)	
C25	0.0329(14)	0.0194(12)	0.0270(14)	0.0015(10)	0.0042(11)	-0.0007(11)	
C26	0.0351(17)	0.0263(14)	0.0319(15)	0.0023(11)	-0.0032(12)	-0.0043(12)	
C27	0.0446(17)	0.0335(16)	0.0279(15)	0.0003(12)	-0.0032(13)	0.0039(13)	
C28	0.0497(19)	0.0425(17)	0.0297(16)	0.0052(13)	0.0116(14)	0.0096(14)	
C29	0.0335(16)	0.0384(16)	0.0358(16)	0.0036(12)	0.0102(13)	0.0054(13)	
C30	0.020(5)	0.039(3)	0.019(5)	0.011(4)	-0.003(4)	-0.011(4)	
C31	0.025(3)	0.043(4)	0.019(3)	0.011(3)	-0.006(2)	0.003(3)	
C32	0.028(3)	0.058(4)	0.038(4)	0.023(3)	0.003(3)	0.005(3)	
C33	0.024(3)	0.051(4)	0.061(4)	0.027(3)	-0.008(4)	-0.012(3)	
C34	0.032(6)	0.041(3)	0.073(6)	0.011(4)	-0.019(6)	-0.009(4)	
C35	0.042(4)	0.035(3)	0.029(4)	-0.003(3)	-0.009(3)	-0.003(3)	
C30A	0.067(19)	0.082(19)	0.048(18)	0.043(15)	0.013(10)	-0.011(15)	
C31A	0.061(15)	0.033(9)	0.060(16)	0.008(9)	-0.022(11)	-0.011(12)	
C32A	0.030(10)	0.090(17)	0.063(14)	0.039(11)	-0.003(10)	-0.018(11)	
C33A	0.033(15)	0.088(18)	0.039(10)	0.027(11)	-0.016(13)	-0.032(12)	
C34A	0.088(16)	0.078(12)	0.074(13)	0.026(10)	-0.026(11)	-0.030(11)	
C35A	0.076(14)	0.048(8)	0.036(10)	-0.002(8)	-0.029(8)	-0.015(9)	
C41	0.0275(14)	0.0425(18)	0.0259(15)	0.0031(12)	0.0109(11)	0.0044(12)	
C42	0.0221(13)	0.0424(17)	0.0371(16)	0.0069(13)	0.0124(12)	0.0044(13)	
C43	0.0232(13)	0.0263(15)	0.0385(16)	-0.0002(12)	0.0070(12)	0.0064(11)	
C44	0.0231(13)	0.0267(13)	0.0318(14)	-0.0025(11)	0.0061(11)	0.0058(11)	
C45	0.0226(13)	0.0313(14)	0.0293(14)	-0.0029(11)	0.0050(11)	0.0064(11)	
C46	0.0240(13)	0.0280(14)	0.0295(14)	-0.0026(11)	0.0078(11)	0.0060(11)	
C47	0.0330(15)	0.0323(15)	0.0287(15)	-0.0011(12)	0.0097(12)	0.0053(12)	
C48	0.0404(16)	0.0367(16)	0.0281(15)	-0.0116(12)	0.0044(13)	0.0013(13)	
C49	0.0339(15)	0.0275(15)	0.0396(16)	-0.0073(12)	0.0094(12)	-0.0001(12)	
C50	0.0327(14)	0.0316(14)	0.0278(14)	-0.0030(11)	0.0124(11)	0.0031(11)	
C51	0.0345(15)	0.0323(15)	0.0397(16)	0.0003(12)	0.0080(13)	-0.0019(12)	
C52	0.0379(17)	0.0447(18)	0.0458(18)	-0.0025(15)	0.0087(14)	-0.0062(14)	
C53	0.0442(18)	0.0351(17)	0.0485(19)	-0.0039(14)	0.0197(15)	-0.0060(14)	
C54	0.0481(18)	0.0307(16)	0.0357(16)	0.0024(13)	0.0196(14)	0.0049(13)	
C55	0.0362(15)	0.0323(15)	0.0273(14)	0.0000(11)	0.0136(12)	0.0043(12)	
N60	0.067(2)	0.060(2)	0.113(3)	-0.018(2)	-0.016(2)	0.0011(19)	
C60	0.052(2)	0.045(2)	0.050(2)	-0.0004(16)	0.0004(16)	0.0112(17)	
C61	0.058(2)	0.050(2)	0.094(3)	0.004(2)	0.020(2)	0.0037(18)	
O100	0.088(3)	0.065(3)	0.077(3)	0.000	0.000(2)	0.000	
O101	0.075(5)	0.025(5)	0.030(4)	-0.002(4)	0.026(4)	-0.046(5)	
O102	0.25(2)	0.039(9)	0.005(5)	-0.005(6)	-0.008(8)	-0.097(11)	

Tab. A.7.4 Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für H₃L¹³.

