Oxoperoxokomplexe des Vanadiums als Modelle für das aktive Zentrum vanadatabhängiger Peroxidasen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

von

Marian Časný

aus Bratislava Slowakische Republik



Hamburg 2003

Tor zur Welt der Wissenschaft

Erster Gutachter: Prof. Dr. Dieter Rehder Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Behrens Zusatzgutachten: Assoc. Prof. Dr. Michal Sivák PhD

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Oktober 2003

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden von August 1999 bis März 2003 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder gilt mein besonderer Dank, sowohl für die Überlassung des Themas, als auch für die immer offene und freundschaftliche Unterstützung bei allen meinen Arbeiten. Er ist mir mit viel Geduld, fachlicher und menschlicher Kompetenz entgegengekommen und scheute auch nicht davor zurück manchmal neue und unkonventionelle Wege der Forschung zu beschreiten. Ich bedanke mich bei ihm auch für die Sicherstellung meiner Finanzierung während der Forschungsarbeiten und vor allem für das in mich gesetzte Vertrauen.

*Ein spezieller Dank gilt Herrn Dr. Peters, Universität Kiel und Herrn Dr. Große, Universität Dortmund, für die hilfreiche und lehrreiche Unterstützung bei meinen zahlreichen NMR Messungen.* 

Dr. Vilter gebührt mein Dank für die Bereitstellung des Rohmaterials der Peroxidase und der begleitenden Beratung. Mitarbeitern der Gesellschaft für biotechnologische Forschung Braunschweig danke ich für die Möglichkeit in der dortigen Großanlage die grobe Aufreinigung der Peroxidase durchgeführt haben zu können.

Joachim und Axel danke ich für ihre freundschaftliche Unterstützung und zahlreiche Diskussionen.

Meinem Arbeitskreis möchte ich für die freundliche Aufnahme und durchweg gute Zusammenarbeit danken. Erzsèbet, Gabriella, Martin, Axel und Jessica danke ich für die fachliche und freundschaftliche Unterstützung sowie die netten außeruniversitären Aktivitäten. Meinen Laborkolleginen Carola und Cornelia danke ich für ihre Geduld und für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens für die Hilfe beim Lösen und Verfeinern der Röntgenstrukturanalysen. Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich danke ich für die zeitintensiven und immer lehrreichen Diskussionen über kristallographische Probleme. Beiden danke ich für die vielen lehrreichen Diskussionen die zu einem guten Einblick in das Gebiet der Röntgenstrukturanalyse verhalfen.

Ferner bin ich den Damen und Herren der Analytik-, NMR-, UV-VIS- und Thermoanalyse-Abteilung, die das Entstehen dieser Arbeit ermöglicht haben, dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

А	Einleitung1
В	Stand der Forschung
B.1	Strukturen von Oxo-Monoperoxo-Komplexen des Vanadium(V)8
B.2	Peroxokomplexe in Lösung13
B.3	Vanadat-abhängige Haloperoxidasen19
B.4	Andere Oxidoreduktasen24
С	Ergebnisse und Diskussion
C.1	Synthese der Liganden
C.1.1	Synthese der Bis(picolyl)aminocarbonsäuren
C.1.2	Weitere Liganden
C.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe
C.2.1	Oxo-peroxovanadium-Komplexe mit Bis(picolyl)aminocarbonsäuren 33
C.2.2	Oxo-Peroxovanadium Komplexe mit <i>R</i> , <i>S</i> -N-
	(carboxymethyl)asparaginsäure47
C.2.3	Kalium-oxomonoperoxo-(N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetato)vanadat55
C.2.4	Oxomonoperoxo-nitrilotriacetato-vanadat Komplexe
C.2.5	Oxoperoxovanadium Komplexe mit 3-Hydroxypicolinamid58
C.2.6	Oxovanadium Komplexe mit 3-Hydroxypicolinsäure
C.2.7	Kalium-oxomonoperoxo-N-(2-pyridylmethyl)-iminodiacetatovanadat78
C.3	Toxizitäts- und insulinmimetische Tests an ausgewählten
	Oxoperoxovanadium(V)-Komplexen80
C.4	Vanadatabhängige Bromoperoxidase aus Ascophyllum nodosum
C.4.1	Isolierung und Aufreinigung der Bromoperoxidase
C.4.2	XAS-Spektroskopie92
C.4.3	NMR-Untersuchungen an der Bromoperoxidase99
D	Zusammenfassung103
Е	Summary107
F	Experimenteller Teil111
F.1	Physikalische Untersuchungsmethoden111
F.2	Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen 113

F.3	Spezielle Darstellungsmethoden 114
F.3.1	Darstellung und Aktivierung der Liganden114
F.3.1.1	2-Aminomethylpyridin, 1114
F.3.1.2	Trihydrochlorid-bis-(2-pyridylmethyl)amin, bpa·3HCl, 2115
F.3.1.3	Bispicolylamin, bpa, 3116
F.3.1.4	Trihydrochlorids von [2-(2-Pyridyl)ethyl](2-pyridylmethyl)amin,
	pepa·3HCl, 4116
F.3.1.5	Bispicolylglycin, Hbpg, 5117
F.3.1.6	Bispicolyl-β-alanin, Hbpa, 6117
F.3.1.7	N-(2-Pyridylmethyl)iminodiessigsäure, H2pda, 7118
F.3.2	Darstellung der Oxo-peroxovanadium(V)-Komplexen 119
F.3.2.1	[VO(O <sub>2</sub> )bpg], Oxomonoperoxo-bis(picolyl)glycinatovanadium(V) 119
F.3.2.2	[VO(O <sub>2</sub> )Hbpa]ClO <sub>4</sub> ,
Oxomono	peroxo-bis(picolyl)-β-alanin-vanadium(V)-perchlorat119
F.3.2.3	$K_2[VO(O_2)cmaa],$
Dikalium	-oxomonoperoxo- <i>R</i> , <i>S</i> -N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat
F.3.2.4	$(NH_4)_2[VO(O_2)cmaa],$
Diammon	ium-oxomonoperoxo- <i>R</i> , <i>S</i> -N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat121
F.3.2.5	K[VO(O <sub>2</sub> )Hcmaa],
Kalium-o	xomonoperoxo- <i>R</i> , <i>S</i> -N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat
F.3.2.6	$[N-(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)Hcmaa],$
Tetrabuty	lammonium-oxomonoperoxo-R,S-N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat 122
F.3.2.7	$K_2[VO(O_2)nta],$
Dikalium	oxomonoperoxonitrilotriacetatovanadat
F.3.2.8	$(NH_4)_2[VO(O_2)nta],$
Diammon	ium-oxomonoperoxonitrilotriacetatovanadat123
F.3.2.9	K[VO(O <sub>2</sub> )Hheida],
Kalium-o	xomonoperoxo-(N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetato)vanadat123
F.3.2.10	[VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pa) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ,
Oxomono	peroxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-perchlorat 124
F.3.2.11	[VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pa) <sub>2</sub> ]Cl,
Oxomono	peroxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-chlorid 124
F.3.2.12	[VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pa) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ,
Oxomono	peroxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-perchlorat 125

F.3.2.13  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]ClO_4,$ F.3.2.14  $K[VO(O_2)pda],$  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2],$ F.3.2.15 Tetrabutylammonium-oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat......126  $[N(n-C_4H_9)_4][VO_2(3OH-pic)_2],$ F.3.2.16 Tetrabutylammonium-dioxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat......127 F.3.2.17  $K[VO(O_2)(3OH-pic)_2],$ Kalium-oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat......127 F.3.2.18  $NH_4[VO(O_2)(3OH-pic)_2],$ Ammonium-oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat ...... 128 F.3.2.19 [VO(*tert*-BuOO)(3OH-pic)<sub>2</sub>], Oxo-tert-butylperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadium(V)......128 F.3.2.20  $[VO(tert-BuOO)(3OH-pa)_2][ClO_4]_2,$ Oxo-tert-butylperoxo-bis(3-hydroxypicolinamido)vanadium(V)-bisperchlorat ...... 128 F.4 F.4.1 Kristallographische Daten von K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida]·2H<sub>2</sub>O......129 F.4.2 Kristallographische Daten von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O......132 F.4.3 Kristallographische Daten von K<sub>4</sub>[Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>......137 F.4.4 Kristallographische Daten von F.4.5 F.4.6 Kristallographische Daten von NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]......155 Toxizität von Vanadiumverbindungen......160 H.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers; Sicherheit und H.2 Entsorgung ......166 H.3 

G

Η

Ι

# Abkürzungsverzeichnis

А	Hyperfeinaufspaltung
Å	1 Ångström = $10^{-10}$ m
AbfG	Abfallgesetz
abs.	absolut
A. nodosum, VBPO	Vanadat-abhängige Haloperoxidase der Alge Ascophyllum nodosum
APS	Ammoniumpersulfat
ar	aromatisch
ChemG	Chemikaliengesetz
CiPO	Vanadat-abhängige Haloperoxidase des Pilzes Curvularia inaequalis
d	Dublett; Bindungsabstand
dd	zweimal redest. H <sub>2</sub> O
δ	Verschiebung, Deformationsschwingung
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTG	Differenz-Thermogravimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
d. Th.	der Theorie (100%)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility Grenoble
Et	Ethyl
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FPLC	Fast Performance Liquid Chromatography
FT	Fourier-Transformation
g	g-Faktor
GBF	Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
Goof	Goodness of Fit
His	Histidin
IR	Infrarotspektroskopie
m	multiplett
Μ	Molmasse
Me	Methyl

ν	Wellenzahl, Vibrationsschwingung
NAD(P)H	Nicotinamidadenindinucleotid(phosphat) (reduzierte Form)
NEXAFS	near edge x-ray absorption fine structure
NMR	nuclear magnetic resonance
PAGE	polyacrylamid gel elektrophoresis
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
pH	potentia hydrogenii
РО	Peroxidase
ppm	parts per million
PSE	Periodensystem der Elemente
R	organischer Rest
ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
RZ	Reinheitszahl
S	Singulett
StGB	Strafgesetzbuch
SV 3T3	Simian Virus
t	Triplett
TG	Thermogravimetrie
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
UV-VIS	ultra-violet-visible spectroscopy
v/v	volume per volume
w/v	weight per volume
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XANES	x-ray absorption near edge structure

# Verwendete Liganden



### **A** Einleitung

Vanadium wurde von del Rio schon im Jahre 1803 entdeckt, zunächst mit dem Namen Panchromium und sodann als Erythronium bezeichnet. Del Rio zog seine Entdeckung wenig später zurück. Im Jahre 1831 wurde das Element von Niels G. Sefström in einem schwedischen Eisenerz wiederentdeckt<sup>1</sup> und aufgrund der Farbenvielfalt seiner Lösungen nach der nordischen Schönheitsgöttin (Freyja) Vanadis benannt<sup>2, 8</sup>.

Das Metall Vanadium selbst wurde im Jahr 1867 von Henry Roscoe durch Reduktion des Chlorids mit Wasserstoff in recht reiner Form isoliert. Vanadium ist ein stahlgraues, bläulich schimmerndes Metall, das trotz des unedlen Charakters infolge von Passivierung an der Luft blank bleibt. Vanadium ist mit 136 ppm am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Es steht damit in der Häufigkeitsliste der Elemente an 19. Stelle in der Nähe von Nickel, Zink, Kupfer und Blei<sup>3</sup>.

Vanadium tritt in verschiedenen angereicherten Formen in Gewässern, im Erdöl, in der Kohle und in Gesteinen auf. In der Erdkruste ist es mit ca. 60 Mineralen in den Oxidationsstufen III, IV und V vertreten. In Fossilien ist Vanadium an organische Liganden gebunden. So findet man z.B. in einer Konzentration bis zu 4 % im Erdöl (besonders aus Venezuela und Kanada) einen Vanadyl- (VO<sup>2+</sup>) Porphyrin-Komplex. In Form von H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup> Ionen (der Protonierungsgrad ist abhängig von pH-Wert) ist Vanadium bis zu einer Konzentration von 10<sup>-5</sup> g/L in der Hydrosphäre vertreten. Außerdem kommt Vanadium in verschiedenen Bereichen des Pflanzen- und Tierreichs vor. In Nahrungsmitteln wie Spinat, Petersilie, Pilzen und Erdbeeren ist Vanadium mit 30 bis 2000 µg/kg Trockengewicht angereichert<sup>4</sup>. Indes ist Vanadium in Säugetieren als ein Ultraspurenelement erkannt worden, wobei es speziell im Blutplasma in einer Konzentration von 0.2 µM zu finden ist<sup>5</sup>.

Die technische Darstellung von Vanadium erfolgt durch Reduktion von Vanadiumpentaoxid mit Aluminium oder Calcium bei 950 °C. In der Industrie wird Vanadium als Legierungszusatz für Stähle in Vanadiumlegierungen, als Hüllwerkstoff für Kernbrennstoffe und in anorganischen Vanadium-Verbindungen als heterogene Katalysatoren, z.B. bei der Produktion von Schwefelsäure, verwendet. Vanadium und Vanadiumverbindungen werden weiterhin industriell und in Forschungslaboren verwendet um Oxidationen, Reduktionen und Polymerisationen zu katalysieren.

Vanadium befindet sich im PSE in der fünften Gruppe und vierten Periode und hat die Ordnungszahl 23. Seine Valenz–Elektronenkonfiguration ist somit  $3d^3 4s^2$ . Die natürliche Zusammensetzung entspricht 99.75 % des Isotops <sup>51</sup>V und 0.25 % des Isotops <sup>50</sup>V. In der Oxidationsstufe V ( $3d^0$ ) ist Vanadium der NMR-Spektroskopie zugänglich. Der Kern <sup>51</sup>V hat einen Kernspin von 7/2, sowie ein kleines Kernquadrupolmoment von -0.05 $\cdot$ 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>. In der paramagnetischen Oxidationsstufe IV ( $3d^1$ ) können Vanadiumverbindungen gut EPR-spektroskopisch charakterisiert werden, wobei durch die Kopplung des Elektrons mit dem Spin 7/2-Kern Oktetts auftreten. V(III) kann paramagnetisch oder diamagnetisch sein. Die Ionisationsenergie von V(0) zu V(V), 164 eV, ist die höchste in der Gruppe V, was typisch für die 3d-Metalle ist.

Vanadium wechselt leicht zwischen unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die Redoxpotenziale des fünf- bis zweiwertigen Vanadiums in wässrigen Lösungen bei pH = 0 und pH = 14 sind im Folgenden zusammengestellt:



Abbildung 1: Redoxpotenziale für Vanadiumsysteme bei pH = 0 in V (Ionen ohne Solvathüllen)



Abbildung 2: Redoxpotenziale für Vanadiumsysteme bei pH = 14 in V

(Ionen ohne Solvathüllen)

Der Atomdurchmesser beträgt 136 pm; die Ionendurchmesser liegen bei 88 pm V(II), 74 pm V(III), und 59 pm V(V)<sup>6</sup>. Die Elektronegativität nach Pauling beträgt 1.6. In seinen Verbindungen liegt Vanadium in den Oxidationsstufen –III, –I, 0, I, II, III, IV oder V vor. Höhere Oxidationsstufen werden durch z.B. Koordination mit Liganden (Donor-Atomen) höherer Elektronegativität stabilisiert. Die niedrigeren Oxidationsstufen sind vertreten bei Vanadium-Verbindungen mit Liganden, die ein  $\pi$ -Rückbindungsvermögen haben. Die Koordinationsgeometrie variiert von tetraedrisch über trigonal pyramidal, trigonal bypiramidal oder tetragonal pyramidal und oktaedrisch bis hin zu dodekaedrischen Vanadiumverbindungen.

In wässrigen Lösungen unterliegen Vanadate und auch Vanadyl-Ionen verschiedenen hydrolytischen oder Kondensationsreaktionen; durch diese Reaktionen unterscheiden sich die wässrigen von nicht-wässrigen Systemen. Alle diese Reaktionen sind stark pH-abhängig. Das "freie" Vanadyl(IV)ion ist nur im sauren Bereich stabil<sup>2,7</sup> und liegt dort je nach pH als  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  oder  $[VO(OH)(H_2O)_4]^+$  vor. Oberhalb pH 4.5 beginnt die Bildung ein- und mehrkerniger Vanadylhydroxide. In Lösungen von Orthovanadat VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und Metavanadat VO<sub>3</sub><sup>-</sup> stellen sich im pH-Bereich 9 bis 6 Gleichgewichte zwischen HVO<sub>4</sub><sup>2</sup>,  $H_2VO_4^-$ ,  $HV_2O_7^{3-}$ ,  $H_2V_2O_7^{2-}$ ,  $V_4O_{12}^{4-}$  und  $V_5O_{15}^{5-}$  ein. Unterhalb etwa pH 6 bilden sich Dekavanadate  $H_xV_{10}O_{28}^{(6-x)-}$ , die erst unterhalb pH 2 in  $[VO_2(H_2O)_4]^+$  zerfallen.

Vanadate sind ziemlich starke Oxidationsmittel, wobei Vanadium entweder zu V(IV) oder V(III) reduziert wird und gleichzeitig seinen Partner oxidiert. Im neutralen und basischen pH-Bereich läuft die Oxidation mittels Luft-Sauerstoff von V(IV) zu V(V) ziemlich schnell ab, es sei denn, V(IV) ist durch Koordination eines Liganden stabilisiert.

Das Interesse an der Chemie des Vanadiums, insbesondere an seinem biochemischen Verhalten, ist im letzten Jahrhundert enorm gestiegen. Schon im Jahre 1911 erregte "die Fähigkeit bestimmter wirbelloser Tiere, Vanadium in ihrem Blut anzureichern" besondere Aufmerksamkeit. So können die Seescheiden der Gattung *Ascidiacea*, die zu den Manteltieren *Tunicatae* gehören, das Vanadium als V(III)/V(IV) bis zum 10<sup>7</sup>-fachen gegenüber dem Meerwassergehalt (auf 150 bis 500 mM V) in speziellen Blutzellen anreichern<sup>8</sup>. Als erste biogene vanadiumhaltige Verbindung ist das Amavadin aus Pilzen der Gattung *Amanita* im Jahre 1972 isoliert worden<sup>9</sup>. Der Fliegenpilz *Amanita muscaria* 

weist mit bis zu 325 mg/kg Trockengewicht die höchsten Vanadiumgehalte auf<sup>10</sup>. Vanadium liegt hier in Form des außerordentlich stabilen *Amavadin* vor (Abbildung 3). Amavadin ist ein Non-oxo-Komplex des vierwertigen Vanadiums. Solche Komplexe ohne die sonst charakteristische doppelt gebundene Oxogruppe sind in Anbetracht der Oxophilie des V(IV) und V(V) eher ungewöhnlich.



Abbildung 3: Struktur des Amavadins

Die biologische Bedeutung des Vanadiums ist außerdem durch die Entdeckung vanadiumhaltiger Enzyme deutlich geworden. In den stickstofffixierenden Bakterien *Azotobacter chroococum* und *Azotobacter vinelandii* wurde neben der üblichen Molybdän-Nitrogenase eine weitere Nitrogenase entdeckt, deren aktives Zentrum Vanadium enthält, und die bei Molybdänmangel aktiviert wird. Vanadium liegt dort in den Oxidationsstufen zwischen II und IV vor und bildet einen Teil des Eisen-Vanadium-Schwefel-Clusters im Cofaktor. Analysen belegen, dass der Cofaktor 2 Vanadiumionen, 23 Eisenionen und etwa 20 säurelabile Sulfidionen enthält<sup>11</sup>.



Abbildung 4: Umgebung des Vanadiums im M-Cluster der Vanadium-Nitrogenase

Besonders gut untersucht sind vanadiumhaltige Haloperoxidasen aus der marinen Braunalgen *Ascophyllum nodosum* und dem niederen Pilz *Curvularia inaequalis*, welche die Halogenierung organischer Substrate katalysieren. 1983 wurde eine vanadiumhaltige, nicht-hämartige Haloperoxidase in der marinen Braunalge *Ascophyllum nodosum* entdeckt<sup>12</sup>. In Extrakten dieser Braunalge wurde die charakteristische Sorbet-Absorptionsbande bei 410 nm, die bei hämartigen Peroxidasen vorhanden ist, nicht gefunden. Das Vanadium liegt in den Haloperoxidasen in der Oxidationsstufe V als Vanadat vor, das an den Iminstickstoff eines Histidins gebunden ist. Zu einer Reihe von Seitenkettenfunktionen der Proteinmatrix bestehen Wasserstoffbrückenwechselwirkungen; dabei kommen insbesondere weitere Imidazolylreste von Histidin, die Hydroxyfunktion des Serins sowie die Carboxylatgruppen des Glutamats und Aspartats in Betracht.



### Abbildung 5: Aktives Zentrum der Haloperoxidase aus Ascophyllum nodosum

Diese Enzyme katalysieren die Oxidation von Halogeniden mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Hypohalogeniten. Die benötigten Halogenide kommen aus den gelösten Salzen im Meerwasser. Die katalytische Wirkung der Enzyme beruht darauf, dass ein Peroxokomplex des fünfwertigen Vanadiums im aktiven Zentrum gebildet wird. Rekonstitutionsversuche mit Vanadat, <sup>51</sup>V-NMR und Vanadium XANES und EXAFS Messungen zeigten übereinstimmend, dass das Vanadium im aktiven Enzym in der Oxidationsstufe V vorliegt. Das Hypohalogenit halogeniert nicht-enzymatisch organische Substrate:

$$X^{-} + H_2O_2 + H^{+} \longrightarrow HOX + H_2O$$
$$HOX + RH \longrightarrow RX + H_2O$$

#### Abbildung 6: Enzymatische und nicht enzymatische Reaktionen der Haloperoxidase

Der Reaktionsmechanismus dieser Haloperoxidasen kann über folgendes Schema dargestellt werden:



Abbildung 7: Mechanismus der Katalyse der Halogenidoxidation durch Haloperoxidasen

Vanadium in den Oxidationsstufen III/IV bildet stabile Komplexe mit dem Transportprotein Transferrin sowie mit dem Speicherprotein Ferritin<sup>13</sup>. Die früher vertretene Auffassung, dass Vanadium als Bestandteil eines Proteins "Hämovanadin" auch am Sauerstofftransport beteiligt sei, ist heute widerlegt. Vanadium, das unter physiologischen Bedingungen als Monovanadat [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> vorliegt, besitzt wahrscheinlich in allen Lebewesen eine essentielle Rolle, indem es als Antagonist zum Phosphat in die Regulation vieler Bereiche des Phosphatmetabolismus eingreift<sup>14</sup>. Auch der insulinmimetische Effekt von Vanadat ist auf diesen Antagonismus zurückzuführen. In pharmakologischen Studien wurde die Wirkung des Vanadiums eingehend untersucht; man weiß, dass Vanadium einen stimulierenden Einfluss auf den Glukose-Metabolismus hat. Im Jahre 1977 führte die Entdeckung, dass Vanadat ein Inhibitor der Na/K-ATPase ist, zu zahlreichen Studien, die im Zusammenhang mit den inhibierenden und stimulierenden Eigenschaften von Vanadat stehen<sup>15</sup>. Vanadate, Peroxovanadate und viele Vanadiumkomplexe haben einen insulin-mimetischen Effekt in biologischen Systemen gezeigt, d.h. sie können sowohl bei Diabetes I (Insulinmangel) als auch bei Diabetes II (Insulinresistenz) zu einer Senkung des Blutzuckerspiegels führen. Diese Wirkung basiert auf einer Blockierung einer Protein-Tyrosinphosphatase durch das Vanadium. Dies führte zu intensiven Studien z.B. mit [VO(maltol)<sub>2</sub>] auf diesem Gebiet in den letzten Jahren<sup>16</sup>.

Andere biologisch-medizinische Untersuchungen an V(IV) Verbindungen, z.B. [VCl<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>] haben dagegen cancerostatische Wirkung gezeigt<sup>17</sup>.

# **B** Stand der Forschung

### **B.1** Strukturen von Oxo-Monoperoxo-Komplexen des Vanadium(V)

Seit dem Jahre 1973, als die erste Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(dipic)(H<sub>2</sub>O)]·1.3H<sub>2</sub>O, dem ersten Oxomonoperoxo-Vanadiumkomplex gelöst wurde, wurden weitere zahlreiche Komplexe röntgenographisch untersucht. Die Koordinationsgeometrie wird in den meisten Komplexen durch eine pentagonale Bipyramide repräsentiert, in der sich in den axialen Positionen ein doppelt gebundener Oxosauerstoff und Sauerstoff oder Stickstoff vom Liganden befinden. In den äquatorialen Positionen befinden sich zwei Peroxo-Sauerstoffe und weitere Sauerstoff- oder Stickstofffunktionen des Liganden. Die typische Koordinationszahl für Oxomonoperoxokomplexe des Vanadium(V) ist sieben.



Abbildung 8: Koordinationspolyeder pentagonal-bipyramidaler Oxomonoperoxovanadium(V) Komplexe

Die Oxomonoperoxokomplexe des Vanadium(V) mit *N*,*O*-Heteroliganden kann man auf drei Gruppen aufteilen:

- 1. Neutrale Komplexe
- 2. Kationische Komplexe
- 3. Anionische Komplexe (Tabelle 1)

Die Koordination der Liganden an das Vanadium kann mono-, di-, tri- oder tetradentat erfolgen. Je nach Zähnigkeit des Liganden kommt es zur Bildung von mehrgliedrigen Chelatringen. Monoperoxo-Vanadiumkomplexe liegen meist einkernig vor; es sind aber auch einige Beispiele für zweikernige und in einem Falle auch eine polymere Struktur bekannt. Die Koordinationzahl beträgt hier 7 bzw. 6, die Koordinationsgeometrie ist pentagonalbipyramidal bzw. pentagonal-pyramidal oder oktaedrisch.

	Neutrale Komplexe							
Nr.	Komplex	KZ	KG	Struktur	Jahr			
(1)	[VO(O <sub>2</sub> )(pic)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	7	pentbipy	einkernig	1983 18			
(2)	[VO(t-BuOO)(dipic)(H <sub>2</sub> O)]	7	pentbipy	einkernig	1983 <sup>19</sup>			
(3)	[VO(O <sub>2</sub> )(pic)(bpy)]·H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1983 <sup>20</sup>			
(4)	$[VO(O_2)(pan)(py)]$	7	pentbipy	einkernig	1988 <sup>21</sup>			
(5)	[VO(O <sub>2</sub> )(pic)(phen)] <sup>•</sup> 0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7	pentbipy	einkernig	1993 <sup>22</sup>			
(6)	H[VO(O <sub>2</sub> )(bpg)]ClO <sub>4</sub> ·EtCN	7	pentbipy	zweikernig	1996 <sup>23</sup>			
(7)	$[VO(O_2)(bpg)]$ ·H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1996 22			
(8)	$[VO(O_2)(Tp^{Pr})(Pz^{Pr}H)]$ ·THF	7	pentbipy	einkernig	1999 <sup>24</sup>			
	Kationische Ko	ompl	exe	<u> </u>				
Nr.	Komplex	ΚZ	KG	Struktur	Jahr			
(9)	[VO(O <sub>2</sub> )(phen) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	7	pentbipy	einkernig	1992 <sup>25</sup>			
(10)	$[VO(O_2)(bpy)_2]ClO_4$	7	pentbipy	einkernig	1992 <sup>25</sup>			
(11)	[VO(O <sub>2</sub> )(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl·0.38H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1993 <sup>21</sup>			
(12)	[VO(O <sub>2</sub> )(bpaH)]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	2001 26			
(13)	$[VO(O_2)(L-N_4Me_2)](BPh_4)$	7	pentbipy	einkernig	2001 27			
(14)	$[VO(O_2)(pa)_2]ClO_4 \cdot 3H_2O$	7	pentbipy	einkernig	2000 28			
(15)	[VO(O <sub>2</sub> )(DTAOH)][BPh <sub>4</sub> ]	7	pentbipy	einkernig	2001 27			
	Anionische Ko	mple	exe					
Nr.	Komplex	ΚZ	KG	Struktur	Jahr			
(16)	NH <sub>4</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(dipic)(H <sub>2</sub> O)] <sup>-1.3</sup> H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1973 <sup>29</sup>			
(17)	NH <sub>4</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(ida)]	7	pentbipy	polymer	1985 <sup>30</sup>			
(18)	K <sub>3</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(ox) <sub>2</sub> ]·0.5H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1986 <sup>31</sup>			
(19)	$NH_4[VO(O_2)F_2(bpy)]$ ·2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1988 <sup>32</sup>			
(20)	$K_2[VO(O_2)(cit)]_2 \cdot H_2O$	7	pentbipy	zweikernig	1989 <sup>33</sup>			
(21)	$K_2[VO(O_2)(Hedta)]$ ·4H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1992 <sup>34</sup>			
(22)	$(NH_4)_2[VO(O_2)(Hedta)]$ ·4H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1992 <sup>34</sup>			
(23)	$Na_2[VO(O_2)(nta)]$ ·5H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1992 <sup>35</sup>			
(24)	$[PPh_4][VO(O_2)(pic)_2] \cdot 2.5H_2O$	7	pentbipy	einkernig	1993 <sup>22</sup>			

(25)	Ba[VO(O <sub>2</sub> )(nta)]·3H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1993 <sup>36</sup>
(26)	K <sub>2</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(nta)]·2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1993 <sup>37</sup>
(27)	$K_2[VO(O_2)(nta)]$	7	pentbipy	einkernig	1994 <sup>38</sup>
(28)	K[VO(O <sub>2</sub> )(Hheida)]H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1994 <sup>39,23</sup>
(29)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(malato)] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	zweikernig	1995 <sup>40</sup>
(30)	[NEt <sub>4</sub> ][VO(O <sub>2</sub> )(GlyGly)]·1.58H <sub>2</sub> O	6	oktaeder	einkernig	1996 <sup>41</sup>
(31)	K[VO(O <sub>2</sub> )(ada)].4H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1996 <sup>42</sup>
(32)	K[VO(O <sub>2</sub> )(bpg)]·H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1996 <sup>23</sup>
(33)	K[VO(O <sub>2</sub> )(DL-cmhist)].H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1998 <sup>43</sup>
(34)	K[VO(O <sub>2</sub> )(ceida)].2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1998 <sup>44</sup>
(35)	$K_{2}[{VO(O_{2})(L-tartH_{2})}_{2}(\mu-H_{2}O)].5H_{2}O$	7	pentbipy	zweikernig	1998 <sup>45</sup>
(36)	Cs[VO(O <sub>2</sub> )(ceida)].H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	1999 <sup>46</sup>
(37)	$NH_4[VO(O_2)(pca)_2].2H_2O$	7	pentbipy	einkernig	1999 <sup>47</sup>
(38)	$[NBu_4]_2[V_2O_2(O_2)_2(mand)_2].mandH_2$	6	pentpy	zweikernig	2000 48
(39)	$[NBu_{4}]_{2}[V_{2}O_{2}(O_{2})_{2}(glyc)_{2}].H_{2}O$	6	oktaeder	zweikernig	2000 49
(40)	$K_{2}[\{VO(O_{2})(lact)\}_{2}]$	6	pentpy	zweikernig	2000 50
(41)	$[NBu_4]_2[V_2O_2(O_2)_2(L-lact)_2].2H_2O$	6	oktaeder	zweikernig	2000 51
(42)	$[NBu_4]_2[V_2O_2(O_2)_2(L-lact)(D-lact)].2H_2O$	6	oktaeder	zweikernig	2000 51
(43)	K <sub>4</sub> [V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mal) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	zweikernig	2001 52
(44)	$(NH_4)_4[V_2O_2(O_2)_2(mal)_2].3H_2O$	7	pentbipy	zweikernig	2001 52
(45)	$K_2[V_2O_2(O_2)_2(malato)_2].2H_2O$	6	pentpy	zweikernig	2001 52
(46)	[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(cit) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	6	oktaeder	zweikernig	2001 53
(47)	$K[VO(O_2)(^{NH_2}pyg_2)]$ ·2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	2002 54
(48)	$K[VO(O_2)(^{BrNH_2}pyg_2)]$ ·2H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	2002 54
(49)	K[VO(O <sub>2</sub> )(omeida)]·H <sub>2</sub> O	7	pentbipy	einkernig	2003 55

Tabelle 1: Übersicht über Kristallstrukturen von Oxomonoperoxo-Vanadiumkomplexen

Die vorherrschende Koordinationsgeometrie der in Tabelle 1 zusammengestellten Oxomonoperoxovanadium(V)-Komplexe ist die pentagonale Bipyramide. In den axialen Positionen befinden sich der doppelt gebundene Sauerstoff und in Gegenposition dazu ein Donoratom des Heteroliganden, das infolge des *trans*-Einflusses der Oxogruppe die längste Bindungslänge zum Vanadium aufweist. In den äquatorialen Positionen befinden sich die zwei Sauerstoffatome der Peroxogruppe und drei weitere Donoratome des Heteroliganden. Alle bis jetzt bekannten Strukturen enthalten Heteroliganden, die mono-, di-, tri, oder tetradentat koordiniert sind.

Im Falle der einkernigen Komplexe können folgende Koordinationsmöglichkeiten in Frage kommen (Abbildung 8):

I: zwei bidentate Liganden

- II: ein monodentater Ligand und ein tridentater Ligand
- III: zwei monodentate Liganden und ein bidentater Ligand
- IV: ein tetradentater Ligand

# I. Einkernige Komplexe mit zwei bidentaten Liganden

In allen Komplexen mit zwei bidentaten Liganden liegt die folgende Anordnung mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Koordinationsmodi zugrunde:

			L <sub>1a</sub>	L <sub>1b</sub>	L <sub>2a</sub>	L <sub>2b</sub>
	(3)	[VO(O <sub>2</sub> )(pic)(bpy)]·H <sub>2</sub> O	N	0	Ν	N
	(5)	[VO(O <sub>2</sub> )(pic)(phen)]·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	N	0	Ν	Ν
	(9)	$[VO(O_2)(phen)_2]ClO_4$	Ν	Ν	Ν	Ν
O-V	(10)	[VO(O <sub>2</sub> )(bpy) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Ν	Ν	Ν	Ν
L <sub>1</sub> b	(18)	$K_3[VO(O_2)(ox)_2] \cdot 0.5H_2O$	0	0	0	0
	(24)	[PPh <sub>4</sub> ][VO(O <sub>2</sub> )(pic) <sub>2</sub> ]·2.5H <sub>2</sub> O	Ν	0	Ν	0
1	(37)	$NH_4[VO(O_2)(pca)_2]$ ·2H <sub>2</sub> O	Ν	0	Ν	0

Tabelle 2: Ligandendonoratome in der Gruppe I

In der *trans*-Position zur Peroxo-Gruppe liegt, außer im Falle der Verbindung (18), stets eine Stickstofffunktion,  $L_2^{a}$ . Diese Komplexe bilden fünfgliedrige Ringe mit einer niedrigen Innenspannung.

## II. Einkernige Komplexe mit einem monodentaten und einem tridentaten Liganden

Zu diesem Strukturtyp gehören die folgenden Komplexe (Tabelle 3):



		L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub> a	L <sub>2</sub> b	$L_2c$
(4)	$[VO(O_2)(pan)(py)]$	Ν	Ν	Ν	0
(8)	[VO(O <sub>2</sub> )(Tp <sup>Pr</sup> )(Pz <sup>Pr</sup> H)]·THF	Ν	Ν	Ν	Ν
(16)	$NH_4[VO(O_2)(dipic)(H_2O)]$ ·1.3 $H_2O$	0	0	Ν	0

Tabelle 3: Ligandendonoratome in der Gruppe II

In den Komplexen (3) und (14) ist L<sub>1</sub> entweder ein Aqualigand (14) oder Pyridin (3). Der tridentate Ligand, der zur Bildung zweier fünfgliedriger Ringe führt, ist in der äquatorialen Ebene. Im Komplex (8) bilden die drei Donoratome (des  $Tp^{Pr}$ ) zwei sechsgliedrige Ringe und der Ligand  $Pz^{Pr}H$  koordiniert in der axialen Position (L<sub>2</sub>b). In allen Komplexen findet man in *trans*-Position zur Peroxo-Gruppe die Stickstoffatome des jeweiligen Heteroliganden.

## III. Einkernige Komplexe mit zwei monodentaten und einem bidentaten Liganden

Zu diesem Koordinationstyp wurden bis jetzt nur die drei folgenden Komplexe röntgenographisch charakterisiert (Tabelle 4):



Tabelle 4: Ligandendonoratome in der Gruppe III

In der axialen Position befindet sich ein monodentater Ligand  $L_2$ . In der äquatorialen Position *cis* zu den Peroxo-Sauerstoffen befinden sich der zweite monodentate Ligand und der bidentate Ligand; letzterer bildet mit demVanadium wieder einen fünfgliedrigen Chelatring.

### IV. Einkernige Komplexe mit einem tetradentaten Liganden

Zu diesem Typ gehören die folgenden Komplexe (Tabelle 5):

			La	Lb	Lc	Ld
	(7)	$[VO(O_2)(bpg)]$ ·H <sub>2</sub> O	Ν	Ν	Ν	0
0	(12)	[VO(O <sub>2</sub> )(bpaH)]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ν	Ν	Ν	Ο
	(13)	$[VO(O_2)(L-N_4Me_2)](BPh_4)$	Ν	Ν	Ν	Ν
	(21)	$K_2[VO(O_2)(Hedta)]$ ·4H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ν
$0 - \frac{V}{V}$	(22)	$(NH_4)_2[VO(O_2)(Hedta)]$ ·4H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ν
`, /!`Lb	(23)	$Na_2[VO(O_2)(nta)]$ ·5H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ο
La	(25)	$Ba[VO(O_2)(nta)]$ ·3H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ο
	(26)	$K_2[VO(O_2)(nta)]$ ·2H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ο
Ld	(27)	$K_2[VO(O_2)(nta)]$	0	Ν	Ο	Ο
	(28)	K[VO(O <sub>2</sub> )(Hheida)] <sup>.</sup> H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ο
	(31)	$K[VO(O_2)(ada)]$ ·4H <sub>2</sub> O	0	Ν	Ο	Ο
	(33)	K[VO(O <sub>2</sub> )(DL-cmhist)] <sup>·</sup> H <sub>2</sub> O	Ν	Ν	Ο	Ο
	(34)	K[VO(O <sub>2</sub> )(ceida)]·2H <sub>2</sub> O	0	Ν	0	Ο
	(36)	Cs[VO(O <sub>2</sub> )(ceida)]·H <sub>2</sub> O	0	Ν	0	0

#### Tabelle 5: Ligandendonoratome in der Gruppe IV

Alle diese Komplexe ähneln der Struktur der Peroxoform des aktiven Zentrums der Haloperoxidasen aus *Ascophyllum nodosum* und *Curvularia inaequalis*. Die Komplexe erlangen damit den Charakter geeigneter Struktur- und Funktionsmodelle. Wie aus der Strukturaufklärung der beiden Haloperoxidasen bekannt ist, ist das Vanadium von vier Sauerstofffunktionen, die keine direkte Bindung zum Protein haben, und dem Stickstoff Ne eines Histidins koordiniert.

