

**Cyclodextrin Einschlussverbindungen von  
*cis*-Dioxovanadium(v)komplexen:  
Modellierung supramolekularer Wechselwirkungen  
in Vanadium-Haloperoxidasen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Ines Lippold

geboren am 09.12.1980 in Saalfeld

Gutachter

1. Prof. Dr. Winfried Plass
2. Prof. Dr. Dieter Klemm

Tag der öffentlichen Verteidigung: 28. 1. 2009

*Für meine Familie*



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem wissenschaftlichen Betreuer Herrn Prof. Dr. Winfried Plass für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen sowie für die interessante und vielseitige Themenstellung. Er stand mir bei Problemen mit seiner Erfahrung stets zur Seite und ermöglichte mir ein freies wissenschaftliches Arbeiten und so einen tiefen Einblick in das bearbeitete Themengebiet.

Prof. Dr. Dieter Klemm danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für die Durchführung verschiedenster Analysen danke ich dem gesamten wissenschaftlichen Personal des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie und des Instituts für Organische- und Makromolekulare Chemie. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Helmar Görls für die Anfertigung und Lösung der Kristallstrukturanalysen.

Lotte Neupert danke ich für die HPLC-Messungen, Christa Felbel für die TGA-Messungen und Kristin Vlay für die Unterstützung bei der Durchführung der Katalysen.

Frau Brunhilde Dreßler vom Institut für Geographie danke ich für die Anfertigung der Atom-Absorptions-spektroskopischen Messungen.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auch meinen Forschungsstudenten Nadine Brendel, Jan Grüneberg, Hartmut Preuss, Gritt Volland, Jens Pressler und Antje Gawronski beigetragen.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe Plass möchte ich mich für die fachlichen Diskussionen und für die phantastische Arbeitsatmosphäre bedanken. Unsere zahlreichen gemeinsamen Unternehmungen werden die letzten Jahre für mich unvergesslich machen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von ganzem Herzen für die Unterstützung in den vergangenen Jahren. Meine Eltern, Cornelia und Joachim, haben mich nicht nur finanziell während meines Studiums gefördert, sondern ihr Haus und ihre Ohren waren immer offen für mich und meine Probleme. Besonders für ihre emotionale und mentale Hilfe danke ich meiner Schwester Marion und meinem Mann Robert. Ohne euren Rückhalt hätte ich das alles nicht geschafft.

## Publikationsliste

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit entstanden folgende

### Publikationen:

- **New Aspects for Modeling Supramolecular Interactions in Vanadium Haloperoxidases:  $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Compounds of *cis*-Dioxovanadium(v) Complexes.** Ines Lippold, Helmar Görls, Winfried Plass *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *11*, 1487–1491.
- **Cyclodextrin inclusion compounds of vanadium complexes: Structural characterization and catalytic sulfoxidation.** Ines Lippold, Kristin Vlay, Helmar Görls, Winfried Plass *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2009**, *103*, 480–486.

### Posterbeiträge:

- 11.–14. September **2005**: GDCh-Jahrestagung, Düsseldorf, Deutschland.  
**Neue Aspekte vanadiumhaltiger Oxidationskatalysatoren.** Ines Seidel, Simona Nica, Winfried Plass.
- 10.–14. September **2006**: 5th International Vanadium Symposium on the 232nd ACS National Meeting, San Francisco, USA.  
**New aspects of vanadium containing oxidation catalysts.** Ines Lippold, Winfried Plass.
- 16.–19. September **2007**: GDCh-Wissenschaftsforum, Ulm, Deutschland.  
**Einschlussverbindungen von *cis*-Dioxovanadium(v)-Komplexen in  $\beta$ -Cyclodextrin: Modellierung Supramolekularer Wechselwirkungen in Vanadium Haloperoxidasen.** Ines Lippold, Winfried Plass.

- 17.–19. Juli **2008**: 6th International Vanadium Symposium, Lissabon, Portugal.

**Cyclodextrin Inclusion Compounds of Dioxovanadium(v) Complexes: Modeling Supramolecular Interactions in Vanadium Haloperoxidases.** Ines Lippold, Winfried Plass.

**Vortragsbeiträge:**

- 20. September **2007**: 5. Mitteldeutsches Anorganiker Nachwuchssymposium, Dresden, Deutschland.
- 24.–26. Februar **2008**: 4. Koordinationschemietreffen, Gießen, Deutschland.

Folgende Publikationen entstanden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 436 "Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur" der Friedrich-Schiller-Universität Jena in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dieter Klemm. Sie sind nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit:

- **Synthesis pathway to carbohydrate-derived salicylidene hydrazides as ligands for oxovanadium complexes.** Jana Becher, Ines Seidel, Winfried Plass, Dieter Klemm *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5675–5681.
- **Chiral oxovanadium(v) complexes with a 6-amino-6-deoxyglucopyranoside based Schiff-base ligand: Catalytic asymmetric sulfoxidation, structural characterization.** Ines Lippold, Jana Becher, Dieter Klemm, Winfried Plass *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *299*, 12–17.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>v</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>vii</b>
<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>2</b>
1.1 Geschichte und Vorkommen von Vanadium . . . . .	2
1.2 Vanadium in biologischen Systemen . . . . .	3
1.3 Vanadium-Haloperoxidasen . . . . .	5
1.4 Modellverbindungen für Vanadium-Haloperoxidasen . . . . .	10
1.5 Cyclodextrine - eine Einführung . . . . .	13
1.6 Cyclodextrine als supramolekulare Wirte . . . . .	14
1.7 Kristallstrukturen von CD-Einschlussverbindungen . . . . .	16
1.8 Einschlussverbindungen von CD mit Metallkomplexen . . . . .	18
1.9 Zielstellung . . . . .	23
<b>II Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>25</b>
<b>2 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>26</b>

2.1	Ligandsynthese . . . . .	26
2.2	<i>cis</i> -Dioxovanadium(v)komplex mit H <sub>2</sub> 1naphhyhh . . . . .	28
2.2.1	Analytik . . . . .	28
2.3	<i>cis</i> -Dioxovanadium(v)komplexe der Adamantanderivate . . . . .	29
2.3.1	NMR Spektroskopie . . . . .	30
2.3.2	Kristallstrukturen . . . . .	30
2.4	<i>cis</i> -Dioxovanadium(v)komplexe der Biphenylderivate . . . . .	36
2.4.1	NMR Spektroskopie . . . . .	36
2.4.2	Kristallstruktur . . . . .	37
2.5	Einschlussverbindungen . . . . .	41
2.5.1	Voruntersuchungen zu den Einschlussverbindungen . . . . .	43
2.5.2	Einschlussverbindungen der Adamantanderivate . . . . .	47
2.5.2.1	NMR-Untersuchungen in Lösung . . . . .	48
2.5.2.2	Vergleich der NMR-Spektren in Lösung . . . . .	55
2.5.2.3	Kristallstrukturen und TGA . . . . .	56
2.5.2.4	Vergleich der Kristallstrukturen . . . . .	67
2.5.3	Einschlussverbindungen der Biphenylderivate . . . . .	69
2.5.3.1	NMR-Untersuchungen in Lösung . . . . .	71
2.5.3.2	Vergleich der NMR-Spektren in Lösung . . . . .	79
2.5.3.3	Kristallstrukturen und TGA . . . . .	81
2.5.3.4	Vergleich der Kristallstrukturen . . . . .	93
2.6	Katalyse . . . . .	95
2.7	Vergleich von Modell und Enzym . . . . .	101
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>104</b>

<b>IV</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>109</b>
<b>4</b>	<b>Experimentell</b>	<b>110</b>
4.1	Materialien und Methoden . . . . .	110
4.2	Liganden . . . . .	112
4.2.1	6-Hydroxy-hexansäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid ( <b>3</b> ) . .	112
4.2.2	1-Adamantancarbonsäurehydrazid ( <b>4</b> ) . . . . .	113
4.2.3	Biphenyl-4-carbonsäurehydrazid ( <b>5</b> ) . . . . .	113
4.2.4	2-Hydroxy-3-naphthylaldehyd ( <b>6</b> ) . . . . .	114
4.2.5	1-Adamantancarbonsäuresalicylidenhydrazid ( <b>7</b> ) . . . . .	115
4.2.6	1-Adamantancarbonsäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid ( <b>8</b> )	116
4.2.7	1-Adamantancarbonsäure-(2-hydroxy-3-naphthyliden)hydrazid ( <b>9</b> )	117
4.2.8	Biphenyl-4-carbonsäuresalicylidenhydrazid ( <b>10</b> ) . . . . .	118
4.2.9	Biphenyl-4-carbonsäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid ( <b>11</b> )	119
4.2.10	Biphenyl-4-carbonsäure-(4-hydroxy-salicyliden)hydrazid ( <b>12</b> ) . . .	120
4.2.11	Biphenyl-4-carbonsäure-(2-hydroxy-3-naphthyliden)hydrazid ( <b>13</b> )	121
4.2.12	Biphenyl-4-carbonsäure-(5-nitro-salicyliden)hydrazid ( <b>14</b> ) . . . . .	122
4.3	Komplexe . . . . .	123
4.3.1	K[VO <sub>2</sub> (1naphhyhh)] ( <b>15</b> ) . . . . .	123
4.3.2	K[VO <sub>2</sub> (salhyada)] ( <b>16</b> ) . . . . .	124
4.3.3	K[VO <sub>2</sub> (1naphhyada)] ( <b>17</b> ) . . . . .	124
4.3.4	K[VO <sub>2</sub> (3naphhyada)] ( <b>18</b> ) . . . . .	125
4.3.5	K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>19</b> ) . . . . .	126
4.3.6	K[VO <sub>2</sub> (1naphhybiph)] ( <b>20</b> ) . . . . .	127
4.3.7	K[VO <sub>2</sub> (5NO <sub>2</sub> salhybiph)] ( <b>21</b> ) . . . . .	128
4.3.8	K[VO <sub>2</sub> (4OHsalhybiph)] ( <b>22</b> ) . . . . .	129
4.3.9	K[VO <sub>2</sub> (3naphhybiph)] ( <b>23</b> ) . . . . .	130
4.3.10	[VO <sub>2</sub> (Hsalhybiph)] ( <b>24</b> ) . . . . .	131

4.4	Einschlussverbindungen . . . . .	132
4.4.1	$\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhyada)] ( <b>25</b> ) . . . . .	132
4.4.2	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhyada)] ( <b>26</b> ) . . . . .	133
4.4.3	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (1naphhyada)] ( <b>27</b> ) . . . . .	134
4.4.4	2 $\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (3naphhyada)] ( <b>28</b> ) . . . . .	136
4.4.5	2 $\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>29</b> ) . . . . .	137
4.4.6	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>30</b> ) . . . . .	138
4.4.7	$\beta$ -CD·NH <sub>4</sub> [VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>31</b> ) . . . . .	140
4.4.8	2 $\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (1naphhybiph)] ( <b>32</b> ) . . . . .	141
4.4.9	2 $\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (4OHsalhybiph)] ( <b>33</b> ) . . . . .	142
4.4.10	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (4OHsalhybiph)] ( <b>34</b> ) . . . . .	144
4.5	Katalyse . . . . .	145
<b>V</b>	<b>Anhang</b>	<b>147</b>
<b>5</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>148</b>
<b>6</b>	<b>Verbindungen</b>	<b>151</b>
<b>7</b>	<b>Angaben zu den Kristallstrukturanalysen</b>	<b>153</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>
	<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>175</b>

# Teil I

## Einleitung

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Geschichte und Vorkommen von Vanadium

Der spanische Mineraloge Andrés Manuel del Rio entdeckte bereits 1802 Vanadium in Mexiko im Bleierz Vanadinit (Bleivanadat). Der vorläufige Name Panchromium, den Vanadium aufgrund der Farbenvielfalt seiner chemischen Verbindungen erhielt, wurde von del Rio später in Erythronium (erythros: rot) umgeändert, da es sich durch Erwärmen meist rot verfärbte. Danach geriet die Entdeckung des Metalls in Vergessenheit und erst im Jahre 1831 wurde Vanadium von dem Schweden Nils Gabriel Sefström wiederentdeckt. Aufgrund seiner vielen farbigen Verbindungen wurde es nach Vanadis, der nordischen Göttin der Schönheit, benannt.

Vanadium ist ein weit verbreitetes Element, welches in der Erdkruste mit einer Häufigkeit von 0.014% das fünft häufigste Übergangsmetall ist. Es kommt in Erzen anderer Metalle, wie im Carnotit  $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2]$  und Vanadinit  $[Pb(VO_4)_3Cl]$ , sowie in Öl- und Kohlelagerstätten vor. Im Meerwasser ist Vanadium in besonders hohen Konzentrationen (50 nM) zu finden und nach Molybdän das zweithäufigste Übergangsmetall.

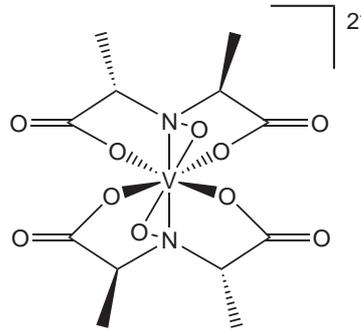
Als typisches Übergangsmetall bildet es Verbindungen aller Oxidationsstufen zwischen  $-III$  und  $+V$  (außer  $-II$ ). Nur die höheren Oxidationsstufen  $+III$ ,  $+IV$  und  $+V$  sind

von biologischem Interesse. Dabei kann es anionisch als  $\text{VO}_3^-$  oder auch kationisch als  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$  oder  $\text{V}^{3+}$  vorkommen.<sup>[1]</sup> Die meist untersuchte Oxidationsstufe war bis vor zwei Jahrzehnten Vanadium(IV). Dies änderte sich durch die Isolierung der Vanadium-Haloperoxidase<sup>[2]</sup> und das Aufkommen der Hochfeld Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie), welche die Möglichkeit bietet durch  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie detaillierte Informationen über die diamagnetische Vanadium(V)-Spezies zu erhalten.<sup>[3]</sup>

## 1.2 Vanadium in biologischen Systemen

Vanadium wird von verschiedensten marinen und terrestrischen Organismen akkumuliert. Beispielsweise kommt es in Seescheiden der Gattung *Ascidiae* zu einer ungewöhnlich hohen Anreicherung von 350 mM, dem  $10^7$ -fachen der Meerwasserkonzentration.<sup>[4]</sup> In einigen Pilzen der Gattung *Amanita* ist die Konzentration an Vanadium ebenfalls sehr hoch, um das 400-fache der Umgebungskonzentration. Das aus dem Fliegenpilz *Amanita muscaria* isolierte blaue Amavadin ist ein Vanadium(IV)komplex (Abb. 1.1), der das gesamte im Pilz vorhandene Vanadium speichert.<sup>[5-7]</sup> Der Komplex ist ungewöhnlich achtfach koordiniert und weist eine strukturelle Besonderheit auf: der Komplex trägt keine Oxo-Gruppen, was für Vanadium(IV)- und Vanadium(V)komplexe untypisch ist.<sup>[6,8]</sup> Bisher gibt es noch keine Klarheit bezüglich der physiologischen Funktion einer derart hohen Vanadiumanreicherung, weder bei den Seescheiden noch beim Fliegenpilz. Es wird jedoch vermutet, dass das Vanadium Teil eines primitiven Immunsystems ist.<sup>[9]</sup>

Von besonderem Interesse für die Auswirkung auf biologische Systeme ist die strukturelle Ähnlichkeit von Vanadat und Phosphat.<sup>[10]</sup> Die Protein-Tyrosin-Phosphatasen werden von Vanadat effizient gehemmt. Die Enzyme spielen eine bedeutende Rolle bei der Regulierung der Signalübertragung des Insulinrezeptorsystems.<sup>[11-13]</sup> Bei Diabetes melli-



**Abbildung 1.1:** Koordination einer Form des Amavadins.<sup>[6,8]</sup>

tus vom Typ II führt eine verminderte Insulinempfindlichkeit dieses Rezeptors zu einem erhöhten Glucosespiegel. Die Gabe von Vanadat beeinflusst den Glucosemetabolismus positiv. Dies konnte an durch Streptozotozin induzierten diabetischen Ratten gezeigt werden, deren Blutglucosekonzentration sich durch eine erhöhte Glucoseaufnahme senkte.<sup>[14]</sup>

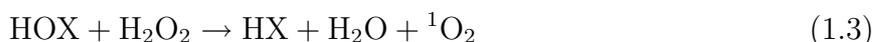
In einigen Organismen kommen vanadiumhaltige Enzyme vor. Diese können in zwei Klassen eingeteilt werden, zum einen gibt es die stickstofffixierenden Nitrogenasen und zum anderen die sauerstoffübertragenden Haloperoxidasen. Erstere findet man in Bakterien, wie beispielsweise der Gattung *Azotobacter* sowie im Cyanobakterium *Anabaena variabilis*.<sup>[1]</sup> Nitrogenasen katalysieren die Reduktion von atmosphärischen Stickstoff zu Ammoniak, der dann von Pflanzen aufgenommen werden kann.<sup>[15]</sup> Die zweite Klasse von Vanadiumenzymen, die Vanadium-Haloperoxidasen (V-HPOs), können aus marinen Algen und terrestrischen Pilzen (*Curvularia inaequalis*)<sup>[16]</sup> isoliert werden. 1983 wurde in der marinen Braunalge *Ascophyllum nodosum* die Vanadium-Bromoperoxidase (V-BPO) entdeckt.<sup>[2]</sup> Weitere V-HPOs konnten aus Braunalgen (*Laminaria* und *Chorda*)<sup>[1,17]</sup> und Rotalgen (*Ceramium* und *Corallina*)<sup>[18-20]</sup> sowie aus einer Landflechte (*Xanthoria parietina*)<sup>[21]</sup> isoliert werden. Die Eigenschaften der V-HPOs werden im nächsten Abschnitt eingehend beschrieben.

## 1.3 Vanadium-Haloperoxidasen

Haloperoxidasen (HPOs) sind Oxidoreduktasen und katalysieren die Oxidation von Halogeniden ( $X^- = I^-, Br^-, Cl^-$ ) mittels Wasserstoffperoxid zu den korrespondierenden hypohalogenigen Säuren (Gl. 1.1).<sup>[16,22]</sup>



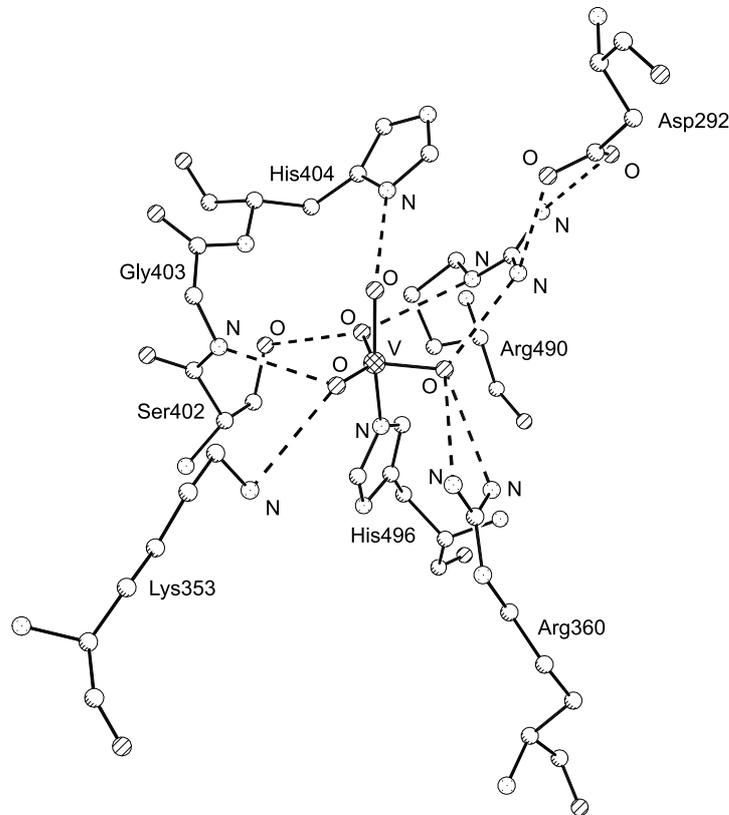
Diese können geeignete Substrate (Org-H) halogenieren (Gl. 1.2) oder in Abwesenheit eines Substrates mit einem weiteren Äquivalenten Wasserstoffperoxid unter Bildung von Singulett-Sauerstoff reagieren (Gl. 1.3).



Sowohl die hypohalogenigen Säuren als auch die damit halogenierten Naturstoffe wirken antibakteriell. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Biofilmhemmung und der Vanadium-Chloroperoxidase (V-CPO) aus *Curvularia inaequalis* nachgewiesen werden, was vermuten lässt, dass die V-HPOs Bestandteil eines antimikrobiellen Abwehrsystems sind.<sup>[23]</sup>

Die Nomenklatur der HPOs richtet sich nach dem elektronegativsten Halogenid, das vom entsprechenden Enzym noch oxidiert werden kann. Chloroperoxidasen können  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$  oxidieren, Bromoperoxidasen  $Br^-$  sowie  $I^-$  und Iodoperoxidasen nur  $I^-$ . Bisher ist neben den vanadiumabhängigen Haloperoxidasen noch die Klasse von Häm-abhängigen Haloperoxidasen bekannt, die als prosthetische Gruppe ein Eisen-Protoporphyrinsystem(IX) besitzt und erstmals im Pilz *Caldariomyces fumago* nachgewiesen wurde.<sup>[24]</sup>

Die Klasse der Vanadium-Haloperoxidasen trägt im aktiven Zentrum ein Orthovanadat ( $VO_4^{3-}$ ).



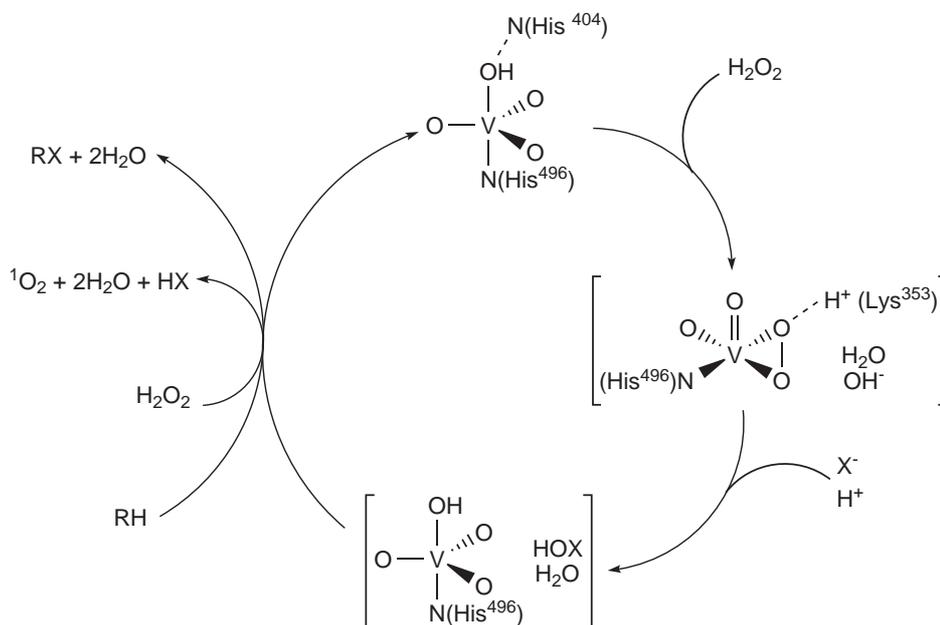
**Abbildung 1.2:** Darstellung der Struktur des aktiven Zentrums der V-CPO aus *C. inaequalis*. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.<sup>[25]</sup>

Die bisher am Besten untersuchte V-HPO ist die Chlorperoxidase aus *Curvularia inaequalis* (Abb. 1.2).<sup>[25,26]</sup> Das Enzym liegt als Monomer vor und hat eine Bindungsstelle für Vanadat, die am C-terminalen Ende eines Bündels aus vier  $\alpha$ -Helices lokalisiert ist. Für das Orthovanadat des aktiven Zentrums wird eine trigonal-bipyramidale Koordination mit einem  $O_4N$ -Donorsatz postuliert. Drei Oxo-Sauerstoffatome bilden eine Ebene mit einer vierten Oxo-Gruppe in apikaler Position. Weiterhin ist das Vanadat kovalent an His<sup>496</sup> ( $N_{\epsilon 2}$ ) des Enzymrückrates gebunden, wodurch die zweite apikale Position besetzt wird. Die Rigidität der Vanadatbindungstasche entsteht durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Proteinseiten- und Proteinhauptkettenresten, welche das aktive Zentrum umgeben. So bilden die drei Sauerstoffatome der äquatorialen Ebene Wasserstoffbrücken-

bindungen mit Lys<sup>353</sup>, Arg<sup>360</sup>, Ser<sup>402</sup>, Gly<sup>403</sup> und Arg<sup>490</sup>. Die unter physiologischen Bedingungen positiv geladenen Lysin- und Argininreste dienen u.a. zur Kompensation der negativen Ladung des Vanadates. Die Stabilisierung des Arg<sup>490</sup> nahe dem aktiven Zentrum wird durch eine Salzbrücke mit Asp<sup>292</sup> hervorgerufen. Die apikale Oxo-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zu His<sup>404</sup> (N<sub>δ1</sub>).

Durch Mutationsexperimente konnte bewiesen werden, dass die Aminosäuren des aktiven Zentrums eine wichtige Rolle für die Chlorperoxidaseaktivität spielen.<sup>[27]</sup> Die Mutation His<sup>496</sup>Ala zum Beispiel führt zum vollständigen Verlust der Haloperoxidaseaktivität, da das Vanadat nicht mehr kovalent gebunden werden kann. Bei Verwendung der Mutante His<sup>404</sup>Ala geht dagegen nur die Chlorperoxidaseaktivität verloren. Dies beweist die vermutete Rolle von His<sup>404</sup> als Säure-Base-Katalysator für die Bindung von Wasserstoffperoxid. Mutationen der positiv geladenen äquatorialen Reste Arg<sup>490</sup>Ala und Arg<sup>360</sup>Ala verringern die Chlorperoxidaseaktivität deutlich wohingegen die Bromperoxidaseaktivität erhalten bleibt. Wird dagegen Lys<sup>353</sup> gegen Ala ersetzt verringert sich auch die Fähigkeit Br<sup>-</sup> zu oxidieren. Kaum Einfluss auf die V-CPO-Aktivität haben die Mutanten Ser<sup>402</sup>Ala und Phe<sup>397</sup>His.<sup>[28]</sup>

Spektroskopische und kinetische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oxidationsstufe des Vanadatzenentrums während der Katalyse unverändert bleibt und das Vanadat als Lewis-Säure fungiert.<sup>[29]</sup> Im ersten Schritt kommt es durch die Anlagerung von Wasserstoffperoxid zur Bildung eines Peroxokomplexes (Abb. **1.3**).<sup>[27,30]</sup> Die Deprotonierung des Wasserstoffperoxids durch die apikale Hydroxygruppe wird durch His<sup>404</sup> aktiviert. Dies führt zur Abspaltung eines Wassermoleküls und zur side-on Koordination des Peroxids. Solch ein Peroxid-Intermediat konnte bereits kristallographisch bestätigt werden (Abb. **1.4**).<sup>[26]</sup> Die Stabilisierung des Intermediates erfolgt durch die elektronenziehenden Reste Arg<sup>490</sup> und Arg<sup>360</sup> sowie eine Wasserstoffbrücke von Lys<sup>353</sup> zu einem der Sauerstoffatome der Peroxo-Gruppe. Dies hat zur Folge, dass die Bindung dieses Peroxo-Sauerstoffatoms polarisiert wird, was den nukleophilen Angriff des Halogenids erleichtert.<sup>[31]</sup> Durch den



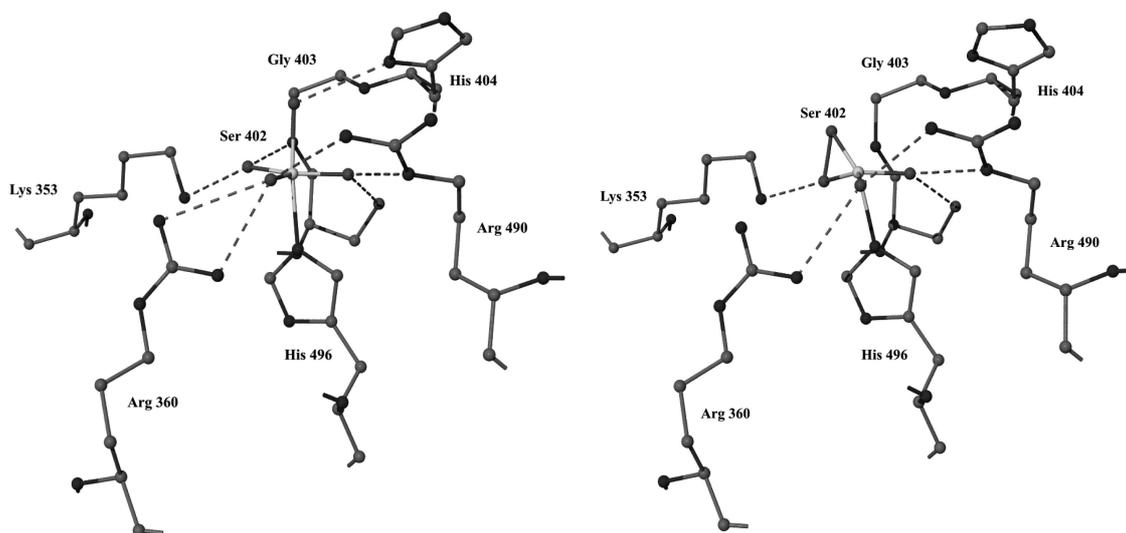
**Abbildung 1.3:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Halogenidoxidation der V-CPO aus *C. inaequalis*.<sup>[27,33]</sup>

Bruch der Peroxobindung bildet sich eine Hypohalogenidgruppe, die nach Protonierung durch ein Wassermolekül zu hypohalogenigen Säure schnell abgespalten wird. Gleichzeitig wird die Hydroxygruppe am Vanadat regeneriert. Der beschriebene Reaktionsmechanismus stellt lediglich eine Hypothese dar. Theoretische Berechnungen liefern ebenso Hinweise auf höhere Protonierungsgrade am Vanadat.<sup>[32]</sup>

V-HPOs katalysieren auch andere Oxidationen, wie die asymmetrische Oxidation prochiraler Sulfide.<sup>[34–36]</sup> Beispielsweise kann die Bromperoxidase aus *Corallina officinalis* bicyclische aromatische Sulfide mittels Wasserstoffperoxid mit hohem ee-Wert zu den chiralen Sulfoxiden umsetzen. Das Enzym ist aber nicht in der Lage Phenylmethylsulfid zu oxidieren.<sup>[35,36]</sup> Die Sulfoxidation des Phenylmethylsulfid wird wiederum von der V-BPO aus *Ascophyllum nodosum* mit 91% ee für das R-Enantiomer katalysiert.<sup>[37]</sup> Das S-Enantiomer ist mit 55% ee und 18% Ausbeute durch die V-BPO der *Corallina pilulifera* darstellbar.<sup>[34]</sup> Die Verwendung der Chlorperoxidase, sowohl aus *Curvularia inaequalis*

oder Rekombinanten, hingegen führt nur zu racemischen Mischungen bei Verwendung dieses Substrates.<sup>[34]</sup>

Obwohl die Molekülstrukturen des aktiven Zentrums der V-CPO aus *Curvularia inaequalis*<sup>[25]</sup> und der V-BPO aus *Ascophyllum nodosum*<sup>[38]</sup> bis auf den Austausch von His<sup>411</sup> durch Phe<sup>397</sup> homologe Aminosäuren tragen, sind die postulierten Reaktionsmechanismen sehr unterschiedlich. So wird bei der V-BPO ein nukleophiler Angriff des Sulfids am Peroxozwischenprodukt angenommen, wohingegen im Fall der V-CPO ein radikalischer Mechanismus vermutet wird.<sup>[37]</sup> Dies lässt eine spezifische Orientierung der Substrate in der Nähe des aktiven Zentrums vermuten und liefert eine Erklärung der unterschiedlichen Aktivität der Enzyme für die Sulfoxidationskatalyse.<sup>[39]</sup>



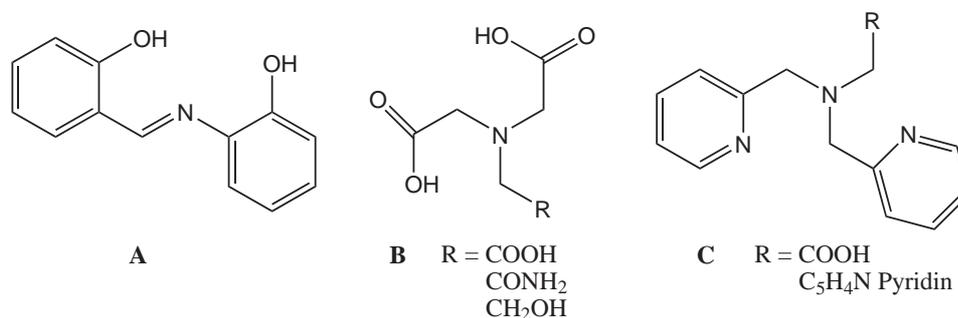
**Abbildung 1.4:** Darstellung der Struktur des aktiven Zentrums der V-CPO aus *C. inaequalis* (links: natives Enzym; rechts: Peroxo-Intermediat des Enzyms). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.<sup>[25,26]</sup>

## 1.4 Modellverbindungen für Vanadium-Haloperoxidasen

Die Untersuchung der V-HPOs ist für die bioanorganische Chemie von großem Interesse. Da dies an den aufwändig herzustellenden Enzymen nur schwer möglich ist, wurden verschiedene einfache synthetische Modelle entwickelt. Die Variation dieser Modelle liefert zusätzliche Informationen, die nicht anhand der Enzyme erhalten werden können. Grundsätzlich wird zwischen funktionellen Modellen, welche die gleiche katalytische Aktivität wie das Enzym besitzen, und strukturellen Modellen, welche die Umgebung des aktiven Zentrums nachbilden, unterschieden.

Einfache funktionelle Modelle stellen Vanadat, Molybdat und Wolframat dar.<sup>[40,41]</sup> Sie katalysieren die Oxidation von Halogenid mittels Wasserstoffperoxid in saurer wässriger Lösung (pH = 2). Bei Verwendung von *cis*-Dioxovanadat(v) wurde als dominante Spezies bei der Bromidoxidation Dioxotriperoxovanadium(v)  $(VO)_2(O_2)_3$  identifiziert.<sup>[42]</sup> Da im aktiven Zentrum der V-HPOs nur eine einkernige Vanadiumverbindung vorliegt, ist das einfache Vanadat daher als strukturelles Modell nicht geeignet. Als strukturelle und funktionelle Modelle dienen einige Mono- und Dioxo- sowie Monoperoxo- und Diperoxo-vanadium(v)komplexe.<sup>[41,43,44]</sup> Abbildung 1.5 zeigt Beispiele der verwendeten Liganden. Der Vergleich von funktionellem Modell und Enzym ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen oft schwierig. So wird die Enzymaktivität in wässrigen Puffersystemen gemessen, wohingegen die Aktivität vieler Modellverbindungen, aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit, in organischen Lösungsmitteln untersucht wird. Um gleiche Bedingungen für die Untersuchungen an Modellsystem und Enzym zu schaffen, ist die Entwicklung wasserlöslicher Modellkomplexe wichtig.

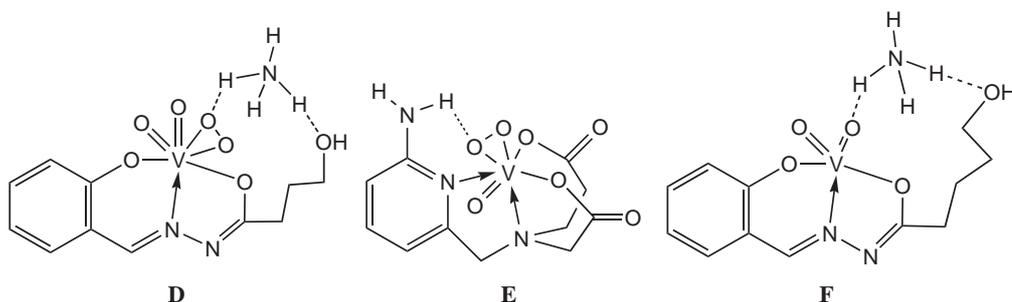
Strukturelle V-HPO-Modelle sollen zum einen die Koordinationsumgebung bestehend aus Sauerstoff- und Stickstoffdonoren, möglichst den  $O_4N$ -Donorsatz des Vanadats im aktiven Zentrum, wiedergeben. Zum anderen soll das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk



**Abbildung 1.5:** Ausgewählte Beispiele für Liganden, deren Vanadium(v)komplexe als funktionelle und strukturelle V-HPO-Modelle untersucht wurden (**A**,<sup>[45]</sup> **B**,<sup>[31, 46]</sup> **C**<sup>[31, 46]</sup>).

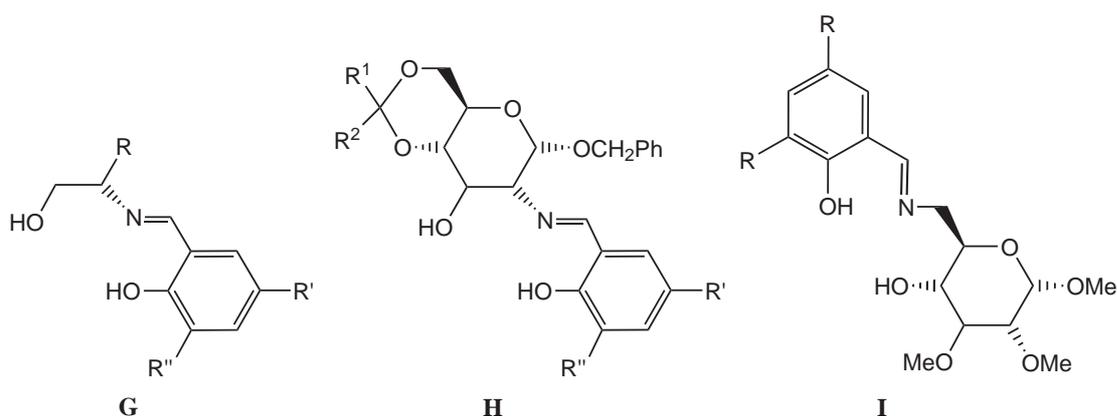
des Enzyms nachgebildet werden, welchem, wie bereits beschrieben, eine große Rolle für die Reaktivität zugeschrieben wird (Kapitel 1.3). Viele der strukturellen Modelle haben eine dem Enzym ähnliche Koordinationsumgebung.<sup>[45, 47–51]</sup> Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk bilden aber nur wenige der Modelle nach (Abb. **1.6**).<sup>[51–53]</sup> Die Verwendung der baukastenartig modifizierbaren *N*-Salicylidenhydrazide hat sich dabei besonders bewährt. Die Hydrazidgruppe ist synthetisch einfach zugänglich und im Vergleich zu anderen Schiff-Basen<sup>[54, 55]</sup> hydrolysestabil.<sup>[33, 52, 56]</sup>

Analog den V-HPOs zeigen viele ihrer synthetischen Modelle katalytische Aktivität gegenüber anderen Oxidationen, wie der Epoxidierung von Alkenen und Allylalkoholen sowie der Oxidation von Sulfiden.<sup>[57–62]</sup> Die Synthese chiraler Sulfoxide als Synthone der organischen und pharmazeutischen Chemie ist von großer Wichtigkeit,<sup>[63]</sup> weshalb besonders auf diesem Gebiet immer neue Katalysatoren gesucht werden. Einige der verwendeten von chiralen Aminoalkoholen und Aminozuckern abgeleiteten Schiff-Base-Liganden sind in Abbildung **1.7** dargestellt. Darunter sind Liganden, deren in situ hergestellte Komplexe effektive Katalysatoren der Sulfoxidation sind (**G**<sup>[58, 64]</sup> und **H**<sup>[61]</sup>). Es gibt aber nur wenige Untersuchungen zur katalytischen Sulfoxidationsaktivität von vorher isolierten Vanadiumkomplexen (**G**<sup>[65]</sup> und **I**<sup>[62]</sup>). Die Katalysen werden in organischen Lösungsmitteln, besonders halogenierten, mit verschiedenen Peroxiden durchgeführt. Die Verwen-



**Abbildung 1.6:** Peroxovanadium- (**D**,<sup>[52]</sup> **E**<sup>[53]</sup>) und Dioxovanadiumkomplexe (**F**<sup>[51]</sup>) als strukturelle Modelle der V-HPO, welche das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk des Enzyms nachbilden.

dung von umweltfreundlichen billigen Lösungsmitteln, wie Wasser, ist aus ökologischen Gründen relevant. Zur Untersuchung der vanadiumkatalysierten Sulfoxidation in Wasser wurden bisher nur wenige Arbeiten durchgeführt. Beispielsweise konnten gute Ausbeuten an verschiedenen Sulfoxiden durch Immobilisierung von Vanadat auf einem sauren Kationenaustauscher erreicht werden.<sup>[66]</sup> Dabei entstehen jedoch aufgrund der fehlenden chiralen Information racemische Produkte.

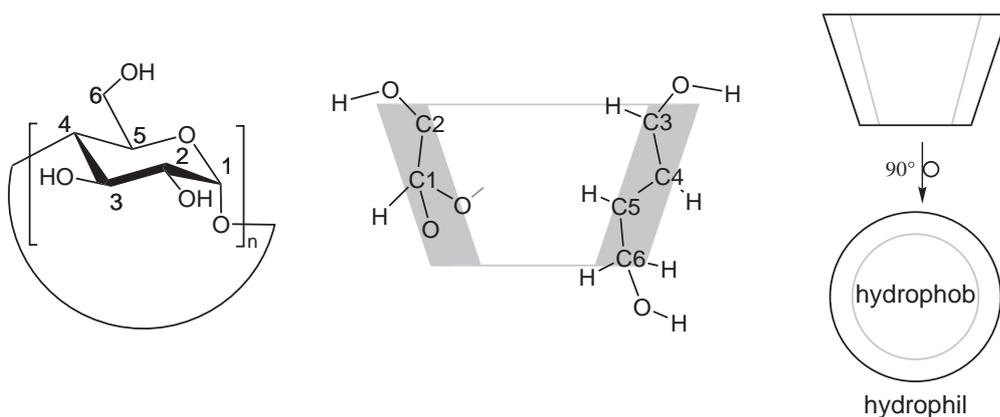


**Abbildung 1.7:** Auswahl der Liganden für die chirale Sulfoxidationskatalyse (**G**,<sup>[58,64,65]</sup> **H**,<sup>[61]</sup> **I**<sup>[62]</sup>).

## 1.5 Cyclodextrine - eine Einführung

Die von Villiers 1891<sup>[67]</sup> isolierten und von Schardinger 1911<sup>[68]</sup> als cyclische Oligosaccharide charakterisierten halbnatürlichen Cyclodextrine (CDs) bestehen aus  $\alpha$ -1,4-verknüpften D-Glucopyranosemolekülen. Die bekanntesten Vertreter haben sechs ( $\alpha$ -Cyclodextrin), sieben ( $\beta$ -Cyclodextrin) oder acht ( $\gamma$ -Cyclodextrin) Glucosereste (Abb. 1.8 links).

Strukturell ähneln sie einem konischen Zylinder mit  $C_n$ -Symmetrie. Durch die  ${}^4C_1$ -Konformation der Glucopyranoseeinheiten befinden sich alle sekundären Hydroxygruppen (an C-2 und C-3) auf der breiteren Seite und die primären Hydroxygruppen (an C-6) auf der schmaleren Seite des Zylinders (Abb. 1.8 mitte). Wegen der konischen Gestalt und der Abweichung von der  $C_n$ -Symmetrie können die Abmessungen nur ungenau angegeben werden. Der Innendurchmesser nimmt mit steigender Anzahl der Glucosemoleküle zu (470–530 nm für  $\alpha$ -, 600–650 nm für  $\beta$ - und 790–830 nm für  $\gamma$ -CD), die Höhe bleibt mit 790 nm konstant.<sup>[69]</sup> Sämtliche Hydroxygruppen liegen außerhalb der Kavität, wodurch ein hydrophober Hohlraum neben einer hydrophilen Außenseite entsteht (Abb. 1.8 rechts).<sup>[70–72]</sup>



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung der Cyclodextrine (links: Struktur und Nummerierungsschema ( $n = 6$   $\alpha$ -CD;  $n = 7$   $\beta$ -CD;  $n = 8$   $\gamma$ -CD); mitte: Längsschnitt; rechts: hydrophobe und hydrophile Regionen).

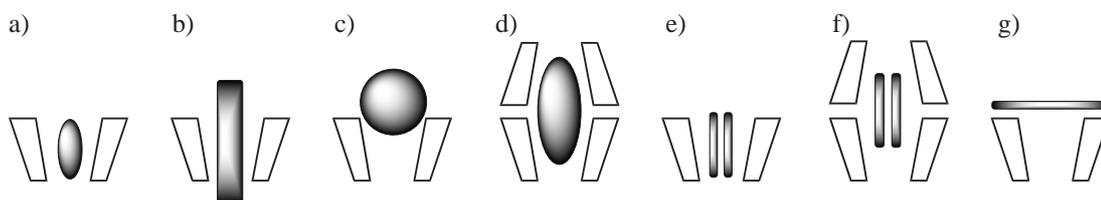
Die Synthese von CDs erfolgt industriell durch enzymatischen Abbau von Stärke mit Cyclodextringlucosyltransferasen (CGTasen) bakteriellen Ursprungs. Aus dem unspezifischen Produktgemisch werden die gewünschten CDs mittels selektiver Fällungsmittel in hohen Ausbeuten und Reinheit im Tonnenmaßstab gewonnen.<sup>[73]</sup>

Cyclodextrine sind aufgrund ihrer oben genannten endolipophilen und exohydrophilen Eigenschaften besonders interessant für die supramolekulare Chemie. Sie bilden eine homologe Reihe wasserlöslicher und zudem chiraler Wirtmoleküle. Durch die glycosidische Bindung sind sie chemisch sehr stabil und an den verschiedenen Hydroxygruppen regioselektiv modifizierbar. Für ihre großindustrielle Verwendung sorgt darüber hinaus ihre billige und umweltfreundliche Herstellung. Außerdem sind CDs ungiftig und biologisch abbaubar. So werden CDs in Pharmazeutika, Kosmetika, Lebensmitteln, Textilien sowie chemischen Produkten verwendet.<sup>[73]</sup> CDs dienen zur Solubilisierung oder Stabilisierung von Arzneimitteln, Duft- und Aromastoffen. Weiterhin werden sie zur Stabilisierung von Emulsionen, zur Cholesterinextraktion aus Lebensmitteln und zur Komplexierung von Geruchsstoffen in Textilien genutzt. In der Analytik werden CDs als chirales Säulenmaterial in der GC, HPLC und CZE verwendet.<sup>[70,74,75]</sup>

## 1.6 Cyclodextrine als supramolekulare Wirte

Die supramolekulare Chemie behandelt die nichtkovalente Assoziation von Molekülen. So gebildete Wirt-Gast-Verbindungen werden durch Coulomb-, Dipol-Dipol-, van-der-Waals- und solvatophoben Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Dazu sollte der Wirt eine für den Gast geeignete Kavität zur Verfügung stellen und im gewünschten Lösungsmittel löslich sein.

Die wasserlöslichen Cyclodextrine stellen hydrophile Wirte mit hydrophober Kavität dar,



**Abbildung 1.9:** Topologie von Wirt-Gast-Einschlussverbindungen der Cyclodextrine: a) vollständiger, b) axialer, c) partieller, d) sandwichartiger Einschluss, e) 1:2-, f) 2:2-Einschlussverbindungen und g) deckelartige Anlagerungsverbindung.<sup>[71]</sup>

welche in wässrigen Lösungen mit Wassermolekülen gefüllt ist.<sup>[72]</sup> Die daraus entstehende energetisch ungünstige polar-apolar Wechselwirkung kann durch schnelle Adduktbildung und Substitution des Wassers mit einem unpolaren Gastmolekül aufgehoben werden. Dabei können ein oder mehrere CD-Moleküle mit einem oder mehreren Gastmolekülen reagieren. Die Topologie der Wirt-Gast-Verbindung hängt von den Abmessungen des Gastes und der Wahl des CD ab, was entweder zu Einschluss- oder zu Anlagerungsverbindungen führt. Befindet sich der Gast im Inneren der Kavität spricht man von einer Einschlussverbindung.<sup>[76]</sup> Es besteht die Möglichkeit der Bildung einer vollständigen, axialen oder partiellen Einschlussverbindung mit unterschiedlichen Stöchiometrien (Abb. 1.9 a–f). Von einer Anlagerungsverbindung ist die Rede, wenn der Gast sich außerhalb der Kavität befindet (Abb. 1.9 g).<sup>[71]</sup>

Die Synthese der Einschlussverbindungen mit unmodifizierten CDs erfolgt meist in Wasser, wobei beide Partner zu einem kleinen Teil löslich sein müssen. Je mehr hydrophile Substituenten Gast oder Wirt tragen, desto besser ist ihre Wasserlöslichkeit. Daher können hydrophil substituierte CDs auch völlig hydrophobe Moleküle, wie z.B. Paraffine und Toluol, in Wasser lösen.<sup>[77, 78]</sup> Die Verwendung anderer Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische ist wegen der damit verbundenen Verringerung der Stabilität der Einschlussverbindung ungünstiger.<sup>[79]</sup> Die Geschwindigkeit der Bildung der Einschlussverbindung wird in heterogenen Systemen durch die Geschwindigkeit des Lösens bestimmt.<sup>[71]</sup> In homogenen Systemen ist die Bildungsgeschwindigkeit dagegen sehr groß, da die Ad-

dukte meist in wenigen Mikro- bis Millisekunden entstehen.<sup>[80]</sup>

Unmodifizierte CDs werden in der supramolekularen Katalyse für diverse Reaktionen eingesetzt. Dabei können sie einerseits als "Reaktionsgefäße" für Substrate und andererseits als Wirt der eigentlichen reaktiven Spezies verwendet werden. Als hydrophobe katalytische Reaktionsräume reagieren CDs beispielsweise in photochemischen Reaktionen,<sup>[81]</sup> bei der Alkylierung von Hydrochinon,<sup>[82]</sup> bei Diels-Alder-Reaktionen,<sup>[83,84]</sup> bei der Esterhydrolyse<sup>[85]</sup> sowie bei der Sulfoxidation verschiedener Sulfide.<sup>[86,87]</sup> Zum anderen kann die Solubilisierung unpolarer reaktiver Übergangsmetallkomplexe im Reaktionsmedium Wasser durch Wirt-Gast-Wechselwirkung mit CDs ermöglicht werden.<sup>[88,89]</sup> Dazu müssen die Komplexe für den Einschluss in die CD-Kavität geeignete Gruppen tragen.