O1-C5	1.313(3)	C33-C34	1.400(16)	C1-C2-H2B	113.2(18)
O2-C11	1.374(3)	C33-H33	0.9500	H2A-C2-H2B	107(2)
O2-H2O	0.94(4)	C34-C35	1.369(13)	N2-C3-C4	124.8(3)
O21-C25	1.329(3)	C34-H34	0.9500	N2-C3-H3	118.1(17)
O21-H21O	1.09(6)	C35-H35	0.9500	C4-C3-H3	117.1(17)
O22-C31	1.370(9)	C30A-C31A	1.30(4)	C9-C4-C5	120.8(3)
O22-H22	0.8400	C30A-C35A	1.46(5)	C9-C4-C3	118.8(3)
O22A-C31A	1.45(2)	C31A-C32A	1.48(3)	C5-C4-C3	120.4(2)
O22A-H22A	0.8400	C32A-C33A	1.38(4)	O1-C5-C6	121.6(2)
O41-C45	1.314(3)	C32A-H32A	0.9500	O1-C5-C4	119.9(2)
O42-C51	1.361(3)	C33A-C34A	1.38(4)	C6-C5-C4	118.5(2)
O42-H42O	0.99(5)	C33A-H33A	0.9500	C7-C6-C5	117.7(3)
N1-C21	1.459(4)	C34A-C35A	1.36(3)	C7-C6-C10	120.0(2)
N1-C41	1.462(3)	C34A-H34A	0.9500	C5-C6-C10	122.3(2)
N1-C1	1.463(3)	C35A-H35A	0.9500	C8-C7-C6	123.4(3)
N2-C3	1.288(4)	C41-C42	1.515(4)	C8-C7-H7	117.7(18)
N2-C2	1.457(4)	C41-H41A	0.98(3)	C6-C7-H7	118.8(18)
N2-H2N	0.88(3)	C41-H41B	0.95(3)	C9-C8-C7	119.3(3)
N22-C23	1.278(3)	C42-H42B	0.99(3)	C9-C8-H8	120(2)
N22-C22	1.457(3)	C42-H42A	0.95(3)	C7-C8-H8	121(2)
N42-C43	1.288(4)	C43-C44	1.423(4)	C8-C9-C4	120.3(3)
N42-C42	1.458(4)	C43-H43	0.91(3)	C8-C9-H9	122.2(19)
N42-H42N	0.82(3)	C44-C49	1.401(4)	C4-C9-H9	117.5(19)
C1-C2	1.511(4)	C44-C45	1.431(4)	C11-C10-C15	117.0(3)
C1-H1A	0.97(3)	C45-C46	1.416(4)	C11-C10-C6	124.2(2)
C1-H1B	0.94(3)	C46-C47	1.389(4)	C15-C10-C6	118.8(3)
C2-H2A	0.92(3)	C46-C50	1.498(4)	O2-C11-C12	117.3(3)
C2-H2B	0.94(3)	C47-C48	1.383(4)	O2-C11-C10	121.6(2)
C3-C4	1.425(4)	C47-H47	0.94(3)	C12-C11-C10	121.0(3)
C3-H3	0.98(3)	C48-C49	1.368(4)	C11-C12-C13	120.3(3)
C4-C9	1.400(4)	C48-H48	0.94(3)	C11-C12-H12	118.3(18)
C4-C5	1.425(4)	C49-H49	0.98(3)	C13-C12-H12	121.4(18)
C5-C6	1.423(4)	C50-C51	1.396(4)	C14-C13-C12	119.4(3)
C6-C7	1.395(4)	C50-C55	1.397(4)	C14-C13-H13	123.5(19)
C6-C10	1.496(4)	C51-C52	1.396(4)	C12-C13-H13	117.1(19)
C7-C8	1.383(5)	C52-C53	1.377(5)	C13-C14-C15	120.4(3)
C7-H7	0.92(3)	C52-H52	1.01(4)	C13-C14-H14	121(2)
C8-C9	1.367(5)	C53-C54	1.377(4)	C15-C14-H14	118(2)
C8-H8	0.99(4)	C53-H53	1.03(3)	C14-C15-C10	121.8(3)
C9-H9	0.95(3)	C54-C55	1.379(4)	C14-C15-H15	118.1(19)
C10-C11	1.393(4)	C54-H54	0.96(3)	C10-C15-H15	120.0(19)
C10-C15	1.406(4)	C55-H55	0.98(3)	N1-C21-C22	112.2(2)
C11-C12	1.390(4)	N60-C60	1.119(5)	N1-C21-H21A	107.9(17)
C12-C13	1.391(4)	C60-C61	1.435(5)	C22-C21-H21A	109.6(17)
C12-H12	0.94(3)	C61-H61A	0.9800	N1-C21-H21B	112.4(15)
C13-C14	1.370(5)	C61-H61B	0.9800	C22-C21-H21B	108.0(15)
C13-H13	0.99(3)	C61-H61C	0.9800	H21A-C21-H21B	107(2)
C14-C15	1.375(4)	O101-O102	0.68(2)	N22-C22-C21	109.4(2)
C14-H14	0.91(4)	O104-O103	0.77(4)	N22-C22-H22A	110.3(15)
C15-H15	0.99(3)	C11-O2-H2O	107(2)	C21-C22-H22A	110.5(16)
C21-C22	1.512(4)	C25-O21-H21O	105(3)	N22-C22-H22B	108.9(15)
C21-H21A	0.94(3)	C31A-O22A-H22A	109.5	C21-C22-H22B	110.9(15)
C21-H21B	1.00(3)	C51-O42-H42O	109(2)	H22A-C22-H22B	107(2)
C22-H22A	0.95(3)	C21-N1-C41	111.6(2)	N22-C23-C24	122.8(2)
C22-H22B	1.00(3)	C21-N1-C1	111.5(2)	N22-C23-H23	122.1(17)
C23-C24	1.444(4)	C41-N1-C1	111.2(2)	C24-C23-H23	115.0(17)
C23-H23	0.96(3)	C3-N2-C2	125.9(3)	C29-C24-C25	119.9(2)
C24-C29	1.394(4)	C3-N2-H2N	114(2)	C29-C24-C23	119.5(2)
C24-C25	1.415(4)	C2-N2-H2N	120(2)	C25-C24-C23	120.6(2)
C25-C26	1.409(4)	C23-N22-C22	121.7(2)	O21-C25-C26	120.3(2)
C26-C30A	1.32(5)	C43-N42-C42	126.9(3)	O21-C25-C24	120.5(2)
C26-C27	1.381(4)	C43-N42-H42N	112.3(18)	C26-C25-C24	119.2(2)
C26-C30	1.532(12)	C42-N42-H42N	120.8(18)	C30A-C26-C27	108.1(14)
C27-C28	1.392(4)	N1-C1-C2	112.4(2)	C30A-C26-C25	132.4(15)
C27-H27	0.99(3)	N1-C1-H1A	112.5(16)	C27-C26-C25	118.5(3)
C28-C29	1.368(4)	C2-C1-H1A	107.9(16)	C30A-C26-C30	16.3(19)
C28-H28	1.01(3)	N1-C1-H1B	108.2(17)	C27-C26-C30	121.7(5)
C29-H29	0.92(4)	C2-C1-H1B	108.9(17)	C25-C26-C30	119.8(5)
C30-C35	1.347(17)	H1A-C1-H1B	107(2)	C26-C27-C28	122.5(3)
C30-C31	1.422(13)	N2-C2-C1	110.3(2)	C26-C27-H27	117.8(18)
C31-C32	1.390(10)	N2-C2-H2A	107.1(17)	C28-C27-H27	119.6(18)
C32-C33	1.389(11)	C1-C2-H2A	109.9(17)	C29-C28-C27	119.0(3)
C32-H32	0.9500	N2-C2-H2B	108.6(17)	C29-C28-H28	122.3(18)

C27-C28-H28	118.7(18)	C34A-C33A-H33A	118.5	C46-C47-H47	116.2(16)
C28-C29-C24	120.9(3)	C35A-C34A-C33A	118(2)	C49-C48-C47	119.2(3)
C28-C29-H29	124(2)	C35A-C34A-H34A	121.2	C49-C48-H48	120.9(18)
C24-C29-H29	115(2)	C33A-C34A-H34A	121.2	C47-C48-H48	119.9(18)
C35-C30-C31	117.3(10)	C34A-C35A-C30A	125(3)	C48-C49-C44	120.6(3)
C35-C30-C26	120.7(9)	C34A-C35A-H35A	117.6	C48-C49-H49	121.7(15)
C31-C30-C26	121.9(9)	C30A-C35A-H35A	117.6	C44-C49-H49	117.8(15)
O22-C31-C32	120.4(6)	N1-C41-C42	112.4(2)	C51-C50-C55	117.4(3)
O22-C31-C30	118.5(7)	N1-C41-H41A	111.6(15)	C51-C50-C46	123.7(2)
C32-C31-C30	121.1(8)	C42-C41-H41A	110.8(15)	C55-C50-C46	118.8(2)
C33-C32-C31	119.0(6)	N1-C41-H41B	108.0(15)	O42-C51-C50	122.2(2)
C33-C32-H32	120.5	C42-C41-H41B	107.5(15)	O42-C51-C52	117.7(3)
C31-C32-H32	120.5	H41A-C41-H41B	106(2)	C50-C51-C52	120.1(3)
C32-C33-C34	119.7(7)	N42-C42-C41	109.5(2)	C53-C52-C51	121.0(3)
C32-C33-H33	120.2	N42-C42-H42B	106.4(18)	C53-C52-H52	116(2)
C34-C33-H33	120.2	C41-C42-H42B	114.6(18)	C51-C52-H52	123(2)
C35-C34-C33	119.4(10)	N42-C42-H42A	104.7(19)	C54-C53-C52	119.5(3)
C35-C34-H34	120.3	C41-C42-H42A	110.3(19)	C54-C53-H53	121.5(17)
C33-C34-H34	120.3	H42B-C42-H42A	111(3)	C52-C53-H53	118.7(17)
C30-C35-C34	123.4(9)	N42-C43-C44	124.1(3)	C53-C54-C55	119.7(3)
C30-C35-H35	118.3	N42-C43-H43	115.9(17)	C53-C54-H54	119.8(19)
C34-C35-H35	118.3	C44-C43-H43	120.0(17)	C55-C54-H54	120.5(19)
C31A-C30A-C26	119(4)	C49-C44-C43	118.9(2)	C54-C55-C50	122.2(3)
C31A-C30A-C35A	112(4)	C49-C44-C45	120.2(2)	C54-C55-H55	119.3(16)
C26-C30A-C35A	128(3)	C43-C44-C45	120.9(2)	C50-C55-H55	118.5(16)
C30A-C31A-O22A	125(3)	O41-C45-C46	121.9(2)	N60-C60-C61	179.3(5)
C30A-C31A-C32A	127(3)	O41-C45-C44	119.4(2)	C60-C61-H61A	109.5
O22A-C31A-C32A	107(2)	C46-C45-C44	118.7(2)	C60-C61-H61B	109.5
C33A-C32A-C31A	113(2)	C47-C46-C45	118.0(2)	H61A-C61-H61B	109.5
C33A-C32A-H32A	123.3	C47-C46-C50	118.7(2)	C60-C61-H61C	109.5
C31A-C32A-H32A	123.3	C45-C46-C50	123.3(2)	H61A-C61-H61C	109.5
C32A-C33A-C34A	123(2)	C48-C47-C46	123.4(3)	H61B-C61-H61C	109.5
C32A-C33A-H33A	118.5	C48-C47-H47	120.4(16)		