#### **B.2** Peroxokomplexe in Lösung

Die Speziation von Vanadat in Gegenwart von Peroxid und Liganden wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

> pH n(Ligand)/n(V) n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/n(V) c(V) Ionenstärke

Das System Vanadat- $H_2O_2$ - $H^+$  wurde schon in den 80iger Jahren von Howarth et. al.<sup>56</sup> beschrieben. Tabelle 6 gibt Ergebnisse der Speziationsanalyse wider.

Spezies	$n(H_2O_2)/n(V)$	pН
$\left[\mathrm{VO}(\mathrm{O}_2)(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_{\mathrm{x}}\right]^+$	2	0 - 1.5
$[VO(O_2)_2(H_2O)_y]$	2	1.5 - 6
$[V_2O_2(OH)(O_2)_4]^{3-1}$	2	7 - 9
$[VO(OH)(O_2)_2]^{2-1}$	2	9 - 13
$[VO_2(O_2)_2]^{3-1}$	2	> 13
$[V(O_2)_4]^{3-}$	100	13
$[VO(O_2)_3]^{3-}$	100	14
$[V(O_2)_3(OH)]^{2-1}$	100	8 - 13
$[V_2O_2(H_2O)(O_2)_3]$	1.5	1
$[VO(O_2)(OH)_2(H_2O)_x]^-$	1	< 6
$[VO_2(O_2)(OH)(H_2O)y]^{2-}$	1	8 - 10

Tabelle 6: Peroxokomplexe im System Vanadat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sup>+</sup>

Wie der Tabelle 6 zu entnehmen ist, sind die dominierenden Spezies die kationischen Monoperoxokomplexe  $[VO(O_2)(H_2O)_x]^+$  und die anionischen Diperoxokomplexe  $[VO(O_2)_2(H_2O)_y]^-$ . Im wässrigen System existieren unterhalb pH 1.5 die Komplexe  $[VO(O_2)(H_2O)_x]^+$  mit x = 3 oder 4; bei pH > 1.5 ist die dominierende Spezies  $[VO(O_2)_2(H_2O)_y]^-$  mit y = 1 oder 2. Diese beiden Komplexe stehen im Gleichgewicht miteinander:

$$[VO(O_2)(H_2O)_x]^+ + H_2O_2 + 2 H_2O \implies [VO(O_2)_2(H_2O)_y]^- + x H_2O$$

Wenn zu diesen wässrigen Lösungen noch Ligand hinzukommt, so wird der schwach gebundene Aqua- bzw. Hydroxo-Ligand freigesetzt und die Koordinationssphäre am Vanadium durch die Donorfunktionen des Liganden besetzt. Insbesondere mehrzähnige Liganden mit Stickstoff- und Sauerstoff-Funktionen als Donoratome können Oxo-Monoperoxovanadium-Komplexe auch in solchen pH-Bereichen stabilisieren, in denen  $[VO(O_2)]^+$ -Spezies selbst nicht existent sind. Beispiele sind  $[VO(O_2)nta]^{2-}$  und  $[VO(O_2)ada]^-$  (nta = Nitrilotriacetat, ada = N-(Carbamoylmethyl)iminodiacetat), die bei pH-Werten zwischen 1.5 und 8.5 existieren. Bei weniger gut komplexierenden Liganden (z.B. Peptiden) wird die Komplexbildung durch Ligandenüberschüsse begünstigt.

Zur Aufklärung der Struktur und Funktion der Haloperoxidasen und des Bindungsmodus von Vanadat im aktiven Zentrum dieser Enzyme sind <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische und pH-

potentiometrische Untersuchungen zur Speziation von Vanadat in Gegenwart von Dipeptiden<sup>57,58,59,60</sup> wie L- $\alpha$ -Alanyl-L-Histidin (AH), L-Prolyl-L-Alanin (PA), L-Alanyl-Glycin (AG) und Glycyl-Glycin (GG) (vergl. Abbildung 9) in den ternären System Vanadat/H<sup>+</sup>/Dipeptid und den quarternären Systemen Vanadat/H<sup>+</sup>/Dipeptid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt worden.



Abbildung 9: Ausgewählte Dipeptide

Diese Untersuchungen wurden unter Bedingungen durchgeführt, die physiologischen Gegebenheiten nahe kommen, d.h. bei Ionenstärken von 0.150 bzw. 0.6 M (NaCl) und Temperaturen von 25 °C. Die <sup>51</sup>V-NMR Untersuchungen<sup>61,62</sup> haben gezeigt, dass AH in Abwesenheit von  $H_2O_2$  relativ schwache Komplexe bildet. Simultane Peroxid-Koordination zu Mono- bzw. Diperoxo-Komplexen erhöht die Stabilität (s.a. weiter unten). Für GG konnte im Komplex [VO(O<sub>2</sub>)GG]<sup>-</sup> der tridentate Koordinationsmodus (über die terminale Aminogruppe, die terminale Carboxylatgruppe und den deprotonierten Amidstickstoff) bestätigt werden<sup>63</sup>.

Untersuchungen mit Histidin-haltigen Peptiden haben gezeigt, dass bei Abwesenheit von  $H_2O_2$  derselbe Koordinationsmodus vorliegt wie mit Glycyl-Glycin, der Imidazolylrest sich also nicht an der Koordination beteiligt. Dagegen wird bei Koordination von Peroxid eine Koordination des Iminstickstoffs des Histidinfragmentes beobachtet (Abbildung 10).



Abbildung 10: Strukturvorschläge für Alanyl-Histidin-Komplexe

In ähnlicher Weise wird unter Ausschluss von  $H_2O_2$  Imidazol selbst nur sehr schwach an Vanadat koordiniert<sup>41</sup>, während im quarternären System, also in Gegenwart von  $H_2O_2$  vergleichsweise stabile Komplexe mit Imidazol vorliegen. Solche Komplexe können als gute Modelle der Peroxoform der Peroxidasen angesehen werden.

Die Untersuchungen am ternären System Vanadat/H<sup>+</sup>/AH wurden im pH-Bereich 2.2 bis 10.6 durchgeführt<sup>64</sup>. Im stärker sauren Bereich ist die Bildung von  $[VO_2(AH)]$  bzw.  $[VO_2(AH)]^-$  unterdrückt durch die Dominanz des Ions H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>4-</sup>. Dagegen bestätigen Untersuchungen im quarternären System Vanadat/H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AH die Existenz von  $[VO(O_2)(AH)]$  zwischen pH 2.5 und 9.5. Spezies der Zusammensetzung  $[VO(O_2)(AH)]$  und  $[VO(O_2)(AH)]^-$  dominieren im pH-Bereich 5-8 und haben ihr Maximum (70%) bei pH 6. Bei einem Verhältnis n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/n(Vanadat) = 2:1 werden auch  $[VO(O_2)_2(AH)]^{2-}$  und  $[VO(O_2)_2(AH)]^-$  gebildet. Die Bildung der Komplexe verläuft allgemein relativ langsam, und die Gleichgewichte sind pH-abhängig. Im neutralen pH-Bereich ist die Bildung von  $[VO(O_2)_2(AH)]$  nach 2 Stunden abgeschlossen, während der Monoperoxo-Komplex  $[VO(O_2)(AH)]$  als Produkt der Reaktion im System Vanadat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>/AH, oder als Zersetzungsprodukt von  $[VO(O_2)_2(AH)]$ , oder als Produkt der Reaktion zwischen  $[VO_2(AH)]$  und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet wird.

Im pH-Bereich 3-4 liegt nur sehr wenig  $[VO(O_2)(AH)]$  vor. Die dominierende Spezies unter diesen Bedingungen ist  $[VO(O_2)_2(AH)]$ . Im schwach sauren Bereich (pH = 5.2) verläuft die Bildung der Diperoxovanadium-Spezies schnell, während die Zersetzung des Dekavanadats und die Bildung der Monoperoxovanadium-Spezies ca. 10 bis 15 Stunden dauert.



Abbildung 11: <sup>51</sup>V-NMR-Spektren des zeitlichen Verlaufs der Zersetzung von Peroxovanadaten im System Vanadat/H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in stark saurem Millieu (a)  $n(H_2O_2)/n(V) = 1$ ; (b)  $n(H_2O_2)/n(V) = 4$ ; (X = O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)

Im quarternären System Vanadat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AH/H<sup>+</sup> werden bei einem Molverhältnis Vanadat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AH = 1:1:1 vier verschiedene Monoperoxo-Komplexe beobachtet: [VO(O<sub>2</sub>)AH]<sup>-</sup>, [VO(O<sub>2</sub>)AH], \*[VO(O<sub>2</sub>)AH]<sup>-</sup>, \*[VO(O<sub>2</sub>)AH]. Bei einem Molverhältnis von 1:2:1 werden die Diperoxo-Komplexe [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AH]<sup>-</sup>, [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AH], \*[VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AH]<sup>-</sup>, \*[VO(O<sub>2</sub>) <sub>2</sub>AH] gebildet (Abb. 12a). Die mit \* bezeichnen Komplexe sind Isomere, die in beiden Fällen bis zu 10% ausmachen. In Abbildung 12a ist die dominierende Spezies bei einem pH von ca. 7 [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AH]<sup>-</sup> mit  $\delta(^{51}V) = -750$  ppm. Außerhalb des neutralen pH-Bereiches dominieren die ternären Ionen [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> oder [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (als [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)]<sup>2-</sup>).



Abbildung 12: Verteilungsdiagramme für die verschiedenen Vanadiumspezies. Aufgetragen ist der Molenbruch Fv für Vanadium gegen den pH

(a) bei c(V) = 4 mM, c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 8 mM, c(AH) = 8 mM.
(b) bei c(V) = 4 mM, c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 4 mM, c(AH) = 8 mM

Die Koordination von L- $\alpha$ -Alanyl-L-Histidin (AH) an Vanadat ist, wie schon erwähnt, mit Peroxid stark begünstigt. Im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-freien System ist ein Überschuss an Ligand notwendig, damit die Reaktion stattfinden kann. Wenn aber das Molverhältnis V/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 10 erhöht wird, ist die Bildung der AH-freien Peroxovanadate [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]<sup>2-</sup> der dominierende Vorgang. Diese Ionen sind im ganzen pH-Bereich (4 bis 11) identifizierbar. Unter physiologischen Bedingungen (pH = 7.4) liegen nur ungefähr 30% des Vanadiums in gebundener Form als [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(AH)] vor. Bei einem Molverhältnis V/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 und V/AH = 2 (Abb. 12b) kommt es im sauren Bereich zur Bildung mehrerer Monoperoxokomplexe mit und ohne Beteiligung von AH. Oberhalb pH 7 wird das System von der Summe der Spezies der Zusammensetzung  $[VO(O_2)_n(H_2O)_x]$  dominiert.

#### B.3 Vanadat-abhängige Haloperoxidasen

Den bisher vorliegenden Fakten entsprechend sind bestimmte Meeresorganismen in der Lage, die in Ozeanen fast in unerschöpflichen Mengen vorkommenden Halogenide Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> mit Wasserstoffperoxid zu oxidieren. Zur Katalyse dieser kinetisch gehemmten Oxidation bedarf es eines Enzyms (Halogenidperoxidase). Diese Haloperoxidasen kommen in marinen Braunalgen *Ascophyllum nodossum*<sup>12</sup>, Rotalgen *Corallina officinalis*<sup>65</sup>, Flechten und niederen Pilzen wie *Curvularia inaequalis*<sup>66,68</sup> vor. Eine der bestuntersuchten Halogenidperoxidasen ist die Bromoperoxidase aus dem Knotentang *Ascophyllum nodosum*, die Bromierungen organischer Substrate mit Br<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ermöglicht. Vilter konnte als erster eine eindeutige biochemische Relevanz einer Vanadiumverbindung in einer Peroxidase der Braunalge *A. nodosum*<sup>67</sup> (Knotentang) nachweisen. Die Braunalge *A. nodosum* gehört nach Le Jol (1863) zur Klasse *Phaeophyceae*, Familie *Fucaceae*.

Die Alge wächst im Tidenbereich felsiger Küstenabschnitte des Nordatlantik (Abbildung 13); man findet sie u.a. an den Küsten Englands, Irlands, Frankreichs, Portugals und Nordamerikas. In Deutschland ist Helgoland der einzige Fundort. Die Größe kann bis zu 2 m betragen. Der jährliche Zuwachs liegt bei 5 bis 15 cm/Jahr. Der Knotentang ist bei uns die Braunalge mit den größten Schwimmblasen. Anders als beim Blasentang, dessen Blasen paarig beiderseits der Mittelrippe angeordnet sind, sitzen die Gasblasen beim Knotentang einzeln in der Mitte des bis 1,5 cm breiten Stängels. An brandungsgeschützten Stellen kann er dichte Bestände bilden; bei stärkerer Wellenexposition wird er von Spiral- und Blasentang ersetzt. Die oft zahlreich angespülten Exemplare stammen kaum von Helgoland, wo die Art selten ist, sondern überwiegend aus dem Ärmelkanal und von der britischen Küste. Im Sommer ab August bildet der Knotentang keulenförmige, mit Gallerte gefüllte Seitenblasen, in denen Keimzellen entstehen. Diese verlassen durch Poren die Fruchtkörper und schwimmen im Meer umher. Erfolgreiche Zellen bilden auf Hartgrund eine Haftscheibe. Aus ihr wächst der Algenstiel heraus, der nach 2 Jahren die erste Blase bildet. Alljährlich im Frühjahr wächst eine weitere Blase - die Alge kann 15 Jahre alt werden. Entsprechend ihrem Standort, ist das in der Zellwand eingelagerte Enzym recht widerstandsfähig. So bleibt das Enzym auch bei 70 °C voll funktionsfähig. Es ist weiterhin beständig in vielen organischen Lösungsmittel.

*Ascophyllum nodosum* enthält mehrere Isoenzyme; das in der vorliegenden Arbeit isolierte und untersuchte Isoenzym ist ein Homodimer der Molmasse 120 kD.



Abbildung 13: Braunalge Ascophyllum nodosum

Die hauptsächlich aus marinen Algen isolierten Haloperoxidasen enthalten Vanadat als Co-Faktor. Das Vanadium im aktiven Zentrum der Haloperoxidase befindet sich damit in der Oxidationsstufe V, wie nicht nur die Röntgenstrukturanalyse sondern auch die Rekonstitutionsversuche mit Vanadat, <sup>51</sup>V-NMR und EXAFS-Messungen an der Vanadiumkante übereinstimmend gezeigt haben. Vanadat ist kovalent an das Nɛ-Stickstoffatom des Histidins im aktiven Zentrum gebunden, das in einem 150 pm tiefen hydrophoben Substratkanal liegt; die Koordinationsgeometrie ist trigonal bipyramidal Abbildung 14. Alle Ligandenatome sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Protein-Matrix verknüpft. Die *A. nodosum*<sup>67</sup> Peroxidase unterscheidet sich von der aus dem niederen Pilz *Curvularia inaequalis*<sup>68</sup> nur dadurch, dass das Phenylalanin 397 durch ein Histidin 411 ersetzt ist (Abbildung 15). Diese und auch viele andere Aminosäure-Reste sind in einem Wasserstoffbrückennetzwerk mit den Oxo-Sauerstoffen verknüpft.



Abbildung 14: Aktives Zentrum der Haloperoxidasen



Abbildung 15. Aktive Zentren der Haloperoxidase aus *Curvularia inequalis* (türkis) und *Ascophyllum nodosum* (gelb-blau)

Der Mechanismus der enzymatischen Aktivität kann zu einem verbesserten Verständnis des biochemischen Verhaltens von Vanadium-haltigen Enzymen führen. Diese Enzyme katalysieren mittels Wasserstoffperoxid die Bildung der entsprechenden Hypohalogenigen Säure, die dann weiter einen organischen Substrat nicht-enzymatisch oxidativ halogeniert:

> $X^- + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow HOX + H_2O$ HOX + RH  $\longrightarrow$  RX + H<sub>2</sub>O

In Abwesenheit der Substrate wird mit einem Molekül Wasserstoffperoxid Singulett-Sauerstoff gebildet. Die Halogenide werden dem Meerwasser entnommen. Die katalytische Wirkung der Enzyme beruht darauf, dass ein Peroxokomplex des fünfwertigen Vanadiums im aktiven Zentrum des Enzyms entsteht. Im turn-over beobachtet man bei der Koordination von Peroxo-Sauerstoffen eine Veränderung der Struktur von trigonal-bipyramidal zu tetragonalpyramidal. Diese Peroxo-Zwischenstufe wurde durch die Röntgenstrukturanalyse der Peroxoform der Curvularia inaequalis bestätigt<sup>6</sup>. <sup>17</sup>O-NMR Untersuchungen von Lösungen der *Ascophyllum nodosum* Peroxidase mit  $H_2^{17}O_2$  haben ein asymmetrisches Hydroperoxo-Intermediat bestätigt<sup>69 70</sup>. Die Protonierung am Peroxo-Sauerstoff erleichtert den nukleophilen Angriff des Halogenids<sup>23</sup>.



Abbildung 16: Mechanismus der Oxidation von Br<sup>-</sup> zu HOBr

In Gegenwart eines organischen Substrats erfolgt dessen Bromierung und die Rückbildung des Katalysators, der dann erneut in den Peroxokomplex überführt wird, wie am Beispiel der Bildung von Tribromphenol gezeigt (Abbildung 17). Halogenierte organische Kohlenwasserstoffe sind in der Natur als Inhaltsstoffe mariner Organismen weit verbreitet und wirken dort als Fungicide und Bactericide<sup>71</sup>.



Abbildung 17: Katalysezyklus zur Bromierung von Phenol

Weiterhin ist bekannt, dass Vanadium-haltige Peroxidasen die stereospezifische Oxidation mittels  $H_2O_2$  von prochiralen Sulfiden katalysieren. So erhält man z.B. bei der Oxidation von Methyl-Phenylsulfid mit dem Enzym aus *Ascophyllum nodosum* das *R*-Enantiomer, des Sulfoxids (s. Abbildung 18).



Abbildung 18: Katalysezyklus zu Oxygenierung von Methylphenylsulfid (VBPO = vanadatabhängige Bromoperoxidase)

In jüngerer Zeit wurde auch die Einkristallstrukturbestimmung der Bromoperoxidase aus *Corallina officinalis*<sup>72</sup> veröffentlicht. Diese zeigt große Ähnlichkeit mit *Ascophyllum nodosum*.

### **B.4** Andere Oxidoreduktasen

Oxidoreduktasen sind Enzyme, die Redoxreaktionen katalysieren. Sie werden in fünf Gruppen eingeteilt<sup>73</sup>.

- Elektronenübertragungsproteine. Beispiele: Cytochrome (eisenhaltige, hämartige Proteine; Wechsel zwischen Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>); "blaue" Cu-Proteine (Wechsel zwischen Cu<sup>+</sup> zu Cu<sup>2+</sup>).
- Dehydrogenasen: Sie übertragen Wasserstoff aus Substraten auf Sauerstoff, wobei Wasser gebildet wird. Sie enthalten meist FAD oder NAD als Co-Faktoren. Beispiel: Cytochrom-c-Oxidase der Atmungskette (enthält Fe und Cu).
- Oxidasen: Sie katalysieren Oxidationsreaktion, häufig gekoppelt mit der Übertragung von Wasserstoff aus Substraten auf Sauerstoff, wobei Wasserstoffperoxid oder Wasser entstehen. Die aktive Zentren und/oder Co-Faktoren können Vanadium, Eisen, Molybdän, Kupfer und Wolfram enthalten.

Beispiele: Xanthinoxidase (Bildung von Harnsäure und Wasserstoffperoxid; sie enthält Molybdän im aktiven Zentrum); Aldehydoxidase und Aminosäureoxidase (Fe-haltige Proteine); Amin-Oxidasen (Oxidation von Aminen zu Carbonylverbindungen;  $O_2 \rightarrow H_2O_2$ ; gehören zu den "nichtblauen"-Cu-Oxidasen); Laccase (Oxidation von Polyphenolen und –aminen in Pflanzen;  $O_2 \rightarrow 2 H_2O$ ; gehören zu den "blauen"-Cu-Oxidasen); Peroxidasen (verwenden Peroxid als Oxidationsmittel; bekannt als häm- und auch nicht-hämartige Systeme); NADH-Oxidase (sie kann im Körper toxische Hyperoxidanionen zu Wasserstoffperoxid reduzieren).

4. Oxigenasen – führen Sauerstoff in Substrate ein. Können als Monooxigenasen oder als Dioxigenasen fungieren. Monooxigenasen transportieren nur einen Sauerstoff, und der zweite Sauerstoff wird zu Bildung von Wasser verwendet. Dioxigenasen führen beide Sauerstoffatome des O<sub>2</sub>-Moleküls in Substrate ein. Manchmal werden sie als Hydroxylasen bezeichnet.

Beispiele: Cytochrom P-450 (Fe-haltiges Häm-Protein), Tyrosinase (Hydroxylierung von Phenolen und Oxidation zu Chinonen; ist eine Monooxigenase und enthält Cu-X-Cu Einheiten); Cu-Quercetinase (ist eine Dioxigenase); Methan-Monooxigenase (eisenhaltiges, nicht-hämartiges Protein); Catechol-Dioxigenase (eisenhaltiges, nicht-hämartiges Protein)

5. Superoxiddismutasen – katalysieren die Disproportionierung von Hyperoxid zu Peroxid und Sauerstoff:  $2 O_2^- \rightarrow O_2 + O_2^{2^-}$  (z.B. Abbau von  $O_2^-$  in Erythrozyten; sie enthalten Hämeisen oder Mn oder Cu im aktiven Zentrum, z.B. die CuZn-Superoxiddismutase).

Die Enzyme erfüllen damit folgende Funktionen:

- die Übertragung von Sauerstoff (Hämoglobin und Myoglobin)

- den Elektron-Transport (Cytochrome)

- die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Katalasen) und Hyperoxid (Superoxiddismutasen)

- die Oxigenierung/Hydroxylierung von Substraten.

Eisen, Vanadium, Kupfer, Molybdän, Wolfram und Mangan können in den aktiven Zentren solcher Metalloproteine vorkommen.

Die eisenhaltigen Hämproteide (hämartigen Eisenproteine) enthalten das Eisen koordiniert an einen Porphyrinring (Protoporphyrin IX), Abbildung 19. In einer der axialen Positionen befindet sich in der Regel ein Histidin. Die zweite axiale Position ist durch eine weitere Funktion aus einer Aminosäure besetzt (Cytochrome, Oxigenasen) oder frei bzw. mit Sauerstoff besetzt (Hämoglobin und Myoglobin, die Sauerstoffüberträger der Wirbeltiere).

Die Funktion der Oxigenasen besteht im Transfer von  $O^{2-}$ (durch Reduktion von  $O_2$  oder Peroxid) auf organische Substrate. Die Fähigkeit, auf Sauerstoff bzw. Peroxid zuzugreifen, als Oxigenase-Aktivität bzw. Peroxidase-Aktivität bezeichnet, veranschaulicht die Vielseitigkeit der hämartigen Enzyme.



Abbildung 19: Die Struktur der Häm-Gruppierung X = CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>

Eine der gut untersuchten Monooxigenasen

(Monoperoxidasen) ist Cytochrom  $P_{450}^{74}$ . Die Cytochrome  $P_{450}$  bilden eine große Familie von Enzymen (Abbildung 20), die eine Hämgruppe enthalten, welche im aktiven Zentrum des Enzyms durch ein Schwefel-Atom von Cysteinat gebunden ist (Abbildung 21). Das Eisen wird hier von der Oxidationstufe II bis in die Oxidationstufe IV reversibel oxidiert.





Abbildung 20: Kristallstruktur des Cytochrom P<sub>450</sub> (Darstellung als Bänder-Modell)

Abbildung 21: Struktur des aktives Zentrum des Cytochrom P450

Cytochrom  $P_{450}$  Enzyme sind sehr weit verbreitet. Sie übertragen einen Sauerstoff des molekularen  $O_2$  auf ein Substrat, und überführen den zweiten Sauerstoff in Wasser. Sie gehören meistens zur Gruppe der Hydroxylasen (Monooxigenasen), die im Zusammenspiel mit Reduktionsäquivalenten wie NADPH, FADH aus  $O_2$  und organischen Substraten oxigenierte Produkte erzeugen:

$$\begin{array}{c} R_2 \\ R_1 \\ H \end{array} + O_2 + NADH \\ (2e^- + 2H^+) \end{array} \xrightarrow{Cyt. P450} \begin{array}{c} R_2 \\ R_1 \\ OH \end{array} + NAD^+ + H_2O \\ \end{array}$$

Sie spielen bei der Entgiftung fremder Substanzen im menschlichen Organismus (z.B. in der Leber) eine wichtige Rolle. Daher sind sie als für den menschlichen Organismus typische Entgiftungsenzyme zu bezeichnen. In Pflanzen und Mikroorganismen hingegen spielen sie eine sehr wichtige Rolle bei der Biosynthese und dem Abbau von Naturstoffen.

Eine weitere Oxigenase ist die Meerrettich-Peroxidase<sup>75,76</sup>. Die Meerrettich-Peroxidase gehört zu den meist untersuchten Peroxidasen; sie ähnelt in ihrer Funktion den hämartigen Chloroperoxidasen CPO (Abbildung 22).

Wie auch  $P_{450}$  ist die Meerrettich-Peroxidase eher ein vielseitiger Katalysator. Sie kann mehrere Funktionen übernehmen. Eine dieser Funktionen besteht darin, Substrate bei gleichzeitiger Reduktion von  $H_2O_2$  zu  $H_2O$  zu oxidieren. Das

Enzym kann aber auch als Katalase bei der Disproportionnierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oder als



Abbildung 22: Kristallstruktur der Meerrettich-Peroxidase (Darstellung als Bänder-Modell)

Katalysator bei der oxidativen Halogenierung wirken (Abbildung 23).



Abbildung 23: Funktionen der Meerrettich Peroxidase

Wie Vanadium ist auch Molybdän in seinen höchsten Oxidationsstufen ausgesprochen oxophil und bevorzugt daher harte Ligandenfunktionen, also sauerstoff- und stickstofffunktionelle Liganden. Beide Elemente zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Oxo- bzw. Hydroxo-Komplexen, was für die Oxigenaseaktivität von Bedeutung ist.

Im Meerwasser ist Molybdän als Molybdat  $MoO_4^{2-}$  mit einer Konzentration von 100 nM vetreten. Molybdat ist bei pH 7 gut löslich. Molybdän benötigen z.B. solche Enzyme, die an der Bildung der DNS und RNS beteiligt sind, sowie jene, die dafür sorgen, dass der menschliche Körper aus Fett Energie gewinnen kann.

Zwei Beispiele für Enzyme, die Molybdän in ihre aktiven Zentren eingebaut haben, sind die Xanthinoxidase und die Aldehydoxidase. Die Xanthinoxidase ist am Purinstoffwechsel beteiligt und führt zur Bildung des Endproduktes Harnsäure (Abbildung 25). Sie enthält neben Molybdän, Eisen und Schwefel in der prosthetischen Gruppe.


Abbildung 24: Mo-Cofaktor der Xanthinoxidase



Abbildung 25: Kristallstruktur der Xanthinoxidase (Darstellung als Bänder-Modell)

Die Aldehydoxidase ist für den Aldehydabbau (und damit indirekt auch für den Alkoholabbau) in der menschlichen Leber verantwortlich. Zu den gut charakterisierten Molybdän-haltigen Oxigenasen gehört auch die Formiat-Dehydrogenase, die die Reduktion der Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> bewirkt.

Andere Molybdän-haltige Enzyme sind z.B. die Sulfit-Oxidase; CO-Dehydrogenase; Methylmethanofuran-Dehydrogenase, die im ersten Schritt der Methanogenese ( $CO_2 \rightarrow CH_4$ ) das  $CO_2$  zu Formaldehyd reduziert; und die DMSO-Reduktase (Abbildung 27) katalysiert den Abbau des toxischen DMSO zu DMS. All diese Enzyme enthalten im aktiven Zentrum den Molybdopterin-Cofaktor (Abbildung 24 und Abbildung 26).



Abbildung 26: Aktives Zentrum der Mo-Cofaktor der DMSO-Reduktase



Abbildung 27: Kristallstruktur der DMSO-Reduktase (Darstellung als Bänder-Modell)

Vor 20 Jahren wurde ein erstes Wolfram-haltiges Enzym, die Formiat-Dehydrogenase isoliert. Dieses Enzym enthält neben Eisen, Schwefel und Selen Wolfram im aktiven Zentrum. In der Folgezeit wurden insbesondere in thermophilen und hyperthermophilen Archä-Bakterien in der Nähe von Vulkanen und marinen Subvulkanen weitere Wolfram-haltige Enzyme entdeckt, darunter Carbonsäure-Reduktase, Aldehyd-Ferredoxin-Oxidoreduktase und Formylmethanofuran-Dehydrogenase.

Zu den wichtigsten Kupferproteinen in Bezug auf den Sauerstoff-Metabolismus gehören

- Oxidasen wie die Laccase, die die oxidative Umsetzung von Aminen und Phenolen katalysiert,

- die Cytochrom-c-Oxidase (Abbildung 28), die neben Kupfer auch Eisen enthält. Sie wird im letzten Schritt in der Atmungskette benötigt um molekularen Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren. Die Cyt-c-Oxidase enthält neben zwei Eisenzentren vom Typ Häm-A drei Kupferzentren. Zwei der drei Cu bilden ein zweikerniges Cu Zentrum mit verbrückenden Schwefelfunktionen aus Cysteinat-Liganden,



Abbildung 28: Kristallstruktur der Cytochrom c-Oxidase (Darstellung als Bänder-Modell)

- die Galaktose-Oxidase, die die Oxidation von primären

Alkoholen (darunter die Galaktose) zu Aldehyden katalysiert, und wegen eines möglichen Cu<sup>III</sup>-Intermediats besonders interessant ist,

- die "blauen" Kupfer-Proteine, eine Klasse von relativ kleinen, im oxidierten Zustand intensiv blau gefärbten Proteinen. In der Koordinationssphäre befinden sich zwei Imidazolreste von Histidin sowie ein Cysteinat- und ein Methionin-Schwefel,



Abbildung 29: Struktur des Cu-Zentren der "blauen" Kupfer-Proteine

- die Cu, Zn-Superoxiddismutase, ein Kupfer-Zink-Protein, das das giftige Superoxid-(Hyperoxid)-Ion durch Disproportionierung eliminiert. Der Aufbau des aktiven Zentrums ist durchaus ungewöhnlich. Das Kupfer- und das Zinkion sind über Imidazol(1-) eines Histidin-Restes miteinander verknüpft. Dieses Enzym gehört ebenfalls zu den menschlichen Entgiftungsenzymen<sup>77</sup>.

# C Ergebnisse und Diskussion

## C.1 Synthese der Liganden

#### C.1.1 Synthese der Bis(picolyl)aminocarbonsäuren

Die Ligandensynthese wurde nach folgendem Schema durchgeführt:



Abbildung 30: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Liganden Bis(picolyl)glycin (Hbpg) und Bis(picolyl)-β-alanin (Hbpa)

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift<sup>78</sup>: Durch Kondensation von 2-Aminomethylpyridin und Pyridincarbaldehyd bildete sich ein Enamin, das durch Reduktion mit Natriumborhydrid in alkoholischer Lösung zum Trihydrochlorid des Bis(picolyl)amins (bpa) reduziert wurde. Das freie Amin wurde durch Zugabe von NaOH durch Extraktion mit Dichlormethan erhalten. Durch Umsetzung mit Bromessigsäure bzw. 3-Brompropionsäure in Ethanol in Gegenwart von Triethylamin wurden die Liganden Bis(picolyl)glycin (Hbpg) bzw. Bis(picolyl)-β-Alanin (Hbpa) synthetisiert.

Die Synthese wurde dadurch kompliziert, dass die Löslichkeiten der Liganden und des im letzten Schritt entstehenden Triethylammoniumsalzes vergleichbar waren. Die Liganden wurden durch fraktionierte Fällung in Ausbeuten von 19% (Hbpg) bzw. 25% (Hbpa) erhalten. Das Amin bpa·3HCl wurde in Ausbeuten von 34% isoliert. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMRspektroskopischen Charakteristika von Hbpg und Hbpa stimmen mit denen aus der Literatur überein. Bei Verwendung von Aminoethylpyridin als Aminkomponente (n = 2 in Abbildung 30) wird das Trihydrochlorid des Picolyl-ethylpyridinamins (pepa·3HCl) erhalten. Die weitere Umsetzung mit Bromcarbonsäuren führte nicht zum Erfolg.

## C.1.2 Weitere Liganden

Weitere in der Arbeit eingesetzte Liganden sind in Abbildung 31 zusammengestellt. Die Picolinderivate 3-Hydroxypicolinsäure (3OH-Hpic) und 3-Hydroxypicolinsäureamid (3OH-pa) sind im Handel erhältlich.



Abbildung 31: Picolinderivate

N-(2-Pyridylmethyl)iminodiessigsäure (H<sub>2</sub>pda) wurde modifiziert nach Literaturvorschrift<sup>78</sup> aus Iminodiessigsäure/KOH und Chlormethylpyridin synthetisiert. N-Carboxymethylasparaginsäure (H<sub>3</sub>cmaa) wurde von M. Sivák, Comenius Universität Bratislava, bereitgestellt. N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure (H<sub>3</sub>heida) wurde über den einschlägigen Handel eingesetzt.



Abbildung 32: Weitere verwendete Liganden

## C.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die Bildung von Oxomonoperoxovanadium(V)-Komplexen wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst.

- Einen wichtigen Einfluss hat der pH - Wert, wie bei der Darstellung der Oxo-peroxo-Vanadium(V)-Komplexe ausgeführt wird (s. Abschnitt B.2).

- Des weiteren spielt die Temperatur (bei Raumtemperatur oder höher) eine wichtige Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch alle Reaktionen im Eisbad durchgeführt.

- Auch die Molmengenverhältnisse von Wasserstoffperoxid zu Vanadium, sowie vom Liganden zu Vanadium spielen eine Rolle.

### C.2.1 Oxo-peroxovanadium-Komplexe mit Bis(picolyl)aminocarbonsäuren



Abbildung 33: Reaktionsablauf zu den Umsetzungen mit Bispicolylaminocarbonsäuren

Für die Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)bpg] wurde Kaliummetavanadat in Wasser gelöst und mit einer äquimolaren Menge an Hbpg versetzt. Die gelbe Lösung zeigte im <sup>51</sup>V-NMR ein Signal bei –508 ppm, das auf die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung [VO<sub>2</sub>(bpg)] hinweist. Der Komplex gelöst in Acetonitril ergibt eine chemische Verschiebung von -494 ppm<sup>79</sup>. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verschob sich das Signal auf –596 ppm in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O und –583 ppm in H<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD. Die Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)bpa] bzw. [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>] erfolgte in analoger Weise. Die Lösung von [VO<sub>2</sub>(bpa)] wurde mit 30%-igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, wobei ein Farbumschlag nach tiefrot erfolgte, und sodann mit 8 mM HClO<sub>4</sub>-Lösung; hierbei stellte sich ein pH von ca. 1 ein. Der nach wenigen Minuten ausfallende rote Niederschlag zeigte im IR-Spektrum (Abbildung 34) die für [VO(O<sub>2</sub>)(Hbpa)]<sup>+</sup> charakteristischen Banden:

	v <sub>as</sub> (COO)	v <sub>s</sub> (COO)	v (ClO <sub>4</sub> )	v (V=O)	ν (O <sub>p</sub> - O <sub>p</sub> )	ν (V- O <sub>p</sub> )
[VO(O <sub>2</sub> )(bpg)]	1626	1385		947, 933	909	570
[VO(O <sub>2</sub> )(Hbpa)][ClO <sub>4</sub> ]	1611	1450	1098	952	939	561

Im Bereich der v(V=O) Schwingung tritt eine starke Bande bei 947 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 933 cm<sup>-1</sup> auf. Andere charakteristische Banden sind v(O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub>) (909), v(V-O<sub>peroxid</sub>) (570), v(CO<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>asym</sub>) (1626), v(CO<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>sym</sub>) (1385) und v(C=C) (1610) cm<sup>-1</sup>. Die Differenz zwischen den symmetrischen und antisymmetrischen Carboxylatschwingungen spricht in beiden Fällen für die einzähnige Koordination des Carboxylats.

Im  ${}^{51}$ V-NMR-Spektrum tritt ein Signal bei -596 (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) bzw. -583 ppm (H<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD) auf und somit dort, wo man Signale für Monoperoxovanadiumkomplexe erwartet.



Abbildung 34: IR-Spektrum von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]

Der pH-Wert der Ursprungslösung betrug ca. 8.5. Im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum trat ein Hauptsignal bei -533 ppm auf (Abbildung 35), das dem Komplex [VO<sub>2</sub>(bpa)] zugeordnet wird. Das scharfe Signal bei -550 ppm ist dem protonierten Monovanadat  $H_xVO_4^{(3-x)-}$  (x = 1 oder 2), das bei -572.8 ppm dem diprotonierten Divanadat  $H_2V_2O_7^{2-}$ , das Signal bei -579.9 ppm dem Tetravanadat  $V_4O_{12}^{4-}$  und das Signal bei -583.4 ppm dem Pentavanadat  $V_5O_{15}^{5-}$  zuzuordnen.



Abbildung 35: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ Lösung (Vanadat + Hbpa) ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sank der pH auf 7.1, und nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HClO<sub>4</sub> auf 1.7. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum zeigte nun ein Hauptsignal bei –624 ppm (Abbildung 36) entsprechend dem Vorliegen eines kationischen Monoperoxokomplexes. Die Verschiebung des Signals um 28 ppm gegenüber [VO(O<sub>2</sub>)bpg] zu höherem Feld spiegelt die Protonierung an der koordinierten Carboxylatfunktion wider. Die anderen Signale werden wie folgt zugeordnet: -570 ppm und -579 ppm: Divanadat und Tetravanadat, -545 ppm Aquamonoperoxovanadium(V) Kation. Das extrem scharfe Signal bei -628 ppm kann einer hochsymmetrischen HV(O<sub>2</sub>)O<sub>3</sub><sup>2-</sup> Spezies entsprechen.