Genauere Informationen über die Integrität von Einschlussverbindungen in Lösung erhält man mittels Circular dichroismus und bei diamagnetischen Verbindungen durch NMR-Spektroskopie. Die NMR-spektroskopische Untersuchung bietet sich an, da durch die starre Struktur der Cyclodextrine die Lage fast jedes Protons und des zugehörigen Signals genau bekannt ist. Anhand der Verschiebung von charakteristischen NMR-Signalen und des Kern-Overhauser-Effekts können Rückschlüsse auf die Anordnung des CD erfolgen.<sup>[90-92]</sup> Das Vorhandensein einer supramolekularen Wechselwirkung im Festkörper kann durch Vergleich der thermogravimetrischen Analyse (TGA) von Einschlussverbindung und Einzelkomponenten verifiziert werden.<sup>[93-95]</sup> Eindeutigere Aussagen über die Integrität und Topologie der Einschlussverbindungen liefert jedoch die Kristallstrukturanalyse.

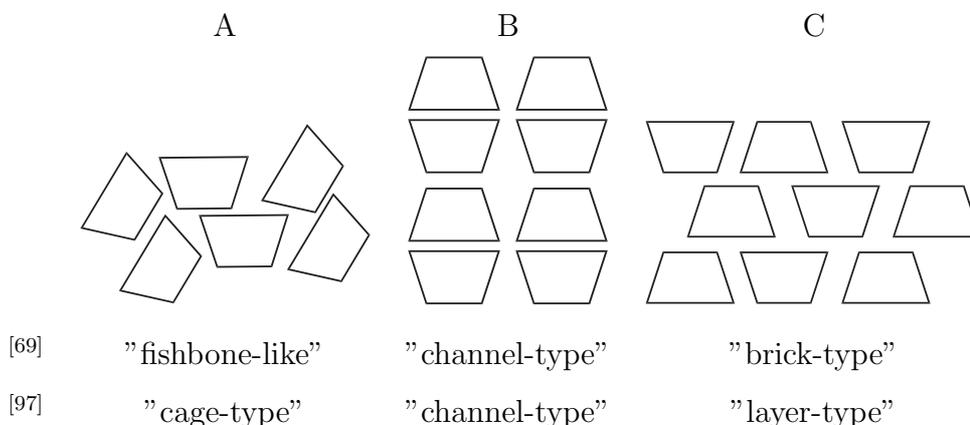
## 1.7 Kristallstrukturen von Cyclodextrin-Einschlussverbindungen

Detaillierte Aussagen über die dreidimensionale Struktur von Einschlussverbindungen sind seit der ersten hochaufgelösten Kristallstruktur der Kaliumacetat-Einschlussverbin-

dung mit  $\alpha$ -Cyclodextrin 1965 möglich.<sup>[96]</sup>

Wie bereits beschrieben ist der Einschluss der Gastmoleküle durch die Größe der Kavität limitiert. Darüber hinaus spielt für die Kristallisation die Kristallpackung eine wichtige Rolle. Obwohl beide Enden der CDs offen für Gastmoleküle sind, findet eine Limitierung der Struktur durch die Packung der Einschlussverbindung statt. Es gibt drei Packungsarten, welche in der Literatur unterschiedlich bezeichnet werden (Abb. **1.10**).<sup>[69,97]</sup> Bei Variante A in Abbildung **1.10** ("cage-type") sind die CD-Moleküle fischgrätenartig angeordnet, wobei beide Enden durch benachbarte CDs blockiert sind und der Gast wie in einem Käfig (engl. cage) eingeschlossen ist. Diese Anordnung ist in der Regel bei kleinen Gastmolekülen zu finden, die gut in das CD passen.<sup>[98,99]</sup> Sind die CD-Moleküle in Reihe übereinander gelagert, kommt es zu einer kanalartigen Packung ("channel-type", B). Dabei können die Kanäle aus Kopf-an-Kopf oder Kopf-an-Schwanz angeordneten CDs aufgebaut sein.<sup>[100-102]</sup> Am Kopf der CDs befinden sich die sekundären Hydroxygruppen und am Schwanz der CDs die primären Hydroxygruppen. Durch die Bildung einer großen Kavität bei den Kopf-an-Kopf Dimeren (wie bei **1.10** B) finden Gastmoleküle mit größerem Durchmesser Platz, deren Länge nicht über die Dimerlänge hinausgeht. Sind die Gastmoleküle dagegen länger und dünn, können die Moleküle in den Kanälen Wirt-Gast-Stöchiometrien größer zwei zu eins eingehen. Bei Variante C sind die CDs in Schichten, wie in einem Mauerwerk (engl. brick) arrangiert ("layer-type", C).<sup>[103,104]</sup> Diese Packung stellt eine Zwischenvariante zu A und B dar. Die CD-Molekülschichten sind um ca. eine halbes Molekül verschoben und die CD-Öffnungen zeigen in den freien Raum zwischen den Schichten. Diese Anordnung tritt auf, wenn das Gastmolekül etwas zu groß für die Kavität ist, aber nicht groß genug ist, um zwei CD-Moleküle auszufüllen.

Neben dem Einschluss von organischen Molekülen und Ionen können CDs, wie andere Zucker auch,<sup>[105,106]</sup> über die Hydroxygruppen Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallionen komplexieren.<sup>[107,108]</sup> Diese befinden sich aber ausserhalb der Kavität und die Substanzen stellen deshalb keine Einschlussverbindung dar. Anders ist das im Falle von

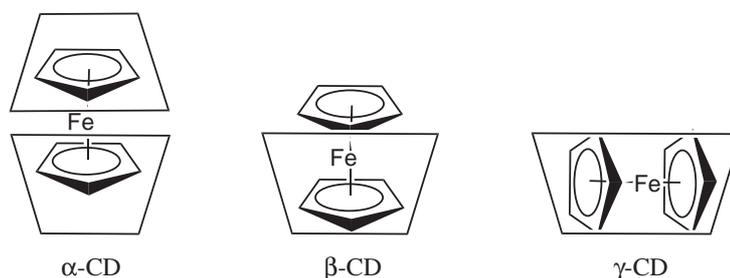


**Abbildung 1.10:** Packungskategorien von Cyclodextrinen im Kristall und deren Bezeichnung.

Metallkomplexen, die in den CD-Ring passende organische Liganden tragen. Solche Einschlussverbindungen der CDs werden im nächsten Abschnitt behandelt.

## 1.8 Einschlussverbindungen von Cyclodextrin mit Metallkomplexen

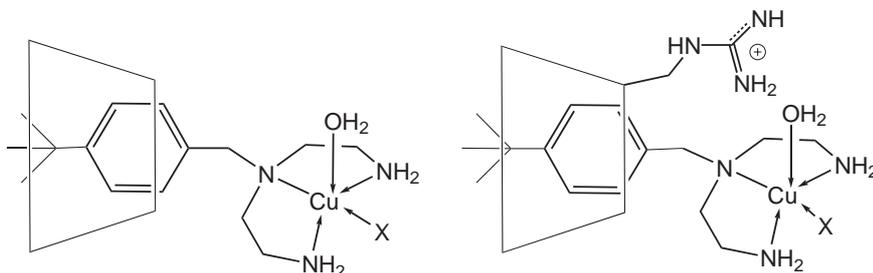
Cyclodextrine können mit neutralen und geladenen Molekülen Einschlussverbindungen eingehen. So gibt es auch eine Vielzahl von Einschlussverbindungen mit Metallkomplexen. Breslow berichtete schon 1975,<sup>[79]</sup> dass Ferrocen und  $\alpha$ -CD in DMF und DMSO eine Einschlussverbindung bilden. Die kristalline Verbindung wurde jedoch erst 1984 von Harada<sup>[109]</sup> durch Zugabe von Ferrocenkristallen zu einer wässrigen CD-Lösung erhalten. Seitdem sind mit einer Reihe von organometallischen Komplexen CD-Einschlussverbindungen hergestellt worden. Metallocene und Metallarene sind typische Gastmoleküle. Es gibt Beispiele für Sandwich-, Halbsandwich- und gemischte Sandwichkomplexe mit verschie-



**Abbildung 1.11:** Angenommene Strukturen der Ferrocenaddukte mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -CD.<sup>[109, 110, 113]</sup>

denen Übergangsmetallen (z.B. Ti, Cr, Fe, Co, Mo, Ru, Rh, Os, Pt). Eine Auswahl ist in Tabelle 1.1 dargestellt. Die Struktur motive hängen sowohl von der Wahl des CD als auch der Größe und Ladung des Komplexes ab. Beispielsweise bilden die neutralen Ferrocene mit  $\alpha$ -CD 2:1 und mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -CD 1:1 Wirt-Gast-Verbindungen, der in Abbildung 1.11 dargestellten Topologien.<sup>[110]</sup> Die Einschlussverbindungen der neutralen Ferrocenkomplexe sind dabei wesentlich stabiler als die Verbindungen mit den oxidierten Ferrocenylkationen.<sup>[109, 111]</sup> Für das System Ferrocen und  $\beta$ -CD gibt es aber auch, unter hydrothermalen Bedingungen hergestellt, ungewöhnlichere 4:5 Wirt-Gast-Stöchiometrien.<sup>[112]</sup> Hierbei koordinieren je zwei CDs zwei Ferrocenmoleküle in üblicher Art und Weise. Im Raum zwischen zwei dieser Dimere befindet sich ein um  $90^\circ$  gedrehtes Gastmolekül. Weiterhin bilden Alkyl-, Dien- und  $\pi$ -Allylkomplexe von Rh, Pd und Pt sowie mono- und dinukleare Metallcarbonyle von Cr, Mn, Fe und Co Einschlussverbindungen mit CDs (Tab. 1.2). Nur für wenige der beschriebenen Einschlussverbindungen sind die Kristallstrukturen bekannt.

Neben den bisher genannten metallorganischen Verbindungen gibt es nur wenige Beispiele für Einschlussverbindungen von nativen CDs mit Metallkomplexen. Schon länger bekannt sind die kristallinen Wirt-Gast-Verbindungen von  $\gamma$ -CD mit den [12]-Krone-4 Alkalimetall-Kronenethern.<sup>[135]</sup> Weiterhin bilden die Cobaltkomplexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{R}(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{H}_2\text{dmg}$  = Dimethylglyoxime, R = Alkylkette) Einschlussverbindungen mit  $\alpha$ -CD, wo-



**Abbildung 1.12:** Schematische Ansicht der Cu(II) SOD-Modelle (X = H<sub>2</sub>O, Imidazol).<sup>[88, 89]</sup>

bei sich die verschiedenen Alkylketten der Komplexe in der CD-Kavität befinden. Die Assoziation ist je nach Art der Alkylkette unterschiedlich stark.<sup>[136]</sup> Die in  $\beta$ -CD eingeschlossenen Kupferkomplekationen  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{2+}$  (L = 4-(4'-*tert*-Butyl-benzyl)-diethylentriamin, X = H<sub>2</sub>O, Imidazol) zeigen in Wasser katalytische Superoxiddismutaseaktivität (SOD-Aktivität). Die katalytische Aktivität der Kupferkomplexe kann durch Austausch des nativen  $\beta$ -CD mit dem mono-6-Deoxy-6-guanidino modifizierten CD sogar noch gesteigert werden (Abb. 1.12).<sup>[88, 89]</sup>

Bisher sind keine Einschlussverbindungen von Vanadiumkomplexen und Cyclodextrinen bekannt. Allerdings sind Vanadium und CDs im Zusammenhang mit der katalytischen Oxidation von Olefinen mit Pd(SO<sub>4</sub>)/H<sub>6</sub>PV<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>40</sub>/CuSO<sub>4</sub> in einem lösungsmittelfreiem Zwei-Phasen-System und permethyliertem  $\beta$ -CD zu finden.<sup>[137]</sup> Des Weiteren katalysiert Vanadium(III) die Pinakolkupplung in Wasser mit CDs als Additiven.<sup>[138]</sup> In beiden Fällen sind die einfachen Vanadiumverbindungen jedoch nicht in die CDs eingeschlossen, sondern die CDs fungieren als Reaktionsräume der Substrate. Eine Koordination von Vanadium am CD findet beim Austausch von cyclischen mono- und dimeren Vanadium(v)estern chiraler Propandiole in Gegenwart von CDs statt. Der Austausch der Diol-Liganden gegen CD stellt aber keine supramolekulare Wechselwirkung dar.<sup>[139]</sup>

**Tabelle 1.1:** Auswahl der Einschlussverbindungen von CDs mit verschiedenen Metallocen- und Metallarenkomplexen (\*Kristallstruktur bekannt).

Komplex	CD (Wirt:Gast)	Lit.
Metallocenkomplexe		
$[\text{M}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (M: Co, Fe, Ru, Os)	$\alpha$ (2:1, Fe*, Ru, Os), $\beta$ (1:1, Co, Fe, Ru, Os), $\gamma$ (1:1, Fe)	[110, 113–116]
$[\text{M}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (M: Fe, Co, Rh)	$\alpha$ (2:1*), $\beta$ (1:1)	[101]
$[\text{M}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ (M: Ti X = F, Cl; Mo X = Cl)	$\beta$ (1:1, Ti, Mo), $\gamma$ (1:1, Ti)	[117, 118]
gemischte Sandwichkomplexe		
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^6\text{aren})]\text{PF}_6$ (M: Co, Fe)	$\alpha$ (2:1*), $\beta$ (2:1*)	[119, 120]
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$	$\alpha$ (2:1*)	[121]
Halbsandwichkomplexe		
$[(\eta^6\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[94]
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}]$ (X: Et, <sup>n</sup> Pr)	$\alpha$ (2:1), $\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[122]
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeL}_2\text{R}]$ (L: CO, dppe; R: Cl, I)	$\alpha$ (2:1), $\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[123]
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeL}_2\text{L}']\text{PF}_6$ (L: CO, dppe; L': neutr. Lig.)	$\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[123]
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}']\text{BF}_4$ (L': neutr. Lig.)	$\beta$ (1:1)	[124]
$[(\eta^5\text{C}_4\text{NR}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (R: H, Me)	$\beta$ (1:1)	[125]
$[\text{LMo}(\eta^4\text{C}_6\text{H}_8)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (L': neutr. Lig.)	$\beta$ (1:1)	[126]
$[\text{LMo}(\eta^3\text{C}_6\text{H}_7)(\text{CO})_2]$ (L: $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ , $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$ )	$\beta$ (1:1)	[126]
$[\text{LMo}(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (L: $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ , $\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}$ , $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$ )	$\beta$ (1:1)	[127]
$[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$	$\beta$ (1:1)	[128]

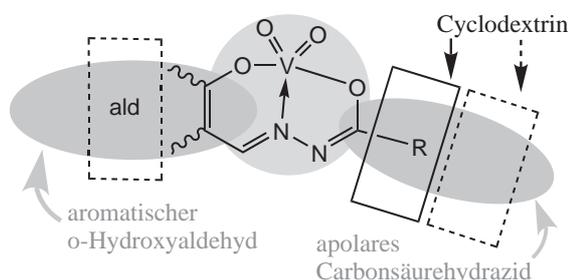
**Tabelle 1.2:** Auswahl der Einschlussverbindungen von CDs mit verschiedenen organometallischen Komplexen (\*Kristallstruktur bekannt).

Komplex	CD (Wirt:Gast)	Lit.
Alkyl- Dien und $\pi$ -Allylkomplexe		
$[(\text{COD})\text{PtX}_2]$ (X: Cl, Br, I)	$\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[129]
$[\text{LRhX}]_2$ (L: COD, NBD; X: Cl, Br, I)	$\beta$ (2:1), $\gamma$ (2:1)	[129]
$[(\text{COD})\text{Rh}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$	$\alpha$ (2:1*)	[130]
$[(\eta^3\text{C}_3\text{H}_4\text{R})\text{PdX}]_2$ (R: H, 1-Me, 2-Me; X: Cl, Br)	$\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[131]
Carbonylkomplexe		
$[\text{M}(\text{CO})_n]$ (M: Fe n = 5, Cr n = 6)	$\alpha$ (2:1, Fe) $\beta$ (1:1, Fe) $\gamma$ (1:1, Fe, Cr)	[132, 133]
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$	$\alpha$ (2:1), $\beta$ (1:1), $\gamma$ (1:1)	[132]
$[\text{M}_2(\text{CO})_n]$ (M: Mn n = 10, Co n = 8)	$\beta$ (1:1, Co), $\gamma$ (1:1, Co, Mn)	[133]
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_2\text{R})_2]$ (R: H, Me, Ph, TMS)	$\gamma$ (1:1)	[134]
$[(\text{PhCH}_2)\text{Co}_3(\text{CO})_9]$	$\gamma$ (1:1)	[134]
$[(\eta^6\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Co}_4(\text{CO})_9]$	$\gamma$ (1:1)	[134]

## 1.9 Zielstellung

Das aktive Zentrum der Vanadium-Haloperoxidasen besitzt ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, das für die Stabilisierung und die katalytische Aktivität der Enzyme eine wichtige Rolle spielt.<sup>[25–27]</sup> Viele der synthetischen Modellkomplexe haben eine dem Enzym ähnliche O<sub>4</sub>N-Koordinationsumgebung.<sup>[45,47–51]</sup> Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Vanadium-Haloperoxidasen bilden aber nur wenige dieser Modelle nach.<sup>[51–53]</sup> Eine Möglichkeit, definierte Wasserstoffbrückenbindungen in der Umgebung der Komplexe im wässrigen Medium zu schaffen, besteht in der Bildung von Wirt-Gast-Verbindungen. Dazu bieten sich die wasserlöslichen cyclischen Oligosaccharide, die Cyclodextrine, als Wirtmoleküle an. Cyclodextrine mit ihrer hydrophoben Kavität und ihrer hydrophilen Außenseite stellen ideale Wirte für verschiedene apolare Gruppen dar.<sup>[70]</sup> Ragen Komponenten des Gastes aus dem Cyclodextrinring heraus, können diese am Wasserstoffbrückenbindungssystem der freien Hydroxygruppen der Cyclodextrine teilhaben.

Ziel dieser Arbeit ist es Vanadium-Haloperoxidasemodellkomplexe mit einem Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk herzustellen. Die dafür benötigten Wasserstoffbrückenbindungen können zwischen den Vanadatzentren der Gastkomplexe und den Hydroxygruppen der Cyclodextrine gebildet werden. Dazu sollen Einschlussverbindungen von *cis*-Dioxovanadium(v)komplexen mit verschiedenen Cyclodextrinen hergestellt werden. Es soll der Einfluss der verschiedenen Reste am Komplex und die Verwendung verschiedener Cyclodextrine auf die Eigenschaften der entstehenden Einschlussverbindungen untersucht und mit denen der freien Komplexe und Cyclodextrine verglichen werden. Die Anforderungen an ein solches System sind zum einen die Hydrolysestabilität der Liganden bzw. Komplexe im wässrigen Milieu. Zum anderen muss die einfache Zugänglichkeit der für den Einschluss in die Cyclodextrinkavität geeigneten Seitenketten der Komplexe gewährleistet werden.



**Abbildung 1.13:** Schematische Darstellung der Einschussverbindungen der verwendeten *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe basierend auf Schiff-Base-Hydrasonliganden ( $H_2aldhyR$ ) apolarer Carbonsäurehydrazide (R) mit aromatischen *ortho*-Hydroxyaldehyden (ald).

Hierzu bieten sich die bekannten, baukastenartig modifizierbaren *N*-Salicylidendhydrazidliganden an.<sup>[33,52,56]</sup> Diese synthetisch einfach zugänglichen Liganden sind im Vergleich zu anderen Schiff-Basen<sup>[54]</sup> hydrolysestabil. Die leicht austauschbaren Ligandbausteine ermöglichen eine einfache Modifikation an beiden Seiten der Komplexe.

In dieser Arbeit werden *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe, basierend auf den Schiff-Base-Hydrasonliganden ( $H_2aldhyR$ ) apolarer Carbonsäurehydrazide (R) mit aromatischen *ortho*-Hydroxyaldehyden (ald) entwickelt (Abb. 1.13). Die Liganden bieten zwei Möglichkeiten um Reste anzubringen, welche in den Cyclodextrinring passen. Dies ist einerseits über die Carbonsäurehydrazide und andererseits über die *ortho*-Hydroxyaldehyde möglich. Die apolaren Adamantan- und Biphenylreste sind für ihre ausgeprägte Fähigkeit Einschussverbindungen mit Cyclodextrinen zu bilden bekannt<sup>[140–144]</sup> und über die leicht verfügbaren Carbonsäurederivate einführbar. Weitere für den Einschluss in die Cyclodextrinkavität geeignete Bausteine können an der Seite der *ortho*-Hydroxyaldehyde durch den Austausch der polaren Salicylidenderivate mit *ortho*-Hydroxynaphthylidenderivaten erhalten werden.

## **Teil II**

# **Ergebnisse und Diskussion**

# Kapitel 2

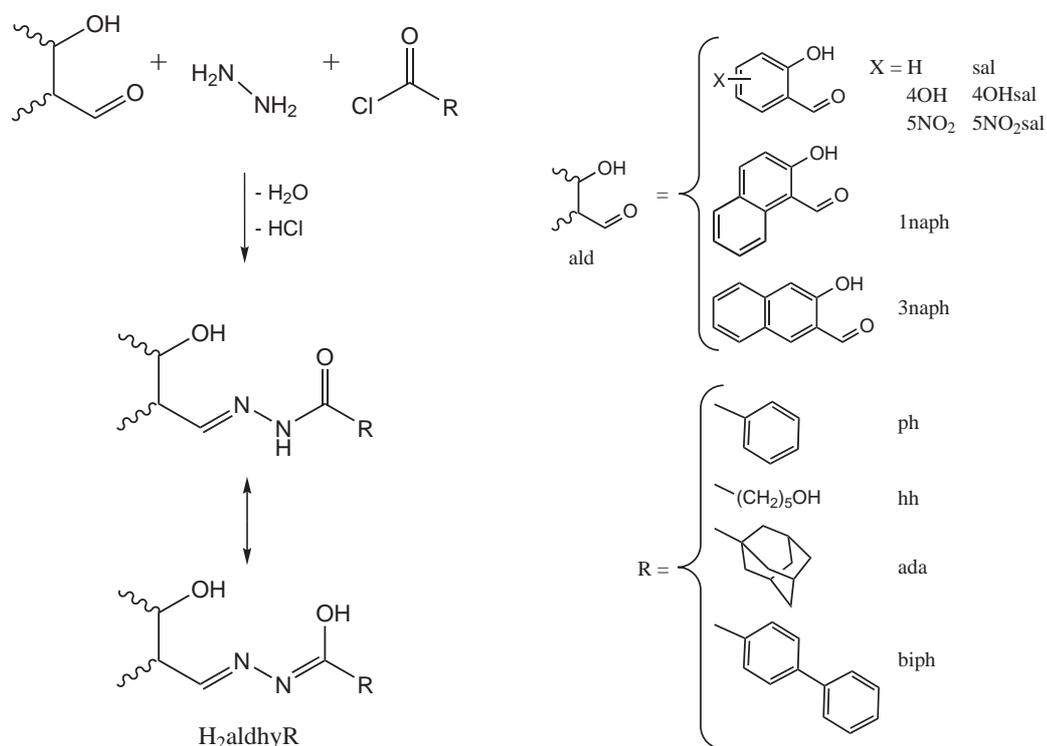
## Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Ligandsynthese

Basierend auf den bekannten tridentaten *N*-Salicylidenedrahydrazidliganden unserer Arbeitsgruppe wurden die in dieser Arbeit verwendeten Liganden entsprechend der obigen Aufgabenstellung (siehe Abschnitt 1.9) entwickelt.

Die einfache Synthese erfolgt durch die Schiff-Base-Kondensation eines apolaren Carbonsäurehydrazides (R) mit einem aromatischen *ortho*-Hydroxyaldehyd (ald) zu den Hydrazonliganden H<sub>2</sub>aldhyR (Abb. **2.1**). Die Ligandbausteine lassen sich leicht austauschen, was eine einfache Modifikation am Carbonsäurehydrazidrest R bzw. am Aldehydrest ald der Liganden ermöglicht. Die Phenyl-, Hydroxyhexyl-, Adamantan- und Biphenylreste<sup>[145]</sup> können über die entsprechenden Carbonsäurederivate eingeführt werden. Zusätzlich werden die apolaren *ortho*-Hydroxynaphthylidenderivate 2-Hydroxy-1-naphthyl und 2-hydroxy-3-naphthyl anstatt der polaren Salicylidenderivate verwendet.

Der Benzoessäuresalicylidenedrahydrazid-Ligand H<sub>2</sub>salhyph (**1**) und der entsprechende *cis*-Dioxovanadium(v)komplex K[VO<sub>2</sub>(salhyph)] (**2**) sind aus Vorarbeiten von W. Plass, H. P. Yozgatli und A. Pohlmann bekannt.<sup>[146]</sup> Die Schiff-Base-Kondensation von 2-Hydroxy-

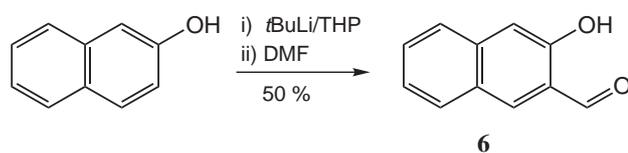


**Abbildung 2.1:** Synthese der *ortho*-Hydroxyaldehydehydrazonliganden  $H_2aldhyR$  und Tautomerisierung.

1-naphthylidenaldehyd mit dem bekannten aliphatischen 6-Hydroxy-hexansäurehydrazid<sup>[147]</sup> liefert den Liganden 6-Hydroxy-hexansäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid (**3**) in guter Ausbeute von 81%.

Die Herstellung des 1-Adamantancarbonsäurehydrazids (**4**) und des Biphenyl-4-carbonsäurehydrazids (**5**)<sup>[145]</sup> erfolgt durch Umsatz der entsprechenden Carbonsäurechloride in überschüssigem Hydrazinmonohydrat und anschließender Umkristallisation. Die Synthese mittels Carbonsäureester ist aufgrund ihrer geringen Reaktivität nicht möglich.

Die *ortho*-Hydroxyaldehyde sind kommerziell erhältlich. Lediglich der 2-Hydroxy-3-naphthylaldehyd (**6**) wird durch aromatische *ortho*-Lithiierung von 2-Hydroxy-naphthol mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydropyran und anschließender Umsetzung mit Dimethylformamid hergestellt (Abb. **2.2**).<sup>[148]</sup> Die Schiff-Base-Kondensations der *ortho*-Hydroxyaldehyde und der Carbonsäurehydrazide erfolgt bei Raumtemperatur in alkoholischer Lösung.



**Abbildung 2.2:** Synthese des 2-Hydroxy-3-naphthylaldehyds (**6**).<sup>[148]</sup>

So können die Adamantanderivate H<sub>2</sub>salhyada (**7**), H<sub>2</sub>1naphhyada (**8**) und H<sub>2</sub>3naphhyada (**9**) in Methanol mit Ausbeuten von ca. 90% und die Biphenylderivate H<sub>2</sub>salhybiph (**10**)<sup>[145]</sup> (85%), H<sub>2</sub>1naphhybiph (**11**) (76%), H<sub>2</sub>4OHSalhybiph (**12**) (72%), H<sub>2</sub>3naphhybiph (**13**) (81%) und H<sub>2</sub>5NO<sub>2</sub>salhybiph (**14**) (95%) in Ethanol hergestellt werden.

## 2.2 *cis*-Dioxovanadium(v)komplex mit H<sub>2</sub>1naphhyhh

Die Synthese des *cis*-Dioxovanadium(v)komplexes K[VO<sub>2</sub>(1naphhyhh)] (**15**) erfolgt durch stöchiometrischen Umsatz des Liganden H<sub>2</sub>1naphhyhh (**3**) mit KVO<sub>3</sub> in Methanol bei 65 °C. Nach drei Tagen kann der vollständige Umsatz anhand des Auflörens des KVO<sub>3</sub> festgestellt werden. Die Isolierung des Komplexes erfolgt, nach dem Einengen der orangen Lösung zur Trockne, durch Umkristallisation des Rückstandes aus Acetonitril/Methanol in guter Ausbeute (87%).

### 2.2.1 Analytik

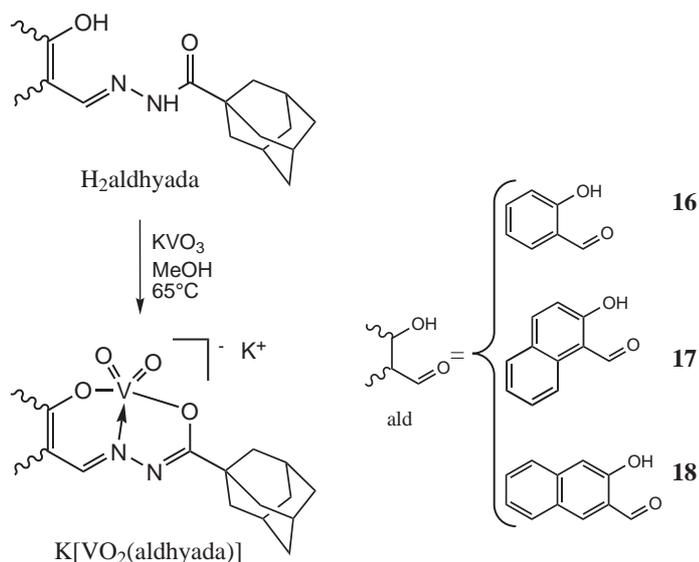
Anhand der Elementaranalyse und der <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie kann die Einheitlichkeit des gebildeten Komplexes nachgewiesen werden. Aufgrund der zweifachen Deprotonierung des Liganden sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes keine Resonanzen der chemischen Verschiebungen der phenolischen OH-Gruppe und des Amidprotons vorhanden. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum ist signifikant für die Bildung der *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit. Die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -530 ppm in DMSO-d<sub>6</sub> mit einer Halbwertsbreite  $\nu_{1/2}$  von 780 Hz ist für anionische Kaliumkomplexe dieser Art

von Liganden typisch.<sup>[147]</sup>

## 2.3 *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe der Adamantan- derivate

Die *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe  $K[VO_2(\text{sallyada})]$  (**16**),  $K[VO_2(\text{1naphhyada})]$  (**17**) und  $K[VO_2(\text{3naphhyada})]$  (**18**) werden in Methanol durch stöchiometrischen Umsatz von  $KVO_3$  und dem jeweiligen Liganden  $H_2\text{sallyada}$  (**7**),  $H_2\text{1naphhyada}$  (**8**) bzw.  $H_2\text{3naphhyada}$  (**9**) unter Erwärmen zum Rückfluss hergestellt (Abb. **2.3**). Aus den orangefelben Lösungen können die Komplexe durch Kristallisation in guten Ausbeuten von ca 60% erhaltenen werden.

Für **16** und **17** wurden die Kristallstrukturen bestimmt.



**Abbildung 2.3:** Synthese der *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe  $K[VO_2(\text{aldhyada})]$  der 1-Adamantancarbonsäurehydrazidderivate.

### 2.3.1 NMR Spektroskopie

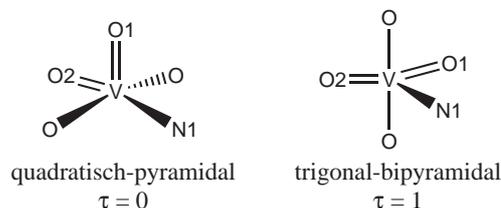
Die Einheitlichkeit der gebildeten Adamantankomplexe **16**, **17** und **18** kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aufgrund der zweifachen Deprotonierung der Liganden sind in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe keine Resonanzen für die phenolische OH-Gruppe und das Amidproton vorhanden. Die Resonanzen im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum für **16** von -539 ppm in Methanol- $\text{d}_4$ , und für **17** und **18** von ca. -530 ppm in DMSO- $\text{d}_6$  sind signifikant für die Bildung der *cis*- $\text{VO}_2^+$ -Einheit. Die Halbwertsbreiten  $\nu_{1/2}$  der Resonanzen liegen ebenfalls im erwarteten Bereich von 150 Hz in Methanol- $\text{d}_4$  und zwischen 670 und 800 Hz in DMSO- $\text{d}_6$ .

### 2.3.2 Kristallstrukturen

Die mittels Kristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**16**) ist in Abbildung **2.5** und die Molekülstruktur von  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyada})]$  (**17**) in Abbildung **2.8** dargestellt.

Die Vanadiumatome der beiden Komplexe haben eine pentagonale Koordinationsumgebung. Die Liganden stellen in ihrer dianionischen Form drei Donoratome bereit, das deprotonierte Phenolat-Sauerstoffatom  $\text{O}i3$ , das deprotonierte Amid-Sauerstoffatom  $\text{O}i4$  und das Imin-Stickstoffatom  $\text{N}i1$  ( $i$  = Molekülnummer). Diese  $\text{O}i3$ - $\text{N}i1$ - $\text{O}i4$ -Ebene der Ligandendonoren bildet zusammen mit dem Oxo-Sauerstoffatom  $\text{O}i2$  eine tetragonale Grundfläche. Das Oxo-Sauerstoffatom  $\text{O}i1$  besetzt die axiale Position, so dass eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung entsteht. Diese ist durch  $\tau$ -Werte zwischen 0.00 und 0.20 charakterisiert (für eine ideale quadratische Pyramide wäre  $\tau = 0$  und für eine ideale trigonale Bipyramide wäre  $\tau = 1$ , siehe Abb. **2.4**).

Die Bindungslängen und -winkel der beiden Komplexe unterscheiden sich wenig und liegen im Bereich für anionische *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe mit diesem Ligandtyp (Tab. **2.1**).<sup>[147]</sup> Aus früheren Arbeiten für neutrale bzw. anionische *cis*-Dioxovanadium(v)-



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung einer quadratisch-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung am Vanadium und daraus resultierende  $\tau$ -Werte ( $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , wobei  $\beta > \alpha$  die größten Winkel sind).

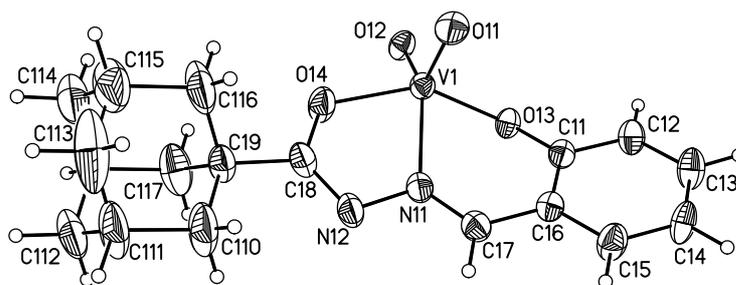
komplexe mit Salicylidenhydrazidliganden<sup>[147]</sup> sind Bindungslängen ( $V_i-O_{i4}$ ,  $O_{i4}-C_{i8}$ ,  $N_{i1}-N_{i2}$  und  $N_{i2}-C_{i8}$ ) und -winkel ( $C_{i8}-N_{i2}-N_{i1}$ ) bekannt, die den anionischen Charakter der Komplexe eindeutig beweisen. Durch die Protonierung der Neutralkomplexe am  $N_2$  sind die Bindungen  $N_{i1}-N_{i2}$  (ca. 139 pm) und  $O_{i4}-C_{i8}$  (127 pm) signifikant kürzer als in den anionischen Komplexen mit 140.3 pm ( $N_{i1}-N_{i2}$ ) und 130–132 pm ( $O_{i4}-C_{i8}$ ). Die Amidbindung  $N_{i2}-C_{i8}$  verlängert sich hingegen durch den Verlust des Doppelbindungscharakters von 130–131 pm in den anionischen auf 132 pm in den neutralen Komplexen, was auch eine Verlängerung der  $V_i-O_{i4}$  Bindung von 196 pm auf 203 pm zur Folge hat. Der Winkel  $C_{i8}-N_{i2}-N_{i1}$  beträgt in den Neutralkomplexen ca.  $114^\circ$  und in den anionischen Komplexen  $108-109^\circ$ .<sup>[146,147]</sup>

**Tabelle 2.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) der Komplexe **16** und **17** zum Beweis des anionischen Charakters der Komplexe.

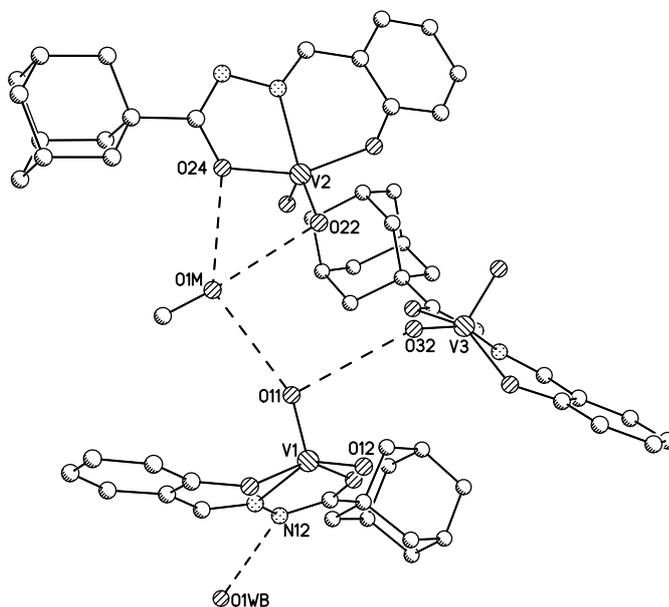
Molekül	K[VO <sub>2</sub> (salhyada)] ( <b>16</b> )			K[VO <sub>2</sub> (1naphhyada)] ( <b>17</b> )		
	1	2	3	1	2	
$V_i-O_{i4}$	195.7(3)	195.7(3)	196.5(3)	$V_i-O_{i4}$	197.04(19)	196.47(18)
$O_{i4}-C_{i8}$	130.1(5)	130.1(5)	131.9(4)	$O_{i4}-C_{i12}$	132.3(3)	131.7(3)
$N_{i1}-N_{i2}$	140.3(4)	140.3(4)	140.4(4)	$N_{i1}-N_{i2}$	140.8(3)	140.5(3)
$N_{i2}-C_{i8}$	130.1(5)	130.1(5)	130.7(5)	$N_{i2}-C_{i12}$	128.3(3)	129.5(3)
$C_{i8}-N_{i2}-N_{i1}$	108.1(3)	108.6(3)	107.6(3)	$C_{i12}-N_{i2}-N_{i1}$	109.0(2)	108.6(2)

$\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**16**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle befinden sich drei unabhängige Moleküle  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$ , zwei Methanolmoleküle und ein fehlgeordnetes Wassermolekül. Die unterschiedlichen  $\tau$ -Werte von 0.01, 0.17 und 0.14 spiegeln die Unterschiede in den Bindungswinkeln der drei unabhängigen Moleküle der Elementarzelle wieder. In Molekül 1 und 3 befinden sich die Oxo-Atome  $\text{O}i2$  ( $i = 1, 3$ ) nahe der  $\text{O}i3\text{-N}i1\text{-O}i4$ -Ebene. Im Molekül 1 liegt  $\text{O}12$  16 pm unterhalb dieser Ebene entgegen dem über der Ebene befindlichen  $\text{O}11$  verschoben und im Molekül 3 liegt  $\text{O}32$  16 pm über der  $\text{O}33\text{-N}31\text{-O}34$ -Ebene in Richtung  $\text{O}31$  verschoben. Das Oxo-Atom  $\text{O}22$  im Molekül 2 ist im Gegensatz zu den beiden anderen Oxo-Atomen  $\text{O}i2$  mit 47 pm weit unterhalb die Ligandenebene ausgelenkt.

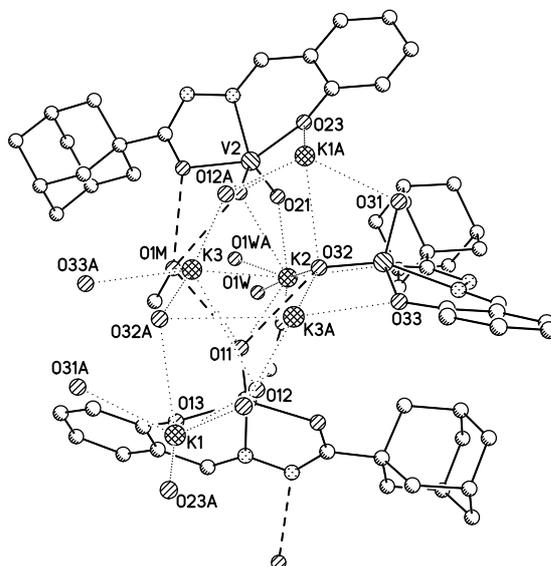
Zwischen den OH-Gruppen der Lösungsmittelmoleküle und den Sauerstoffatomen der drei Komplexionen der asymmetrischen Einheit bilden sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. **2.6**). Die Kristallstruktur wird durch interionische Wechselwirkungen der Ligandsauerstoffatome mit den Kaliumionen stabilisiert (Abb. **2.7**).



**Abbildung 2.5:** Darstellung des Komplexanions und des Nummerierungsschemas anhand von Molekül 1 von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**16**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

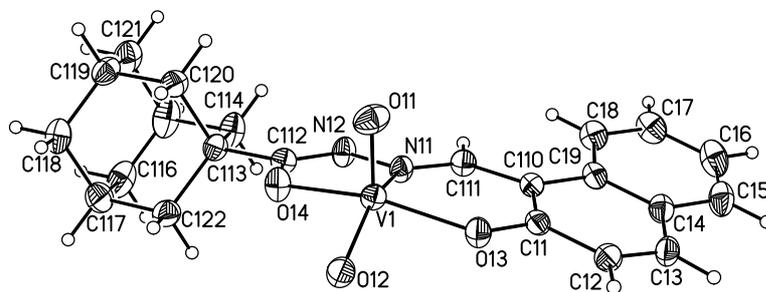


**Abbildung 2.6:** Wasserstoffbrückenbindungen von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})] \cdot \frac{2}{3}\text{MeOH} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  (**16**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

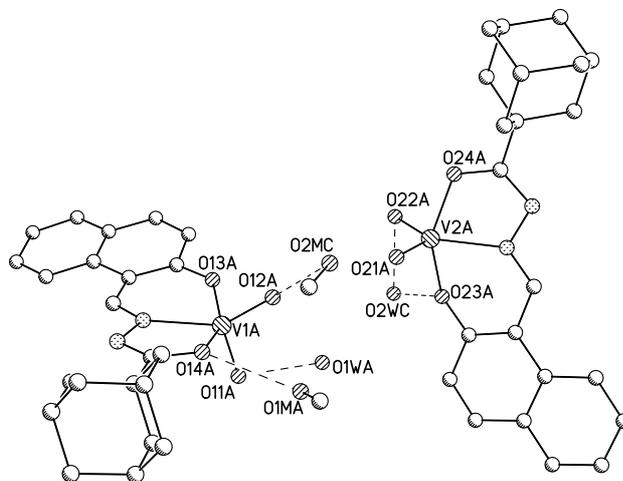


**Abbildung 2.7:** Wasserstoffbrückenbindungen und Umgebung der Kaliumionen von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})] \cdot \frac{2}{3}\text{MeOH} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  (**16**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien und die Wechselwirkungen zu den Kaliumionen als gepunktete Linien dargestellt.

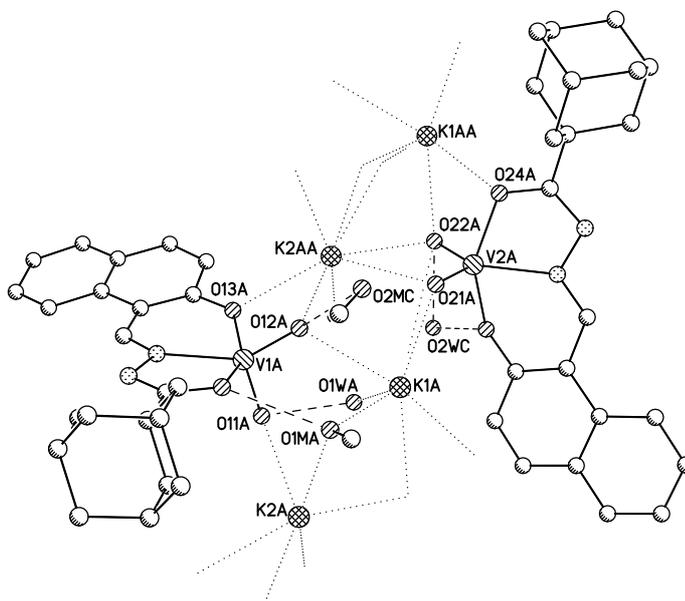
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{1naphhyada})]$  (**17**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{1naphhyada})]$ , 1.25 Methanol- und zwei Wassermoleküle. Die verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung der beiden Moleküle ist durch die  $\tau$ -Werte von 0.15 und 0.12 charakterisiert. Beide Moleküle unterscheiden sich strukturell wenig, die  $\text{O}i2$  Atome ( $i = 1, 2$ ) liegen 40 pm unterhalb der  $\text{O}i3\text{--N}i1\text{--O}i4$ -Ebene in entgegengesetzter Richtung zu  $\text{O}i1$ . Die Sauerstoffatome der Komplexe bilden im Vergleich zu **16** keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sondern nur Wasserstoffbrückenbindungen zu den OH-Gruppen der Lösungsmittelmoleküle (Abb. **2.9**). In der Kristallstruktur bilden sich Ketten der Komplexe, welche durch interionische Wechselwirkungen der Sauerstoffatome mit den Kaliumionen verbunden sind (Abb. **2.10**).



**Abbildung 2.8:** Darstellung des Komplexanions und des Nummerierungsschemas anhand von Molekül 1 von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{1naphhyada})]$  (**17**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.



**Abbildung 2.9:** Wasserstoffbrückenbindungen von  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyada})] \cdot \frac{5}{8}\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**17**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 2.10:** Wasserstoffbrückenbindungen und Umgebung der Kaliumionen von  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyada})] \cdot \frac{5}{8}\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**17**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien und die Wechselwirkungen zu den Kaliumionen als gepunktete Linien dargestellt.

## 2.4 *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe der Biphenylderivate

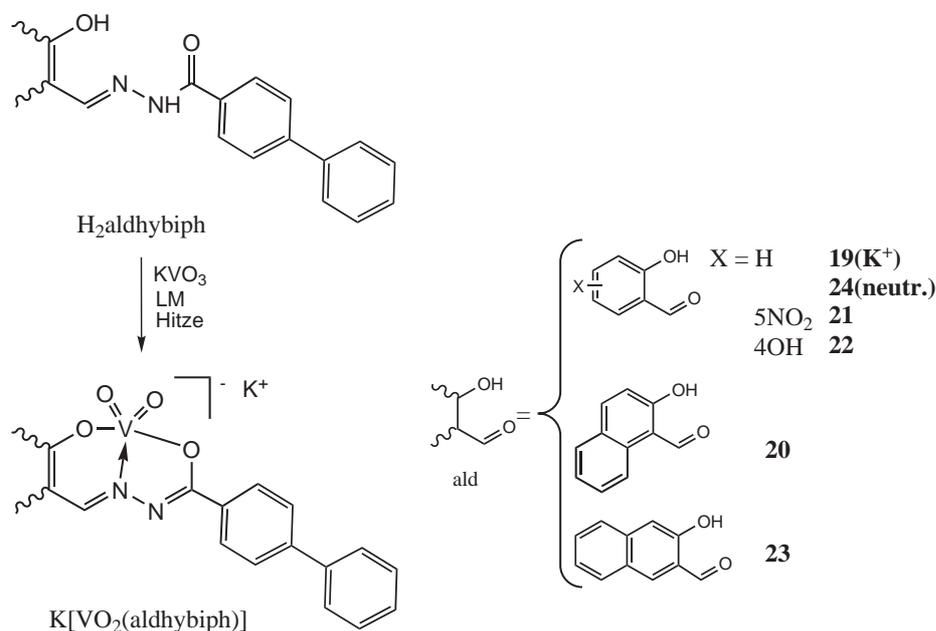
Die Synthese der Komplexe mit Biphenylrest erfolgt analog den Adamantankomplexen durch stöchiometrischen Umsatz der Liganden mit  $\text{KVO}_3$  (Abb. **2.11**).  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sallybiph})]$  (**19**)<sup>[145]</sup> bildet sich in einer Methanol/Aceton-Mischung und  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhybiph})]$  (**20**) bzw.  $\text{K}[\text{VO}_2(5\text{NO}_2\text{sallybiph})]$  (**21**) in Ethanol nach jeweils zwei Tagen unter Erwärmen zum Rückfluss. Für die Darstellung von  $\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsallybiph})]$  (**22**) und  $\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhybiph})]$  (**23**) wird die Suspension aus Ligand und  $\text{KVO}_3$  in Methanol für wenige Minuten in der Mikrowelle erhitzt. Der Neutralkomplex  $[\text{VO}_2(\text{Hsallybiph})]$  (**24**) wird durch Umsatz des Liganden mit  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in einer Methanol/Aceton-Mischung für einen Tag unter Erwärmen zum Rückfluss hergestellt, wobei der entsprechende Ammoniumkomplex nicht synthetisiert werden konnte.<sup>[145]</sup>

Die Komplexe können aus den gelben Lösungen in guten Ausbeuten bis zu 75% isoliert werden. Im Fall von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sallybiph})]$  (**19**) werden aus einem Wasser/Aceton-Gemisch für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.<sup>[145]</sup>

### 2.4.1 NMR Spektroskopie

Die Einheitlichkeit der gebildeten anionischen Biphenylkomplexe **19**,<sup>[145]</sup> **20**, **21**, **22** und **23** kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{DMSO-d}_6$  nachgewiesen werden. Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren sprechen für die Bildung der *cis*- $\text{VO}_2^+$ -Einheit mit einer erwarteten Resonanz von ca. -530 ppm und typischen Halbwertsbreiten  $\nu_{1/2}$  von 980 bis 1140 Hz.