A.8 Strukturdetails zu FeL¹³ (28)

Tab. A.8.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **28**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe1	1.2503(1)	0.8154(1)	0.5167(1)	0.0224(1)
N1	1.2267(2)	0.8506(2)	0.4053(1)	0.0321(6)
C11	1.2006(2)	0.9752(2)	0.3996(1)	0.0328(8)
C12	1.1432(2)	1.0139(3)	0.4458(1)	0.0323(8)
N13	1.2118(2)	0.9946(2)	0.4918(1)	0.0250(6)
C14	1.2335(2)	1.0867(2)	0.5182(1)	0.0288(7)
C15	1.2930(2)	1.0925(2)	0.5663(1)	0.0241(7)
C16	1.3495(2)	0.9953(2)	0.5871(1)	0.0224(7)
O16	1.3583(1)	0.8964(2)	0.5608(1)	0.0234(5)
C17	1.4002(2)	1.0058(2)	0.6357(1)	0.0221(7)
C18	1.3924(2)	1.1109(2)	0.6616(1)	0.0274(7)
C19	1.3379(2)	1.2075(2)	0.6414(1)	0.0304(8)
C20	1.2890(2)	1.1979(2)	0.5939(1)	0.0303(7)
C21	1.4636(2)	0.9097(2)	0.6606(1)	0.0244(7)
C22	1.5450(2)	0.8503(2)	0.6365(1)	0.0260(7)
O22	1.5630(2)	0.8680(2)	0.5860(1)	0.0311(6)
H22	1.506(3)	0.875(3)	0.5724(13)	0.049(12)
C23	1.6132(2)	0.7758(3)	0.6637(1)	0.0364(8)
C24	1.5981(3)	0.7552(3)	0.7144(1)	0.0469(9)
C25	1.5153(3)	0.8070(3)	0.7383(1)	0.0438(9)
C26	1.4494(2)	0.8837(3)	0.7116(1)	0.0345(8)
C31	1.3305(2)	0.8179(3)	0.3877(1)	0.0375(8)
C32	1.4141(2)	0.8383(3)	0.4298(1)	0.0340(8)
N33	1.3886(2)	0.7698(2)	0.4750(1)	0.0263(6)
C34	1.4635(2)	0.7021(2)	0.4926(1)	0.0291(7)
C35	1.4644(2)	0.6318(2)	0.5382(1)	0.0260(7)
C36	1.3736(2)	0.6166(2)	0.5672(1)	0.0251(7)
O36	1.2803(1)	0.6617(2)	0.5513(1)	0.0267(5)
C37	1.3823(2)	0.5502(2)	0.6126(1)	0.0281(7)
C38	1.4813(2)	0.5018(2)	0.6268(1)	0.0360(8)
C39	1.5705(2)	0.5168(3)	0.5983(1)	0.0361(8)
C40	1.5616(2)	0.5805(2)	0.5541(1)	0.0331(8)
C41	1.2923(2)	0.5309(2)	0.6466(1)	0.0308(8)
C42	1.1908(2)	0.4943(3)	0.6293(1)	0.0357(8)
O42	1.1647(2)	0.4812(2)	0.5782(1)	0.0395(6)
H42	1.194(3)	0.537(3)	0.5655(13)	0.056(12)
C43	1.1151(3)	0.4635(3)	0.6638(2)	0.0499(10)
C44	1.1372(3)	0.4705(3)	0.7151(2)	0.0597(11)
C45	1.2355(3)	0.5095(3)	0.7329(1)	0.0537(10)
C46	1.3110(3)	0.5402(3)	0.6989(1)	0.0418(9)
C51	1.1397(2)	0.7726(3)	0.3896(1)	0.0361(8)
C52	1.1384(3)	0.6704(3)	0.4264(1)	0.0361(8)
N53	1.1231(2)	0.7149(2)	0.4777(1)	0.0285(6)
C54	1.0382(2)	0.6788(2)	0.4988(1)	0.0317(8)
C55	1.0068(2)	0.7028(2)	0.5496(1)	0.0299(8)
C56	1.0619(2)	0.7814(2)	0.5831(1)	0.0282(7)
O56	1.1400(1)	0.8485(2)	0.5666(1)	0.0277(5)
C57	1.0308(2)	0.7926(3)	0.6337(1)	0.0332(8)
C58	0.9436(3)	0.7271(3)	0.6484(1)	0.0464(9)
C59	0.8877(3)	0.6530(3)	0.6155(2)	0.0499(10)
C60	0.9185(2)	0.6414(3)	0.5667(1)	0.0416(9)
C61	1.0845(2)	0.8721(3)	0.6713(1)	0.0377(8)
C62	1.0993(2)	0.9915(3)	0.6621(1)	0.0357(8)
O62	1.0749(2)	1.0382(2)	0.6152(1)	0.0373(6)
H62	1.095(3)	0.990(3)	0.5931(14)	0.084(15)
C63	1.1350(2)	1.0674(3)	0.7003(1)	0.0493(10)
C64	1.1623(3)	1.0255(4)	0.7474(2)	0.0628(12)
C65	1.1550(3)	0.9071(5)	0.7573(1)	0.0676(12)
C66	1.1153(3)	0.8314(4)	0.7200(1)	0.0582(11)

Tab. A.8.2 H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **28**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H11A	1.1547	0.9877	0.3686	0.039
H11B	1.2666	1.0216	0.3965	0.039
H12A	1.1248	1.0980	0.4428	0.039
H12B	1.0763	0.9688	0.4481	0.039
H14	1.2077	1.1589	0.5046	0.035
H18	1.4257	1.1173	0.6945	0.033
H19	1.3346	1.2785	0.6600	0.036
H20	1.2519	1.2634	0.5795	0.036
H22	1.506(3)	0.875(3)	0.5724(13)	0.049(12)
H23	1.6703	0.7389	0.6474	0.044
H24	1.6454	0.7046	0.7330	0.056
H25	1.5037	0.7900	0.7728	0.053
H26	1.3927	0.9200	0.7283	0.041
H31A	1.3470	0.8655	0.3577	0.045
H31B	1.3301	0.7343	0.3777	0.045
H32A	1.4848	0.8148	0.4182	0.041
H32B	1.4169	0.9227	0.4385	0.041
H34	1.5254	0.6978	0.4733	0.035
H38	1.4879	0.4568	0.6571	0.043
H39	1.6369	0.4835	0.6093	0.043
H40	1.6220	0.5899	0.5341	0.040
H42	1.194(3)	0.537(3)	0.5655(13)	0.056(12)
H43	1.0470	0.4370	0.6516	0.060
H44	1.0849	0.4487	0.7383	0.072
H45	1.2514	0.5153	0.7683	0.064
H46	1.3781	0.5685	0.7117	0.050
H51A	1.1498	0.7437	0.3548	0.043
H51B	1.0712	0.8153	0.3897	0.043
H52A	1.0800	0.6160	0.4162	0.043
H52B	1.2066	0.6270	0.4257	0.043
H54	0.9913	0.6311	0.4785	0.038
H58	0.9219	0.7337	0.6823	0.056
H59	0.8282	0.6105	0.6267	0.060
H60	0.8795	0.5910	0.5440	0.050
H62	1.095(3)	0.990(3)	0.5931(14)	0.084(15)
H63	1.1404	1.1489	0.6935	0.059
H64	1.1865	1.0777	0.7735	0.075
H65	1.1773	0.8775	0.7898	0.081
H66	1.1087	0.7504	0.7276	0.070