Abbildung 36: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ Lösung von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]

Abbildung 37 zeigt das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der isolierten, in D<sub>2</sub>O gelösten Kristalle mit dem Hauptsignal bei –624 ppm für den Komplex  $[VO(O_2)Hbpa]^+$ . Das kleine Signal, das nicht einmal 1% der integralen Intensität im Vergleich zum Hauptsignal aufweist, ist wahrscheinlich dem H<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> zuzuordnen.



Abbildung 37: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]

Gemäß Elementaranalyse entspricht die Bulkmenge des Komplexes der Zusammensetzung [VO(O<sub>2</sub>)(Hbpa)][ClO<sub>4</sub>]·1.5H<sub>2</sub>O.

Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus den mit Ethanol versetzten Acetonitril- bzw. wässrigen Lösungen nach mehrwöchigem Stehen in der Tiefkühltruhe bei -20 °C erhalten. Die aus H<sub>2</sub>O/EtOH erhaltenen Kristalle hatten die Zusammensetzung [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O, die aus H<sub>2</sub>O/Acetonitril isolierten Kristalle 2[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·[VO(O<sub>2</sub>)bpa]·2.25H<sub>2</sub>O.

Die Kristallstrukturanalyse von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O zeigte die faciale Anordnung des vierzähnigen N<sub>3</sub>O Liganden in einer pentagonalen Bipyramide. Die Stickstoffatome N1, N2 und N3 aus den Pyridin-Ringen und dem *tert*-Amin liegen in der pentagonalen Ebene und bilden zwei fünfgliedrige Ringe. Die fünf Atome O1, O2, N3, N2 und N1 liegen in der pentagonalen Ebene beinah koplanar. Das Vanadiumatom liegt mit 21.63 pm oberhalb der pentagonalen Ebene O1O2N3N2N1 in Richtung des axialen, doppelt gebundenen Sauerstoffs O3.

Der Winkel zwischen den Ebenen der fünfgliedrigen Ringen V1N1C11C10N2 und V1N3C5C4N2 beträgt 4.12°. Die in der äquatorialen Ebene liegenden Atome

V1O4C1C2C3N2 bilden mit der Ebene V1N3O2O1N1N2 einen Winkel von 75.40°. Die zwei fünfgliedrigen Ringe V1N1C11C10N2 und V1N3C5C4N2 liegen zu dem äquatorialen sechsgliedrigen Ring im Winkel von 75.81° bzw. 73.11°.

Wasserstoffbrückenbindungen sind in dieser Kristallstruktur im Bereich der  $\eta^2$ -Peroxogruppe sehr ausgeprägt. Die Wasserstoffbrücken sind in der Abbildung 38 mit Punktlinien dargestellt.



Abbildung 38: Struktur des Komplexes [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Wasserstoffbrückenabstände in [pm]			
O1H10C-O10	325.0		
O2H10C-O10	299.5		
O2H10D-O10	280.6		
O11H5-O5	255.5		
O10H11B-O11	271.1		
O6(perchlorat)H1A-O11	299.3		

Tabelle 7: Wasserstoffbrückenabstände für [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O in pm.

Der ungewöhnliche Koordinationsmodus der Carboxylatfunktion als protonierte COOH Gruppierung wurde schon bei einigen Dipicolinato-Komplexen des Eisens<sup>80</sup>, Zinks<sup>81</sup> und Kupfers<sup>82</sup> beobachtet. Die Abstände vom Sauerstoff der protonierten Carboxylatfunktionen zum Metallzentren in den Komplexen liegen zwischen 230 bis 250 pm. In der Molekülstruktur von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O liegt der Abstand V1 zu O4 bei 220.95(16) pm, was ein Durchschnitt in Anbetracht des trans-Einflusses der Oxo-Gruppe ist. Die Bindungsabstände zu deprotonierten Carboxylatfunktionen in anderen Oxo-Monoperoxovanadium-Komplexen (Tabelle 8) liegen im Durchschnitt bei ca. 218 pm.

Komplex	V-O <sub>(carbox.)(axial)</sub>	V-O <sub>p</sub>	V=O	O <sub>p</sub> -O <sub>p</sub>	Lit
$[VO(O_2)bpg] \cdot H_2O$	208.5(2)	186.4(2); 186.9(2)	161.5(2)	142.4(2)	23
K[VO(O <sub>2</sub> )ceida]·2H <sub>2</sub> O	222.3(2)	187.2(2); 186.7(2)	160.5(2)	143.6(3)	44
$K_2[VO(O_2)nta] \cdot 2H_2O$	211.3(1)	186.2(1); 186.2(1)	161.0(1)	142.8(1)	37
Ba[VO(O <sub>2</sub> )nta]·H <sub>2</sub> O	210.8(8)	183.4(8); 184.8(9)	159.1(8)	145.1(11)	83
Na <sub>2</sub> [VO(O <sub>2</sub> )nta]·5H <sub>2</sub> O	219.0(4)	186.6(4); 186.5(3)	161.0(5)	143.3(6)	84
K[VO(O <sub>2</sub> )ada]·4H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	223.9(3)	189.2(2); 188.6(2)	162.5(2)	145.7(3)	42
K[VO(O <sub>2</sub> )ada]·4H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	221.8(1)	187.2(1); 187.6(1)	161.1(1)	143.8(2)	23
K[VO(O <sub>2</sub> )(cmhist)]·H <sub>2</sub> O	214.4(1)	187.4(1); 188.2(1)	159.8(1)	142.9(2)	43
K[VO(O <sub>2</sub> )Hheida]·H <sub>2</sub> O	223.6(2)	186.5(1); 186.4(1)	160.1(1)	143.2(2)	39

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in einigen Oxomonoperoxovanadiumkomplexen mit pentagonal-bipyramidaler Struktur <sup>a</sup>-Zwei unabhängige Kristallstrukturbestimmungen der gleichen Verbindung

V(1)-O(3)	158.77(15)	C(10)-C(11)	149.3(3)
V(1)-O(1)	187.34(16)	C(10)-N(2)	149.5(3)
V(1)-O(2)	188.27(16)	C(10)-H(10A)	97.00
V(1)-N(1)	213.2(2)	C(10)-H(10B)	97.00
V(1)-N(3)	213.3(2)	C(11)-N(1)	134.4(3)
V(1)-N(2)	219.19(18)	C(4)-N(2)	148.6(3)
V(1)-O(4)	220.95(16)	Cl(1)-O(8)	139.0(3)
O(1)-O(2)	142.2(2)	Cl(1)-O(7)	139.3(2)
O(4)-C(1)	122.2(3)	Cl(1)-O(9)	140.6(2)
O(5)-C(1)	130.2(3)	Cl(1)-O(6)	141.2(3)
O(5)-H(5)	82.01(10)	O(10)-H(10C)	81.99(10)
C(1)-C(2)	148.7(3)	O(10)-H(10D)	81.98(11)
C(2)-C(3)	151.1(3)	O(11)-H(11A)	81.98(11)
C(5)-N(3)	134.8(3)	O(11)-H(11B)	82.00(11)
C(3)-N(2)	150.8(3)		

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O

O(3)-V(1)-O(1)	102.10(8)	N(2)-V(1)-O(4)	83.39(6)
O(3)-V(1)-O(2)	103.14(8)	O(2)-O(1)-V(1)	68.11(9)
O(1)-V(1)-O(2)	44.48(7)	O(1)-O(2)-V(1)	67.41(9)
O(3)-V(1)-N(1)	95.06(8)	C(1)-O(4)-V(1)	126.58(14)
O(1)-V(1)-N(1)	81.68(8)	C(1)-O(5)-H(5)	109(2)
O(2)-V(1)-N(1)	125.43(8)	H(10C)-O(10)-H(10D)	104.9(3)
O(3)-V(1)-N(3)	93.31(8)	H(11A)-O(11)-H(11B)	104.9(3)
O(1)-V(1)-N(3)	126.09(8)	C(4)-N(2)-C(10)	109.66(17)
O(2)-V(1)-N(3)	81.83(8)	C(4)-N(2)-C(3)	106.90(17)
N(1)-V(1)-N(3)	148.34(7)	C(10)-N(2)-V(1)	106.74(13)
O(3)-V(1)-N(2)	89.06(8)	C(3)-N(2)-V(1)	117.42(13)
O(1)-V(1)-N(2)	155.44(8)	C(10)-N(2)-C(3)	111.19(18)
O(2)-V(1)-N(2)	153.66(7)	C(4)-N(2)-V(1)	104.60(13)
N(1)-V(1)-N(2)	75.53(7)	O(8)-Cl(1)-O(7)	110.0(2)
N(3)-V(1)-N(2)	74.13(7)	O(8)-Cl(1)-O(9)	110.35(19)
O(3)-V(1)-O(4)	172.25(7)	O(7)-Cl(1)-O(9)	113.32(16)
O(1)-V(1)-O(4)	84.28(7)	O(8)-Cl(1)-O(6)	107.3(2)
O(2)-V(1)-O(4)	84.49(7)	O(7)-Cl(1)-O(6)	108.2(2)
N(1)-V(1)-O(4)	81.39(6)	O(9)-Cl(1)-O(6)	107.50(15)
N(3)-V(1)-O(4)	86.32(7)		

Tabelle 10: Ausgewählte Winkel [°] für [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O

## Darstellung des 2[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·[VO(O<sub>2</sub>)bpa]·2.25H<sub>2</sub>O

Die Reaktionslösung von  $[VO(O_2)Hbpa][ClO_4]$  wurde mit gleichem Volumen Acetonitril versetzt und in der Tiefkühltruhe bei –20 °C aufbewahrt. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden nach mehrwöchigem Stehen erhalten. Die isolierten Kristalle zeigten die Zusammensetzung  $2[VO(O_2)Hbpa][ClO_4] \cdot [VO(O_2)bpa] \cdot 2.25H_2O$ . Die Elementaranalyse für  $C_{45}H_{54.5}Cl_2N_9O_{25.25}V_3$ , M = 1349.2 g/mol, in % gefunden (berechnet) H [4.09(4.07) C 40.31(40.06) N 9.46(9.34) Cl 4.68(5.25)] stimmt mit den berechneten Werten überein.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2 und konnte bis zu einem R-Wert  $[I > 2\sigma(I)]$  R1 = 0.0446 und wR2 = 0.0737 verfeinert werden. Eines der Kristallwassermoleküle (O3) ist über vier Positionen fehlgeordnet (Besetzung je Position: 25%). In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein neutrales Molekül [VO(O<sub>2</sub>)bpa], zwei Perchlorat-Ionen und zwei [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]<sup>+</sup> Ionen mit protonierter koordinierter Carboxylatfunktion. Koordinationsweise und Koordinationsgeometrie entsprechen der im zuvor diskutierten Komplex [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O.



Abbildung 39: Zellzeichnung des Komplexes 2[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·[VO(O<sub>2</sub>)bpa]·2.25H<sub>2</sub>O



Abbildung 40: Struktur des Komplexes 2[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·[VO(O<sub>2</sub>)bpa]·2.25H<sub>2</sub>O

Der ungewöhnliche Koordinationsmodus der Carboxylatfunktion als protonierte COOH Gruppierung ist hier bestätigt; die V-O Bindungsabstände betragen 224.8(2) und 220.1(2) pm. In der nicht protonierten Carboxylatfunktion liegt der Abstand V(1B)-O(4B) bei 218.2(2) pm. Die Sauerstoffabstände O4 zum Kohlenstoff der Carboxylatfunktion in der protonierter Funktion sind deutlich kürzer als in der nicht protonierter Carboxylatfunktion, wo sie fast gleich bei 126 pm liegen (s. Tabelle 11). Die Abstände O4 und O5 zu O15 sind vergleichbar denen von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O. Die zwei Kristallwassermoleküle sind stark in Wasserstoffbrücken-Netzwerke einbezogen.

	[VO(O)] $Ubmall ClO 1.24 O$	$2[VO(O_2)Hbpa][ClO_4]$ ·
		$[VO(O_2)bpa] \cdot 2.25H_2O$
O(4A)-C(15A)		125.0(4)
O(5A)-C(15A)		128.1(4)
O(4B)-C(15B)		126.0(4)
O(5B)-C(15B)		126.9(4)
O(4C)-C(15C)	122.2(3)	121.7(4)
O(5C)-C(15C)	130.2(3)	131.0(4)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungsabstände in [pm]

# <sup>17</sup>O und <sup>51</sup>V-NMR Untersuchungen im System Vanadat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HClO<sub>4</sub>/Hbpa

Es wurde zunächst untersucht, ob ein Austausch von  $O_2^{2^2}$ -Gruppe im Komplex, gelöst in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O, stattfindet. Die Messungen wurden bei 105.25 MHz für <sup>51</sup>V und 54.27 MHz für <sup>17</sup>O an einem Bruker AM400 am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel mit freundlicher Hilfe von Herrn Dr. Peters erfolgreich durchgeführt. Als VOCl<sub>3</sub> bzw.  $H_2^{17}O$  verwendet. Standard wurden 53.45 mg des Komplexes [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>, gelöst in 3 mL H<sub>2</sub>O, wurden mit 53 µL 20 M H<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Das <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum zeigt nur zwei Signale: 0 ppm für H<sub>2</sub><sup>17</sup>O als Zersetzungsprodukt des angereicherten H<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>2</sub> und ein zweites Signal bei 181 ppm das dem H<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>2</sub> entspricht. Das <sup>51</sup>V-NMR (Abbildung 41) zeigt nur ein Signal bei -621 ppm, das dem [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub> entspricht. Das Fehlen eines <sup>17</sup>O-NMR-Signales für die {VO(O<sub>2</sub>)}-Gruppierung (erwartet bei ca. 1300 ppm) lässt darauf schließen, dass kein Austausch des komplexierten Peroxids mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgt.



Abbildung 41: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>

Paralell dazu wurden auch in situ Messungen zur Untersuchung der schrittweisen Bildung des Komplexes  $[VO(O_2)Hbpa]ClO_4$  durchgeführt. Dafür wurden 13.5 mg Kaliummetavanadat in 3 mL H<sub>2</sub>O gelöst, auf pH 7.5 eingestellt, und ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen, das die übliche Verteilung von Vanadaten zeigt (Abbildung 42).



Abbildung 42: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der Vanadat-Lösung pH 7.5

Weiter wurden zu dieser Lösung 80  $\mu$ L 12.7 M H<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -691 ppm, das dem [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> entspricht (Abbildung 43).



Abbildung 43: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der peroxidhaltigen Zwischenstufe pH 3.18

Das <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum dieser peroxidhaltigen Probe (Abbildung 44) zeigt die charakteristischen Signale für die entsprechenden Diperoxo- bzw. protonierten Diperoxovanadate. Die Lage des Signals bei 413 ppm entspricht  $[HVO_2(O_2)_2]^{2^-}$  oder  $[VO(O_2)_2(O_2H)(H_2O)]^{2^-}$ , das Signal bei 461 ppm dem zweifach protonierten Diperoxovanadat  $[H_2VO_2(O_2)_2]^{-}$ .



Abbildung 44: <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum der peroxidhaltigen Zwischenstufe

Weiter wurden zu der Lösung 60  $\mu$ L Perchlorsäure gegeben, und erneut Spektren aufgenommen. Der pH betrug 1.15. Im <sup>17</sup>O-NMR sind keine Veränderungen zu beobachten. Dagegen tritt im <sup>51</sup>V-NMR ein neues Signal bei -539 ppm auf, das der Spezies  $[VO(O_2)(H_2O)_x]^+$  zuzuordnen ist. Nach diesen Messungen wurden 29 mg (0.2 mmol) der Bis(picolyl)- $\beta$ -alanin Hbpa und weitere 40  $\mu$ L Perchlorsäure zugegeben.



Abbildung 45: <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum der in situ Lösung [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>

Mit der Zugabe des Liganden tritt im <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum ein neues Signal bei 625 ppm für koordiniertes Peroxid des erwarteten komplexen Kations [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]<sup>+</sup> auf (Abbildung 45).

## C.2.2 Oxo-Peroxovanadium Komplexe mit R,S-N-(carboxymethyl)asparaginsäure

Es wurden die Reaktionssysteme KVO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>cmaa-H<sub>2</sub>O, N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>OH-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>cmaa-H<sub>2</sub>O und NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>cmaa-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O untersucht. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Für die Darstellung wurde der Vanadiumprecursor mit Wasserstoffperoxid versetzt, um Aquaperoxovanadate als Zwischenprodukt zu erhalten, und sodann mit H<sub>x</sub>cmaa<sup>(3-x)-</sup> mit  $K_2[VO(O_2)cmaa(H_2O)]$ pH-Einstellung. Die Verbindungen anschließender und  $(NH_4)_2[VO(O_2)cmaa(H_2O)]$  wurden bei pH 4.1 - 4.4,  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)Hcmaa]$  und K[VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa] bei pH 2.5-2.7 erhalten. Die Elementaranalyse deutet bei allen Komplexen auf eine Molekül Wasser (Kristallwasser bei Koordination von cmaa<sup>3-</sup>; koordiniertes Wasser im Falle der Koordination von Hcmaa<sup>2-</sup>).

Die IR-Spektren von  $K_2[VO(O_2)cmaa]$ ,  $(NH_4)_2[VO(O_2)cmaa]$  und  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)Hcmaa]$  weisen alle charakteristischen Banden für Oxo-monoperoxovanadium Komplexe auf (Tabelle 12).

	$v_{as}$ (COO <sup>-</sup> )	ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	v (COOH)	$\nu$ (C-N <sub>coord</sub> )
K <sub>2</sub> [VO(O <sub>2</sub> )cmaa]	1623, 1587	1402, 1384		1145, 1128
$(NH_4)_2[VO(O_2)cmaa]^a$	1622, 1576	1406		1136, 1120
K[VO(O <sub>2</sub> )Hcmaa]	1707, 1635	1394	1262	1120, 1108
$[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)Hcmaa]^a$	1710, 1670	1393, 1367	1255	1143

	ν (V=O)	$\nu (O_p - O_p)$	ν (V-O <sub>p</sub> )
K <sub>2</sub> [VO(O <sub>2</sub> )cmaa]	958, 944	916	575
$(NH_4)_2[VO(O_2)cmaa]^a$	960, 944	920	564
K[VO(O <sub>2</sub> )Hcmaa]	962	930	573
$[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)Hcmaa]^a$	981, 959	914	581

 Tabelle 12: Charakteristische Schwingungen in cm<sup>-1</sup> für cmaa-Komplexe
 a

 a wurden im Rahmen der Diplomarbeit in Bratislava dargestellt

Im freien H<sub>3</sub>cmaa-Liganden bzw. im K<sub>2</sub>Hcmaa $\cdot$ H<sub>2</sub>O liegt die antisymmetrische Carboxylat-Schwingung bei 1705 cm<sup>-1</sup>, die symmetrische Carboxylat-Schwingung bei 1350-1380 cm<sup>-1</sup>, und die C-N Schwingung der Imino-Gruppe bei 1108-1145 cm<sup>-1</sup>. Diese Verschiebung deutet auf die Koordination des Imino-Stickstoffs zusätzlich zur Koordination der Carboxylat-Funktion hin. In den **IR-Spektren** der Komplexe  $K[VO(O_2)Hcmaa]$ und  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)Hcmaa]$  findet man noch eine zusätzliche Bande bei ca. 1255 cm<sup>-1</sup>, die auf eine protonierte freie Carboxylat-Gruppe hinweist. Die Differenz zwischen antisymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingungen, ~250 cm<sup>-1</sup>, spricht für die einzähnige Koordination des Carboxylats. Die ersten zwei Komplexe, die bei pH 4 dargestellt wurden, weisen im IR-Spektrum im Gegensatz zu den beiden anderen Komplexen keine Schwingung im Bereich der freien Carboxylat-Gruppe auf und enthalten daher alle Carboxylatfunktionen in deprotonierter Form.

Es wurden <sup>51</sup>V-NMR-Spektren im pH-Bereich zwischen 1.1 und 7.5 aufgenommen. Über den ganzen pH-Bereich treten zwei Resonanzen bei -592(1) und -599(3) ppm mit einer Linienbreite von 150 bzw. 220 Hz auf (Abbildung 46); die pH-Unabhängigkeit der Lage dieser Signale lässt darauf schließen, dass keine Protonierungen in der Nähe des Vanadiumzentrums erfolgen.



Abbildung 46: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum von K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa] bei pH 3

Da der Abstand der beiden Resonanzen unter 10 ppm liegt, könnte man diese zwei Signale zwei unterschiedlichen Diastereomeren zuordnen<sup>85</sup>. Das Signal bei niedrigerem Feld ist weniger intensiv und wird deshalb der weniger begünstigten **exo**-Form zuzuordnet, das bei höherem Feld liegende, intensiver Signal der **endo**-Form. Das Verhältnis **endo/exo** im

Bereich, in dem nur diese zwei Signale auftreten (pH 2-3.7), liegt bei 3:1, hat sich gezeigt, Die **exo** Form bleibt im gesamten pH-Bereich stabiler als die **endo** Form (Abbildung 47). Im stark Sauren findet Zersetzung des Komplexes statt; es bildet sich die Aquaoxo*mono*peroxovanadium- Spezies ( $\delta(^{51}V) = -539$ ppm) und Ligand wird freigesetzt:



$$[VO(O_2)cmaa]^{2-} + x H^+ + y H_2O \rightarrow [VO(O_2)(H_2O)_y]^+ + H_xcmaa^{(3-x)-}$$

Abbildung 47: pH Abhängigkeit gegen die relative integrale Intensität des verschiedenen Spezies in einer 0.01M Lösung von K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa]; MVP = [VO(O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>+</sup>, DPV = [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]<sup>-</sup>

Die Zersetzung geht zu Lasten des weniger stabilen **endo-**Isomers, und das Verhältnis der Intensität zwischen **endo** und **exo** fällt auf 2:1. Auch im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich erfolgt Zersetzung des Komplexes. Es kommt wieder zur Intensitätsabnahme des **endo-**Isomers und zur Bildung des Aquaoxo*di*peroxovanadium-Anions ( $\delta(^{51}V) = -690$ ppm), des Dioxovanadats [VO<sub>2</sub>cmaa]<sup>2-</sup> ( $\delta(^{51}V) = -542$  bis -548ppm) und zur Freisetzung des Liganden Hcmaa<sup>2-</sup>.

$$3 [VO(O_2)cmaa]^{2-} + OH^{-} + H_2O \rightarrow [VO(O_2)_2H_2O]^{-} + 2 [VO_2cmaa]^{2-} + Hcmaa^{2-} + \frac{1}{2}O_2$$

Es wurden <sup>51</sup>V-NMR-Spektren auch bei 278 K und pH 3 aufgenommen. Dabei wurde eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung für die **exo**-Form ( $\delta(^{51}V) = -590 \rightarrow$  -596ppm) und die **endo**-Form ( $\delta(^{51}V) = -599 \rightarrow -603$ ppm) und eine ziemlich starke

Verbreitung der Signale um mehr als 110 Hz beobachtet. Zur besseren Aufklärung wurden <sup>51</sup>V-NMR Spektren in Zeitabhängigkeit aufgenommen (s. Tabelle 13).

	w1/2, I <sub>int</sub>		
Zeit / min	<b>exo</b> /-596 ppm	<b>endo</b> / -602 ppm	
8	266 Hz, 39.1%	350 Hz, 40.9%	
32	345 Hz, 27.5%	330 Hz, 72.5%	
76	376 Hz, 31.6%	333 Hz, 68.4%	
125	392 Hz, 35%	321 Hz, 65%	
200	360 Hz, 32%	338 Hz, 68%	

Tabelle 13: Zeitabhängigkeit der relativen integralen Intensitäten und Halbwertsbreiten bei 278 K und pH 3

Gleich nach dem Auflösen des Komplexes in Wasser bei 278 K liegt das Verhältnis **endo:exo** bei fast 1:1. Mit zunehmender Zeit steigt das Verhältnis auf 2:1. Die Änderung der Temperatur hat somit keine Auswirkung auf das Gleichgewichts-Verhältnis der zwei Isomere.

Der cmaa-Ligand koordiniert in K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa] und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa] vierzähnig; der Ligand Hcmaa in K[VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa] und [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa] wahrscheinlich dreizähnig (s. Abbildung 48).



Abbildung 48: Vierzähniger cmaa<sup>3-</sup> und dreizähniger Hcmaa<sup>2-</sup> Ligand

Als Donoratome kommen der Stickstoff der Iminogruppe und die Sauerstofffunktionen der Carboxylatgruppen in Betracht. Bei Koordination des Imin-Stickstoffs, beider Sauerstoffatome aus den Carboxylatgruppen und des  $\eta^2$ -O<sub>2</sub><sup>2-</sup> in der pentagonalen Ebene können zwölf verschiedene Isomere auftreten: Wenn der Sauerstoff aus den Aqualiganden

eine axiale Position besetzt, kann man über vier mögliche Isomere (A, B, C, D) sprechen. Die Orientierung der unkoordinierten –CH<sub>2</sub>-COOH Funktion (des dreizähnigen Hcmaa<sup>2-</sup> Liganden) relativ zum doppelt gebunden Sauerstoff definiert die **exo-** bzw. **endo-**Form. Beim cmaa<sup>3-</sup> Liganden sind alle Carboxylatfunktionen an der Koordination an das Vanadium beteiligt; hier sind acht Isomere möglich, die auf vier Diastereomerenpaare entfallen A'-B', C'-D', E-F und G-H. Vier Isomere (A', B', C', D') resultieren, wenn der Stickstoff in der pentagonalen Ebene steht und weitere vier (E, F, G, H), wenn der Stickstoff in der axialen Position der pentagonalen Bipyramide liegt. (s. Abbildung 49).



Abbildung 49: Mögliche Isomere von Oxomonoperoxo-cmaa-vanadium Komplexen. R bezeichnet die nicht koordinierte CH<sub>2</sub>COOH Gruppe

Um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden Versuche zur Kristallzüchtung in kleinen Volumina mit Diffusion verschiedener organischer Lösungsmittel

durchgeführt. Es wurden Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, iso-Amylalkohol, *n*-Butanol bzw. *tert*-Butanol in die eine Hälfte eines Doppel-Schlenkrohres (s. Abbildung 50) eingefüllt und in die andere Hälfte jeweils 3 mL einer  $K_2[VO(O_2)cmaa]$ -Lösung gegeben.



Abbildung 50: Vorrichtung für die Kristallisation mittels Difussion einer org. Phase

Beim Kristallisationsversuch mit 1-Propanol wurden gelbliche Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Diese Kristalle repräsentieren allerdings Dekavanadat, das sechsfach negativ geladen ist und als Gegenion vier Kalium- und zwei Natrium-Kationen trägt. Die Struktur von K<sub>4</sub>[Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]V<sub>10</sub>O<sub>28</sub> ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Struktur weist keine Fehlordnung auf und konnte bis zu einem R-Wert  $[I > 2\sigma(I)]$  von R1 = 0.0294, bzw. wR2 = 0.0814 verfeinert werden. Das zentrosymmetrische Anion zeigt strukturelle Charakteristika, die für alle Dekavanadate üblich sind: zehn verzerrte Oktaeder, die über verbrückende Sauerstoffe verknüpft sind. Diese Verzerrung betrifft V-O-Bindungen, die vom trans-Einfluss betroffen sind (verlängerte Bindungen bei Sauerstoffen, die trans zu einem doppelt gebundenen Sauerstoffatom stehen). Im Dekavanadat befinden sich drei unterscheidende Vanadiumzentren. Vier Vanadiumzentren  $[VO(\mu_2-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu_6-O)]$  sind von einem endständigen, zwei zweifach-verbrückenden, zwei dreifach-verbrückenden und sechsfach-verbrückenden Sauerstoff oktaedrisch einem umgeben. Weitere vier Vanadiumatome  $[VO(\mu_2-O)_4(\mu_6-O)]$  sind von einem endständigen, vier zweifachverbrückenden und einem sechsfach-verbrückendem Sauerstoff oktaedrisch umgeben. Die letzten zwei Vanadiumatome  $[V(\mu_2-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu_6-O)_2]$  liegen in der Mitte und sind von zwei zweifach-verbrückenden, zwei dreifach-verbrückenden und zwei sechsfach-verbrückendem Sauerstoffen umgeben.



Abbildung 51: Molekülstruktur des Dekavanadats  $K_4[Na_2(H_2O)_{10}]V_{10}O_{28}$ Die symmetrieverwandten  $Na^+$  und  $K^+$  sind hier nicht mit abgebildet

Die vier K<sup>+</sup>-Ionen sind "nackt", die beiden Na<sup>+</sup>-Ionen liegen als  $[{Na(H_2O)_4}_2(\mu_2-H_2O)_2]^{2+}$  vor.



Abbildung 52: Diaqua-verbrücktes-Dekaaquadinatriumkation

Bindungslängen in [pm]		
Na(1)-O21 / Na1A-O21	238.8(2)	
Na(1)-O21A / Na1A-O21A	242.7(2)	
Na(1)-O22A / Na1A-O22A	232.0(2)	
Na(1)-O23A / Na1A-O23A	230.8(3)	
Na(1)-O24A / Na1A-O24A	235.1(2)	
Na(1)-O25A / Na1A-O25A	231.2(2)	

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen in [Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>2+</sup> Kation

Ein charakteristisches Merkmal ist, dass die Abstände zwischen den Natriumionen und den verbrückenden Sauerstoffen (238.8-242.7 pm) deutlich länger als zu den terminal gebundenen (230.8-235.1 pm) Sauerstoffen sind. Eine vergleichbare Kristallstruktur<sup>86</sup> wurde in unserer Arbeitsgruppe schon erhalten.

#### C.2.3 Kalium-oxomonoperoxo-(N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetato)vanadat

Für die Darstellung von K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida] wurde Kaliummetavanadat in Wasser gelöst und mit äquimolarer Menge an N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure H<sub>3</sub>heida versetzt. Die klare Lösung zeigte im <sup>51</sup>V-NMR ein Signal bei –525 ppm, das auf die Bildung von Oxo- bzw. Dioxo(N-2-Hydroxyethyliminodiacetato)vanadat hinweist. Diese Lösung wurde mit 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Im <sup>51</sup>V-NMR-spektrum tritt ein Signal bei -569 ppm auf, das dem [VO(O<sub>2</sub>)Hheida]<sup>-</sup> zuzuordnen ist.



Abbildung 53: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum vom K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida]

Während mehrerer Monate bildeten sich in der alkoholischen Lösung kleine orangefarbene Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $K[VO(O_2)Hheida] \cdot 2H_2O$ . Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn mit a = 2426.65(17), b = 687.88(8), c = 1494.52(14) pm und enthält zwei Kristallwassermoleküle, entgegen der in der monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$  $K[VO(O_2)Hheida] \cdot H_2O$ kristallisierenden Verbindung mit nur einem Molekül Kristallwasser<sup>23</sup>. Die Struktur weist keine Fehlordnungen auf und liess sich bis zu einem R-Wert  $[I > 2\sigma(I)]$  von R1 = 0.0373 bzw. wR2 = 0.1026 verfeinern. Die zwei Sauerstoffatome der Acetatfunktionen des Liganden zusammen mit dem Iminstickstoff und der  $\eta^2$ -Peroxogruppe bilden eine pentagonale Ebene. In der axialen Position befindet sich der doppelt gebundener Oxo-Sauerstoff, und in trans-Position dazu der Sauerstoff der Hydroxyethylgruppe des Liganden. Das Vanadiumatom liegt 2.213 pm oberhalb der Ebene

O1-O2-O6-N1-O5. Die fünfgliedrigen Chelatringe V1-N1-C6-C5-O6 und V1-N1-C3-C4-O5 bilden einen Winkel von 11.11(0.05)°. Der Winkel zwischen den equatorialen und axialen Ebenen beträgt 84.62(0.06)° bzw. 75.46(0.06)°.



Abbildung 54: XSHELL Zeichnung des Komplexes K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida]·2H<sub>2</sub>O mit 40% Aufenthaltwahrscheinlichkeit

Wasserstoffbrückenabstände [pm]			
O(4) H(4) O(8)	264.3(2)		
O(9) H(9A) O(8)	283.2(3)		
O(9) H(9B) O(3)	289.2(2)		
O(10) H(10A) O(2)	280.4(2)		
O(10) H(10B) O(7)	290.9(2)		
C(2) H(2A) O(7)	349.0(3)		
C(2) H(2B) O(3)	336.7(3)		
C(3) H(3B) O(9)	318.0(3)		
C(6) H(6B) O(2)	339.1(3)		

Tabelle 15: Wasserstoffbrückenabstände für K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida]·2H<sub>2</sub>O in pm

## C.2.4 Oxomonoperoxo-nitrilotriacetato-vanadat Komplexe

Die Darstellung des Oxomonoperoxovanadium-Komplexen mit Nitrilotriacetat erfolgte durch Versetzen einer Vanadat- und Wasserstoffperoxid-Lösung mit einer Lösung der Nitrilotriessigsäure (H<sub>3</sub>nta) und Base (KOH bzw. NH<sub>3</sub>).



Die <sup>51</sup>V-NMR-Spektren der beiden Ansätze weisen auf die gleiche Spezies  $[VO(O_2)nta]^{2-}$  hin. Der Signal von K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)nta] liegt bei -554 ppm, das von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)nta] bei -556 ppm. Diese Komplexe sind stabil über einen breiten pH-Bereich.

#### C.2.5 Oxoperoxovanadium Komplexe mit 3-Hydroxypicolinamid

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Koordinationsmodus des biogen interessanten 3-Hydroxypicolinamids. Es existiert bis jetzt noch kein Beispiel für einen Oxoperoxovanadiumkomplex mit diesem Liganden. Diese Synthesen mit 3-Hydroxypicolinamid wurden nach verschiedenen Varianten durchgeführt: Es wurde die Art des Vanadiumprecursors, des Peroxids und der Säure variiert. Als Vanadiumprecursor wurden Ammoniummetavanadat, Kaliummetavanadat und Vanadiumpentaoxid eingesetzt, als Peroxide Wasserstoffperoxid und *tert*-Butylhydroperoxid und als Säure Salzsäure und Perchlorsäure.

Die Reaktionswege zur Bildung der kationischen Oxo-monoperoxo-bis-(3-Hydroxypicolinamid)vanadium(V)-Komplexen sind im Folgenden zusammengefasst:



 $KVO_3 + tert-BuOOH + 2 \cdot 3OH-pa + HClO_4 \longrightarrow [VO(tert-BuOO)(3OH-pa)_2][ClO_4]_2$ 

Alle Reaktionsansätze wurden in stark saurem Millieu (pH = 1 - 2) durchgeführt.

#### Umsetzung mit Ammoniummetavanadat und Perchlorsäure

Das IR-Spektrum des  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]ClO_4$  weist die charakteristischen Banden eines Oxo-monoperoxovanadium(V)-Komplexes auf. Die V=O Schwingung liegt bei 965 cm<sup>-1</sup>,  $O_p - O_p$  bei 944 cm<sup>-1</sup> und V- $O_p$  bei 578 cm<sup>-1</sup>. Die sehr starke Schwingung des Perchlorats liegt bei 1088 cm<sup>-1</sup>. Die Koordination des Stickstoffs der Aminogruppe wird durch die Schwingung bei 1636 cm<sup>-1</sup> dokumentiert. Die Carboxylat-Schwingung liegt im freien Ligand bei 1692 cm<sup>-1</sup> und im  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]ClO_4$  bei 1656 cm<sup>-1</sup>. Die Verschiebung der Carboxylat-Schwingung weist eindeutig auf die Koordination des Carboxylat-Sauerstoffs.



Abbildung 55: IR-Spektrum von [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

Strukturvorschlag für den kationischen Komplex :



Das  ${}^{51}$ V-NMR- Spektrum des [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> gelöst in D<sub>2</sub>O zeigt zwei Signale, die zwei Stereoisomeren zugeordnet werden können, die sich in der Anordnung der zwei 3-Hydroxypicolinamid-Liganden unterscheiden.



Abbildung 56: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des Komplexes [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

Dieser Komplex unterliegt mit der Zeit der Zersetzung unter Bildung von Diperoxovanadium(V)-Komplexen, die in den mit Zeitverzögerung aufgenommenen <sup>51</sup>V-NMR-Spektren zu sehen sind.

#### Umsetzung mit Vanadiumpentaoxid und Salzsäure

Bei der Darstellung des Komplexes mit Vanadiumpentaoxid als Precursors in stark salzsaurem Milieu (pH 0.7) wurde der Komplex des Zusammensetzung  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]Cl$  erhalten. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ Lösung zeigt hier vier Signale: –589, -606, -701, -746 ppm. Die zwei Signale –589 und –606 ppm entsprechen den erwarteten Monoperoxovanadium-Komplexen mit 3OH-pa, das Signal bei –701 ppm dem  $[VO(O_2)_2(H_2O)_y]^{-}$ , und das Signal bei –746 ppm einem Diperoxovanadium(V)-Komplex mit 3-Hydroxypicolinamid (Abbildung 57).



Abbildung 57: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ Lösung des Komplexes [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]Cl

Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum einer Lösung des isolierten Komplexes zeigt nur die beiden zum  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]^+$  gehörenden Signale.



Abbildung 58: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O gelösten [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]Cl Komplexes

Der Komplex zersetzt sich bereits innerhalb einer Woche bei 4 °C. Zugabe von Methanol beschleunigt diesen Prozess; im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum treten Signale der Zersetzungsprodukte auf (Abbildung 59).



Abbildung 59: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O gelösten [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]Cl Komplexes nach einer Woche

Nach längerem Stehen wurde die orangefarbene Lösung grün. Als Zersetzungsprodukt kommt ein peroxidfreier Oxovanadium(IV) Komplex mit 3-Hydroxypicolinamid in Frage. Von der grünen Lösung wurde ein isotropes EPR-Spektrum bei RT aufgenommen (Abbildung 60). Die Hyperfeinkonstante  $A_{iso}$  beträgt  $110 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>, und  $g_{iso}$  liegt bei 2.01596. Beide Werte sind mit einem Oxovanadium-Komplex mit ON-Ligandensatz kompatibel.