Im Fall des Neutralkomplexes  $[\text{VO}_2(\text{Hsallybiph})]$  (**24**) ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Resonanz des protonierten Amidstickstoffs bei einer Verschiebung von 8.8 ppm zu finden, was beweist, dass es sich nicht um den Ammoniumkomplex handelt.<sup>[145]</sup> Anhand der Resonanz bei -536 ppm ( $\nu_{1/2} = 900$  Hz) im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum kann die Bildung



**Abbildung 2.11:** Synthese der *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{aldhybiph})]$  und  $[\text{VO}_2(\text{Hsalhybiph})]$  (Verwendung von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  statt  $\text{KVO}_3$ ) der Biphenyl-4-carbonsäurehydrazidderivate.

der *cis*- $\text{VO}_2^+$ -Einheit belegt werden. Ein zweites Signal bei -582 ppm im Spektrum von **24** deutet auf die für ähnliche Neutralkomplexe beobachtete Bildung eines assoziierten Komplexdimers hin.<sup>[149]</sup>

### 2.4.2 Kristallstruktur<sup>[150]</sup>

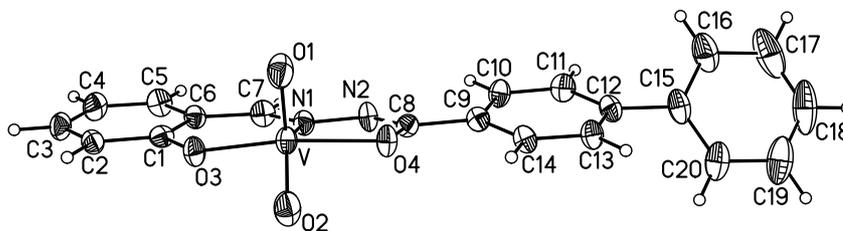
Der Komplex  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sallybiph})]$  (**19**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sallybiph})]$  und vier Wassermoleküle. Die Struktur des Komplexanions ist in Abbildung **2.12** dargestellt. Die Koordination des Vanadiumzentrums ist analog der oben beschriebenen *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe mit Adamantanrest. Das Vanadiumatom hat eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung welche durch einen  $\tau$ -Wert von 0.32 charakterisiert ist. Das Oxo-Atom O2 befindet sich 78 pm unterhalb der Ebene der Donoratome des Liganden, wie der große  $\tau$ -Wert und die damit verbundene größere Abwei-

chung von der idealen quadratisch-pyramidalen Koordination zeigen. Die Bindungslängen und -winkel sind ebenfalls, wie bei den Komplexen mit Adamantanrest, im erwarteten Bereich für anionische *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe mit Salicylidenhydrazidliganden (siehe Tabelle **2.2**).

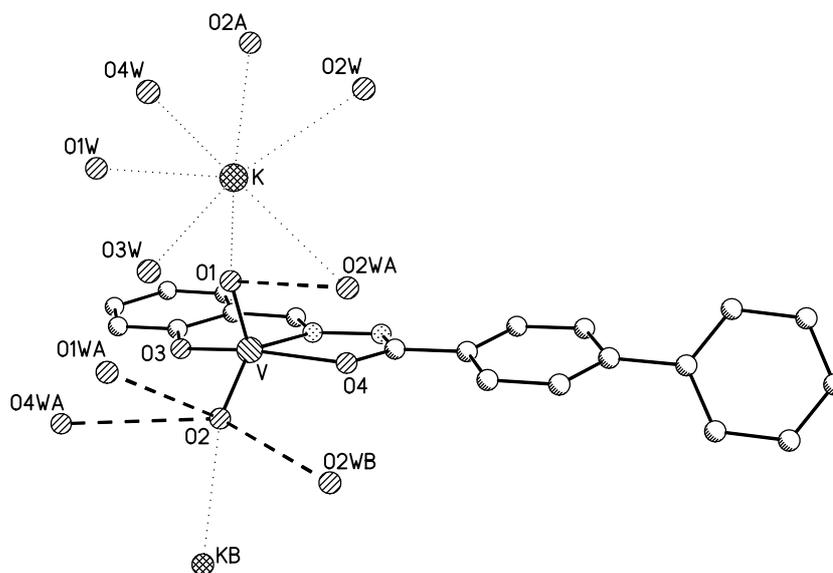
Die Oxo-Gruppen des Komplexes **19** bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den vier Wassermolekülen (Abb. **2.13**). In der Kristallstruktur sind die Komplexe zu Ketten gepackt (Abb. **2.14**), welche zum einen durch interionische Wechselwirkungen der Kaliumionen und zum anderen durch  $\pi$ - $\pi$  (330–370 pm) und CH- $\pi$  (ca. 350 pm) Wechselwirkungen der Aromaten aufgebaut sind. Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung führt zu einer Verdrehung der Benzolringe um 50° gegeneinander. Der direkt mit dem Hydrazidrest verbundene Benzolring des Biphenylrestes ist dagegen fast koplanar zur Ligandenebene mit einem Dieederwinkel von 8°.

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) des Komplexes K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**19**).

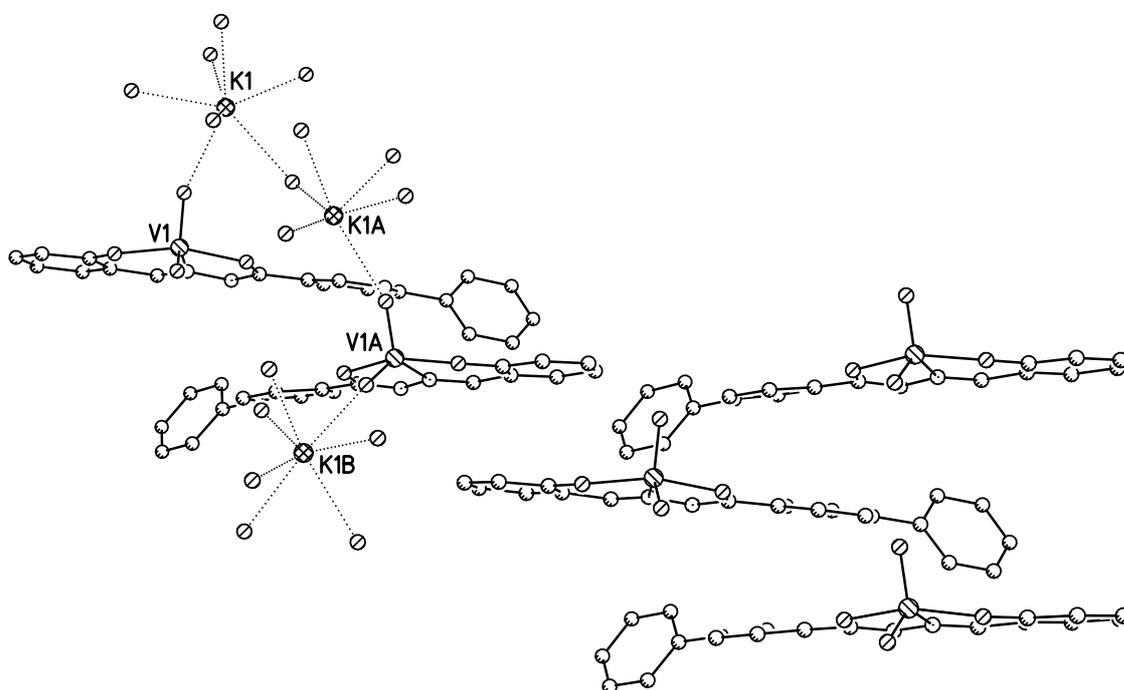
V–O1	161.7(2)	O4–C8	131.8(3)
V–O2	163.4(2)	N1–C7	1.291(4)
V–O3	192.45(19)	N1–N2	140.7(3)
V–O4	199.18(19)	N2–C8	129.8(4)
V–N1	212.2(2)		
O1–V–O2	109.26(12)	O1–V–N1	114.12(11)
O1–V–O3	101.19(10)	O2–V–N1	135.94(11)
O2–V–O3	95.84(10)	O3–V–N1	83.28(9)
O1–V–O4	97.92(10)	O4–V–N1	174.03(9)
O2–V–O4	93.10(10)	C8–N2–N2	109.0(2)
O3–V–O4	154.86(9)	C7–N1–N	114.5(3)



**Abbildung 2.12:** Darstellung des Komplexanions und des Nummerierungsschemas von  $K[VO_2(\text{salhybiph})]$  (**19**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.



**Abbildung 2.13:** Wasserstoffbrückenbindungen und Umgebung des Kaliumions von  $K[VO_2(\text{salhybiph})] \cdot 4H_2O$  (**19**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien und die Wechselwirkungen zu den Kaliumionen sind als gepunktete Linien dargestellt.

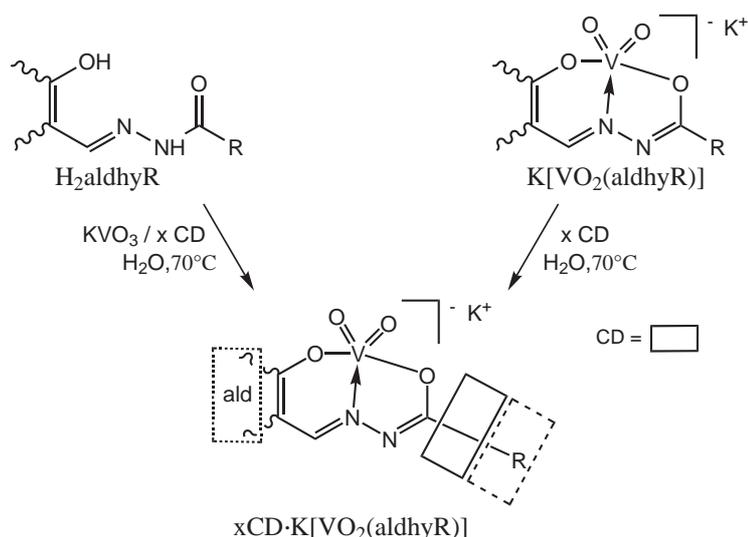


**Abbildung 2.14:** Packung im Kristall von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**19**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wechselwirkungen zu den Kaliumionen sind als gepunktete Linien dargestellt.

## 2.5 Einschlussverbindungen

Die Synthese der chiralen 1:1 bzw. 2:1 Einschlussverbindungen  $x\text{CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{aldhyR})]$  der Cyclodextrine mit *cis*-Dioxovanadium(v)komplexen kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen (Abb. 2.15). Zum einen wird in einer Ein-Topf-Reaktion Kaliumvanadat ( $\text{KVO}_3$ ), Hydrazonligand ( $\text{H}_2\text{aldhyR}$ ) und 1 oder 2 Äquivalente Cyclodextrin in wässriger Lösung bei  $70^\circ\text{C}$  umgesetzt. Dabei bilden sich in situ die *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{aldhyR})]$ , welche anschließend mit den Cyclodextrinen zu den Einschlussverbindungen reagieren. Zum anderen können die Komplexe direkt mit Cyclodextrin in Wasser umgesetzt werden.

Die Einschlussverbindungen werden mittels NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-,  $^{51}\text{V}$ -NMR-, ROESY-, NOESY- bzw. DOSY NMR-Spektren) auf ihre Integrität in Lösung untersucht. In den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der in situ hergestellten Komplexe wird die Vollständigkeit des Umsatzes der Liganden mit dem  $\text{KVO}_3$  deutlich.



**Abbildung 2.15:** Allgemeines Syntheschema der Einschlussverbindungen  $x\text{CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{aldhyR})]$  ( $x = 1, 2$ ;  $\text{CD} = \alpha$ - oder  $\beta$ -CD).

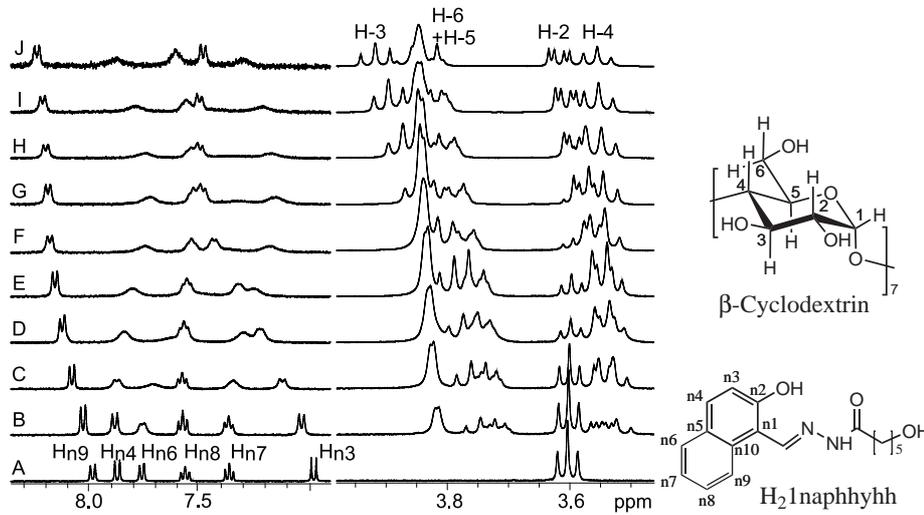
Zusätzlich kann das Wirt-Gast-Verhältnis anhand des Integralverhältnisses der Protonenverschiebungen des Cyclodextrinwirt- und des Komplextgastmoleküls bestimmt werden. Die Einheitlichkeit des Vanadiumkomplexes ist im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Die supramolekulare Wechselwirkung der Einschlussverbindung in Lösung kann u.a. durch NMR-Titrationsexperimente nachgewiesen werden. Durch Titration der Gastkomponente mit steigenden Wirtmengen kann anhand der Veränderung der NMR-Resonanzen eine Aussage über die supramolekulare Interaktion der beiden Verbindungen getroffen werden. Protonen, deren Resonanzen weit verschoben sind, gehören zu dem Molekülteil der am supramolekularen Einschluss teilnimmt. Weiterhin kann aus den Titrationsexperimenten die Wirt-Gast-Stöchiometrie ermittelt werden. Der Kern-Overhauser-Effekt bietet eine weitere Methode die supramolekulare Wechselwirkung der Einschlussverbindung zu zeigen. Dieser Kopplungseffekt von räumlich benachbarten Protonen wird in der NOESY-Spektroskopie (*Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) bzw. ROESY-Spektroskopie (*Rotating-frame nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) genutzt. Anhand der signifikanten Korrelationspeaks in den entsprechenden Spektren kann eine Aussage über die Orientierung der Wirtmoleküle getroffen werden. Die NMR-spektroskopische Unterscheidung der Resonanzen von Molekülen mittels diffusionsabhängiger NMR-Spektroskopie (DOSY: *Diffusion Ordered Spectroscopy*) zeigt die Aggregation der Wirt-Gast-Verbindung. Infolge des Einschlusses sollte nur eine Spezies zu erkennen sein. Die Untersuchung der Einschlussverbindungen im Festkörper mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) liefert zusätzlich zur Elementaranalyse Hinweise über vorhandene Mengen an Lösungsmittel. Darüber hinaus werden Unterschiede in Schmelz- und Zersetzungsverhalten im Vergleich zu den reinen Gast- bzw. Wirtmolekülen aufgezeigt. Mittels Einkristallstrukturanalyse kann die exakte Topologie der Wirt-Gast-Verbindungen im Festkörper untersucht werden.

### 2.5.1 Voruntersuchungen zu den Einschlussverbindungen

Anhand der NMR-Titration der beiden einfachen Komplexe  $K[VO_2(1naphhyhh)]$  (**15**) und  $K[VO_2(salhyph)]$  (**2**) mit  $\beta$ -CD soll zum einen gezeigt werden, dass der Naphthylidenrest als Gastmolekül für Cyclodextrine geeignet ist und zum anderen kann anhand des Benzoessäuresalicylidenhydrazidkomplexes  $K[VO_2(salhyph)]$  das Verhalten der Benzoessäurehydrazidkomplexe bei der Reaktion mit CD in Wasser untersucht werden.

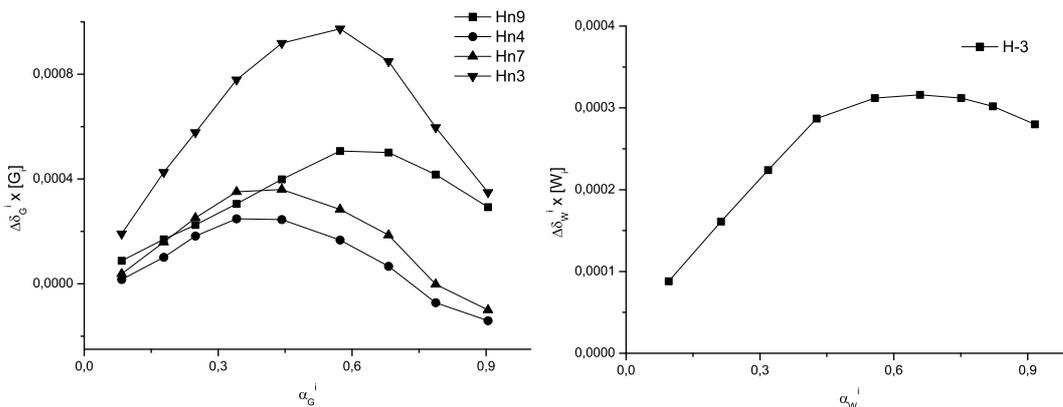
#### NMR-Titrations von $K[VO_2(1naphhyhh)]$ (**15**) mit $\beta$ -Cyclodextrin

Durch die Titration von  $K[VO_2(1naphhyhh)]$  (**15**) mit  $\beta$ -CD in  $D_2O$  kann die supra-molekulare Wechselwirkung des 2-Hydroxy-1-naphthylidenrestes mit dem CD-Wirt bewiesen werden. Dazu werden die Konzentrationen des Gastes  $[G]$  (**15**) und des Wirtes  $[W]$  ( $\beta$ -CD) so variiert, dass die Summe  $[W]+[G]$  gleich bleibt. Ausschnitte der erhaltenen NMR-Spektren sind in Abbildung **2.16** dargestellt. Im Bereich der CD- und der 2-Hydroxy-1-naphthylprotonen sind Resonanzen verschoben, während im Bereich der aliphatischen Protonen (nicht abgebildet) keine Veränderung im Verlauf der Titration auftritt. Von den im Inneren der Kavität befindlichen Protonen H-3 und H-5 des CD kann aufgrund von Überlagerung der Resonanzen für H-5 und H-6 nur die Änderung der chemischen Verschiebung für H-3 von  $\Delta\delta_{H-3}^{max} = 0.176$  ppm ermittelt werden (allg.:  $\Delta\delta^i = |\delta_{Mischung}^i - \delta_{frei}^i|$ ). Für die Resonanzen der Protonen Hn8 und Hn6 können wegen der zu geringen Veränderung bzw. wegen Überlagerung mit anderen Resonanzen keine Aussagen getroffen werden. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen der anderen 2-Hydroxy-1-naphthylprotonen während der Titration betragen  $\Delta\delta_{n9}^{max} = 0.214$  ppm,  $\Delta\delta_{n4}^{max} = 0.157$  ppm,  $\Delta\delta_{n7}^{max} = 0.224$  ppm und  $\Delta\delta_{n3}^{max} = 0.498$  ppm. Den jeweiligen Job-Plot (Abb. **2.17**) erhält man durch Auftragen des Produktes aus  $\Delta\delta_G^i$  und  $[G^i]$  gegen  $\alpha_G^i = [G^i]/([W^i]+[G^i])$  (links) bzw. von  $\Delta\delta_W^i$  und  $[W^i]$  gegen  $\alpha_W^i = [W^i]/([W^i]+[G^i])$  (rechts).<sup>[151]</sup> Aus den Job-Plots kann ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1 ermittelt werden. Die Verschiebungen der Resonanzen während der Titration von Komplex **15** mit  $\beta$ -CD



**Abbildung 2.16:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz) für Lösungen von  $\beta\text{-CD}:\mathbf{15}$  ( $[\text{W}]:[\text{G}]$ ; mM) A 0.0:5.0; B 0.5:4.7; C 1.0:3.7; D 1.5:3.2; E 2.1:2.8; F 2.5:2.0; G 3.0:1.6; H 3.5:1.2; I 4.0:0.9; J 4.5:0.4 und Nummerierungsschema des CD und des Liganden (links: Resonanzen des 2-Hydroxy-1-naphthylrestes; rechts: Resonanzen des CD).

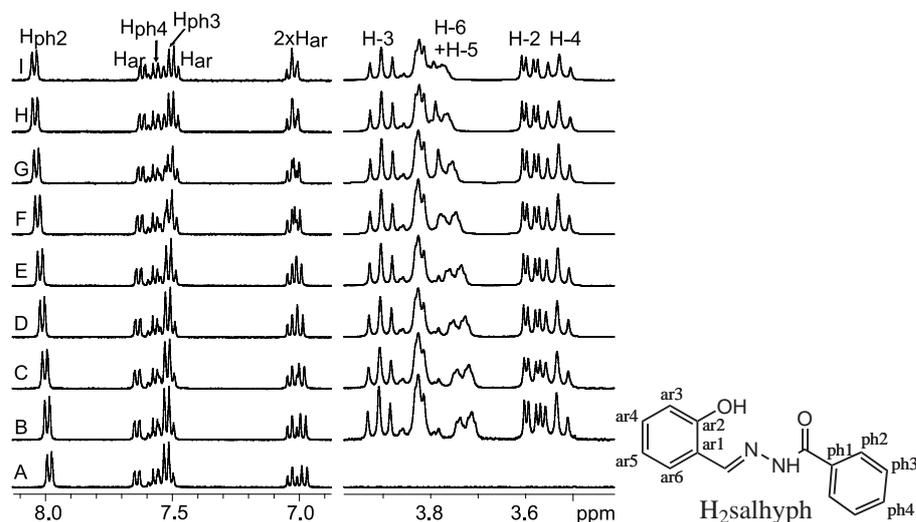
zeigt, dass der 2-Hydroxy-1-naphthylrest stark mit dem  $\beta\text{-CD}$  wechselwirkt und es zu einer supramolekularen Aggregation kommt. Der einfach zugängliche 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest ist somit als Gastkomponente für die Derivatisierung von *cis*-Dioxovanadium(v)-komplexen geeignet.



**Abbildung 2.17:** Job-Plot für die Bildung der Einschlussverbindung von  $\beta\text{-CD}$  und  $\mathbf{15}$  (links: für die Gastresonanzverschiebungen; rechts: für die Wirtresonanzverschiebungen).

### NMR-Titrationen von K[VO<sub>2</sub>(salhyph)] (**2**) mit $\beta$ -Cyclodextrin

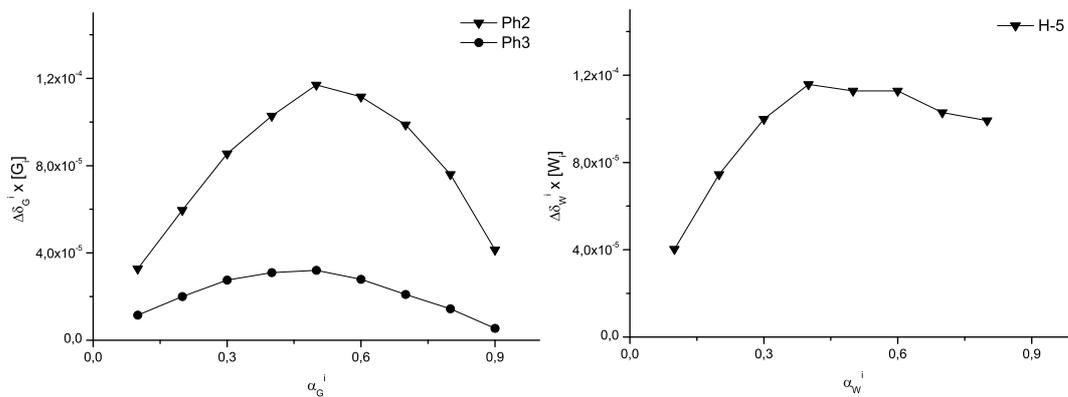
Die Titration von K[VO<sub>2</sub>(salhyph)] (**2**) mit  $\beta$ -CD in D<sub>2</sub>O ermöglicht die Untersuchung der supramolekularen Wechselwirkung der Benzoessäurehydrazidkomplexe mit CD. In den Ausschnitten der erhaltenen NMR-Spektren (Abb. **2.18**) ist zu erkennen, dass im Bereich der CD-Protonen Resonanzen verschoben sind. Im Bereich der aromatischen Protonen tritt kaum eine Veränderung im Verlauf der Titration auf, nur die Resonanzen der Phenylprotonen sind schwach verschoben. Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung des Phenylrestes mit dem CD. Die Veränderungen der chemischen Verschiebungen der in der Kavität befindlichen Protonen H-3 und H-5 ( $\Delta\delta_{H-3}^{max} = 0.004$  ppm,  $\Delta\delta_{H-5}^{max} = 0.067$  ppm) sind aufgrund dieser schwächeren Interaktion deutlich geringer als im Fall von K[VO<sub>2</sub>(1naphhyhh)] (**15**). Die Verschiebung der Resonanz für Hph4 kann wegen der Überlagerung mit den Salicylidenprotonenresonanzen nicht ermittelt werden. Für die übrigen Phenylprotonen betragen die Änderungen der chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta_{ph2}^{max} = 0.047$  ppm und  $\Delta\delta_{ph3}^{max} = 0.019$  ppm.



**Abbildung 2.18:** Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O (400 MHz) für Lösungen von  $\beta$ -CD:**2** ([W]:[G]; mM) A 0.0:5.0; B 0.5:4.5; C 1.0:4.0; D 1.5:3.4; E 2.0:3.0; F 2.5:2.5; G 3.0:2.0; H 3.5:1.5; I 4.0:1.0 und Nummerierungsschema des Liganden (links: Resonanzen des Phenylrestes; rechts: Resonanzen des CD).

Trägt man das Produkt aus  $\Delta\delta_G^i$  und  $[G^i]$  gegen  $\alpha_G^i = [G^i]/([W^i]+[G^i])$  bzw. das Produkt aus  $\Delta\delta_W^i$  und  $[W^i]$  gegen  $\alpha_W^i = [W^i]/([W^i]+[G^i])$  auf, erhält man die Job-Plots (Abb. 2.19). Das daraus ermittelte Wirt-Gast-Verhältnis beträgt 1:1.

Die Ergebnisse zeigen, dass der einfache Vertreter der Benzoessäurehydrazidkomplexe  $K[VO_2(\text{salhyph})]$  (**2**) eine supramolekulare Wechselwirkung mit dem  $\beta$ -CD eingeht, wobei die beobachtete Wechselwirkung sehr schwach ist. Bei Verwendung der besser in den CD-Ring passenden Adamantan-, Naphthyl- und Biphenylreste sollte diese Wechselwirkung stärker sein, was anhand des Titrationsexperiments von **15** mit  $\beta$ -CD für den 2-Hydroxy-1-naphthylrest bereits gezeigt werden konnte.



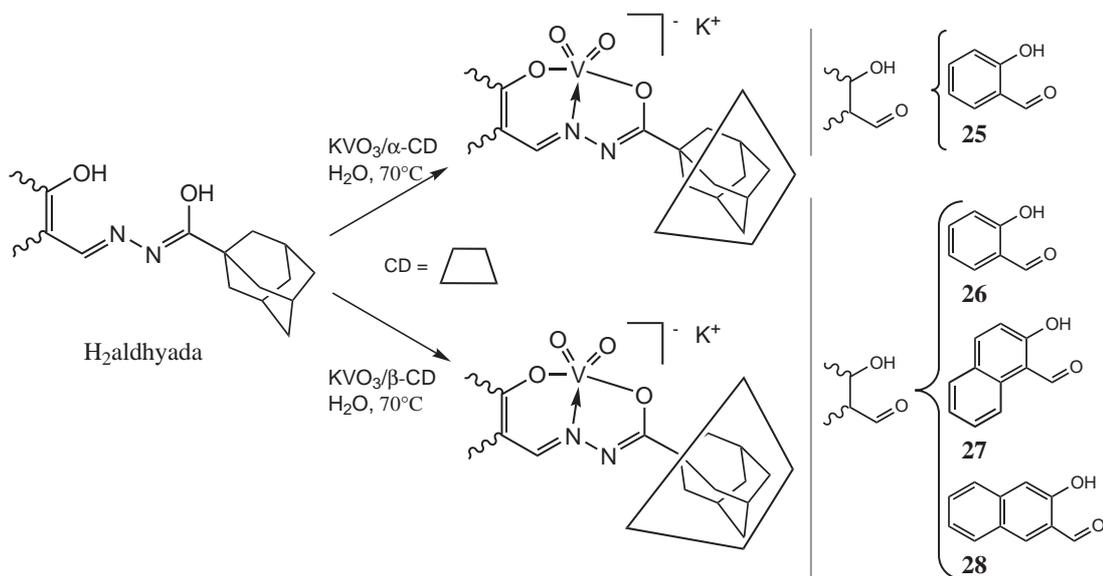
**Abbildung 2.19:** Job-Plot für die Bildung der Einschlussverbindung von  $\beta$ -CD und **2** (links: für die Gastresonanzverschiebungen; rechts: für die Wirtresonanzverschiebung).

### 2.5.2 Einschlussverbindungen der Adamantanderivate

Die Synthese der Einschlussverbindungen der Adamantanderivate erfolgt in einer Ein-Topf-Reaktion in wässriger Lösung bei 70 °C durch stöchiometrischen Umsatz von  $\text{KVO}_3$  mit den Liganden  $\text{H}_2\text{salhyada}$  (**7**),  $\text{H}_2\text{1naphhyada}$  (**8**) bzw.  $\text{H}_2\text{3naphhyada}$  (**9**) und CD (Abb. **2.20**). Die anfangs durch ungelösten Liganden trüben Reaktionsgemische klären im Verlauf der Bildung der Einschlussverbindungen auf. Aus den entstehenden gelben bis orangen Lösungen können  $\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**25**) (15%),  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**26**) (41%),  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{1naphhyada})]$  (**27**) (68%) und  $2\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{3naphhyada})]$  (**28**) (46%) als kristalline Substanzen in guten Ausbeuten isoliert werden.

Wie bereits erwähnt können die Komplexe auch direkt mit Cyclodextrin in Wasser zu den Einschlussverbindungen umgesetzt werden (siehe Exp. Teil für **26** Methode b).

Diese Variante bietet sich aufgrund des synthetischen Mehraufwandes nur an, wenn die entsprechenden Komplexe einfach zugänglich sind bzw. die in situ Variante nicht zum gewünschten Produkt führt.



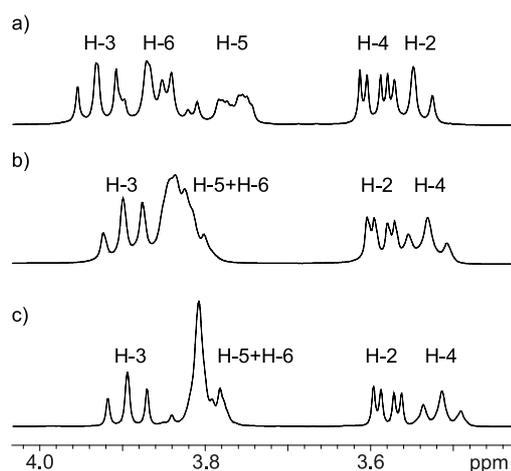
**Abbildung 2.20:** Synthese der Einschlussverbindungen  $x\text{CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{aldehyda})]$  ( $x = 1, 2$ ; CD =  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CD; ald = sal, 1naph oder 3naph).

Die Einschlussverbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie auf ihre Integrität in Lösung untersucht. Des Weiteren wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt und im Fall von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**) und  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**) konnten für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die zugehörigen Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 2.5.2.1 NMR-Untersuchungen in Lösung

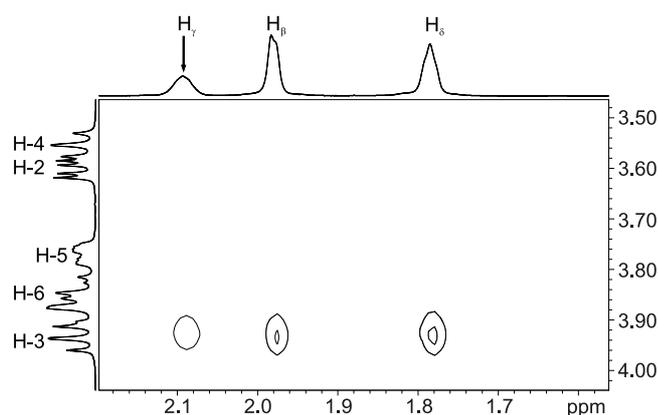
#### $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**)

Die <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren von **25** sind signifikant für die Bildung der *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit, mit einer <sup>51</sup>V-NMR-Resonanz von -535 ppm ( $\nu_{1/2}$  = 788 Hz) in D<sub>2</sub>O. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Einschlussverbindung ist eine Veränderung der chemischen Verschiebung der Resonanzen des  $\alpha$ -CD im Vergleich zum freien Wirt erkennbar (Vergleich a und c in Abb. **2.21**). Die Resonanzen für H-3 und H-6 sind schwach tieffeld- und die Resonanzen für H-5 hochfeldverschoben.



**Abbildung 2.21:** Ausschnitt der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O (400 MHz) des Bereichs der CD-Protonen von a)  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**), b)  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**26**) und c)  $\beta$ -CD.

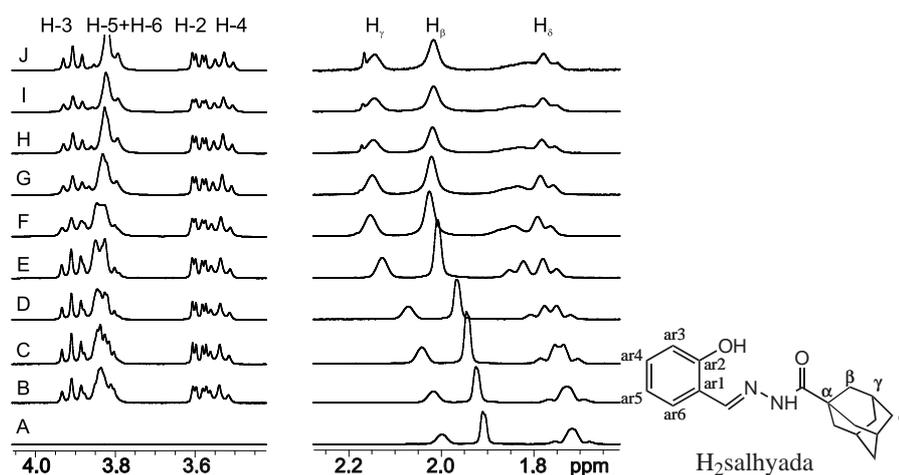
Die Struktur der Einschlussverbindung in Lösung kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden. Anhand des Integralverhältnisses der Protonenresonanzen des Komplexes und des  $\alpha$ -CD ergibt sich ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1. Im ROESY-NMR-Spektrum ist die supramolekulare Wechselwirkung zwischen den Protonen des Vanadiumkomplexes und den Protonen des  $\alpha$ -CD deutlich erkennbar (Abb. 2.22). Es sind Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Adamantanprotonen und dem in den CD-Hohlraum hineinragenden H-3 des  $\alpha$ -CD vorhanden. Die fehlende Wechselwirkung der Adamantanprotonen mit dem ebenfalls im CD-Hohlraum befindlichen H-5 beweist, dass das CD-Molekül mit den sekundären OH-Gruppen an C-2 und C-3 in Richtung des Gastes angeordnet ist. Der Adamantanrest ragt nur teilweise in den Hohlraum hinein. Da keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der aromatischen Protonen des Salicylidenrestes des Komplexes und den Resonanzen des  $\alpha$ -CD vorhanden sind, befindet sich das Wirtmolekül nicht in diesem Bereich des Gastes. Die diffusionsabhängige NMR-Spektroskopie (DOSY) beweist ebenfalls deutlich die Integrität dieser 1:1 Einschlussverbindung in Lösung, da nur eine Spezies detektiert wird.



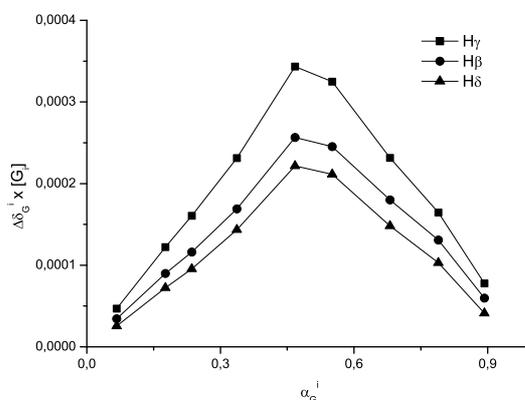
**Abbildung 2.22:** Ausschnitt des ROESY-NMR-Spektrums von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**) in D<sub>2</sub>O (400 MHz).

$\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (26)

*NMR-Titration von 16:* Die supramolekulare Wechselwirkung der Einschlussverbindung von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (26) kann mittels Titration von K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (16) mit  $\beta$ -CD in D<sub>2</sub>O untersucht werden. Ausschnitte der erhaltenen NMR-Spektren sind in Abbildung 2.23 dargestellt. Im Bereich der CD- und Adamantanprotonen sind Resonanzen verschoben, während im Bereich der aromatischen Protonen (nicht abgebildet) keine Veränderung im Verlauf der Titration auftritt. Wie bei der Titration von 15 kann aufgrund von Überlagerung der Resonanzen für H-5 und H-6 nur die Änderung der chemischen Verschiebung für H-3 ermittelt werden ( $\Delta\delta_{H-3}^{max} = 0.004$  ppm). Für die Adamantanprotonen sind die Verschiebungen mit  $\Delta\delta_{\beta}^{max} = 0.097$  ppm,  $\Delta\delta_{\gamma}^{max} = 0.072$  ppm und  $\Delta\delta_{\delta}^{max} = 0.100$  ppm wesentlich größer. Trägt man das Produkt aus  $\Delta\delta_G^i$  und  $[G^i]$  gegen  $\alpha_G^i = [G^i]/([W^i]+[G^i])$  auf, erhält man den Job-Plot (Abb.2.24) und daraus ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1. Die Veränderungen der Resonanzen im Verlauf der Titration von 16 sind geringer als bei der Titration von 15, was auf eine schwächere Wechselwirkung des Adamantanrestes mit dem  $\beta$ -CD hindeutet.

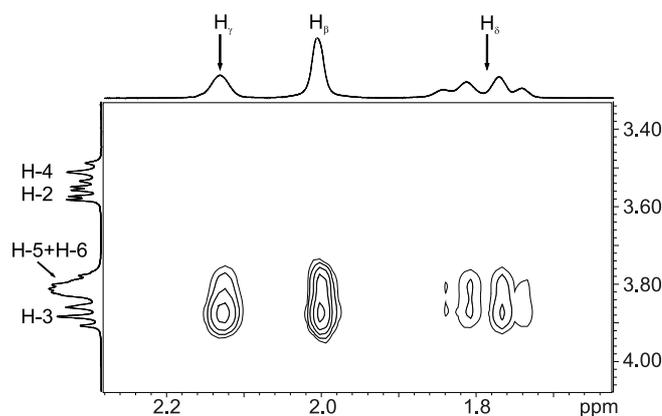


**Abbildung 2.23:** Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O (400 MHz) für Lösungen von  $\beta$ -CD:16 ([W]:[G]; mM) A 0.0:5.0; B 0.5:4.2; C 1.0:3.8; D 1.5:3.2; E 2.1:2.5; F 2.5:2.2; G 3.0:1.5; H 3.5:1.1; I 3.9:0.8; J 4.5:0.3 und Nummerierungsschema des Liganden (links: Resonanzen des CD; rechts: Resonanzen des Adamantanrestes).



**Abbildung 2.24:** Job-Plot der Gastresonanzverschiebungen für die Bildung der Einschlussverbindung von  $\beta$ -CD und **16**.

*NMR-Spektren von 26:* Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Resonanz von -534 ppm ( $\nu_{1/2} = 1040$  Hz) in  $\text{D}_2\text{O}$  sowie die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beweisen die Bildung der *cis*- $\text{VO}_2^+$ -Einheit des Gastkomplexes von **26**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist wie bei der Einschlussverbindung mit  $\alpha$ -CD **25** eine Veränderung der chemischen Verschiebung der Resonanzen des  $\beta$ -CD im Vergleich zum freien Wirt erkennbar (Vergleich b und c in Abb. **2.21**). Die Resonanzen für H-3, H-6 und H-5 sind schwach tieffeldverschoben. Das Integralverhältnis der Resonanzen der Komplexprotonen und der Resonanzen des  $\beta$ -CD ergibt ebenfalls ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **26** und **25** ähneln sich die ROESY-NMR-Spektren der beiden Verbindungen (vgl. Abb. **2.25** und **2.22**). In beiden Spektren sind Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Adamantanprotonen und den Resonanzen für H-3 des CD zu sehen. Im Vergleich zum Spektrum der Verbindung mit  $\alpha$ -CD sind im Spektrum von **26** Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Adamantanprotonen und den Protonen H-5 vorhanden. Da die Kopplung zu H-5 weniger intensiv ist als die zu H-3 kann die gleiche Anordnung des CD-Moleküls mit den sekundären OH-Gruppen in Richtung des Gastes angenommen werden. Aufgrund der größeren Kavität des  $\beta$ -CD ist davon auszugehen, dass sich der Adamantanrest tiefer im CD-Hohlraum befindet, und so die Wechselwirkung mit den H-5 ermöglicht. Da auch

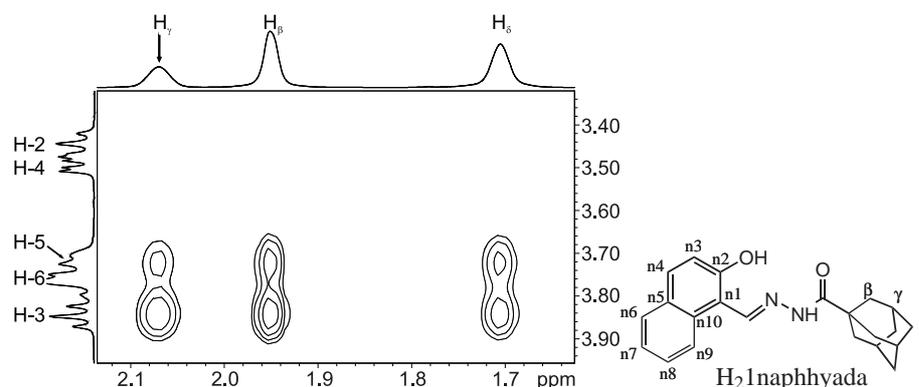


**Abbildung 2.25:** Ausschnitt des ROESY-NMR-Spektrums von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**26**) in D<sub>2</sub>O (400 MHz).

hier keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der aromatischen Protonen des Salicylidenrestes des Komplexes und den Resonanzen des  $\beta$ -CD vorhanden sind, befindet sich der CD-Ring in Lösung ausschließlich auf dem Adamantanrest des Komplexes. Das DOSY NMR-Spektrum beweist ebenfalls deutlich die Integrität der 1:1 Einschlussverbindung in Lösung.

### $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**)

Die <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren sprechen für die Bildung der *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit, mit einer <sup>51</sup>V-NMR-Resonanz von -530 ppm ( $\nu_{1/2} = 980$  Hz) in D<sub>2</sub>O. Die Struktur der Einschlussverbindung  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**) in Lösung kann ebenfalls mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegt werden. Das aus dem Integralverhältnis der Resonanzen der Komplexprotonen und des  $\beta$ -CD ermittelte Wirt-Gast-Verhältnis beträgt 1:1. Die ROESY-NMR-Spektren von **27** und **26** gleichen sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen (vgl. Abb. **2.26** und **2.25**). In beiden Spektren sind Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Adamantanprotonen sowie den Resonanzen für H-3 und H-5 des  $\beta$ -CD zu sehen. Anhand der Erläuterungen zu **26** ist eine Anordnung des CD-Moleküls mit den sekundären OH-Gruppen in Richtung des Gastes zeigend anzunehmen. Die mögliche Wechselwirkung des CD mit dem in den CD-Ring



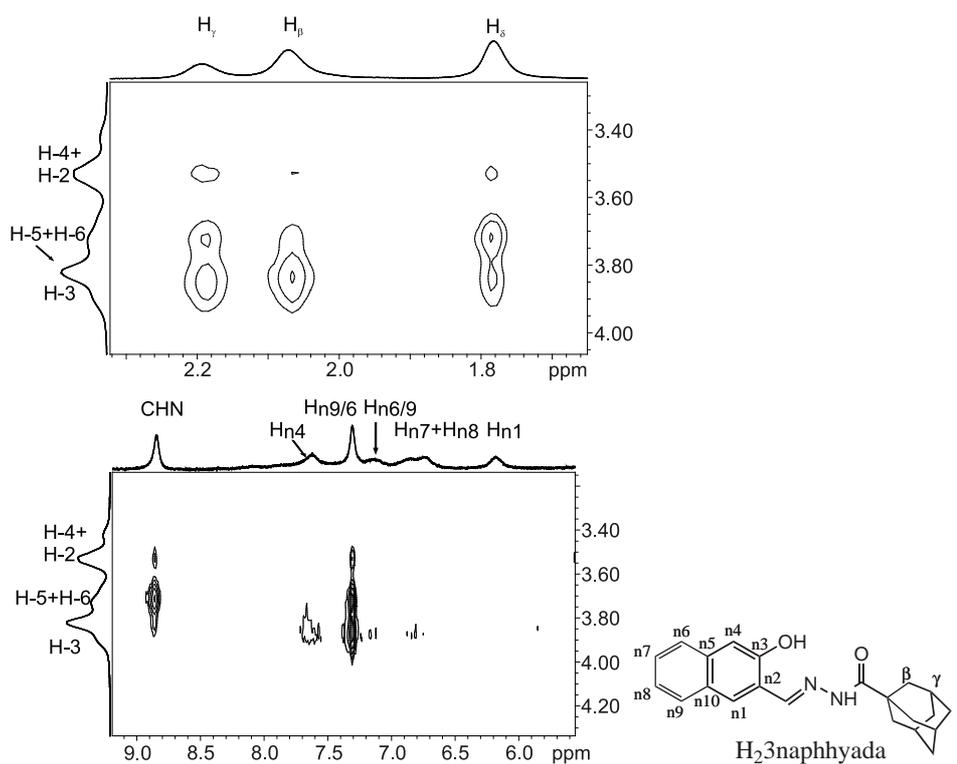
**Abbildung 2.26:** Ausschnitt des ROESY-NMR-Spektrums von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**) in D<sub>2</sub>O (400 MHz) und Nummerierungsschema des Liganden.

passenden 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest wird in Lösung nicht beobachtet, da keine Korrelationspeaks in diesem Bereich des Spektrums zu erkennen sind. Ein Grund hierfür kann die gewinkelte Form des Liganden sein. Durch die Inkorporation des Adamantanrestes in  $\beta$ -CD ist die Wechselwirkung des 2-Hydroxy-1-naphthylrestes mit einem zweiten  $\beta$ -CD-Molekül aus sterischen Gründen nicht möglich. Die Integrität der 1:1 Einschlussverbindung in Lösung wird zusätzlich mittels des DOSY NMR-Spektrums bewiesen, da nur eine Spezies detektiert wird.

### **2 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(3naphhyada)] (**28**)**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Einschlussverbindung **28** in Wasser konnten nur <sup>1</sup>H-NMR- und ROESY-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O aufgenommen werden. Die bessere Löslichkeit in DMSO-d<sub>6</sub> ließ <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren zu. So kann die Bildung der *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit mit einer <sup>51</sup>V-NMR-Resonanz von -537 ppm ( $\nu_{1/2} = 1100$  Hz) bewiesen und aus dem Integralverhältnis der Resonanzen der Komplexprotonen und des  $\beta$ -CD ein Wirt-Gast-Verhältnis von 2:1 ermittelt werden. Die Untersuchung der supramolekularen Wechselwirkung ist in diesem Lösungsmittel aber nicht möglich, da die supramolekulare Aggregation verloren geht. Die supramolekulare Wechselwirkung kann jedoch anhand des ROESY-NMR-Spektrums in D<sub>2</sub>O bewiesen werden. Darin sind schwache

che Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Adamantan- und der 2-Hydroxy-3-naphthylprotonen sowie den Resonanzen H-3 bzw. H-5 des  $\beta$ -CD erkennbar (Abb. 2.27). Diese Korrelationspeaks beweisen, dass sich sowohl auf dem Adamantanrest als auch auf dem 2-Hydroxy-3-naphthylrest jeweils ein CD-Molekül befinden. Im Fall des Adamantanrestes ist eine Anordnung des CD-Moleküls mit den sekundären OH-Gruppen in Richtung des Gastes zeigend anzunehmen. Detailliertere Aussagen zur Anordnung des zweiten CD-Ringes auf dem 2-Hydroxy-3-naphthylrest sind jedoch aufgrund der schlecht aufgelösten Spektren nicht möglich.