Tab. A.8.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **28**. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.0243(2)	0.0166(2)	0.0262(3)	-0.0013(2)	-0.0010(2)	0.0012(2)
N1	0.0356(16)	0.0270(15)	0.0335(16)	-0.0013(12)	-0.0017(13)	0.0036(12)
C11	0.038(2)	0.0295(19)	0.0303(19)	0.0034(15)	-0.0035(15)	0.0012(15)
C12	0.0353(19)	0.0271(18)	0.033(2)	0.0018(15)	-0.0109(16)	0.0073(15)
N13	0.0272(14)	0.0224(14)	0.0250(15)	-0.0009(12)	-0.0042(12)	0.0017(11)
C14	0.0321(19)	0.0183(17)	0.0355(19)	0.0052(16)	-0.0025(15)	0.0031(14)
C15	0.0265(17)	0.0182(16)	0.0273(18)	0.0021(14)	-0.0032(14)	0.0014(13)
C16	0.0208(17)	0.0179(16)	0.0285(18)	-0.0012(14)	0.0021(14)	-0.0038(13)
O16	0.0254(11)	0.0161(11)	0.0284(12)	-0.0038(9)	-0.0026(9)	0.0022(9)
C17	0.0239(17)	0.0219(16)	0.0208(17)	-0.0007(13)	0.0030(13)	-0.0013(13)
C18	0.0314(18)	0.0270(18)	0.0236(18)	-0.0017(14)	0.0008(14)	0.0000(14)
C19	0.0367(19)	0.0223(18)	0.0323(19)	-0.0062(14)	0.0029(15)	0.0009(14)
C20	0.0324(18)	0.0168(17)	0.042(2)	-0.0007(15)	0.0017(15)	0.0045(14)
C21	0.0279(17)	0.0191(16)	0.0257(18)	-0.0028(14)	-0.0036(14)	-0.0010(14)
C22	0.0295(18)	0.0207(17)	0.0276(19)	-0.0023(14)	-0.0007(15)	-0.0041(14)
O22	0.0267(14)	0.0322(13)	0.0344(15)	-0.0018(10)	0.0000(11)	0.0015(10)
C23	0.0345(19)	0.0284(18)	0.045(2)	-0.0019(16)	-0.0058(17)	0.0081(15)
C24	0.056(2)	0.039(2)	0.044(2)	0.0106(18)	-0.013(2)	0.0150(19)

C25	0.058(2)	0.041(2)	0.032(2)	0.0092(17)	-0.0029(18)	0.0091(19)
C26	0.040(2)	0.0315(19)	0.032(2)	0.0001(16)	0.0020(16)	0.0032(16)
C31	0.047(2)	0.0376(19)	0.0283(19)	0.0036(16)	0.0082(16)	0.0084(17)
C32	0.0356(19)	0.0335(19)	0.034(2)	0.0066(15)	0.0095(16)	0.0014(15)
N33	0.0301(15)	0.0209(13)	0.0279(15)	-0.0007(11)	0.0023(12)	0.0019(12)
C34	0.0267(18)	0.0262(18)	0.035(2)	-0.0086(15)	0.0063(15)	-0.0006(15)
C35	0.0307(19)	0.0153(16)	0.0316(19)	-0.0062(14)	-0.0012(15)	0.0023(14)
C36	0.0267(18)	0.0158(16)	0.0321(19)	-0.0057(14)	-0.0061(15)	0.0033(14)
O36	0.0245(12)	0.0202(11)	0.0352(13)	0.0030(9)	-0.0019(10)	0.0016(9)
C37	0.0318(19)	0.0180(16)	0.0339(19)	0.0003(14)	-0.0052(15)	-0.0026(14)
C38	0.037(2)	0.0253(18)	0.045(2)	0.0062(16)	-0.0097(18)	0.0029(15)
C39	0.029(2)	0.0268(18)	0.051(2)	0.0005(17)	-0.0074(17)	0.0081(15)
C40	0.0285(19)	0.0255(18)	0.045(2)	-0.0060(16)	0.0007(16)	0.0052(15)
C41	0.0333(19)	0.0222(17)	0.036(2)	0.0077(15)	-0.0053(16)	0.0038(14)
C42	0.037(2)	0.0231(18)	0.046(2)	0.0102(16)	-0.0073(18)	0.0022(15)
O42	0.0397(15)	0.0277(14)	0.0498(17)	0.0078(12)	-0.0112(12)	-0.0078(11)
C43	0.038(2)	0.047(2)	0.065(3)	0.019(2)	-0.001(2)	-0.0028(18)
C44	0.049(3)	0.069(3)	0.062(3)	0.022(2)	0.015(2)	0.003(2)
C45	0.054(3)	0.064(3)	0.043(2)	0.014(2)	0.002(2)	0.003(2)
C46	0.038(2)	0.043(2)	0.043(2)	0.0110(18)	-0.0064(18)	-0.0022(17)
C51	0.045(2)	0.0305(19)	0.032(2)	-0.0066(15)	-0.0087(16)	0.0015(16)
C52	0.044(2)	0.0276(18)	0.036(2)	-0.0102(16)	-0.0062(16)	-0.0011(16)
N53	0.0299(15)	0.0200(14)	0.0352(16)	-0.0013(12)	-0.0031(12)	0.0025(12)
C54	0.0273(19)	0.0178(16)	0.049(2)	-0.0010(16)	-0.0085(16)	0.0008(15)
C55	0.0234(17)	0.0202(17)	0.046(2)	0.0026(16)	0.0048(15)	0.0053(14)
C56	0.0218(17)	0.0216(17)	0.042(2)	0.0045(15)	0.0058(15)	0.0046(14)
O56	0.0274(12)	0.0229(12)	0.0333(13)	-0.0017(9)	0.0057(10)	0.0004(9)
C57	0.0312(19)	0.0249(18)	0.044(2)	0.0088(16)	0.0114(16)	0.0082(15)
C58	0.052(2)	0.034(2)	0.055(2)	0.0057(19)	0.020(2)	0.0032(18)
C59	0.036(2)	0.036(2)	0.080(3)	0.005(2)	0.027(2)	-0.0049(17)
C60	0.029(2)	0.0249(19)	0.071(3)	-0.0009(18)	0.0056(19)	-0.0014(15)
C61	0.0315(19)	0.050(2)	0.033(2)	0.0016(18)	0.0112(16)	0.0076(17)
C62	0.0273(19)	0.049(2)	0.031(2)	-0.0073(18)	0.0060(16)	0.0039(16)
O62	0.0381(14)	0.0304(13)	0.0431(16)	-0.0063(12)	0.0001(12)	0.0042(11)
C63	0.039(2)	0.066(3)	0.044(3)	-0.014(2)	0.0133(18)	-0.0046(19)
C64	0.054(3)	0.097(4)	0.038(3)	-0.017(2)	0.015(2)	-0.017(2)
C65	0.066(3)	0.111(4)	0.026(2)	0.004(3)	0.006(2)	-0.006(3)
C66	0.060(3)	0.068(3)	0.048(3)	0.012(2)	0.016(2)	0.003(2)

Tab. A.8.4 Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für **28**.