Abbildung 60: EPR-Spektrum der Zersetzungsprodukten

Das IR Spektrum des Komplexes weist alle vorher genannten Schwingungsbanden auf (Abbildung 61).



Abbildung 61: IR-Spektren des Komplexes (blau) und des 3OH-pa Ligandes (schwarz)

### Umsetzung mit Vanadiumpentaoxid und Perchlorsäure

Die Darstellung des Komplexes mit Vanadiumpentaoxid in stark perchlorsaurem Milieu (pH 0.4) führte zur Bildung von Oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinamid)vanadium(V)perchlorat Dihydrat. Es wurde Vanadiumpentaoxid mit einem 10-fachen Überschuss an Wasserstoffperoxid unter Eiskühlung umgesetzt, wobei sich Oxoperoxoaquavanadium-Komplexe bilden. Zu dieser Lösung wurde eine äquimolare Menge an 3-Hydroxypicolinamid hinzugefügt und mit Perchlorsäure solange versetzt, bis sich der Ligand vollständig aufgelöst hatte. Dabei sank der pH Wert von 1 bis auf 0.4. Es konnte ein hellroter Feststoff erhalten einen werden. Die weist Zusammensetzung Elementaranalyse Komplex der [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O aus. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des gelösten Feststoffs in D<sub>2</sub>O zeigt zwei Signale bei -586 und -607 ppm (Abbildung 62).



Abbildung 62: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> Komplexes

#### Umsetzung mit Kaliummetavanadat tert-Butylhydroperoxid und Perchlorsäure.

Haloperoxidasen und einige ihrer Modellkomplexe haben auch eine Sulfidoxidase-Aktivität. Als Oxidationsmittel kann hierbei neben anorganischen auch organisches Peroxid dienen. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, ob auch organische Peroxide an Vanadiumkomplexe koordinieren, um auf diesem Wege die aktive Spezies bei der Substrat-Oxidation zu bilden. Es wurden auch Synthesen mit *tert*-Butylhydroperoxid durchgeführt.
	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz C
KVO <sub>3</sub>	1 mmol	1 mmol	1 mmol
ЗОН-ра	1 mmol	2 mmol	5 mmol
HClO <sub>4</sub>	2 mL	2 mL	2 mL
tert-BuOOH	1 mL	1 mL	1 mL

Tabelle 16: Übersicht über Reaktionsansätze mit tert-Butylhydroperoxid

Die Umsetzungen wurden als Eintopfreaktion unter Eiskühlung durchgeführt, unter Zugabe der Reaktanten in der folgenden Reihenfolge: H<sub>2</sub>O, KVO<sub>3</sub>, 3OH-pa, HClO<sub>4</sub>, *tert*-BuOOH. Die Zugabe von *tert*-BuOOH in den Ansätzen A und B führe zu Schaumbildung und Verfärbung nach grün/braun bzw. grün innerhalb kurzer Zeit. Nur bei Ansatz C kam es nicht zu einer Farbveränderung. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum dieses Ansatzes zeigte zwei Signale. Das Signal bei -530 ppm kann [VO(*tert*-BuOO)(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]<sup>2+</sup>, das bei -588 ppm [VO(*tert*-BuOO)(3OH-pa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> zugeordnet werden.



Abbildung 63: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der *tert*-Butylhydroperoxidhaltiger Probe des Ansatzes C

#### C.2.6 Oxovanadium Komplexe mit 3-Hydroxypicolinsäure

Für die Darstellung von  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]$  wurde Vanadiumpentaoxid in Wasser mit Wasserstoffperoxid gelöst und mit einer Lösung der äquimolaren Mengen an 3-Hydroxypicolinsäure und Tetrabutylammoniumhydroxid versetzt. Die Mischung färbte sich sofort tiefrot, und nach kurzer Zeit fiel ein roter Niederschlag aus. Die Zusammensetzung entspricht dem Komplex  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]$ . Das IR-Spektrum zeigt alle charakteristischen Banden für einen Oxomonoperoxovanadium(V)-Komplex<sup>87</sup>. Die V=O Schwingung liegt bei 957 cm<sup>-1</sup> und überlappt mit der O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub> Schwingung bei 945 cm<sup>-1</sup>. Die V-O<sub>p</sub> Schwingung tritt bei 575 cm<sup>-1</sup> auf. Die anderen charakteristischen Banden sind die Carboxylatschwingungen  $v(CO_2^{-}asym)$  1640 cm<sup>-1</sup> und  $v(CO_2^{-}sym)$  1472 cm<sup>-1</sup>. Die Differenz zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen Carboxylatschwingung von 168 cm<sup>-1</sup> spricht für die einzähnige Koordination des Carboxylats.



Abbildung 64: IR-Spektrum des Komplexes [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

Im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des isolierten und wieder gelösten Komplexes treten zwei Signale auf: ein Hauptsignal bei –597 ppm mit der integralen Intensität 89.5%, und ein kleineres Signal bei –574 ppm mit der integralen Intensität 10.5%.





Das Hauptsignal ist dem anionischen Komplex  $[VO(O_2)(3OH\text{-pic})_2]^2$  zuzuordnen, das kleine Signal entweder einem Isomeren oder einem Zersetzungsprodukt.

Vom gelösten Komplex wurden auch Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die pH-Werte wurden durch Zugabe verdünnter  $HClO_4$  bzw. methanolischem [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]OH eingestellt.

pН	δ( <sup>51</sup> V) [ppm]						
0.8	-540	-575	-596			-627	
1			-596				
1.3		-575	-596			-627	
1.55			-596			-626	
1.7			-596			-627	
1.88		-574	-596			-626	-693
3.1			-596	-606	-615	-626	-693
12.4						-626	-767

Tabelle 17: <sup>51</sup>V-NMR chemische Verschiebungen für Komplex [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>] bei verschiedenen pH-Werten

Nach einigen Tagen fielen aus der tiefroten Methanol/Wasser Lösung Einkristalle aus, die in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n kristallisierten. Die Kristallstrukturanalyse von  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]$  weist Fehlordnungen auf: Die Peroxogruppe (O2, O3) und die doppelt gebundene Oxogruppe (O1) sind so fehlgeordnet, dass die Besetzung durch die Peroxogruppe in der äquatorialen Ebene 76% entspricht. In 24% des Moleküls steht die Peroxogruppe in axialer Position und die Oxogruppe äquatorial. Im Kation sind die Methylgruppen C144 und C124 zu 24% bzw. 38%, die Methylengruppe C123 zu 24% fehlgeordnet. Die Struktur konnte bis zu einem R-Wert  $[I > 2\sigma(I)]$  von R1=0.0590, wR2=0.1443 verfeinert werden. Die Koordinationsgeometrie der Hauptkomponente entspricht der pentagonalen Bipyramide, mit dem  $\eta^2-O_2^{2-}$ , den Stickstoffatomen der Pyridin-Ringe, und dem Sauerstoff der Carboxylatfunktion aus einem der Liganden in der äquatorialen Ebene. In der axialen Position *trans* zum doppelt gebundenen Sauerstoff befindet sich der Sauerstoff der anderen Carboxylatgruppe. Die wichtigsten Abstände sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] für				
[N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ][VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pic) <sub>2</sub> ]				
V1-01	154.3(5)	V1-N2	213.9(3)	
V1-O2	186.9(3)	02-03	135.2(4)	
V1-O3	185.5(3)	C12-O7	125.5(4)	
V1-O4	218.0(3)	C12-O8	124.5(4)	
V1-07	209.1(3)	C6-O4	126.4(4)	
V1-N1	212.9(3)	C6-O5	125.1(4)	

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen für [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>] in [pm]

Das Vanadiumatom liegt 28.41 pm oberhalb der Ebene O2-O3-N1-O7-N2. Der Winkel zwischen den zwei füngliedrigen Ringen V1-N1-C5-C6-O4 und V1-N2-C11-C12-O7 beträgt 85.14°. Der Winkel zwischen dem axialen fünfgliedrigen Ring V1-N1-C5-C6-O4 und der pentagonalen Ebene O2-O3-N1-O7-N2 beträgt 87.89°.



Abbildung 66: XSHELL-Zeichnung des Komplexen [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

Auch in dieser Kristallstruktur finden sich ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen. Die Waserstoffbrücken sind in der Abbildung 67 mit Punktlinien dargestellt, und die Bindungsabstände in Tabelle 19 aufgelistet.

Wasserstoffbrückenbindungen [pm]			
O5 H1-O6	256.9		
O8 H2-O9	257.1		
O2 H7A-C7	269.8		
O4 H8A-C8	323.0		
O3 H12D-C121	335.1		
O5 H13D-C131	356.3		
O3 H13F-C132	350.9		
O8 H14D-C141	353.8		
O1 H1A-C1	273.5		

Tabelle 19: Bindungsabstände für die Wasserstoffbrücken für [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>] in [pm]



Abbildung 67: Struktur des komplexen Anions mit Wasserstoffbrückenbindungen

Anschließend wurde eine Thermoanalyse des Komplexes  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]$ durchgeführt. Hierfür wurde die Substanz mit einem Temperaturprogramm von 30 °C bis 850 °C mit der Heizrate 2.5 K/min unter Luft erhitzt und die Zersetzung gravimetrisch verfolgt. In der thermogravimetrischen Analyse lässt sich bei ca. 120 °C eine erste Massenabnahme beobachten. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um ein Äquivalent die Kristallwasser: Massenabnahme beträgt 3.16% (berechnet für  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]H_2O: 2.91\%)$ . Ab 160 °C bis 470 °C erfolgt im wesentlichen eine stetige Massenabnahme (72.96% bis 440 °C), die der Zersetzung der organischen Bestandteile entspricht. Ab dieser Temperatur ist kein Massenverlust mehr zu beobachten. Der Rest an Masse von 29.3% stimmt mit dem erwarteten V2O5 Endprodukt überein.



Abbildung 68: Thermische Analyse des Komplexes [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

## Darstellung von [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>]

Für die Umsetzung wurde Vanadiumpentaoxid mit *n*-Tetrabutylammoniumhydroxid aufgeschäumt und weiter mit 3-Hydroxypicolinsäure versetzt. Diese Lösung wurde fünf Tage lang leicht erwärmt. Es fiel ein gelber Feststoff der Zusammensetzung  $[N(n-C_4H_9)_4][VO_2(3OH-pic)_2]$  aus. Im IR-Spektrum treten die charakteristischen Banden für die COO<sup>-</sup> Funktion (1637 cm<sup>-1</sup>, 1379 cm<sup>-1</sup>) und die V=O Schwingung (922 cm<sup>-1</sup>) auf.



Abbildung 69: IR-Spektrum des [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>] Komplexes

Im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ hergestellten Lösung tritt nur ein Signal bei -529 ppm auf. Dieses Signal ist dem anionischen Komplex [VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zuzuordnen.



Abbildung 70: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ Lösung des [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>] Komplexes

Nimmt man ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der isolierten und sodann in D<sub>2</sub>O gelösten Verbindung  $[N(n-C_4H_9)_4][VO_2(3OH-pic)_2]$  auf, so erhält man zwei Signale (Abbildung 71). Diese Signale entsprechen, wie in der Peroxo-Form des Komplexes ( $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]$ ), zwei Isomeren mit unterschiedlicher Anordnung der beiden Liganden.



Abbildung 71: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O gelösten [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>] Komplexes

Mit dieser peroxidfreien Verbindung wurde der Existenzbereich der Isomeren mittels der <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Messtemperaturen untersucht (Abbildung 72). Alle Messungen wurden nach einer konstanten zehnminütigen Wartezeit zur Äquilibrierung durchgeführt. Die Messtemperaturen betrugen 293, 313, 323, 333, 343 und 353 K. In allen Spektren treten die Signale bei -510 bzw. -528 ppm mit unterschiedlicher Intensität auf. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Intensität des Signals bei -528 ppm, und es bilden sich neue Vanadiumspezies (-538 und -546 ppm).



Abbildung 72: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>] Komplexes bei versch. Temperatur

Abschließend wurde eine thermische Analyse des Komplexes  $[N(n-C_4H_9)_4][VO_2(3OH-pic)_2]$ durchgeführt (Abbildung 73). Hierzu wurde die Substanz mit einem Temperaturprogramm von 30 °C bis 850 °C und einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt und die Zersetzung gravimetrisch verfolgt sowie die Zersetzungsprodukte massenspektrometrisch detektiert (Abbildung 74).



Abbildung 73: Thermoanalyse des Komplexes [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>]



Abbildung 74: Massenspektrum der Zersetzungsprodukte

Die Zersetzung beginnt bei ca. 250 °C. Die Zersetzungsprodukte sind im wesentlichen H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. Oberhalb ca. 475 °C finden keine Zersetzungen mehr statt. Es hat sich V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gebildet, und laut DTA erfolgt bei 665 °C eine Veränderung der isomorphen Struktur des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### Darstellung von NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

Aus der Umsetzung von Ammoniummetavanadat mit Wasserstoffperoxid und 3-Hydroxypicolinsäure in wässriger Ammoniak-Lösung und anschließender Zugabe von Salzsäure wurde die Verbindung der Zusammensetzung NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O erhalten.



Die von diesem Komplex isolierten Kristalle eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex  $NH_4[VO(O_2)(3OH\text{-pic})_2] \cdot H_2O$  zeigt die typische Anordnung für Oxomonoperoxovanadium-Komplexe. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Struktur weist keine Fehlordnung auf und konnte bis zu einem R-Wert  $[I \ge 2\sigma(I)]$  von R1 = 0.0436, bzw. wR2 = 0.0916 verfeinert werden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle des NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O.



Abbildung 75: XSHELL Zeichnung des Komplexes NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die beiden Liganden bilden zwei fünfgliedrige Chelatringe, die zueinander in einem Winkel von 80.20° liegen. Die fünf Atome in der pentagonalen Ebene (O12, O11, N3, O14 und N4) sind beinahe koplanar. Das Vanadiumatom liegt 25.77 pm oberhalb der Ebene O12-O11-N3-O14-N4 in Richtung auf den axialen, doppelt gebundenen Sauerstoff O10. Der Ligand mit den Koordinationsatomen N3 und O13 (der fünfgliedrige Chelatring V1-O13-C6-C5-N3) liegt zu der pentagonalen Ebene (O12-O11-N3-O14-N4) in einem Winkel von 89.94°.

In der Struktur sind die Wasserstoffbrückenbindungen sehr ausgeprägt (s. Abbildung 76; dargestellt als Punklinien). Das Netzwerk der Wasserstoffbrücken wird insbesondere im Bereich der Peroxo-Gruppe durch die Anwesenheit eines Kristallwassermoleküls und des Ammonium-Kation gebildet.



Abbildung 76: Wasserstoffbrücken-Netzwerk im Komplex NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O

Wasserstoffbrückenabstände				
O2H12-N1	282.1(4)			
O10H20-C1	297.6(3)			
O12H3-O2	287.9(3)			
O12H11-N1	289.5(4)			
O12H25-C7	275.1(3)			
O13H14-N1	299.3(4)			
O15H23-O16	258.6(3)			
O18H28-O17	263.3(3)			

Tabelle 20: Wasserstoffbrückenabstände in pm

Ausgewählte Bindungslängen [pm] für				
NH <sub>4</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pic) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O				
V1-O10	159.4(2)	V1-N4	214.1(2)	
V1-011	189.29(19)	011-012	142.6(2)	
V1-012	188.22(19)	C6-O13	125.9(3)	
V1-013	222.0(2)	C12-O14	127.6(3)	
V1-014	205.2(19)	C6-O15	126.1(3)	
V1-N3	210.6(2)	C12-O18	124.4(3)	

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungsabstände in pm

Wie Tabelle 22 zeigt, weisen die beiden Anionen  $[VO(O_2)(3OH\text{-pic})_2]^{-}$  vergleichbare Bindungslängen auf.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] für				
NH <sub>4</sub> [VO(O <sub>2</sub> )(3	OH-pic) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	[N( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> [V	O(O <sub>2</sub> )(3OH-pic) <sub>2</sub> ]	
V1-O10	159.4(2)	V1-O1	154.3(5)	
V1-O11	189.29(19)	V1-O2	186.9(3)	
V1-O12	188.22(19)	V1-O3	185.5(3)	
V1-O13	222.0(2)	V1-O4	218.0(3)	
V1-O14	205.2(19)	V1-07	209.1(3)	
V1-N3	210.6(2)	V1-N1	212.9(3)	
V1-N4	214.1(2)	V1-N2	213.9(3)	
011-012	142.6(2)	02-03	135.2(4)	
C6-O13	125.9(3)	C12-O7	125.5(4)	
C6-O15	126.1(3)	C12-O8	124.5(4)	
C12-O18	124.4(3)	C6-O4	126.4(4)	
C12-O14	127.6(3)	C6-O5	125.1(4)	
O16-C4	135.4(3)	O6-C4	133.9(4)	
О16-Н23	84	O6-H1	81.6(10)	
O17-C10	134.3(3)	O9-C10	134.6(5)	
O17-H28	84	09-Н2	82.2(11)	

Tabelle 22: Vergleich der zwei Oxomonoperoxovanadium Komplexe mit 3-Hydroxypicolinat

## Darstellung von [VO(tert-BuOO)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

Für diese Umsetzung wurde Kaliummetavanadat unter Eiskühlung mit *tert*-Butylhydroperoxid, 3-Hydroxypicolinsäure und Perchlorsäure versetzt. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum zeigt drei Signale.



Abbildung 77: <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum des *tert*-Butylhydroperoxidhaltiger Probe mit 3-Hydroxypicolinat

Das Signal bei -531 ppm entspricht der Spezies  $[VO(tert-BuOO)(H_2O)_x]^{2+}$ , und die zwei Signale bei -591 und -620 ppm zwei isomeren neutralen Komplexen  $[VO(tert-BuOO)(3OH-pic)_2].$ 

## C.2.7 Kalium-oxomonoperoxo-N-(2-pyridylmethyl)-iminodiacetatovanadat

Zur Darstellung von K[VO(O<sub>2</sub>)pda] wurden äquimolare Mengen an wässriger Lösung von Kaliummetavanadat und N-(2-Pyridylmethyl)-iminodiessigsäure gelöst in Kaliumhydroxid mit dem 10-fachen Überschuss an Wasserstoffperoxid-Lösung umgesetzt. Diese Suspension wurde mit Perchlorsäure auf pH 3 angesäuert.

Mit diesem Liganden sind früher schon Oxovanadium(IV bzw. V) Komplexe mit folgender Struktur erhalten und publiziert worden<sup>88,89</sup>:



Zwei sehr ähnliche Liganden, N-(6-Aminopyridylmethyl)iminodiessigsäure und N-(6-Amino-3-bromopyridylmethyl)iminodiessigsäure, wurden in Synthesen von Butler mit Kaliummetavanadat und Wasserstoffperoxid in saurem Medium eingesetzt<sup>54</sup>.



Diese zwei anionischen Oxo-monoperoxovanadium-Komplexe zeigen ein ausgeprägtes Wasserstoffbrücken-Netzwerk im Bereich der Peroxo-Gruppe und der Aminogruppe am Pyridinring. Auf der Basis der vorgenannten Strukturen wird für die Verbindung K[VO(O<sub>2</sub>)pda] die folgende Struktur erwartet:



Im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der in situ hergestellten Lösung treten zwei Signale auf. Das Signal bei –543 ppm entspricht  $[VO(O_2)(H_2O)_x]^+$ , das Signal bei –574 ppm dem gewünschten anionischen Komplex  $[VO(O_2)pda]^-$ .

# C.3 Toxizitäts- und insulinmimetische Tests an ausgewählten Oxoperoxovanadium(V)-Komplexen

Im Kontext der insulinmimetischen Wirkung vieler Vanadiumverbindungen, die im Rahmen eines COST-Programmes (COST D21-0009-01: Insulin-mimetic Vanadium Compounds) untersucht werden, an dem unsere Arbeitsgruppe maßgeblich beteiligt ist, wurden ausgewählte Peroxovanadiumkomplexe hinsichtlich ihrer Cytotoxizität und ihres Potenzials zur Stimulierung der Glucoseaufnahme *in vitro* untersucht.

Die Toxizitätstest wurden an Simian-Virus (SV) modifizierter Fibroblasten von Mäusen (Zelllinie SV 3T3) mit einigen Peroxokomplexen für Inkubationszeiten von 12, 24, 36 und 72 Stunden durchgeführt. SV-transformierte Fibroblasten haben einen den Adipocyten (Fettzellen) ähnlichen Metabolismus, insbesondere was den Glucosestoffwechsel anbelangt. Die Vitalitätstests wurden durch anschließende Zugabe des Farbstoffs Trypanblau durchgeführt. Dieser Farbstoff durchdringt nur die Zellmembranen lebender Zellen. Als Vanadiumkomplexe wurden K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida], K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa], K[VO(O<sub>2</sub>)ada] und ein in situ vorbereitetes Reaktionssystem aus Vanadat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ala-His getestet<sup>90</sup>.



Abbildung 78: Bezüglich Toxizität getestete Vanadiumverbindungen

Bei Vanadiumkonzentration unter 0.01 mM und Inkubationszeiten von 12, 24 und 36 Stunden haben alle Zellen überlebt (Abbildung 79); die getesteten Vanadiumkomplexe sind in diesem Konzentrationsbereich also nicht toxisch. Bei Vanadiumkonzentrationen von 0.1 mM nach 12, 24 und 36 Stunden überleben ca. 40 bis 80 % der getesteten Zellen. Bei höheren Vanadiumkonzentrationen sind unabhängig von der Inkubationszeit fast alle Zellen abgestorben.



Abbildung 79: In vitro Toxizitätstests

Daraus geht hervor, dass:

- die Toxizität der Vanadiumkomplexe mit zunehmender Inkubationszeit zunimmt;
- die Toxizität mit abnehmender Vanadiumkonzentration sinkt;
- fast alle getesteten Vanadiumkomplexe bei c(V) = 1 mM toxisch, bei c(V) = 0.01 mM hingegen nicht-toxisch sind;
- kein markanter Unterschied in der Toxizität der getesteten Oxo-peroxovanadiumkomplexe besteht.

Die Peroxokomplexe wurden weiterhin auf ihre insulinmimetische Wirkung<sup>91</sup> (*in vitro* Stimulierung der Glucoseaufnahme und des Glukoseabbaus) hin untersucht, auch hier wieder unter Verwendung der Fibroblasten-Zelllinie SV 3T3. Die Zellen wurden hierzu 24 Stunden in insulinfreiem Medium gehalten und sodann für drei Stunden mit der Vanadiumverbindung inkubiert. Die Bestimmung der Glucoseaufnahme und des Glucoseabbaus erfolgte mittels des MTT-Test-Essays im Labor von Prof. Beate Meyer, bcm-research, Entrischenbrunn. In diesem Test werden die Reduktionsäquivalente, die durch den Glucoseabbau enstehen, am Ende der Atmungskette durch Reduktion des gelben Farbstoffes MTT zu Formazanblau elektronenabsorptions-spektroskopisch bestimmt. Hohe Absorption entspricht effektiver Glucoseaufnahme durch die Zelle. Die Ergebnisse sind in Abbildung 80 zusammengestellt, und zwei Kontrollgruppen gegenübergestellt. In einer der Kontrollen ("Insulin") wurde mit Insulin anstatt mit der Vanadiumverbindung inkubiert, in der anderen Kontrollgruppe ("Control") wurden weder Insulin noch Vanadiumverbindungen eingesetzt.



Abbildung 80: In vitro Tests zur insulinmimetischen Wirkung von Oxoperoxovanadium-Komplexen

Bei nicht toxischen Konzentrationen (unterhalb 50  $\mu$ M) zeigen die Vanadiumkomplexe mit Ausnahme von K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)nta] eine dem Insulin vergleichbare Effizienz<sup>92</sup>.

#### C.4 Vanadatabhängige Bromoperoxidase aus Ascophyllum nodosum

#### C.4.1 Isolierung und Aufreinigung der Bromoperoxidase

Die Peroxidasen sind, wie in der Einleitung bereits im Einzelnen ausgeführt, Enzyme, die Oxidationsreaktionen organischer Substrate unter Verwendung von Peroxid als Oxidationsmittel (Oxogruppen-Überträger) katalysieren, wobei sie im allgemeinen eine hohe Spezifität bezüglich des Elektronenakzeptors aufweisen. Die Braunalge *Ascophyllum nodosum* gehört zur Klasse *Phaeophyceae*, Familie *Fucaceae* (Le Jol, 1863). Sie wächst im Tidenbereich felsiger Küsten des Nordatlantiks, etwa in Teilen Englands, Irlands, Frankreichs, Portugals und auch an der Ostküste Amerikas.

Bei der Isolierung von Enzymen aus Phaeophyceen ergeben sich verschiedene Probleme. In den Algen kommen zum Teil in großen Mengen phenolische Inhaltsstoffe vor. Als Gerbstoffe können sie Proteine denaturieren. Weiter wird die Isolierung der Enzyme aus den Algen durch Schleimstoffe gestört, vor allem durch die Alginsäuren, die diese Algen in großer Menge enthalten. Es soll dahingestellt bleiben, ob die Hemmung der Transaminase durch Extrakte tatsächlich auf den Gehalt an Schleimen zurückzuführen ist. Sie stören zumindest die Zerkleinerung der Zellen und erschweren die Aufarbeitung der extrem viskosen Extrakte. Alginsäuren können mit den Peroxidasen hochmolekulare Aggregate bilden.

Bei der Isolierung der Bromoperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* wurde zunächst die Methode benutzt, die MURPHY & HEOCHA<sup>93</sup> eingesetzt haben. Wegen des hohen Anteils an polymeren Phenolen, mussten die Extraktionsbedingungen jedoch modifiziert werden. Die Aufreinigung erfolgte durch verschiedene Extraktionen mittels Zweiphasen-Systemen, gefolgt von mehreren chromatographischen Trennschritten.

Das Algenmaterial wurde in der Umgebung der Station Biologique Roscoff / Bretagne in Frankreich gesammelt. Es wurde Algenmaterial verwendet, das frei von makroskopischen Epiphyten waren. Die Proben wurden umgehend ins Labor transportiert, mit filtriertem Meerwasser gewaschen und rasch in dünnen Schichten bei -18 °C eingefroren. Gefrorene Proben wurden zur Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig gebracht, wo das Algenmaterial weiter schonend in einer Gefriertrocknungsanlage bei einer maximalen Plattentemperatur von -20 °C und einem Druck ca. 10<sup>-1</sup> Torr getrocknet wurde. Dieses gefriergetrocknete Material wurde bei -18 °C gelagert.

Das getrocknete Material wurde – unter ständiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff – mit einer Ultrazentrifugalmühle (Fa. Retsch) auf eine Korngröße < 0.12mm Ø zerkleinert. Die Mühle wurde in Verbindung mit einem Windabscheider benutzt und das Mahlwerk laufend mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die fein gepulverten Proben wurden mit der 5- bis 6-fachen Menge (w/v) kalten Acetons fünfmal extrahiert. Die Lösungen wurden jeweils durch Zentrifugieren (15 min bei 30.000 g) abgetrennt, und das Probenmaterial in einer Gefriertrocknungsanlage über Nacht getrocknet. Diese tiefgefrorenen Proben von *A. nodosum* stellte Dr. Hans Vilter, Fachhochschule Trier, zur Verfügung.

Die anfänglichen Arbeiten zur Proteinaufreinigung von *A. nodosum* wurden im Technikum in der Abteilung BVT der GBF in Braunschweig durchgeführt. Das Schema der Aufreinigung ist in Abbildung 81 dargestellt. Das gefriergetrocknete Algenpulver (11.8 kg) wurde in einer wässrigen Lösung aus Dikaliumhydrogenphosphat, Kaliumhydroxid, Thioglycerol und 400 L Wasser aufgenommen und über Nacht durchgemischt. Der Zellaufschluss dieser Suspension erfolgte mit einer Kolloidmühle und einem Hochdruckhomogenisator der Firma Gaulin, Belgien. In einem dreistufigen Flüssig/Flüssig-Extraktionsprozess wurde die Isolierung der Peroxidasen fortgesetzt.

Unter Zugabe von Polyethylenglykol PEG 1550 wurden im ersten Schritt die Peroxidasen, Phenole und Chlorophyll von den Alginaten und Fucanen durch Extraktion in die Oberphase des PEG-1550/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> Systems getrennt. Aufgrund der effektiven Zellwandzerstörung ergibt sich eine drastische Viskositätszunahme in der Unterphase, so dass die Oberphase mit einem Durchflussseparator problemlos von der Unterphase abgetrennt werden konnte. Nach der Abtrennung der ersten Unterphase wurden die Peroxidasen durch Zugabe von 40 kg MgSO<sub>4</sub> in 80 L H<sub>2</sub>O pro 100 L Oberphase von den Phenolen, Chlorophyll, und anderen Substanzen in die zweite Unterphase extrahiert. Die Abtrennung der zweiten Unterphase erfolgte über Nacht in zwei Standzylindern. Um die Peroxidasen von MgSO<sub>4</sub> zu trennen, wurden sie im letzten Extraktionsschritt durch Zugabe von 20 kg PEG-1550/0.48 kg Tris/60 kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 L Wasser pro 100 L Unterphase in die dritte Oberphase überführt. Nach Phasentrennung über Nacht wurde die Oberphase durch Zentrifugation möglichst vollständig von der Unterphase abgetrennt. Die Gewinnung der Peroxidasen aus dieser Oberphase erfolgte in einem explosionsgeschütztem Raum durch eine Aceton-Fällung mit 300 L Aceton pro 100 L Oberphase.





Abbildung 81: Vorreinigung von Ascophyllum nodosum aus gefriergetrocknetem Algenpulver; Flussdiagramm der Vorreinigung und der Isolierung des Enzyms ausgehend von gefriergetrocknetem Algenpulver.

Durch wiederholtes Auflösen in Tris-Puffer A und anschließender Zentrifugation wurde versucht, das Präzipitat wieder zu lösen, um die Peroxidasen möglichst vollständig von noch vorhandenem Salz, PEG und Aceton abzutrennen. Zu dieser Fraktion wurde 1 mL 20 mM NaVO<sub>3</sub>-Lösung gegeben und über Nacht im Kühlraum belassen. Diese mit Vanadat versehene Fraktion mit einem Volumen von ca. 2.5 L war Ausgangspunkt für die nun beschriebene chromatographische Feintrennung (Abbildung 82).





Abbildung 82: Feintrennung und Isolierung des Enzyms aus Ascophyllum nodosum

Das weitere Aufreinigungsverfahren wurde mittels Säulenchromatographie im Institut für Biochemie und Molekularbiologie der Universität Hamburg durchgeführt. Nach jedem chromatographischen Trennschritt folgten Bestimmungen der Peroxidase-Aktivität und des Proteingehaltes, um sicherzustellen, dass alle enzymhaltigen Fraktionen gesammelt wurden. Zwischen der ersten hydrophoben Interaktionschromatographie und anionischer Austauschchromatographie wurde die Rekonstitutionsdialyse mit dreifachem Badwechsel durchgeführt. Zur Rekonstitution des Holoenzyms wurden die proteinreichsten Fraktionen einer Dialyse unterworfen. Die Proteinproben wurden jeweils dreimal gegen einen vanadathaltigen Tris-Puffer dialysiert. Dabei wurden die Proben rekonstituiert. Die Dialysen erfolgten über 24 Stunden bei einer Temperatur von 4 °C im Kühlraum. Das Volumen der Dialysebäder betrug jeweils 5 L Wasser, dem 5 mL 20 mM NaVO<sub>3</sub> und 1 g Tris zugesetzt waren. Als Dialyseschläuche kamen Fabrikate der Firma Milipore mit Ausschlussgrößen von 30 kD zum Einsatz. Der jeweilige Schlauchquerschnitt richtete sich nach dem zu dialysierenden Volumen. Vor dem Gebrauch wurden die Dialyseschläuche 15 min in 1 mM EDTANa<sub>2</sub>-Lösung (Titriplex III) erhitzt. Die dialysierten Proben wurden getrennt auf Proteingehalt und enzymatische Aktivität überprüft.

Nach dem letzten chromatograpischen Schritt, der hydrophoben Interaktionschromatographie, folgte speziell die Identifikation der Isoenzyme durch elektrophoretische Kontrolle. Die Elektrophorese auf nativen Polyacrylamid-Gelen ist eine sehr empfindliche Reinheits- und Homogenitätsprüfung von Proteinen (Abbildung 83)



Abbildung 83: Elektrophoretische Auftrennung unter nativen Bedingungen der zwei proteinreichsten Proben nach dem letzten Schritt der Feinisolierung

Das native PAGE der beiden proteinreichsten Fraktionen, die jeweils in drei verschiedenen Konzentrationen aufgetragen wurden, zeigte das Isoenzym mit einer Molmasse 120 kD (Homodimer). Neben dem Isoenzym sind geringe Verunreinigungen oder Abbauprodukte als Schweifbildung detektierbar.

Die Aufkonzentrierung wurde mittels Ultradiafiltration bei einer Ausschlussgrenze von 30 kD durchgeführt. Es wurde 1.85 mL hochreinen Enzyms mit einer Proteinkonzentration von 33.3 mg/mL und einer spezifischer Aktivität von 800 U<sup>#</sup> erhalten.

**Biochemische Methoden** 

Quantitative Bestimmung des Proteingehaltes und der Peroxidaseaktivität in Lösungen

Bestimmung des Proteingehaltes nach WARBURG & CHRISTEN (1941)<sup>94</sup>

Der Proteingehalt wurde mittels der Absorptionen bei 280 und 260 nm bestimmt. Er ergibt sich aus folgender Gleichung:

Proteingehalt  $[mg/mL] = 1.55 E_{280} - 0.76 E_{260}$ 

#### Nachweis der peroxidaseabhängigen Oxidation von Iodid; Triiodid-Test

Zur routinemäßigen Bestimmung der Peroxidaseaktivität (PO-Aktivität) wurden folgende Standardbedingungen gewählt:

Testpuffer:

Citrat-Phosphat Puffer pH 6.2 (18.77 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 6.51 g Zitronensäure auf 1 L Wasser) *Substrat:* 

0.80 mM Wasserstoffperoxid-Lösung (680 µL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 250 mL Wasser)

6.0 mM Kaliumiodid-Lösung (8.3 g KI auf 250 mL Wasser)

Das Gesamtvolumen des Testansatzes betrug 3.3 mL. Es wurden 3 mL Citrat-Phosphat-Puffer mit 100  $\mu$ L 0.80 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100  $\mu$ L 6.06 mM KI Lösung und 100  $\mu$ L Testfraktion vermischt und bei 350 nm die Extinktionsänderung gegen einen peroxidasefreien Vergleich gemessen. Eine solche Vergleichsmessung ist erforderlich, da Iodid auch nicht-enzymatisch durch Wasserstoffperoxid oxidiert wird. In der Vergleichsprobe wurde die Testfraktion durch 100  $\mu$ L Wasser ersetzt. Eine 0.80 mM Wasserstoffperoxid-Lösung zeigt ohne Pufferzusatz und ohne Kaliumiodid eine Veränderung der Extinktion von 1.16 bei 240 nm.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Absorptionsänderung (dE/dt) steht mit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (d $[H_2O_2]/dt$ ) nach BJÖRNSEN (1968) in folgender Beziehung:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{\frac{dE}{dt}}{\varepsilon_M} \left(1 + \frac{K}{[I^-]}\right)$$

Als molare Extinktion des Triiodids wurde  $\varepsilon_M = 26400 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  zu Grunde gelegt. Als Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

$$I_2 + I^- \Leftrightarrow I_3^-$$

wurde von K =  $1.3 \cdot 10^{-3}$  M ausgegangen (Björksten 1968). Daraus folgte unter den obigen Standardbedingungen für den Ausdruck die Gleichung:

$$\frac{\varepsilon_M}{1 + \frac{K}{[I^-]}} = 21737 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

Die Enzymmenge im Testansatz, die unter den Standardbedingungen eine Änderung der Wasserstoffperoxidkonzentration von 10<sup>-6</sup> M.min<sup>-1</sup> verursachte, wurde als Aktivität 1mU<sup>#</sup> definiert.

#### Bestimmung der spezifischen Aktivität

$$SpezifischeAktivität = \frac{Aktivität / ml}{Proteingehalt / ml}$$

Bestimmung der Aktivität pro mL

Aktivität / 
$$ml = \frac{\Delta E}{\Delta t} \cdot 0.1518218 \cdot Verdünung$$

#### RZ – Reinheitszahl

Die Peroxidasefraktionen können mit Chlorophyllen und Hämoproteinen (Cytochrom-P<sub>450</sub>) verunreinigt sein. Zur Charakterisierung der Reinheit von Hämoproteinen wird die Reinheitszahl benutzt.

$$RZ = \frac{A_{(410nm)}}{A_{(280nm)}}$$

Die Absorption bei 410 nm ist typisch für porphinogene Systeme. Je größer *RZ*, umso höher ist der Anteil an Hämoproteinen. Die hier gefundenen Reinheitszahlen waren sehr klein, die Beimischungen von Hämoproteinen waren somit vernachlässigbar.

#### Reinigung und Konservierung der Säule

Zur Reinigung der chromatographischen Säulen wurden folgende Lösungen verwendet:

- 1. 6 M Harnstoff, ca. ein Säulenvolumen
- 2. 0.05 M Tris-Puffer pH 9, ca. zwei Säulenvolumina
- 3. dd H<sub>2</sub>O, ca. drei Säulenvolumina

Zum Konservieren der Säule wurde jeweils die stationäre Phase mit 0.05 M Tris / 30% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt.

## **Native-PAGE nach LAEMMLI**

Die elektrophoretische Auftrennung von Proteinen gemäß ihrer Molmasse erfolgte mit einem diskontinuierlichen System nach Laemmli<sup>95</sup> in einer senkrechten Minigel-Elektrophorese-Einheit (MightySmall, Hoefer Scientific Instruments, San Francisco, USA) bei einer Stromspannung von 80-190 V und einer Stromstärke von 4-16 mA unter Wasserkühlung. Die benutzten Gele hatten eine Dicke von 0.75 mm. Die Dimension des Trenngels betrug 6 x 10 cm, das mit einem 2 cm hohen Sammelgel überschichtet wurde. Bei 7.5% Acrylamid liegt der lineare Trennbereich im Bereich von 30 bis 150 kD. Das molare Verhältnis von Bisacrylamid zu Acrylamid beträgt 1:29. Nach erfolgter Polymerisation wurde die Oberkante zweimal mit Wasser gewaschen, mit einem 3%-igen Sammelgel überschichtet und erneut 2 Stunden polymerisiert. Das Trenngel enthielt 375 mM Tris/HCl, 0.07 % (v/v) TMEDA und 0.03 % (w/v) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Ammoniumpersulfat, APS) bei einem pH Wert von 8.8. Das Sammelgel enthielt 125 mM Tris/HCl, 0.07 % (v/v) TMEDA, und 0.03 % (w/v) APS bei einem pH-Wert von 6.8.