**Abbildung 2.27:** Ausschnitte der ROESY-NMR-Spektren von  $2\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(3naphhyada)] (**28**) in D<sub>2</sub>O (400 MHz) und Nummerierungsschema des Liganden (oben: Ausschnitt des Bereichs der Adamantanprotonen; unten: Ausschnitt des Bereichs der 2-Hydroxy-3-naphthylprotonen).

### 2.5.2.2 Vergleich der NMR-Spektren in Lösung

Durch die supramolekulare Wechselwirkung ist in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Einschlussverbindungen des Komplexes  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**16**) mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin (**25** und **26**) eine Veränderung der Adamantanprotonenresonanzen des *cis*-Dioxovanadium(V)-komplexes zu erkennen. Dabei sind die Resonanzen der chemischen Verschiebungen der Adamantanprotonen in beiden Einschlussverbindungen nahezu gleich. Grund hierfür ist die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen, was auch in den ROESY/NOESY-NMR-Spektren zu sehen ist (vgl. Abb. **2.22** und **2.25**). Die Lagen der CD-Protonenresonanzen unterscheiden sich in den Spektren der beiden Einschlussverbindungen und dem Spektrum des freien CD (siehe Abb. **2.21**). Die Resonanz der chemischen Verschiebung für H-5 ist im Fall von  $\beta$ -CD· $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**26**) leicht tieffeld- und im Fall von  $\alpha$ -CD· $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**25**) hochfeldverschoben. Dies beweist, wie auch die Unterschiede in den Korrelationspeaks der ROESY/NOESY-NMR-Spektren die stärkere Wechselwirkung des Adamantanrestes mit dem  $\beta$ -CD.

Anhand der Spektren der untersuchten 1:1 Einschlussverbindungen der Adamantanderivate (**25**, **26** und **27**) ist die ausschließliche Wechselwirkung des CD-Moleküls mit dem Adamantanrest erklärbar. Der CD-Ring ist mit den sekundären OH-Gruppen an C-2 und C-3 in Richtung des Vanadatzenentrums orientiert. Es ist keine Wechselwirkung der CDs mit dem Salicyliden- und dem 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest erkennbar. Durch die Titration von  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyhh})]$  (**15**) konnte aber gezeigt werden, dass der 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest eine supramolekulare Wechselwirkung mit  $\beta$ -CD eingehen kann. Als Grund für die fehlende Wechselwirkung im entsprechenden Adamantanderivat **27** kann die gewinkelte Form der beiden potentiellen Gastmolekülteile (1naph und ada) zueinander angenommen werden, was aus sterischen Gründen keine Anordnung zweier CD-Moleküle zulässt.

Bei der Einschlussverbindung des 2-Hydroxy-3-naphthylidenderivates  $\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhyada})]$  (**9**) mit  $\beta$ -CD ist dies anders. Der 2-Hydroxy-3-naphthylidenrest

und der Adamantanrest sind linear angeordnet, was die Bildung der 2:1 Wirt-Gast-Verbindung  $2\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhyada})]$  (**28**) ermöglicht. Dies kann anhand des ROESY-NMR-Spektrums bewiesen werden.

### 2.5.2.3 Kristallstrukturen und TGA

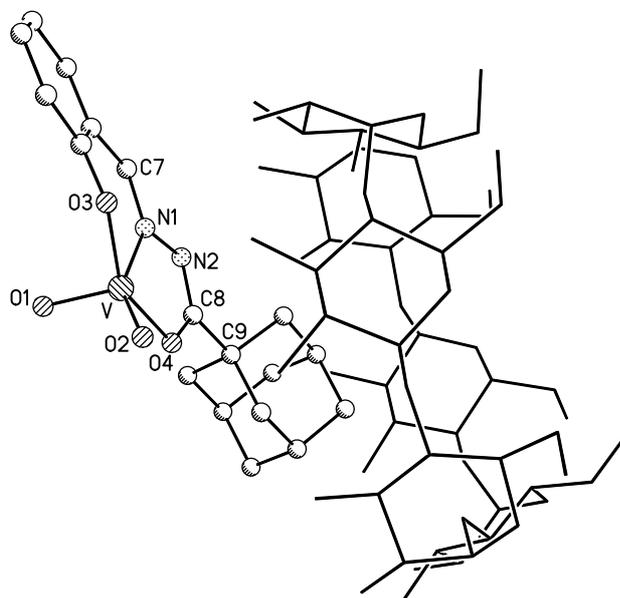
#### $\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$ (**25**)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) von  $\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**25**) zeigt bis zu einer Temperatur von 80 °C einen Masseverlust von 15.3%, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse dem Verlust von 16 Wassermolekülen entspricht. Über 235 °C beginnt die Zersetzung. Diese Temperatur ist niedriger als die Zersetzungstemperatur des reinen  $\alpha\text{-Cyclodextrinhydrates}$  von ca. 290 °C. Die Differenz kann dem zersetzungsaktivierenden Effekt des Metallkomplexes zugeschrieben werden und zeigt die supramolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkung der Verbindung.<sup>[152]</sup> Die Restmasse bei 1000 °C von 8.4% ist in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Bildung von  $\text{KVO}_3$  (8.4%).

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$  (**25**) werden aus der wässrigen Lösung bei 10 °C erhalten.

Die Einschlussverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einer "cage-type" Kristallpackung.<sup>[97]</sup> Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Wirt-Gast-Molekül zusammen mit 16.5 Wassermolekülen. Die Struktur der Einschlussverbindung ist in Abbildung **2.28** dargestellt.

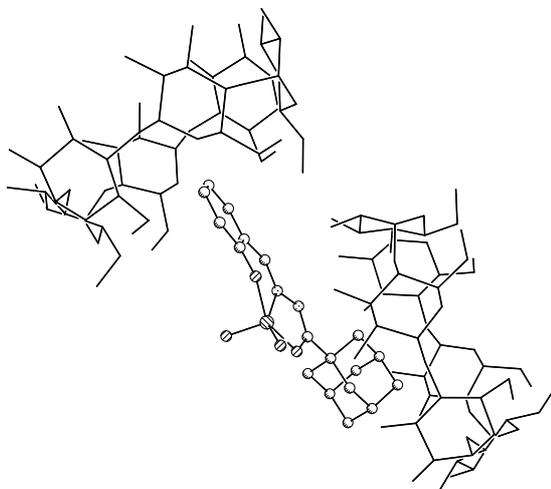
Ähnlich der Struktur in Lösung, ragt der Adamantanrest des *cis*-Dioxovanadium(v)-komplexes teilweise in den  $\alpha\text{-CD}$ -Hohlraum und die sekundären OH-Gruppen OH-2 und OH-3 sind in Richtung des Gastes zeigend angeordnet. Aufgrund des geringen Durchmessers des  $\alpha\text{-CD}$ -Ringes befindet sich der Adamantanrest nur zum Teil im hydrophoben Hohlraum des Wirtes. Der Winkel zwischen dem Vektor der Adamantanachse (durch C8 und C9) und dem Vektor der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome des CD beträgt



**Abbildung 2.28:** Darstellung der anionischen Einschlussverbindung von  $\alpha$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

104°. Der Adamantanrest des Komplexes ragt somit nicht gerade in den CD-Hohlraum. Anders als bei der Struktur in Lösung findet eine supramolekulare Wechselwirkung des Salicylidenrestes des Komplexes mit einem benachbartem CD-Molekül statt (Abb. **2.29**). Der Salicylidenrest ragt mit einem Winkel von 163° in den CD-Ring (bezogen auf den Hydrazidvektor der Atome N2 und C7 und den Vektor der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome). Daraus resultiert ein Winkel von 79° zwischen den benachbarten CD-Molekülen.

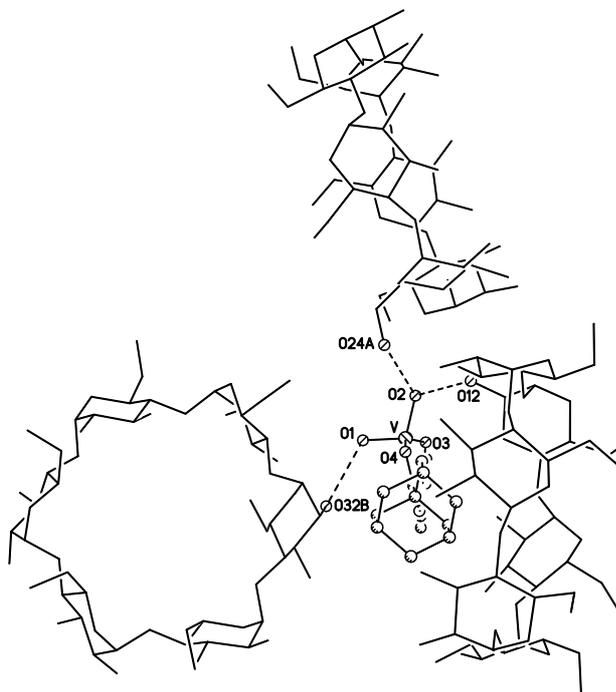
Die Koordinationsumgebung des Komplexes der Einschlussverbindung ist der des freien Komplexes sehr ähnlich. Das Vanadiumatom ist von fünf Donoratomen umgeben, den zwei Oxo-Atomen O1 und O2 sowie den drei Donoratomen O3, O4 und N1 des Liganden in seiner dianionischen Form. Zusammen mit dem Oxo-Atom O2 bilden die Ligandendonoren eine tetragonale Grundfläche. Die Koordinationsumgebung des Vanadiumatoms des Gastkomplexes ist nahezu ideal quadratisch-pyramidal mit einem  $\tau$ -Wert von 0.03, ver-



**Abbildung 2.29:** Wechselwirkung des Salicylidenrestes von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**) mit dem benachbarten CD-Ring. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

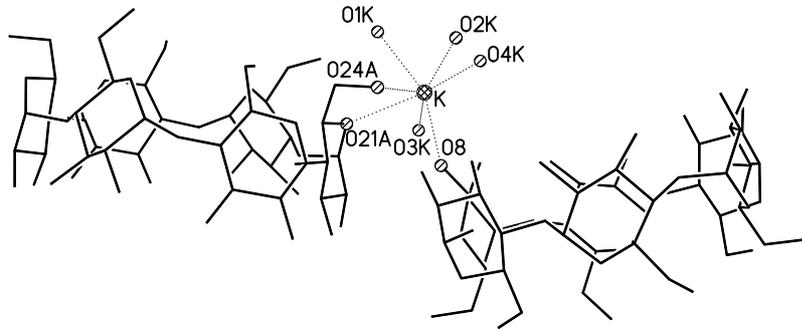
glichen mit den Molekülen 2 und 3 des reinen Komplexes **16** ( $\tau = 0.17$  bzw.  $0.14$ ). Das Oxo-Atom O2 befindet sich nur 8 pm unterhalb der O3–N1–O4-Ebene. Das Vanadiumatom ist um 38 pm von dieser Ebene in Richtung des apikalen Oxo-Atoms O1 verschoben. Der anionische Charakter des Komplexes kann eindeutig anhand der oben beschriebenen Bindungslängen und -winkeln bewiesen werden (siehe Abschnitt 2.3). Die entsprechenden Bindungen N1–N2 (140.7 pm), O4–C8 (130.6 pm), N2–C8 (128.9 pm) und V–O4 (198.1 pm) sowie der entsprechende Winkel C8–N2–N1 ( $108^\circ$ ) liegen im Bereich für anionische Komplexe dieser Art von Liganden.<sup>[146]</sup>

Das Vanadatzentrum ist in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk mit dem CD und benachbarten CD-Ringen involviert (Abb. **2.30**). Das Oxo-Atom O1 ist durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem sekundären OH-2 (O32B) eines benachbarten CD-Ringes verbunden und das Oxo-Atom O2 mit einem OH-2-Atom (O12) des eigenen und einem primären OH-6-Atom (O24A) eines zweiten benachbarten CD-Ringes. Das Kaliumgegenion ist typisch siebenfach koordiniert. Seine Koordinationsumgebung wird vom Sauerstoffatom O8 des eigenen CD und den O21A sowie O24A des benachbarten CD-Ringes und von vier Wassermolekülen gebildet (Abb. **2.31**).

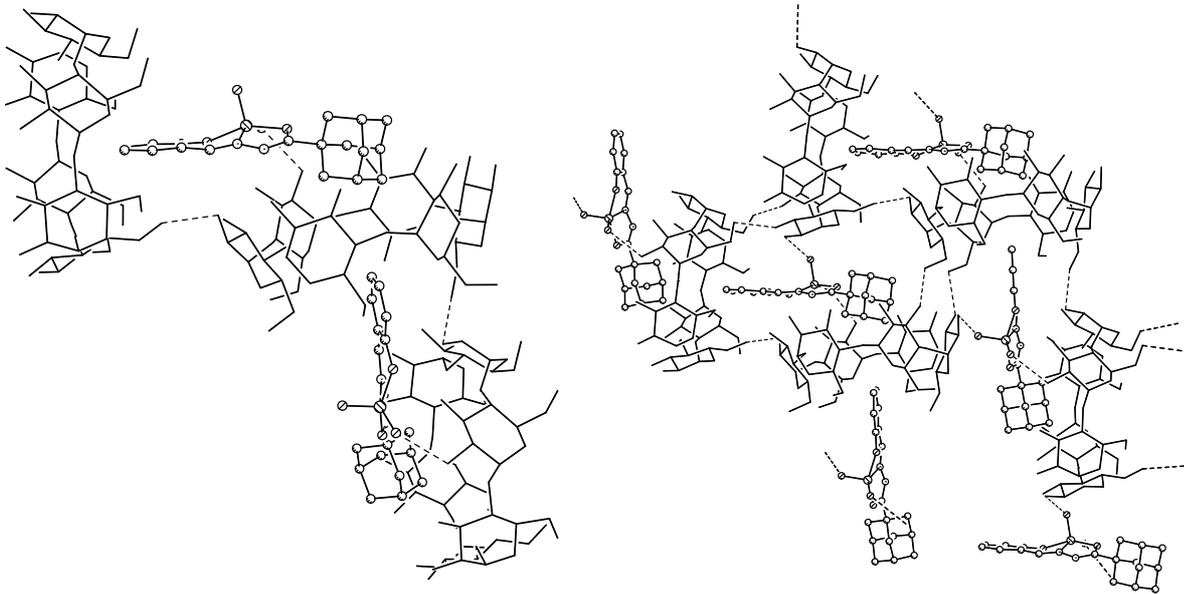


**Abbildung 2.30:** Wasserstoffbrückenbindungen des Vanadatzen-trums von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

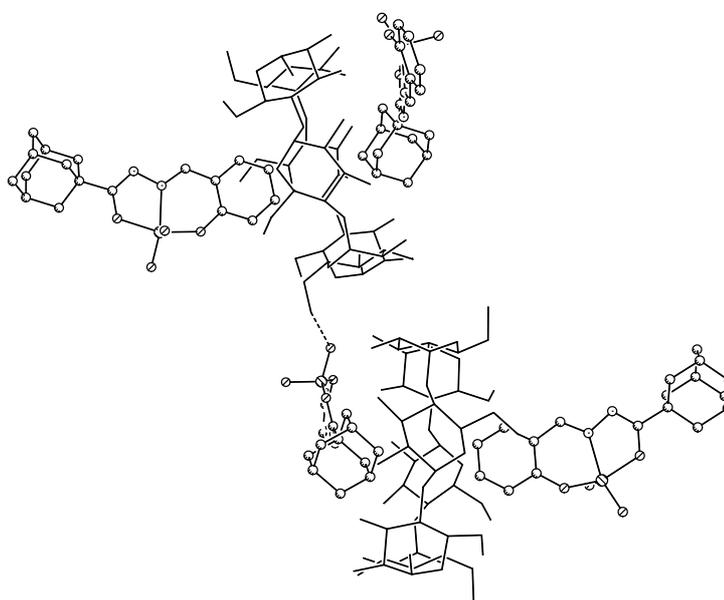
Die Einschlussverbindungsmoleküle sind durch die beschriebene Wechselwirkung der beiden Enden des Komplexes mit je einem  $\alpha$ -CD-Molekül in Zick-Zack-Ketten angeordnet (Abb. **2.32** links), was in der "cage-type" Kristallpackung nicht unüblich ist.<sup>[97]</sup> Die parallele Anordnung der Ketten ist durch die oben beschriebene Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1 und dem sekundären OH-2 (O1···O32B in Abb. **2.30**) stabilisiert (Abb. **2.32** rechts). Zwischen den Schichten der parallelen Zick-Zack-Ketten ist eine Wasserstoffbrückenbindung vom Oxo-Atom O2 zum primären OH-6 der Nachbarschicht (O2···O24A in Abb. **2.30**) vorhanden (Abb. **2.33**). Die Stabilisierung der supramolekularen Struktur im Kristall erfolgt zum einen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CD-OH-Gruppen und Wassermolekülen und zum anderen durch die Wechselwirkungen der Kaliumionen.



**Abbildung 2.31:** Umgebung des Kaliumions in  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wechselwirkungen zum Kaliumion sind als gepunktete Linien dargestellt.



**Abbildung 2.32:** Zick-Zack-Ketten von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**) (links: einfache Kette; rechts: benachbarte Ketten). Die Abbildung zeigt den Blick ungefähr aus der [001]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 2.33:** Wasserstoffbrückenbindung zu den Nachbarschichten der horizontalen Zick-Zack-Ketten von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**). Die Abbildung zeigt den Blick ungefähr aus der [100]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

**$\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (26)**

Bei der TGA von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (26) ist ein Masseverlust von 6.6% bis zu einer Temperatur von 150 °C zu erkennen, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse dem Verlust von sechs Wassermolekülen entspricht. Über 200 °C beginnt die Zersetzung der Einschlussverbindung. Diese Temperatur ist niedriger als die Zersetzungstemperatur für reines  $\beta$ -Cyclodextrinhydrat mit ca. 300 °C. Die Restmasse bei 1000 °C von 9.1% ist eher in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (8.3%) als mit dem Wert für die Bildung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5.6%) aus dem möglichen Neutralkomplex. Es konnten keine für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der kristallinen Verbindung erhalten werden.

 **$\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (27)**

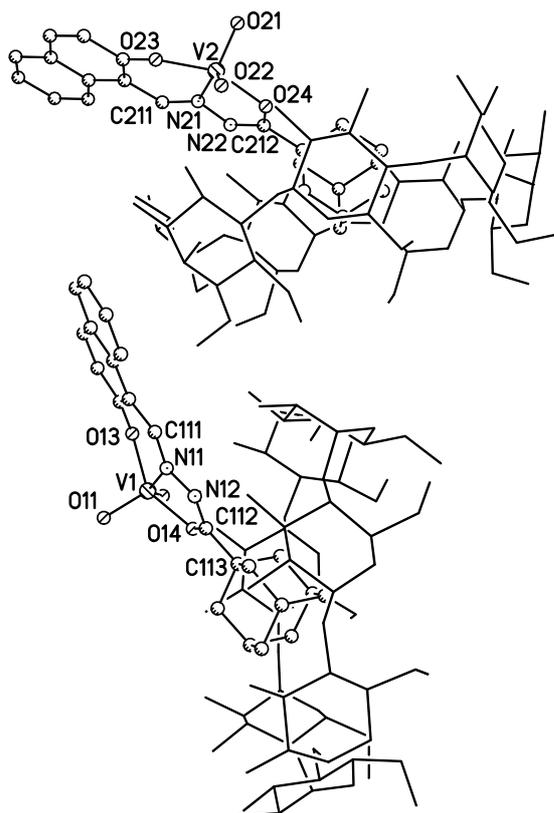
Die TGA von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (27) zeigt bis zu einer Temperatur von 150 °C einen Masseverlust von 7.0%, was dem Verlust von 6.5 Wassermolekülen entspricht und in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse ist. Über 230 °C beginnt die Zersetzung der Einschlussverbindung und die Restmasse bei 1000 °C von 7.3% ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (8.0%).

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (27) werden aus der wässrigen Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Die Einschlussverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit einer "cage-type" Kristallpackung.<sup>[97]</sup> Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei Wirt-Gast-Moleküle und 39 Wassermoleküle (Abb. 2.34).

Beide Wirt-Gast-Einheiten sind strukturell sehr ähnlich (Abb. 2.35). Analog der Festkörperstruktur von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (25) und durch die Struktur in Lösung erwartet, befindet sich der CD-Ring mit den sekundären OH-Gruppen in Richtung des Gastes zeigend auf dem Adamantanrest. Durch den größeren Durchmesser des  $\beta$ -CD-Ringes im

Vergleich zum  $\alpha$ -CD-Ring ragt der Adamantanrest weiter in den CD-Hohlraum. Der Winkel des Vektors des Adamantanrestes (durch  $Ci12$  und  $Ci13$ ,  $i = 1$  bzw. 2) und des Vektors der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome des CD beträgt  $130^\circ$  bzw.  $129^\circ$  und ist stumpfer als der in **25** mit  $104^\circ$ . Der Adamantanrest ragt weniger steil in den CD-Hohlraum. Die ebenfalls beobachtete supramolekulare Wechselwirkung des *ortho*-Hydroxyaldehydrestes des Komplexes mit dem benachbarten CD-Molekül ist schwächer als im Fall des  $\alpha$ -CD-Derivates (Abb. **2.36** links), was unter anderem dem tieferen Eindringen des Adamantanrestes in die CD-Kavität zuzuschreiben ist. Da die  $\beta$ -CD-Ringe der gebildeten Zick-Zack-Kette parallel angeordnet sind, ragt der 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest in einem Winkel von nur  $123^\circ$  bzw.  $120^\circ$  in den CD-Ring (bezogen



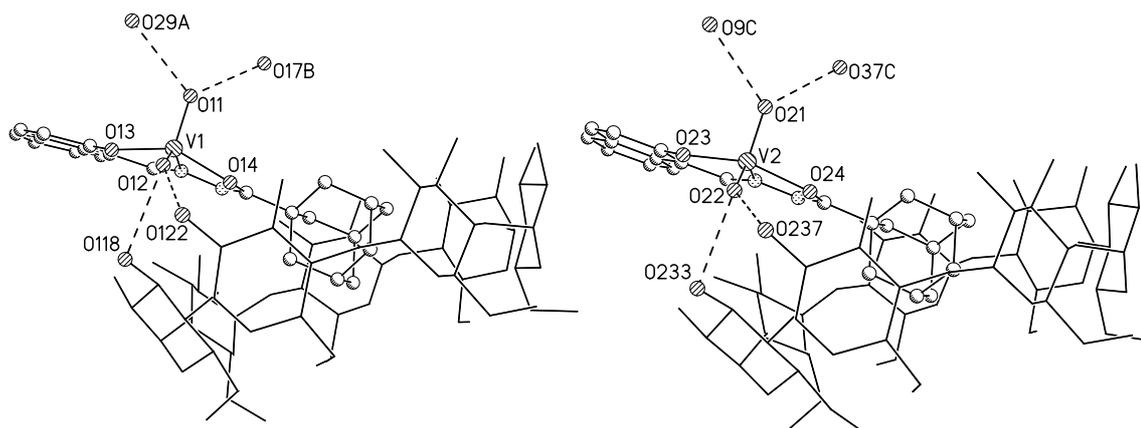
**Abbildung 2.34:** Darstellung der anionischen Einschlussverbindungen von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

auf den Hydrazidvektor zwischen Ni2 und Ci11 und den Vektor der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome, vgl.  $163^\circ$  in **25**). Die Koordinationsumgebung des Gastes ist, wie zu erwarten, der des freien Komplexes sehr ähnlich. Die fünffach koordinierten Vanadiumatome sind durch ihre sehr verschiedenen  $\tau$ -Werte gekennzeichnet. Das Molekül 1 besitzt im Vergleich zu den Molekülen des reinen Komplexes ( $\tau = 0.15$  bzw.  $0.12$ ) eine ideale quadratisch-pyramidale Umgebung des Vanadates ( $\tau = 0.00$ ), wobei sich das Oxo-Atom O12 nur 9 pm unterhalb der N21–O23–O24-Ebene befindet. Das Molekül 2 weist mit einem  $\tau$ -Wert von 0.28 eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung auf. Das Oxo-Atom O22 befindet sich mit 68 pm deutlich unterhalb der Ligandenebene. Der anionische Charakter beider Komplexe kann eindeutig anhand der oben beschriebenen Bindungslängen und -winkeln bewiesen werden. Die entsprechenden Bindungen Ni1–Ni2 (140.6 bzw. 142.1 pm), Oi4–Ci8 (132.2 bzw. 130.9 pm), Ci12–Ni2 (131.6 bzw. 129.5 pm) und Vi–Oi4 (192.3 bzw. 195.4 pm) und der entsprechende Winkel Ci12–Ni2–Ni1 ( $108$  bzw.  $109^\circ$ ) liegen im erwarteten Bereich.

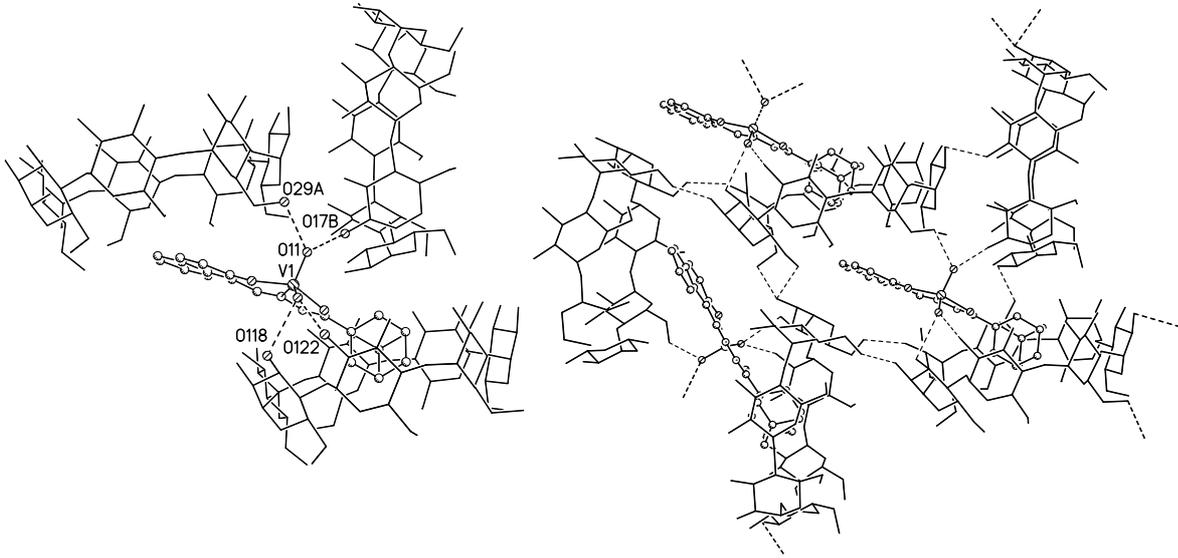
Beide Vanadatzentren bilden nahezu identische Wasserstoffbrückenbindungen zum CD und zu zwei benachbarten CD-Ringen aus (Abb. **2.35**). Das Oxo-Atom Oi1 wechselwirkt mit dem sekundären OH-2 bzw. dem primären OH-6 je eines benachbarten CD-Ringes und das Oxo-Atom Oi2 mit einem OH-2 und einem OH-3 des eigenen CD-Ringes. In der Koordinationsumgebung der Kaliumgegenionen finden sich 6–8 Sauerstoffatome.

Die Einschlussverbindungsmoleküle sind durch die beschriebene Wechselwirkung der beiden Enden des Komplexes mit je einem  $\beta$ -CD-Molekül in Zick-Zack-Ketten angeordnet (Abb. **2.36**). In den Ketten sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CD-Molekülen und die oben beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen des Vanadatzenters zu beobachten. Zwischen den Schichten der Zick-Zack-Ketten wiederum befindet sich eine Wasserstoffbrückenbindung vom Oxo-Atom Oi1 zum sekundären OH-2 der Nachbarschicht (Abb. **2.37**).

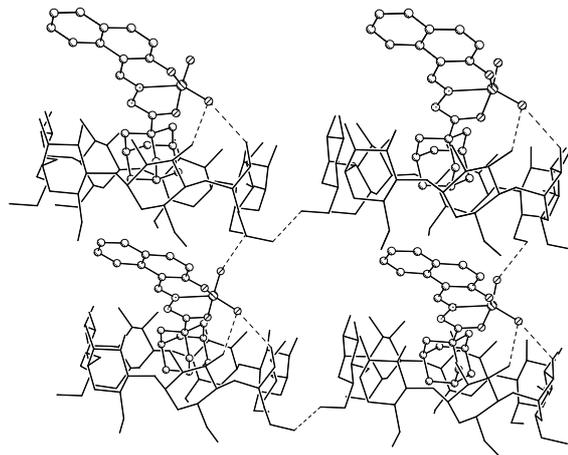
Die Stabilisierung der Zick-Zack-Ketten im Kristall erfolgt durch die supramolekularen Wechselwirkungen des 2-Hydroxy-1-naphthylidenrestes mit den benachbarten CD-Molekülen und durch die beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen der Komplexsauerstoffatome. Weiterhin bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CD-OH-Gruppen benachbarter CDs bzw. zwischen CD-OH-Gruppen und Wassermolekülen. Darüberhinaus erfolgt eine Stabilisierung durch die Wechselwirkungen der Kaliumionen.



**Abbildung 2.35:** Wasserstoffbrückenbindungen der Vanadatzentren von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (27) (links: Molekül 1, rechts: Molekül 2). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 2.36:** Wasserstoffbrückenbindungen des Molekül 1 (links) und Zick-Zack-Ketten (rechts) von  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**). Die Abbildung zeigt den Blick ungefähr aus der [010]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 2.37:** Darstellung der benachbarten Schichten der vertikal orientierten Zick-Zack-Ketten von  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**). Die Abbildung zeigt den Blick ungefähr aus der [001]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

**2 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(3naphhyada)] (28)**

Die TGA von 2 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(3naphhyada)] (**28**) zeigt bis zu einer Temperatur von 160 °C einen Masseverlust von 6.2%, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse dem Verlust von 10 Wassermolekülen entspricht. Über 230 °C beginnt die Zersetzung und die Restmasse bei 1000 °C von 4.5% ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (4.7%).

Es konnten keine für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der kristallinen Verbindung erhalten werden.

**2.5.2.4 Vergleich der Kristallstrukturen**

Die durch Kristallstrukturanalysen untersuchten Einschlussverbindungen  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (**25**) und  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (**27**) kristallisieren in einer "cage-type" Kristallpackung, in unterschiedlichen Raumgruppen (**25** in  $P2_12_12_1$  und **27** in  $P1$ ). Die asymmetrischen Einheiten enthalten in beiden Fällen neben den Wirt-Gast-Verbindungen zahlreiche Wassermoleküle. Bei **25** befinden sich ein Molekül  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] und 16.5 Wassermoleküle und bei **27** zwei Moleküle  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] und 39 Wassermoleküle in der Zelle. Die Wirt-Gast-Verbindungen haben eine ähnliche Anordnung des CD auf dem Adamantanrest, wobei die sekundären OH-Gruppen in Richtung des Gastes zeigen. Der Winkel zwischen der oben beschriebenen Adamantanachse und der CD-Molekülebene ist bei **25** mit  $\alpha$ -CD kleiner als der von **27** mit  $\beta$ -CD (vgl. **25**: 104° und **27**: 130° bzw. 129°). Aufgrund der größeren Kavität des  $\beta$ -CD befindet sich der Adamantanrest tiefer im CD-Hohlraum, was die stärkere supramolekulare Wechselwirkung des Adamantanrestes mit  $\beta$ -CD in **27** bewirkt. Durch die Wechselwirkung der *ortho*-Hydroxyaldehydreste mit den benachbarten CD-Molekülen bilden sich in beiden Verbindungen Zick-Zack-Ketten. Die Winkel zwischen dem beschriebenen Hydrazidvektor und der CD-Molekülebene des Nachbarcyclodextrins sind aufgrund der unterschiedlichen *ortho*-Hydroxyaldehydreste und der Kettenanord-

nungen verschieden. Für den Salicylidenrest von **25** beträgt der Winkel  $163^\circ$  und für den 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest von **27**  $123^\circ$  bzw.  $120^\circ$ .

Die *cis*-Dioxovanadium(v)komplexionen der Einschlussverbindungen haben mit  $\tau = 0.03$  (**25**) und  $\tau = 0.00$  (Molekül 1 von **27**) ideale quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebungen verglichen mit den freien Komplexen. Nur Molekül 2 von **27** hat einen größeren  $\tau$ -Wert von 0.28.

Die Stabilisierung der supramolekularen Strukturen der "cage-type" Kristallpackung erfolgt in beiden Fällen zum einen durch Wechselwirkungen der *ortho*-Hydroxyaldehydreste mit den benachbarten CD-Molekülen und durch die Wasserstoffbrückenbindungen um das Vanadatzentrum. Zum anderen gibt es zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CD-OH-Gruppen benachbarter CDs bzw. zwischen CD-OH-Gruppen und Wassermolekülen. Weiterhin wirken die Wechselwirkungen der Kaliumionen stabilisierend.

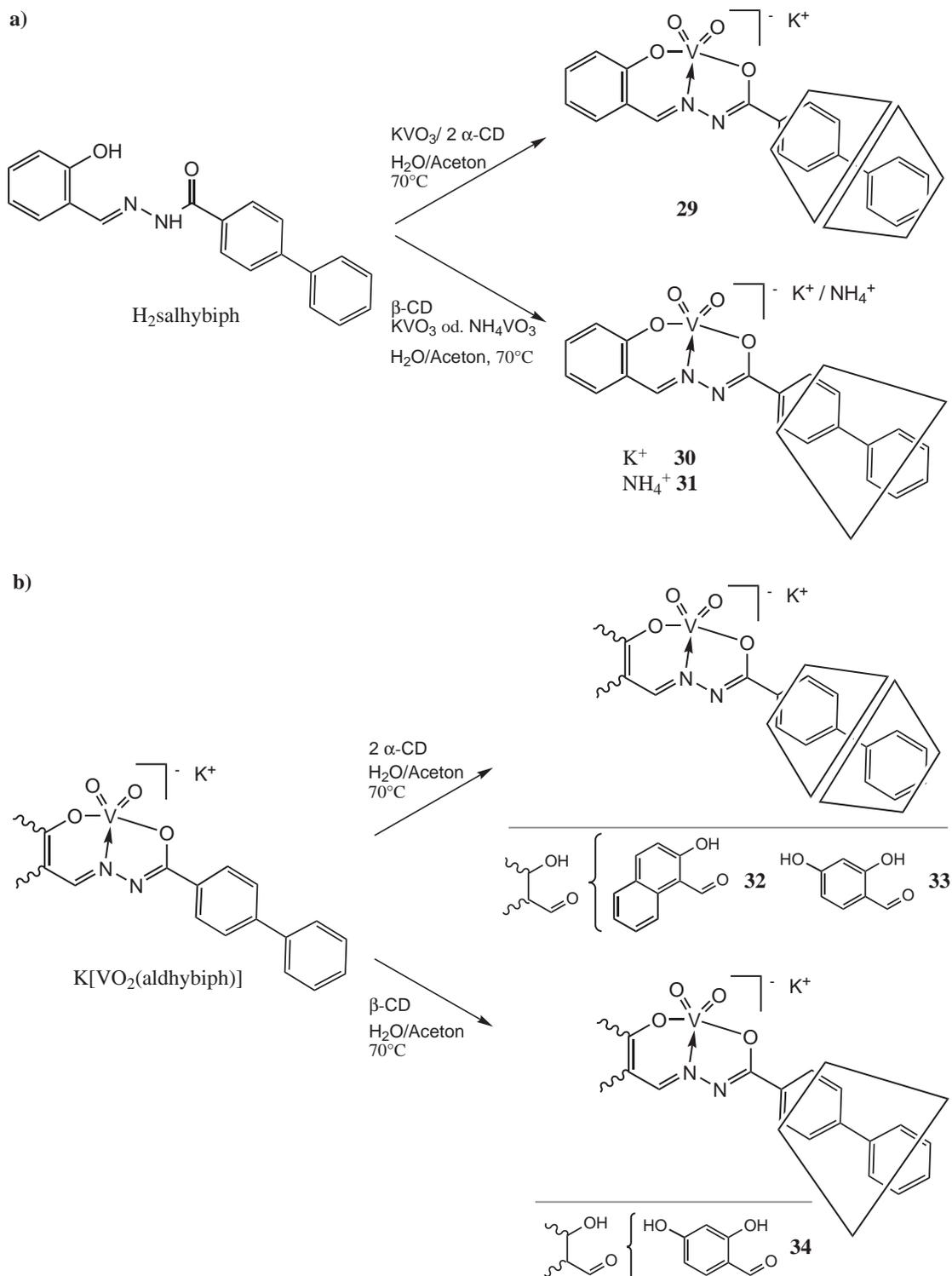
Bei der Diskussion der Einschlussverbindungen der *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe als strukturelle Modelle der V-HPO sind die Wasserstoffbrückenbindungen der Vanadatzentren zum eigenen CD von besonderem Interesse, da ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen auch in Lösung noch vorhanden sein könnten. Bei **25** ist das die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Oxo-Atom O2 und dem sekundären OH-2-Atom (O12). Für **27** können aufgrund der größeren Eintauchtiefe des Adamantanrestes zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Das Oxo-Atom O*i*2 wechselwirkt mit einem sekundären OH-2-Atom sowie dem OH-3-Atom des Nachbar-Glucopyranosemoleküls.

### 2.5.3 Einschlussverbindungen der Biphenylderivate

Die Synthese der Einschlussverbindungen der Biphenylderivate erfolgt ebenfalls in einer Ein-Topf-Reaktion in wässriger Lösung bei 70 °C (Abb. **2.38**). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Liganden und Komplexe durch den apolaren Biphenylrest wird Aceton zugegeben. Im Fall des Liganden H<sub>2</sub>salhybiph (**10**) führt die in situ Synthese des Komplexes durch stöchiometrischen Umsatz mit KVO<sub>3</sub> und 1 oder 2 Äquivalenten CD zum Erfolg.<sup>[145, 150]</sup> Am Beispiel dieses Liganden kann gezeigt werden, dass bei Verwendung von NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> statt KVO<sub>3</sub> die entsprechende Einschlussverbindung des Ammoniumkomplexes mit β-CD gebildet wird (a in Abb. **2.38**). Die Einschlussverbindungen der Kaliumkomplexe K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (**20**) und K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**22**) können nur direkt vom Komplex ausgehend durch die Reaktion mit entsprechend 1 oder 2 Äquivalenten CD erfolgreich synthetisiert werden (b in Abb. **2.38**).

Aus den entstehenden gelben bis orangenen Lösungen kristallisieren nach Entfernung des Acetons die Einschlussverbindungen 2α-CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**)<sup>[150]</sup> (49%), β-CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**)<sup>[145]</sup> (50%), β-CD·NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**31**) (50%), 2α-CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (**32**) (29%), 2α-CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**33**) (27%) und β-CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**34**) (23%) in guten Ausbeuten.

Die Einschlussverbindungen der Biphenylderivate wurden mittels NMR-Spektroskopie auf ihre Integrität in Lösung untersucht. Des Weiteren wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt und bis auf Verbindung β-CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**34**) für alle Substanzen die Kristallstrukturen bestimmt. Die zugehörigen Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Die Synthesen der Einschlussverbindungen der Komplexe K[VO<sub>2</sub>(3naphhybiph)] (**23**) und K[VO<sub>2</sub>(5NO<sub>2</sub>salhybiph)] (**21**) mit β-CD lieferten nur geringe Mengen feinkristallinen Materials. Anhand von NMR-Untersuchungen können Wirt-Gast-Stöchiometrien von 2:1 (2β-CD:**23**) und 1:1 (β-CD:**21**) ermittelt werden. Weitere Untersuchungen waren aufgrund der geringen Substanzmengen nicht möglich.

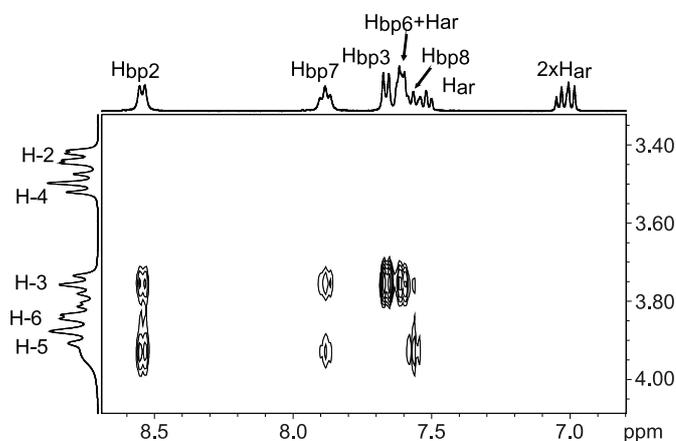


**Abbildung 2.38:** Synthese der Einschlussverbindungen a)  $\text{CD}\cdot\text{X}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  ( $\text{CD} = 2\alpha\text{-}$  oder  $\beta\text{-CD}$ ;  $\text{X} = \text{K}$  und  $\text{NH}_4$ ) und b)  $\text{CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{aldehybiph})]$  ( $\text{CD} = 2\alpha\text{-}$  oder  $\beta\text{-CD}$ ; ald = sal, 1naph oder 4OHsal).

### 2.5.3.1 NMR-Untersuchungen in Lösung

#### $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (29)<sup>[150]</sup>

Die Bildung der *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit mit einer <sup>51</sup>V-NMR-Resonanz von -534 ppm ( $\nu_{1/2} = 1635$  Hz) kann auch mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O bewiesen werden. Die Struktur der Einschlussverbindung in Lösung lässt sich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegen. Anhand des Integralverhältnisses der Protonenresonanzen des Komplexes und des  $\alpha$ -CD wird ein Wirt-Gast-Verhältnis von 2:1 ermittelt. Die supramolekulare Wechselwirkung zwischen den Protonen des Vanadiumkomplexes und denen des  $\alpha$ -CD-Wirtes zeigt sich im ROESY-NMR-Spektrum (Abb. 2.39). Die Protonen H-3 und H-5 der beiden  $\alpha$ -CDs, welche in den CD-Hohlraum hineinragen, wechselwirken stark mit den aromatischen Protonen des Biphenylrestes des Gastkomplexes. Da keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der aromatischen Protonen des Salicylidenrestes des Komplexes und den Resonanzen der  $\alpha$ -CDs vorhanden sind, befinden sich die Wirtmoleküle nicht in diesem Bereich des Gastes. Nun gilt es zu klären, ob und wie beide  $\alpha$ -CD-Ringe auf dem Biphenylrest angeordnet sind. Abbildung 2.40 zeigt die zu erwartenden Korrelationspeaks für die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten. Dies sind die Anordnung von zwei CD-Molekülen auf dem Biphenylrest unter Bildung eines Kopf-an-Kopf Dimers (a) oder die Anordnung eines CD-Moleküls mit den primären OH-Gruppen bzw. den sekundären OH-Gruppen in Richtung des Vanadatzenentrums (b und c). Die Möglichkeit zweier Schwanz-an-Schwanz auf dem Biphenylrest angeordneten  $\alpha$ -CD-Ringe ist ausgeschlossen, weil CDs Kopf-an-Kopf Dimere bilden, welche mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den primären OH-Gruppen an C-2 und C-3 verbunden sind.<sup>[97]</sup> Da keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-3 und Hbp8 vorhanden sind, kann Variante b ausgeschlossen werden. Die intensiven Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-5 und Hbp2 widerlegen Variante c. Diese Korrelationspeaks sind nur erklärbar, wenn die  $\alpha$ -CD-Ringe wie in Variante a angeordnet sind. Die erwarteten Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen für H-3



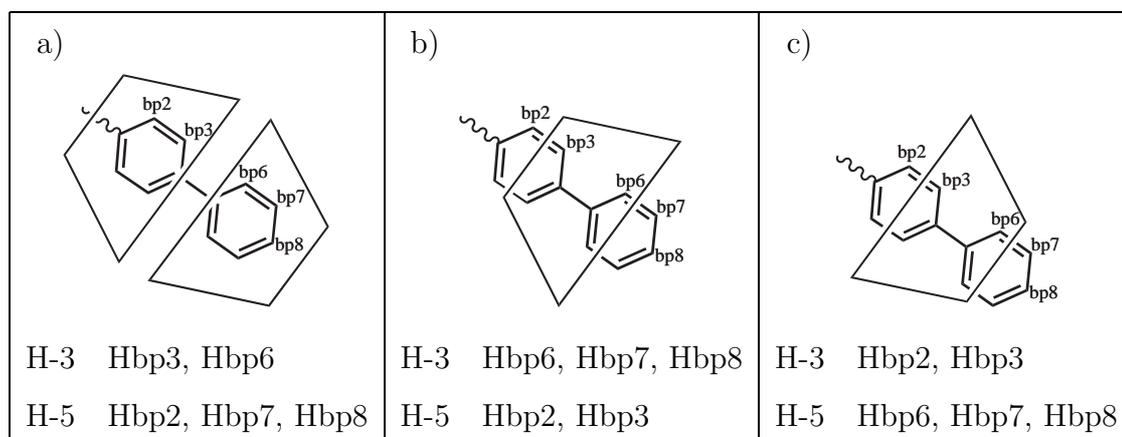
**Abbildung 2.39:** Ausschnitt des ROESY-NMR-Spektrums von  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**29**) in  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz).

und Hbp3 bzw. Hbp6 sowie zwischen H-5 und Hbp2, Hbp7 bzw. Hbp8 sind ebenfalls vorhanden. Des Weiteren befinden sich im Spektrum Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen für H-3 und Hbp2 bzw. Hbp7. Diese Wechselwirkung der H-3-Protonen mit den Protonen an den beiden Biphenylenden (Hbp2 und Hbp7) ist durch den Abstand der Kopf-an-Kopf angeordneten CD-Ringe zu erklären. Dadurch werden die Protonen an den H-3-Positionen der beiden CD-Ringe in Richtung der Enden des Biphenylrestes verrückt. Durch die Detektion von nur einer Spezies beweist die diffusionsabhängige NMR-Spektroskopie (DOSY) die Integrität der 2:1 Einschlussverbindung in Lösung.

Zusammenfassend kann anhand der NMR-Spektroskopie von **29** die starke supramolekulare Wechselwirkung des Biphenylrestes mit den zwei Kopf-an-Kopf angeordneten  $\alpha$ -CDs und das resultierende Wirt-Gast-Verhältnis von 2:1 erklärt werden.