Fe1-O16	1.9765(18)	N33-C34	1.288(3)	C61-C66	1.405(4)
Fe1-O56	1.9910(19)	C34-C35	1.447(4)	C62-O62	1.367(4)
Fe1-O36	2.0052(18)	C35-C40	1.402(4)	C62-C63	1.388(4)
Fe1-N33	2.163(2)	C35-C36	1.413(4)	C63-C64	1.362(5)
Fe1-N53	2.186(2)	C36-O36	1.330(3)	C64-C65	1.379(5)
Fe1-N13	2.196(2)	C36-C37	1.418(4)	C65-C66	1.385(5)
N1-C31	1.453(4)	C37-C38	1.397(4)	O16-Fe1-O56	90.14(8)
N1-C51	1.455(3)	C37-C41	1.492(4)	O16-Fe1-O36	91.81(7)
N1-C11	1.466(3)	C38-C39	1.388(4)	O56-Fe1-O36	89.30(8)
C11-C12	1.510(4)	C39-C40	1.374(4)	O16-Fe1-N33	82.30(8)
C12-N13	1.473(3)	C41-C46	1.394(4)	O56-Fe1-N33	169.15(8)
N13-C14	1.283(3)	C41-C42	1.399(4)	O36-Fe1-N33	83.21(8)
C14-C15	1.443(4)	C42-O42	1.380(4)	O16-Fe1-N53	171.94(9)
C15-C20	1.409(4)	C42-C43	1.390(4)	O56-Fe1-N53	83.90(9)
C15-C16	1.415(4)	C43-C44	1.373(5)	O36-Fe1-N53	82.72(8)
C16-O16	1.331(3)	C44-C45	1.375(5)	N33-Fe1-N53	102.83(9)
C16-C17	1.411(4)	C45-C46	1.379(4)	O16-Fe1-N13	82.90(8)
C17-C18	1.387(4)	C51-C52	1.518(4)	O56-Fe1-N13	82.52(8)
C17-C21	1.491(4)	C52-N53	1.468(4)	O36-Fe1-N13	170.22(8)
C18-C19	1.390(4)	N53-C54	1.293(4)	N33-Fe1-N13	104.11(9)
C19-C20	1.374(4)	C54-C55	1.440(4)	N53-Fe1-N13	101.63(8)
C21-C26	1.395(4)	C55-C60	1.405(4)	C31-N1-C51	115.2(2)
C21-C22	1.404(4)	C55-C56	1.419(4)	C31-N1-C11	114.6(2)
C22-O22	1.377(3)	C56-O56	1.333(3)	C51-N1-C11	113.8(2)
C22-C23	1.385(4)	C56-C57	1.413(4)	N1-C11-C12	108.3(2)
C23-C24	1.380(4)	C57-C58	1.397(4)	N13-C12-C11	109.8(2)
C24-C25	1.374(4)	C57-C61	1.484(4)	C14-N13-C12	115.3(2)
C25-C26	1.377(4)	C58-C59	1.380(5)	C14-N13-Fe1	124.22(19)
C31-C32	1.511(4)	C59-C60	1.367(4)	C12-N13-Fe1	119.89(17)
C32-N33	1.474(3)	C61-C62	1.398(4)	N13-C14-C15	127.1(3)

C20-C15-C16	119.9(3)	C32-N33-Fe1	119.57(18)	C54-N53-C52	115.7(2)
C20-C15-C14	117.7(2)	N33-C34-C35	127.6(3)	C54-N53-Fe1	124.4(2)
C16-C15-C14	122.3(3)	C40-C35-C36	120.2(3)	C52-N53-Fe1	119.44(19)
O16-C16-C17	120.0(2)	C40-C35-C34	117.0(3)	N53-C54-C55	127.4(3)
O16-C16-C15	121.1(2)	C36-C35-C34	122.9(3)	C60-C55-C56	119.1(3)
C17-C16-C15	118.9(2)	O36-C36-C35	120.3(3)	C60-C55-C54	117.3(3)
C16-O16-Fe1	129.15(16)	O36-C36-C37	120.4(3)	C56-C55-C54	123.6(3)
C18-C17-C16	118.8(3)	C35-C36-C37	119.3(3)	O56-C56-C57	119.8(3)
C18-C17-C21	117.9(2)	C36-O36-Fe1	128.78(17)	O56-C56-C55	120.3(3)
C16-C17-C21	123.3(2)	C38-C37-C36	118.1(3)	C57-C56-C55	119.8(3)
C17-C18-C19	122.8(3)	C38-C37-C41	118.2(3)	C56-O56-Fe1	130.76(17)
C20-C19-C18	118.6(3)	C36-C37-C41	123.7(3)	C58-C57-C56	117.9(3)
C19-C20-C15	120.9(3)	C39-C38-C37	122.6(3)	C58-C57-C61	118.8(3)
C26-C21-C22	117.6(3)	C40-C39-C38	119.2(3)	C56-C57-C61	123.3(3)
C26-C21-C17	119.4(3)	C39-C40-C35	120.7(3)	C59-C58-C57	122.5(3)
C22-C21-C17	122.7(3)	C46-C41-C42	117.1(3)	C60-C59-C58	119.5(3)
O22-C22-C23	117.8(3)	C46-C41-C37	119.1(3)	C59-C60-C55	121.1(3)
O22-C22-C21	121.6(3)	C42-C41-C37	123.7(3)	C62-C61-C66	116.7(3)
C23-C22-C21	120.6(3)	O42-C42-C43	118.1(3)	C62-C61-C57	122.6(3)
C24-C23-C22	119.8(3)	O42-C42-C41	121.5(3)	C66-C61-C57	120.5(3)
C25-C24-C23	120.8(3)	C43-C42-C41	120.3(3)	O62-C62-C63	117.7(3)
C24-C25-C26	119.3(3)	C44-C43-C42	121.1(3)	O62-C62-C61	120.8(3)
C25-C26-C21	121.8(3)	C43-C44-C45	119.5(4)	C63-C62-C61	121.5(3)
N1-C31-C32	109.3(2)	C44-C45-C46	119.7(3)	C64-C63-C62	120.2(4)
N33-C32-C31	110.1(2)	C45-C46-C41	122.3(3)	C63-C64-C65	120.0(4)
C34-N33-C32	115.3(2)	N1-C51-C52	108.6(2)	C64-C65-C66	120.1(4)
C34-N33-Fe1	123.6(2)	N53-C52-C51	109.2(2)	C65-C66-C61	121.2(4)

A.9 Strukturdetails zu H_4L^{15}

Tab. A.9.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für H_4L^{15} . U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	0.8732(3)	0.0937(3)	0.8449(2)	0.0268(7)
C2	0.7859(3)	0.1543(3)	0.7926(2)	0.0270(7)
O2	0.8601(2)	0.2782(2)	0.7827(2)	0.0332(5)
H2	0.781(4)	0.304(3)	0.744(3)	0.079(12)
C3	0.6228(3)	0.0874(3)	0.7488(2)	0.0274(7)
C4	0.5513(3)	-0.0375(3)	0.7635(2)	0.0345(7)
C5	0.6361(3)	-0.0961(3)	0.8181(3)	0.0378(8)
C6	0.7962(3)	-0.0310(3)	0.8569(2)	0.0339(7)
C11	1.0434(3)	0.1578(3)	0.8824(2)	0.0283(7)
C12	1.1524(3)	0.2704(3)	0.9918(2)	0.0266(7)
O12	1.0989(2)	0.3194(2)	1.0629(2)	0.0322(5)
H12	1.182(4)	0.383(4)	1.136(3)	0.086(13)
C13	1.3126(3)	0.3281(3)	1.0280(2)	0.0279(7)
C14	1.3625(3)	0.2721(3)	0.9525(3)	0.0362(7)
C15	1.2571(4)	0.1614(3)	0.8458(3)	0.0414(8)
C16	1.0995(3)	0.1049(3)	0.8130(2)	0.0334(7)
C17	1.4276(3)	0.4326(3)	1.1471(2)	0.0299(7)
N18	1.3894(2)	0.4864(2)	1.2211(2)	0.0289(6)
C21	1.5059(3)	0.5706(3)	1.3436(2)	0.0275(7)
C22	1.6028(3)	0.5273(3)	1.4127(2)	0.0314(7)
C23	1.7090(3)	0.6060(3)	1.5339(2)	0.0342(7)
C24	1.7207(3)	0.7299(3)	1.5865(3)	0.0364(7)
C25	1.6268(3)	0.7755(3)	1.5181(3)	0.0357(7)
C26	1.5179(3)	0.6968(3)	1.3964(2)	0.0276(7)
N27	1.4145(2)	0.7377(2)	1.3249(2)	0.0295(6)
C28	1.4729(3)	0.8564(3)	1.3150(2)	0.0300(7)
S1	0.9353(1)	0.2578(1)	0.4558(1)	0.0374(3)
O11	0.8232(6)	0.1145(4)	0.3744(3)	0.0570(13)
C31	1.0504(4)	0.2551(4)	0.5997(3)	0.0504(12)
C32	0.8333(6)	0.3301(5)	0.5030(5)	0.0612(18)
S2	0.8499(1)	0.3573(1)	0.1797(1)	0.0407(2)
O21	0.7445(3)	0.3809(2)	0.2251(2)	0.0599(7)
C41	0.7609(4)	0.1772(3)	0.1046(3)	0.0628(11)
C42	0.8245(3)	0.4064(3)	0.0499(3)	0.0436(8)
S1B	0.863(2)	0.1692(17)	0.5112(15)	0.088(7)
O11B	0.816(6)	0.084(4)	0.386(3)	0.017(11)
C31B	1.066(3)	0.282(6)	0.580(7)	0.26(9)
C32B	0.798(5)	0.293(4)	0.498(5)	0.003(10)

Tab. A.9.2 H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für H_4L^{15} .