#### Trenngel: 7.5 %-iges Gel

7.5 mL 30 % Acrylamid, 7.5 mL Trenngelpuffer, 15 mL H<sub>2</sub>O, 150  $\mu$ L APS (frisch vorbereitet),15  $\mu$ L TMEDA.

#### Sammelgel: 3%-iges Gel

2 mL 30 % Acrylamid, 5 mL Sammelpuffer, 12.8 mL  $H_2O$ , 100  $\mu$ L 10% APS Lösung, 10  $\mu$ L TMEDA. Die so vorbereiteten Lösungen waren für einen Ansatz für 5 Gelkammern ausreichend.

Trenngelpuffer 4x ohne SDS (Natrium-dodecylsulfat):

1.5 M Tris-HCl Puffer pH 8.8

Sammelgelpuffer 4x ohne SDS:

0.5 M Tris-HCl Puffer pH 6.8

Tankpuffer:

0.125 M Tris-Puffer Lösung, 0.96 M Glycin pH 8.3

Alle Proben und Pufferlösungen wurden steril filtriert und bei 4 °C für kurze Zeit aufbewahrt. Zum Visualisieren des nativen PAGE Gels wurde 10  $\mu$ L 0.2% Bromphenolblau-Lösung benutzt.

## C.4.2 XAS-Spektroskopie

Die XAS-Spektroskopie unterteilt sich in EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) und NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) bzw. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Die XAS ist eine Röntgenspektroskopie, bei der mittels Absorption eines Energiequants aus dem kurzwelligen Röntgenbereich (Synchrotronstrahlung) ein Elektron aus einer inneren Schale des so gen. Absorberatoms mobilisiert wird. Dieses Elektron kann auf einer unbesetzten oder nur teilbesetzten äußeren Schale landen, oder emittiert werden. In letzterem Falle erfolgt die weitere Beschreibung im Sinne einer Elektronenwelle.

Diese das Absorberatom verlassende Elektronenwelle (Primärwelle) trifft dann auf ein oder mehrere Nachbaratome und induziert dort eine Sekundärwelle, die wiederum auf das Absorberatom zuläuft und dort mit der Primärwelle interferiert.<sup>96</sup> Diese Information wird dem <u>EXAFS</u>-Bereich des Gesamtspektrums entnommen. Durch Laufzeit und Wechselwirkung mit den Nachbar- (Liganden-)atomen ist die Sekundärwelle phasenverschoben, und es ergeben sich je nach Energie und Wellenlänge unterschiedliche Interferenzmuster. Durch die Natur der rückstreuenden Atome und damit durch ihren Abstand zum Absorberatom wird die Phase und die Amplitude der Sekundärwelle definiert. Man erhält so exakte Aussagen über die Entfernung der Ligandenatome vom betrachteten Zentralatom (dem Absorberatom), sowie – weniger genau – über die Koordinationszahl und indirekt auch über die geometrische Anordnung. Nach Übertragung in den *k*-Raum und Fourier-Transformation des EXAFS-Spektrums erhält man eine Ortsfunktion, die eine Pseudoradialelektronendichte der Umgebung des Absorberatoms beschreibt.

Über die K-Kante (Ionisation aus der K-Schale) des Nahkantenbereich (<u>XANES</u> bzw. <u>NEXAFS</u>) sind Informationen über die effektive Kernladung des Absorberatoms zugänglich und damit über dessen Wertigkeit (Oxidationsstufe) und die summarische Elektronegativität des Ligandensatzes. Im Kantenbereich tritt immer dann, wenn das Paritätsverbot nicht oder nicht streng zutrifft, ein Vorkantenpeak auf. Bei Ionisation aus der K-Schale und einem Atom der 3d-Reihe entspricht der Vorkantenpeak einem  $1s \rightarrow 3d$  Übergang. Über dessen Intensität sind wiederum indirekt Aussagen über die Molekülgeometrie zugänglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden XAS-Untersuchungen an Enzymproben aus der Bromoperoxidase von *Ascophyllum nodosum* (AnI) vorgenommen, um Aussagen über den Bindungsmodus des Substrats Bromid bzw. Iodid zu erhalten. Die Messungen wurden am Vanadium als Absorberatom durchgeführt. Alle Proben wurden in 0.1 M Tris/HCl Puffer, pH 8.1, vermessen. Folgende Messungen wurden durchgeführt (die Konzentrationsangaben sind Endkonzentrationen):

- AnIa: 80 µL Enzym, 1mM, ohne Substrat
- AnIb: 88.15 µL Enzym (1.05 mM) + 1.85 µL KBr (0.5mM)
- AnIc: 86.5 µL Enzym (1.03 mM) + 3.7 µL KBr (1mM)
- AnId: 78.9 µL Enzym (0.94 mM) + 11.1 µL KBr (3mM)
- AnIe: 86.15 µL Enzym (1.02mM) + 3.85 µL KI (1mM KI)

Nach den Messungen wurden Proteingehalte und Aktivitäten bestimmt, um festzustellen, ob die Proben unter dem Einfluss der harten Röntgenstrahlung Schaden genommen hatten. Durch die Bestrahlung war ein Verlust von ca. 50% der Aktivität zu verzeichnen. Da während der Messung aber größere Probenbereiche abgetastet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass keine Artefakte vermessen worden waren.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildung 84 bis Abbildung 90 dokumentiert und werden weiter unter kommentiert.



Abbildung 84: Übersicht über die Gesamtspektren aller 5 Proben



Abbildung 85: Nahkantenbereich der 5 Proben (Vorkantenpeak und K-Kante)



Abbildung 86: EXAFS-Bereich für die Probe AnIa im k-Raum mit Fit (gestrichelt)



#### Abbildung 87:

EXAFS-Bereich für die Probe AnIa, Fourier-transformiert, mit Bandenzuordnung (angegeben sind die tatsächlichen Abstände; die "apparent distances" liegen um ca. 0.7 Å zu tieferen Werten verschoben)



#### Abbildung 88:

EXAFS-Bereich für die Probe AnIb. Die gepunktete Linie repräsentiert den Fit bei ausschließlicher Berücksichtigung des V…Br-Abstandes. Hiermit ist sichergestellt, dass die bei einer "apparent distance" von 3.5 Å auftretende Bande (tatsächlicher Abstand ca. 4.2 Å) zumindest partiell einem V…Br-Abstand zugeordnet werden kann



Abbildung 89: EXAFS-Bereich für die Probe AnId. s.a. die Erläuterung in der Legende zu Abbildung 88



Abbildung 90: EXAFS-Bereich für die Probe AnIe. s.a. die Erläuterung in der Legende zu Abbildung 88

Die Nahkantenbereiche der Enzymproben (Abbildung 84 und Abbildung 85) weisen einen deutlichen Vorkantenpeak bei 5469 eV auf. Dies ist zu erwarten, da unter der für das Vanadium im Enzym vorliegenden Geometrie (VNO4; trigonale Bipyramide) bzw. lokalen Symmetrie (maximal  $C_3v$ ) das Paritätsverbot für den 1s $\rightarrow$ 3d Übergang praktisch aufgehoben ist. Der Vorkantenpeak zeigt zusätzlich eine Feinstruktur (vergl. Abbildung 85), die auf die Aufhebung der Entartung der d-Niveaus hinweist. Die Wendepunkte der K-Kanten bzw. deren Maxima liegen für alle Proben einheitlich bei 5481 bzw. 5484 eV. Dies entspricht dem Vorliegen von V<sup>V</sup> in einer von Sauerstoff-funktionellen Liganden dominierten Koordinationssphäre und schließt eine direkte Koordination von Bromid oder Iodid aus. Das wird bestätigt durch die EXAFS-Bereiche (Abbildung 87 bis Abbildung 90); für die Zuordnung s. insbesondere Abbildung 88): Der bei 1.96 Å liegende Peak kann mit einer NO<sub>4</sub>-Koordinationssphäre gefittet werden. Ein direkter V-Br-Abstand, der bei 2.5 Å zu erwarten wäre, tritt nicht auf. Der Peak bei 2.79 Å ist Abständen zu Kohlenstoffatomen in zweiter Sphäre, insbesondere dem Imidazolylrest des in axialer Position koordinierenden Histidins zuzuordnen. Ein Peak bei 4.19 Å schließlich korreliert mit einem in der Peripherie liegenden Brom. Ein entsprechender V.-Br Abstand konnte früher schon durch XAS mit Brom als Absorberatom gefunden werden<sup>97</sup> und liegt dort, wo sich im aktiven Zentrum ein Serinrest aus der Proteinmatrix befindet. Interessanterweise tritt dieser Peak bereits in der Probe AnIa auf, die nicht mit Bromid versetzt wurde. Hier muss also davon ausgegangen werden, dass, wahrscheinlich im Rahmen der Aufarbeitung des Enzyms, "Kontamination" mit Bromid vorlag. Die Differenzierung zwischen Bromid in den Proben AnIa-AnId und Iodid in der Probe AnIe ist trotz des etwas größeren V…I Abstandes 4.58 gegenüber 4.2-4.4 Å nicht hinreichend signifikant. Die Fit-Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Probe Nr.	V:Br <sup><i>a</i></sup>	Atomsorte <sup>b</sup>	Anzahl	Abstand /Å	$\sigma^{2 c}$
AnIa <sup>d</sup>	1:0	O/N	5	1.974	0.010
		С	7	2.763	0.004
AnIb	1:0.5	O/N	5	1.974	0.012
		С	10	2.786	0.001
		Br	0.5	4.182	0.001
AnIc	1:1	O/N	5	1.977	0.002
		С	8	2.786	0.018
		Br	1	4.189	0.003
AnId	1:3	O/N	5	1.989	0.014
		С	7	2.759	0.014
		Br	3	4.389	0.001
AnIe	1:1 (V:I)	O/N	5	1.974	0.015
		С	10	2.727	0.026
		Ι	1	4.575	0.001

Tabelle 23: Ergebnisse aus den Fits zu den EXAFS-Spektren der Proben AnIa-AnIe

<sup>*a*</sup>Extern zugesetzt. <sup>*b*</sup>Der Einfachheit halber wurden im Fit für die um 2.8 Å liegende 2. Koordinationssphäre nur Kohlenstoffatome berücksichtigt. Wahrscheinlich sind hier aber auch Wassermoleküle beteiligt. <sup>*c*</sup>Debye-Waller Faktor. <sup>*d*</sup>Der Fit wurde ohne Brom durchgeführt.

## C.4.3 NMR-Untersuchungen an der Bromoperoxidase

Vor 15 Jahren in der Arbeitsgruppe bereits durchgeführte <sup>51</sup>V-NMR-Untersuchungen des Enzyms bei 15.97 MHz an einem Varian Wide-line Spektrometer (DP 60) hatten ungewöhnliche chemische Verschiebungen um –1100 bis –1200 ppm ergeben<sup>98</sup>, für die eine Erkärung ausgeblieben war. Vanadium in einer durch sauerstofffunktionelle Liganden dominierten Umgebung zeigt chemische Verschiebungen, die zwischen –450 und –580 ppm liegen.

Die Versuche wurden daher mit der in dieser Arbeit beschriebenen Präparation des Enzyms aus Ascophyllum nodosum wiederholt. Als Messinstrument diente hierbei ein Bruker MSL 400 Festkörperspektrometer (Messfrequenz für <sup>51</sup>V: 105.194 MHz), Institut für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund (Prof. Boddenberg/Dr. Große). Die Enzymprobe wurde in einer Konzentration von 0.15 mM in Tris-Puffer pH 8.0 bei 297 K vermessen. Als Probenröhrchen diente ein NMR-Röhrchen mit den Abmessungen 5 x 30 mm, das senkrecht zum Magnetfeld nicht-rotierend montiert wurde. Abbildung 1 zeigt das phasenkorrigierte Gesamtspektrum über einen Sweep-Bereich von 250.000 Hz. Neben der Resonanz für <sup>23</sup>Na (aus dem Glas) und dem sehr scharfen Signal für Spuren freien Vanadats ( $HVO_4^{2-}$ ; -555 ppm) tritt ein breites Signal (Halbwertsbreite 8600 Hz) bei –930 ppm auf. Signale in vergleichbaren Lagen wurden auch bei Transferrin-gebundenem Vanadat beobachtet, wenn dieses mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt wurde<sup>99</sup>. Es liegt danach nahe, die Resonanz einem Peroxovanadatkomplex der Bromoperoxidase zuzuordnen, wie er in der Peroxoform der Chloroperoxidase aus Curvularia *inaequalis* gefunden wurde<sup>66</sup>, in der Vanadium in tetragonal-pyramidaler Form als {VO(OH)(O<sub>2</sub>)(His)} vorliegt. Diese Erklärung erfordert allerdings die *in situ* Bildung von Peroxid, da der Enzymprobe in dieser ersten Messphase kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt worden war. Eine denkbare - allerdings spekulative - Bildung von Peroxid könnte durch die folgende Reaktionsabfolge repräsentiert sein:

$$2 \operatorname{HVO}_{4}^{2-} + 4 \operatorname{H}_{2}O \rightarrow 2 \operatorname{VO}^{2+} + \operatorname{H}_{2}O_{2} + 8 \operatorname{OH}^{-}$$
$$\operatorname{HVO}_{4}^{2-} + \operatorname{H}_{2}O_{2} \rightarrow \mathbf{HVO}_{2}(O_{2}) + 2 \operatorname{OH}^{-}$$
$$2 \operatorname{VO}^{2+} + \frac{1}{2}O_{2} + 5 \operatorname{OH}^{-} \rightarrow 2 \operatorname{HVO}_{4}^{2-} + 3 \operatorname{H}^{+}$$
Im ersten Schritt wird OH<sup>-</sup> (gebildet durch  $HVO_4^{2^-} + H_2O \leftrightarrow H_2VO_4^- + OH^-$ ) durch V<sup>V</sup> gemäß 2 OH<sup>-</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> zu Wasserstoffperoxid oxidiert, V<sup>V</sup> (in Form von Vanadat) dabei zu V<sup>IV</sup> (in Form von Vanadylionen) reduziert. Es folgen die Bildung einer Peroxovanadium-Spezies und die Rückoxidation von Vanadyl zu Vanadat durch Luftsauerstoff.



Abbildung 91: <sup>51</sup>V-NMR der Bromoperoxidase aus *A. nodosum*. Das linke Signal entspricht der <sup>23</sup>Na-Resonanz aus dem Glas des Probenröhrchens

Wird die Enzymprobe mit  $H_2O_2$  versetzt, so treten zwei Signale auf (Abbildung 92). Wegen der erforderlichen langen Messzeit von 50 Stunden spiegelt dieses Spektrum den Zustand wider, der sich während zweier Tage einstellt. Das Signal bei ca. – 470 ppm entspricht dem, was man für ein trigonal-bipyramidales Vanadiumzentrum in einem VO<sub>4</sub>N-Umgebung erwartet<sup>100</sup>, also in der Umgebung, in der das Vanadium im aktiven Zentrum des nativen Enzyms vorliegt. Das Hochfeldsignal bei ca. – 1150 ppm, sowie die Tieffeldschulter bei ca. - 1100 ppm können versuchsweise Bis(peroxo)-Komplexen zugeordnet werden. Für Bis(peroxo)vanadate findet man gegenüber Mono(peroxo)vanadaten eine Hochfeldverschiebung von ca. 150 ppm<sup>64,56,101</sup>. Bei längeren Messzeiten verschwinden die den Peroxospezies zugehörigen Signale zugunsten des Signals bei – 470 ppm; Abbildung 93.



Abbildung 92: <sup>51</sup>V-NMR des mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzten A. nodosum Enzyms nach 50 Stunden



Abbildung 93: <sup>51</sup>V-NMR des mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzten A. nodosum Enzyms nach 72 Stunden

Des weiteren wurden <sup>17</sup>O-NMR-Spektren solcher Enzymproben aufgenommen, die mit <sup>17</sup>O angereichertem  $H_2O_2$  versetzt worden waren. Das angereicherte  $H_2O_2$ , hergestellt aus  $H_2^{17}O$  im Lichtbogen, wurde freundlicherweise von Prof. Valeria Conte, Universität Rom, zur Verfügung gestellt. Die Spektren wurden in Hamburg an einem Bruker 360 Spektrometer bei einer Messfrequenz von 48.8 MHz von Dr. Haupt aufgenommen. Ein repräsentatives Spektrum ist in Abbildung 94 gezeigt. Neben dem scharfen Signal für freies, monoprotoniertes Bis(peroxo)vanadat (HVO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>) und einem breiten Signal für

Peroxovanadat im aktiven Zentrum (bei 600 ppm) tritt ein Doppelsignal – mit gleichen Intensitäten beider Komponenten – bei etwa 270 ppm auf, das dem Hydroperoxokomplex des aktiven Zentrums zugeordnet wird (vergl. den Mechanismus der Peroxidasereaktion, Abbildung 16), und damit bestätigt, dass ein solches Intermediat für einen nukleophilen Angriff des Substrats Bromid gebildet werden kann.



Abbildung 94: 48.8 MHz <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum der *A. nodosum* Peroxidase; c(Enzym) = 0.43 mM; pH = 8.1; c(Peroxid) = 7 mM, 45% <sup>17</sup>O-angereichert

# D Zusammenfassung

Vanadat-abhängige Haloperoxidasen katalysieren die Oxidation von Halogenid zu Unterhalogeniger Säure mittels Peroxid. Im aktiven Zentrum der Peroxidasen ist Vanadat kovalent an ein Histidin der Proteinmatrix gebunden. Im Rahmen des turn-over wird ein Oxoperoxo-Komplex gebildet, der eine Oxogruppe und ein Proton auf das Substrat überträgt. In der vorliegenden Arbeit werden Oxoperoxokomplexe des Vanadiums als Modelle der Peroxoform der Peroxidasen synthetisiert und festem Zustand sowie in Lösung charakterisiert. Weiterhin wird die Bromoperoxidase aus der marinen Braunalge *Ascophyllum nodosum* isoliert und XAS- sowie NMR-Studien unterworfen.

Als Liganden wurden u.a. die in Abbildung S 1 gezeigten mehrzähnigen Aminderivate eingesetzt. Für Bis(picolyl)glycin (Hbpg) and Bis(picolyl)-β-alanin (Hbpa) wird ein modifizierter Syntheseweg - über 2-Aminomethylpyridin und Bis(pyridyl)amin - vorgestellt.



Abbildung S 1: Strukturformeln der Liganden Hbpa, Hbpg, H<sub>3</sub>cmaa, H<sub>3</sub>heida, H<sub>2</sub>pda, 3OH-Hpic und 3OH-pa

Die Umsetzung von Hbpa mit Vanadat in stark saurem Milieu führte zu Komplexen der Zusammensetzung  $[VO(O_2)Hbpa][ClO_4]\cdot 2H_2O$  (Abbildung S 2) bzw.

 $2[VO(O_2)Hbpa][CIO_4]\cdot[VO(O_2)bpa]\cdot 2.25H_2O$  (beide strukturell charakterisiert). Durch <sup>17</sup>O-NMR-Untersuchungen unter Verwendung von <sup>17</sup>O-angereichertem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnte gezeigt werden, dass kein Austausch des Peroxo-Liganden mit Peroxid aus dem Medium erfolgt. Die Umsetzungen mit H<sub>3</sub>cmaa führte zu den Komplexen M<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa(H<sub>2</sub>O)] (M = NH<sub>4</sub>, N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, K) und K[VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa(H<sub>2</sub>O)]. <sup>51</sup>V-NMR-Studien zeigten hier das Vorliegen von mindestens zwei Isomeren (*endo-* und *exo-*Formen) in Lösung, und erlauben Einblick in die relativen Stabilitäten dieser beiden Isomeren in Abhängigkeit vom pH der Lösung. Versuche, diese Komplexe in kristalliner Form zu erhalten, führten zur Bildung von Einkristallen des Dekavanadats K<sub>4</sub>[Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(µ-H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]. Schließlich ergab die Umsetzung mit H<sub>3</sub>heida den Komplex K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida]·2H<sub>2</sub>O, der ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.



Abbildung S 2: Struktur des Komplexes [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Durch die Reaktionen von Vanadat oder Vanadiumpentoxid mit 3-Hydroxypicolin-Derivaten in Gegenwart von Peroxid konnten u.a. die folgenden Komplexe erhalten werden:  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]X (X = Cl, ClO_4), [VO($ *tert* $-BuOO)(3OH-pa)_2]^{2+}, M[VO(O_2)(3OH-pic)_2] (M = N($ *n* $-C_4H_9)_4, NH_4), [VO($ *tert* $-BuOO)(3OH-pic)_2]. Die Peroxokomplexe zeigen im <sup>51</sup>V-$ NMR-Spektrum Signale bei charakteristischen Lagen zwischen –580 und –615 ppm(gegenüber den peroxidfreien, Dioxokomplexen – z.B. [N(*n* $-C_4H_9)_4][VO_2(3OH-pic)_2] mit$  $<math>\delta(^{51}V)$ -Werten um –520 ppm). Die Komplexe [N(*n*-C\_4H\_9)\_4][VO(O\_2)(3OH-pic)\_2] und [NH\_4][VO(O\_2)(3OH-pic)\_2]·H\_2O konnten wieder strukturell aufgeklärt werden (Abb. S3). Von besonderem Interesse in Hinblick auf den Modellcharakter für die Haloperoxidasen ist das Wasserstoffbrückennetzwerk im Komplex [NH\_4][VO(O\_2)(3OH-pic)\_2]·H\_2O, in das die Peroxogruppe, der Oxoligand, die OH-Gruppe des Picolinatliganden, das Kristallwasser und das Ammoniumion einbezogen sind (Abb. S4).



Abbildung S 3: Molekülstruktur der Komplexe [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>] und [NH<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (die H-Atome sind hier mit nicht abgebildet)



Abbildung S 4: Wasserstoffbrücken-Netzwerk im Komplex [NH<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O

Da in der Literatur verschiedentlich über insulinmimetische Eigenschaften insbesondere auch von Peroxo-Komplexen des Vanadiums berichtet wird, wurden ausgewählte Peroxokomplexe *in vitro* mittels Simian-Virus transformierter Fibroblasten von Mäusen (Zelllinie SV 3T3) auf ihre Cytotoxizität und insulin-mimetischen Eigenschaften (Stimulierung der Glucoseaufnahme) untersucht (bcm-research, Entrischenbrunn). Die Komplexe sind bei physiologischen Konzentrationen (10  $\mu$ M und weniger) nicht toxisch, und in der Regel in ihrer Befähigung, Aufnahme und Abbau von Glucose durch die Zellen dem Insulin vergleichbar.

In einem weiteren umfangreichen Teil der Arbeit wird die Isolierung der Bromoperoxidase aus Trockenmasse des Knotentangs (*Ascophyllum nodosum*) beschrieben, die in den Grobreinigungsschritten im Technikum der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung in Braunschweig, in der Feinreinigungsphase in der Abteilung für Biochemie des Fachbereichs Chemie in Hamburg vorgenommen wurde. Die technikumsmäßige Vorreinigung, die besonders durch die hohen Alginsäure und Polyphenolgehalte der Algen erschwert war, erfolgte in einem dreistufigen Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozess im Zweiphasensystem, die Feinreinigung durch mehrere hintereinandergeschaltete Vorgänge der hydrophoben Interaktionschromatographie und anionischen Austauschchromatographie. Nach Rekonstitution des hochgereinigten Enzyms durch Dialyse gegen Vanadat und Aufkonzentration wurden 1.85 mL (Proteingehalt 33.3 mg/mL; spezifische Aktivität 800 U<sup>#</sup>) des Isoenzyms der Molmasse 120 kD (elektrophoretisch) aus ursprünglich 11.8 kg Algentrockenmasse erhalten.

Mit Teilen dieser Enzymprobe wurden einerseits XAS-Messungen (ESRF in Grenoble) zur Substratbindung, andererseits "Festkörper"-<sup>51</sup>V-NMR-Messungen (Institut für Physikalische Chemie II, Universität Dortmund) und <sup>17</sup>O-NMR-Messungen (Hamburg) durchgeführt.

Die XAS-Messungen in Gegenwart von Bromid (oder Jodid) als Substrat ergaben im Kantenbereich einen intensitätsstarke und in mindestens zwei Komponenten aufgelösten Vorkanten-Peak, in Übereinstimmung mit der zu erwartenden niedrigen lokalen Symmetrie. Die energetische Lage des Vorkantenpeaks (und der K-Kante selbst) schließt eine direkte Koordination des Bromids an das Vanadiumzentrum aus. Das wird bestätigt durch den EXAFS-Bereich, in dem kein V-Br-Abstand gefunden wird, wohl aber eine V…Br-Distanz von 4.2 Å, die auf das Vorhandensein von Bromid im aktiven Zentrum schließen lässt. Der EXAFS-Bereich weist im Übrigen einen Peak bei 1.98 und 2.79 Å aus, die mit der Koordination von O/N in erster Sphäre bzw. leichten Atomen (C aus der organischen Matrix, O von Wassermolekülen) in zweiter Sphäre gefittet werden können.

<sup>51</sup>V-NMR-Messungen der gelartigen Lösung des Enzyms am Dortmunder Festkörper-NMR-Gerät ergab eine überraschen hohe und nur schwer interpretierbare Verschiebung von -930 ppm, die bei Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch auf -1160 zunimmt, bei mehrtägigem Stehen aber dann auf einen erwarteten Wert von -473 ppm abfällt. Die hohen Verschiebungen werden versuchsweise mit der Bildung von Mono- und Diperoxokomplexen erklärt. Das <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum einer mit angereichertem H<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>2</sub> versetzten Probe des Enzyms zeigt ein Signal für die Peroxoform des Enzyms (bei ca. 600 ppm) sowie für ein Hydroperoxoderivat (Doppelsignal bei ca. 200 ppm). Ein Hydroperoxo-Intermediat wird im katalytischen Prozess als Angriffspunkt für das nukleophile Substrat postuliert.

## E Summary

Vanadate-dependent haloperoxidases catalyse the oxidation of halide to hypohalous acid by peroxide. In the active centre, vanadate is covalently bound to a histidine of the protein matrix. In the course of the turnover, an oxo-peroxo complex forms, which transfers an oxo group and a proton to the substrate. In the present work, oxo-peroxo complexes of vanadium, serving as model compounds of the peroxo form of the peroxidases, are synthesised and characterised in the solid state and in solution. Furthermore, the bromoperoxidase from the marine brown alga *Ascophyllum nodosum* is isolated and subjected to XAS and NMR studies.

The ligands – multidentate amine derivatives – which have been employed are shown in Figure S1. For bis(picolyl)glycine (Hbpg) and bis(picolyl)- $\beta$ -alanine (Hbpa), a modified synthetic route, via 2-aminomethylpyridine and bis(pyridyl)amines, is introduced.



Figure S 1

Reaction of Hbpa with vanadate in strongly acidic media yields complexes of composition  $[VO(O_2)Hbpa][ClO_4] \cdot 2H_2O$  (Figure S2) and  $2[VO(O_2)Hbpa][ClO_4] \cdot [VO(O_2)bpa] \cdot 2.25H_2O$ (both have been structurally characterised). <sup>17</sup>O NMR in the presence of <sup>17</sup>O-enriched  $H_2O_2$ revealed that there is no exchange between coordinated peroxide and peroxide from the medium. Reaction with H<sub>3</sub>cmaa lead to the complexes  $M_2[VO(O_2)cmaa]$  (M = NH<sub>4</sub>,  $N(n-C_4H_9)_4$ , K) und K[VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa]. According to <sup>51</sup>V-NMR studies, there are at least two isomers (endo and exo form) present in solution. pH-dependent <sup>51</sup>V-NMR further allowed insight into the stability of the two forms. Efforts to obtain these complexes in crystalline form lead to formation of mono-crystals of the decavanadate the  $K_4[Na_2(H_2O)_8(\mu-H_2O)_2][V_{10}O_{28}]$ . Finally, reactions with H<sub>3</sub>heida yielded the complex  $K[VO(O_2)Hheida]$  2H<sub>2</sub>O, which was also characterised by X-ray structure analysis.



Figure S 2

By reaction of vanadate or vanadiumpentoxide with derivatives of 3-hydroxypicoline in the presence of peroxides, the following complexes have been obtained:  $[VO(O_2)(3OH-pa)_2]X$  (X = Cl, ClO<sub>4</sub>),  $[VO(tert-BuOO)(3OH-pa)_2]^{2+}$ ,  $M[VO(O_2)(3OH-pic)_2]$  (M =  $N(n-C_4H_9)_4$ , NH<sub>4</sub>),  $[VO(tert-BuOO)(3OH-pic)_2]$ . In solution, the peroxo complexes are characterised by <sup>51</sup>V-NMR signals typically between –580 und –615 ppm (compare the peroxide-free dioxo complexes, such as  $[N(n-C_4H_9)_4][VO_2(3OH-pic)_2]$ , with  $\delta(^{51}V)$  values around –520 ppm). The complexes  $[N(n-C_4H_9)_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]$  and  $[NH_4][VO(O_2)(3OH-pic)_2]\cdot H_2O$  have again been structurally characterised (Figure S3). Of particular interest with respect to the

model character of the compounds is an extended hydrogen bonding network in  $[NH_4][VO(O_2)(3OH\text{-pic})_2]$ ·H<sub>2</sub>O, involving the oxo ligand, the pending OH, the peroxo group, water of crystallisation and the ammonium counter-ion (Figure S4).



Figure S 3



Figure S 4

Peroxovanadium complexes have been reported, in several instances, to exert insulin-mimetic properties. For this reason, *in vitro* investigations (at bcm-research, Entrischenbrunn) of the cytotoxicity and insulin-mimetic properties (stimulation of glucose uptake by cells) have been investigated with Simian virus transformed mice fibroblasts (cell line SV 3T3). The complexes are non-toxic at physiological concentrations (i.e. 10  $\mu$ M and below), and most of the tested compounds are comparable to insulin in their potential to trigger glucose uptake and metabolism by the cells.

In a second extensive part of the present work, the isolation of the bromoperoxidase from freeze-dried raw material of the alga knotted wrack (*Ascophyllum nodosum*) is described. The various steps for the separation of the enzyme were carried out at the pilot plant of the Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF), Braunschweig, the purification procedures at the institute of biochemistry and molecularbiology, University of Hamburg. The separation process at the GBF, hindered by the presence of large amounts of alginic acids and polyphenols, was carried out in three steps by liquid-liquid extraction in two-phase systems, the purification by several consecutive separations through hydrophobic interaction chromatography and anionic exchange chromatography. After reconstitution of the highly purified enzyme by dialysis against vanadate and ultracentrifugal concentration, 1.85 mL (protein contents 33.3 mg/mL; specific activity 800 U<sup>#</sup>) of the isoenzyme of molecular mass 120 kD (electrophoretically) was obtained from the original amount of 11.8 kg of dried algal material.

Samples of the enzyme were subjected to XAS measurements (ESRF Grenoble) in order to study substrate binding, and to "solid state" <sup>51</sup>V-NMR (institute for physical chemistry II, Dortmund) and <sup>17</sup>O NMR (Hamburg).

The <sup>51</sup>V-NMR investigations of the gel-like enzyme solution at the solid state instrument in Dortmund afforded a surprisingly high and hardly interpretable chemical shift of –930 ppm, which still increased to –1160 ppm on addition of  $H_2O_2$ . After several days, these signals decayed in favour of an expected value of –473 ppm. The large chemical shifts are preliminarily explained by the formation of mono- and diperoxovanadium complexes. The <sup>17</sup>O NMR experiment of the enzyme in the presence of enriched  $H_2^{17}O_2$  showed a signal for the peroxo form of the enzyme at ca. 600 ppm, and a double signal at about 200 ppm for a hydroperoxo derivative. A hydroperoxo intermediate is postulated in the catalytic process for the attack of the nucleophilic substrate.

# F Experimenteller Teil

#### F.1 Physikalische Untersuchungsmethoden

## **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers vom Typ 1720 der Firma Perkin Elmer im Messbereich von 4000 bis 400 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Präpariert wurden die Substanzen als KBr-Presslinge.

## **EPR-Spektroskopie**

Die Aufnahme der EPR-Spektren erfolgte mit einem Gerät EPR-300 E der Firma Bruker bei Messfrequenzen zwischen 9.43 - 9.76 GHz (X-Band) bei Raumtemperatur in 4 mm Probenröhrchen. Die Konzentration der vermessenen Lösungen lag zwischen 1 und 10 mM Vanadium(IV).

## **NMR-Spektroskopie**

Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren erfolgte an einem hochauflösendem Spektrometer Gemini-200 BB der Firma Varian bei einer Messfrequenz von 199.9 bzw 52.6 MHz in 5 mm-Röhrchen, und an einem Spektrometer AM 360 der Firma Bruker in 10 mm-Probenröhrchen bei einer Messfrequenz von 94.7 MHz . Die <sup>17</sup>O- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren aufgenommen, im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts Universität Kiel, wurden an einem hochauflösendem Spektrometer AM 400 der Firma Bruker relativ zum externen Standard VOCl<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub><sup>17</sup>O bei einer Messfrequenz von 54.3 bzw. 105.2 MHz in 10 mm-Röhrchen aufgenommen. Die <sup>17</sup>O- und <sup>51</sup>V-,,Festkörper"-NMR-Spektren aufgenommen im Institut für Physikalische Chemie II, Universität Dortmund, wurden an einem Festkörper Bruker MSL 400 Spektrometer bei einer Messfrequenz von 105.2 MHz relativ zum externen Standard VOCl<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub><sup>17</sup>O aufgenommen.

#### Elementaranalysen

Die prozentualen Anteile der untersuchten Substanzen an den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden auf einem Gerät vom Typ CHN-O-Rapid der Firma Heraeus durch Mikroverbrennungsanalyse im der Analytik Abteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg bestimmt. Vanadium und Chlor wurde quantitativ Nasschemisch bestimmt.

## **EXAFS-Messungen**

Die Messungen erfolgten am European Synchrotron Radiation Facility ESRF in Grenoble an der Beamline ID26 durch Frau Dr. Carola Schulzke, sowie Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Prof. H. Dau von der FU Berlin. Die Messungen an der K-Kante des Vanadiums wurden mit Strahlung von etwa 5430 eV vorgenommen. Die Enzymproben wurden als ca. 1 mM Lösungen bei 20 K in Rähmchen mit Kaptonfenstern in Fluoreszenz unter Verwendung eines Multielement-Detektors vermessen. Für die Fourier-Transformation wurden Energien von  $E_0 = 5435-5479$  eV sowie jeweils k<sup>3</sup>-Gewichtung verwendet. Als Standard wurde Vanadiumfolie (in Transmission) verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmpaketen AUTOBK und FEFFIT<sup>102</sup>.

#### Thermoanalyse

Die Thermoanalysen wurden auf einem Gerät STA 409 der Firma Netzsch mit einer Kapillarkopplung zu einem Quadrole Massenspektrometer QMG 421 der Firma Balzers durchgeführt (Heizprogramm 5K/min,  $T_{min} = 30$  °C,  $T_{max} = 850$  °C)

## Röntgenstrukturanalyse

Die Messungen der Beugungsmuster erfolgten bei Raumtemperatur bzw. 153 K nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Methode mit Graphit-Monochromator auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å) oder auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma Bruker, SMART CCD mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Für die Strukturaufklärung wurden folgende Programme verwendet:

ANALYSE	Berechnung von molaren Massen und Absorptionkoefizienten <sup>103</sup>		
EXPRESS	Steuerung Enraf-Nonius CAD4 <sup>104</sup>		
CADSHEL	Datenreduktion, Umwandlung der am CAD4 gemessenen Daten		
	in das SHELX(S)-Format <sup>105</sup>		
BRUKER SMART	Steuerung des Bruker Flächenzählers		
BRUKER SHELXTL	Datenreduktion, Umwandlung der am SMART gemessenen		
	Daten ins SHELX(S)-Format		
BRUKER SAINT	Programm zum Auslesen der Frames		

BRUKER SADABS	automatische Absorptionkorektur am Bruker Diffraktometer			
XPREP	Raumgruppenbestimmung <sup>106</sup>			
SHELXS-86	Lösung des Phasenproblems <sup>107</sup>			
SHELXL-97	Verfeinerung <sup>108</sup>			
PLATON95	Molekülgeometrie, Molekülsymmetrie,	Absorptionkorrektur,		
	Molekülzeichnungen <sup>109</sup>			
BRUKER XSHELL	Strukturzeichnungen <sup>110</sup> .			

Die röntgenographische Einkristall-Strukturmessungen wurden mit folgenden Gütefaktoren definiert:

$$R1 = \frac{\sum_{h} \left\| Fo(h) \right| - \left| Fc(h) \right|}{\sum_{h} \left| Fo(h) \right|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{h} w \left[F_{o}(h)^{2} - F_{c}(h)^{2}\right]^{2}}{\sum_{h} w \left[F_{o}(h)^{2}\right]^{2}}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w [F_o(h)^2 - F_c(h)^2]^2}{(n-p)}}$$

w = Gewichtung, n = Anzahl der Reflexe, p = Anzahl der Parameter

Der Gütefaktor wR2 basiert auf den Quadraten der Strukturfaktoren und ist daher aus statistischen Gründen zwei bis dreimal so groß wie R1. Die äquivalenten Temperaturfaktoren wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors berechnet:

$$Ueq = \frac{1}{3} \sum_{i} \sum_{j} U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Alle erhaltenen Kristalldaten wurden bei der Cambridge Crystallographic Database mit Ausnahme der Verbindung  $K_4[Na_2(H_2O)_{10}]V_{10}O_{28}$  hinterlegt. Die Verbindung  $K_4[Na_2(H_2O)_{10}]V_{10}O_{28}$  wurde beim FIZ in Karlsruhe hinterlegt.

#### F.2 Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, an der Luft durchgeführt. Die Trocknung der Substanzen erfolgte im Eksikator über Kieselgel, und die Aufbewahrung im Kühlschrank bei Temperaturen bis 4 °C Grad. Einige Reaktionen wurden unter Stickstoffschutzgasatmosphäre durchgeführt.

#### Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und über frisch regeneriertem Molekularsieb (3 oder 4 Å) aufbewahrt:

Ethanol wurde mit Magnesium und Tetrachlorkohlenstoff vermischt und unter Rückfluss über Nacht erhitzt. Anschließend unter Stickstoffatmosphäre abdestiliert.

Aceton wurde 3 Tage über Calciumchlorid unter Rückfluss erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre auf Molekularsieb (4 Å) destilliert.

Acetonitril p.a. wurde 24 Stunden über Phosphorpentoxid erhitzt und auf Molekularsieb (4 Å) destilliert.

Ausgangsverbindungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, über Fachhandel (Merck, Fluka, Sigma-Aldrich u.a.) bezogen und ohne weitere Reinigung in den Synthesen eingesetzt.

#### F.3 Spezielle Darstellungsmethoden

#### F.3.1 Darstellung und Aktivierung der Liganden

#### F.3.1.1 Darstellung von 2-Aminomethylpyridin, 1

In einem 250mL-Dreihalskolben mit Stickstoffkappe und Tropftrichter wurden insgesamt 4.6 g (121 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 170 mL abs. Diethylether suspendiert; im 100 mL Tropftrichter mit Stickstoffkappe wurden 10.5 g (100 mmol) Pyridin-2-carbonitril in 50 mL abs. Diethylether gelöst. Unter starker Kühlung im Eisbad wurde das Pyridin-2-carbonitril langsam zum Lithiumaluminiumhydrid unter Rühren hinzugetropft, dabei färbte sich das Reaktionsgemisch von Grün nach Dunkelgrün bis Schwarz, und es kam dabei zu einer heftigen Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Unter Rühren und starker Kühlung im Eisbad wurde der Ansatz vorsichtig mit 100 mL Eiswasser versetzt. Dabei zersetzte sich das überschüssige, schwarze Lithiumaluminiumhydrid unter starker Wasserstoffentwicklung zu einem gelb-orangefarbenen Niederschlag von verunreinigtem Aluminiumhydroxid. Der Niederschlag wurde abfiltriert, und danach die wässrige orange-braun bis rötliche Phase im



Scheidetrichter von der gelb bis orangefarbenen Etherphase getrennt. Die wässrige Phase wurde 5mal mit jeweils 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt worden war, blieb als Rückstand ein orange-rötliches Öl zurück.

#### Ausbeute: 3.9 g (36 mmol) 36 % d. Th.

#### **Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 8.35 (d, 1H, py-H), 7.46-7.38 (t, 1H, py-H), 7.08-7.04 (d, 1H, py-H), 6.96-6.89 (t, 1H, py-H), 3.75 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-)

# F.3.1.2 Darstellung von Trihydrochlorid-bis-(2pyridylmethyl)amin, bpa·3HCl, 2



Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas durchgeführt, als Inertgas wurde Stickstoff verwendet. In einem 500 mL Dreihalskolben mit Stickstoffkappe, Rückflusskühler und 100 mL Tropftrichter wurden zu 13.4 mL (131 mmol) 2-Aminomethylpyridin, 1, gelöst in 140 mL Ethanol, 14.0 mL (131 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd in 42 mL Ethanol zugetropft. Die Lösung wurde für 45 min gerührt, wobei sich die Farbe zu Dunkelgelb änderte. Es wurden 9.87 g (261 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen zugegeben, wobei sich die Farbe zu Rot änderte. Das Gemisch wurde für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe wieder nach gelb änderte. Während der Kühlung im Eisbad wurden 14 mL konz. HCl zugetropft. Hierbei kam es zu einer heftigen Gasentwicklung und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Der Ansatz wurde über Nacht bei Eiskühlung gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Kühlschrank aufbewahrt, das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeengt. Die orang-gelbe Masse wurde mit 56 mL konz. HCl, 224 mL Ethanol und 140 mL Diethylether versetzt, wobei erneut ein weißer Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert und mit dem vorherigen Niederschlag vereint. Die Niederschläge wurden in 110 mL Wasser gelöst und mit konz. NaOH versetzt, bis der pH-Wert bei ca. 11 war. Die wäßrige Phase wurde 5 mal mit je 55 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden im Vakuum abgezogen und das resultierende gelbe Öl im Eisbad in 224 mL Ethanol und 56 mL konz. HCl gelöst. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden 140 mL Diethylether zugegeben und

die Lösung über Nacht stehen gelassen. Der am nächsten Tag entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

# Ausbeute: 29.5 g (95.6mmol) 73 % d. Th. Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm]: 8.83 - 8.80 (d, 2H, py-*H*), 8.34 - 8.25 (t, 2H, py-*H*), 8.10 - 8.07 (d, 2H, py-*H*), 7.81 - 7.74 (t, 2H, py-*H*), 4.63 (s, 4H, -C*H*<sub>2</sub>-)

Elementaranalyse für  $C_{12}H_{13}N_3$ ·3HCl (M = 310.6 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 12.69 (13.33), C 43.65 (46.40), H 5.54 (5.84)

## F.3.1.3 Darstellung von Bispicolylamin, bpa, 3



4.5 g (15 mmol) bpa·3HCl wurden in 20 mL Wasser gelöst und so lange mit konz. Natronlauge versetzt, bis die Lösung stark basisch war. Die Lösung wurde vier mal mit je 40 mL Dichlormethan ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt, wobei ein gelblicher Sirup entstand.

## **Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm]: 8.53 - 8.51 (m, 2H, py-*H*), 7.81 - 7.72 (m, 2H, py-*H*), 7.50-7.46 (m, 2H, py-*H*), 7.28 - 7.22 (m, 2H, py-*H*), 3.86 (s, 4H, -C*H*<sub>2</sub>-), 3.15 (s, 1H, -N-*H*)

# F.3.1.4 Darstellung des Trihydrochlorids von [2-(2-Pyridyl)ethyl](2-pyridylmethyl)amin, pepa·3HCl, 4

In einem 100mL-N2-Rundkolben, ausgestattet mit

Rückflusskühler und Stickstoffkappe, wurden 6.0 mL (50 mmol) 2-Aminoethylpyridin in 25 mL abs. Ethanol gelöst. Im Tropftrichter wurde 4.8 mL (50 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd in 50 mL abs. Ethanol suspendiert und danach bei Raumtemperatur langsam zu der Lösung von 2-Aminoethylpyridin tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 Stunden wurde die Lösung auf Raumtemperatur mit Eis abgekühlt und mit 3.8 g (100 mmol) Natriumborhydrid unter Stickstoff versetzt. Nach 5 Stunden Stehen wurden 21 mL 37% HCl bei Eiskühlung tropfenweise zugegeben. Es kam zu einer heftigen Gasentwicklung, wobei sich ein weiß-gelblichen Niederschlag bildete. Diese Suspension wurde unter Eiskühlung über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde über eine



Stickstoff-Fritte abfiltriert, und das Filtrat mit 6 mL absol. Ethanol versetzt. Das Filtrat wurde wiederum ins Tiefkühlfach gestellt. Es entstand erneut ein Niederschlag der ebenfalls über eine Stickstoff-Fritte abgesaugt wurde. Die vereinigten Niederschläge wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.60 g (21.5mmol) 43%d. Th.

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm]: 8.81-8.79 (m, 2H, py-*H*), 8.58-8.49 (m, 1H, py-*H*), 8.36-8.28 (m, 1H, py-*H*), 8.11-8.07 (m, 2H, py-*H*), 7.98-7.91 (m, 1H, py-*H*), 7.82-7.76 (m, 1H, py-*H*), 5.78 (s, 1H, N-*H*), 4.55 (s, 2H, py-CH<sub>2</sub>-N), 3.65-3.53 (t, 4H, py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, <sup>3</sup>J<sub>(py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N) = 10.9 Hz).</sub>

## F.3.1.5 Darstellung von Bispicolylglycin, Hbpg, 5



6.20 g (20 mmol) bpa·3HCl, **2**, und 2.80 g (20 mmol)

Bromessigsäure wurden unter Stickstoff in 30 mL abs. Ethanol gelöst. 12.5 mL (9.08 g, 90 mmol) Triethylamin wurden zugesetzt und die Mischung über Nacht unter Rückluss erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt und das ausgefallene Triethylammoniumbromid abfiltriert. Die Lösung wurde mit Diethylether versetzt und für mehrere Tage im Eisschrank aufbewahrt, wobei das Produkt ausfiel.

Ausbeute: 1.03 g (4 mmol) 20 % d. Th.

#### **Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: 8.24 - 8.23 (m, 2H, py-*H*), 7.65 - 7.56 (m, 2H, py-*H*), 7.21 - 7.12 (m, 4H, py-*H*), 4.14 (s, 4H, py-CH<sub>2</sub>-), 3.46 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>carb</sub>.)

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3409 v(N-H), 2918 v(O-H), 1692 v(C=O), 1602 v(C=N).

Elementaranalyse für  $C_{14}H_{15}N_3O_2$  (M = 257.2 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 15.79 (16.33), C 64.55 (65.36), H 6.29 (5.88)

## F.3.1.6 Darstellung von Bispicolyl-β-alanin, Hbpa, 6

3.10 g (10 mmol) Bispicolylamin-Trihydrochlorid wurden unter

Stickstoff mit 1.53 g (10 mmol) 3-Brompropionsäure in 30 mL abs. Ethanol suspendiert<sup>78</sup>.

с́оон

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Anschließend werden 6 mL (43 mmol) Triethylamin zugegeben, wobei sich die Salze lösten. Die Lösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde sodann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei das Triethylammoniumchlorid / Triethylammoniumbromid ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat auf 0 °C gekühlt. Da kein weiterer Niederschlag entstand, wurde Diethylether zugetropft und die Lösung im Eisschrank aufbewahrt, bis das Produkt ausfiel.

Ausbeute: 680 mg (2.5mmol) 25 % d. Th.

## **Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: 8.56 - 8.53 (m, 2H, py-*H*), 7.94 - 7.85 (m, 2H, py-*H*), 7.51 - 7.43 (m, 4H, py-*H*), 4.50 - 4.48 (s, 4H, -*CH*<sub>2</sub>-), 3.54 - 3.47 (t, 2H, -*CH*<sub>2</sub>-), 2.70 - 2.63 (t, 2H, -*CH*<sub>2</sub>-) IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 2832 v(O-H), 1705 v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1431 v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)

Elementaranalyse für  $C_{15}H_{17}N_3O_2$  (M = 271.3 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 15.10 (15.49), C 65.74 (66.40), H 6.55 (6.32)

# F.3.1.7 Darstellung von N-(2-Pyridylmethyl)iminodiessigsäure, H<sub>2</sub>pda, 7



6.6 g (50 mmol) Imminodiessigsäure wurde unter starkem Rühren in 40 mL 2.5 M Kaliumhydroxid (100 mmol) und 60 mL Ethanol gelöst. Innerhalb von zehn Minuten wurden 8.2 g (50 mmol) 2-Chlormethylpyridin in 40 mL 2.5 M Kaliumhydroxid (100 mmol) dazugetropft. Nach 5 Stunden Rühren bei 70 °C wurden 40 mL 2.5 M Kaliumhydroxid (100 mmol) hinzugegeben und für weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Feststoff wurde in 50 mL Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 1.5 angesäuert. Der erhaltene weiße Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4 g (17.8 mmol) 35.7 % d. Th.

## **Charakterisierung:**

IR (KBr)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2906 v(-CH<sub>2</sub>-), 1718 v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1609, 1515 v(-N-), 1437 v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>); 1283 v(C-N), 773 (4 benachb. arom. C-H)

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: 7.8 (m, 1 H, py-*H*), 7.7 (m, 1 H, py-*H*), 7.5 (m, 1 H, py-*H*), 6.7 (d, 1H, py-*H*), 4.2 (s, 2 H, py-CH<sub>2</sub>-), 3.7 (s, 4 H, -CH<sub>2</sub>-).

## F.3.2 Darstellung der Oxo-peroxovanadium(V)-Komplexen

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Komplexe im Exsikkator getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt.

## F.3.2.1 Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)bpg],

## Oxomonoperoxo-bis(picolyl)glycinatovanadium(V)

138 mg (1 mmol) Kaliummetavanadat wurde unter ständigem Rühren in einem 50 mL Becherglas in 10 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung bei 0 °C eine leicht bräunliche Lösung aus 257 mg (1 mmol) Hbpg, **5**, gelöst in 2 mL Wasser gegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich zu gelblich und wurde für 30 Minuten weiter gerührt. Von dieser Lösung wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen (1). Die Lösung wurde weiter verarbeitet, indem im Eisbad 1.00 mL 30%-iges  $H_2O_2$  zugegeben wurde. Es ergab sich eine sofortige Farbänderung zu rot. Nach 5 Minuten fiel ein roter Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Ethanol gewaschen. Es wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen (2). Das Filtrat wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Nach mehreren Tagen fiel ein hellorange-roter Niederschlag aus.

Ausbeute: 150 mg (0.4mmol) 40% d. Th.

## Charakterisierung:

(1) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: -508 [VO<sub>2</sub>(bpg)]

(2) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: -596 [VO(O<sub>2</sub>)(bpg)]

<sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD) δ [ppm]: -583 [VO(O<sub>2</sub>)(bpg)]

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1626  $v_{as}$ (COO<sup>-</sup>), 1610 v(C=C), 1385  $v_{s}$ (COO<sup>-</sup>), 947,933 v(V=O), 909 (O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub>), 570 v(V-O<sub>p</sub>)

Elementaranalyse für  $C_{14}H_{14}N_3O_5V \cdot 1.5H_2O$  (M = 382.2 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 10.46 (11.00), C 42.08 (43.90), H 4.57 (4.50).

## F.3.2.2 Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>,

## $Oxomonoperoxo-bis (picolyl) - \beta - alanin-vanadium (V) - perchlorat$

28 mg (0.2 mmol) Kaliummetavanadat wurde unter ständigem Rühren in einem 25 mL Becherglas in 15 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C eine leicht gelbliche Lösung aus 54 mg (0.2 mmol) Hbpa, **6**, gelöst in 5 mL Wasser gegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich nach Dunkelgelb. Der pH lag bei 8.5. Es wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen (1). Die Lösung wurde weiter verarbeitet, indem im Eisbad 0.5 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben wurden. Es ergab sich eine sofortige Farbänderung zu Orange, nach einer Stunde war die Lösung rot. Der pH sank auf 7.1. Der pH wurde durch Versetzen mit verd. 8 mM HClO<sub>4</sub> weiter bis auf 1.7 reduziert. Die rund 20 mL Lösung wurden aufgeteilt in zwei Lösungen zu je ~10 mL. Die erste Lösung wurde ohne weitere Behandlung in den Tiefkühlschrank gestellt. Zu dem zweiten Ansatz wurden zuerst rund 5 mL Ethanol getropft, wobei wenig orangefarbener Niederschlag entstand. Es wurde von beiden Ansätzen jeweils ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen (2). Nach 1.5 Monaten waren orangefarbene Kristalle zusammen mit einigen weißen Kristallen (vermutlich Kaliumperchlorat) gewachsen.

Ausbeute: 20 mg (0.04mmol) 20% d. Th.

## Charakterisierung:

[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>

(1) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -623 [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]<sup>+</sup>

(2) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  [ppm]: -609.8 [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]<sup>+</sup>

<sup>13</sup>C-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: 59 (*C*H<sub>2</sub>), 69 (*C*H<sub>2</sub>), 126 (*C*<sub>ar</sub>), 128 (*C*<sub>ar</sub>), 145 (*C*<sub>ar</sub>), 150 (*C*<sub>ar</sub>), 163 (*C*OOH)

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: 9.288-9.260 (m, 2H, py-*H*), 8.195-8.111 (m, 2H, -py-*H*), 7.757-7.687 (m, 4H, py-*H*), 5.544 (s, 2H, py-CH<sub>2</sub>-N), 5.466 (s, 2H, py-CH<sub>2</sub>-N), 2.943-2.887 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 1.694-1.638 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>carbox</sub>.)

## F.3.2.3 Darstellung von K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa],

## Dikalium-oxomonoperoxo-R,S-N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat

690 mg (5 mmol) Kaliummetavanadat wurde in 20 mL Wasser gelöst und mit 0.75 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermischt. Nach 10 min Rühren wurde 960 mg (5 mmol) H<sub>3</sub>cmaa zugegeben und weitere 10 min gerührt. Danach wurde der pH mit 2 M Kaliumhydroxid auf 4.1 eingestellt. Es entstand eine dunkelrote Lösung. Diese Lösung wurde in einem geschlossenen Gefäß in den Kühlschrank gestellt. Nach 24 Stunden Stehen wurden ca. 40 mL abs. Ethanol zugegeben bis die Lösung trübe wurde. Während dieser Zeit bildete sich allmählich ein orangefarbener Niederschlag, der abfiltriert und im Exsikator getrocknet wurde. Die Lösung wurde für Kristallisationsversuche nach der Diffusionsmethode in ein zweischenkliges Schlenkrohr gegeben.

Verwendete Alkohole für die Kristallzüchtung:

Methanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Isoamylalkohol, tert-Butylalkohol

Ausbeute: 760 mg (2 mmol) 40% d. Th.

#### **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>10</sub>VK<sub>2</sub> (M = 383.21 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 3.54 (3.65), C 18.73 (18.78), H 1.92 (2.1), V 12.96 (13.29).

#### F.3.2.4 Darstellung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)cmaa],

#### Diammonium-oxomonoperoxo-R,S-N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat

590 mg (5 mmol) Ammoniummetavanadat wurden unter Eiskühlung mit 0.6 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 5 mL Wasser vermischt. Nach 10 min Rühren wurde diese Lösung zu 960 mg (5 mmol) H<sub>3</sub>cmaa gelöst in 15 mL 25% Ammoniak zugegeben und weitere 10 min gerührt. Danach wurde der pH mit 2 M HClO<sub>4</sub> auf 4.4 eingestellt. Es entstand eine dunkelrote Lösung. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise vorgekühltes Ethanol so lange zugegeben bis die gesamte Lösung trübe wurde. Die Lösung wurde sodann in einem geschlossenen Gefäß in den Kühlschrank gestellt. Nach 24 Stunden war ein orange-roter Niederschlag entstanden, der abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen wurde.

Ausbeute: 450 mg (1.32 mmol) 26% d. Th.

#### **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>V (M = 341.1 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 12.19 (12.31), C 20.95 (21.11), H 4.66 (4.73), V 14.40 (14.94).

## F.3.2.5 Darstellung von K[VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa],

#### Kalium-oxomonoperoxo-R,S-N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat

690 mg (5 mmol) Kaliummetavanadat wurde in 20 mL Wasser gelöst und mit 0.75 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermischt. Nach 10 min Rühren wurde 960 mg (5 mmol) H<sub>3</sub>cmaa zugegeben und weitere 10 min gerührt. Danach wurde der pH mit 2 M HClO<sub>4</sub>-Lösung auf 2.5 eingestellt. Es entstand eine dunkelrote Lösung. Zu dieser Lösung wurde in einem geschlossenen Gefäß tropfenweise vorgekühltes Ethanol so lange zugegeben bis die gesamte Lösung trübe wurde. Die Lösung wurde in den Kühlschrank gestellt. Nach 24 Stunden Stehen hatte sich ein leicht orangefarbener Niederschlag gebildet, der abfiltriert wurde.

Ausbeute: 360 mg (1 mmol) 20% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>10</sub>VK (M = 361.13 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 3.58 (3.88), C 19.79 (19.94), H 2.81 (2.51), V 13.85 (14.11).

## F.3.2.6 Darstellung von [N-(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)Hcmaa],

#### Tetrabutylammonium-oxomonoperoxo-R,S-N-(carboxymethyl)-aspartatovanadat

360 mg (2 mmol) Vanadiumpentoxid wurde in 2.6 mL (4 mmol) 10%  $[N-(n-C_4H_9)_4]OH$  und 10 mL Wasser gelöst. Weiter wurden unter Rühren 760 mg (4 mmol) H<sub>3</sub>cmaa zugegeben und weitere 10 min gerührt. Danach wurden 0.6 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben. Der pH lag bei 2.7. Die Lösung wurde in den Kühlschrank gestellt. Nach 3 Tagen war ein gelblicher Niederschlag entstanden, der abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen wurde.

Ausbeute: 360 mg (0.66 mmol) 15% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für  $C_{22}H_{46}N_2O_{10}V$  (M = 548.37 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 4.88 (5.11), C 48.44 (48.14), H 8.17 (8.27), V 9.47 (9.29).

## F.3.2.7 Darstellung von K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)nta],

## Dikalium-oxomonoperoxonitrilotriacetatovanadat

695 mg (5 mmol) Kaliummetavanadat wurde unter ständigem Rühren in einem 50 mL Becherglas in 30 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 3.00 mL 30%  $H_2O_2$  und eine Lösung aus 956 mg (5 mmol) Nitrilotriessigsäure (H<sub>3</sub>nta) gelöst in 5 mL Wasser (mit soviel KOH-Lösung, dass sich der Feststoff eben löst) gegeben. Es entstand ein hellgelber Niederschlag. Der pH betrug 6.5. Der für die Reaktion notwendige pH-Wert von 2.9 wurde durch Zugabe von verd. HCl eingestellt. Es wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Lösung wurde über Nacht in den Kühlschrank. Nach 24 Stunden wurden ca. 30 mL Ethanol zugegeben. Es bildete sich ein orangener Niederschlag, der abfiltriert und mit einer kleinen Menge kaltem Ethanol gewaschen wurde.

Ausbeute: 360 mg (0.66 mmol) 15% d. Th.

## Charakterisierung:

<sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  [ppm]: -554 [VO(O<sub>2</sub>)nta]<sup>-</sup> IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1640 v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1394 v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 948,924 v(V=O), 911 (O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub>), 554 v(V-O<sub>p</sub>) Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>11</sub>K<sub>2</sub>V (M = 401.3 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 3.68 (3.50), C 18.53 (18.00), H 1.92 (2.51)

## F.3.2.8 Darstellung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)nta],

#### Diammonium-oxomonoperoxonitrilotriacetatovanadat

590 mg (5 mmol) Ammoniumummetavanadat wurde unter ständigem Rühren in einem 50 mL Becherglas in 10 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C eine Lösung aus 956 mg (5 mmol) Nitrilotriessigsäure (H<sub>3</sub>nta) gelöst in 5 mL Wasser (mit soviel Ammoniak, dass sich der Feststoff eben löst) gegeben. Zu dieser Lösung wurde 1.00 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung gegeben und ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen.

Ausbeute: 360 mg (0.66 mmol) 15% d. Th.

#### **Charakterisierung:**

<sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: -556 [VO(O<sub>2</sub>)nta]<sup>-</sup>

#### F.3.2.9 Darstellung von K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida],

#### Kalium-oxomonoperoxo-(N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetato)vanadat

278 mg (2 mmol) Kaliummetavanadat wurde unter ständigem Rühren in einem 50 mL Becherglas in 10 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung eine Lösung aus 354 mg (2 mmol) N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure gelöst in 5 mL Wasser gegeben. Die Lösung blieb zunächst farblos und färbte sich dann langsam leicht gelblich. Es wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen (1). Danach wurden 0.50 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Die Lösung wurde auf je 5-10 mL aufgeteilt und die eine Hälfte unbehandelt in den Kühlschrank gestellt. Von dieser Lösung wurde ein weiteres <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen (2). Die zweite Hälfte wurde mit 90 mL Ethanol versetzt, wobei nichts ausfiel. Diese Lösung wurde in die Tiefkühltruhe gestellt. Nach mehreren Monaten hatten ich in der H<sub>2</sub>O/EtOH Lösung kleine orangefarbene Kristalle gebildet.

Ausbeute: 70 mg (0.2 mmol) 10% d. Th.

#### **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>NH<sub>9</sub>O<sub>8</sub>VK·2H<sub>2</sub>O (M = 349.212 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 3.8 (4.01) C 20.56 (20.64) H 3.99 (3.75)

(1) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -525 [VO<sub>2</sub>(heida)]<sup>-</sup>

(2) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -569 [VO(O<sub>2</sub>)Hheida]<sup>-</sup> <sup>17</sup>O-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: 598 [VO(O<sub>2</sub>)Hheida]<sup>-</sup>

## F.3.2.10 Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>,

## Oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-perchlorat

580 mg (5 mmol) Ammoniumvanadat wurden ca. 30 min bei 50 °C erwärmt und nach dem Abkühlen wurden 3 mL  $H_2O_2$  zugegeben. Danach wurden 1.38 g (10 mmol) 3-Hydroxypicolinamid mit 20 mL  $H_2O$  zugegeben und anschließend 1 mL konz. HClO<sub>4</sub>. Danach wurde die Lösung filtriert, und die dunkelrote Lösung in den Kühlschrank gestellt. Nach 12 Stunden wurde EtOH zugegeben und ein hellroter Feststoff durch Filtration erhalten. **Ausbeute:** 1.53 g (2.99 mmol) 60% d. Th.

## Charakterisierung:

Elementaranalyse für  $C_{12}N_4H_{12}O_7VCIO_4 \cdot 2H_2O$  (M = 510.672 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 10.94 (10.97) C 28.36 (28.22) H 3.04 (3.16) Cl 6.96 (6.94) V 9.97 (9.98) IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1656 v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1475 v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 965 v(V=O), 944 v(O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub>), 578 v(V-O<sub>p</sub>) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -590/-612 [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> <sup>17</sup>O-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: 625

## F.3.2.11 Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]Cl,

## Oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-chlorid

1.38 g (10 mmol) 3-Hydroxypicolinamid wurden in 5 mL Wasser aufgelöst und mit 1 mL konz. HCl 24 Stunden gerührt. Daneben wurde eine Lösung aus 455 mg (2.5 mmol) Vanadiumpentaoxid, 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung, 10 mL H<sub>2</sub>O und 0.5 mL konz. HCl dargestellt und mit der ersten Lösung unter Rühren in einem Eisbad vermischt und für 15 min gerührt. Die Lösung entwickelte einen leichten orange-gelblichen Schaum, der sich nach kurzer Zeit auflöste. Danach wurde die dunkelrote Lösung abfiltriert und in den Kühlschrank gestellt. Nach 48 Stunden wurde ein hellroter Feststoff durch Filtration erhalten, mit einer kleinen Menge kaltem Ethanol gewaschen und abfiltriert.

Ausbeute: 890 mg (1.99 mmol) 40% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für  $C_{12}N_4H_{12}O_7VCl \cdot 2H_2O$  (M = 446.675 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 11.95 (12.54) C 30.54 (32.27) H 4.05 (3.61) Cl 7.61 (7.94) V 11.37(11.40) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -590/-612 [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ESR: g<sub>iso</sub> = 2.01596, A<sub>iso</sub> = 110·10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>

## F.3.2.12 Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>,

#### Oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-perchlorat

455 mg (2.5 mmol) Vanadiumpentaoxid wurden mit 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und 10 mL H<sub>2</sub>O versetzt und unter Eiskühlung gerührt. Der pH der Lösung sank auf 1.15. Danach wurden 1.38 g (10 mmol) 3-Hydroxypicolinamid zugegeben. Nach ca. 30 min Rühren stieg der pH Wert auf 1.3. Der Ligand löste sich auch nach 30 min Rühren nicht auf. Weiter wurde konz. HClO<sub>4</sub> zugegeben so dass pH auf ca. 1 sank und die Suspension sich vollständig auflöste. Die Lösung wurde sodann filtriert, und die dunkelrote Lösung in den Kühlschrank gestellt. Nach 48 Stunden wurde ein hellroter Feststoff durch Filtration erhalten, mit einer kleinen Menge kaltem Ethanol gewaschen und abfiltriert.

Ausbeute: 560 mg (1.09 mmol) 22% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für  $C_{12}N_4H_{12}O_7VCIO_4 \cdot 2H_2O$  (M = 510.672 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 10.73 (10.97) C 28.06 (28.22) H 3.34 (3.16) Cl 6.96 (6.94) V 9.5 (9.98) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -586/-607 [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

## F.3.2.13 Darstellung von [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>,

## Oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinamido)-vanadium(V)-perchlorat

580 mg (5 mmol) Ammoniummetavanadat wurden in 5 mL Wasser gelöst und dann 15 min unter Eiskühlung gerührt. Sodann wurden 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben. Der pH Wert der Lösung lag bei 4. Weiter wurden 1.38 g (10 mmol) 3-Hydroxypicolinamid portionsweise zugegeben. Es entstand ein weiß-gelber Niederschlag. Der pH der Lösung lag bei 3.5. Durch Zugabe von konz. HClO<sub>4</sub> wurde der pH auf 1.4 gesenkt, wobei sich der Niederschlag komplett auflöste und die Lösung die Farbe nach tief Dunkelrot änderte. Nach 30 min lag der pH bei 1.6. Die dunkelrote Lösung wurde in den Kühlschrank gestellt. Nach 48 Stunden wurde ein dunkelroter Feststoff durch Filtration erhalten.

Ausbeute: 1.25 g (2.53 mmol) 50% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>12</sub>N<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>VClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (M = 492.66 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 11.34 (11.37) C 28.11 (29.26) H 3.08 (2.86) Cl 6.56 (7.19) V 8.96 (10.34)  $^{51}$ V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -581/-602 [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

## F.3.2.14 Darstellung von K[VO(O<sub>2</sub>)pda],

#### Kalium-oxomonoperoxo-N-(2-pyridylmethyl)-iminodiacetatovanadat

270 mg (2 mmol) Kaliummetavanadat wurden in 2 mL  $H_2O_2$  und 20 mL Wasser gelöst. Hierzu wurde eine Lösung aus 450 mg (2 mmol)  $H_2$ pda in 10 mL 0.5 M KOH-Lösung gegeben. Die gelbe, basische Lösung wurde mit HClO<sub>4</sub> angesäuert (Gasentwicklung), bis sich eine dunkelrote Lösung gebildet hatte. Die Vereinigung des gelösten Vanadats (pH 4.4) mit dem gelösten Liganden (pH 13.4) ergab eine Lösung mit dem pH 10.6. Beim Acidifizieren entstand ab pH 9 ein gelber flockiger Niederschlag, der sich ab pH 3, bei dem die Farbe von rot auf gelb umschlug, wieder löste. Die dunkelrote Lösung wurde in den Kühlschrank gestellt. Nach 48 Stunden wurde ein dunkelroter feinpulvriger Feststoff durch Filtration erhalten.

## **Charakterisierung:**

<sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) δ [ppm]: -574 [VO(O<sub>2</sub>)pda]<sup>-</sup>

## F.3.2.15 Darstellung von [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>],

#### Tetrabutylammonium-oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat

455 mg (2.5mmol) Vanadiumpentaoxid wurde mit 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und 10 mL H<sub>2</sub>O unter Eiskühlung gelöst. 1.39 g (10mmol) 3-Hydroxypicolinsäure wurde in 5 mL Wasser suspendiert, und mit 8 mL 12.5%-iger methanolischen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Nach ca. 15 min Rühren wurden die beiden Lösungen gemischt. Sofort nach dem Vermischen wurde die entstandene Lösung tief rot, und nach kurzer Zeit fiel ein Niederschlag aus. Die Lösung und Niederschlag wurden in ein Schlenkrohr überführt, um die Wassermenge im Vakuum auf die Hälfte zu reduzieren. Die eingeengte Lösung wurde ins Tiefkühlfach gestellt, und nach 4 Tagen fielen kleine dunkelrote Einkristalle aus.

Ausbeute: 1.20 g (1.94 mmol) 39% d. Th.

#### **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für  $C_{28}H_{44}N_3O_9V$  (M = 617.61 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 6.73 (6.80) C 53.68 (54.45) H 6.82 (7.18)

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1640  $\nu_{as}$ (COO<sup>-</sup>), 1472  $\nu_{s}$ (COO<sup>-</sup>), 957  $\nu$ (V=O), 894  $\nu$ (O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub>), 575  $\nu$ (V-O<sub>p</sub>) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -574/-597 [VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

## F.3.2.16 Darstellung von [N(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>][VO<sub>2</sub>(3OH-pic)<sub>2</sub>],

#### Tetrabutylammonium-dioxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat

455 mg (2.5 mmol) Vanadiumpentaoxid wurden in 6.48 g (10 mmol) Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung aufgeschäumt. Zu dieser Lösung wurde 2.08 g (15 mmol) 3-Hydroxypicolinsäure zugegeben und 3 Stunden bei ca. 60 °C erwärmt. Danach wurde die Lösung noch für weitere 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein gelber Feststoff aus.

Ausbeute: 1.2 g (2.0 mmol) 40% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>V (M = 601.61 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 6.89 (6.98) C 55.71 (55.90) H 7.16 (7.37)  $^{51}$ V-NMR (H<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -510/-529

## F.3.2.17 Darstellung von K[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>],

#### Kalium-oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat

345 mg (2.5 mmol) Kaliummetavanadat wurden unter ständigem Rühren und Kühlen mit Eis in einem 25 mL Becherglas in 15 mL Wasser und 1 mL  $H_2O_2$  gelöst. Zu dieser Lösung wurden 695 mg (5 mmol) 3-Hydroxypicolinsäure in 5 mL Wasser zugegeben. Die Lösung blieb erst trüb und färbte sich dann langsam leicht gelblich. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt, und der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 150 mg (0.3 mmol) 12% d. Th.

#### **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>VK·H<sub>2</sub>O (M = 432.26 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 6.35 (6.48) C 33.07 (33.34) H 2.66 (2.33) <sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: -574 <sup>17</sup>O-NMR (H<sub>2</sub>O)  $\delta$  [ppm]: 598

## F.3.2.18 Darstellung von NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>],

#### Ammonium-oxomonoperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadat

585 mg (5 mmol) Ammoniummetavandat wurden in 5 mL Wasser und 2 mL  $H_2O_2$  aufgelöst. Daneben wurden 1.391 g (10 mmol) 3-Hydroxypicolinsäure in 2 mL 32%-igem Ammoniak gelöst und zur Vanadat-Lösung gegeben. Es entstand eine trübe orangefarbene Lösung, die mit konz. HCl von pH 3.3 auf ca. pH 1 angesäuert wurde. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde in den Kühlschrank gestellt. Nach mehreren Tagen fielen orangerote Kristalle aus. **Ausbeute:** 150 mg (0.36 mmol) 7% d. Th.

## **Charakterisierung:**

Elementaranalyse für  $C_{12}H_{12}N_3O_9V \cdot H_2O$  (M = 411.20 g/mol) in % gefunden (berechnet): N 10.15 (10.22) C 34.92 (35.05) H 3.78 (3.43)

## F.3.2.19 Darstellung von [VO(tert-BuOO)(3OH-pic)<sub>2</sub>],

## Oxo-*tert*-butylperoxo-bis(3-hydroxypicolinato)vanadium(V)

345 mg (2.5 mmol) Kaliummetavanadat wurden in 7 mL Wasser aufgelöst und unter Eiskühlung mit 1.36 mL (10 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid vermischt. Diese Lösung wurde für 15 min langsam gerührt und danach mit 696 mg (5 mmol) 3-Hydroxypicolinsäure versetzt. Zu dieser Lösung wurden 100  $\mu$ L konz. HClO<sub>4</sub> gegeben. Es entstand eine dunkelrote Lösung Von der Lösung wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen.

## **Charakterisierung:**

<sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O) δ [ppm]: -531/-591/-620

## F.3.2.20 Darstellung von [VO(tert-BuOO)(3OH-pa)2][ClO4]2,

## Oxo-tert-butylperoxo-bis(3-hydroxypicolinamido)vanadium(V)-bisperchlorat

138 mg (1 mmol) Kaliummetavanadat wurden in 2 mL Wasser aufgelöst und unter Eiskühlung mit 1.0 mL (7.4 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid vermischt. Diese Lösung wurde für 15 min langsam gerührt und danach 690 mg (5 mmol) 3-Hydroxypicolinamid versetzt. Zu dieser Lösung wurden 2.0 mL konz.  $HClO_4$  gegeben. Es entstand eine tiefrote Lösung. Von der Lösung wurde ein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen.