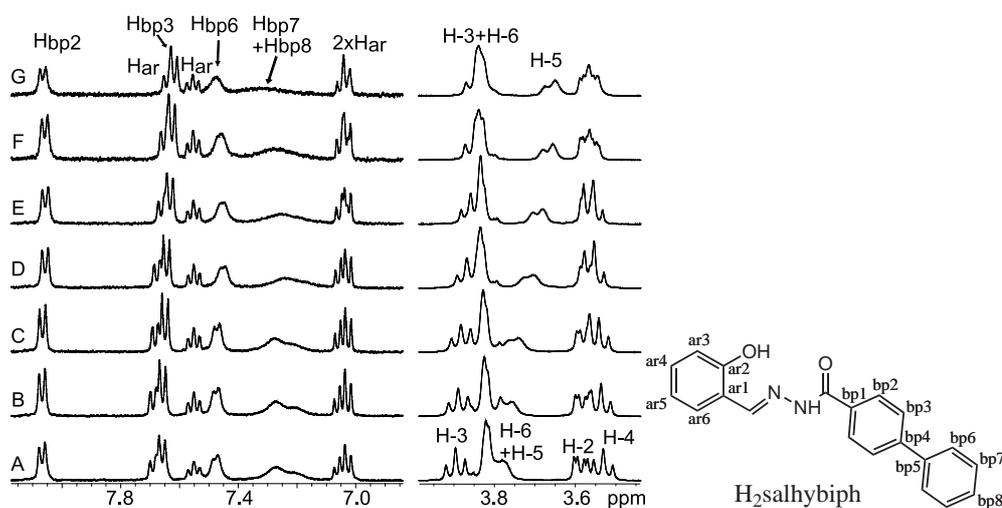
### $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$ (**30**) und $\beta\text{-CD}\cdot\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$ (**31**)

*NMR-Titration von 19:* Die Titration von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**19**) mit  $\beta\text{-CD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ermöglicht die Untersuchung der supramolekularen Wechselwirkung der Einschlussverbindung  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**30**). Ausschnitte der erhaltenen NMR-Spektren sind in Abbildung **2.41** dargestellt. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Komplexes



**Abbildung 2.40:** Anordnungsmöglichkeiten der CD-Ringe auf dem Biphenylrest und dazugehörige erwartete Korrelationspeaks in ROESY/NOESY-NMR-Spektren.

können weder ein Vergleichsspektrum des reinen Komplexes noch Spektren bei geringen Wirt-Konzentrationen aufgenommen werden. Die Auswertung über einen Job-Plot und die darauffolgende Bestimmung der Wirt-Gast-Stöchiometrie ist deshalb nicht möglich. Im Bereich der CD- und Biphenylprotonen sind Resonanzen verschoben, während im Bereich der aromatischen Protonen keine Veränderung im Verlauf der Titration auftritt. Die Verschiebung der CD-Resonanzen für H-5 und H-3 sind mit  $\Delta\delta_{H-3}^{max} = 0.079$  ppm und  $\Delta\delta_{H-5}^{max} = 0.193$  ppm sehr groß verglichen mit denen der Titration der Phenyl- und Adamantanderivate (**2** und **16**). Für die Titration von **2** und **16** mit  $\beta$ -CD beträgt die Änderung der chemischen Verschiebung von H-3 jeweils  $\Delta\delta_{H-3}^{max} = 0.004$  ppm und für die chemische Verschiebung des H-5 in den Spektren von **2** wurde eine Änderung von  $\Delta\delta_{H-5}^{max} = 0.067$  ppm ermittelt. Dies lässt auf eine starke supramolekulare Wechselwirkung des Biphenylgastes mit dem CD schließen. Für die während der Titration am weitesten verschobenen Resonanzen der Biphenylprotonen Hbp8 und Hbp7 ist aufgrund der Signalbreiten keine Auswertung möglich. Die Veränderungen der chemischen Verschiebung der übrigen Biphenylprotonen betragen  $\Delta\delta_{bp2}^{max} = 0.009$  ppm,  $\Delta\delta_{bp3}^{max} = 0.069$  ppm und  $\Delta\delta_{bp6}^{max} = 0.070$  ppm. Für deren Berechnung liegt als  $\delta_{frei}$  (siehe Seite 43) der Wert der Resonanz der chemischen Verschiebung des kleinsten Wirt-Gast-Verhältnisses ( $[W]:[G] = 2.2:2.5$ )



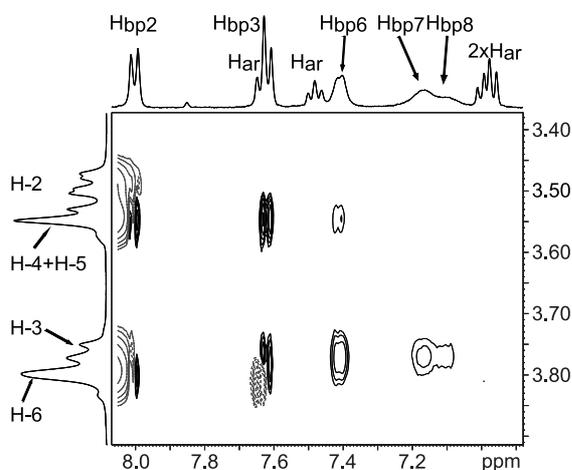
**Abbildung 2.41:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz) für Lösungen von  $\beta\text{-CD}:\mathbf{19}$  ( $[\text{W}]:[\text{G}]$ ; mM) A 2.3:1.5; B 2.4:1.5; C 2.8:1.3; D 3.2:1.3; E 3.7:0.9; F 3.5:0.6; G 4.0:0.4 und Nummerierungsschema des Liganden (links: Resonanzen des Biphenylrestes; rechts: Resonanzen des CD).

zugrunde, da der Komplex nicht in Wasser löslich ist.

Die Titration zeigt, dass es zu einer supramolekularen Aggregation von Biphenylrest und  $\beta\text{-CD}$  kommt, wobei keine Ermittlung der Wirt-Gast-Stöchiometrie möglich ist. Die beobachtete Wechselwirkung ist stärker als die Wechselwirkung für Phenyl- und Adamantanrest.

*NMR-Spektren von  $\mathbf{30}$ <sup>[145]</sup> und  $\mathbf{31}$ :* Die  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren sprechen für die Bildung der *cis*- $\text{VO}_2^+$ -Einheit der Komplexe  $\text{X}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  ( $\mathbf{30}$   $\text{X} = \text{K}$  und  $\mathbf{31}$   $\text{X} = \text{NH}_4$ ) mit einer  $^{51}\text{V}$ -NMR-Resonanz von -533 ppm ( $\nu_{1/2} = 1300$  Hz) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Anhand des Integralverhältnisses der Protonenresonanzen des Biphenylrestes und des  $\beta\text{-CD}$  wird eine Wirt-Gast-Stöchiometrie von 1:1 ermittelt. Die Struktur der beiden 1:1 Einschlussverbindungen in Lösung kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden und wird am Beispiel der Spektren von  $\mathbf{30}$  erläutert.

Die supramolekulare Wechselwirkung zwischen den Protonen des Vanadiumkomplexes und den Protonen des  $\beta\text{-CD}$  wird im NOESY-NMR-Spektrum deutlich (Abb. **2.42**).

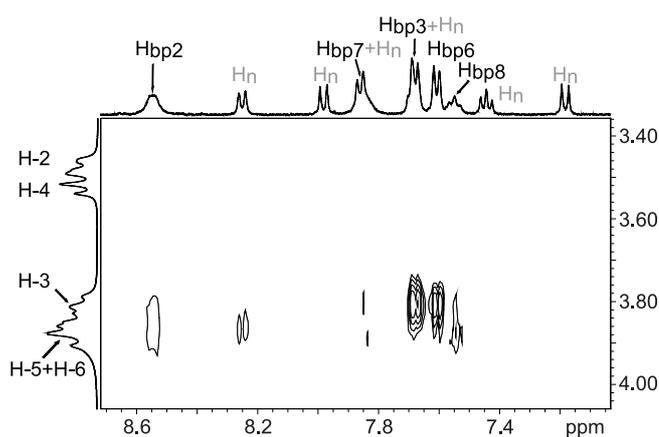


**Abbildung 2.42:** Ausschnitt des NOESY-NMR-Spektrums von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(sallybiph)] (**30**) in D<sub>2</sub>O (400 MHz).

Ähnlich der Beschreibung im vorherigen Abschnitt für **29**, wechselwirken die Protonen H-3 und H-5 des  $\beta$ -CD stark mit den aromatischen Protonen des Biphenylrestes des Gastkomplexes. Wie in den Spektren der Verbindung mit  $\alpha$ -CD sind keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der aromatischen Salicylidenprotonen des Komplexes und den Resonanzen des  $\beta$ -CD vorhanden. Das Wirtmolekül befindet sich nicht in diesem Bereich des Gastes. Für ein 1:1 Wirt-Gast-Verhältnis bleiben von den in Abbildung **2.40** beschriebenen Anordnungsmöglichkeiten des CD-Ringes auf dem Biphenylrest Varianten b und c. Da keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-5 des  $\beta$ -CD und Hbp7 bzw. Hbp8 der Biphenylreste vorhanden sind, dafür jedoch zwischen den Resonanzen der Protonen H-5 und Hbp2, kann Variante c ausgeschlossen werden. Dies und die Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-6 und Hbp2 lassen schließen, dass der CD-Ring wie in Variante b mit den primären OH-Gruppen in Richtung des Vanadatzenentrums angeordnet ist. Das DOSY NMR-Spektrum beweist die Integrität dieser 1:1 Einschlussverbindung in Lösung, da nur eine Spezies detektiert wird.

**2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (32)**

In den <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren ist der intakte eingesetzte Komplex K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] mit einer <sup>51</sup>V-NMR-Resonanz von -538 ppm in D<sub>2</sub>O zu erkennen. Die Struktur der Einschlussverbindung in Lösung kann mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegt werden. Anhand des Integralverhältnisses der Protonenresonanzen des Biphenylrestes und des  $\alpha$ -CD zeigt sich eine Wirt-Gast-Stöchiometrie von 2:1. Die ROESY-NMR-Spektren von **32** und 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) gleichen sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen (vgl. Abb. **2.43** und **2.39**). Die Protonen H-3 und H-5 der  $\alpha$ -CDs wechselwirken stark mit den aromatischen Protonen des Biphenylrestes des Gastkomplexes, aber nicht mit dessen aromatischen Protonen des 2-Hydroxy-1-naphthylidenrestes. Wie für das Adamantanderivat mit 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest **27** gibt es keine Wechselwirkung des CD mit dem in den CD-Ring passenden 2-Hydroxy-1-naphthylidenrest. Der oben beschriebene Grund hierfür kann ebenfalls die gegeneinander gewinkelte Anordnung der beiden apolaren Reste des Komplexes sein (siehe Abschnitt 2.5.2.1). Entsprechend den Ausführungen für **29** können die beobachteten Korrelationspeaks mit der Anordnung des CD-Moleküls nach Variante a in Abbildung **2.40** erklärt werden. Dies sind die intensiven Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der



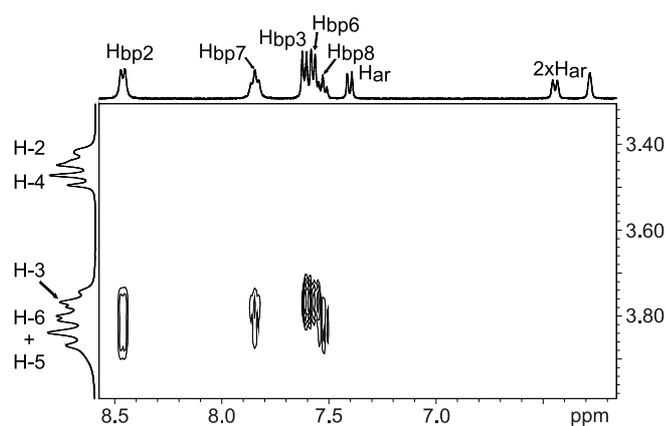
**Abbildung 2.43:** Ausschnitt des ROESY-NMR-Spektrums in D<sub>2</sub>O (400 MHz) von 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (**32**).

Protonen H-5 bzw. H-3 und Hbp2, zwischen den Resonanzen für H-3 und Hbp3 bzw. Hbp6 sowie zwischen den Resonanzen für H-5 und Hbp7 bzw. Hbp8. Weiterhin sind, wie im Spektrum von **29**, keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-3 und Hbp7 bzw. Hbp8 vorhanden. Das DOSY NMR-Spektrum beweist die Stabilität der 2:1 Einschlussverbindung in Lösung, da nur eine Spezies detektiert wird.

### 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**33**)

In den <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren ist die Integrität des Komplexes zu erkennen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt sich anhand des Integralverhältnisses der Protonenresonanzen des Komplexes und der  $\alpha$ -CDs eine Wirt-Gast-Stöchiometrie von 2:1. Im ROESY-NMR-Spektrum ist die supramolekulare Wechselwirkung zu erkennen (Abb. **2.44**). Das Strukturmotiv gleicht dem der anderen Biphenyl-Einschlussverbindungen mit  $\alpha$ -CD (**29** und **32**). Da keine Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der 4-Hydroxysalicylidenprotonen und den Resonanzen der  $\alpha$ -CD-Protonen vorhanden sind, befinden sich die Wirtmoleküle nicht in diesem Bereich des Gastes.

Im Spektrum sind die gleichen Wechselwirkungen von H-3 und H-5 mit den Biphenylpro-



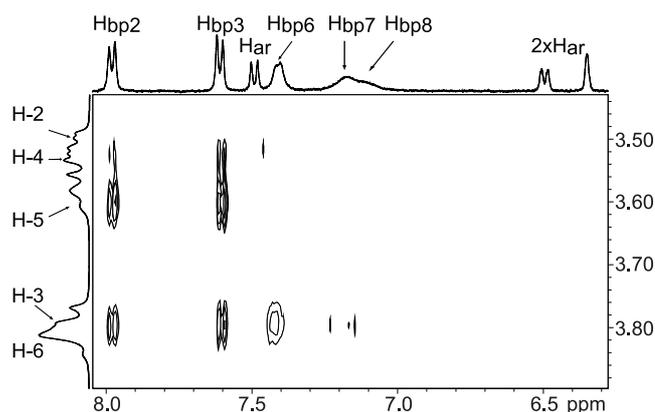
**Abbildung 2.44:** Ausschnitt des ROESY-NMR-Spektrums in D<sub>2</sub>O (400 MHz) von 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**33**).

tonen wie bei **29** zu erkennen (vgl. Abb. **2.39**). Dies sind die Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-3 und Hbp2, Hbp7, Hbp6 bzw. Hbp3 sowie zwischen den Resonanzen für H-5 und Hbp2, Hbp7 bzw. Hbp8. Analog den Erläuterungen zu **29** befinden sich zwei Kopf-an-Kopf angeordnete CD-Ringe auf dem Biphenylrest.

### $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**34**)

Die <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**34**) sprechen dafür, dass der eingesetzte Komplex intakt bleibt. Im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei -528 ppm in D<sub>2</sub>O zu beobachten und anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ist ein Wirt-Gast-Verhältniss von 1:1 zu erkennen. Das NOESY-NMR-Spektrum (Abb. **2.45**) ähnelt dem von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**) (Abb. **2.42**), was die Vermutung zulässt, dass beide Einschlussverbindungen das gleiche Strukturmotiv aufweisen. Die Protonen H-3 und H-5 des  $\beta$ -CD wechselwirken stark mit den aromatischen Protonen des Biphenylrestes des Gastkomplexes, jedoch nicht mit dessen aromatischen 4-Hydroxysalicylidenprotonen.

Die vorhandenen Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen der Protonen H-5 und H-6 bzw. Hbp2 sowie die fehlenden Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen für H-5 und



**Abbildung 2.45:** Ausschnitt des NOESY-NMR-Spektrums in D<sub>2</sub>O (400 MHz) von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**34**).

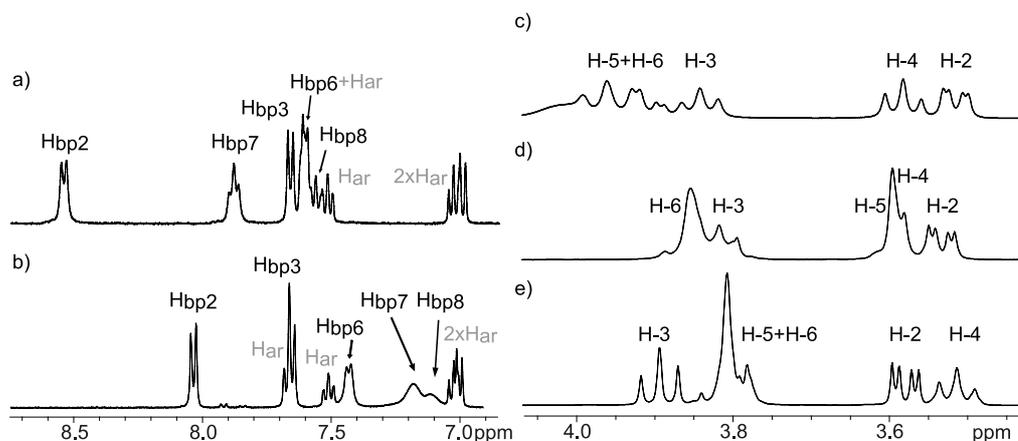
Hbp7 bzw. Hbp8 beweisen auch hier die Anordnung des CD-Ringes mit den primären OH-Gruppen in Richtung des Vanadatzenentrums. Das DOSY NMR-Spektrum zeigt die Integrität dieser 1:1 Einschlussverbindung in Lösung.

### 2.5.3.2 Vergleich der NMR-Spektren in Lösung

Die Spektren der Einschlussverbindungen des Komplexes  $K[VO_2(\text{sallybiph})]$  (**19**) mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -CD sollen exemplarisch verglichen werden.<sup>[145, 150]</sup> Stellvertretend für sämtliche Biphenylderivate wird in den Ausführungen deutlich, dass je nachdem welches CD an der Einschlussverbindung beteiligt ist und welche Anordnung auf dem Biphenylrest daraus resultierend vorliegt, die Spektren charakteristisch verschieden sind. Die beiden Anordnungsvarianten lassen sich eindeutig unterscheiden und beweisen.

Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen der durch die CDs nicht beeinflussten aromatischen Salicylydenprotonen ist in den Spektren der beiden Verbindungen  $2\alpha$ -CD· $K[VO_2(\text{sallybiph})]$  (**29**) und  $\beta$ -CD· $K[VO_2(\text{sallybiph})]$  (**30**) gleich (a und b Abb. **2.46**). Der Unterschied der Resonanzen der Biphenylprotonen spiegelt die unterschiedliche Anordnung der verschiedenen CD-Ringe auf den Biphenylresten wieder. Dies ist ebenfalls in den unterschiedlichen ROESY/NOESY-NMR-Spektren zu sehen (vgl. Abb. **2.39** und **2.42**). Abbildung **2.46** a zeigt, dass besonders die Resonanzen der an den Enden des Biphenylgastteils gelegenen Protonen (Hbp2, Hbp7 und Hbp8) in Verbindung  $2\alpha$ -CD· $K[VO_2(\text{sallybiph})]$  (**29**) weit hochfeldverschoben sind, im Vergleich mit den Verschiebungen dieser Resonanzen im Spektrum von  $\beta$ -CD· $K[VO_2(\text{sallybiph})]$  (**30**) (b). Das ist durch den Abstand der beiden in der Gesamtlänge größeren  $\alpha$ -CD-Ringe und die resultierende Verrückung in Richtung der Enden des Biphenylrestes zu erklären, was eine Wechselwirkung der CDs mit den Protonen an den Biphenylenden (Hbp2, Hbp7 und Hbp8) ermöglicht. Bei der 1:1 Verbindungen ist diese Wechselwirkung nicht möglich, da sich der  $\beta$ -CD-Ring in der Mitte des Biphenylrestes befindet.

Des Weiteren zeigt der Vergleich, dass die supramolekulare Wechselwirkung auch die



**Abbildung 2.46:** Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz) des Bereichs der Resonanzen der Aromaten von a)  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**29**) und b)  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**30**), sowie des Bereichs der Zuckerprotonenresonanzen von c)  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**29**), d)  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**30**) und e)  $\beta\text{-CD}$ .

Verschiebungen der CD-Protonenresonanzen beeinflusst (c bis e in Abb. 2.46). In beiden Einschlussverbindungen sind die Resonanzen für H-4 und H-2 im Vergleich zum reinen CD derart vertauscht, dass die H-2-Resonanz hochfeld- und die H-4-Resonanz tieffeldverschoben wird (je ca. 0.2 ppm). Beide Protonen unterliegen der Veränderung durch die Bildung des supramolekularen Aggregates. Da sich die Protonen H-4 und H-2 jedoch an der Außenseite der CD-Ringe befinden, sind sie von den unterschiedlichen Anordnungen der CD-Moleküle in den beiden Verbindungen **29** und **30** nicht beeinflusst. Die Resonanzen für H-3 sind in beiden Fällen etwas in Richtung des höheren Feldes verschoben und die Resonanzen der Protonen H-5 und H-6 sind in beiden Einschlussverbindungen unterschiedlich verschoben. Im Fall von **29** sind die Resonanzen für H-5 und H-6 tieffeldverschoben (ca. 0.3 ppm) und bilden ein sehr breites Multiplett, was auf die unterschiedliche Umgebung der drei Protonen an den beiden verschiedenen  $\alpha\text{-CD}$ -Molekülen hindeutet. Im Spektrum von **30** ist eine leichte Tieffeldverschiebung der Resonanzen für H-6 und eine starke Hochfeldverschiebung von bis zu 0.4 ppm der Resonanz an H-5 zu finden. Anhand der NMR-Spektren in wässrigen Lösungen können Wirt-Gast-Stöchiometrien von 2:1 für  $\alpha\text{-CD}$  und 1:1 für  $\beta\text{-CD}$  für die Einschlussverbindungen der Biphenylderivate

bewiesen werden. Im Fall der  $\alpha$ -CD-Verbindungen ordnen sich die beiden CD-Ringe zu einem Kopf-an-Kopf Dimer an und im Fall der  $\beta$ -CD-Verbindungen ist der CD-Ring mit den primären OH-Gruppen in Richtung des Vanadates orientiert.

### 2.5.3.3 Kristallstrukturen und TGA

#### $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (29)<sup>[150]</sup>

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (29) zeigt bis zu einer Temperatur von 160 °C einen Masseverlust von 11.5%, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse dem Verlust von 18 Wassermolekülen entspricht. Über 250 °C beginnt die Zersetzung der Einschlussverbindung. Diese Temperatur ist niedriger als die Zersetzungstemperatur für reines  $\alpha$ -Cyclodextrinhydrat mit ca. 290 °C. Die Differenz kann, wie bei den Adamantanderivaten, dem zersetzungsaktivierenden Effekt des Metallkomplexes zugeschrieben werden und beweist die starke Wirt-Gast-Wechselwirkung der Einschlussverbindung.<sup>[152]</sup> Die Restmasse bei 800 °C von 5.7% ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (5.1%) .

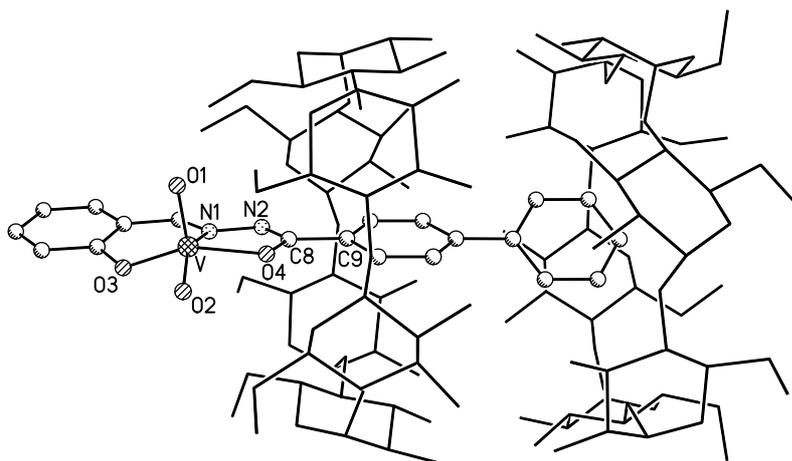
Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (29) werden aus der wässrigen Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Die Einschlussverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit einer "channel-type" Kristallpackung.<sup>[97]</sup> Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Wirt-Gast-Molekül mit einem auf zwei Positionen fehlgeordneten Kaliumkation zusammen mit 18 Wassermolekülen. Die Struktur der Einschlussverbindung ist in Abbildung 2.47 dargestellt.

Wie in der Struktur in Lösung ragt der *cis*-Dioxovanadium(v)komplex nur mit dem Biphenylrest in den hydrophoben  $\alpha$ -CD-Hohlraum. Der Rest des Komplexes befindet sich außerhalb. Die CD-Ringe sind auf dem Biphenylrest zu einem Kopf-an-Kopf Dimer angeordnet und über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den sekundären OH-Gruppen

OH-2 und OH-3 verbunden (Abb. 2.48). Dadurch zeigen die primären OH-Gruppen an C-6 des einen CD-Ringes in Richtung des Vanadatzenentrums. Der Winkel zwischen dem Vektor der Biphenylachse (durch C8 und C9) und dem Vektor der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome des CD beträgt  $179^\circ$ . Der Biphenylrest des Komplexes ragt folglich gerade in den CD-Hohlraum.

Das Vanadiumatom des Gastkomplexes in **29** hat im Vergleich zum reinen Komplex  $K[VO_2(\text{salhybiph})]$  (**19**) ( $\tau = 0.32$ ) eine fast ideale quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung mit einem  $\tau$ -Wert von 0.09. Dies wird auch bei der Betrachtung der Lage des Oxo-Atoms O2 deutlich, welches sich in der O3–N1–O4-Ebene befindet. Die O1–V–O2 Winkel für Einschlussverbindung und Komplex sind annähernd gleich (ca.  $110^\circ$ ). Im verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierten Komplex **19** beträgt der O1–V–N1 Winkel  $114^\circ$ . Dadurch ist der O1–V–N1 Winkel der Einschlussverbindung von  $101^\circ$  ein weiterer Indikator für die quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung (idealer Winkel  $90^\circ$ ). Das Vanadiumatom ist von der Ebene der Donoratome des Liganden in Richtung des apikalen Oxo-Atoms O1 um 53 pm verschoben. Der anionische Charakter des Komplexes, im Vergleich zum Neutralkomplex, welcher durch Protonierung einfach zugänglich

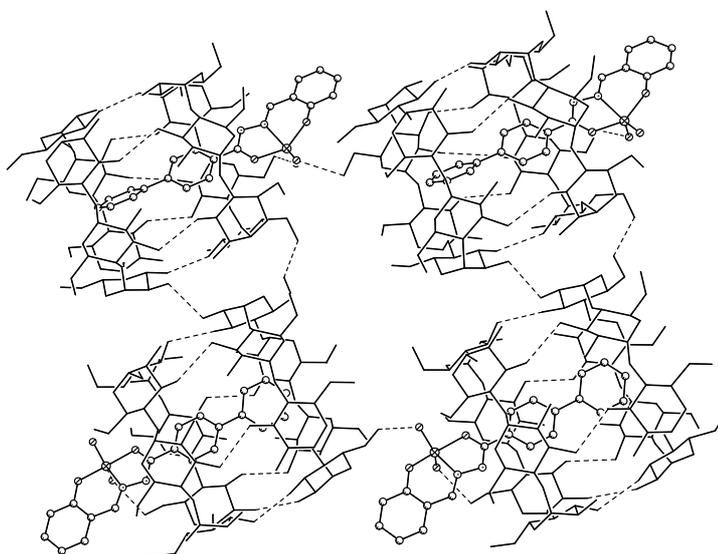


**Abbildung 2.47:** Darstellung der anionischen Einschlussverbindung von  $2\alpha$ -CD· $K[VO_2(\text{salhybiph})]$  (**29**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

ist, kann eindeutig anhand von Bindungslängen und -winkeln bewiesen werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Die entsprechenden Bindungen N1–N2 (139.3 pm), O4–C8 (130.7 pm), N2–C8 (130.9 pm) und V–O4 (195.1 pm) sowie der entsprechende Winkel C8–N2–N1 ( $108^\circ$ ) liegen im Bereich für anionische Komplexe dieser Art von Liganden.<sup>[146]</sup>

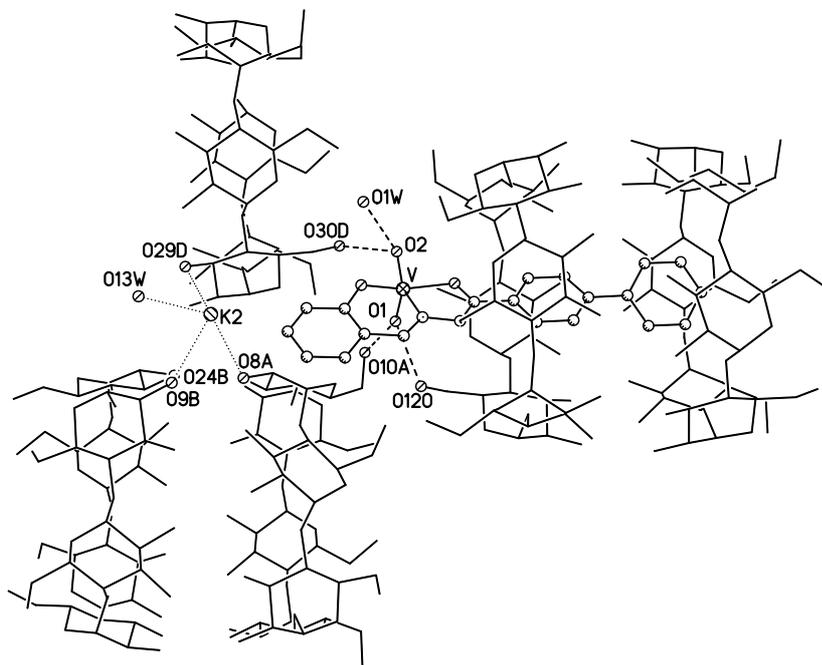
Das Vanadatzentrum bildet Wasserstoffbrückenbindungen zum CD und zu zwei benachbarten CDs (Abb. 2.49). Das Oxo-Atom O1 wechselwirkt mit einem primären OH-6 des eigenen CD-Ringes (O120) und dem OH-6 eines benachbarten CD-Ringes (O10A). O2 bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum primären OH eines dritten CD (O30D) und zum Wassermolekül O1W aus. Das Kaliumgegenion ist auf zwei Positionen fehlgeordnet. Die beiden Kaliumionen sind von 6 bzw. 5 Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.49). Die für Kaliumionen untypische Koordinationszahl von 5 für K2 ist auf die große Anzahl fehlgeordneter Wassermoleküle zurückzuführen.

Die Einschlussverbindung kristallisiert in der "channel-type" Kristallpackung. Die Mo-

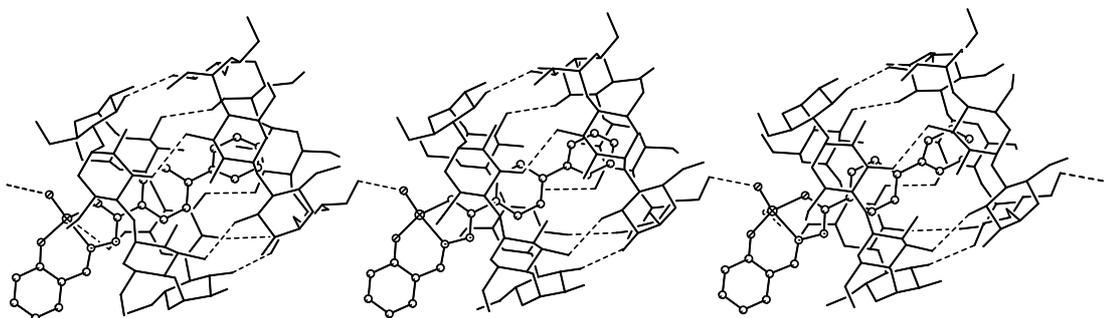


**Abbildung 2.48:** Packung und Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den Molekülen von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) ungefähr entlang der [010]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

leküle sind parallel Kopf-an-Schwanz angeordnet und bilden Kanäle entlang der kristallographischen  $[001]$ -Richtung mit einer Verschiebung von 831 pm gegeneinander und einem Abstand von 1711 pm zwischen den Molekülen (bezogen auf die Vektoren zw. C8 und C9) (Abb. 2.50). Die Stabilisierung der Kanäle erfolgt unter anderem durch die beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen des Vanadatzen-trums. Benachbarte Kanäle in der kristallographischen  $[010]$ -Richtung mit einem Abstand von  $b = 1599$  pm sind parallel angeordnet in der selben Orientierung. Diejenigen Kanäle, welche sich orthogonal zur  $[010]$ -Richtung befinden, sind antiparallel, Schwanz-an-Kopf statt Kopf-an-Schwanz, orientiert. Entlang und zwischen den Kanälen bilden sich zusätzlich zu den beschriebenen Wechselwirkungen zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CD-OH-Gruppen und Wassermolekülen sowie zwischen den OH-Gruppen benachbarter CDs.



**Abbildung 2.49:** Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes und Umgebung von K2 von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salybiph)] (**29**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien und die Wechselwirkungen zu den Kaliumionen als gepunktete Linien dargestellt.



**Abbildung 2.50:** Ausrichtung der Moleküle von  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**29**). Die Abbildung zeigt den Blick ungefähr aus der  $[010]$ -Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

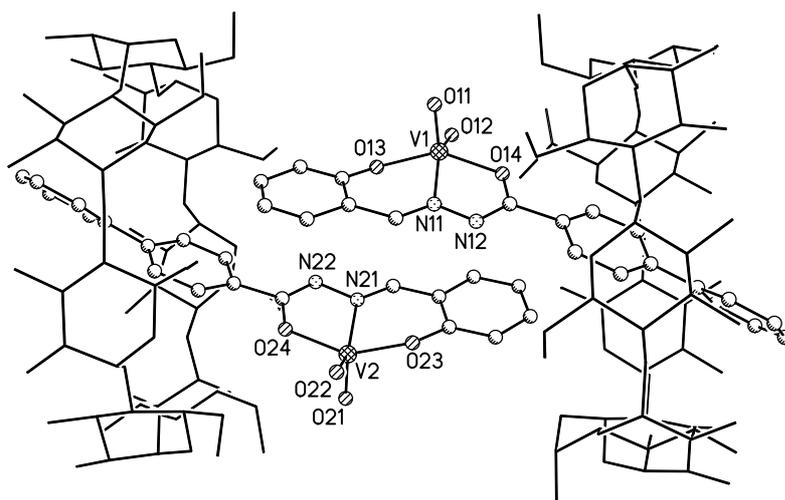
### $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$ (**30**)<sup>[145]</sup> und $\beta\text{-CD}\cdot\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$ (**31**)

Für verschiedene Ansätze von  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**30**) variiert der Wasseranteil. Die TGAs der Chargen zeigen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $140\text{ }^\circ\text{C}$  einen Masseverlust von 6.5% bzw. 16.6%. In Übereinstimmung mit den Elementaranalysen sind das 6.5 bzw. 18 Wassermoleküle pro Wirt-Gast-Molekül. Über  $200\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt die Zersetzung. Diese Temperatur ist aus den für **29** beschriebenen Gründen niedriger als die für reines  $\beta\text{-Cyclodextrinhydrat}$ , welches eine Zersetzungstemperatur von ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  hat. Die beobachtete Restmasse bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  von 8.8 bzw. 7.1% stimmt gut mit den berechneten Werten für die Bildung von  $\text{KVO}_3$  (8.1 bzw. 7.3%) überein, verglichen mit der Bildung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  (5.5 bzw. 4.9%).

Ähnlich verhält es sich für das Ammoniumsalz  $\beta\text{-CD}\cdot\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$  (**31**). Der Masseverlust der TGA bis  $180\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt 6.1%, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse sechs Wassermolekülen pro Wirt-Gast-Molekül entspricht. Die Restmasse bei  $610\text{ }^\circ\text{C}$  von 8.6% ist eindeutig  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (berechnet 7.7%) und nicht  $\text{V}_2\text{O}_5$  (berechnet 5.5%) zuzuordnen.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der beiden Einschlussverbindungen werden durch langsames Abkühlen der heißen wässrigen Lösung erhalten. Die Substanzen kristallisieren isomorph in der triklinen Raumgruppe  $P1$  mit einer "channel-type" Kristallpackung.<sup>[97]</sup> Die asymmetrische Einheit enthält zwei Einschlussverbindungsmoleküle zusammen mit mehreren Wassermolekülen und den fehlgeordneten  $K^+$ - und  $NH_4^+$ -Gegenionen. Neben den Elementaranalysen und TGAs konnte für **30** der entsprechende Kaliumgehalt durch Atom-Absorptions-Spektroskopie bewiesen werden. Da die beiden Einschlussverbindungen isomorph sind wird hier nur die Kristallstruktur der Kaliumverbindung beschrieben.

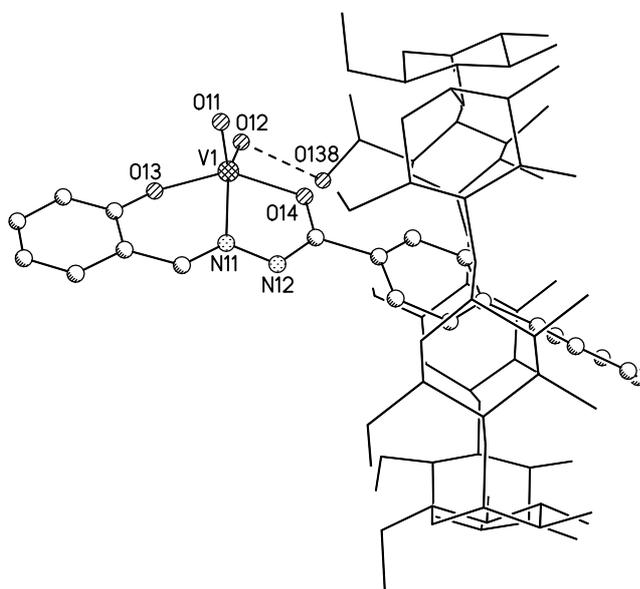
Neben den zwei Wirt-Gast-Verbindungen befinden sich 16 Wassermoleküle in der asymmetrischen Einheit von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**), wobei die Kaliumionen und Wassermoleküle über verschiedene kristallographische Positionen verteilt sind. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.51 dargestellt. Wie in der Struktur in Lösung und in der Kristallstruktur von **29**, ragt der Komplexbast mit dem Biphenylrest in den  $\beta$ -CD-Hohlraum.



**Abbildung 2.51:** Darstellung der Molekülstruktur der beiden Einschlussverbindungsmoleküle der asymmetrischen Einheit von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Der Rest des Komplexes befindet sich außerhalb. Das  $\beta$ -CD-Molekül ist mit den primären OH-Gruppen an C-6 in Richtung des Vanadatzenentrums angeordnet, d.h. ähnlich wie in **29** und anders als bei den Einschlussverbindungen mit Adamantanrest. Der Komplex ragt aber nicht ganz gerade in den Hohlraum. Der Winkel des Biphenylvektors und des Vektors der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome beträgt nur ca.  $160^\circ$  im Vergleich zu **29** mit  $179^\circ$ . Die Koordinationsumgebungen der Vanadiumatome der *cis*-Dioxovanadium(v)-komplexe ist mit einem  $\tau$ -Wert von 0.10 nahezu quadratisch-pyramidal.

Relativ zur Ebene der Donoratome des Liganden ist das Vanadiumatom in Richtung des  $O_{i1}$ -Atoms um 40 pm verschoben. Das  $O_{i2}$ -Atom befindet sich 15 pm unterhalb der  $O_{i3}$ - $N_{i1}$ - $O_{i4}$ -Ebene. Die strukturellen Parameter stimmen mit denen gleichartiger Vanadiumkomplexe mit ähnlichen *N*-Salicylidenhydrazidliganden überein. Die V=O ( $O_{i1}$  und  $O_{i2}$ ), V-N ( $N_{i1}$ ) und V-O ( $O_{i3}$  und  $O_{i4}$ ) Bindungslängen sind im erwarteten Bereich.<sup>[52, 146]</sup> Aufgrund der schlechten Auflösung kann der anionische Charakter des Gastkomplexes nicht anhand der Kristallstrukturanalyse geklärt werden. Mit Hilfe der TGA

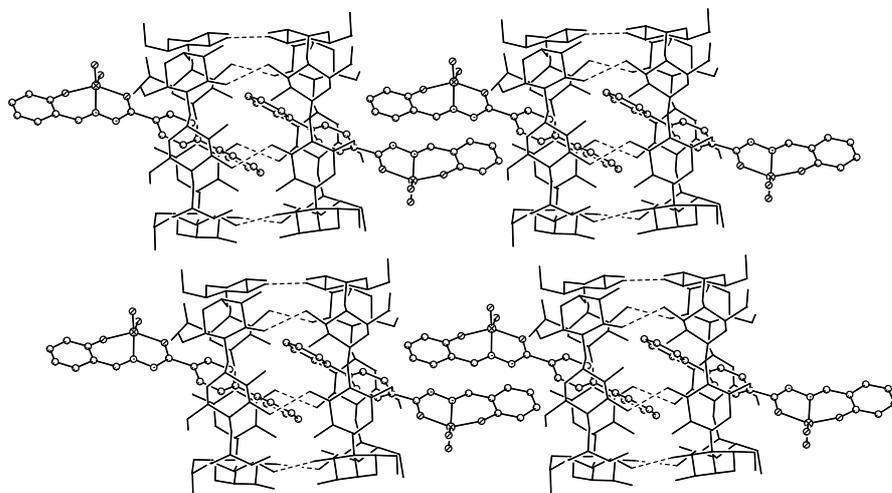


**Abbildung 2.52:** Wasserstoffbrückenbindung des Komplexions von Molekül 1 in  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindung ist als gestrichelte Linie dargestellt.

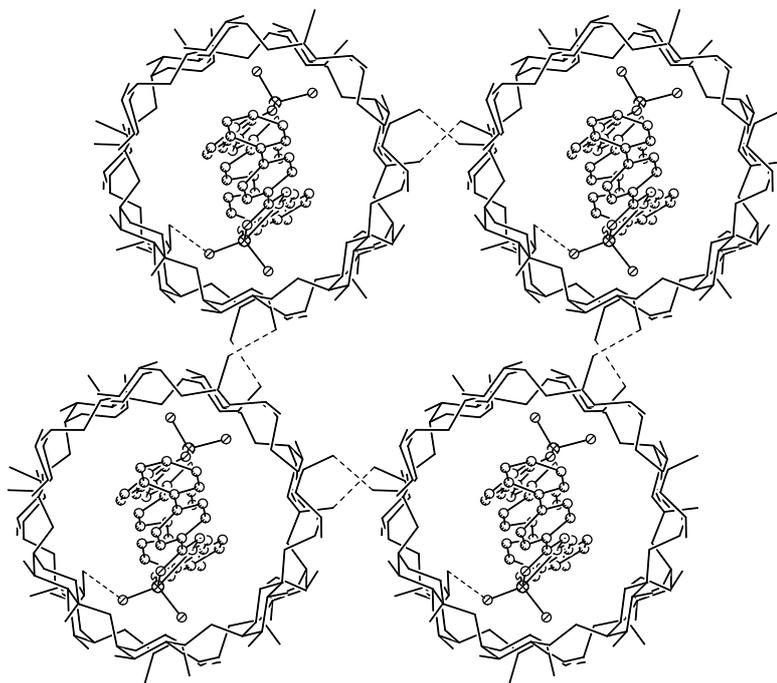
und der AAS ist der anionische Charakter jedoch eindeutig bewiesen.

Das Oxo-Atom O12 des Vanadatzenentrums des Moleküls 1 bildet eindeutig eine Wasserstoffbrückenbindung zum primären OH-6 (O138) des zugehörigen CD-Ringes (Abb. **2.52**). Aufgrund der geringen Auflösung und der vielen Fehlordnungen der Kaliumionen und Wassermoleküle wird auf eine Darstellung der Wechselwirkungen der Kaliumionen verzichtet.

$\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**) kristallisiert in der "channel-type" Packung und bildet im Festkörper Kopf-an-Kopf Dimere, welche über Wasserstoffbrückenbindungen der sekundären OH-Gruppen der  $\beta$ -CD-Moleküle verbunden sind (Abb. **2.53**). Dieses Arrangement ermöglicht zwischen den Biphenylresten der zugehörigen Gastkomplexe  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit einem Abstand von 363 pm. Da die *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit aus dem Wirt herausragt, bildet sich zwischen den primären OH-Gruppen der benachbarten CD-Moleküle der asymmetrischen Einheit eine Lücke von 910 pm (Abb. **2.51**). Die benachbarten Komplexfragmente sind fast koplanar bezüglich der O<sub>i3</sub>-N<sub>i1</sub>-O<sub>i4</sub>-Ebenen mit einem Abstand von 340 pm angeordnet. Die Kopf-an-Kopf Dimere bilden Kanäle entlang der [001]-Richtung, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten primären OH-Gruppen an C-6 vernetzt sind (Abb. **2.54**).



**Abbildung 2.53:** Packung und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten CD-Molekülen von  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**). Die Abbildung zeigt den Blick ungefähr senkrecht zur [001]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 2.54:** Packung und Wasserstoffbrückenbindungen von  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**) in Richtung der  $\beta$ -CD-Kanäle in [001]-Richtung. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

**2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (32)**

Die TGA von 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (**32**) zeigt bis zu einer Temperatur von 110 °C einen Masseverlust von 7.9%, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse dem Verlust von 12 Wassermolekülen entspricht. Über 230 °C beginnt die Zersetzung. Die Restmasse bei 1000 °C von 3.5% stimmt mit dem berechneten Wert für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3.5%) und nicht mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (5.2%) überein. Aufgrund der guten Löslichkeit der Einschlussverbindung in Wasser und der Tatsache, dass für die anderen Einschlussverbindungen die Kaliumkomplexe gebildet wurden, ist aber davon auszugehen, dass es sich um den Kaliumkomplex handelt.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch langsames Abkühlen der heißen wässrigen Lösung erhalten. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle konnte nur ein Strukturmotiv ermittelt werden. Dieses zeigt, analog zu den Kristallstrukturanalysen der anderen Biphenylderivate mit  $\alpha$ -CD 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(sallybiph)] (**29**) und 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsallybiph)] (**33**) die beiden zu einem Kopf-an-Kopf Dimer angeordneten  $\alpha$ -CD-Moleküle auf dem Biphenylrest des Gastes.

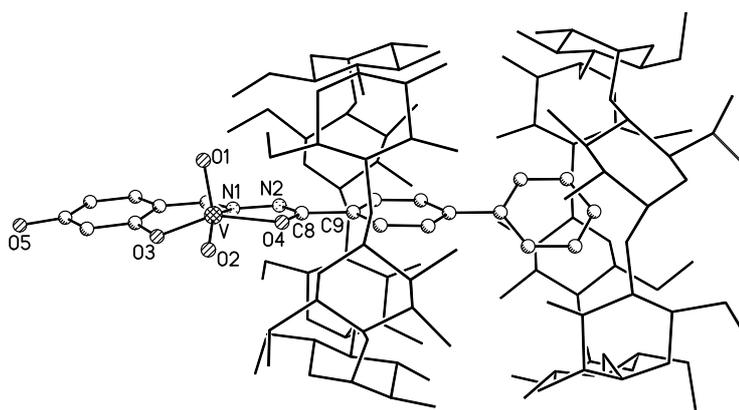
**2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsallybiph)] (33)**

Bei der TGA von 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsallybiph)] (**33**) ist bis zu einer Temperatur von 160 °C ein Masseverlust von 13.5% zu verzeichnen, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse dem Verlust von 20 Wassermolekülen pro Wirt-Gast-Molekül entspricht. Über 230 °C beginnt die Zersetzung der Einschlussverbindung. Die Restmasse bei 1000 °C beträgt 5.2% und stimmt gut mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (5.0%) überein.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden aus der wässrigen Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Die Einschlussverbindung  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**33**) kristallisiert isostrukturell zu  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  ebenfalls mit einer "channel-type" Kristallpackung.<sup>[97]</sup> Wie im Fall des unsubstituierten Salicylinderivates befinden sich in der asymmetrischen Einheit eine Wirt-Gast-Verbindung mit einem auf zwei Positionen fehlgeordneten Kaliumkation zusammen mit hier nur 14.5 Lösungsmittelmolekülen Wasser. Die Molekülstruktur ist in Abbildung **2.55** dargestellt. Wie in der Struktur von **33**, ragt der *cis*-Dioxovanadium(v)komplex teilweise in den Hohlraum des CD-Dimers. Der Winkel des Biphenylvektors und des Vektors der Ebene durch die Acetal-Sauerstoffatome beträgt 178° (vgl. 179° in **33**), der Komplex ragt demnach ebenfalls gerade in den CD-Hohlraum.

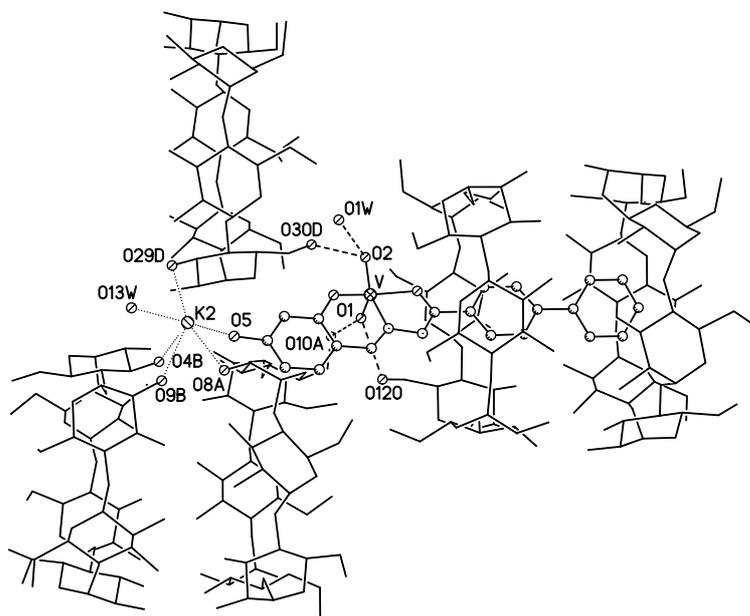
Das Vanadiumatom des Gastkomplexes hat eine nahezu ideale quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung mit einem  $\tau$ -Wert von 0.09 analog wie in Verbindung  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**). Das O2-Atom liegt in der O3–N1–O4-Ebene und das Vanadiumatom ist um 54 pm in Richtung des apikalen Oxo-Atoms O1 verschoben (vgl. 53 pm in **29**). Der anionische Charakter des Komplexes kann eindeutig anhand der Bindungslängen und -winkeln bewiesen werden (N1–N2: 139.8 pm, O4–C8: 130.6 pm, N2–C8: 129.1 pm, V–O4: 195.3 pm und C8–N2–N1: 108°).<sup>[147]</sup>



**Abbildung 2.55:** Darstellung der anionischen Einschlussverbindung von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**33**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Das Vanadatzentrum bildet die gleichen Wasserstoffbrückenbindungen zum CD und zu zwei benachbarten CD-Ringen wie in **29** (Abb. **2.56**). Das Kaliumion ist auf zwei Positionen fehlgeordnet. K1 und K2 haben die gleiche Umgebung wie in **29** und K2 wechselwirkt darüberhinaus mit dem Sauerstoffatom O5 der aromatischen OH-Gruppe des Komplexes (Abb. **2.56**).

Die supramolekulare Struktur von  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$  (**33**) gleicht der von **29**. Die parallel Kopf-an-Schwanz angeordneten Einschlussverbindungen sind in der "channel-type" Kristallpackung arrangiert. Die Kanäle haben eine Verschiebung von 833 pm (831 pm in **29**) gegeneinander und einem Abstand von 1709 pm (1711 in **29**) zwischen den Molekülen (bezogen auf die Vektoren zw. C8 und C9). Die Stabilisierung entlang und zwischen den Kanälen erfolgt zusätzlich zu den beschriebenen Wechselwirkungen durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CD-OH-Gruppen und Wassermolekülen.