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2	0.781(4)	0.304(3)	0.744(3)	0.079(12)
H4	0.4417	-0.0825	0.7350	0.041
H5	0.5868	-0.1800	0.8296	0.045
H6	0.8544	-0.0734	0.8926	0.041
H12	1.182(4)	0.383(4)	1.136(3)	0.086(13)
H14	1.4706	0.3113	0.9755	0.043
H15	1.2917	0.1240	0.7952	0.050
H16	1.0273	0.0270	0.7400	0.040
H17	1.5349	0.4622	1.1714	0.036
H22	1.5962	0.4425	1.3765	0.038
H23	1.7739	0.5747	1.5809	0.041
H24	1.7935	0.7840	1.6699	0.044
H25	1.6365	0.8618	1.5545	0.043
H28	1.5831	0.9099	1.3507	0.036
H31A	0.9818	0.2034	0.6309	0.076

H31B	1.1210	0.3496	0.6581	0.076
H31C	1.1114	0.2109	0.5890	0.076
H32A	0.7629	0.3403	0.4332	0.092
H32B	0.9078	0.4206	0.5675	0.092
H32C	0.7726	0.2697	0.5347	0.092
H41A	0.7631	0.1315	0.1650	0.094
H41B	0.8178	0.1577	0.0629	0.094
H41C	0.6525	0.1428	0.0445	0.094
H42A	0.7144	0.3540	-0.0111	0.065
H42B	0.8877	0.3875	0.0149	0.065
H42C	0.8574	0.5049	0.0739	0.065
H31D	1.1143	0.2901	0.6661	0.389
H31E	1.0851	0.3733	0.5762	0.389
H31F	1.1124	0.2460	0.5367	0.389
H32D	0.7717	0.2984	0.4166	0.004
H32E	0.8806	0.3827	0.5602	0.004
H32F	0.7052	0.2649	0.5112	0.004

Tab. A.9.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für H_4L^{15} . Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0311(17)	0.0283(16)	0.0200(14)	0.0067(12)	0.0102(13)	0.0156(14)
C2	0.0324(17)	0.0202(15)	0.0264(15)	0.0056(12)	0.0150(14)	0.0106(14)
O2	0.0299(12)	0.0298(12)	0.0435(13)	0.0188(10)	0.0168(10)	0.0155(10)
C3	0.0308(17)	0.0248(16)	0.0229(15)	0.0061(12)	0.0100(13)	0.0131(14)
C4	0.0303(17)	0.0289(17)	0.0327(17)	0.0078(14)	0.0112(14)	0.0081(14)
C5	0.040(2)	0.0229(16)	0.0386(18)	0.0127(14)	0.0134(16)	0.0079(15)
C6	0.042(2)	0.0287(16)	0.0264(16)	0.0083(13)	0.0100(15)	0.0189(15)
C11	0.0337(18)	0.0268(16)	0.0272(15)	0.0107(13)	0.0135(14)	0.0172(14)
C12	0.0333(17)	0.0240(15)	0.0298(16)	0.0116(13)	0.0163(14)	0.0182(14)
O12	0.0277(12)	0.0361(12)	0.0296(12)	0.0022(10)	0.0133(10)	0.0163(10)
C13	0.0289(17)	0.0285(16)	0.0308(16)	0.0134(13)	0.0127(14)	0.0177(14)
C14	0.0323(18)	0.0446(19)	0.0411(19)	0.0171(16)	0.0203(16)	0.0232(16)
C15	0.047(2)	0.053(2)	0.0364(18)	0.0124(17)	0.0240(17)	0.0326(18)
C16	0.0387(19)	0.0342(17)	0.0278(16)	0.0087(14)	0.0132(15)	0.0209(15)
C17	0.0269(17)	0.0297(16)	0.0373(17)	0.0153(14)	0.0152(15)	0.0159(14)
N18	0.0269(14)	0.0292(13)	0.0295(13)	0.0075(11)	0.0110(12)	0.0156(11)
C21	0.0230(16)	0.0271(16)	0.0327(17)	0.0103(13)	0.0134(14)	0.0120(13)
C22	0.0279(17)	0.0318(16)	0.0365(17)	0.0118(14)	0.0149(15)	0.0165(14)
C23	0.0231(16)	0.0436(19)	0.0348(18)	0.0134(15)	0.0105(14)	0.0179(15)
C24	0.0297(18)	0.0392(19)	0.0288(16)	0.0080(15)	0.0074(14)	0.0134(15)
C25	0.0355(18)	0.0329(17)	0.0357(18)	0.0073(15)	0.0151(16)	0.0168(15)
C26	0.0215(16)	0.0300(16)	0.0340(17)	0.0119(14)	0.0138(14)	0.0139(13)
N27	0.0279(14)	0.0259(13)	0.0341(14)	0.0076(11)	0.0133(12)	0.0145(11)
C28	0.0280(16)	0.0317(17)	0.0264(16)	0.0033(13)	0.0126(13)	0.0137(14)
S1	0.0300(5)	0.0456(6)	0.0322(5)	0.0146(4)	0.0127(4)	0.0153(4)
O11	0.054(2)	0.043(2)	0.0510(18)	-0.0033(18)	0.0131(16)	0.020(2)
C31	0.041(2)	0.073(3)	0.038(2)	0.027(2)	0.0136(18)	0.029(2)
C32	0.067(4)	0.059(4)	0.050(3)	0.006(3)	0.018(3)	0.037(3)
S2	0.0441(5)	0.0433(5)	0.0350(5)	0.0097(4)	0.0161(4)	0.0251(4)
O21	0.0832(18)	0.0757(17)	0.0558(15)	0.0233(13)	0.0477(14)	0.0561(15)
C41	0.101(3)	0.040(2)	0.066(2)	0.0220(18)	0.058(2)	0.032(2)
C42	0.042(2)	0.046(2)	0.051(2)	0.0221(16)	0.0253(17)	0.0234(17)

Tab. A.9.4 Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für H₄L¹⁵.