## **Charakterisierung:**

<sup>51</sup>V-NMR (H<sub>2</sub>O) δ [ppm]: -530/-588

# F.4 Kristallographische Daten

F.4.1 Kristallographische D	aten von K[VO(O2)Hheida]·2H2O
Summenformel	C6 H13 K N O10 V
Molare Masse (in g/mol)	349.21
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	154.178
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Zellparameter	$a = 2426.65(17) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$
	$b = 687.88(8) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$
	$c = 1494.52(14) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	2.4947(4)
Formeleinheitern pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.860
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	10.153
F(000)	1424
Kristallgrösse (in mm <sup>3</sup> )	1.00 x 0.25 x 0.10
$2\Theta$ – Messbereich (in °)	3.64 bis 76.39
Indexbereich	0<=h<=30, -8<=k<=0, 0<=l<=18
Gemessene Reflexe	2621
Unabhängige Reflexe	2621 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis $\Theta = 76.39^{\circ}$	100.0%
Max. und min. Transmission	0.4300 und 0.0351
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F2
Anzahl der Parameter	2621 / 7 / 190
Gof an F <sup>2</sup>	1.090
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.1026
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1049
Absorptions Korrektur	Empirical (SHELXA)
Restelektronendichte (in e.Å <sup>-3</sup> )	0.434 und -0.403
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 204460
Interne Bezeichnung	marian2

Bindungsabstände [pm] für K[VO(O <sub>2</sub> )Hheida]·2H <sub>2</sub> O			
V(1)-O(1)	159.90(17)	C(5)-K(1)#2	341.7(2)
V(1)-O(3)	187.53(16)	C(4)-C(3)	151.1(3)
V(1)-O(2)	188.02(15)	C(3)-H(3A)	99.00
V(1)-O(5)	202.04(16)	C(3)-H(3B)	99.00
V(1)-O(6)	203.86(15)	C(2)-C(1)	151.0(3)
V(1)-N(1)	216.44(18)	C(2)-H(2A)	99.00
V(1)-O(4)	224.61(18)	C(2)-H(2B)	99.00
V(1)-K(1)#1	374.82(7)	C(1)-H(1A)	99.00
O(6)-C(5)	130.5(3)	C(1)-H(1B)	99.00
O(6)-K(1)#1	291.62(17)	O(10)-K(1)#2	277.20(18)
O(6)-K(1)#2	301.66(15)	O(10)-H(10A)	84.9(10)
O(5)-C(4)	127.8(3)	O(10)-H(10B)	84.9(10)
O(3)-O(2)	144.1(2)	O(9)-K(1)#3	295.9(2)
O(2)-K(1)#1	301.34(17)	O(9)-H(9A)	84.3(10)
O(8)-C(4)	123.9(3)	O(9)-H(9B)	84.2(10)
O(7)-C(5)	122.9(3)	K(1)-O(10)#4	277.20(18)
O(7)-K(1)#2	318.11(17)	K(1)-O(4)#5	283.25(17)
N(1)-C(3)	147.9(3)	K(1)-O(6)#5	291.62(17)
N(1)-C(6)	148.2(3)	K(1)-O(9)#3	295.9(2)
N(1)-C(2)	150.0(3)	K(1)-O(2)#5	301.34(17)
O(4)-C(1)	143.3(2)	K(1)-O(6)#4	301.66(15)
O(4)-K(1)#1	283.25(17)	K(1)-O(7)#4	318.11(17)
O(4)-H(4)	85.2(10)	K(1)-C(5)#4	341.7(2)
C(6)-C(5)	151.5(3)	K(1)-V(1)#5	374.82(7)
C(6)-H(6A)	99.00	K(1)-K(1)#4	431.79(7)
C(6)-H(6B)	99.00	K(1)-K(1)#2	431.79(7)

# Winkel [°] für K[VO(O<sub>2</sub>)Hheida]·2H<sub>2</sub>O

O(1)-V(1)-O(3)	104.08(8)	C(6)-N(1)-C(2)	108.74(17)
O(1)-V(1)-O(2)	105.55(8)	C(3)-N(1)-V(1)	107.88(13)
O(3)-V(1)-O(2)	45.11(7)	C(6)-N(1)-V(1)	104.73(12)
O(1)-V(1)-O(5)	93.84(8)	C(2)-N(1)-V(1)	110.84(13)
O(3)-V(1)-O(5)	79.90(7)	C(1)-O(4)-V(1)	112.84(12)
O(2)-V(1)-O(5)	124.34(7)	C(1)-O(4)-K(1)#1	122.96(13)
O(1)-V(1)-O(6)	93.94(8)	V(1)-O(4)-K(1)#1	94.42(6)
O(3)-V(1)-O(6)	124.13(7)	C(1)-O(4)-H(4)	108(2)
O(2)-V(1)-O(6)	79.26(6)	V(1)-O(4)-H(4)	109(3)
O(5)-V(1)-O(6)	151.72(7)	K(1)#1-O(4)-H(4)	109(2)
O(1)-V(1)-N(1)	93.29(8)	N(1)-C(6)-C(5)	108.13(17)
O(3)-V(1)-N(1)	152.12(7)	N(1)-C(6)-H(6A)	110.1
O(2)-V(1)-N(1)	149.11(7)	C(5)-C(6)-H(6A)	110.1
O(5)-V(1)-N(1)	77.29(7)	N(1)-C(6)-H(6B)	110.1
O(6)-V(1)-N(1)	75.16(6)	C(5)-C(6)-H(6B)	110.1
O(1)-V(1)-O(4)	168.97(7)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.4
O(3)-V(1)-O(4)	84.11(6)	O(7)-C(5)-O(6)	123.8(2)
O(2)-V(1)-O(4)	85.46(6)	O(7)-C(5)-C(6)	121.2(2)

O(5)-V(1)-O(4)	80.17(6)	O(6)-C(5)-C(6)	114.95(18)
O(6)-V(1)-O(4)	87.31(6)	O(8)-C(4)-O(5)	124.0(2)
N(1)-V(1)-O(4)	76.42(6)	O(8)-C(4)-C(3)	119.69(19)
O(1)-V(1)-K(1)#1	138.11(7)	O(5)-C(4)-C(3)	116.32(19)
O(3)-V(1)-K(1)#1	84.69(5)	N(1)-C(3)-C(4)	109.78(17)
O(2)-V(1)-K(1)#1	52.89(5)	N(1)-C(3)-H(3A)	109.7
O(5)-V(1)-K(1)#1	128.03(5)	C(4)-C(3)-H(3A)	109.7
O(6)-V(1)-K(1)#1	50.60(5)	N(1)-C(3)-H(3B)	109.7
N(1)-V(1)-K(1)#1	96.90(5)	C(4)-C(3)-H(3B)	109.7
O(4)-V(1)-K(1)#1	48.89(4)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2
C(5)-O(6)-V(1)	115.80(13)	N(1)-C(2)-C(1)	110.39(18)
C(5)-O(6)-K(1)#1	133.76(14)	N(1)-C(2)-H(2A)	109.6
V(1)-O(6)-K(1)#1	96.71(6)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.6
C(5)-O(6)-K(1)#2	96.36(12)	N(1)-C(2)-H(2B)	109.6
V(1)-O(6)-K(1)#2	121.09(7)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.6
K(1)#1-O(6)-K(1)#2	93.39(4)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1
C(4)-O(5)-V(1)	119.34(14)	O(4)-C(1)-C(2)	105.49(17)
O(2)-O(3)-V(1)	67.62(8)	O(4)-C(1)-H(1A)	110.6
O(3)-O(2)-V(1)	67.27(8)	C(2)-C(1)-H(1A)	110.6
O(3)-O(2)-K(1)#1	126.04(11)	O(4)-C(1)-H(1B)	110.6
V(1)-O(2)-K(1)#1	97.26(6)	C(2)-C(1)-H(1B)	110.6
C(5)-O(7)-K(1)#2	90.35(13)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.8
C(3)-N(1)-C(6)	112.63(17)	H(10A)-O(10)-H(10E	B)105.4(13)
C(3)-N(1)-C(2)	111.80(17)	H(9A)-O(9)-H(9B)	106.5(13)

Donor-HAkzeptor	D – H	HA	DA	D - HA
O(4)-H(4) O(8)	85(3)	179(3)	264.3(2)	178(3)
O(9)-H(9A) O(8)	84(3)	200(3)	283.2(3)	169(3)
O(9)-H(9B) O(3)	85(3)	206(2)	289.2(2)	167(4)
O(10)-H(10A) O(2)	85(3)	198(3)	280.4(2)	165(3)
O(10)-H(10B) O(7)	85(2)	208.6(17)	290.9(2)	164(3)
C(2)-H(2A) O(7)	98.96	251.25	349.0(3)	169.23
C(2)-H(2B) O(3)	99.09	245.04	336.7(3)	153.60
C(3)-H(3B) O(9)	98.94	233.77	318.0(3)	142.45
C(6)-H(6B) O(2)	99.03	245.74	339.1(3)	156.98

1

F.4.2 Kristallographische Da	ten von [VO(O <sub>2</sub> )Hbpa]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Summenformel	C15 H21 Cl N3 O11 V
Molare Masse (in g/mol)	505.74
Messtemperatur (in K)	293(3)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	$a = 3161.2(7) \text{ pm}$ $a = 90^{\circ}$
	b = 718.35(17) pm $\beta$ = 123.274(4)°
	$c = 2129.0(5) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	4.0421(16)
Formeleinheitern pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.662
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.689
F(000)	2080
Kristallgrösse (in mm <sup>3</sup> )	0.20 x 0.15 x 0.10
$2\Theta$ – Messbereich (in °)	3.08 bis 54.00
Indexbereich	-31<=h<=40, -9<=k<=9, -27<=l<=26
Gemessene Reflexe	11777
Unabhängige Reflexe	4382 [R(int) = 0.0265]
Vollständigkeit bis $\Theta = 54.00^{\circ}$	99.2%
Max. und min. Transmission	0.9343 und 0.8745
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	4382 / 7 / 298
Gof an F <sup>2</sup>	0.996
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0408, WR2 = 0.1005
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0553, WR2 = 0.1079
Restelektronendichte (in e.Å <sup>-3</sup> )	0.548 und -0.314
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 157361
Interne Bezeichnung	m3arian

Г

Bindungsabstände [pm] für [VO(O <sub>2</sub> )Hbpa]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
V(1)-O(3)	158.77(15)	C(5)-N(3)	134.8(3)	
V(1)-O(1)	187.34(16)	C(5)-C(9)	138.0(3)	
V(1)-O(2)	188.27(16)	C(6)-N(3)	134.2(3)	
V(1)-N(1)	213.2(2)	C(6)-C(7)	136.8(4)	
V(1)-N(3)	213.3(2)	C(6)-H(6)	93.00	
V(1)-N(2)	219.19(18)	C(7)-C(8)	137.8(4)	
V(1)-O(4)	220.95(16)	C(7)-H(7)	93.00	
O(1)-O(2)	142.2(2)	C(8)-C(9)	137.0(4)	
O(4)-C(1)	122.2(3)	C(8)-H(8)	93.00	
O(5)-C(1)	130.2(3)	C(9)-H(9A)	93.00	
O(5)-H(5)	82.01(10)	C(10)-C(11)	149.3(3)	
C(1)-C(2)	148.7(3)	C(10)-N(2)	149.5(3)	
C(2)-C(3)	151.1(3)	C(10)-H(10A)	97.00	
C(2)-H(2A)	97.00	C(10)-H(10B)	97.00	
C(2)-H(2B)	97.00	C(11)-N(1)	134.4(3)	
C(3)-N(2)	150.8(3)	C(11)-C(15)	137.2(3)	
C(3)-H(3A)	97.00	C(12)-N(1)	134.6(3)	
C(3)-H(3B)	97.00	C(12)-C(13)	136.4(4)	
C(4)-N(2)	148.6(3)	C(12)-H(12)	93.00	
C(4)-C(5)	149.4(3)	Cl(1)-O(8)	139.0(3)	
C(13)-C(14)	136.6(4)	Cl(1)-O(7)	139.3(2)	
C(13)-H(13)	93.00	Cl(1)-O(9)	140.6(2)	
C(14)-C(15)	137.0(4)	Cl(1)-O(6)	141.2(3)	
C(14)-H(14)	93.00	O(10)-H(10C)	81.99(10)	
C(15)-H(15)	93.00	O(10)-H(10D)	81.98(11)	
C(4)-H(4A)	97.00	O(11)-H(11A)	81.98(11)	
C(4)-H(4B)	97.00	O(11)-H(11B)	82.00(11)	

# Winkel [°] für [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

O(3)-V(1)-O(1)	102.10(8)	C(7)-C(6)-H(6)	118.9
O(3)-V(1)-O(2)	103.14(8)	C(6)-C(7)-C(8)	119.0(3)
O(1)-V(1)-O(2)	44.48(7)	C(6)-C(7)-H(7)	120.5
O(3)-V(1)-N(1)	95.06(8)	C(8)-C(7)-H(7)	120.5
O(1)-V(1)-N(1)	81.68(8)	C(9)-C(8)-C(7)	119.4(3)
O(2)-V(1)-N(1)	125.43(8)	C(9)-C(8)-H(8)	120.3
O(3)-V(1)-N(3)	93.31(8)	C(7)-C(8)-H(8)	120.3
O(1)-V(1)-N(3)	126.09(8)	C(8)-C(9)-C(5)	119.2(2)
O(2)-V(1)-N(3)	81.83(8)	C(8)-C(9)-H(9A)	120.4
N(1)-V(1)-N(3)	148.34(7)	C(5)-C(9)-H(9A)	120.4
O(3)-V(1)-N(2)	89.06(8)	C(11)-C(10)-N(2)	109.14(18)
O(1)-V(1)-N(2)	155.44(8)	C(11)-C(10)-H(10A)	109.9
O(2)-V(1)-N(2)	153.66(7)	N(2)-C(10)-H(10A)	109.9
N(1)-V(1)-N(2)	75.53(7)	C(11)-C(10)-H(10B)	109.9
N(3)-V(1)-N(2)	74.13(7)	N(2)-C(10)-H(10B)	109.9
O(3)-V(1)-O(4)	172.25(7)	H(10A)-C(10)-H(10E	s) 108.3

O(1)-V(1)-O(4)	84.28(7)	N(1)-C(11)-C(15)	121.9(2)
O(2)-V(1)-O(4)	84.49(7)	N(1)-C(11)-C(10)	114.7(2)
N(1)-V(1)-O(4)	81.39(6)	C(15)-C(11)-C(10)	123.3(2)
N(3)-V(1)-O(4)	86.32(7)	N(1)-C(12)-C(13)	122.3(3)
N(2)-V(1)-O(4)	83.39(6)	N(1)-C(12)-H(12)	118.9
O(2)-O(1)-V(1)	68.11(9)	C(13)-C(12)-H(12)	118.9
O(1)-O(2)-V(1)	67.41(9)	C(12)-C(13)-C(14)	119.1(3)
C(1)-O(4)-V(1)	126.58(14)	C(12)-C(13)-H(13)	120.4
C(1)-O(5)-H(5)	109(2)	C(14)-C(13)-H(13)	120.4
O(4)-C(1)-O(5)	122.0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.5(3)
O(4)-C(1)-C(2)	123.3(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120.2
O(5)-C(1)-C(2)	114.8(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.2
C(1)-C(2)-C(3)	113.18(19)	C(14)-C(15)-C(11)	119.0(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	108.9	C(14)-C(15)-H(15)	120.5
C(3)-C(2)-H(2A)	108.9	C(11)-C(15)-H(15)	120.5
C(1)-C(2)-H(2B)	108.9	C(11)-N(1)-C(12)	118.1(2)
C(3)-C(2)-H(2B)	108.9	C(11)-N(1)-V(1)	117.03(15)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.8	C(12)-N(1)-V(1)	124.79(17)
N(2)-C(3)-C(2)	116.33(18)	C(4)-N(2)-C(10)	109.66(17)
N(2)-C(3)-H(3A)	108.2	C(4)-N(2)-C(3)	106.90(17)
C(2)-C(3)-H(3A)	108.2	C(10)-N(2)-C(3)	111.19(18)
N(2)-C(3)-H(3B)	108.2	C(4)-N(2)-V(1)	104.60(13)
C(2)-C(3)-H(3B)	108.2	C(10)-N(2)-V(1)	106.74(13)
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.4	C(3)-N(2)-V(1)	117.42(13)
N(2)-C(4)-C(5)	107.87(17)	C(6)-N(3)-C(5)	118.7(2)
N(2)-C(4)-H(4A)	110.1	C(6)-N(3)-V(1)	125.56(16)
C(5)-C(4)-H(4A)	110.1	C(5)-N(3)-V(1)	115.68(16)
N(2)-C(4)-H(4B)	110.1	O(8)-Cl(1)-O(7)	110.0(2)
C(5)-C(4)-H(4B)	110.1	O(8)-Cl(1)-O(9)	110.35(19)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.4	O(7)-Cl(1)-O(9)	113.32(16)
N(3)-C(5)-C(9)	121.5(2)	O(8)-Cl(1)-O(6)	107.3(2)
N(3)-C(5)-C(4)	114.2(2)	O(7)-Cl(1)-O(6)	108.2(2)
C(9)-C(5)-C(4)	124.3(2)	O(9)-Cl(1)-O(6)	107.50(15)
N(3)-C(6)-C(7)	122.3(2)	H(10C)-O(10)-H(10D)	104.9(3)
N(3)-C(6)-H(6)	118.9	H(11A)-O(11)-H(11B)	104.9(3)

Torsionswinkel [°] für [VO(O <sub>2</sub> )Hbpa]ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
O(3)-V(1)-O(1)-O(2)	96.51(11)	O(2)-V(1)-N(1)-C(12)	3.4(2)	
N(1)-V(1)-O(1)-O(2)	-170.06(11)	N(3)-V(1)-N(1)-C(12)	-141.87(18)	
N(3)-V(1)-O(1)-O(2)	-6.75(13)	N(2)-V(1)-N(1)-C(12)	-158.87(19)	
N(2)-V(1)-O(1)-O(2)	-148.09(16)	O(4)-V(1)-N(1)-C(12)	-73.53(18)	
O(4)-V(1)-O(1)-O(2)	-87.96(10)	C(5)-C(4)-N(2)-C(10)	-163.90(18)	
O(3)-V(1)-O(2)-O(1)	-93.99(11)	C(5)-C(4)-N(2)-C(3)	75.5(2)	
N(1)-V(1)-O(2)-O(1)	12.10(13)	C(5)-C(4)-N(2)-V(1)	-49.74(19)	
N(3)-V(1)-O(2)-O(1)	174.49(11)	C(11)-C(10)-N(2)-C(4)	156.47(18)	
N(2)-V(1)-O(2)-O(1)	150.33(15)	C(11)-C(10)-N(2)-C(3)	-85.5(2)	

O(4)-V(1)-O(2)-O(1)	87.43(10)	C(11)-C(10)-N(2)-V(1)	43.7(2)	
O(3)-V(1)-O(4)-C(1)	26.7(6)	C(2)-C(3)-N(2)-C(4)	-172.89(19)	
O(1)-V(1)-O(4)-C(1)	-118.91(19)	C(2)-C(3)-N(2)-C(10)	67.5(2)	
O(2)-V(1)-O(4)-C(1)	-163.61(19)	C(2)-C(3)-N(2)-V(1)	-55.9(2)	
N(1)-V(1)-O(4)-C(1)	-36.48(18)	O(3)-V(1)-N(2)-C(4)	-53.58(14)	
N(3)-V(1)-O(4)-C(1)	114.25(19)	O(1)-V(1)-N(2)-C(4)	-171.52(16)	
N(2)-V(1)-O(4)-C(1)	39.82(18)	O(2)-V(1)-N(2)-C(4)	65.0(2)	
V(1)-O(4)-C(1)-O(5)	135.11(19)	N(1)-V(1)-N(2)-C(4)	-149.05(14)	
V(1)-O(4)-C(1)-C(2)	-44.8(3)	N(3)-V(1)-N(2)-C(4)	40.13(13)	
O(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-9.2(3)	O(4)-V(1)-N(2)-C(4)	128.17(14)	
O(5)-C(1)-C(2)-C(3)	170.8(2)	O(3)-V(1)-N(2)-C(10)	62.61(15)	
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	62.5(3)	O(1)-V(1)-N(2)-C(10)	-55.3(2)	
N(2)-C(4)-C(5)-N(3)	31.1(3)	O(2)-V(1)-N(2)-C(10)	-178.76(15)	
N(2)-C(4)-C(5)-C(9)	-149.2(2)	N(1)-V(1)-N(2)-C(10)	-32.86(13)	
N(3)-C(6)-C(7)-C(8)	0.3(4)	N(3)-V(1)-N(2)-C(10)	156.33(15)	
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.8(4)	O(4)-V(1)-N(2)-C(10)	-115.63(14)	
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	-0.6(4)	O(3)-V(1)-N(2)-C(3)	-171.84(16)	
N(3)-C(5)-C(9)-C(8)	-0.6(4)	O(1)-V(1)-N(2)-C(3)	70.2(2)	
C(4)-C(5)-C(9)-C(8)	179.8(2)	O(2)-V(1)-N(2)-C(3)	-53.2(2)	
N(2)-C(10)-C(11)-N(1)	-31.2(3)	N(1)-V(1)-N(2)-C(3)	92.69(16)	
N(2)-C(10)-C(11)-C(15)	148.4(2)	N(3)-V(1)-N(2)-C(3)	-78.13(16)	
N(1)-C(12)-C(13)-C(14)	0.6(4)	O(4)-V(1)-N(2)-C(3)	9.91(15)	
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.2(4)	C(7)-C(6)-N(3)-C(5)	-1.5(3)	
C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	0.8(4)	C(7)-C(6)-N(3)-V(1)	174.49(19)	
N(1)-C(11)-C(15)-C(14)	0.1(4)	C(9)-C(5)-N(3)-C(6)	1.6(3)	
C(10)-C(11)-C(15)-C(14)	-179.5(2)	C(4)-C(5)-N(3)-C(6)	-178.7(2)	
C(15)-C(11)-N(1)-C(12)	-0.7(3)	C(9)-C(5)-N(3)-V(1)	-174.71(18)	
C(10)-C(11)-N(1)-C(12)	179.0(2)	C(4)-C(5)-N(3)-V(1)	5.0(2)	
C(15)-C(11)-N(1)-V(1)	-177.85(18)	O(3)-V(1)-N(3)-C(6)	-113.99(19)	
C(10)-C(11)-N(1)-V(1)	1.8(2)	O(1)-V(1)-N(3)-C(6)	-6.4(2)	
C(13)-C(12)-N(1)-C(11)	0.3(3)	O(2)-V(1)-N(3)-C(6)	-11.19(19)	
C(13)-C(12)-N(1)-V(1)	177.26(19)	N(1)-V(1)-N(3)-C(6)	140.81(19)	
O(3)-V(1)-N(1)-C(11)	-69.62(16)	N(2)-V(1)-N(3)-C(6)	157.9(2)	
O(1)-V(1)-N(1)-C(11)	-171.14(16)	O(4)-V(1)-N(3)-C(6)	73.77(18)	
O(2)-V(1)-N(1)-C(11)	-179.68(14)	O(3)-V(1)-N(3)-C(5)	62.06(16)	
N(3)-V(1)-N(1)-C(11)	35.1(2)	O(1)-V(1)-N(3)-C(5)	169.64(14)	
N(2)-V(1)-N(1)-C(11)	18.10(15)	O(2)-V(1)-N(3)-C(5)	164.87(16)	
O(4)-V(1)-N(1)-C(11)	103.44(16)	N(1)-V(1)-N(3)-C(5)	-43.1(2)	
O(3)-V(1)-N(1)-C(12)	113.41(19)	N(2)-V(1)-N(3)-C(5)	-26.01(15)	
O(1)-V(1)-N(1)-C(12)	11.89(18)	O(4)-V(1)-N(3)-C(5)	-110.18(16)	
Donor-HAkzeptor	D – H	HA	DA	D - HA
--------------------	-------	--------	----------	--------
O(5)-H(5) O(11)	82(4)	173(4)	255.0(4)	173(4)
O(10)-H(10C) O(1)	82(3)	250(4)	325.0(3)	153(3)
O(10)-H(10C) O(2)	82(3)	219(3)	299.5(3)	169(2)
O(10)-H(10D) O(2)	82(2)	199(2)	280.6(3)	171(3)
O(11)-H(11A) O(6)	82(2)	218(2)	299.3(4)	175(3)
O(11)-H(11B) O(10)	82(2)	191(2)	271.1(3)	167(2)
C(2)-H(2A) O(1)	96.92	259.59	343.1(3)	144.50
C(3)-H(3A) O(8)	97.03	255.43	338.2(6)	143.20
C(4)-H(4A) O(8)	97.05	253.21	330.1(5)	136.09
C(4)-H(4B) O(3)	96.96	253.12	288.7(3)	101.59
C(6)-H(6) O(2)	93.03	229.27	277.1(3)	111.38
C(7)-H(7) O(6)	92.86	251.07	326.3(5)	138.24
C(10)-H(10A) O(8)	96.86	248.15	322.8(4)	133.77
С(10)-Н(10В) О(7)	97.05	248.08	345.1(4)	177.55
C(12)-H(12) O(1)	92.82	224.70	274.9(4)	113.25
C(12)-H(12) O(6)	92.82	252.67	314.8(4)	124.60
C(14)-H(14) O(5)	92.93	243.08	334.8(4)	168.95
C(15)-H(15) O(8)	93.06	259.17	341.8(5)	148.25

#### Wasserstoffbrückenbindungsabstände [pm] und Winkel [°] für [VO(O<sub>2</sub>)Hbpa]ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

F.4.3 Kristallographische	e Daten von K4[Na2(H2O)10]V10O28	
Summenformel	H20 K4 Na2 O38 V10	
Molare Masse (in g/mol)	1339.94	
Messtemperatur (in K)	293(2)	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	$a = 858.09(12) \text{ pm}$ $\alpha = 69.207(2)^{\circ}$	
	$b = 1034.06(14) \text{ pm}$ $\beta = 87.128(2)^{\circ}$	
	$c = 1097.42(15) \text{ pm}$ $\gamma = 66.177(2)^{\circ}$	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	0.8278(2)	
Formeleinheitern pro Zelle	1	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	2.688	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	3.344	
F(000)	652	
Kristallgrösse (in mm <sup>3</sup> )	0.30 x 0.20 x 0.05	
$2\Theta$ – Messbereich (in °)	4.00 bis 53.00	
Indexbereich	-10<=h<=5, -12<=k<=12, -13<=l<=13	
Gemessene Reflexe	4860	
Unabhängige Reflexe	3312 [R(int) = 0.0300]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 53.00^{\circ}$	96.9 %	
Max. und min. Transmission	0.8506 und 0.4337	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Anzahl der Parameter	3312 / 15 / 279	
Gof an F <sup>2</sup>	1.048	
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0814	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0838	
Restelektronendichte (in e.Å <sup>-3</sup> )	0.664 und -0.865	
Hinterlegungsnummer	FIZ-Karlsruhe CSD 413337	
Interne Bezeichnung	m4arian	

Bindungsabstände [pm] für K <sub>4</sub> [Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ]V <sub>10</sub> O <sub>28</sub>				
V(1)-O(3)#1	167.62(17)	K(1)-V(4)#3	385.30(9)	
V(1)-O(6)	170.18(17)	K(1)-V(2)#1	396.07(9)	
V(1)-O(1)#1	190.97(17)	K(2)-O(5)#7	277.78(19)	
V(1)-O(15)	191.43(16)	K(2)-O(2)#8	281.88(19)	
V(1)-O(14)#1	207.81(17)	K(2)-O(25)#8	288.9(3)	
V(1)-O(14)	212.66(16)	K(2)-O(4)	295.91(19)	
V(1)-V(4)#1	304.76(6)	K(2)-O(11)#1	306.60(19)	
V(1)-V(2)	308.80(6)	K(2)-O(13)	315.90(19)	
V(1)-K(1)#1	365.70(8)	K(2)-O(23)#8	330.1(3)	
V(1)-K(1)#2	406.21(9)	K(2)-O(9)#9	339.1(2)	
V(2)-O(9)	159.11(19)	K(2)-Na(1)#10	395.72(16)	
V(2)-O(11)#1	185.23(18)	Na(1)-O(23)#6	230.8(3)	
V(2)-O(8)	187.34(17)	Na(1)-O(25)#6	231.2(2)	
V(2)-O(13)	187.38(17)	Na(1)-O(22)	232.0(2)	
V(2)-O(6)	201.15(17)	Na(1)-O(24)#6	235.1(2)	
V(2)-O(14)	235.93(17)	Na(1)-O(21)#6	238.8(2)	
V(2)-V(4)	307.22(8)	Na(1)-O(21)#8	242.7(2)	
V(2)-V(3)	311.31(7)	Na(1)-Na(1)#10	341.1(2)	
V(2)-K(1)#1	396.07(9)	Na(1)-K(2)#10	395.72(16)	
V(2)-K(2)	400.32(11)	O(1)-V(1)#1	190.97(17)	
V(3)-O(2)	161.31(17)	O(1)-V(5)#1	198.83(17)	
V(3)-O(13)	181.32(17)	O(2)-K(2)#8	281.88(19)	
V(3)-O(4)	181.66(17)	O(3)-V(1)#1	167.62(17)	
V(3)-O(15)	198.92(17)	O(3)-K(1)#3	279.69(18)	
V(3)-O(1)	201.47(18)	O(5)-V(4)#1	160.66(18)	
V(3)-O(14)	221.65(15)	O(5)-K(2)#11	277.78(19)	
V(3)-V(5)#1	306.73(6)	O(6)-K(1)#1	293.60(18)	
V(3)-V(4)	310.22(6)	O(7)-V(5)#1	161.01(17)	
V(3)-K(2)	377.34(10)	O(7)-K(1)#5	286.00(18)	
V(4)-O(5)#1	160.66(18)	O(8)-K(1)#1	296.34(19)	
V(4)-O(11)#1	181.56(18)	O(9)-K(2)#9	339.1(2)	
V(4)-O(12)#1	185.58(17)	O(11)-V(4)#1	181.56(18)	
V(4)-O(4)	188.97(17)	O(11)-V(2)#1	185.23(18)	
V(4)-O(3)	206.19(18)	O(11)-K(2)#1	306.60(19)	
V(4)-O(14)	227.90(16)	O(12)-V(5)#1	182.11(18)	
V(4)-V(1)#1	304.76(6)	O(12)-V(4)#1	185.58(17)	
V(4)-V(5)	308.44(7)	O(14)-V(1)#1	207.81(17)	
V(4)-K(2)	381.29(11)	O(15)-V(5)#1	200.35(17)	
V(4)-K(1)#3	385.30(9)	O(21)-Na(1)#2	238.8(2)	
V(5)-O(7)#1	161.01(17)	O(21)-Na(1)#8	242.7(2)	
V(5)-O(8)	181.73(18)	O(21)-H(21A)	83.9(10)	
V(5)-O(12)#1	182.11(18)	O(21)-H(21B)	83.6(10)	
V(5)-O(1)#1	198.83(17)	O(22)-H(22A)	84.5(10)	
V(5)-O(15)#1	200.35(17)	O(22)-H(22B)	84.6(10)	
V(5)-O(14)	224.68(15)	O(23)-Na(1)#2	230.8(3)	
V(5)-V(3)#1	306.73(6)	O(23)-K(1)#2	303.5(3)	
V(5)-K(1)#1	378.02(10)	O(23)-K(2)#8	330.1(3)	
V(5)-K(1)#4	400.80(9)	O(23)-H(23A)	83.8(10)	

K(1)-O(3)#3	279.69(18)	O(23)-H(23B)	84.2(10)	
K(1)-O(7)#5	286.00(18)	O(24)-Na(1)#2	235.1(2)	
K(1)-O(1)	290.74(18)	O(24)-K(1)#2	293.0(3)	
K(1)-O(24)#6	293.0(3)	O(24)-H(24A)	84.4(10)	
K(1)-O(22)	293.6(3)	O(24)-H(24B)	85.0(10)	
K(1)-O(6)#1	293.60(18)	O(25)-Na(1)#2	231.2(2)	
K(1)-O(8)#1	296.34(19)	O(25)-K(2)#8	288.9(3)	
K(1)-O(23)#6	303.5(3)	O(25)-H(25A)	84.9(10)	
K(1)-V(1)#1	365.70(8)	O(25)-H(25B)	84.0(10)	
K(1)-V(5)#1	378.02(10)			

## Winkel [°] für K4[Na2(H2O)10]V10O28

O(3)#1-V(1)-O(6)	106.58(9)	O(1)-K(1)-V(2)#1	61.16(4)
O(3)#1-V(1)-O(1)#1	97.98(8)	O(22)-K(1)-V(2)#1	120.68(4)
O(6)-V(1)-O(1)#1	96.00(8)	O(6)#1-K(1)-V(2)#1	29.40(3)
O(3)#1-V(1)-O(15)	97.24(8)	O(8)#1-K(1)-V(2)#1	26.76(3)
O(6)-V(1)-O(15)	97.20(8)	V(1)#1-K(1)-V(2)#1	47.622(12)
O(1)#1-V(1)-O(15)	156.08(8)	V(5)#1-K(1)-V(2)#1	47.527(13)
O(3)#1-V(1)-O(14)#	188.21(8)	O(4)-K(2)-O(11)#1	51.92(5)
O(6)-V(1)-O(14)#1	165.20(8)	O(4)-K(2)-O(13)	51.70(5)
O(1)#1-V(1)-O(14)#	181.08(7)	O(4)-K(2)-V(3)	28.12(3)
O(15)-V(1)-O(14)#1	81.06(7)	O(11)#1-K(2)-V(3)	57.65(4)
O(3)#1-V(1)-O(14)	166.62(8)	O(13)-K(2)-V(3)	28.61(3)
O(6)-V(1)-O(14)	86.79(8)	O(4)-K(2)-V(4)	29.07(3)
O(1)#1-V(1)-O(14)	80.84(7)	O(11)#1-K(2)-V(4)	28.01(4)
O(15)-V(1)-O(14)	80.08(7)	O(13)-K(2)-V(4)	57.62(4)
O(14)#1-V(1)-O(14)	78.43(7)	V(3)-K(2)-V(4)	48.270(15)
O(3)#1-V(1)-V(4)#1	39.83(6)	O(4)-K(2)-V(2)	57.04(4)
O(6)-V(1)-V(4)#1	146.41(6)	O(11)#1-K(2)-V(2)	26.36(3)
O(1)#1-V(1)-V(4)#1	90.52(5)	O(13)-K(2)-V(2)	27.21(3)
O(15)-V(1)-V(4)#1	89.44(5)	V(3)-K(2)-V(2)	47.081(15)
O(14)#1-V(1)-V(4)#	148.38(4)	V(4)-K(2)-V(2)	46.211(15)
O(14)-V(1)-V(4)#1	126.80(5)	V(1)#1-O(1)-V(5)#1	107.98(8)
O(3)#1-V(1)-V(2)	143.65(6)	V(1)#1-O(1)-V(3)	106.65(8)
O(6)-V(1)-V(2)	37.07(6)	V(5)#1-O(1)-V(3)	100.04(8)
O(1)#1-V(1)-V(2)	89.26(5)	V(1)#1-O(1)-K(1)	96.59(7)
O(15)-V(1)-V(2)	89.34(5)	V(5)#1-O(1)-K(1)	99.38(6)
O(14)#1-V(1)-V(2)	128.15(5)	V(3)-O(1)-K(1)	143.19(8)
O(14)-V(1)-V(2)	49.72(4)	V(3)-O(4)-V(4)	113.63(9)
V(4)#1-V(1)-V(2)	176.488(17)	V(3)-O(4)-K(2)	101.71(7)
O(3)#1-V(1)-K(1)#1	85.18(6)	V(4)-O(4)-K(2)	101.40(7)
O(6)-V(1)-K(1)#1	52.08(6)	V(1)-O(6)-V(2)	112.26(9)
O(1)#1-V(1)-K(1)#1	52.16(5)	V(1)-O(6)-K(1)#1	100.71(7)
O(15)-V(1)-K(1)#1	147.90(5)	V(2)-O(6)-K(1)#1	104.82(7)
O(14)#1-V(1)-K(1)#	1131.03(4)	V(5)-O(8)-V(2)	115.63(9)
O(14)-V(1)-K(1)#1	104.12(4)	V(5)-O(8)-K(1)#1	101.81(7)
V(4)#1-V(1)-K(1)#1	111.174(19)	V(2)-O(8)-K(1)#1	107.81(7)
V(2)-V(1)-K(1)#1	71.352(18)	V(2)-O(9)-K(2)#9	146.90(10)
O(3)#1-V(1)-K(1)#2	32.48(6)	V(4)#1-O(11)-V(2)#1	113.77(9)

O(6)-V(1)-K(1)#2 86.18(6) O(1)#1-V(1)-K(1)#2 125.95(5) O(15)-V(1)-K(1)#2 74.88(5) O(14)#1-V(1)-K(1)#2107.33(5) O(14)-V(1)-K(1)#2 152.88(4) V(4)#1-V(1)-K(1)#2 63.769(15) V(2)-V(1)-K(1)#2 119.016(17) K(1)#1-V(1)-K(1)#2 91.996(18) O(9)-V(2)-O(11)#1 104.94(9) O(9)-V(2)-O(8) 101.54(9) O(11)#1-V(2)-O(8) 91.10(8) O(9)-V(2)-O(13) 104.13(9) O(11)#1-V(2)-O(13) 89.72(8) O(8)-V(2)-O(13)153.18(8) O(9)-V(2)-O(6)100.81(9)O(11)#1-V(2)-O(6) 154.24(8) O(8)-V(2)-O(6) 83.11(7) O(13)-V(2)-O(6) 84.59(7) O(9)-V(2)-O(14) 174.81(8) O(11)#1-V(2)-O(14) 80.13(7) O(8)-V(2)-O(14)77.04(7) O(13)-V(2)-O(14)76.70(7) O(6)-V(2)-O(14)74.11(6) O(9)-V(2)-V(4)137.63(7)O(11)#1-V(2)-V(4) 32.74(5) O(8)-V(2)-V(4)82.94(6) O(13)-V(2)-V(4)83.35(6) 121.51(5) O(6)-V(2)-V(4)O(14)-V(2)-V(4)47.41(4)O(9)-V(2)-V(1)131.47(7)O(11)#1-V(2)-V(1) 123.58(6) O(8)-V(2)-V(1)78.34(5) O(13)-V(2)-V(1)78.93(5) O(6)-V(2)-V(1)30.67(5)O(14)-V(2)-V(1)43.44(4)V(4)-V(2)-V(1)90.847(16) O(9)-V(2)-V(3)135.91(7) O(11)#1-V(2)-V(3) 80.69(5) O(8)-V(2)-V(3)122.27(5)O(13)-V(2)-V(3) 31.80(5) O(6)-V(2)-V(3)81.31(5) O(14)-V(2)-V(3)45.23(4)V(4)-V(2)-V(3)60.199(14)V(1)-V(2)-V(3)61.094(15)O(9)-V(2)-K(1)#1 84.23(7) O(11)#1-V(2)-K(1)#1136.33(6) O(8)-V(2)-K(1)#1 45.43(6) O(13)-V(2)-K(1)#1 130.09(6) O(6)-V(2)-K(1)#1 45.78(5) O(14)-V(2)-K(1)#1 91.34(4) V(4)-V(2)-K(1)#1 122.907(19)