**Abbildung 2.56:** Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexion und Umgebung von K2 von  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$  (**33**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien und die Wechselwirkungen zu den Kaliumionen als gepunktete Linien dargestellt.

**$\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (34)**

Die thermogravimetrische Analyse von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (**34**) zeigt bis zu einer Temperatur von 145 °C einen Masseverlust von 9.4%, was dem Verlust von neun Wassermolekülen entspricht und in Übereinstimmung mit den durch die Elementaranalyse ermittelten Wassermolekülen ist. Über 230 °C beginnt die Zersetzung der Einschlussverbindung. Die Restmasse bei 800 °C von 6.9% ist in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Bildung von KVO<sub>3</sub> (7.9%).

Es konnten keine für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Durch den Vergleich der Strukturen der  $\alpha$ -CD-Verbindungen **29** und **33** ist zu erwarten, dass die Struktur von **34** isostrukturell zu der von **30** mit  $\beta$ -CD ist.

**2.5.3.4 Vergleich der Kristallstrukturen**

Die Einschlussverbindungen mit Biphenylrest kristallisieren in einer "channel-type" Kristallpackung. Die  $\alpha$ -CD-Verbindungen **29**<sup>[150]</sup> und **33** kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe  $P2_1$  und die  $\beta$ -CD-Verbindungen **30**<sup>[145]</sup> und **31** isomorph in der Raumgruppe  $P1$ .

Der Vergleich der Strukturen der Salicylidenderivate  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) und  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**) liefert beispielhaft Aussagen über den Einfluss der unterschiedlichen CD-Derivate auf die Struktur der Einschlussverbindungen der Biphenylkomplexe.<sup>[145, 150]</sup>

In der asymmetrischen Einheit von **29** befindet sich ein Molekül  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] und 18 Wassermoleküle und im Fall von **30** zwei Moleküle  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] und 16 Wassermoleküle. Die Anordnung des ersten CD-Moleküls auf dem Biphenylrest ist ähnlich, mit den primären OH-Gruppen in Richtung des Vanadates zeigend (vgl. Abb. **2.47** und **2.51**). Im Fall der 2:1-Einschlussverbindung **29** bildet das zweite  $\alpha$ -CD ein Kopf-an-Kopf Dimer. Aufgrund der Dimerbildung ragt der Biphenylrest weiter in die CD-Kavität

hinein. Der resultierende Winkel zwischen der Biphenylachse und der CD-Ebene ist mit  $179^\circ$  größer als der von **30** mit  $\beta$ -CD ( $160^\circ$ ). Die supramolekulare Wechselwirkung des Biphenylrestes mit den beiden  $\alpha$ -CD-Molekülen scheint folglich größer als die Wechselwirkung mit einem  $\beta$ -CD.

Die Koordinationsumgebung der *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe ist durch den Einschluss in die CDs eher ideal quadratisch-pyramidal mit  $\tau$ -Werten von 0.10 im Vergleich zum freien Komplex  $K[VO_2(\text{salhybiph})]$  (**19**) mit  $\tau = 0.32$ .

Die supramolekulare Struktur der Kanäle im Kristall wird in beiden Fällen durch Wasserstoffbrückenbindungen und im Fall von **29** durch Wechselwirkungen der Kaliumionen stabilisiert. Zusätzlich sind in der Struktur von **30**  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Biphenylreste in der Kette benachbarter Komplexe zu beobachten. Dies ist für **29** aufgrund des vollständigen Einschlusses des Biphenylrestes in das  $\alpha$ -CD-Dimer nicht möglich. Die Ketten sind in dieser Verbindung durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oxo-Atomen der Komplexe und den primären OH-Gruppen benachbarter CD-Moleküle verbunden.

Die Vanadatzentren bilden zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zum CD und benachbarten CDs. Für die Diskussion der Verbindungen als strukturelle V-HPO-Modelle sind die Wasserstoffbrückenbindungen zum eigenen CD besonders interessant. Für das  $\alpha$ -CD-Derivat **29** ist das die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Oxo-Atom O1 und dem primären OH-6 O120 und für das  $\beta$ -CD-Derivat **30** die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Oxo-Atom O12 des Moleküls 1 und dem primären OH-6 O138.

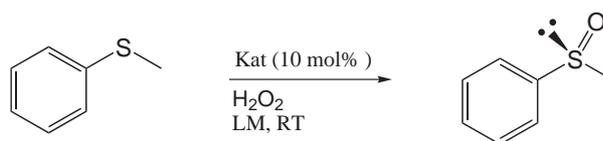
## 2.6 Katalyse

Analog den V-HPOs<sup>[34-36]</sup> sind auch Vanadium(v)komplexe in der Lage, verschiedene Oxidationsreaktionen, wie Epoxidierungen und Sulfoxidationsreaktionen, zu katalysieren.<sup>[43, 57, 58, 64, 153]</sup>

Sowohl die *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe als auch eine Auswahl ihrer Einschlussverbindungen wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, prochirale Sulfide zu oxidieren.

Als Substrat für die Sulfoxidationskatalyse wurde Phenylmethylsulfid (PhMeS) verwendet (Abb. 2.57). Dieses wird mit 1.25 Äquivalenten Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel unter Verwendung von 10 mol% Katalysator bei Raumtemperatur umgesetzt. Bei den Katalysen mit den Komplexen wird in einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch gearbeitet. Die Verwendung dieses organischen Lösungsmittelgemisches entspricht den üblichen Bedingungen der Sulfoxidationskatalyse für Vanadium(v)komplexe.<sup>[58, 62, 154]</sup> Die Katalysen mit den wasserlöslichen Einschlussverbindungen werden in einem Wasser/Ethanol-Gemisch durchgeführt. Durch die Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches soll der großtechnischen Anwendung, aufgrund der Umweltfreundlichkeit und des Preises der Lösungsmittel verglichen mit den halogenierten Lösungsmitteln, nähergekommen werden.

Zu gegebenen Zeiten werden Proben entnommen und die Reaktion gestoppt. Anhand dieser Proben wird über <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Umsatz durch Signalintensitätsvergleich mit dem internen Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) bestimmt. Anschließend kann mittels chiraler HPLC der Enantiomerenüberschuss (ee) ermittelt werden.<sup>[150]</sup>



**Abbildung 2.57:** Durch Komplexe und Einschlussverbindungen katalysierte enantioselektive Sulfoxidation von PhMeS.

Die Ergebnisse der komplexkatalysierten Reaktionen sind in Tabelle **2.3** dargestellt. Dazu wurden zur Untersuchung des Einflusses der apolaren Adamantan- und Biphenylreste auf die Sulfoxidation die unsubstituierten Salicylidenderivate  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salyada})]$  (**16**) und  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salybiph})]$  (**19**)<sup>[150]</sup> ausgewählt. Der Einfluss des Naphthylderivates soll anhand von  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyada})]$  (**17**) und  $\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhybiph})]$  (**23**) geklärt werden. In bisherigen Untersuchungen der Sulfoxidationsaktivität von substituierten Benzoessäuresalicyliddehydaziden hat sich der 5-Nitro-salicylaldehyd als effektiver Katalysator erwiesen,<sup>[155]</sup> weshalb Verbindung  $\text{K}[\text{VO}_2(5\text{NO}_2\text{salybiph})]$  (**21**) ausgewählt wurde. Die Einträge 1 bis 5 in Tabelle **2.3** zeigen, dass die Komplexe unter den üblichen Bedingungen<sup>[58, 62, 154]</sup> in organischen Lösungsmitteln aktive Sulfoxidationskatalysatoren darstellen. Nach 20 Stunden beträgt der Umsatz des Substrates 13–64%. In allen Fällen sind die komplexkatalysierten Reaktionen im Vergleich zur Leerwertreaktion, mit 2% nach 20 Stunden, um ein Vielfaches schneller. Die Reaktionen der Komplexe mit Adamantanrest führen zu weniger Umsatz des PhMeS verglichen mit den Reaktionen mit Biphenylrest. Der *ortho*-Hydroxyaldehydrest verändert die katalytische Aktivität der Adamantankomplexe stark. Bei Verwendung des Salicylidderivates **16** werden 41% und bei Verwendung des 2-Hydroxy-1-naphthylidderivates **17** hingegen nur 13% Umsatz beobachtet. Dieser Einfluss der *ortho*-Hydroxyaldehydreste ist bei Verwendung der Biphenylkomplexe nicht festzustellen, die Umsätze betragen zwischen 52% und 64%, wobei das 5-Nitro-salicylidderivat, entgegen den Erwartungen, mit 52% Umsatz die geringste Aktivität zeigt.

Tabelle **2.4** fasst die Ergebnisse der durch die Einschlussverbindungen katalysierten Reaktionen zusammen. Die Verbindungen wurden, aus den schon für die Untersuchung der Komplexe erwähnten Gründen, ausgesucht. Das 5-Nitro-salicylidderivat wurde aufgrund der geringeren Katalyseaktivität, verglichen mit den anderen Biphenylderivaten, nicht verwendet. Zur Demonstration des Einflusses von  $\alpha$ - und  $\beta$ -CD wurden beide Ein-

**Tabelle 2.3:** Ergebnisse der komplexkatalysierten Oxidation von PhMeS (0.01 M) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.0125 M) in MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3).

	Kat.	Ausbeute (%)	t (h)
1	K[VO <sub>2</sub> (salhyada)] ( <b>16</b> )	41	20
2	K[VO <sub>2</sub> (1naphhyada)] ( <b>17</b> )	13	20
3	K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>19</b> )	64	20
4	K[VO <sub>2</sub> (3naphhybiph)] ( <b>23</b> )	62	20
5	K[VO <sub>2</sub> (5NO <sub>2</sub> salhybiph)] ( <b>21</b> )	52	20
6	ohne	2	20

schlussverbindungen des Biphenylsalicylidenhydrazidkomplexes K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] untersucht.<sup>[150]</sup> Der Einfluss einer der 2:1 Wirt-Gast-Verbindungen, bei denen sowohl die Säurehydrazid- als auch die *ortho*-Hydroxyaldehydseite des *cis*-Dioxovanadium(v)komplexes mit einem CD-Molekül wechselwirken, soll am Beispiel von K[VO<sub>2</sub>(3naphhybiph)] (**23**) mit  $\beta$ -CD getestet werden. Die zugehörige 2:1 Einschlussverbindung wird in situ hergestellt.

Unter den üblichen Bedingungen (10% Katalysator, 1.25 äq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, RT) zeigen die ausgewählten Einschlussverbindungen **26**, **27**, **29**, **30** und 2 $\beta$ -CD/K[VO<sub>2</sub>(3naphhybiph)] im polaren Lösungsmittelgemisch Wasser/Ethanol keine katalytische Aktivität für die Sulfoxidation (Einträge 1–5 Tabelle **2.4**). Die Umsätze liegen im Bereich der Leerwertreaktion.

Es konnte in anderen Arbeiten gezeigt werden, dass unter sauren Bedingungen eine Beschleunigung der Reaktion möglich ist.<sup>[156]</sup> Die Katalysen wurden deshalb unter Säurezugabe wiederholt, wobei aufgrund der Ergebnisse der komplexkatalysierten Reaktionen exemplarisch die Biphenylderivate 2 $\alpha$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) und  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**) ausgewählt wurden. Der Umsatz des entsprechenden Komplexes **19** im Methanol/Dichlormethan-Gemisch ist von den getesteten Komplexen am

Größen und an diesen Verbindungen kann der Einfluss der beiden verschiedenen CDs beobachtet werden. Die Ergebnisse der Reaktionen mit verschiedenen Äquivalenten Säure sind ebenfalls in Tabelle **2.4** abgebildet. Die Mengen an Säure sind äquimolar der Katalysatormenge (0.1 äq.) bzw. dem PhMeS (1 äq.) gewählt. Einträge 8 bis 12 zeigen, dass bei 0.1 Äquivalenten Säure keine signifikante Beschleunigung der Katalyse und der Leerwertreaktionen (ohne Komplex und ohne CD bzw. ohne Komplex mit CD) erfolgt. Interessant ist, dass bei Verwendung des vermeintlichen Hydrolyseproduktes  $\text{KVO}_3$  und  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -CD die Reaktion deutlich beschleunigt wird und 100% Umsatz in 6 Stunden zu beobachten ist. Dies lässt im Umkehrschluss die Hydrolysestabilität des Komplexes unter den sauren Bedingungen vermuten.

Für beide Einschlussverbindungen ist eine katalytische Aktivität bei Verwendung von 1 Äquivalent Säure detektierbar. Im Fall von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) werden innerhalb von 6 Stunden 100% und im Fall von  $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**30**) 87% des Sulfids umgesetzt. Ohne Katalysator beträgt der Umsatz nur 59% in 6 und 69% in 24 Stunden bzw. ohne Komplex unter Zugabe der CDs nur je 22% in 24 Stunden. Bei der Verwendung des Hydrolyseproduktes  $\text{KVO}_3$  und  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CD wurde, wie schon bei den Untersuchungen mit 0.1 Äquivalenten Säure, ein Umsatz von 100% nach 6 Stunden beobachtet. Die ermittelten Enantiomerenüberschüsse (ee) sind sehr gering. Bei Verwendung von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (**29**) mit der kürzesten Reaktionszeit kann ein ee-Wert von 2% für das (R)-Enantiomer und bei Verwendung von  $\text{KVO}_3$  und  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CD ein ee-Wert von 6% für das (S)-Enantiomer festgestellt werden. Der ee-Wert bei Verwendung von **29** ist eindeutig der chiralen Einschlussverbindung zuzuordnen, da bei der Katalyse mit  $\text{KVO}_3$  und CD das entgegengesetzte Enantiomer entsteht. Eine Hydrolyse des Komplexes kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.

**Tabelle 2.4:** Ergebnisse der einschlussverbindungskatalysierten Oxidation von PhMeS (0.01 M) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.0125 M) in EtOH/H<sub>2</sub>O (53.4/46.6) (äq. Säure bezogen auf PhMeS).

	Kat.	Ausbeute (%)	t (h)	ee (%)
1	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhyada)] ( <b>26</b> )	14	24	
2	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (1naphhyada)] ( <b>27</b> )	13	24	
3	2 $\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>29</b> )	14	24	
4	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>30</b> )	15	24	
5	2 $\beta$ -CD/K[VO <sub>2</sub> (3naphhybiph)] ( <b>23</b> )	15	24	
6	ohne	15	24	
7	KVO <sub>3</sub>	16	24	
0.1 äq. Säure				
8	2 $\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>29</b> )	14	24	
9	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>30</b> )	14	24	
10	ohne	21	24	
11	$\alpha$ -CD	14	24	0
12	$\beta$ -CD	14	24	0
13	KVO <sub>3</sub> / $\alpha$ -CD	100	6	0
14	KVO <sub>3</sub> / $\beta$ -CD	100	6	0
15	KVO <sub>3</sub>	100	6	
1 äq. Säure				
16	2 $\alpha$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>29</b> )	100	6	2 (R)
17	$\beta$ -CD·K[VO <sub>2</sub> (salhybiph)] ( <b>30</b> )	87	6	0
		100	24	
18	ohne	59	6	
		69	24	
19	$\alpha$ -CD	22	24	0
20	$\beta$ -CD	22	24	0
21	KVO <sub>3</sub> / $\alpha$ -CD	100	6	6 (S)
22	KVO <sub>3</sub> / $\beta$ -CD	100	6	6 (S)
23	KVO <sub>3</sub>	100	6	

Die Ergebnisse zeigen, dass die synthetisierten Komplexe in organischen Lösungsmitteln für die Sulfoxidationskatalyse geeignete Katalysatoren darstellen. Die Einschlussverbindungen zeigen im Lösungsmittelgemisch Ethanol/Wasser nur unter sauren Bedingungen katalytische Aktivität, wobei die Hydrolyse der Komplexe bei Verwendung von 1 Äquivalent Säure nicht mit Sicherheit auszuschließen ist. Zudem fallen während der Reaktion die protonierten neutralen Komplexe, welche keine Einschlussverbindung mehr bilden, aus. Aus diesen Gründen und wegen der langen Reaktionszeiten sowie der sehr geringen  $k_{\text{cat}}$ -Werte besteht großer Bedarf die Katalysatoren zu verbessern.

Die weitere Untersuchung der sauer katalysierten Reaktion scheint, aufgrund der genannten Probleme, nicht sinnvoll. Da keine katalytische Aktivität für die verwendeten Einschlussverbindungen unter neutralen Katalysebedingungen vorhanden ist, sind keine entscheidenden Verbesserungen der Katalysatoreigenschaften zu erwarten, wenn die Reste am Liganden modifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bietet der Austausch des Metalls. *Cis*-Dioxomolybdän(VI)komplexe haben sich in einigen Fällen als effizientere Sulfoxidationskatalysatoren als entsprechende *cis*-Dioxovanadium(V)komplexe erwiesen.<sup>[157–160]</sup> Die Synthese von Einschlussverbindungen von *cis*-Dioxomolybdän(VI)komplexen der entwickelten Schiff-Base-Hydrazonliganden ( $\text{H}_2\text{aldhyR}$ ) scheint somit sinnvoll. Erste Voruntersuchungen mit den entsprechenden Molybdänkomplexen der Liganden  $\text{H}_2\text{aldhyada}$  bzw.  $\text{H}_2\text{aldhybiph}$  (ald = sal, 1naph und 3naph) und  $\text{H}_2\text{1naphhyhh}$  führten jedoch nicht zu den gewünschten Einschlussverbindungen. Dies liegt in der zu geringen Löslichkeit der neutralen Molybdänkomplexe in Wasser begründet. Die verwendeten Schiff-Base-Liganden bieten zur Einführung von löslichkeitsverbessernden Gruppen verschiedene Möglichkeiten. Da sich die Adamantan- und Biphenylreste als geeignete Gastmoleküle erwiesen haben, sollte an diesem Ligandenteil keine Veränderung vorgenommen werden. Für Modifikationen bietet sich der *ortho*-Hydroxyaldehydrest an, der in den meisten der untersuchten Einschlussverbindungen außerhalb der CD-Kavität liegt. Bei Verwendung der polareren 4-Hydroxy-, 5-Hydroxy- und

3,4-Dihydroxysalicylidenderivate wurde allerdings keine ausreichende Verbesserung der Löslichkeit erreicht. Dazu sollte demnach, wie bei den anionischen *cis*-Dioxovanadium(v)-komplexen, möglichst eine Ladung am Komplex vorhanden sein. Die Einführung von Sulfonatgruppen am Salicyladehyd scheint dafür geeignet und sollte ausblickend untersucht werden.

## 2.7 Vergleich von Modell und Enzym

Die Einschlussverbindungen eignen sich hinsichtlich der Sulfoxidation prochirale Sulfide nicht als funktionelle V-HPO-Modelle, wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde. Die Verbindungen sind aber als strukturelle Modelle der V-HPO anzusehen. Zum einen ist das Vanadiumatom der Modellkomplexe, wie das Vanadiumatom des aktiven Zentrums des Enzyms, fünffach koordiniert und die Modelle geben die Koordinationsumgebung bestehend aus Sauerstoff- und Stickstoffdonoren, speziell den O<sub>4</sub>N-Donorsatz, wieder. Zum anderen bilden die Vanadatzentren von **25**, **27**, **29**, **30**, **31** und **33** ein dem Enzym ähnliches Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk. Das Netzwerk wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oxo-Atomen der Vanadatzentren und den OH-Gruppen der CDs gebildet. Solche Wechselwirkungen (V=O···O) sind im Enzym zwischen Vanadat und der Hydroxygruppe am Ser<sup>402</sup> zu finden. Die Oxo-Atome bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den OH-Gruppen benachbarter CDs sowie zum CD des eigenen Wirt-Gast-Moleküls (siehe Tab. **2.5**). Je nach verwendetem Rest am *cis*-Dioxovanadadium(v)komplex und verwendetem CD bilden sich verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmuster. Da die Topologien der Einschlussverbindungen in Lösung und Festkörper sehr ähnlich sind könnten diese Wasserstoffbrückenbindungen auch in Lösung erhalten bleiben. Die in sämtlichen Einschlussverbindungen beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen zum eigenen CD sind somit bei der Diskussion der Einschlussverbindungen als strukturelle Modelle der V-HPOs von besonderem Interesse.

**Tabelle 2.5:** Wasserstoffbrückenbindungen der Oxo-Atome der Einchlussverbindungen zu den OH-Gruppen des CD der Wirt-Gast-Verbindung (CD) und zu Nachbar-CDs ( $CD_A$  bzw.  $CD_B$ ).

Oxo-Atom	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>29 und 33</b>	<b>30</b>
O1	OH-2 ( $CD_B$ )	OH-2 ( $CD_A$ )	OH-6 (CD)	
		OH-6 ( $CD_B$ )	OH-6 ( $CD_A$ )	
O2	OH-2 (CD)	OH-2 (CD)	OH-6 ( $CD_B$ )	OH-6 (CD)
	OH-6 ( $CD_A$ )	OH-3 (CD)		

## **Teil III**

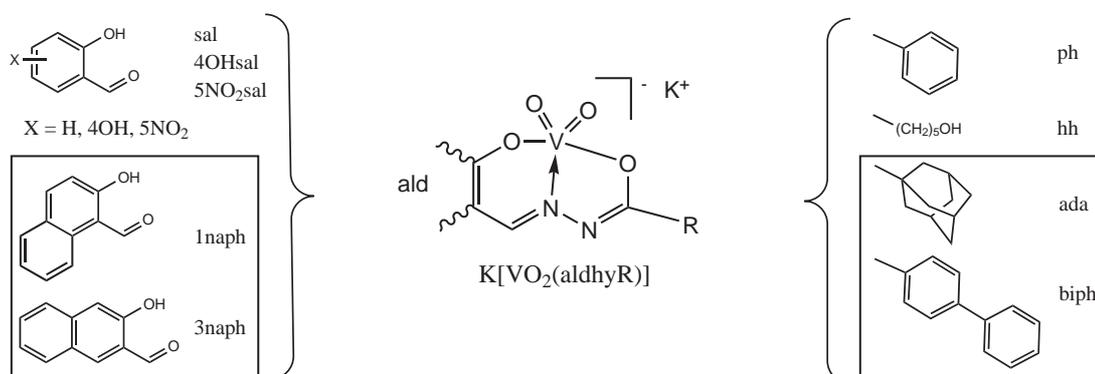
# **Zusammenfassung**

# Kapitel 3

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von wasserlöslichen strukturellen Modellverbindungen der Vanadium-Haloperoxidase. Als Modelle sollen die supramolekularen Einschlussverbindungen von *cis*-Dioxovanadium(v)komplexen apolarer Hydrazonliganden und Cyclodextrinen (CD) dienen. In diesen Wirt-Gast-Systemen sollen die Wechselwirkungen der Vanadiumkomplexe mit den Cyclodextrinen untersucht werden. Dabei steht die Bildung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes im Mittelpunkt, welches das Netzwerk des aktiven Zentrums im Enzym widerspiegeln soll. Die dafür benötigten Wasserstoffbrückenbindungen können zwischen den Vanadatzentren des Komplexgastes, die aus dem Cyclodextrinwirt herausragen, und den Hydroxygruppen der Cyclodextrine gebildet werden.

Als Gäste der Einschlussverbindungen wurden die anionischen *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe  $K[VO_2(\text{aldhyR})]$  gewählt (Abb. 3.1). Bei der einfachen Ligandsynthese über Schiff-Base-Kondensation ist eine Variation sowohl über den Carbonsäurehydrazidrest (R) als auch den aromatischen *ortho*-Hydroxyaldehydrest (ald) möglich. Es wurden apolare Seitenketten verwendet, die aus der Literatur für die Bildung von Einschlussverbindungen mit Cyclodextrin bekannt sind. Dies sind zum einen der Adamantan- und der Biphenylrest



**Abbildung 3.1:** Übersicht der zur Herstellung der *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe K[VO<sub>2</sub>(aldhyR)] verwendeten Reste ald und R, die eingerahmten Reste wechselwirken mit den Cyclodextrinen.

(R = ada, biph) und zum anderen die zwei möglichen *ortho*-Hydroxynaphthylidenreste (ald = 1naph, 3naph).

Die mit diesen Seitenketten versehenen Komplexe wurden auf ihre Eignung zur Bildung der entsprechenden Einschlussverbindungen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin untersucht. Wie die NMR-Titrations der Komplexe mit  $\beta$ -Cyclodextrin zeigen sind Adamantan-, Biphenyl- und Naphthylrest als Gastkomponenten der Komplexe geeignet. Die Synthese der 1:1 bzw. 2:1 Wirt-Gast-Verbindungen erfolgt in wässriger Lösung mit guten Ausbeuten. So können die in Abbildung 3.2 gezeigten kristallinen Einschlussverbindungen der Adamantan- und Biphenylderivate isoliert werden. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper zeigt sich die Wechselwirkung der Cyclodextrine mit den apolaren Adamantan-, Biphenyl- und Naphthylresten. Die Stöchiometrien und Topologien der Wirt-Gast-Verbindungen hängen dabei vom verwendeten Rest am Komplex und vom jeweiligen Cyclodextrin ab.

Auch in Lösung bleiben bei den isolierten Adamantanderivaten die Stöchiometrien erhalten. So bilden sich mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin 1:1 Wirt-Gast-Stöchiometrien, wenn die

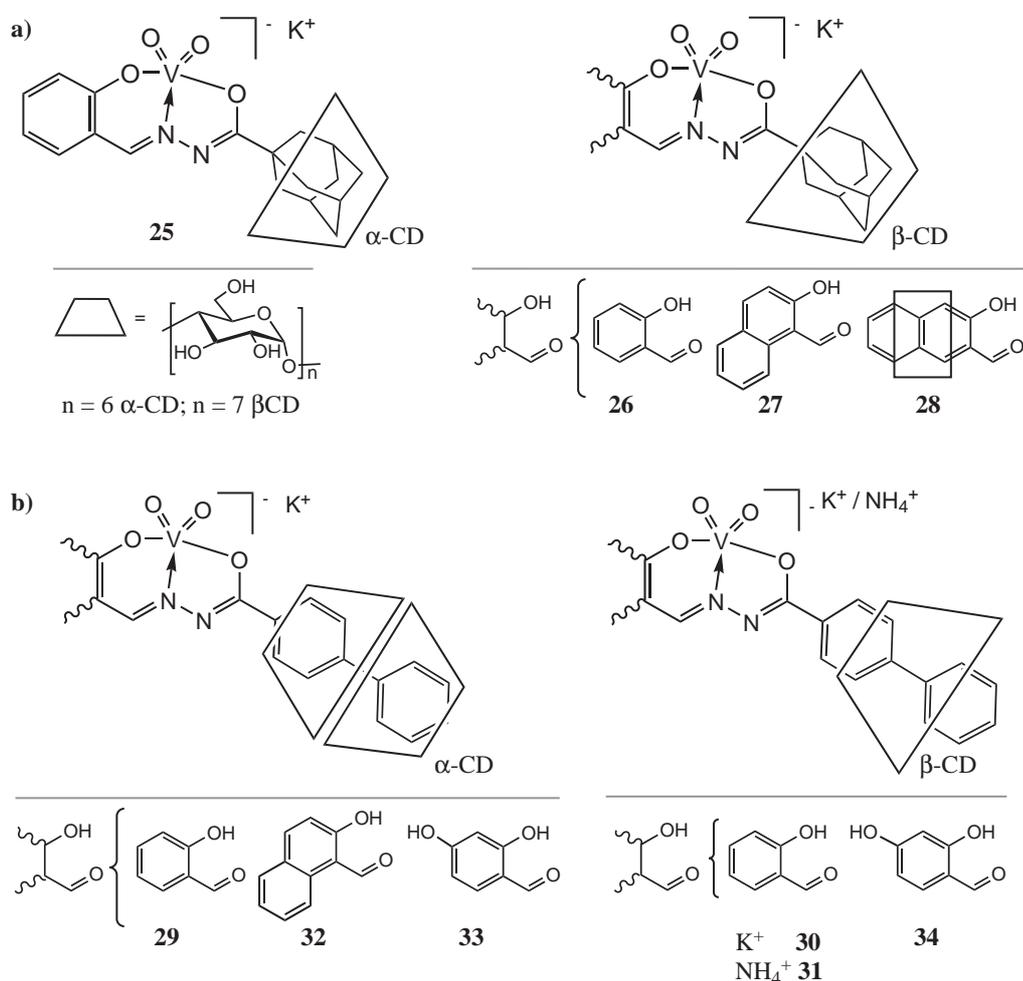
Salicyliden- und 2-Hydroxy-1-naphthylidenderivate verwendet werden (**25**, **26**, **27**). Das Cyclodextrin befindet sich in den Verbindungen auf dem Adamantanrest. Die erwartete Wechselwirkung des Cyclodextrin mit dem 2-Hydroxy-1-naphthylrest in **27** findet in Lösung durch die gewinkelte Gestalt des Adamantan- und des Naphthylrestes nicht statt. Eine solche 2:1 Wirt-Gast-Verbindung kann für das 2-Hydroxy-3-naphthylidenderivat **28** nachgewiesen werden. In dieser Verbindung wechselwirken beide Gastteile mit den Cyclodextrinen, was aufgrund der Linearität des Liganden möglich ist. Bei den Adamantanderivaten ist der Cyclodextrinring mit den sekundären Hydroxygruppen an C-2 und C-3 in Richtung des Vanadatzenentrums orientiert.

Die isolierten Biphenylderivate bilden 2:1 Wirt-Gast-Stöchiometrien mit  $\alpha$ -Cyclodextrin und 1:1 Stöchiometrien mit  $\beta$ -Cyclodextrin. Es sind in Lösung ausschließlich Wechselwirkungen der Cyclodextrine mit den Biphenylresten zu beobachten. Im Fall der Verbindungen mit  $\alpha$ -Cyclodextrin ordnen sich die beiden Cyclodextrinringe zu einem Kopf-an-Kopf Dimer, welches den kompletten Biphenylrest einschließt. In den Verbindungen mit  $\beta$ -Cyclodextrin ist der einzelne Cyclodextrinring mit den primären Hydroxygruppen an C-6 in Richtung des Vanadates orientiert.

Für die Einschlussverbindungen **25**, **27**, **29**, **30**, **31** und **33** konnten die Kristallstrukturen bestimmt werden. Die Anordnungen der Cyclodextrinringe auf den apolaren Adamantan- und Biphenylresten gleichen den oben beschriebenen Anordnungen. In den Festkörperstrukturen der Adamantanderivate ist der Cyclodextrinring, wie in Lösung, mit den sekundären Hydroxygruppen in Richtung des Vanadatzenentrums orientiert. Aufgrund des größeren Durchmessers des  $\beta$ -Cyclodextrins befindet sich der Adamantanrest tiefer in der Kavität, was in einer stärkeren supramolekularen Wechselwirkung verglichen mit  $\alpha$ -Cyclodextrin resultiert. Wie bei den Adamantanverbindungen gleichen die Strukturen der Biphenyleinschlussverbindungen im Festkörper denen in Lösung. Die  $\alpha$ -Cyclodextrine bilden ein Dimer, welches sich Kopf-an-Kopf auf dem Biphenylrest befindet. Mit  $\beta$ -Cyclodextrin findet ebenfalls ein vollständiger Einschluss des Biphenylrestes statt, wobei der

Cyclodextrinring mit den primären Hydroxygruppen in Richtung des Vanadates gerichtet ist. Die supramolekulare Wechselwirkung der Cyclodextrine mit dem Biphenylresten ist stärker als die Wechselwirkung mit den Adamantanresten.

Die supramolekularen Strukturen der Einschlussverbindungen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen und durch Wechselwirkungen der Kaliumionen stabilisiert. Die Adamantaneinschlussverbindungen kristallisieren in einer "cage-type" Kristallpackung. Darin bilden sich durch die Wechselwirkung des *ortho*-Hydroxyaldehydrestes mit benachbarten



**Abbildung 3.2:** Übersicht der hergestellten Einschlussverbindungen  $x$ CD·K[VO<sub>2</sub>(aldhyR)]: a) der Adamantanderivate und b) der Biphenylderivate.

CD-Molekülen Zick-Zack-Ketten. Die Biphenyleinschlussverbindungen kristallisieren in einer "channel-type" Kristallpackung. Die linearen Wirt-Gast-Verbindungsmoleküle sind im Kristall zu Kanälen angeordnet. Dies führt in der Einschlussverbindung **30** bei benachbarten Komplexen innerhalb der Kanäle zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Biphenylreste.

Wie eingangs erwähnt können die in dieser Arbeit beschriebenen Einschlussverbindungen als strukturelle Modelle der Vanadium-Haloperoxidase betrachtet werden. Die O<sub>4</sub>N-Koordinationsumgebung des Vanadiumatoms der Komplexe ist analog dem aktiven Zentrum des Enzyms. Die Vanadatzentren der Einschlussverbindungen erzeugen ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, welches zwischen den Oxo-Atomen der Vanadatzentren und den Hydroxygruppen der Cyclodextrine gebildet wird. Es sind Wasserstoffbrückenbindungen der Vanadate zu den Hydroxygruppen benachbarter Cyclodextrine sowie zum Cyclodextrin des eigenen Wirt-Gast-Moleküls vorhanden. Da die Topologien der Einschlussverbindungen in Lösung und Festkörper sehr ähnlich sind könnten die Wasserstoffbrückenbindungen zum eigenen Cyclodextrin auch in Lösung erhalten bleiben. Solch ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk ist auch im aktiven Zentrum des Enzyms vorhanden. Deshalb sind die Einschlussverbindungen als strukturelle Modelle der Vanadium-Haloperoxidasen von besonderem Interesse.

Wie gezeigt dienen die Einschlussverbindungen als strukturelle Modelle der Vanadium-Haloperoxidase, eignen sich aber hinsichtlich der Sulfoxidation prochirale Sulfide nicht als funktionelle Modelle. Die Einschlussverbindungen haben im Lösungsmittelgemisch Ethanol/Wasser nur unter sauren Bedingungen geringe katalytische Aktivität, obwohl die *cis*-Dioxovanadium(v)komplexe unter neutralen Bedingungen in einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch geeignete Katalysatoren darstellen.

## **Teil IV**

# **Experimenteller Teil**

# Kapitel 4

## Experimentell

### 4.1 Materialien und Methoden

Aus Vorarbeiten der Arbeitsgruppe sind die Verbindungen 6-Hydroxy-hexansäurehydrazid<sup>[147]</sup> sowie Benzoessäuresalicylidenhydrazid (**1**) und  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyph})]$  (**2**)<sup>[146]</sup> bekannt.

Die mikrowellengestützten Synthesen wurden mit einer Mikrowelle Initiator 2.0 von Biotage mit 2.45 GHz in geschlossenen 20 mL Gefäßen mit Temperatur- und Drucküberwachung durchgeführt. Die Leistungsanpassung erfolgte über Temperaturkontrolle.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{51}\text{V}$ -, HH-COSY, HSQC, NOESY-, ROESY und DOSY NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 200 bzw. 400 MHz Spektrometer angefertigt. Für die chemische Verschiebung der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen wurde  $\text{VOCl}_3$  als externer Standard verwendet. Die Nummerierung der Verbindungen ist im Kapitel 2 zu finden (im  $^{13}\text{C}$ -NMR nicht zuordenbare Signale der 1Naphthyliden- bzw. Salicylidenkohlenstoffe sind mit  $\text{C}_n$  bzw.  $\text{C}_{ar}$  gekennzeichnet).

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS55/Equinox im Messbereich von 4000 bis  $360\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO CHNS/932 bzw. einem Elementaranalysator VARIO EL III durch Mikroverbrennungsanalyse am Institut für Organische- und

Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität ermittelt.

Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) wurde mit einem AA-6800 von Shimadzu am Institut für Geographie der Friedrich-Schiller-Universität durchgeführt.

Für die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurde ein NETZSCH STA 409PC/PG Gerät verwendet. Die Messungen wurden unter konstantem Luftstrom bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt. Die Massenspektren wurden auf einem MAT95XL der Firma Finnigan für Elektronensprayionisierung (negativ und positiv) und MATSSQ-710 der Firma Bruker für EI Messungen angefertigt.

Die HPLC Messungen wurden mit einem Jasco-MD 1515 mit UV-Diodenarray Detektor und einer chiralen WHELK-O 1 Säule durchgeführt.

Die Einkristallstrukturmessungen wurden auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$  Strahlung und Graphit-Monochromator im Stickstoffstrom durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS-97 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe 1998), die Verfeinerungen mit SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997) und die Strukturgrafiken wurden mit SHELXP erstellt.

## 4.2 Liganden

### 4.2.1 6-Hydroxy-hexansäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)-hydrazid (3, H<sub>2</sub>1naphhyhh)

1.698 g (11.62 mmol) 6-Hydroxy-hexansäurehydrazid werden in 60 mL abs. EtOH gelöst und 2.000 g (11.62 mmol) 2-Hydroxy-1-naphthylaldehyd zugegeben. Es wird 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Durch Einengen der Lösung erhält man das Produkt als farblosen Feststoff, welcher abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt ist ein Gemisch aus den zwei durch Rotation um die C=N-Bindung entstehenden Isomeren, mit einem Isomerenverhältnis von 77:23.

Ausbeute: 2.829 g (9.42 mmol) 81%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.30–1.40 (m, 2 H, H4), 1.40–1.50 (m, 2 H, H5), 1.50–1.70 (m, 2 H, H3), 2.27 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1.54 H, H2), 2.60 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 0.46 H, H2'), 3.30–3.45 (m, 2 H, H6), 4.34 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, OH), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>n3</sub>), 7.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1 H, H<sub>n7</sub>), 7.58 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H<sub>n8</sub>), 7.89 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, H<sub>n6</sub> und H<sub>n4</sub>), 8.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 0.77 H, H<sub>n9</sub>), 8.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 0.23 H, H<sub>n9'</sub>), 8.92 (s, 0.77 H, CH=N), 9.17 (s, 0.23 H, CH=N'), 11.1 und 11.22 (s, 0.46 H, arom. OH' und NH'), 11.64 und 12.63 (s, 1.54 H, arom. OH und NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.58 25.34 (H<sub>2</sub>C3), 25.73 25.97 (H<sub>2</sub>C4), 32.75 32.81 (H<sub>2</sub>C5), 34.54 (H<sub>2</sub>C2), 61.12 (H<sub>2</sub>C6), 108.96 (C<sub>n</sub>), 118.75 119.32 (HC<sub>n3</sub>), 121.4 (HC<sub>n9</sub>), 123.94 (HC<sub>n7</sub>), 128.14 und 128.26 (HC<sub>n8</sub> und C<sub>n</sub>), 129.27 129.39 (HC<sub>n6</sub>), 131.98 (C<sub>n</sub>), 132.91 (HC<sub>n4</sub>), 145.28 (C=N), 158.20 (C<sub>n</sub>), 168.72 (C=O) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3392 m, 3175 w, 3030 w, 2934 m, 2907 w, 2862 w, 1660 vs, 1625 m, 1597 m, 1577 m, 1558 m, 1468 m, 1415 w, 1391 w, 1332 m, 1285 w, 1224 m, 1203 w, 1185 m, 1143 m, 1074 w, 1052 w, 986 w, 957 w, 819 w, 745 m cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

berechnet: C: 67.98%, H: 6.71%, N: 9.33%.

gemessen: C: 67.96%, H: 6.77%, N: 9.24%.

### 4.2.2 1-Adamantancarbonsäurehydrazid (4)

1.000 g (5.00 mmol) 1-Adamantancarbonylchlorid werden in 20 mL Hydrazinmonohydrat suspendiert und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit H<sub>2</sub>O, wenig kaltem EtOH und kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird aus H<sub>2</sub>O/EtOH (2:3) umkristallisiert, wobei in der Hitze vom unlöslichen Nebenprodukt N,N'-Bis-1-adamantancarbonsäurehydrazid abfiltriert wird. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.87 g (4.50 mmol) 90%.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.60–1.78 (m, 6 H, H <sub>$\delta$</sub> ), 1.82 (d, <sup>3</sup>J = 2.8 Hz, 6 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 1.94–2.07 (m, 3 H, H <sub>$\gamma$</sub> ), 3.83 (s, 2 H, NHNH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 1 H, NHNH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.90 (HC <sub>$\gamma$</sub> ), 36.41 (H<sub>2</sub>C <sub>$\delta$</sub> ), 38.90 (H<sub>2</sub>C <sub>$\beta$</sub> ), 39.97 (CCONH), 178.53 (C=O) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3307 vs, 2905 vs, 2850 s, 1624 vs, 1452 s, 1301 m, 1110 w, 1153 w, 1110 w, 1088 w, 1046 w, 991 m, 962 m, 937 w, 812 w, 767 w, 677 m, 631 w, 486 m cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O· $\frac{3}{4}$ MeOH:

berechnet: C: 64.68%, H: 9.63%, N: 12.84%.

gemessen: C: 64.18%, H: 9.76%, N: 12.78%.

### 4.2.3 Biphenyl-4-carbonsäurehydrazid (5)<sup>[145]</sup>

1.000 g (4.60 mmol) Biphenyl-4-carbonylchlorid werden in 20 mL Hydrazinmonohydrat suspendiert und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit H<sub>2</sub>O, wenig kaltem EtOH und kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen

und im Vakuum getrocknet. Es wird aus EtOAc umkristallisiert, wobei in der Hitze vom unlöslichen Nebenprodukt N,N'-Bis-biphenyl-4-carbonsäurehydrazid abfiltriert wird. Das Produkt wird als hellbeiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.88 g (4.10 mmol) 89%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 4.56$  (s, 2 H, NH-NH $_2$ ), 7.40 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, H $_{\text{bp}8}$ ), 7.49 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, H $_{\text{bp}7}$ ), 7.70 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H $_{\text{bp}6}$ ), 7.73 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H $_{\text{bp}3}$ ), 7.91 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, H $_{\text{bp}2}$ ), 9.81 (s, 1 H, NH-NH $_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 126.48$  und  $126.78$  und  $127.58$  (HC $_{\text{bp}3}$ , HC $_{\text{bp}2}$  und HC $_{\text{bp}6}$ ),  $127.95$  (HC $_{\text{bp}8}$ ),  $128.97$  (HC $_{\text{bp}7}$ ),  $132.09$  (C $_{\text{bp}1}$ ),  $139.16$  (C $_{\text{bp}4}$ ),  $142.57$  (C $_{\text{bp}5}$ ),  $165.51$  (C=O) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3336$  m,  $3278$  m,  $3194$  m,  $3057$  w,  $3038$  w,  $2925$  w,  $1615$  vs,  $1581$  m,  $1530$  m,  $1509$  m,  $1484$  m,  $1448$  m,  $1338$  m,  $963$  m,  $851$  m,  $745$  s,  $689$  m  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für C $_{13}$ H $_{12}$ N $_2$ O:

berechnet: C: 73.55%, H: 5.71%, N: 13.20%.

gemessen: C: 73.18%, H: 5.73%, N: 12.50%.

#### 4.2.4 2-Hydroxy-3-naphthylaldehyd (6)<sup>[148]</sup>

2.000 g (13.89 mmol) 2-Hydroxy-naphthol werden unter Argon in 7 mL trockenem THP gelöst und über 20 Minuten bei Raumtemperatur werden 18.4 mL (31.3 mmol) tBuLi (1.7 M in Pentan) zugegeben. Nach Beenden der Gasentwicklung (15 min) wird weiter für 4 Stunden gerührt. Es werden bei 0 °C 7 mL DMF gelöst in 7 mL THF zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser versetzt und mit HCl ein pH-Wert von 5–6 eingestellt. Die Lösung wird drei mal mit 100 mL EtOAc extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, anschließend wird über NaSO $_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (LM: CH $_2$ Cl $_2$ ).

Ausbeute: 1.194 g (6.94 mmol) 50%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30$  (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}1}$ ), 7.39 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}8/7}$ ), 7.58 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}7/8}$ ), 7.73 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}6/9}$ ), 7.88 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}9/6}$ ), 8.16 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}4}$ ), 10.10 (s, 1 H, CH=O), 10.34 (s, 1 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 111.95$  ( $\text{HC}_{\text{n}1}$ ), 120.32 ( $\text{C}_{\text{n}3}$ ), 124.42 ( $\text{HC}_{\text{n}8/7}$ ), 126.69 ( $\text{HC}_{\text{n}6/9}$ ), 127.42 ( $\text{C}_{\text{n}5/10}$ ), 129.37 ( $\text{HC}_{\text{n}9/6}$ ), 130.29 ( $\text{HC}_{\text{n}7/8}$ ), 137.86 ( $\text{HC}_{\text{n}4}$ ), 138.21 ( $\text{C}_{\text{n}10/5}$ ), 155.87 ( $\text{C}_{\text{n}2}$ ), 196.67 (CH=O) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3301$  m, 3051 w, 2959 w, 2926 w, 2873 w, 1668 vs, 1640 s, 1571 w, 1503 s, 1457 s, 1388 m, 1370 w, 1353 m, 1284 s, 1269 s, 1180 s, 1195 m, 1137 s, 1114 s, 1014 w, 1006 w, 955 m, 916 w, 903 w, 879 s, 856 w, 821 m, 777 m, 767 m, 746 s, 682 m, 484 s, 475 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ :

berechnet: C: 76.73%, H: 4.68%.

gemessen: C: 76.70%, H: 4.66%.

### 4.2.5 1-Adamantancarbonsäuresalicylidenhydrazid (7, $\text{H}_2\text{salhyada}$ )

Zu 1.00 g (5.1 mmol) **4** in 25 mL MeOH werden 0.63 g (5.1 mmol) Salicylaldehyd gegeben und die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.40 g (4.7 mmol) 92%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.67$ – $1.76$  (m, 6 H,  $\text{H}_\delta$ ), 1.94 (s, 6 H,  $\text{H}_\beta$ ), 2.05 (sb, 3 H,  $\text{H}_\gamma$ ), 6.84 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}5}$ ), 6.95 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}3}$ ), 7.14 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}6}$ ), 7.25 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}4}$ ), 8.44 (s, 1 H, CH=N), 8.89 und 11.06 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.87$  ( $\text{HC}_\gamma$ ),  $36.26$  ( $\text{H}_2\text{C}_\delta$ ),  $38.91$  ( $\text{H}_2\text{C}_\beta$ ),  $40.53$  ( $\text{CC}=\text{O}$ ),  $117.07$  ( $\text{HC}_{\text{ar}3}$ ),  $117.48$  ( $\text{C}_{\text{ar}1}$ ),  $119.12$  ( $\text{HC}_{\text{ar}5}$ ),  $130.68$  ( $\text{HC}_{\text{ar}6}$ ),  $131.61$  ( $\text{HC}_{\text{ar}4}$ ),  $150.00$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $158.45$  ( $\text{C}_{\text{ar}2}$ ),  $173.66$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  s,  $3316$  s,  $3058$  m,  $2905$  vs,  $2852$  s,  $1671$  s,  $1653$  s,  $1623$  s,  $1522$  s,  $1489$  s,  $1453$  m,  $1356$  m,  $1277$  s,  $1244$  m,  $1230$  m,  $1190$  w,  $1159$  w,  $1114$  w,  $1034$  w,  $938$  w,  $888$  w,  $812$  w,  $757$  s,  $679$  w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{MeOH}$ :

berechnet: C: 69.85%, H: 7.82%, N: 8.69%.

gemessen: C: 69.35%, H: 8.12%, N: 8.70%.

#### 4.2.6 1-Adamantancarbonsäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)-hydrazid (8, $\text{H}_2\text{1naphhyada}$ )

0.800 g (4.12 mmol) **4** werden in 50 mL MeOH gelöst und 0.709 g (4.12 mmol) 2-Hydroxy-1-naphthylaldehyd zugegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als hellgelber Feststoff aus, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Beim Einengen des Filtrates kann weiteres Produkt erhalten werden.

Gesamtausbeute: 1.304 g (3.74 mmol) 91%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.69$ – $1.76$  (m, 6 H,  $\text{H}_\delta$ ),  $1.93$  (s, 6 H,  $\text{H}_\beta$ ),  $2.05$  (sb, 3 H,  $\text{H}_\gamma$ ),  $7.21$  (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}3}$ ),  $7.40$  (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}7}$ ),  $7.60$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}8}$ ),  $7.89$  (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{n}6}$  und  $\text{H}_{\text{n}4}$ ),  $8.14$  (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}9}$ ),  $9.46$  (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ),  $11.15$  und  $12.85$  (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 28.01$  ( $\text{HC}_\gamma$ ),  $36.52$  ( $\text{H}_2\text{C}_\delta$ ),  $38.83$  ( $\text{H}_2\text{C}_\beta$ ),  $40$  ( $\text{CC}=\text{O}$  unter LM),  $108.93$  ( $\text{C}_\text{n}$ ),  $119.40$  ( $\text{HC}_{\text{n}3}$ ),  $120.82$  ( $\text{HC}_{\text{n}9}$ ),  $123.89$  ( $\text{HC}_{\text{n}7}$ ),  $128.06$  und  $128.23$  ( $\text{HC}_{\text{n}8}$  und  $\text{C}_\text{n}$ ),  $129.42$  ( $\text{HC}_{\text{n}6}$ ),  $132.12$  ( $\text{C}_\text{n}$ ),  $132.82$  ( $\text{HC}_{\text{n}4}$ ),  $146.39$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $158.25$  ( $\text{C}_\text{n}$ ),  $173.25$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3420$  w, 3270 w, 3064 vw, 2905 vs, 2851 s, 1669 vs, 1624 s, 1604 m, 1576 m, 1529 s, 1467 s, 1453 m, 1416 w, 1388 w, 1329 m, 1281 w, 1244 m, 1186 s, 1145 w, 953 w, 811 m, 778 w, 747 m, 677w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ :

berechnet: C: 75.83%, H: 6.94%, N: 8.04%.

gemessen: C: 75.76%, H: 7.01%, N: 8.09%.