C1-C6	1.387(4)	C41-H41C	0.9800	C22-C21-N18	121.1(2)
C1-C2	1.392(4)	C42-H42A	0.9800	C26-C21-N18	119.2(2)
C1-C11	1.491(4)	C42-H42B	0.9800	C23-C22-C21	120.7(3)
C2-O2	1.362(3)	C42-H42C	0.9800	C23-C22-H22	119.7
C2-C3	1.412(4)	S1B-O11B	1.483(17)	C21-C22-H22	119.7
O2-H2	0.97(3)	S1B-C32B	1.773(15)	C24-C23-C22	120.0(3)
C3-C4	1.394(4)	S1B-C31B	1.775(16)	C24-C23-H23	120.0
C3-C28#1	1.459(4)	C31B-H31D	0.9800	C22-C23-H23	120.0
C4-C5	1.365(4)	C31B-H31E	0.9800	C23-C24-C25	120.0(3)
C4-H4	0.9500	C31B-H31F	0.9800	C23-C24-H24	120.0
C5-C6	1.393(4)	C32B-H32D	0.9800	C25-C24-H24	120.0
C5-H5	0.9500	C32B-H32E	0.9800	C24-C25-C26	120.8(3)
C6-H6	0.9500	C32B-H32F	0.9800	C24-C25-H25	119.6
C11-C16	1.385(4)	C6-C1-C2	118.1(3)	C26-C25-H25	119.6
C11-C12	1.404(3)	C6-C1-C11	120.9(2)	C25-C26-C21	119.0(2)
C12-O12	1.356(3)	C2-C1-C11	121.0(2)	C25-C26-N27	122.3(2)
C12-C13	1.403(4)	O2-C2-C1	118.9(2)	C21-C26-N27	118.7(2)
O12-H12	0.91(4)	O2-C2-C3	120.6(2)	C28-N27-C26	118.4(2)
C13-C14	1.403(4)	C1-C2-C3	120.5(2)	N27-C28-C3#1	122.8(3)
C13-C17	1.448(4)	C2-O2-H2	107(2)	N27-C28-H28	118.6
C14-C15	1.373(4)	C4-C3-C2	119.0(2)	C3#1-C28-H28	118.6
C14-H14	0.9500	C4-C3-C28#1	119.4(3)	O11-S1-C32	107.9(2)
C15-C16	1.386(4)	C2-C3-C28#1	121.6(2)	O11-S1-C31	107.6(2)
C15-H15	0.9500	C5-C4-C3	121.1(3)	C32-S1-C31	98.3(2)
C16-H16	0.9500	C5-C4-H4	119.5	O21-S2-C42	107.22(13)
C17-N18	1.284(3)	C3-C4-H4	119.5	O21-S2-C41	106.52(15)
C17-H17	0.9500	C4-C5-C6	119.0(3)	C42-S2-C41	98.28(15)
N18-C21	1.423(3)	C4-C5-H5	120.5	S2-C41-H41A	109.5
C21-C22	1.384(4)	C6-C5-H5	120.5	S2-C41-H41B	109.5
C21-C26	1.400(4)	C1-C6-C5	122.2(3)	H41A-C41-H41B	109.5
C22-C23	1.381(4)	C1-C6-H6	118.9	S2-C41-H41C	109.5
C22-H22	0.9500	C5-C6-H6	118.9	H41A-C41-H41C	109.5
C23-C24	1.378(4)	C16-C11-C12	117.9(3)	H41B-C41-H41C	109.5
C23-H23	0.9500	C16-C11-C1	121.0(2)	S2-C42-H42A	109.5
C24-C25	1.379(4)	C12-C11-C1	121.0(2)	S2-C42-H42B	109.5
C24-H24	0.9500	O12-C12-C13	121.0(2)	H42A-C42-H42B	109.5
C25-C26	1.390(4)	O12-C12-C11	118.3(2)	S2-C42-H42C	109.5
C25-H25	0.9500	C13-C12-C11	120.7(2)	H42A-C42-H42C	109.5
C26-N27	1.421(3)	C12-O12-H12	109(2)	H42B-C42-H42C	109.5
N27-C28	1.286(3)	C12-C13-C14	118.9(3)	O11B-S1B-C32B	108.0(18)
C28-C3#1	1.459(4)	C12-C13-C17	121.6(2)	O11B-S1B-C31B	107(2)
C28-H28	0.9500	C14-C13-C17	119.1(2)	C32B-S1B-C31B	98.6(19)
S1-O11	1.469(4)	C15-C14-C13	120.9(3)	S1B-C31B-H31D	109.5
S1-C32	1.766(4)	C15-C14-H14	119.6	S1B-C31B-H31E	109.5
S1-C31	1.786(4)	C13-C14-H14	119.6	H31D-C31B-H31E	109.5
C31-H31A	0.9800	C14-C15-C16	119.2(3)	S1B-C31B-H31F	109.5
C31-H31B	0.9800	C14-C15-H15	120.4	H31D-C31B-H31F	109.5
C31-H31C	0.9800	C16-C15-H15	120.4	H31E-C31B-H31F	109.5
C32-H32A	0.9800	C11-C16-C15	122.5(3)	S1B-C32B-H32D	109.5
C32-H32B	0.9800	C11-C16-H16	118.8	S1B-C32B-H32E	109.5
C32-H32C	0.9800	C15-C16-H16	118.8	H32D-C32B-H32E	109.5
S2-O21	1.497(2)	N18-C17-C13	122.1(2)	S1B-C32B-H32F	109.5
S2-C42	1.764(3)	N18-C17-H17	118.9	H32D-C32B-H32F	109.5
S2-C41	1.772(3)	C13-C17-H17	118.9	H32E-C32B-H32F	109.5
C41-H41A	0.9800	C17-N18-C21	118.6(2)		
C41-H41B	0.9800	C22-C21-C26	119.6(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome : #1 -x+2,-y+1,-z+2

LITERATUR

- ¹ L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, **1996**; W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, New York, **1995**; S. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**; P. Karlson, D. Doenecke, J. Koolman, *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*, 14. Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, **1994**.
- ² D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- ³ K. D. Karlin, *Science* **1993**, 261, 701; A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 573; A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 770; P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 327.
- ⁴ H. Vilter, *Metal Ions in Biological Systems*, H. Sigel (Hrsg.), Marcel Dekker, New York, **1995**, 31.
- ⁵ D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 849.
- ⁶ R. R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 23.
- ⁷ E. Bayer, *Met. Ions. Biol. Syst.* **1995**, 31, 407.
- ⁸ P. M. Reis, J. Armando, L. Silva, J. J. R. F. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Commun.* **2000**, 1845.
- ⁹ E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, L. J. Calviou, J. M. Charnock, D. Collison, N. Ertok, J. H. Naismith, C. D. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 807.
- ¹⁰ E. Bayer, E. Koch, G. Anderegg, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 570; R. E. Berry, E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, D. Collison, S. N. Ertok, M. Helliwell, C. D. Garner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 795.
- ¹¹ B. E. Smith, R. R. Eady, *Eur. J. Biochem.* **1992**, 205, 1.
- ¹² R. R. Eady, *Polyhedron* **1989**, 8, 1695.
- ¹³ C. D. Garner, J. M. Amber, I. Harvey, S. S. Hasnain, R. R. Eady, B. E. Smith, E. de Boer, R. Wever, *Polyhedron* **1989**, 8, 1649.
- ¹⁴ J. Kim, D. C. Rees, *Biochem.* **1994**, 33, 389.
- ¹⁵ J. Chen, J. Christiansen, R. C. Tittsworth, B. J. Hales, S. J. George, D. Coucouvanis, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5509.
- ¹⁶ P. J. Stackiewicz, A. S. Tracey, D. C. Crans in "Vanadium and its role in life", H. Sigel, A. Sigel, Eds., Marcel Dekker, New York, **1995**, Vol. 31.
- ¹⁷ K. H. Thompson, J. H. McNeill, C. Orvig, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2561-2571.
- ¹⁸ D. Rehder, *Biomaterials*, **1992**, 5, 3.
- ¹⁹ Y. Shechter, I. Goldwasser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 3.
- ²⁰ S. M. Brichard, J. Lederer, J. C. Henquin, *Diabet. Metab.* **1991**, 17, 435.
- ²¹ M. J. Gresser, A. S. Tracey, P. J. Stankiewicz, *Adv. Prot. Phosphatases* **1987**, 4, 35.
- ²² J. M. Denu, D. L. Lohse, M. A. Saper, J. E. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, 93, 6782.
- ²³ C. M. Krejsa, S. G. Nadler, J. M. Esselstyn, T. J. Kavanagh, J. A. Ledbetter, G. L. Schieven, *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 11541.
- ²⁴ G. R. Hanson, Y. Sun, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6507.
- ²⁵ M. Melchior, K. H. Thompson, J. M. Jong, S. J. Rettig, E. Shuter, V. G. Yuen, Y. Zhou, J. H. McNeill, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2288; K. H. Thompson, C. Orvig, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 1033.
- ²⁶ D. C. Crans, L. Yang, T. Jakusch, T. Kiss, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4409.
- ²⁷ J. Gaetjens, B. Meier, T. Kiss, E. M. Nagy, P. Buglyo, H. Sakurai, K. Kawabe, D. Rehder, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4924.
- ²⁸ H. D. Patzelt, W. D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 523.
- ²⁹ C. Slebodnick, N.A. Law, V.L. Pecoraro in *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, B. Meunier (Hrsg.), Imperial College Press, **2000**, 215-267.
- ³⁰ A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, 93, 392.
- ³¹ W. Hemrika, R. Renirie, S. Macedo-Ribeiro, A. Messerschmidt, R. Wever, *J. Bio. Chem.* **1999**, 274, 23820.