#### 4.2.7 1-Adamantancarbonsäure-(2-hydroxy-3-naphthyliden)- hydrazid (**9**, $\text{H}_2\text{3naphhyada}$ )

0.450 g (2.32 mmol) **4** werden in 30 mL MeOH gelöst und 0.400 g (2.32 mmol) **6** zugegeben. Es wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen das Produkt als gelber Feststoff auszufallen beginnt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Beim Einengen des Filtrates kann weiteres Produkt erhalten werden.

Gesamtausbeute: 0.776 g (2.04 mmol) 88%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.76\text{--}1.84$  (m, 6 H,  $\text{H}_\delta$ ), 1.90 (s, 6 H,  $\text{H}_\beta$ ), 2.01 (sb, 3 H,  $\text{H}_\gamma$ ), 3.16 (d,  $^3J = 5$  Hz, 3 H, MeOH), 4.07 (q,  $^3J = 5$  Hz, 1 H, MeOH), 7.25 (s, 1 H,  $\text{H}_{n1/4}$ ), 7.30 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n8/7}$ ), 7.45 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n7/8}$ ), 7.70 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n6/9}$ ), 7.85 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n9/6}$ ), 8.08 (s, 1 H,  $\text{H}_{n4/1}$ ), 8.91 (s, 1 H, CH=N), 11.2 und 11.30 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 27.51$  ( $\text{HC}_\gamma$ ), 35.99 ( $\text{H}_2\text{C}_\delta$ ), 38.21 ( $\text{H}_2\text{C}_\beta$ ), 40 ( $\text{CC=O}$  unter LM), 48.56 (MeOH), 110.11 ( $\text{HC}_{n1/4}$ ), 121.19 ( $\text{C}_{n3}$ ), 123.45 ( $\text{HC}_{n8/7}$ ), 125.89 ( $\text{HC}_{n6/9}$ ), 127.30 und 127.42 ( $\text{HC}_{n7/8}$  und  $\text{C}_{n5/10}$ ), 128.09 ( $\text{HC}_{n9/6}$ ), 129.92 ( $\text{HC}_{n4/1}$ ), 134.70 ( $\text{C}_{n10/5}$ ), 147.00 (C=N), 154.31 ( $\text{C}_{n2}$ ), 173.23 (C=O) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3401$  m, 3046 w, 2904 vs, 2849 s, 1640 vs, 1614 m, 1535 m, 1510 m, 1467 m, 1453 m, 1379 w, 1364 m, 1313 s, 1273 m, 1247 s, 1187 m, 1171 w, 1144 w, 1127 w, 1109 w, 1076 w, 1029 m, 966 w, 935 w, 914 w, 873 w, 845 w, 806 w, 746 s, 734 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $C_{22}H_{24}N_2O_2 \cdot MeOH$ :

berechnet: C: 72.36%, H: 7.50%, N: 7.31%.

gemessen: C: 72.60%, H: 7.42%, N: 7.36%.

## 4.2.8 Biphenyl-4-carbonsäuresalicylidenhydrazid

(**10**,  $H_2salhybiph$ )<sup>[145]</sup>

0.500 g (2.36 mmol) **5** werden in 50 mL EtOH in der Hitze gelöst und anschließend 0.288 g (2.36 mmol) Salicylaldehyd zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt nach 15 min auszufallen beginnt. Es wird über Nacht gerührt, der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Beim Einengen des Filtrates kann weiteres Produkt erhalten werden. Der farblose Feststoff fluoresziert unter UV-Licht (366nm) mit intensiv grüner Farbe.

Gesamtausbeute: 0.665 g (2.00 mmol) 85%.

<sup>1</sup>**H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 6.93$  (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 7.30 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.41 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.50 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.55 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.85 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.67 (s, 1 H, CH=N), 11.32 und 12.16 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

<sup>13</sup>**C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 116.42$  (HC<sub>ar3</sub>), 118.68 und 119.34 (C<sub>ar1</sub> und HC<sub>ar5</sub>), 126.74 und 126.92 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 128.20 (HC<sub>bp8</sub>), 128.33 (HC<sub>bp2</sub>), 129.05 (HC<sub>bp7</sub>), 129.54 (HC<sub>ar6</sub>), 131.38 und 131.51 (C<sub>bp1</sub> und HC<sub>ar4</sub>), 139.00 (C<sub>bp4</sub>), 143.50 (C<sub>bp5</sub>), 148.30 (CH=N), 157.48 (C<sub>ar2</sub>), 162.44 (C=O) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3445$  w, 3245 m, 3055 w, 3033 w, 2997 w, 2922 w, 2856 w, 1669 vs, 1612 s, 1540 s, 1486 s, 1358 s, 1280 vs, 1191 w, 1156 m, 1146 m, 876 m, 852 m, 747 s, 693 m  $cm^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $C_{20}H_{16}N_2O_2 \cdot \frac{1}{2}MeOH$ :

berechnet: C: 74.98%, H: 5.28%, N: 8.64%.

gemessen: C: 75.08%, H: 5.13%, N: 8.63%.

### 4.2.9 Biphenyl-4-carbonsäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)-hydrazid (**11**, **H<sub>2</sub>1naphhybiph**)

1.000 g (4.71 mmol) **5** werden in 100 mL abs. EtOH in der Hitze gelöst und anschließend 0.811 g (4.71 mmol) 2-Hydroxy-1-naphthylaldehyd zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als hellbeiger Feststoff aus, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Beim Einengen des Filtrates kann weiteres Produkt erhalten werden.

Gesamtausbeute: 1.313 g (3.58 mmol) 76%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.26 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>n3</sub>), 7.43 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>n7</sub>), 7.44 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.53 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.63 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, H<sub>n8</sub>), 7.79 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.90 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.92 (d,  $^3J$  = 8 Hz, 1 H, H<sub>n6</sub>), 7.95 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>n4</sub>), 8.10 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.25 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n9</sub>), 9.53 (s, 1 H, CH=N), 12.25 und 12.79 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 109.03 (C<sub>n</sub>), 119.39 (HC<sub>n3</sub>), 121.09 (HC<sub>n9</sub>), 124.03 (HC<sub>n7</sub>), 127.32 (HC<sub>bp3</sub>), 127.43 (HC<sub>bp6</sub>), 128.26 und 128.31 (HC<sub>n8</sub> und C<sub>n</sub>), 128.76 (HC<sub>bp8</sub> und HC<sub>bp2</sub>), 129.47 (HC<sub>n6</sub>), 129.55 (HC<sub>bp7</sub>), 131.84 und 132.11 (C<sub>n</sub> und C<sub>bp1</sub>), 133.22 (HC<sub>n4</sub>), 139.47 (C<sub>bp4</sub>), 144.09 (C<sub>bp5</sub>), 147.31 (C=N), 158.50 (C<sub>n</sub>), 162.62 (C=O) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 w, 3213 m, 3060 w, 3033 w, 1648 vs, 1624 m, 1609 m, 1576 m, 1539 s, 1487 w, 1465 w, 1408 w, 1323 s, 1278 m, 1240 w, 1184 m, 1162 w, 1007 w, 960 w, 912 w, 853 w, 814 w, 745 s cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für  $C_{24}H_{18}N_2O_2$ :

berechnet: C: 78.67%, H: 4.95%, N: 7.65%.

gemessen: C: 77.97%, H: 4.71%, N: 7.64%.

#### 4.2.10 Biphenyl-4-carbonsäure-(4-hydroxy-salicyliden)-hydrazid (12, $H_24OHSalhybiph$ )

0.500 g (2.36 mmol) **5** werden in 50 mL EtOH in der Hitze gelöst und anschließend 0.325 g (2.36 mmol) 4-Hydroxy-salicylaldehyd zugegeben. Die Lösung wird 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der bei 10 °C ausfallende ockerfarbene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.560 g (1.69 mmol) 72%.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.33 (s, 1 H,  $H_{ar3}$ ), 6.38 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^3J$  = 1.6 Hz, 1 H,  $H_{ar6}$ ), 7.32 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1 H,  $H_{ar5}$ ), 7.43 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1 H,  $H_{bp8}$ ), 7.52 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 H,  $H_{bp7}$ ), 7.76 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $H_{bp6}$ ), 7.85 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H,  $H_{bp3}$ ), 8.03 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H,  $H_{bp2}$ ), 8.54 (s, 1 H, CH=N), 9.96 (s, 1 H, OH), 11.51 und 11.98 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 103.18 ( $HC_{ar3}$ ), 108.19 ( $HC_{ar6}$ ), 111.04 ( $C_{ar}$ ), 127.17 und 127.38 ( $HC_{bp3}$  und  $HC_{bp6}$ ), 128.64 ( $HC_{bp8}$ ), 128.70 ( $HC_{bp2}$ ), 129.52 ( $HC_{bp7}$ ), 131.87 ( $HC_{ar5}$ ), 132.23 ( $C_{bp1}$ ), 139.55 ( $C_{bp5}$ ), 143.81 ( $C_{bp4}$ ), 149.76 (CH=N), 160.02 ( $C_{ar}$ ), 161.22 ( $C_{ar}$ ), 162.60 (C=O) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3240 m, 3058 w, 3032 w, 1653 vs, 1632 vs, 1609 vs, 1551 m, 1521 s, 1486 m, 1457 m, 1448 m, 1359 m, 1328 m, 1296 s, 1285 s, 1255 s, 1242 s, 1219 s, 1181 m, 1118 m, 1078 w, 1008 w, 982 w, 967 w, 911 m, 851 m, 831 w, 748 m, 697 m  $cm^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $C_{20}H_{16}N_2O_3$ :

berechnet: C: 72.28%, H: 4.85%, N: 8.43%.

gemessen: C: 72.08%, H: 4.95%, N: 8.39%.

### 4.2.11 Biphenyl-4-carbonsäure-(2-hydroxy-3-naphthyliden)-hydrazid (**13**, H<sub>2</sub>3naphhybiph)

0.136 g (0.64 mmol) **5** werden in 15 ml EtOH, in der Hitze gelöst und 0.110 g (0.64 mmol) **6** zugegeben. Das Produkt fällt sofort als hellgelber Feststoff aus, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.190 g (0.52 mmol) 81%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.30 (s, 1 H, H<sub>n1/4</sub>), 7.32 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>n8/7</sub>), 7.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.46 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1 H, H<sub>n7/8</sub>), 7.50 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.73 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1 H, H<sub>n6/9</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n9/6</sub>), 8.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.21 (s, 1 H, H<sub>n4/1</sub>), 8.84 (s, 1 H, CH=N), 11.95 und 12.30 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 110.13 (HC<sub>n1/4</sub>), 121.29 (C<sub>n3</sub>), 123.52 (HC<sub>n8/7</sub>), 125.92 (HC<sub>n6/9</sub>), 126.72 und 126.90 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 127.35 und 127.53 (HC<sub>n7/8</sub> und C<sub>n5/10</sub>), 128.20 (HC<sub>bp8</sub> und HC<sub>n9/6</sub>), 128.37 (HC<sub>bp2</sub>), 129.02 (HC<sub>bp7</sub>), 129.85 (HC<sub>n4/1</sub>), 131.47 (C<sub>bp1</sub>), 134.88 (C<sub>n10/5</sub>), 138.98 (C<sub>bp4</sub>), 143.53 (C<sub>bp5</sub>), 147.72 (C=N), 154.27 (C<sub>n2</sub>), 162.593 (C=O) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3468 b, 3323 m, 3057 w, 3031 w, 3003 w, 2966 w, 2928 w, 2819 w, 1659 vs, 1637 m, 1609 w, 1527 w, 1512 m, 1487 m, 1464 m, 1404 w, 1363 w, 1312 s, 1285 w, 1266 m, 1176 w, 1143 w, 1130 w, 1007 w, 957 w, 903 w, 882 m, 857 w, 844 w, 828 w, 780 w, 753 w, 741 s cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

berechnet: C: 78.67%, H: 4.95%, N: 7.64%.

gemessen: C: 78.43%, H: 4.76%, N: 7.59%.

### 4.2.12 Biphenyl-4-carbonsäure-(5-nitro-salicyliden)hydrazid (14, H<sub>2</sub>5NO<sub>2</sub>salhybiph)

0.500 g (2.36 mmol) **5** werden in 50 mL EtOH in der Hitze gelöst und anschließend 0.394 g (2.36 mmol) 5-Nitro-salicylaldehyd zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt sofort als gelber Feststoff auszufallen beginnt. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.830 g (2.24 mmol) 95%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 7.44 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.52 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 8.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.61 (t, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 8.78 (s, 1 H, CH=N), 12.34 (s, 2 H, arom. OH und NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 116.63 (HC<sub>ar3</sub>), 120.52 (C<sub>ar1</sub>), 124.27 (HC<sub>ar6</sub>), 127.04 (HC<sub>ar4</sub>), 127.24 (HC<sub>bp3</sub>), 127.42 (HC<sub>bp6</sub>), 128.73 (HC<sub>bp8</sub>), 128.91 (HC<sub>bp2</sub>), 129.55 (HC<sub>bp7</sub>), 131.86 (C<sub>bp1</sub>), 139.46 und 140.43 (C<sub>bp4</sub> und C<sub>ar5</sub>), 144.10 (C<sub>bp5</sub>), 144.82 (CH=N), 163.09 (C<sub>ar2</sub>), 163.22 (C=O) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3304 m, 3071 m, 1635 s, 1602 s, 1580 s, 1551 s, 1522 m, 1484 s, 1437 m, 1370 m, 1338 vs, 1295 vs, 1241 w, 1131 w, 1082 m, 1006 w, 958 w, 933 w, 900 w, 854 w, 833 m, 744 s, 697 w, 640 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 64.86%, H: 4.35%, N: 11.35%.

gemessen: C: 64.65%, H: 4.13%, N: 11.35%.

## 4.3 Komplexe

### 4.3.1 $\text{K}[\text{VO}_2(\text{1naphhyhh})]$ (15)

0.500 g (1.66 mmol) **3** werden in 30 mL MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 0.230 g (1.66 mmol)  $\text{KVO}_3$  wird 3 Tage bei 65 °C gerührt. Die klare orangene Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in einer Mischung aus 30 mL MeCN und 5 mL MeOH in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen fällt das Produkt als gelber Feststoff aus. Das Produkt wird abgetrennt, mit MeCN gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.656 g (1.44 mmol) 87%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.30\text{--}1.39$  (m, 2 H, H4), 1.43–1.50 (m, 2 H, H5), 1.55–1.65 (m, 2 H, H3), 2.28 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, H2), 3.39 (q,  $^3J = 5.6$  Hz, 2 H, H6), 4.33 (t,  $^3J = 5.0$  Hz, 1 H, OH), 7.01 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}3}$ ), 7.30 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}7}$ ), 7.50 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}8}$ ), 7.79 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}6}$ ), 7.84 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}4}$ ), 8.29 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{n}9}$ ), 9.58 (s, 1 H, CH=N) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 25.99$  ( $\text{H}_2\text{C}_4$ ), 26.58 ( $\text{H}_2\text{C}_3$ ), 32.41 ( $\text{H}_2\text{C}_2$ ), 32.84 ( $\text{H}_2\text{C}_5$ ), 61.17 ( $\text{H}_2\text{C}_6$ ), 110.20 ( $\text{C}_{\text{n}}$ ), 120.42 ( $\text{HC}_{\text{n}9}$ ), 123.00 ( $\text{HC}_{\text{n}7}$ ), 123.29 ( $\text{HC}_{\text{n}3}$ ), 127.19 ( $\text{C}_{\text{n}}$ ), 127.88 ( $\text{HC}_{\text{n}8}$ ), 129.12 ( $\text{HC}_{\text{n}6}$ ), 133.40 ( $\text{C}_{\text{n}}$ ), 133.94 ( $\text{HC}_{\text{n}4}$ ), 150.44 (C=N), 165.44 ( $\text{C}_{\text{n}}$ ), 175.70 (C=O) ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$  (105 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = -530$  ( $\nu_{1/2} = 780$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  s, 2931 w, 2857 w, 1620 vs, 1606 vs, 1558 s, 1535 w, 1455 m, 1434 w, 1396 w, 1336 s, 1298 w, 1249 w, 1198 m, 1050 w, 993 w, 934 s, 902 s, 831 m, 745 w, 589 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{VK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ :

berechnet: C: 46.58%, H: 4.60%, N: 6.39%.

gemessen: C: 46.66%, H: 4.58%, N: 6.27%.

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 381$  (100%,  $[\text{VO}_2\text{L}]^-$ ).

### 4.3.2 K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (16)

0.400 g (1.34 mmol) **7** werden in 20 mL MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 0.185 g (1.34 mmol) KVO<sub>3</sub> wird bei 65 °C über Nacht gerührt. Die klare gelbe Lösung wird bis zur Hälfte eingengt, heiß filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen wird das Produkt in Form gelber Kristalle isoliert.

Ausbeute: 0.371 g (0.83 mmol) 62%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD-d<sub>4</sub>): δ = 1.78 (s, 6 H, H<sub>δ</sub>), 2.01 (s, 9 H, H<sub>β</sub> H<sub>γ</sub>), 6.86 (td, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz <sup>3</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 7.37 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz <sup>3</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz <sup>3</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 8.78 (1 H, s, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, MeOD-d<sub>4</sub>): δ = 28.40 (HC<sub>γ</sub>), 36.51 (H<sub>2</sub>C<sub>δ</sub>), 38.24 (CC=O), 39.63 (H<sub>2</sub>C<sub>β</sub>), 118.06 (HC<sub>ar5</sub>), 118.72 (HC<sub>ar3</sub>), 119.99 (C<sub>ar1</sub>), 132.03 (HC<sub>ar6</sub>), 133.32 (HC<sub>ar4</sub>), 155.33 (C=N), 164.18 (C<sub>ar2</sub>), 182.93 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, MeOD-d<sub>4</sub>): δ = -539 ppm (ν<sub>1/2</sub> = 151 Hz).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3447 m, 2905 s, 2849 m, 1612 vs, 1554 m, 1522 m, 1476 m, 1447 m, 1343 m, 1304 m, 1284 m, 1213 w, 1153 w, 1112 w, 1093 w, 1024 w, 938 m, 908 s, 757 m, 686 w, 585 m cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>VK· $\frac{2}{3}$ MeOH· $\frac{1}{3}$ H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 50.30%, H: 5.28%, N: 6.28%.

gemessen: C: 50.16%, H: 5.18%, N: 6.33%.

MS-ESI<sup>-</sup> (MeOH) :  $\frac{m}{z}$  = 797 (20%, ([VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+ [VOL]<sup>-</sup>)+MeOH+Na<sup>+</sup>), 781 (20%, ([VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>)<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>), 379 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

Kristallstrukturdaten: Tabelle 7.1 im Anhang.

### 4.3.3 K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (17)

0.300 g (0.86 mmol) **8** werden in 35 mL MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 0.119 g (0.86 mmol) KVO<sub>3</sub> wird bei 65 °C über Nacht gerührt. Die klare braun-gelbe Lösung

wird bis zur Hälfte eingeeengt, wobei das Produkt sofort in Form gelber Kristalle ausfällt. Es wird filtriert und die Lösung zur Kristallisation stehen gelassen.

Gesamtausbeute: 0.220 g (0.44 mmol) 51%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 1.72$  (sb, 6 H, H <sub>$\delta$</sub> ), 1.93 (sb, 6 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 2.00 (sb, 3 H, H <sub>$\gamma$</sub> ), 7.02 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H <sub>$n3$</sub> ), 7.31 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 1 H, H <sub>$n7$</sub> ), 7.51 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 1 H, H <sub>$n8$</sub> ), 7.80 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1 H, H <sub>$n6$</sub> ), 7.84 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Hz, 1 H, H <sub>$n4$</sub> ), 8.30 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H <sub>$n9$</sub> ), 9.58 (s, 1 H, CH=N) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 28.281$  (HC <sub>$\gamma$</sub> ), 36.95 (H<sub>2</sub>C <sub>$\delta$</sub> ), 38.15 (H<sub>2</sub>C <sub>$\beta$</sub> ), 40.39 (CC=O), 110.29 (C <sub>$n$</sub> ), 120.42 (HC <sub>$n9$</sub> ), 122.96 und 123.33 (HC <sub>$n3$</sub>  und HC <sub>$n7$</sub> ), 127.18 und 127.85 (HC <sub>$n8$</sub>  und C <sub>$n$</sub> ), 129.2 (HC <sub>$n6$</sub> ), 133.36 und 133.81 (C <sub>$n$</sub>  und HC <sub>$n4$</sub> ), 150.679 (C=N), 165.50 (C <sub>$n$</sub> ), 180.75 (C=O) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -528$  ( $\nu_{1/2} = 804$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3436$  m, 2904 s, 2849 m, 1620 s, 1603 vs, 1555 s, 1455 m, 1392 w, 1335 s, 1303 m, 1250 w, 1197 m, 952 w, 940 w, 928 m, 916 m, 904 m, 826 m, 744 m, 590 m, 520 w cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>VK·2H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 52.38%, H: 5.19%, N: 5.55%.

gemessen: C: 52.52%, H: 5.42%, N: 5.53%.

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 429$  (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.2 im Anhang.

#### 4.3.4 K[VO<sub>2</sub>(3naphhyada)] (18)

0.500 g (1.43 mmol) **9** werden in 150 mL MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 0.198 g (1.43 mmol) KVO<sub>3</sub> wird bei 65 °C über Nacht gerührt. Die klare gelbe Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 170 mL EtOH gelöst und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen kann das Produkt in Form gelber Nadeln isoliert werden.

Ausbeute: 0.400 g (0.82 mmol) 57%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 1.68\text{--}1.72$  (m, 6 H,  $\text{H}_\delta$ ), 1.90 (s, 6 H,  $\text{H}_\beta$ ), 1.99 (sb, 3 H,  $\text{H}_\gamma$ ), 7.05 (s, 1 H,  $\text{H}_{n1}$ ), 7.20 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n8/7}$ ), 7.38 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n7/8}$ ), 7.64 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n6/9}$ ), 7.78 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{n9/6}$ ), 8.14 (s, 1 H,  $\text{H}_{n4}$ ), 8.95 (s, 1 H, CH=N) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 28.24$  ( $\text{HC}_\gamma$ ), 36.91 ( $\text{H}_2\text{C}_\delta$ ), 38.31 ( $\text{H}_2\text{C}_\beta$ ), 40 (CC=O unter LM) 112.40 ( $\text{HC}_{n1}$ ), 122.57 ( $\text{HC}_{n8/7}$ ), 123.9 ( $\text{C}_{n3}$ ), 126.28 und 126.44 ( $\text{HC}_{n6/9}$  und  $\text{C}_{n5/10}$ ), 127.86 ( $\text{HC}_{n7/8}$ ), 128.62 ( $\text{HC}_{n9/6}$ ), 133.55 ( $\text{HC}_{n4}$ ), 137.07 ( $\text{C}_{n10/5}$ ), 154.69 (C=N), 161.25 ( $\text{C}_{n2}$ ), 183.08 (C=O) ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$  (105 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = -536$  ( $\nu_{1/2} = 670$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  m, 2904 s, 2847 m, 1614 vs, 1564 w, 1529 s, 1491 w, 1457 m, 1378 w, 1354 m, 1333 s, 1303 w, 1275 w, 1259 w, 1187 m, 1146 w, 1026 w, 988 w, 945 m, 917 vs, 885 w, 791 w, 765 w, 744 w, 639 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{VK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ :

berechnet: C: 54.32%, H: 4.97%, N: 5.76%.

gemessen: C: 54.13%, H: 5.05%, N: 5.92%.

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 429$  (100%,  $[\text{VO}_2\text{L}]^-$ ).

### 4.3.5 $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$ (19)<sup>[145]</sup>

0.200 g (0.63 mmol) **10** werden in einem Gemisch von 30 mL Aceton und 5 mL MeOH bei 60 °C gelöst. Nach der Zugabe von 0.087 g (0.63 mmol)  $\text{KVO}_3$  färbt sich die Lösung gelb-orange und wird nach 2 Tagen klar. Es wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in 30 mL MeOH in der Hitze gelöst, filtriert und die Lösung zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen wird das Produkt in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.206 g (0.47 mmol) 75%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 6.78$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}5}$ ), 6.80 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}3}$ ), 7.35 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}4}$ ), 7.39 (tt,  $^3J = 7.4$  Hz  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{bp}8}$ ),

7.48 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.57 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.74 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.76 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 8.10 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 9.00 (s, 1 H, CH=N) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 116.65$  (HC<sub>ar5</sub>), 119.45 und 119.86 (HC<sub>ar3</sub> und C<sub>ar1</sub>), 126.34 und 126.65 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 127.78 (HC<sub>bp8</sub>), 128.29 (HC<sub>bp2</sub>), 128.93 (HC<sub>bp7</sub>), 131.85 (C<sub>bp1</sub>), 132.47 (HC<sub>ar6</sub>), 133.03 (HC<sub>ar4</sub>), 139.33 (C<sub>bp4</sub>), 141.91 (C<sub>bp5</sub>), 155.51 (C=N), 164.59 (C<sub>ar2</sub>), 169.48 (C=O) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -532$  ( $\nu_{1/2} = 1122$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3447$  s, 3055 w, 3028 w, 2929 w, 1615 vs, 1550 m, 1513 m, 1476 w, 1446 m, 1383 w, 1344 s, 1278 m, 1204 w, 1157 w, 950 s, 904 s, 875 s, 760 m, 740 s, 696 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>VK:

berechnet: C: 55.05%, H: 3.23%, N: 6.42%.

gemessen: C: 55.05%, H: 3.25%, N: 6.28%.

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 397$  (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.3 im Anhang.

### 4.3.6 K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (20)

0.300 g (0.82 mmol) **11** werden in 65 mL heißem EtOH gelöst. Nach der Zugabe von 0.113 g (0.82 mmol) KVO<sub>3</sub> wird 2 Tage unter Erwärmen zum Rückfluss umgesetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich langsam zu orange-braun und es bildet sich gelber amorpher Niederschlag. Es wird zur Trockne eingengt und das Rohprodukt aus 200 mL EtOH umkristallisiert. Das Produkt wird als feinkristalliner gelben Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.244 g (0.43 mmol) 52%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.09$  (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 1 H, H<sub>n3</sub>), 7.36 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, H<sub>n7</sub>), 7.41 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.51 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.57 (t,  $^3J = 7.64$  Hz, 1 H, H<sub>n8</sub>), 7.77 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.80 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.84 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>n6</sub>), 7.91 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, H<sub>n4</sub>), 8.15 (d,  $^3J = 8.4$  Hz,

2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.41 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, H<sub>n9</sub>), 9.83 (s, 1 H, CH=N) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 110.50$  (C<sub>n</sub>), 120.61 (HC<sub>n9</sub>), 123.25 und 123.30 (HC<sub>n3</sub> und HC<sub>n7</sub>), 126.92 (HC<sub>bp3</sub>), 127.20 (HC<sub>bp6</sub>), 127.31 (C<sub>n</sub>), 128.07 (HC<sub>n8</sub>), 128.32 (HC<sub>bp8</sub>), 128.80 (HC<sub>bp2</sub>), 129.22 (HC<sub>n6</sub>), 129.49 (HC<sub>bp7</sub>), 132.29 und 133.36 (C<sub>n</sub> und C<sub>bp1</sub>), 134.50 (HC<sub>n4</sub>), 139.93 (C<sub>bp4</sub>), 142.30 (C<sub>bp5</sub>), 151.85 (C=N), 165.93 (C<sub>n</sub>), 168.99 (C=O) ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$  (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -530$  ( $\nu_{1/2} = 980$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$  m, 3055 w, 3030 w, 2925 w, 2854 w, 1619 s, 1602 vs, 1548 s, 1515 w, 1487 w, 1455 m, 1431 w, 1403 m, 1335 w, 1198 m, 1007 w, 974 w, 935 m, 911 m, 828 w, 773 w, 738 m, 697 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>VK·3H<sub>2</sub>O· $\frac{1}{2}$ EtOH:

berechnet: C: 53.29%, H: 4.47%, N: 4.97%.

gemessen: C: 53.44%, H: 3.29%, N: 4.84%.

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 447$  (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

### 4.3.7 K[VO<sub>2</sub>(5NO<sub>2</sub>salhybiph)] (21)

0.200 g (0.55 mmol) **14** werden in 150 mL heißem EtOH suspendiert. Nach der Zugabe von 0.77 g (0.55 mmol) KVO<sub>3</sub> wird über Nacht unter Erwärmen zum Rückfluss gerührt. Der gebildete gelbe Niederschlag, eine Mischung aus Produkt und Ligand, wird abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit je ein mal 100 mL und 50 mL heißem EtOH extrahiert. Die intensiv gelben Ethanol-Extrakte und die Mutterlauge werden vereinigt und auf 75 mL eingeeengt, wobei das Produkt als gelber Feststoff ausfällt.

Ausbeute: 0.160 g (0.33 mmol) 60%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 6.92$  (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 7.41 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.50 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.76 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.79 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 8.10 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.17 (dd,  $^3J = 9.2$  Hz,  $^4J = 3.2$  Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 8.69 (t,  $^3J = 2.8$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 9.22 (s, 1 H, CH=N) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 119.76$  ( $\text{C}_{\text{ar}1}$ ), 121.20 ( $\text{HC}_{\text{ar}3}$ ), 127.03 ( $\text{HC}_{\text{bp}3}$ ), 127.24 ( $\text{HC}_{\text{bp}6}$ ), 128.28 und 128.43 ( $\text{HC}_{\text{ar}4}$  und  $\text{HC}_{\text{bp}8}$ ), 129.00 ( $\text{HC}_{\text{bp}2}$ ), 129.49 ( $\text{HC}_{\text{bp}7}$ ), 130.17 ( $\text{HC}_{\text{ar}6}$ ), 131.66 ( $\text{C}_{\text{bp}1}$ ), 137.59 und 139.81 ( $\text{C}_{\text{bp}4}$  und  $\text{C}_{\text{ar}5}$ ), 142.85 ( $\text{C}_{\text{bp}5}$ ), 155.67 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 170.26 ( $\text{C}_{\text{ar}2}$ ), 170.83 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3447$  w, 3118 w, 3087 w, 3061 w, 3032 w, 2924 w, 2853 w, 1615 vs, 1606 vs, 1557 m, 1516 m, 1488 m, 1472 m 1377 m, 1362 m, 1137 vs, 1317 s, 1249 w, 1144 w, 1106 w, 1031 w, 1008 w, 928 s, 840 w, 777 w, 747 m, 718 w, 698 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6\text{VK}$ :

berechnet: C: 49.90%, H: 2.72%, N: 8.12%.

gemessen: C: 49.98%, H: 2.99%, N: 8.52%.

**MS-ESI $^-$**  (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 442$  (100%,  $[\text{VO}_2\text{L}]^-$ ), 458 (55%).

### 4.3.8 $\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$ (**22**)

0.200 g (0.60 mmol) **12** und 0.083 g (0.60 mmol)  $\text{KVO}_3$  werden in 15 mL MeOH suspendiert und 30 Minuten in der Mikrowelle auf 150 °C erhitzt. Die klare gelb-braune Lösung wird bei einer Temperatur von 40 °C filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einem Tag wird das Produkt in Form gelber Kristalle isoliert.

Ausbeute: 0.121 g (0.26 mmol) 43%.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 6.17$  (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}3}$ ), 6.27 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz  $^3J = 2.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}6}$ ), 7.36 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}5}$ ), 7.39 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{bp}8}$ ), 7.49 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{bp}7}$ ), 7.75 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{bp}6}$  und  $\text{H}_{\text{bp}3}$ ), 8.05 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{bp}2}$ ), 8.81 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 9.86 (s, 1 H, OH) ppm.

**$^{51}\text{V}$ -NMR** (105 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = -529$  ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$  w, 3059 w, 3007 w, 2924 w, 1611 vs, 1598 vs, 1549 vs, 1512 m, 1486 m, 1446 m, 1351 m, 1341 m, 1227 s, 1178 m, 1127 m, 1040 w, 1008 w, 991 w, 929 m, 912 s, 890 s, 851 w, 792 w, 772 w, 739 m, 697 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{VK} \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ :

berechnet: C: 52.57%, H: 3.44%, N: 5.98%.

gemessen: C: 52.44%, H: 3.32%, N: 5.92%.

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 413$  (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

### 4.3.9 K[VO<sub>2</sub>(3naphhybiph)] (23)

0.400 g (1.09 mmol) **13** und 0.151 g (1.09 mmol) KVO<sub>3</sub> werden in 40 mL MeOH suspendiert und 25 Minuten in der Mikrowelle auf 160 °C erhitzt. Die klare gelbe Lösung wird bei einer Temperatur von 40 °C filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen wird das Produkt in Form gelber Kristalle isoliert.

Ausbeute: 0.409 g (0.79 mmol) 73%.

<sup>1</sup>**H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.12$  (s, 1 H, H<sub>n1</sub>), 7.23 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 1 H, H<sub>n8/7</sub>), 7.41 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, H<sub>bp8</sub> und H<sub>n7/8</sub>), 7.50 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n6/9</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.79 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n9/6</sub>), 8.13 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.24 (s, 1 H, H<sub>n4</sub>), 9.18 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>**C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 112.59$  (HC<sub>n1</sub>), 122.77 (HC<sub>n8/7</sub>), 123.89 (C<sub>n3</sub>), 126.39 und 126.58 (HC<sub>n6/9</sub> und C<sub>n5/10</sub>), 126.96 und 127.24 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 128.12 und 128.37 (HC<sub>n7/8</sub> und HC<sub>bp8</sub>), 128.75 (HC<sub>n9/6</sub>), 128.97 (HC<sub>bp2</sub>), 129.50 (HC<sub>bp7</sub>), 132.17 (C<sub>bp1</sub>), 134.05 (HC<sub>n4</sub>), 137.30 (C<sub>n10/5</sub>), 139.89 (C<sub>bp4</sub>), 142.67 (C<sub>bp5</sub>), 155.81 (C=N), 161.26 (C<sub>n2</sub>), 171.19 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>**V-NMR** (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -536$  ( $\nu_{1/2} = 1137$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  s, 3051 w, 3034 w, 2923 w, 2852 w, 1614 vs, 1568 w, 1512 m, 1488 m, 1459 w, 1447 w, 1382 m, 1358 m, 1333 m, 1274 w, 1255 w, 1187 m, 1147 w, 1043 w, 1007 w, 939 m, 921 m, 903 m, 854 w, 794 w, 740 m, 696 w cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>VK·MeOH:

berechnet: C: 57.91%, H: 3.89%, N: 5.40%.

gemessen: C: 57.79%, H: 3.55%, N: 5.24%.

MS-ESI<sup>-</sup> (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 447$  (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

#### 4.3.10 [VO<sub>2</sub>(Hsalhybiph)] (24)<sup>[145]</sup>

0.100 g (0.32 mmol) **10** werden in einem Gemisch von 30 mL Aceton und 5 mL MeOH gelöst und 0.037 g (0.32 mmol) NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> zugegeben. Während des Rührens bei 60 °C für 1 Tag färbt sich die Lösung rot-braun und wird klar. Es wird bis zur Trockne eingeeignet und der Rückstand in MeCN in der Hitze gelöst. Der Komplex kann als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.082 g (0.21 mmol) 66%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 6.8$  (sb, 2 H, H<sub>ar5</sub> H<sub>ar3</sub>), 7.38 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, H<sub>ar4</sub> H<sub>bp8</sub>), 7.47 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>bp7</sub>), 7.6 (sb, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.73 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.80 (s, 1 H, CONH), 9.01 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 117.0$  119.3 120.0 (HC<sub>ar5</sub>, HC<sub>ar3</sub> und C<sub>ar1</sub>), 126.6 126.8 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 128.0 (HC<sub>bp8</sub>), 128.5 (HC<sub>bp2</sub>), 129.0 (HC<sub>bp7</sub>), 131.6 (C<sub>bp1</sub>), 132.7 (HC<sub>a6</sub>), 133.3 (HC<sub>a3</sub>), 139.4 (C<sub>bp4</sub>), 142.0 (C<sub>bp5</sub>), 155.5 (C=N), 164.5 (C<sub>ar2</sub>), 170 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -536$  ( $\nu_{1/2} = 900$  Hz), -582 ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  m, 3058 w, 3026 m, 2979 w, 2925 w, 2853 w, 2839 w, 2806 w, 2758 w, 2712 w, 2651 w, 2588 w, 2545 w, 2499 w, 2467 w, 2440 w, 1727 m, 1611 vs, 1548 m, 1508 m, 1487 m, 1473 w, 1444 m, 1388 m, 1347 m, 1287 w, 1216 w, 1150 w, 1028 w, 1008 w, 915 s, 880 s, 851 vs, 765 m, 738 m, 697 w, 591 w cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>V:

berechnet: C: 60.31%, H: 3.80%, N: 7.03%.

gemessen: C: 61.57%, H: 5.02%, N: 7.18%.

MS-ESI<sup>-</sup> (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 817$  (2%, ([VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>)<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>), 778 (2%), 397 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

## 4.4 Einschlussverbindungen

### 4.4.1 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (25)

0.200 g (0.67 mmol) **7** werden in einer Lösung von 0.652 g (0.67 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin und 0.092 g (0.67 mmol) KVO<sub>3</sub> in 20 mL H<sub>2</sub>O bei 65 °C suspendiert. Die Suspension färbt sich langsam gelb und ist nach dem Rühren über Nacht bei 65 °C fast klar. Nach der Zugabe von weiteren 10 mL H<sub>2</sub>O und rühren für 1 Stunde bei 65 °C wird heiß filtriert. Nach dem Abkühlen auf 10 °C bildet sich gelber amorpher Niederschlag, der abfiltriert und verworfen wird. Anschließend werden bei 10 °C gelbe nadelförmige Kristalle des Produktes erhalten.

Ausbeute: 0.171 g (0.10 mmol) 15%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 1.79 (s, 6 H, H <sub>$\delta$</sub> ), 1.98 (s, 6 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 2.09 (s, 3 H, H <sub>$\gamma$</sub> ), 3.55 (t, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 1 H, H-4), 3.60 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1 H, H-2), 3.74–3.80 (m, 1 H, H-5), 3.80–3.89 (m, 1 H, H-6), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, 1 H, H-3), 5.02 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1 H, H-1), 6.97 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 7.03 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.53 (td, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz <sup>3</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 8.81 (1 H, s, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 27.89 (HC <sub>$\gamma$</sub> ), 36.29 (H<sub>2</sub>C <sub>$\delta$</sub> ), 38.39 (CC=O), 39.49 (H<sub>2</sub>C <sub>$\beta$</sub> ), 60.45 (C-6), 71.76 (C-2), 72.15 (C-5), 73.45 (C-3), 81.44 (C-4), 101.59 (C-1), 118.52 (HC<sub>ar3</sub>), 119.67 und 119.85 (HC<sub>ar5</sub> und C<sub>ar1</sub>), 133.31 (HC<sub>ar6</sub>), 134.94 (HC<sub>ar4</sub>), 156.64 (C=N), 162.18 (C<sub>ar2</sub>), 183.43 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = -535 ( $\nu_{1/2}$  = 788 Hz) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3392 s, 2907 m, 2850 w, 1613 m, 1553 w, 1521 w, 1448 m, 1407 w, 1351 m, 1307 w, 1291 w, 1216 w, 1153 s, 1079 s, 1031 vs, 936 m, 908 m, 812 w, 760 w, 704 w, 687 w, 576 m cm<sup>-1</sup>.

CHN-Analyse für C<sub>54</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>34</sub>VK·16H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 38.62%, H: 6.72%, N: 1.67%.

gemessen: C: 38.58%, H: 6.71%, N: 1.42%.

**TGA:** Masserverlust bis 77.5 °C von 15.33% (berechnet 15.34% für 16 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 235 °C, Restmasse bei 1000 °C von 8.4% (berechnet 8.4% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (H<sub>2</sub>O + MeOH) :  $\frac{m}{z} = 1945$  (0.5%, 2 $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+18MeOH+H<sub>2</sub>O), 1351.4 (1%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 971 (10%,  $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>) 379 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 1480$  (0.1%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+4MeOH), 1352 (0.2%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1227 (0.2%,  $\alpha$ -CD+8MeOH-H<sup>+</sup>), 1061 (0.2%,  $\alpha$ -CD+5H<sub>2</sub>O-H<sup>+</sup>), 971 (4%,  $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>), 781(4%, [VO<sub>2</sub>L]<sub>2</sub><sup>2-</sup>+Na<sup>+</sup>), 379(100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**MS-ESI<sup>+</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 1398$  (6%,  $\alpha$ ·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>-CD+2Na<sup>+</sup>), 995 (100%,  $\alpha$ -CD+Na<sup>+</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.4 im Anhang.

#### 4.4.2 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)] (26)

*Methode A:* 0.300 g (1.01 mmol) **7** werden in einer Lösung von 1.142 g (1.01 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin und 0.139 g (1.01 mmol) KVO<sub>3</sub> in 20 mL H<sub>2</sub>O bei 65 °C suspendiert. Die Suspension wird sofort gelb und nach 1 Tag rühren bei 65 °C wird eine klare Lösung erhalten. Diese wird heiß filtriert, zur Trockne eingengt und der Rückstand in 4 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Bei 10 °C bilden sich gelbe Kristalle, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.679 g (0.41 mmol) 41%.

*Methode B:* 0.050 g (0.12 mmol) **16** und 0.136 g (0.12 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden in 10 mL H<sub>2</sub>O bei 60 °C gelöst. Die gelbe Lösung wird 1 Tag bei 65 °C gerührt, dann heiß filtriert und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 5 mL H<sub>2</sub>O in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen bildet sich amorpher gelber Niederschlag, welcher abfiltriert und verworfen wird. Die Lösung wird bei 10 °C zur Kristallisation stehen gelassen. Nach ca. einer Woche kann das Produkt in Form gelber Kristalle erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 1.70$ – $1.80$  (m, 6 H, H <sub>$\delta$</sub> ), 1.93 (s, 6 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 2.06 (s, 3 H, H <sub>$\gamma$</sub> ), 3.44 (t, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, 1 H, H-4), 3.49 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1 H, H-2),

3.68–3.75 (m, 3 H, H-5 und H-6), 3.81 (t,  $^3J = 9.5$  Hz, 1 H, H-3), 4.91 (d,  $^3J = 3.6$  Hz, 1 H, H-1), 6.87 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 6.93 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.42 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.50 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 8.74 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 27.84$  (HC <sub>$\gamma$</sub> ), 36.71 (H<sub>2</sub>C <sub>$\delta$</sub> ), 38.28 (CC=O), 40.09 (H<sub>2</sub>C <sub>$\beta$</sub> ), 60.33 (C-6), 72.10 (C-5), 72.29 (C-2), 73.32 (C-3), 81.65 (C-4), 102.41 (C-1), 118.57 (HC<sub>ar3</sub>), 119.73 (HC<sub>ar5</sub>), (C<sub>ar1</sub> nicht detektierbar), 132.92 (HC<sub>ar6</sub>), 134.61 (HC<sub>ar4</sub>), 156.37 (C=N), 162.97 (C<sub>ar2</sub>), 182.97 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = -534$  ( $\nu_{1/2} = 1040$  Hz) ppm .

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3369$  s, 2926 m, 2904 m, 2851 w, 1611 m, 1550 w, 1516 w, 1473 w, 1447 m, 1419 w, 1346 m, 1306 w, 1252 w, 1207 w, 1155 s, 1079 s, 1028 vs, 1003 s, 936 m, 907 m, 758 w, 704 w, 582 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>60</sub>H<sub>90</sub>N<sub>2</sub>O<sub>39</sub>VK·6H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 43.37%, H: 6.19%, N: 1.69%.

gemessen: C: 43.88%, H: 6.02%, N: 1.89%.

**TGA**: Masserverlust bis 150 °C von 6.6% (berechnet 6.5% für 6 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 200 °C, Restmasse bei 1000 °C von 9.1% (berechnet 8.3% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (H<sub>2</sub>O + MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2649$  (5%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1891.3 (1%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup> + 21H<sub>2</sub>O), 1514 (40%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1133.5 (20%,  $\beta$ -CD-H<sup>+</sup>) 379 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2649$  (0.1%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1514 (6%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1389 (2%,  $\beta$ -CD+8MeOH-H<sup>+</sup>), 1133.5 (10%,  $\beta$ -CD-H<sup>+</sup>), 781 (2%, [VO<sub>2</sub>L]<sub>2</sub><sup>2-</sup>+Na<sup>+</sup>), 379 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

#### 4.4.3 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)] (27)

0.200 g (0.57 mmol) **8** werden in einer Lösung von 0.651 g (0.57 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin und 0.079 g (0.57 mmol) KVO<sub>3</sub> in 20 mL H<sub>2</sub>O bei 70 °C suspendiert. Die Suspension färbt sich sofort gelb-orange und nach 1 Tag rühren bei 70 °C entsteht eine klare Lösung. Diese wird heiß filtriert, auf 5 mL eingengt und zur Kristallisation bei 10 °C stehen gelassen.

Es bilden sich gelb-orangene Kristalle, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.665 g (0.39 mmol) 68%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 1.81$  (s, 6 H, H <sub>$\delta$</sub> ), 2.05 (sb, 6 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 2.17 (s, 3 H, H <sub>$\gamma$</sub> ), 3.54 (t, <sup>3</sup>*J* = 9.6 Hz, 1 H, H-4), 3.59 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.8 Hz <sup>3</sup>*J* = 3.4 Hz, 1 H, H-2), 3.78–3.88 (m, 3 H, H-5 und H-6), 3.95 (t, <sup>3</sup>*J* = 9.4 Hz, 1 H, H-3), 5.01 (d, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, H-1), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>n3</sub>), 7.41 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>n7</sub>), 7.63 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>n8</sub>), 7.82 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>n6</sub>), 7.92 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Hz, 1 H, H<sub>n4</sub>), 8.21 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n9</sub>), 9.56 (s, 1 H, CH=N) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 27.77$  (HC <sub>$\gamma$</sub> ), 36.77 (H<sub>2</sub>C <sub>$\delta$</sub> ), 38.21 (CC=O), 40.00 (H<sub>2</sub>C <sub>$\beta$</sub> ), 60.32 (C-6), 72.14 (C-5), 72.31 (C-2), 73.28 (C-3), 81.64 (C-4), 102.43 (C-1), 110.50 (C<sub>n</sub>), 120.28 und 120.86 (HC<sub>n3</sub> und HC<sub>n9</sub>), 124.10 (HC<sub>n7</sub>), 127.88, 128.25 (HC<sub>n8</sub> und C<sub>n</sub>), 129.09 (HC<sub>n6</sub>), 133.40 und 135.43 (C<sub>n</sub> und HC<sub>n4</sub>), 152.49 (C=N), 164.03 (C<sub>n</sub>), 181.54 (C=O) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = -530$  ( $\nu_{1/2} = 980$  Hz) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3391$  s, 2920 m, 2903 m, 2856 w, 1620 m, 1602 m, 1554 w, 1457 w, 1433 w, 1410 m, 1362 m, 1339 m, 1308 w, 1249 w, 1200 w, 1155 s, 1000 m, 1080 s, 1028 vs, 1002 s, 936 m, 895 m, 829 w, 757 w, 704 w, 581 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>64</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub>O<sub>39</sub>VK· $\frac{13}{2}$ H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 44.68%, H: 6.15%, N: 1.63%.

gemessen: C: 44.44%, H: 6.18%, N: 1.62%.

**TGA**: Masserverlust bis 150 °C von 7.0% (berechnet 6.8% für 6.5 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 230 °C, Restmasse bei 1000 °C von 7.3% (berechnet 8.0% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2699$  (4%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1916 (2%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+11MeOH), 1564 (20%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1350 (4%,  $\beta$ -CD+12H<sub>2</sub>O-H<sup>+</sup>), 1134 (6%,  $\beta$ -CD-H<sup>+</sup>), 429 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**MS-ESI<sup>+</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2744.8$  (1%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+2Na<sup>+</sup>), 1609.4 (10%,

$\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+2Na<sup>+</sup>), 1173.3 (58%,  $\beta$ -CD+K<sup>+</sup>), 1157.4 (100%,  $\beta$ -CD+Na<sup>+</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.5 im Anhang.

#### 4.4.4 2 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(3naphhyada)] (28)

0.500 g (0.11 mmol) **18** werden in einer Lösung von 0.243 g (0.21 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin in 3 mL H<sub>2</sub>O bei 70 °C suspendiert. Die Suspension wird sofort gelb und nach 1 Stunde rühren bei 70 °C entsteht eine klare Lösung. Diese wird heiß filtriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bilden sich gelbe quaderförmige Kristalle, welche abfiltriert werden.

Ausbeute: 0.136 g (ca 0.05 mmol) 46%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.69 (sb, 6 H, H <sub>$\delta$</sub> ), 1.89 (s, 6 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 2.00 (sb, 3 H, H <sub>$\gamma$</sub> ), 3.29–3.40 (m, 2 H, H-2 und H-4), 3.50–3.70 (m, 4 H, H-3, H-5 und H-6), 4.44 (t, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 1 H, C6-OH), 4.82 (d, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1 H, H-1), 5.66 (d, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, C3-OH), 5.72 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 H, C2-OH) 7.04 (s, 1 H, H<sub>n1</sub>), 7.20 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>n8/7</sub>), 7.38 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>n7/8</sub>), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n6/9</sub>), 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>n9/6</sub>), 8.13 (s, 1 H, H<sub>n4</sub>), 8.95 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = -537 ( $\nu_{1/2}$  = 1100 Hz) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3392 s, 2926 m, 2852 w, 1629 m, 1614 m, 1562 w, 1513 w, 1457 w, 1419 m, 1386 m, 1363 m, 1333 m, 1310 w, 1250 w, 1155 s, 1079 s, 1028 vs, 1003 s, 946 m, 935 m, 877 w, 756 w, 704 w, 579 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>106</sub>H<sub>162</sub>N<sub>2</sub>O<sub>74</sub>VK·10H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 43.62%, H: 6.29%, N: 0.96%.

gemessen: C: 43.55%, H: 6.10%, N: 0.87%.