- ³² F. H. Nielsen in *Metal Ions in Biological Systems: Vanadium and Its Role in Life*; H. Sigel, A. Sigel, Eds.; Marcel Dekker: New York, **1995**; Vol. 31, 543; D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849.
- ³³ A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.* **1997**, 378, 307.
- ³⁴ C. Kimblin, X. Bu, A. Butler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 161.
- ³⁵ A. Butler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 17.
- ³⁶ G.W. Gribble, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 907.
- ³⁷ A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1937.
- ³⁸ M. Weynand, H.-J. Heche, M. Kiess, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.*, **1999**, *293*, 595.
- ³⁹ M. I. Isupov, A. R. Dalby, A. A. Brindley, Y. Izumi, T. Tanabe, G. N. Murshdov, J. A. Littlechild, *J. Mol. Biol.* **2000**, *299*, 1035.
- ⁴⁰ M. Andersson, A. Willets, S. Allenmark, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8455.
- ⁴¹ N. Sträter, W. N. Limpscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2158.
- ⁴² E. E. Kim, H. Wyckoff, *J. Mol. Cat.* **1991**, *218*, 449.
- ⁴³ A. Messerschmidt, A. Rossi, R. Ladenstein, R. Huber, M. Bolognesi, G. Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.* **1989**, *206*, 513.
- ⁴⁴ D. J. Sheffield, T. Harry, A. J. Smith, L. J. Rogers, *Phytochemistry*, **1993**, *32*, 21.
- ⁴⁵ M. Casny, D. Rehder, *Chem. Commun.* **2001**, 921.
- ⁴⁶ C. Kimblin, X. Bu, A. Butler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 161.
- ⁴⁷ H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 467.
- ⁴⁸ E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4573; K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136.
- ⁴⁹ H. Arzoumanian, A. Blanc, U. Hartig, J. Metzger, *Tetrahedr. Lett.* **1974**, 1011.
- ⁵⁰ H. Kameda, Y. Kawanishi, K. Jitsukawa, S. Teramishi, *Tetrahedr. Lett.* **1983**, *24*, 5009.
- ⁵¹ M. A. Schwartz, R. A. Holton, S. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2800.
- ⁵² A. Vetter, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 1741; K. Nakajima, K. Kojima, M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2620.
- ⁵³ T. S. Smith, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6754.
- ⁵⁴ D. Balcells, F. Maseras, A. Lledos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4265.
- ⁵⁵ C. Simonnet-Jegat, F. Secheresse, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2601.
- ⁵⁶ E. Kövari, R. Krämer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12704.
- ⁵⁷ R. Krämer, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 243.
- ⁵⁸ J. P. Yardley, H. Fletcher, *Synthesis* **1976**, 244.
- ⁵⁹ H.-C. Zhang, W.-S. Huang, L. Pu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 481.
- ⁶⁰ R. J. Argauer, C. E. White, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 2141.
- ⁶¹ A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 807.
- ⁶² A. Elmali, Y. Elerman and I. Svoboda, *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 485.
- ⁶³ B. Kaitner and G. Pavlovic, *Croat. Chim. Acta* **1999**, *72*, 607.
- ⁶⁴ K. F. Jahr, J. Fuchs, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14b*, 470.
- ⁶⁵ A. W. Addison, T. N. Rao, J. Van Rijn, J. Reedijk, G. C. Verschoor, *Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- ⁶⁶ E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748.
- ⁶⁷ G. Santoni, G. Licini, D. Rehder, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4700.
- ⁶⁸ L. W. Daasch, E. U. Hanninen, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3673.
- ⁶⁹ S. Meicheng, D. Xun, T. Yongi, *Sci. Sin., Ser. B* **1988**, *31*, 789.
- ⁷⁰ A. Bagno, V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4637.
- ⁷¹ D. Balcells, F. Maseras, A. Lledos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4265.

- ⁷² F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim, **1982**, 140, zit. Lit.
- ⁷³ M. Corsi, *Synlett* **2002**, 12, 2127.
- ⁷⁴ D. C. Sherrington, *Cat. Today* **2000**, 57, 87.
- ⁷⁵ K. I. Smith, L. L. Borer, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7410.
- ⁷⁶ K. Nakajima, K. Kojima, M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2620.
- ⁷⁷ S. Velusamy, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8955.
- ⁷⁸ M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 857; E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12668; V. Annamalai, E. F. DiMauro, P. J. Carrol, M. C. Kozlowski, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1973.
- ⁷⁹ X. Wang, X. M. Zhang, H. X. Liu, *Polyhedron* **1995**, 14, 293.
- ⁸⁰ E. Suresh, M. M. Bhadbhade, D. Srinivas, *Polyhedron* **1996**, 15, 4133.
- ⁸¹ H. Muhonen, R. Hamalainen, *Finn. Chem. Lett.*, **1983**, 120. (Cu-DMSO 2.52)
- ⁸² J. C. Evans, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 372.
- ⁸³ J. A. Bonadies, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4088.
- ⁸⁴ A. Kapturkiewicz, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 53, L77.
- ⁸⁵ J. C. Dutton, G. D. Fallon, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 34.
- ⁸⁶ Y. Nishida, K. Unoura, I. Watanabe, T. Yokomizo, Y. Kato, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 181, 141.
- ⁸⁷ P. Zanello, A. Cinquantini, *Trans. Met. Chem.* **1985**, 10, 370; H. Doine, F. F. Stephens, R. D. Cannon, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 155.
- ⁸⁸ R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, T. Yagyu, M. Maeda, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 117.
- ⁸⁹ H. Boukhalfa, A. L. Crumbliss, *BioMetals* **2002**, 15, 325.
- ⁹⁰ T. M. Loehr (Hrsg.), *Iron Carriers and Iron Proteins*, VCH, Weinheim, **1989**.
- ⁹¹ C. Baysee, D. De Vos, Y. Naudet, A. Vandermonde, U. Ochsner, J. M. Meyer, H. Budzikiewicz, M. Schafer, R. Fuchs, P. Cornelis, *Microbiology* **2000**, 146, 2625.
- ⁹² T. B. Karpishin, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1842.
- ⁹³ E. Bayer, G. Schiefer, D. Waidelich, S. Scippa, M. De Vincentiis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 102.
- ⁹⁴ S. Mizukami, H. Houjou, M. Kanosato, K. Hiratani, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1521.
- ⁹⁵ D. F. Cook, D. Cummins, E. D. McKenzie, *Dalton Trans.* **1976**, 1369.
- ⁹⁶ Y. Eleman, M. Kabak, I. Svoboda, H. Fuess, O. Atahol, *J. Chem. Cryst.* **1995**, 25, 227.
- ⁹⁷ H. Brunner, H. Schießling, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 130.
- ⁹⁸ G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- ⁹⁹ G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- ¹⁰⁰ G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version NT V5.1, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 1998.
- ¹⁰¹ J. P. Yardley, H. Fletcher, *Synthesis*, **1976**, 244.
- ¹⁰² H.-C. Zhang, W.-S. Huang, L. Pu, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 481; M. M. G. Antonoisie, B. H. M. Snellink-Ruel, A. C. Ion, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1211.
- ¹⁰³ H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3711.
- ¹⁰⁴ P. Baret, C. Beguin, D. Gaude, G. Gellon, C. Mourral, J.-P. Pierre, G. Serratrice, A. Favier, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2077.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe,

- b) ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 05.10.2004

.....

(Patrick Plitt)