**TGA:** Masserverlust bis 160 °C von 6.2% (berechnet 6.2% für 10 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 230 °C, Restmasse bei 1000 °C von 4.5% (berechnet 4.7% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (H<sub>2</sub>O + MeOH) :  $\frac{m}{z}$  = 2699 (0.2%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1564 (5%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1133 (10%,  $\beta$ -CD-H<sup>+</sup>) 429 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**4.4.5 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (29)<sup>[150]</sup>**

Zu einer Suspension von 0.200 g (0.63 mmol) **10** in 50 mL H<sub>2</sub>O bei 70 °C werden 1.229 g (1.26 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin und 0.087 g (0.63 mmol) KVO<sub>3</sub> gegeben. Zur besseren Löslichkeit des Liganden wird mit 15 mL Aceton versetzt. Es wird einige Stunden bei 70 °C gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese wird heiß filtriert, das Aceton unter vermindertem Druck entfernt und die Lösung zur Kristallisation stehen gelassen. Das Produkt kristallisiert in hellgelben quaderförmigen Kristallen.

Ausbeute: 0.839 g (0.31 mmol) 49%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.43 (dd, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz <sup>3</sup>J = 2.8 Hz, 1 H, H-2), 3.50 (t, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, 1 H, H-4), 3.76 (t, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, 1 H, H-3), 3.79–3.95 (m, 3 H, H-5 und H-6), 4.92 (d, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H-1), 6.99 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 7.03 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.52 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.57 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.58–7.64 (m, 3 H, H<sub>bp6</sub> und H<sub>ar6</sub>), 7.66 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.11 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 8.54 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 9.10 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 60.46 (C-6), 71.99 (C-5), 72.28 (C-2), 73.48 (C-3), 81.22 (C-4), 102.22 (C-1), 118.55 (HC<sub>ar3</sub>), 119.93 (HC<sub>ar5</sub> und C<sub>ar1</sub>), 125.47 und 125.92 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 127.25 (HC<sub>bp8</sub>), 129.82 (HC<sub>bp7</sub>), 130.56 (HC<sub>bp2</sub> und C<sub>bp1</sub>), 132.67 (HC<sub>a6</sub>), 136.00 (HC<sub>a4</sub>), (C<sub>bp4</sub> und C<sub>bp5</sub> nicht detektiert), 156.53 (C=N), 163.42 (C<sub>ar2</sub>), 170.72 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = -534 ( $\nu_{1/2}$  = 1635 Hz) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3369 s, 2931 m, 1614 m, 1570 w, 1550 w, 1507 w, 1491 w, 1447 m, 1406 m, 1383 m, 1363 m, 1349 m, 1295 w, 1242 w, 1154 s, 1078 s, 1029 vs, 949 m, 937 m, 903 m, 852 w, 758 m, 745 m, 701 m, 573 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>92</sub>H<sub>134</sub>N<sub>2</sub>O<sub>64</sub>VK·18H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 40.90%, H: 6.32%, N: 1.04%.

gemessen: C: 40.21%, H: 6.27%, N: 0.98%.

**TGA:** Masserverlust bis 160 °C von 11.5% (berechnet 11.8% für 18 H<sub>2</sub>O), Beginn der

Zersetzung bei 290 °C, Restmasse bei 800 °C von 5.7% (berechnet 5.1% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (H<sub>2</sub>O + MeOH) :  $\frac{m}{z} = 1943$  (2%, 2 $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>), 1369 (1.6%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 971 (22%,  $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>) 397 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2342.4$  (1%, 2 $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1943 (2%, 2 $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>), 1369 (8%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 971 (12%,  $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>) 397 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**MS-ESI<sup>+</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2388$  (1%, 2 $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+2Na<sup>+</sup>), 1967.6 (3%, 2 $\alpha$ -CD+2Na<sup>+</sup>), 1415.4 (5%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+2Na<sup>+</sup>), 1011 (84%,  $\alpha$ -CD+K<sup>+</sup>), 995 (100%, $\alpha$ -CD+Na<sup>+</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.6 im Anhang.

#### 4.4.6 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (30)<sup>[145]</sup>

0.200 g (0.63 mmol) **10** werden in einer Lösung von 0.718 g (0.63 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin in 15 mL H<sub>2</sub>O bei 60 °C suspendiert und mit 15 mL Aceton zur besseren Löslichkeit versetzt. Bei der Zugabe von 0.04 g (0.63 mmol) KVO<sub>3</sub> tritt eine Gelbfärbung auf und nach 2 Stunden rühren bei 70 °C klart die Lösung auf. Es wird heiß filtriert und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Die Lösung wird auf 70 °C erhitzt und beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Produkt in hellgelben quaderförmigen Kristallen aus. Der Wassergehalt des kristallinen Materials variiert je nach Charge.

Ausbeute für Charge 2: 0.601 g (0.32 mmol) 50%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 3.25$ – $3.40$  (m, 2 H, H-2 und H-4),  $3.50$ – $3.70$  (m, 4 H, H-3, H-5 und H-6),  $4.44$  (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 1 H, C6-OH),  $4.82$  (d,  $^3J = 3.3$  Hz, 1 H, H-1),  $5.66$  (d,  $^3J = 2.2$  Hz, 1 H, C3-OH),  $5.71$  (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 1 H, C2-OH),  $6.77$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>),  $6.78$  (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>),  $7.34$  (dt,  $^3J = 7.7$  Hz  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>),  $7.38$  (tt,  $^3J = 7.5$  Hz  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>),  $7.48$  (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>),  $7.56$  (dd,  $^3J = 8.1$  Hz  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>),  $7.74$  (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>),  $7.76$  (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>),  $8.08$  (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>),  $8.98$  (s, 1 H, CH=N) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 59.92$  (C-6),  $72.04$  (C-5),  $72.41$  (C-2),  $73.05$  (C-3),

81.54 (C-4), 101.93 (C-1), 116.70 (HC<sub>ar5</sub>), 119.51 und 119.92 (HC<sub>ar3</sub> und C<sub>ar1</sub>), 126.43 und 126.72 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 127.85 (HC<sub>bp8</sub>), 128.33 (HC<sub>bp2</sub>), 129.00 (HC<sub>bp7</sub>), 131.78 (C<sub>bp1</sub>), 132.51 (HC<sub>ar6</sub>), 133.11 (HC<sub>ar4</sub>), 139.43 (C<sub>bp4</sub>), 141.94 (C<sub>bp5</sub>), 155.60 (C=N), 164.69 (C<sub>ar2</sub>), 169.51 (C=O) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -532$  ( $\nu_{1/2} = 1067$  Hz) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.43$  (dd,  $^3J = 9.9$  Hz  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, H-2), 3.45–3.50 (m, 2 H, H-4 und H-5), 3.70–3.80 (m, 3 H, H-3 und H-6), 4.90 (d,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, H-1), 6.91 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 6.94 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.04 (s br, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.11 (s, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.35 (d,  $^3J = 6.2$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.42 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.57 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.57 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.95 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.89 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = -533$  ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3369$  s, 2926 m, 1612 m, 1569 w, 1549 w, 1512 w, 1489 w, 1474 w, 1448 m, 1394 m, 1352 m, 1335 m, 1295 w, 1156 s, 1079 s, 1028 vs, 1004 s, 937 m, 905 m, 853 w, 758 w, 740 w, 702 w, 580 m cm<sup>-1</sup>.

*Charge 1:*

**CHN-Analyse** für C<sub>62</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>39</sub>VK· $\frac{13}{2}$ H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 44.10%, H: 5.79%, N: 1.67%.

gemessen: C: 44.04%, H: 5.94%, N: 1.39%.

**TGA:** Masserverlust bis 140 °C von 6.5% (berechnet 6.9% für 6.5 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 200 °C, Restmasse bei 750 °C von 8.8% (berechnet 8.1% für KVO<sub>3</sub>).

*Charge 2:*

**CHN-Analyse** für C<sub>62</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>39</sub>VK·18H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 39.28%, H: 6.38%, N: 1.48%.

gemessen: C: 39.79%, H: 6.39%, N: 1.21%.

**AAS:** K berechnet: 2.06; gefunden 1.2–2.3.

**TGA:** Masserverlust bis 140 °C von 16.6% (berechnet 17.1% für 18 H<sub>2</sub>O), Beginn der

Zersetzung bei 200 °C, Restmasse bei 750 °C von 7.1% (berechnet 7.3% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (H<sub>2</sub>O + MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2667$  (8%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1532 (42%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1134 (30%,  $\beta$ -CD-H<sup>+</sup>), 397 (1000 %, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.7 im Anhang.

#### 4.4.7 $\beta$ -CD·NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>(salhybiph)] (31)

0.032 g (0.10 mmol) **10** werden in einer Lösung von 0.115 g (0.10 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin in 5 mL H<sub>2</sub>O bei 60 °C suspendiert und mit 5 mL Aceton zur besseren Löslichkeit versetzt. Bei der Zugabe von 0.012 g (0.10 mmol) NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> tritt eine Gelbfärbung auf und nach 2 Stunden rühren bei 70 °C kann eine klare Lösung erhalten werden. Diese wird heiß filtriert und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Die Lösung wird auf 70 °C erhitzt und beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Produkt in Form hellgelber Quader aus.

Ausbeute: 0.084 g (0.05 mmol) 50%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.43$  (dd,  $^3J = 9.9$  Hz  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, H-2), 3.45–3.50 (m, 2 H, H-4 und H-5), 3.72 (t,  $^3J = 9.2$  Hz, 1 H, H-3), 3.70–3.78 (m, 2 H, H-6), 4.90 (d,  $^3J = 3.6$  Hz, 1 H, H-1), 6.91 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 6.94 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.05 (s br, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.13 (s, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.37 (d,  $^3J = 6$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.43 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar4</sub>), 7.56 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.58 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.95 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.90 (s, 1 H, CH=N) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = -533$  ( $\nu_{1/2} = 1300$  Hz) ppm.

**CHN-Analyse** für C<sub>62</sub>H<sub>88</sub>N<sub>3</sub>O<sub>39</sub>V·6H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 44.90%, H: 6.08%, N: 2.53%.

gemessen: C: 44.84%, H: 6.00%, N: 2.12%.

**TGA:** Masserverlust bis 180 °C von 6.1% (berechnet 6.5% für 6 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 253 °C, Restmasse bei 610 °C von 8.6% (berechnet 5.5% für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; berechnet 7.7% für NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>).

**4.4.8 2 $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(1naphhybiph)] (32)**

0.100 g (0.21 mmol) **20** werden in einer Lösung von 0.400 g (0.41 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin in 80 mL H<sub>2</sub>O bei 70 °C suspendiert und mit 15 mL Aceton zur besseren Löslichkeit versetzt. Beim Rühren über Nacht bei 70 °C wird eine klare gelbe Lösung erhalten. Diese wird heiß filtriert und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt, wobei sich wenig amorpher Niederschlag des Komplexes bildet. Dieser wird abfiltriert, verworfen und die Lösung zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 4 mL H<sub>2</sub>O in der Hitze gelöst und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen kristallisiert das Produkt in Form von gelb-orangenem Quadern aus.

Ausbeute: 0.146 g (0.06 mmol) 29%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.20–3.41 (m, 2 H, H-2 und H-4), 3.56–3.80 (m, 4 H, H-3, H-5 und H-6), 4.48 (t, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 1 H, C6-OH), 4.80 (d, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1 H, H-1), 5.44 (s, 1 H, C3-OH), 5.52 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1 H, C2-OH), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>n3</sub>), 7.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>n7</sub>), 7.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.50 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.56 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>n8</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>n6</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>n4</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>n9</sub>), 9.81 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 60.48 (C-6), 72.61 (C-5 und C-2), 73.74 (C-3), 82.57 (C-4), 102.43 (C-1), 110.48 (C<sub>n</sub>), 120.50 (HC<sub>n9</sub>), 123.2 und 123.3 (HC<sub>n3</sub> und HC<sub>n7</sub>), 126.89 und 127.20 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 127.3 (C<sub>n</sub>), 128.02 (HC<sub>n8</sub>), 128.5 (HC<sub>bp8</sub>), 128.78 (HC<sub>bp2</sub>), 129.20 (HC<sub>n6</sub>), 129.49 (HC<sub>bp7</sub>), (C<sub>n</sub> und C<sub>bp1</sub> nicht detektierbar), 133.40 (HC<sub>n4</sub>), 139.97 (C<sub>bp4</sub>), 142.78 (C<sub>bp5</sub>), 151.85 (C=N), (C<sub>n</sub> und C=O nicht detektierbar) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = -531 ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.47 (db, <sup>3</sup>J = 10 Hz, 1 H, H-2), 3.52 (t, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H-4), 3.81 (t, <sup>3</sup>J = 10 Hz, 1 H, H-3), 3.80–3.95 (m, 3 H, H-5 und H-6), 4.94 (d, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1 H, H-1), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 1 H, H<sub>n3</sub>), 7.44 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>n7</sub>),

7.55 (t,  $^3J = 7$  Hz, 1 H,  $H_{\text{bp}8}$ ), 7.60 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H,  $H_{\text{bp}6}$ ), 7.68 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 3 H,  $H_{\text{bp}3}$  und  $H_{\text{n}8}$ ), 7.86 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 3 H,  $H_{\text{n}6}$  darunter t von  $H_{\text{bp}7}$ ), 7.98 (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{n}4}$ ), 8.25 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $H_{\text{n}9}$ ), 8.54 (b, 2 H,  $H_{\text{bp}2}$ ), 9.75 (s, 1 H, CH=N) ppm.  
 $^{51}\text{V-NMR}$  (105 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -538$  ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3370$  s, 2928 m, 1618 w, 1601 m, 1545 w, 1507 w, 1490 w, 1456 m, 1433 w, 1405 w, 1363 m, 1332 m, 1296 w, 1247 w, 1198 w, 1154 s, 1079 s, 1030 vs, 948 m, 936 m, 868 w, 746 w, 700 m, 575 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN-Analyse** für  $\text{C}_{96}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_{64}\text{VK}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ :

berechnet: C: 43.54%, H: 6.09%, N: 1.06%.

gemessen: C: 43.10%, H: 5.96%, N: 0.96%.

**TGA**: Masserverlust bis 110 °C von 7.9% (berechnet 8.2% für 12  $\text{H}_2\text{O}$ ), Beginn der Zersetzung bei 230 °C, Restmasse bei 1000 °C von 3.5% (berechnet 5.2% für  $\text{KVO}_3$ ).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 1943.3$  (0.3%,  $2\alpha\text{-CD-H}^+$ ), 1419.5 (0.6%,  $\alpha\text{-CD}\cdot[\text{VO}_2\text{L}]^-$ ), 971 (10%,  $\alpha\text{-CD-H}^+$ ), 447 (100%,  $[\text{VO}_2\text{L}]^-$ ).

**MS-ESI<sup>+</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 1465$  (2%,  $\alpha\text{-CD}\cdot[\text{VO}_2\text{L}]^- + 2\text{Na}^+$ ), 995 (100%,  $\alpha\text{-CD} + \text{Na}^+$ ).

#### 4.4.9 $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$ (33)

Zu einer Suspension von 0.100 g (0.22 mmol) **22** in einer Mischung aus 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 mL Aceton werden bei 70 °C 0.431 g (0.44 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin gegeben. Es wird 2 Stunden bei 70 °C gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese wird heiß filtriert, das Aceton unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Lösung bis auf 10 mL eingengt. Das Produkt kristallisiert nach ein paar Tagen in Form hellgelber quaderförmiger Kristalle aus.

Ausbeute: 0.153 g (0.06 mmol) 27%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 3.20\text{--}3.41$  (m, 2 H, H-2 und H-4), 3.57–3.80 (m, 4 H, H-3, H-5 und H-6), 4.48 (s, 1 H, C6-OH), 4.80 (s, 1 H, H-1), 5.66 (s, 1 H, C3-OH), 5.52 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1 H, C2-OH), 6.17 (s, 1 H,  $H_{\text{ar}3}$ ), 6.27 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}6}$ ),

7.34–7.55 (m, 2 H, H<sub>ar5</sub> und H<sub>bp8</sub>), 7.49 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.75 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 4 H, H<sub>bp3</sub> und H<sub>bp6</sub>), 8.04 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.81 (s, 1 H, CH=N), 9.87 (s, 1 H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 60.49$  (C-6), 72.60 (C-5 und C-2), 73.73 (C-3), 82.56 (C-4), 102.43 (C-1), 104.97 (HC<sub>ar3</sub>), 107.18 (HC<sub>ar6</sub>), 113.43 (C<sub>ar</sub>), 126.79 und 127.15 (HC<sub>bp3</sub> und HC<sub>bp6</sub>), 128.20 (HC<sub>bp8</sub>), 128.58 (HC<sub>bp2</sub>), 129.44 (HC<sub>bp7</sub>), 132.50 (HC<sub>ar5</sub>), (C<sub>ar1</sub> nicht detektierbar), 134.28 (C<sub>bp5</sub>), 140.00 (C<sub>bp4</sub>), 155.87 (CH=N), 163.32 (C<sub>ar</sub>), 165.00 (C<sub>ar</sub>), 167.13 (C=O) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -528$  ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.43$  (db,  $^3J = 8$  Hz, 1 H, H-2), 3.47 (t,  $^3J = 9.4$  Hz, 1 H, H-4), 3.77 (t,  $^3J = 9.6$  Hz, 1 H, H-3), 3.78–3.90 (m, 3 H, H-5 und H-6), 4.90 (d,  $^3J = 2.4$  Hz, 1 H, H-1), 6.28 (s, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 6.44 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.40 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.53 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.57 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.61 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.84 (tb,  $^3J = 6.3$  Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 8.46 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.86 (s, 1 H, CH=N) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3370$  s, 2931 m, 1614 m, 1550 m, 1516 w, 1490 w, 1450 m, 1406 m, 1360 m, 1336 m, 1290 w, 1232 m, 1154 s, 1078 s, 1030 vs, 948 m, 936 m, 851 w, 745 w, 700 w, 573 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>92</sub>H<sub>134</sub>N<sub>2</sub>O<sub>65</sub>VK·20H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 40.06%, H: 6.36%, N: 1.02%.

gemessen: C: 40.27%, H: 6.42%, N: 0.96%.

**TGA**: Masserverlust bis 157 °C von 13.5% (berechnet 13.1% für 20 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 230 °C, Restmasse bei 1000 °C von 5.2% (berechnet 5.0% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2380$  (3.5%, 2 $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+Na<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>), 2358 (2%, 2 $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1569 (1%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+Na<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>), 1944 (4%, 2 $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>), 1385 (36%,  $\alpha$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 971 (70%,  $\alpha$ -CD-H<sup>+</sup>), 849 (15%, 2[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+Na<sup>+</sup>), 413 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

**Kristallstrukturdaten:** Tabelle 7.8 im Anhang.

#### 4.4.10 $\beta$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsalhybiph)] (34)

Zu einer Suspension von 0.100 g (0.22 mmol) **22** in einer Mischung aus 40 mL H<sub>2</sub>O und 20 mL Aceton werden bei 70 °C 0.251 g (0.22 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin gegeben. Es wird 1 Stunde bei 70 °C gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese wird heiß filtriert und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt in orangen nadelförmigen Kristallen aus. Ausbeute: 0.090 g (0.05 mmol) 23%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.25–3.50 (m, 2 H, H-2 und H-4), 3.56–3.65 (m, 4 H, H-3, H-5 und H-6), 4.44 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, C6-OH), 4.83 (d, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1 H, H-1), 5.67 (d, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, C3-OH), 5.72 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 H, C2-OH), 6.17 (s, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 6.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.49 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, H<sub>bp6</sub> und H<sub>bp3</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.81 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.51 (dd, <sup>3</sup>J = 9.7 Hz <sup>3</sup>J = 3.5 Hz, 1 H, H-2), 3.56 (t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H-4), 3.58–3.62 (m, 1 H, H-5), 3.79 (t, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz, 1 H, H-3), 3.77–3.87 (m, 2 H, H-6), 4.97 (d, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1 H, H-1), 6.35 (s, 1 H, H<sub>ar3</sub>), 6.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar6</sub>), 7.1 (sb, 1 H, H<sub>bp8</sub>), 7.17 (sb, 2 H, H<sub>bp7</sub>), 7.40 (sb, 2 H, H<sub>bp6</sub>), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H<sub>ar5</sub>), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, H<sub>bp3</sub>), 7.98 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2 H, H<sub>bp2</sub>), 8.83 (s, 1 H, CH=N) ppm.

<sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = -528 ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3380 s, 2927 m, 1609 m, 1550 w, 1518 w, 1489 w, 1448 w, 1405 w, 1364 w, 1336 w, 1233 m, 1156 s, 1079 s, 1028 vs, 937 m, 852 w, 758 w, 739 w, 702 w, 573 m cm<sup>-1</sup>.

**CHN-Analyse** für C<sub>62</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>40</sub>VK·9H<sub>2</sub>O:

berechnet: C: 42.56%, H: 5.88%, N: 1.60%.

gemessen: C: 42.75%, H: 6.13%, N: 1.27%.

**TGA:** Masserverlust bis 145 °C von 9.4% (berechnet 9.0% für 9 H<sub>2</sub>O), Beginn der Zersetzung bei 230 °C, Restmasse bei 1000 °C von 6.9% (berechnet 7.9% für KVO<sub>3</sub>).

**MS-ESI<sup>-</sup>** (MeOH) :  $\frac{m}{z} = 2683$  (2%, 2 $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1984 (1%,  $\beta$ -CD·2[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+Na<sup>+</sup>), 1569 (1%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+Na<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>), 1547 (14%,  $\beta$ -CD·[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>), 1134 (14%,  $\beta$ -CD-H<sup>+</sup>), 849 (8%, 2[VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>+Na<sup>+</sup>), 413 (100%, [VO<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>).

## 4.5 Katalyse<sup>[150]</sup>

Die Vanadiumverbindung (0.001 M) und Phenylmethylsulfid (0.01 M) werden im entsprechenden Lösungsmittelgemisch (20 mL) mit 1,3,5-Trimethoxybenzene (TMB) (0.01 M) als internen Standard vorgelegt. Bei Verwendung der Komplexe wird in einem MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisch (3/7) und bei Verwendung der Einschlussverbindungen in einem H<sub>2</sub>O/EtOH-Gemisch (53.4/46.6) gearbeitet. Zu dieser Lösung wird Wasserstoffperoxid (0.0125 M, 35% w/w in H<sub>2</sub>O) gegeben. Im Falle der säurekatalysierten Ansätze wird dann die entsprechende Menge HClO<sub>4</sub> (0.001 or 0.01 M) zugegeben.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie (Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan = 9/1) verfolgt. Nach den entsprechenden Reaktionszeiten werden Fraktionen von 2 mL entnommen und die Reaktion durch die Zugabe von 3 mL Natriumsulfitlösung (0.1 M in H<sub>2</sub>O) gestoppt. Die resultierende wässrige Lösung wird drei mal mit 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zur Trockne eingengt. An diesen Rohproduktproben wird der Umsatz über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> bestimmt. Dazu wird das Integralverhältnis von Produkt zu internem Standard (TMB) herangezogen. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee) erfolgt durch HPLC nach der säulenchromatographischen Abtrennung des Produktes vom Komplex (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan = 9/1).



**Teil V**

**Anhang**

# Kapitel 5

## Abkürzungen

AAS	Atom-Absorptions-Spektroskopie
CD	Cyclodextrin
CDCl <sub>3</sub>	deutერიertes Chloroform
CZE	Kapillarzonenelektrophorese
COD	Cycloocta-1,5-dien
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d <sub>6</sub>	deutერიertes Dimethylsulfoxid
DOSY	diffusionsaufgelöste Spektroskopie (diffusion ordered spectroscopy)
D <sub>2</sub> O	deutერიertes Wasser
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
ee	Enantiomerenüberschuß
ESI	Elektronenspray-Ionisation
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
H <sub>2</sub> dmg	Dimethylglyoxime

HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HPO	Haloperoxidase
IR	Infrarot
J	Austauschkopplungskonstante
LM	Laufmittel
M	Molar
MeCN	Acetonitril
MeOD-d <sub>4</sub>	deuteriertes Methanol
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NBD	Norbornadien
NMR	Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
NOESY	Kern-Overhauser-Effekt Korrelation (nuclear overhauser enhancement)
PhMeS	Phenylmethylsulfid
ROESY	Kern-Overhauser-Effekt Korrelation im rotierenden Koordinatensystem (rotating-frame nuclear overhauser enhancement)
RT	Raumtemperatur
SOD	Superoxiddismutase
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMB	1,3,5-Trimethoxybenzol
TMS	Trimethylsilyl
V-BPO	Vanadium-Bromoperoxidase
V-CPO	Vanadium-Chloroperoxidase
V-HPO	Vanadium-Haloperoxidase
X <sup>-</sup>	Halogenid



# Kapitel 6

## Verbindungen

- 1 Benzoessäuresalicylidenhydrazid / H<sub>2</sub>salhyph
- 2 K[VO<sub>2</sub>(salhyph)]
- 3 6-Hydroxy-hexansäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>1naphhyhh
- 4 1-Adamantancarbonsäurehydrazid
- 5 Biphenyl-4-carbonsäurehydrazid
- 6 2-Hydroxy-3-naphthylaldehyd
- 7 1-Adamantancarbonsäuresalicylidenhydrazid / H<sub>2</sub>salhyada
- 8 1-Adamantancarbonsäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>1naphhyada
- 9 1-Adamantancarbonsäure-(2-hydroxy-3-naphthyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>3naphhyada
- 10 Biphenyl-4-carbonsäuresalicylidenhydrazid / H<sub>2</sub>salhybiph
- 11 Biphenyl-4-carbonsäure-(2-hydroxy-1-naphthyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>1naphhybiph
- 12 Biphenyl-4-carbonsäure-(4-hydroxy-salicyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>4OHsalhybiph
- 13 Biphenyl-4-carbonsäure-(2-hydroxy-3-naphthyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>3naphhybiph
- 14 Biphenyl-4-carbonsäure-(5-nitro-salicyliden)hydrazid / H<sub>2</sub>5NO<sub>2</sub>salhybiph

- 15  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyhh})]$
- 16  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$
- 17  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyada})]$
- 18  $\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhyada})]$
- 19  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$
- 20  $\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhybiph})]$
- 21  $\text{K}[\text{VO}_2(5\text{NO}_2\text{salhybiph})]$
- 22  $\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$
- 23  $\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhybiph})]$
- 24  $[\text{VO}_2(\text{Hsalhybiph})]$
  
- 25  $\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$
- 26  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})]$
- 27  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhyada})]$
- 28  $2\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(3\text{naphhyada})]$
- 29  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$
- 30  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$
- 31  $\beta\text{-CD}\cdot\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]$
- 32  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(1\text{naphhybiph})]$
- 33  $2\alpha\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$
- 34  $\beta\text{-CD}\cdot\text{K}[\text{VO}_2(4\text{OHsalhybiph})]$

# Kapitel 7

Angaben zu den

Kristallstrukturanalysen

**Tabelle 7.1:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyada})] \cdot \frac{2}{3}\text{MeOH} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  (**16**).

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{V}_3\text{K}_3$
Molmasse	2674.60 g/mol
Kristallgröße	$0.6 \times 0.6 \times 0.5$ mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 1346.96(5)$ pm, $\alpha = 90.741(2)^\circ$ $b = 1472.81(6)$ pm, $\beta = 90.502(2)^\circ$ $c = 1566.19(7)$ pm, $\gamma = 94.643(2)^\circ$
Zellvolumen	$3.0964(2)$ nm <sup>3</sup>
$Z$	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	$1.434$ g/cm <sup>3</sup>
$F(000)$	1388
Absorptionskoeffizient	$0.713$ mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	1.97 bis $27.47^\circ$
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	22156
unabhängige Reflexe	14062 ( $R_{int} = 0.0458$ )
Goodness-of-Fit $s$ an $F^2$	1.027
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.0605$ , $wR2 = 0.1406$

**Tabelle 7.2:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{1naphhyada})] \cdot \frac{5}{8} \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**17**).

Summenformel	$\text{C}_{22.625}\text{H}_{26.5}\text{N}_2\text{O}_{5.625}\text{VK}$
Molmasse	506.50 g/mol
Kristallgröße	$0.6 \times 0.6 \times 0.3$ mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 3905.50(6)$ pm, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 684.38(2)$ pm, $\beta = 119.3410(10)^\circ$ $c = 3936.69(9)$ pm, $\gamma = 90.00^\circ$
Zellvolumen	$9.1724(4)$ nm <sup>3</sup>
$Z$	16
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	$1.467$ g/cm <sup>3</sup>
$F(000)$	4212
Absorptionskoeffizient	$0.654$ mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	3.14 bis $27.49^\circ$
Indexgrenzen	$-37 \leq h \leq 50$ , $-4 \leq k \leq 8$ , $-50 \leq l \leq 51$
gemessene Reflexe	21118
unabhängige Reflexe	10341 ( $R_{int} = 0.0355$ )
Goodness-of-Fit $s$ an $F^2$	1.033
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.0488$ , $wR2 = 0.1210$

**Tabelle 7.3:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhybiph})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**19**).

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{VK}$
Molmasse	508.44 g/mol
Kristallgröße	$0.6 \times 0.6 \times 0.3$ mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a = 1442.65(11)$ pm, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 719.50(5)$ pm, $\beta = 90.00^\circ$ $c = 4289.0(2)$ pm, $\gamma = 90.00^\circ$
Zellvolumen	$4.4520(5)$ nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	8
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	$1.517$ g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	2096
Absorptionskoeffizient	$0.682$ mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	2.37 bis $27.47^\circ$
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -3 \leq k \leq 9, -49 \leq l \leq 48$
gemessene Reflexe	17503
unabhängige Reflexe	4825 ( $R_{int} = 0.0969$ )
Goodness-of-Fit <i>s</i> an $F^2$	1.011
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.0514, wR2 = 0.0906$

**Tabelle 7.4:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhyada)]·16.5H<sub>2</sub>O (**25**).

---

Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>113</sub> N <sub>2</sub> O <sub>50.5</sub> VK
Molmasse	1688.50 g/mol
Kristallgröße	0.6×0.6×0.4 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	$a = 1241.11(2)$ pm, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 2285.39(5)$ pm, $\beta = 90.00^\circ$ $c = 2687.38(5)$ pm, $\gamma = 90.00^\circ$
Zellvolumen	7.6225(3) nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	1.471 g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	3588
Absorptionskoeffizient	0.295 mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	2.02 bis 27.48°
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 14$ , $-29 \leq k \leq 26$ , $-34 \leq l \leq 34$
gemessene Reflexe	46275
unabhängige Reflexe	17202 ( $R_{int} = 0.0612$ )
Goodness-of-Fit <i>s</i> an $F^2$	1.059
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.0679$ , $wR2 = 0.1556$

---

**Tabelle 7.5:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(1naphhyada)]·19.5H<sub>2</sub>O (**27**).

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>131</sub> N <sub>2</sub> O <sub>58.5</sub> VK
Molmasse	1954.75 g/mol
Kristallgröße	0.6×0.5×0.5 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Zelldimensionen	$a = 1405.30(2)$ pm, $\alpha = 95.0870(10)^\circ$ $b = 1535.97(4)$ pm, $\beta = 90.8080(10)^\circ$ $c = 2062.92(5)$ pm, $\gamma = 90.5010(10)^\circ$
Zellvolumen	4.43461(17) nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	1.464 g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	2078
Absorptionskoeffizient	0.271 mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	2.47 bis 27.48°
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 18$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-25 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	30070
unabhängige Reflexe	30070 ( $R_{int} = -$ )
Goodness-of-Fit <i>s</i> an $F^2$	1.046
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.0736$ , $wR2 = 0.1949$

**Tabelle 7.6:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)]·18H<sub>2</sub>O (**29**).

Summenformel	C <sub>92</sub> H <sub>170</sub> N <sub>2</sub> O <sub>82</sub> VK
Molmasse	2706.34 g/mol
Kristallgröße	0.5×0.5×0.4 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	$a = 1901.8(4)$ pm, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 1598.7(3)$ pm, $\beta = 113.45(3)^\circ$ $c = 2241.8(5)$ pm, $\gamma = 90.00^\circ$
Zellvolumen	6.253(2) nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	1.437 g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	2868
Absorptionskoeffizient	0.228 mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	1.98 bis 27.47°
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 19$ , $-20 \leq k \leq 18$ , $-25 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	53340
unabhängige Reflexe	27031 ( $R_{int} = 0.0297$ )
Goodness-of-Fit <i>s</i> an $F^2$	1.078
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.0570$ , $wR2 = 0.1529$

**Tabelle 7.7:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\beta$ -CD-K[VO<sub>2</sub>(salhybiph)]·8H<sub>2</sub>O (**30**).

Summenformel	C <sub>62</sub> H <sub>100</sub> N <sub>2</sub> O <sub>47</sub> VK
Molmasse	1715.48 g/mol
Kristallgröße	0.6×0.6×0.5 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Zelldimensionen	$a = 1535.37(5)$ pm, $\alpha = 94.710(2)^\circ$ $b = 1545.54(7)$ pm, $\beta = 98.484(2)^\circ$ $c = 2146.64(8)$ pm, $\gamma = 102.994(2)^\circ$
Zellvolumen	4.8739(3) nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	1.169 g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	1808
Absorptionskoeffizient	0.229 mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	2.49 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19$ , $-20 \leq k \leq 18$ , $-24 \leq l \leq 27$
gemessene Reflexe	32730
unabhängige Reflexe	32730 ( $R_{int} = -$ )
Goodness-of-Fit <i>s</i> an $F^2$	1.168
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.1126$ , $wR2 = 0.2878$

**Tabelle 7.8:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $2\alpha$ -CD·K[VO<sub>2</sub>(4OHsallybiph)]·14.5H<sub>2</sub>O (**33**).

---

Summenformel	C <sub>92</sub> H <sub>163</sub> N <sub>2</sub> O <sub>79.50</sub> VK
Molmasse	2659.28 g/mol
Kristallgröße	0.5×0.5×0.4 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	$a = 1900.96(5)$ pm, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 1605.03(3)$ pm, $\beta = 113.4490(10)^\circ$ $c = 2237.99(6)$ pm, $\gamma = 90.00^\circ$
Zellvolumen	6.2644(3) nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Dichte <sub>ber</sub>	1.410 g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	2814
Absorptionskoeffizient	0.225 mm <sup>-1</sup>
gemessener $\theta$ -Bereich	1.74 bis 27.49°
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 20$ , $-20 \leq k \leq 17$ , $-26 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	42805
unabhängige Reflexe	27299 ( $R_{int} = 0.0666$ )
Goodness-of-Fit <i>s</i> an $F^2$	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\theta(I)$ ]	$R1 = 0.1360$ , $wR2 = 0.2651$

---



# Literaturverzeichnis

- [1] D. Rehder, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 152–172.
- [2] H. Vilter, *Phytochem.* **1984**, *23*, 1387–1390.
- [3] A. S. Tracey, G. R. Willsky, S. T. Takeuchi, *Vanadium: Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications*, CRC Press, Boca Raton **2007**.
- [4] M. Henze, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* **1911**, *72*, 494–501.
- [5] E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch. B* **1972**, *27*, 207.
- [6] C. D. Garner, E. M. Armstrong, R. E. Berry, R. L. Beddoes, D. Collison, J. J. A. Cooney, S. N. Ertok, M. Helliwell, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 17–20.
- [7] H. Kneifel, E. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3075–3077.
- [8] R. E. Berry, E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, D. Collison, S. N. Ertok, M. Helliwell, C. D. Garner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 871–873.
- [9] A. F. Rowley, *J. Exp. Zool.* **1983**, *227*, 319–322.
- [10] W. Plass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 960–962.
- [11] J. Singh, R. C. Nordlie, R. A. Jorgenson, *Biochem. Biophys. Acta* **1981**, *678*, 477–482.

- [12] N. Tanaka, V. Dumay, Q. N. Liao, A. J. Lange, R. Wever, *Eur. J. Biochem.* **2002**, *269*, 2162–2167.
- [13] J. M. Denu, D. L. Lohse, J. Vijayalakshmi, M. Saper, J. E. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 2493–2498.
- [14] A. B. Goldfine, D. C. Simonson, F. Folli, M. Patti, C. R. Kahn, *Mol. Cell. Biochem.* **1995**, *153*, 217–231.
- [15] R. R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 23–30.
- [16] R. Wever, W. Hemrika. In A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt (Editoren), *Handbook of Metalloproteins 2*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester. **2001**, 1417–1428.
- [17] M. Almeida, S. Filipe, M. Humanes, M. F. Maia, R. Melo, N. Severino, J. J. R. F. da Silva, R. Wever, *Phytochem.* **2001**, *57*, 633–642.
- [18] N. Itoh, Y. Izumi, H. Yamada, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1985**, *131*, 428–435.
- [19] B. E. Krenn, Y. Izumi, H. Yamada, R. Wever, *Biochem. Biophys. Acta* **1989**, *998*, 63–68.
- [20] H. Yu, J. W. Whittaker, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1989**, *160*, 87–92.
- [21] H. Plat, B. E. Krenn, R. Wever, *Biochem. J.* **1987**, *248*, 277–279.
- [22] A. Butler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 17–35.
- [23] E. H. Hansen, L. Albertsen, T. Schäfer, C. Johansen, J. C. Frisvad, S. Molin, L. Gram, *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 4611–4617.
- [24] D. R. Morris, L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* **1966**, *241*, 1763–1768.

- [25] A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 392–396.
- [26] A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 309–315.
- [27] W. Hemrika, R. Renirie, S. Macedo-Ribeiro, A. Messerschmidt, R. Wever, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 23820–23827.
- [28] N. Tanaka, Z. Hasan, R. Wever, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 288–296.
- [29] E. de Boer, R. Wever, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 12326–12332.
- [30] S. Macedo-Ribeiro, W. Hemrika, R. Renirie, R. Wever, A. Messerschmidt, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 209–219.
- [31] B. J. Hamstra, G. J. Colpas, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 949–955.
- [32] M. Bangesh, W. Plass, *THEOCHEM* **2005**, *725*, 163–175.
- [33] W. Plass, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 205–212.
- [34] H. B. ten Brink, A. Tuynman, H. L. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H. E. Schoemaker, R. Wever, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6780–6784.
- [35] M. Andersson, A. Willetts, S. Allenmark, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8455–8458.
- [36] M. Andersson, S. Allenmark, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15293–15304.
- [37] H. B. ten Brink, H. E. Schoemaker, R. Wever, *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 132–138.
- [38] M. Weyand, H. J. Hecht, M. Kiess, M. F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 595–611.
- [39] J. S. Martinez, G. L. Carroll, R. A. Tschirret-Guth, G. Altenhoff, R. D. Little, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3289–3294.

- [40] R. I. de la Rosa, M. J. Clague, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 760–761.
- [41] A. Butler, A. H. Baldwin, in *Structure and Bonding. Vol. 89*, **1997**, Springer Verlag, Berlin, 109–132.
- [42] M. J. Clague, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3475–3484.
- [43] A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625–638.
- [44] C. Slebodnick, B. J. Hamstra, V. L. Pecoraro, in *Structure and Bonding. Vol. 89*, **1997**, Springer Verlag, Berlin, 78–94.
- [45] M. J. Clague, N. L. Keder, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4754–4761.
- [46] G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3469–3478.
- [47] X. Li, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4657–4664.
- [48] P. Noblía, E. J. Baran, L. Otero, P. Draper, H. Cerecetto, M. Gonzalez, O. E. Piro, E. Castellano, T. Inohara, Y. Adachi, H. Sakurai, D. Gambino, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 322–328.
- [49] M. R. Maurya, S. Agarwal, C. Bader, D. Rehder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 147–157.
- [50] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1635–1644.
- [51] A. Pohlmann, S. Nica, T. K. K. Luong, W. Plass, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 289–292.
- [52] S. Nica, A. Pohlmann, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2032–2036.
- [53] C. Kimblin, X. Bu, A. Butler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 161–163.

- [54] G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4669–4675.
- [55] W. Plass, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 221–229.
- [56] W. Plass, H. P. Yozgatli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 65–70.
- [57] F. van de Velde, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 81–89.
- [58] C. Bolm, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 245–256.
- [59] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, B. L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 89–101.
- [60] G. Du, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2465–2471.
- [61] M. E. Cucciolito, R. D. Litto, G. Roviello, F. Ruffo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*, 176–181.
- [62] I. Lippold, J. Becher, D. Klemm, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *299*, 12–17.
- [63] M. C. Carreno, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1717–1760.
- [64] S. A. Blum, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 150–155.
- [65] Q. Zeng, H. Wang, T. Wang, Y. Cai, W. Weng, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1933–1936.
- [66] K. L. Prasanth, H. Maheswaran, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *268*, 45–49.
- [67] A. Villiers, *Compt. Rend. Fr. Acad. Sci.* **1981**, 435–438.
- [68] F. Schardinger, *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.* **1903**, *6*, 865–880.
- [69] W. Saenger, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1984**, *2*, 445–454.

- [70] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743–1753.
- [71] G. Wenz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 803–822.
- [72] W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 344–362.
- [73] J. Szejtli, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1825–1845.
- [74] M. Taghvaei, G. H. Stewart, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1902–1904.
- [75] D. Knittel, G. Thomas, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Melliand Textilberichte* **2005**, *6*, 463–464.
- [76] F. Cramer, *Chemische Berichte-Recueil* **1951**, *84*, 851–854.
- [77] J. N. J. Lammers, J. L. Koole, J. Hurkmans, *Stärke* **1971**, *23*, 167–171.
- [78] C. T. Rao, B. Lindberg, J. Lindberg, J. Pitha, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1327–1329.
- [79] B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6869–6870.
- [80] N. Yoshida, A. Seiyama, M. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4246–4253.
- [81] V. Ramamurthy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5753–5839.
- [82] I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Fujita, H. Kawakubo, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2083–2086.
- [83] D. C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7816–7817.
- [84] H. J. Schneider, N. K. Sangwan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 896–897.
- [85] H. Sakuraba, Y. Tananaka, F. Toda, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1991**, *11*, 195–204.
- [86] K. Surendra, N. S. Krishnaveni, V. P. Kumar, R. Sridhar, K. R. Rao, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4581–4583.

- [87] H. Sakuraba, K. Natori, Y. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4124–4129.
- [88] H. Fu, Y. H. Zhou, W. L. Chen, Z. G. Deqing, M.-L. Tong, L. N. Ji, Z. W. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4924–4925.
- [89] Y. H. Zhou, H. Fu, W. X. Zhao, W. L. Chen, C. Y. Su, H. Z. Sun, L. N. Ji, Z. W. Mao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 734–739.
- [90] M. Sakurai, H. Hoshi, Y. Inoue, R. Chujo, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 217–220.
- [91] G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729–738.
- [92] C. Jaime, J. Redondo, F. Sanchez-Ferrando, A. Virgili, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4772–4776.
- [93] H. Jiao, S. H. Goh, S. Valiyaveetil, *Macromol.* **2002**, *35*, 1399–1402.
- [94] A. Harada, K. Saeki, S. Takahashi, *Organometallics* **1989**, *8*, 730–733.
- [95] V. Berbenni, A. Marini, G. Bruni, *Thermochim. Acta* **1998**, *322*, 137–151.
- [96] A. Hybl, R. E. Rundle, D. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2779–2788.
- [97] K. Harata, *Chem. Rev.* **1998**, *89*, 1803–1827.
- [98] W. Saenger, R. K. McMullan, J. Fayos, D. Mootz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *B 30*, 2019–2028.
- [99] K. Harata, K. Kawano, K. Fukunaga, Y. Ohtani, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 1428–1430.
- [100] J. P. Ding, T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 731–738.
- [101] B. Klingert, G. Rihs, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1991**, *10*, 255–265.

- [102] I. M. Mavridis, E. Hadjoudis, *Carbohydr. Res.* **1992**, *229*, 1–15.
- [103] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1416–1424.
- [104] M. R. Caira, V. J. Griffith, L. R. Nassimbeni, B. Vanoudtshoorn, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1994**, *17*, 187–201.
- [105] U. Piarulli, C. Floriani, N. Re, G. Gervasio, D. Viterbo, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5142–5148.
- [106] X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [107] I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1996**, *52*, 122–130.
- [108] A. Geißelmann, P. Klüfers, C. Kropfgans, P. Mayer, H. Piotrowski, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 946–949.
- [109] A. Harada, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **1984**, 645–646.
- [110] N. Kobayashi, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1878–1883.
- [111] A. U. Moozyckine, J. L. Bookham, M. E. Deary, D. M. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1858–1862.
- [112] Y. Liu, R. Q. Zhong, H. Y. Zhang, H. B. Song, *Chem. Commun.* **2005**, 2211–2213.
- [113] Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1990**, 1230–1231.
- [114] Y. Wang, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 317–320.
- [115] V. I. Sokolov, V. L. Bondareva, G. V. Shustov, *Metalloorg. Khim.* **1991**, *4*, 697.

- [116] V. I. Sokolov, V. L. Bondareva, I. F. Golovaneva, *Metalloorg. Khim.* **1989**, *2*, 1252.
- [117] I. Turel, Demšar, J. Košmrlj, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1999**, *35*, 595–604.
- [118] S. S. Braga, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 11–16.
- [119] B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1135–1141.
- [120] B. Klingert, G. Rihs, *Dalton Trans.* **1991**, 2749–2760.
- [121] G. Meister, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 249–253.
- [122] M. Shimada, A. Harada, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **1991**, 263–264.
- [123] C. Díaz, A. Arancibia, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1998**, *30*, 127–141.
- [124] A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. P. S. Tekheira, L. A. Bulygina, V. I. Sokolov, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 620–623.
- [125] L. X. Song, Q. J. Meng, X. Z. You, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1995**, *25*, 671–677.
- [126] S. Lima, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romao, *Organometallics* **2001**, *20*, 2191–2197.
- [127] S. S. Braga, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. Rocha, C. C. Romao, J. J. C. Teixeira-Dias, *Dalton Trans.* **2000**, 2964–2968.
- [128] S. S. Braga, F. A. Almeida-Paz, M. Pillinger, J. D. Seixas, C. C. Romao, I. S. Gonçalves, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *8*, 1662–1669.

- [129] A. Harada, S. Yamamoto, S. Takahashi, *Organometallics* **1989**, *8*, 2560–2563.
- [130] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 771–772.
- [131] A. Harada, M. Takeuchi, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4367–4370.
- [132] M. Shimada, Y. Morimoto, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C8–C10.
- [133] H. C. Canuto, S. J. Heyes, S. Aime, R. Gobetto, F. Napolitano, *Dalton Trans.* **2000**, 4075–4077.
- [134] M. Shimada, A. Harada, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 199–205.
- [135] S. Kamitori, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2409–2414.
- [136] L. B. Luo, H. L. Chen, W. X. Tang, Z. Y. Zhang, T. C. W. Mak, *Dalton Trans.* **1996**, 4425–4430.
- [137] E. Monflier, S. Tilloy, E. Blouet, Y. Barbaux, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *109*, 27–35.
- [138] X. L. Xu, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8594–8596.
- [139] K. Ajtai, D. Fang, S. Park, C. R. Zayas, Y. M. Peyser, A. Muhlrad, T. P. Burghardt, *Biophys. Chem.* **1998**, *71*, 205–220.
- [140] P. M. Ivanov, D. Salvatierra, C. Jaime, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7012–7017.
- [141] C. Khemtong, D. Banerjee, Y. Liu, J. M. E. Khoury, P. L. Rinaldi, J. Hu, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 335–341.
- [142] B. Bendeby, L. Kenne, C. Sandström, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2004**, *50*, 173–181.

- [143] A. O. de Souza, J. B. Alderete, A. Faljoni-Alario, C. L. Silva, N. Duron, *J. Chil. Chem. Soc.* **2005**, *50*, 591–596.
- [144] P. Bortolus, G. Marconi, S. Monti, B. Mayer, G. Köhler, G. Grabner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1578–1591.
- [145] I. Lippold, H. Görls, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1487–1491.
- [146] W. Plass, A. Pohlmann, H. P. Yozgatli, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 181–183.
- [147] A. Pohlmann, *Wasserstoffbrückenbindungen in Übergangsmetallkomplexen*, Dissertation, Universität Siegen **2002**.
- [148] G. Coll, J. Morey, A. Costa, J. M. Saá, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5345–5348.
- [149] S. Nica, *Bioinspired Model Complexes For Vanadium Haloperoxidases*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2005**.
- [150] I. Lippold, C. Vlay, H. Görls, W. Plass, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 480–486.
- [151] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, 113.
- [152] S. Milić, N. Colović, M. Antonijević, F. Gaál, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *61*, 229–238.
- [153] D. Rehder, G. Santoni, G. M. Licini, C. Schulzke, B. Meier, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 53–63.
- [154] C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2883–2385.
- [155] R. Wilcken, *Sulfoxidation Catalysis by cis-DioxoMolybdenum(VI) complexes. A DFT Study.*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2007**.
- [156] T. S. Smith, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6754–6760.

- [157] R. Debel, A. Buchholz, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2291–2298.
- [158] A. Basak, A. U. Barlan, H. Yamamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 508–511.
- [159] A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 227–235.
- [160] S. Bellemin-Laponnaz, K. S. Coleman, J. A. Osborn, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2533–2536.

## Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Ines Lippold