V(4)#1-O(11)-K(2)#1	99.52(7)
V(2)#1-O(11)-K(2)#1	106.33(7)
V(5)#1-O(12)-V(4)#1	114.04(9)
V(3)-O(13)-V(2)	115.20(9)
V(3)-O(13)-K(2)	94.87(7)
V(2)-O(13)-K(2)	102.36(7)
V(1)#1-O(14)-V(1)	101.57(7)
V(1)#1-O(14)-V(3)	94.23(6)
V(1)-O(14)-V(3)	93.03(6)
V(1)#1-O(14)-V(5)	93 79(6)
V(1)-O(14)-V(5)	92.24(6)
V(3)-O(14)-V(5)	169 34(8)
V(1)#1-O(14)-V(4)	88 64(6)
V(1)-O(14)-V(4)	169 73(9)
V(3)-O(14)-V(4)	87 26(6)
V(5) - O(14) - V(4)	85.92(6)
V(1) # 1 - O(14) - V(2)	17158(8)
$V(1)_{\mu} = O(14) - V(2)$	86 84(6)
V(1) - O(14) - V(2)	85 68(6)
V(5) O(14) V(2)	85.36(5)
V(3) - O(14) - V(2) V(4) - O(14) - V(2)	83.30(3)
V(4) - O(14) - V(2) V(1) - O(15) - V(2)	107 67(7)
V(1) - O(15) - V(5)	107.07(7)
V(1)-O(15)-V(5)#1 V(2)-O(15)-V(5)#1	107.49(8) 100.20(8)
V(3)-O(13)-V(3)#1	100.39(8) 106(2)
H(21A)-O(21)-H(21B)	100(2)
Na(1) - O(22) - K(1) Na(1) - O(22) + U(22A)	91.00(8) 128(2)
$Na(1) - O(22) - \Pi(22A)$	120(2)
$N_{1}(1) - O(22) - H(22A)$	100(2) 120(2)
Na(1)-O(22)-H(22B)	120(2) 102(2)
K(1)-O(22)-H(22B)	102(2)
H(22A)-O(22)-H(22B)	10/(2)
H(23A)-O(23)-H(23B)	108(2)
H(24A)-O(24)-H(24B)	104(2)
H(25A)-O(25)-H(25B)	10/(2)
O(11)#1-V(4)-O(14)	83.12(7)
O(12)#1-V(4)-O(14)	/8.53(/)
O(4)-V(4)-O(14)	//.33(6)
O(3)-V(4)-O(14)	/4.35(/)
O(5)#1-V(4)-V(1)#1	128.94(7)
O(11)#1-V(4)-V(1)#1	126.09(6)
O(12)#1-V(4)-V(1)#1	79.03(6)
O(4)-V(4)-V(1)#1	78.57(5)
O(3)-V(4)-V(1)#1	31.38(5)
O(14)-V(4)-V(1)#1	42.97(4)
O(5)#1-V(4)-V(2)	138.43(7)
O(11)#1-V(4)-V(2)	33.49(5)
O(12)#1- $V(4)$ - $V(2)$	85.29(6)
O(4)-V(4)-V(2)	84.48(6)
O(3)-V(4)-V(2)	124.00(5)
O(14)-V(4)-V(2)	49.65(4)
V(1)#1-V(4)-V(2)	92.625(16)

V(1)-V(2)-K(1)#1	61.025(16)
V(3)-V(2)-K(1)#1	122.065(16)
O(9)-V(2)-K(2)	88.89(8)
O(11)#1-V(2)-K(2)	47.30(6)
O(8)-V(2)-K(2)	138 28(6)
O(13)-V(2)-K(2)	50.43(5)
O(6)-V(2)-K(2)	$134\ 88(5)$
O(14) - V(2) - K(2)	95 46(4)
V(1+) = V(2) = K(2) V(4) = V(2) = K(2)	53.40(4)
V(4) - V(2) - K(2) V(1) V(2) K(2)	12258(19)
V(1) - V(2) - K(2) V(2) - V(2) - K(2)	125.30(2)
V(3)-V(2)-K(2) V(1)#1 $V(2)$ $V(2)$	02.380(17) 172.06(2)
N(1)#1-V(2)-N(2) O(2) V(2) O(12)	1/2.90(2)
O(2)-V(3)-O(13)	103.02(9)
O(2)-V(3)-O(4)	102.81(9)
O(13)-V(3)-O(4)	94.87(8)
O(2)-V(3)-O(15)	99.55(8)
O(13)-V(3)-O(15)	90.85(8)
O(4)-V(3)-O(15)	154.99(8)
O(2)-V(3)-O(1)	99.21(8)
O(13)-V(3)-O(1)	155.79(7)
O(4)-V(3)-O(1)	89.39(7)
O(15)-V(3)-O(1)	76.03(7)
O(2)-V(3)-O(14)	173.87(8)
O(13)-V(3)-O(14)	81.72(7)
O(4)-V(3)-O(14)	80.44(7)
O(15)-V(3)-O(14)	76.32(6)
O(1)-V(3)-O(14)	75.50(7)
O(2)-V(3)-V(5)#1	89.06(7)
O(13)-V(3)-V(5)#1	130.83(6)
O(4)-V(3)-V(5)#1	129.05(6)
O(15) - V(3) - V(5) # 1	129.05(0) 30.08(5)
$O(1)_V(3)_V(5)\#1$	39.66(5)
$O(1)^{-}V(3)^{-}V(3)^{+}1$ $O(14) V(2) V(5)^{+}1$	39.00(3)
O(14) - V(3) - V(3) + 1 O(2) V(2) V(4)	04.00(4) 126 57(7)
O(2) - V(3) - V(4) O(12) V(2) V(4)	130.37(7)
O(13)-V(3)-V(4)	83.39(6)
O(4) - V(3) - V(4)	33.92(5)
O(15)-V(3)-V(4)	123.51(5)
O(1)-V(3)-V(4)	87.06(5)
O(14)-V(3)-V(4)	47.21(4)
V(5)#1- $V(3)$ - $V(4)$	119.297(18)
O(2)-V(3)-V(2)	135.93(7)
O(13)-V(3)-V(2)	33.00(5)
O(4)-V(3)-V(2)	84.43(6)
O(15)-V(3)-V(2)	87.29(5)
O(1)-V(3)-V(2)	124.53(5)
O(14)-V(3)-V(2)	49.09(4)
V(5)#1-V(3)-V(2)	120.100(18)
V(4)-V(3)-V(2)	59.248(16)
O(2)-V(3)-K(2)	81.30(7)
O(13)-V(3)-K(2)	56.53(6)
O(4)-V(3)-K(2)	50.16(6)
() (-) ==(-)	- (-)

O(5)#1-V(4)-V(5)	133.25(7)
O(11)#1-V(4)-V(5)	83.08(6)
O(12)#1-V(4)-V(5)	32.63(5)
O(4)-V(4)-V(5)	123.93(5)
O(3)-V(4)-V(5)	82.29(5)
O(14)-V(4)-V(5)	46.60(4)
V(1)#1-V(4)-V(5)	62.030(15)
V(2)-V(4)-V(5)	60.977(15)
O(5)#1-V(A)-V(3)	134.66(7)
O(11) # 1 V(4) V(3)	134.00(7)
O(11)#1-V(4)-V(5) O(12)#1 V(4) V(2)	124.07(6)
O(12)#1-V(4)-V(5) O(4) V(4) V(2)	124.07(0)
O(4) - V(4) - V(3) O(2) V(4) V(2)	32.44(3)
O(3) - V(4) - V(3)	61.69(3)
U(14) - V(4) - V(3)	43.34(4)
V(1)#1-V(4)-V(3)	61.5/2(15)
V(2)-V(4)-V(3)	60.553(16)
V(5)-V(4)-V(3)	91.835(17)
O(5)#1-V(4)-K(2)	83.22(7)
O(11)#1-V(4)-K(2)	52.47(6)
O(12)#1-V(4)-K(2)	144.68(6)
O(4)-V(4)-K(2)	49.53(5)
O(3)-V(4)-K(2)	131.11(5)
O(14)-V(4)-K(2)	102.15(4)
V(1)#1-V(4)-K(2)	125.588(19)
V(2)-V(4)-K(2)	70.16(2)
V(5)-V(4)-K(2)	131.06(2)
V(3)-V(4)-K(2)	65.200(16)
O(7)#1-V(5)-O(8)	103.42(9)
O(7)#1-V(5)-O(12)#1	102.13(9)
O(8)-V(5)-O(12)#1	95.34(8)
O(7)#1-V(5)-O(1)#1	100.71(8)
O(8)-V(5)-O(1)#1	89.86(8)
O(12)#1-V(5)-O(1)#1	154.67(7)
O(7)#1-V(5)-O(15)#1	99.94(8)
O(8)-V(5)-O(15)#1	154.71(7)
O(12)#1-V(5)-O(15)#1	89.07(8)
O(1)#1-V(5)-O(15)#1	76.30(7)
O(7)#1-V(5)-O(14)	174.61(8)
O(8)-V(5)-O(14)	81.14(7)
O(12)#1-V(5)-O(14)	80.09(7)
O(1)#1-V(5)-O(14)	76 24(6)
O(15)#1-V(5)-O(14)	75 10(6)
O(7)#1-V(5)-V(3)#1	90.23(7)
O(8)-V(5)-V(3)#1	130 15(6)
O(12) #1-V(5)-V(3)#1	128 70(6)
O(1)#1-V(5)-V(3)#1	40.30(5)
O(15) #1 - V(5) - V(3) #1	39.64(5)
O(14)-V(5)-V(3)#1	84 59(4)
O(7) # 1 - V(5) - V(4)	135.26(7)
O(2) W(5) W(4)	133.20(7) 83.43(6)
O(12) # 1 V(5) V(4)	22 22(5)
O(12)#1-V(3)-V(4)	<i>33.33(3)</i>

O(15)-V(3)-K(2)	146.10(5)	O(1)#1-V(5)-V(4)	123.71(5)
O(1)-V(3)-K(2)	137.64(5)	O(15)#1-V(5)-V(4)	86.81(5)
O(14)-V(3)-K(2)	104.68(5)	O(14)-V(5)-V(4)	47.48(4)
V(5)#1-V(3)-K(2)	169.40(2)	V(3)#1-V(5)-V(4)	119.188(18)
V(4)-V(3)-K(2)	66.530(18)	O(7)#1-V(5)-K(1)#1	83.08(7)
V(2)-V(3)-K(2)	70.34(2)	O(8)-V(5)-K(1)#1	50.12(6)
O(5)#1-V(4)-O(11)#	1104.96(9)	O(12)#1-V(5)-K(1)#1	144.83(6)
O(5)#1-V(4)-O(12)#	41100.66(9)	O(1)#1-V(5)-K(1)#1	49.36(5)
O(11)#1-V(4)-O(12)	#193.22(8)	O(15)#1-V(5)-K(1)#1	124.68(5)
O(5)#1-V(4)-O(4)	102.24(9)	O(14)-V(5)-K(1)#1	97.96(4)
O(11)#1-V(4)-O(4)	90.81(8)	V(3)#1-V(5)-K(1)#1	85.531(17)
O(12)#1-V(4)-O(4)	154.85(8)	V(4)-V(5)-K(1)#1	128.588(19)
O(5)#1-V(4)-O(3)	97.57(9)	O(12)#1-V(4)-O(3)	83.56(8)
O(11)#1-V(4)-O(3)	157.44(8)	O(4)-V(4)-O(3)	83.26(7)
O(5)#1-V(4)-O(14)	171.92(9)		

Wasserstoffbrückenbir	ndungsabstän	ide [pm] und V	Vinkel [°] für H	$K_4[Na_2(H_2O)_{10}]V_{10}O_{28}$
Donor-H Akzeptor	D – H	HA	DA	D - HA
O(21)-H(21A) O(13)	83(4)	197(3)	279.7(3)	169(3)
O(21)-H(21B) O(2)	83(3)	220(3)	297.6(3)	154(4)
O(22)-H(22A) O(6)	85(3)	195(3)	280.0(3)	175(3)
O(22)-H(22B) O(3)	85(3)	256(3)	309.3(3)	122(3)
O(22)-H(22B) O(4)	85(3)	202(3)	284.9(3)	168(3)
O(23)-H(23A) O(15)	83(3)	203(3)	284.9(3)	167(3)
O(23)-H(23B) O(12)	84(2)	204(2)	283.4(3)	158(3)
O(24)-H(24A) O(2)	85(3)	228(3)	299.5(3)	142(4)
O(24)-H(24A) O(7)	85(3)	233(3)	298.2(3)	134(3)
O(24)-H(24B) O(8)	85(2)	194(3)	275.8(3)	162(4)
O(25)-H(25A) O(11)	85(3)	195(3)	277.8(3)	164(4)
O(25)-H(25B) O(5)	84(3)	216(3)	294.8(3)	155(4)
O(25)-H(25B) O(4)	84(3)	257(4)	320.4(3)	133(4)

F.4.4 Kristallographische Daten von 2[VO(O <sub>2</sub> )Hbpa][ClO <sub>4</sub> ]·[VO(O <sub>2</sub> )bpa]·2.25H <sub>2</sub> O			
Summenformel	C45 H54.50 Cl2 N9 O25.25 V3		
Molare Masse (in g/mol)	1349.20		
Messtemperatur (in K)	153(2)		
Wellenlänge (in pm)	71.073		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2		
Zellparameter	$a = 3619.8(10) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$		
	$b = 707.5(2) \text{ pm}$ $\beta = 119.867(5)^{\circ}$		
	$c = 2415.7(7) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$		
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	5.37(1)		
Formeleinheitern pro Zelle	4		
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.670		
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.709		
F(000)	2770		
Kristallgrösse (in mm <sup>3</sup> )	0.30 x 0.10 x 0.03		
$2\Theta$ – Messbereich (in °)	3.44 bis 55.08		
Indexbereich	-46<=h<=46, -9<=k<=9, -31<=l<=31		
Gemessene Reflexe	32394		
Unabhängige Reflexe	12058 [R(int) = 0.0608]		
Vollständigkeit bis $\Theta = 55.08^{\circ}$	99.1 %		
Max. und min. Transmission	0.9791 und 0.8155		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Anzahl der Parameter	12058 / 11 / 791		
Gof an F <sup>2</sup>	0.947		
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0446, WR2 = 0.0737		
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0774		
Restelektronendichte (in e.Å <sup>-3</sup> )	0.548 und -0.333		
Absolute structure parameter	-0.002(14)		
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 159573		
Interne Bezeichnung	m5arian		

Bindungs	abstände [pm] fü	r 2[VO(O <sub>2</sub> )Hbpa][ClO <sub>4</sub> ]·[VO(O <sub>2</sub> )	)bpa]·2.25H <sub>2</sub> O
V(1A)-O(1A)	160.2(2)	C(5C)-C(6C)	150.3(4)
V(1A)-O(2A)	185.5(2)	C(7C)-C(8C)	149.1(4)
V(1A)-O(3A)	186.2(2)	C(7C)-H(29A)	99.00
V(1A)-N(2A)	213.4(3)	C(7C)-H(29B)	99.00
V(1A)-N(3A)	214.1(3)	C(8C)-C(9C)	137.8(4)
V(1A)-N(1A)	220.7(3)	C(13C)-C(14C)	150.6(4)
V(1A)-O(4A)	224.8(2)	C(13C)-H(13A)	99.00
O(2A)-O(3A)	141.1(3)	C(13C)-H(13B)	99.00
O(4A)-C(15A)	125.0(4)	C(14C)-C(15C)	149.8(4)
O(5A)-C(15A)	128.1(4)	C(14C)-H(14E)	99.00
O(5A)-H(5A)	83.8(5)	C(14C)-H(14F)	99.00
N(1A)-C(7A)	149.3(4)	C(11C)-C(10C)	137.1(5)
N(1A)-C(6A)	150.0(4)	C(11C)-C(12C)	138.1(4)
N(1A)-C(13A)	150.5(4)	C(11C)-H(11B)	95.00
N(2A)-C(12A)	133.6(4)	C(12C)-H(12E)	95.00
N(2A)-C(8A)	135.4(4)	C(11B)-C(10B)	138.1(5)
N(3A)-C(5A)	133.9(4)	C(11B)-H(11C)	95.00
N(3A)-C(1A)	134.6(4)	C(1B)-C(2B)	137.6(5)
C(6A)-C(5A)	149.4(5)	C(1B)-H(20B)	95.00
C(6A)-H(24A)	99.00	C(10C)-C(9C)	137.9(5)
C(6A)-H(24B)	99.00	C(10C)-H(10A)	95.00
C(8A)-C(9A)	138.5(5)	C(9C)-H(30C)	95.00
C(8A)-C(7A)	148.1(4)	C(13B)-H(13E)	99.00
C(9A)-C(10A)	136.5(5)	C(13B)-H(13F)	99.00
C(9A)-H(30A)	95.00	C(7A)-H(27A)	99.00
C(12A)-C(11A)	137.0(4)	C(7A)-H(27B)	99.00
C(12A)-H(12A)	95.00	C(1C)-C(2C)	136.6(4)
C(14A)-C(15A)	149.1(4)	C(1C)-H(20C)	95.00
C(14A)-C(13A)	151.7(4)	C(10B)-C(9B)	136.4(5)
C(14A)-H(14A)	99.00	C(10B)-H(10B)	95.00
C(14A)-H(14B)	99.00	C(11A)-C(10A)	138.3(5)
V(1B)-O(1B)	159.7(2)	C(11A)-H(11D)	95.00
V(1B)-O(3B)	186.4(2)	C(3B)-C(4B)	137.5(5)
V(1B)-O(2B)	187.1(2)	C(3B)-C(2B)	138.0(5)
V(1B)-N(2B)	212.5(3)	C(3B)-H(22B)	95.00
V(1B)-N(3B)	213.6(3)	C(4C)-C(3C)	138.7(4)
V(1B)-O(4B)	218.2(2)	C(4C)-H(23C)	95.00
V(1B)-N(1B)	220.4(3)	C(3A)-C(2A)	136.6(6)
O(2B)-O(3B)	143.1(3)	C(3A)-C(4A)	137.3(5)
O(4B)-C(15B)	126.0(4)	C(3A)-H(22A)	95.00
O(5B)-C(15B)	126.9(4)	C(2B)-H(21B)	95.00
N(1B)-C(6B)	148.6(4)	C(9B)-C(8B)	138.2(5)
N(1B)-C(7B)	149.1(4)	C(9B)-H(30B)	95.00
N(1B)-C(13B)	150.3(4)	C(1A)-C(2A)	138.3(5)
N(2B)-C(1B)	134.9(4)	C(1A)-H(20A)	95.00
N(2B)-C(5B)	136.6(4)	C(8B)-C(7B)	147.8(5)
N(3B)-C(12B)	133.9(4)	C(6C)-H(26A)	99.00
N(3B)-C(8B)	134.9(4)	C(6C)-H(26B)	99.00

C(5B)-C(4B)	137.5(5)	C(5A)-C(4A)	138.7(5)
C(5B)-C(6B)	148.0(5)	C(7B)-H(28A)	99.00
C(12B)-C(11B)	138.9(4)	C(7B)-H(28B)	99.00
C(12B)-H(12B)	95.00	C(10A)-H(10C)	95.00
C(14B)-C(15B)	150.1(4)	C(2C)-C(3C)	137.5(5)
C(14B)-C(13B)	150.4(4)	C(2C)-H(21C)	95.00
C(14B)-H(14C)	99.00	C(6B)-H(25A)	99.00
C(14B)-H(14D)	99.00	C(6B)-H(25B)	99.00
V(1C)-O(1C)	159.1(2)	C(2A)-H(21A)	95.00
V(1C)-O(2C)	187.4(2)	C(4B)-H(23B)	95.00
V(1C)-O(3C)	188.4(2)	C(4A)-H(23A)	95.00
V(1C)-N(2C)	213.1(3)	C(3C)-H(22C)	95.00
V(1C)-N(3C)	213.9(2)	C(13A)-H(13G)	99.00
V(1C)-N(1C)	218.5(2)	C(13A)-H(13H)	99.00
V(1C)-O(4C)	220.1(2)	Cl(1A)-O(14A)	139.4(3)
O(2C)-O(3C)	143.1(3)	Cl(1A)-O(15A)	139.9(3)
O(4C)-C(15C)	121.7(4)	Cl(1A)-O(12A)	140.8(3)
O(5C)-C(15C)	131.0(4)	Cl(1A)-O(13A)	142.3(3)
O(5C)-H(5C)	84.2(5)	Cl(1B)-O(13B)	139.9(3)
N(1C)-C(6C)	148.7(4)	Cl(1B)-O(12B)	140.0(3)
N(1C)-C(7C)	149.7(4)	Cl(1B)-O(11B)	143.9(3)
N(1C)-C(13C)	150.5(4)	Cl(1B)-O(14B)	144.1(3)
N(2C)-C(5C)	134.4(4)	O(1)-H(1A)	83.7(5)
N(2C)-C(1C)	134.4(4)	O(1)-H(1B)	83.8(5)
N(3C)-C(8C)	134.2(4)	O(2)-H(2A)	83.9(5)
N(3C)-C(12C)	134.4(4)	O(2)-H(2B)	83.9(5)
C(5C)-C(4C)	136.8(4)	O(3)-H(3A)	84.1(5)
O(3)-H(3B)	84.0(5)		

## Winkel [°] für 2[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·[VO(O<sub>2</sub>)bpa]·2.25H<sub>2</sub>O

O(1A)-V(1A)-O(2A)	104.61(11)	C(4C)-C(5C)-C(6C)	123.0(3)
O(1A)-V(1A)-O(3A)	103.18(11)	C(8C)-C(7C)-N(1C)	109.4(2)
O(2A)-V(1A)-O(3A)	44.62(9)	C(8C)-C(7C)-H(29A)	109.8
O(1A)-V(1A)-N(2A)	92.38(11)	N(1C)-C(7C)-H(29A)	109.8
O(2A)-V(1A)-N(2A)	81.03(10)	C(8C)-C(7C)-H(29B)	109.8
O(3A)-V(1A)-N(2A)	125.51(10)	N(1C)-C(7C)-H(29B)	109.8
O(1A)-V(1A)-N(3A)	93.65(11)	H(29A)-C(7C)-H(29B)	108.2
O(2A)-V(1A)-N(3A)	126.00(10)	N(3C)-C(8C)-C(9C)	122.1(3)
O(3A)-V(1A)-N(3A)	82.06(10)	N(3C)-C(8C)-C(7C)	114.6(3)
N(2A)-V(1A)-N(3A)	149.36(11)	C(9C)-C(8C)-C(7C)	123.3(3)
O(1A)-V(1A)-N(1A)	88.23(11)	N(1C)-C(13C)-C(14C)	115.6(2)
O(2A)-V(1A)-N(1A)	153.16(10)	N(1C)-C(13C)-H(13A)	108.4
O(3A)-V(1A)-N(1A)	155.29(10)	C(14C)-C(13C)-H(13A)	108.4
N(2A)-V(1A)-N(1A)	74.88(10)	N(1C)-C(13C)-H(13B)	108.4
N(3A)-V(1A)-N(1A)	75.31(10)	C(14C)-C(13C)-H(13B)	108.4
O(1A)-V(1A)-O(4A)	170.05(10)	H(13A)-C(13C)-H(13B)	107.4
O(2A)-V(1A)-O(4A)	85.18(9)	C(15C)-C(14C)-C(13C)	112.7(3)

O(3A)-V(1A)-O(4A)	84.96(9)	C(15C)-C(14C)-H(14E)	109.1
N(2A)-V(1A)-O(4A)	87.36(9)	C(13C)-C(14C)-H(14E)	109.1
N(3A)-V(1A)-O(4A)	81.69(9)	C(15C)-C(14C)-H(14F)	109.1
N(1A)-V(1A)-O(4A)	82.09(9)	C(13C)-C(14C)-H(14F)	109.1
O(3A)-O(2A)-V(1A)	67.93(13)	H(14E)-C(14C)-H(14F)	107.8
O(2A)-O(3A)-V(1A)	67.45(12)	O(4C)-C(15C)-O(5C)	122.2(3)
C(15A)-O(4A)-V(1A)	128.9(2)	O(4C)-C(15C)-C(14C)	123.0(3)
C(15A)-O(5A)-H(5A)	116(2)	O(5C)-C(15C)-C(14C)	114.7(3)
C(7A)-N(1A)-C(6A)	110.1(2)	C(10C)-C(11C)-C(12C)	118.5(3)
C(7A)-N(1A)-C(13A)	1062(3)	C(10C)-C(11C)-H(11B)	120.8
C(6A)-N(1A)-C(13A)	110.2(3)	C(12C)-C(11C)-H(11B)	120.8
C(7A)-N(1A)-V(1A)	104 33(18)	N(3C)-C(12C)-C(11C)	122.7(3)
C(6A)-N(1A)-V(1A)	106 7(2)	N(3C)-C(12C)-H(12E)	118 7
C(13A)-N(1A)-V(1A)	11844(19)	C(11C)-C(12C)-H(12E)	118.7
C(12A)-N(2A)-C(8A)	118 9(3)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	118.0(4)
C(12A) - N(2A) - V(1A)	125 5(2)	C(10B) - C(11B) - H(11C)	121.0
C(8A)-N(2A)-V(1A)	125.5(2) 115 4(2)	C(12B)-C(11B)-H(11C)	121.0
C(5A)-N(3A)-C(1A)	118.6(3)	N(2B)-C(1B)-C(2B)	121.0
C(5A)-N(3A)-V(1A)	117.0(3)	N(2B)-C(1B)-H(20B)	110 2
C(1A)-N(3A)-V(1A)	12/3(2)	C(2B)-C(1B)-H(20B)	110.2
$C(5\Delta)-C(6\Delta)-N(1\Delta)$	124.3(2) 108 9(3)	C(11C)-C(10C)-C(9C)	119.2
C(5A)-C(6A)-H(2AA)	100.9(3)	C(11C)-C(10C)-H(10A)	120.2
N(1A) C(6A) H(24A)	109.9	C(9C) C(10C) H(10A)	120.2
C(5A) C(6A) H(24R)	109.9	$C(9C) - C(10C) - \Pi(10A)$	120.2 110.0(3)
N(1A) C(6A) H(24B)	109.9	C(8C) - C(9C) - C(10C)	120.5
H(24A) C(6A) H(24B)	109.9	C(10C) - C(9C) - H(30C)	120.5
N(2A) - C(8A) - C(9A)	120.9(3)	N(1B)-C(13B)-C(14B)	120.3 116.2(3)
N(2A) - C(8A) - C(7A)	120.9(3) 115 0(3)	N(1B) - C(13B) - C(14B) N(1B) - C(13B) + U(13E)	10.2(3)
$\Gamma(2A) - C(0A) - C(7A)$	113.0(3) 124.1(2)	C(14P) C(13P) H(13P)	108.2
C(3A) - C(3A) - C(7A)	124.1(3) 110.2(2)	N(1P) C(12P) H(12E)	108.2
C(10A) - C(9A) - C(8A)	119.3(3)	$N(1D)-C(13D)-\Pi(13T)$ C(14D) C(12D) H(12E)	108.2
C(8A) C(0A) H(20A)	120.3	U(12E) C(12D) U(12E)	108.2
N(2A) C(12A) C(11A)	120.3 122.7(2)	$\Gamma(13E) - C(13E) - \Pi(13F)$ C(8A) C(7A) N(1A)	107.4 108.1(2)
N(2A) - C(12A) - C(11A) N(2A) - C(12A) + U(12A)	122.7(5)	C(8A) - C(7A) - IN(1A)	100.1(3)
$\Gamma(2A) - C(12A) - \Pi(12A)$	110./	V(1A) = C(7A) = H(27A)	110.1
C(11A)-C(12A)-H(12A)	110./ 112.2(2)	N(IA)-C(7A)-H(27A)	110.1
C(15A) - C(14A) - C(15A)	113.3(3)	V(1A) - C(7A) + H(27B)	110.1
C(13A) - C(14A) - H(14A)	108.9	$N(1A)-C(7A)-\Pi(27B)$ H(27A)-C(7A)-H(27B)	110.1
C(15A) - C(14A) - H(14A)	108.9	N(2C) C(1C) C(2C)	100.4 122.0(2)
$C(13A) - C(14A) - \Pi(14D)$	108.9	N(2C) - C(1C) - U(2C)	125.0(5)
U(14A) C(14A) H(14D)	100.9	N(2C)-C(1C)-H(20C)	110.5
n(14A) - C(14A) - n(14D)	10/./	$C(2C)-C(1C)-\Pi(20C)$	110.3 120.1(2)
O(4A) - C(15A) - O(5A)	123.0(3) 121.2(2)	C(9B) - C(10B) - C(11B)	120.1(3)
O(4A) - C(15A) - C(14A)	121.2(3) 115.2(2)	C(11D) C(10D) H(10D)	119.9
O(3A)-C(13A)-C(14A)	113.2(3) 102 (2(11)	C(11B)-C(10B)-H(10B)	119.9 110.2(2)
O(1B) - V(1B) - O(3B)	103.02(11) 102.28(10)	C(12A) - C(11A) - C(10A)	110.3(3)
O(1B) - V(1B) - O(2B)	102.38(10)	C(12A)-C(11A)-H(11D)	120.8
O(3B) - V(1B) - O(2B)	43.07(9)	C(10A)- $C(11A)$ - $H(11D)$	120.8
O(1B) - V(1B) - N(2B)	93.33(11) 91.22(10)	O(4B) - O(15B) - O(5B)	$121.\delta(3)$ 110.7(2)
U(3B) - V(1B) - N(2B)	01.33(10) 12(19(10)	O(4B) - O(15B) - O(14B)	119./(3)
O(2B) = V(1B) = N(2B)	120.18(10)	O(3B) - O(13B) - O(14B)	110.3(3)
O(1R) - V(1R) - N(3R)	94.83(11)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	119.8(3)

O(3B)-V(1B)-N(3B)	126.18(10)	C(4B)-C(3B)-H(22B)	120.1
O(2B)-V(1B)-N(3B)	81.89(10)	C(2B)-C(3B)-H(22B)	120.1
N(2B)-V(1B)-N(3B)	148.03(10)	C(5C)-C(4C)-C(3C)	118.9(3)
O(1B)-V(1B)-O(4B)	169.21(10)	C(5C)-C(4C)-H(23C)	120.6
O(3B)-V(1B)-O(4B)	86.82(9)	C(3C)-C(4C)-H(23C)	120.6
O(2B)-V(1B)-O(4B)	86.86(9)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	120.4(4)
N(2B)-V(1B)-O(4B)	85.48(9)	C(2A)-C(3A)-H(22A)	119.8
N(3B)-V(1B)-O(4B)	80 82(9)	C(4A)-C(3A)-H(22A)	119.8
O(1B)-V(1B)-N(1B)	87 30(10)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	119 1(4)
O(3B)-V(1B)-N(1B)	153 76(10)	C(1B)-C(2B)-H(21B)	120.4
O(2B)-V(1B)-N(1B)	156.03(10)	C(3B)-C(2B)-H(21B)	120.1
N(2B)-V(1B)-N(1B)	74 18(10)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	119 3(4)
N(3B)-V(1B)-N(1B)	75 41(10)	C(10B)-C(9B)-H(30B)	120.4
O(4B)-V(1B)-N(1B)	82 06(9)	C(8B)-C(9B)-H(30B)	120.1
O(3B) - O(2B) - V(1B)	67.19(12)	N(3A)-C(1A)-C(2A)	120.4 122.3(4)
O(2B) - O(2B) - V(1B)	67.74(12)	N(3A)-C(1A)-H(20A)	1122.3(+)
C(15B)-O(4B)-V(1B)	1297(2)	C(2A)-C(1A)-H(20A)	118.8
C(6B)-N(1B)-C(7B)	129.7(2) 110.8(3)	N(3B)-C(8B)-C(9B)	121 4(3)
C(6B)-N(1B)-C(13B)	1063(2)	N(3B)-C(8B)-C(7B)	121.4(3) 111/1(3)
C(7B) N(1B) C(13B)	110.5(2)	C(0B) C(8B) C(7B)	124.7(3)
C(6R) N(1R) V(1R)	10.0(2) 104.44(18)	N(1C) C(6C) C(5C)	124.2(3) 107.0(2)
C(7B) N(1B) V(1B)	104.44(10) 105.66(10)	N(1C) - C(0C) - C(5C) N(1C) - C(6C) + H(26A)	107.9(2)
C(13R) N(1R) V(1R)	103.00(19) 118.86(10)	C(5C) C(6C) H(26A)	110.1
C(13D) - N(1D) - V(1D) C(1B) N(2B) C(5B)	110.00(19) 110.0(3)	N(1C) C(6C) H(26R)	110.1
C(1D) - N(2D) - C(3D) C(1D) - N(2D) - V(1D)	119.0(3) 125.1(2)	C(5C) C(6C) H(26B)	110.1
C(1D) - N(2D) - V(1D) C(5D) N(2D) V(1D)	123.1(2) 115.0(2)	U(36A) C(6C) U(26B)	10.1
C(3D) - N(2D) - V(1D) C(12D) - N(2D) - C(2D)	113.9(2) 110.0(2)	N(20A) - C(0C) - H(20B)	100.4 121.0(4)
C(12D) - N(3D) - C(3D)	119.0(3) 124.0(2)	N(3A) - C(3A) - C(4A)	121.9(4) 115 2(2)
C(12D) - N(3D) - V(1D)	124.0(2)	C(4A) C(5A) C(6A)	113.2(3) 122.0(4)
N(2P) C(5P) C(4P)	110.0(2) 121.2(2)	C(4A)-C(3A)-C(0A)	122.9(4) 109 7(2)
N(2B) - C(3D) - C(4D)	121.3(3) 114.0(2)	C(8D)-C(7D)-N(1D)	100.7(3)
$\Gamma(2D) - C(3D) - C(0D)$ C(4D) C(5D) C(6D)	114.0(3) 124.8(3)	$V(0D)-V(7D)-\Pi(20A)$	110.0
N(2P) C(12P) C(11P)	124.0(3) 122.2(4)	$N(1D)-C(7D)-\Pi(20A)$	110.0
N(3B)-C(12B)-C(11B) N(2B)-C(12B)-U(12B)	122.2(4)	V(1D) - C(7D) - H(28D)	110.0
N(3B)-C(12B)-H(12B)	118.9	N(1B)-C(7B)-H(28B)	110.0
C(11B)-C(12B)-H(12B)	118.9	H(28A)-C(7B)-H(28B)	108.3
C(15B)-C(14B)-C(13B)	114.5(3)	C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.8(3)
C(13B)-C(14B)-H(14C)	108.0	C(9A)-C(10A)-H(10C)	120.1
C(15B)-C(14B)-H(14C)	108.0	C(11A)-C(10A)-H(10C)	120.1 110 7(2)
C(13B)-C(14B)-H(14D)	108.0	C(1C) - C(2C) - C(3C)	118.7(3)
C(13B)-C(14B)-H(14D)	108.0	C(1C)-C(2C)-H(21C)	120.7
H(14C)-C(14B)-H(14D)	10/.0	C(5C)-C(2C)-H(2TC)	120.7
O(1C) - V(1C) - O(2C)	102.18(10) 102.4((10)	C(5B)-C(6B)-N(1B)	10/./(3)
O(1C) - V(1C) - O(3C)	103.40(10)	C(3B)-C(6B)-H(25A)	110.2
O(2C) - V(1C) - O(3C)	44.//(9)	N(1B)-C(6B)-H(25A)	110.2
O(1C) - V(1C) - N(2C)	93.30(10)	C(5B)-C(6B)-H(25B)	110.2
O(2C) - V(1C) - N(2C)	126.04(10)	N(1B)-C(6B)-H(25B)	110.2
U(3U) - V(1U) - N(2U)	$\delta 1.4\delta(10)$	H(25A)-U(0B)-H(25B)	108.5
U(1C) - V(1C) - N(3C)	95.99(10)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	118.3(4)
U(2C) - V(1C) - N(3C)	δ1.4 <i>3</i> (9)	C(3A)-C(2A)-H(21A)	120.9
U(3C) - V(1C) - N(3C)	125.56(10)	C(1A)-C(2A)-H(21A)	120.9
N(2C)-V(1C)-N(3C)	149.09(10)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	119.2(3)

O(1C)-V(1C)-N(1C)	88 19(10)	C(5B)-C(4B)-H(23B)	120.4
O(2C)-V(1C)-N(1C)	155 61(9)	C(3B)-C(4B)-H(23B)	120.1
O(2C) - V(1C) - N(1C)	153.83(9)	C(3A) - C(4A) - C(5A)	120.1 118 5(4)
N(2C)-V(1C)-N(1C)	7133.03(7)	C(3A)-C(4A)-H(23A)	120.8
N(2C) - V(1C) - N(1C)	77.7(9)	C(5A) - C(4A) + H(23A)	120.8
N(3C) - V(1C) - N(1C)	75.62(9) 171.11(0)	$C(3A) - C(4A) - \Pi(23A)$	120.0 110.2(2)
O(1C) - V(1C) - O(4C)	1/1.11(9) 94.94(0)	C(2C) - C(3C) - C(4C)	119.2(5)
O(2C) - V(1C) - O(4C)	04.04(9) 95.26(0)	C(2C)-C(3C)-H(22C)	120.4
V(3C) - V(1C) - O(4C)	85.36(9)	C(4C)-C(3C)-H(22C)	120.4
N(2C)-V(1C)-O(4C)	86.80(9)	N(1A)-C(13A)-C(14A)	115.5(3)
N(3C)-V(1C)-O(4C)	81.55(9)	N(1A)-C(13A)-H(13G)	108.4
N(1C)-V(1C)-O(4C)	83.26(9)	C(14A)-C(13A)-H(13G)	108.4
O(3C)-O(2C)-V(1C)	67.97(12)	N(1A)-C(13A)-H(13H)	108.4
O(2C)-O(3C)-V(1C)	67.26(12)	C(14A)-C(13A)-H(13H)	108.4
C(15C)-O(4C)-V(1C)	124.70(19)	H(13G)-C(13A)-H(13H)	107.5
C(15C)-O(5C)-H(5C)	113(2)	O(14A)-Cl(1A)-O(15A)	110.3(3)
C(6C)-N(1C)-C(7C)	110.1(2)	O(14A)-Cl(1A)-O(12A)	108.4(2)
C(6C)-N(1C)-C(13C)	106.3(2)	O(15A)-Cl(1A)-O(12A)	108.2(2)
C(7C)-N(1C)-C(13C)	110.8(2)	O(14A)-Cl(1A)-O(13A)	109.25(18)
C(6C)-N(1C)-V(1C)	105.10(17)	O(15A)-Cl(1A)-O(13A)	109.67(17)
C(7C)-N(1C)-V(1C)	106.98(17)	O(12A)-Cl(1A)-O(13A)	110.99(17)
C(13C)-N(1C)-V(1C)	117.32(18)	O(13B)-Cl(1B)-O(12B)	111.2(2)
C(5C)-N(2C)-C(1C)	117.9(3)	O(13B)-Cl(1B)-O(11B)	107.8(2)
C(5C)-N(2C)-V(1C)	115.4(2)	O(12B)-Cl(1B)-O(11B)	109.4(3)
C(1C)-N(2C)-V(1C)	126.4(2)	O(13B)-Cl(1B)-O(14B)	109.88(17)
C(8C)-N(3C)-C(12C)	118 2(3)	O(12B)-Cl(1B)-O(14B)	109 46(18)
C(8C)-N(3C)-V(1C)	117.0(2)	O(11B)- $O(14B)$	109.13(19)
C(12C)-N(3C)-V(1C)	177.0(2) 124 7(2)	H(1A)-O(1)-H(1B)	109.13(19) 110(4)
N(2C) - C(5C) - C(4C)	127.7(2) 127 $A(3)$	$H(2A)_{O}(2)_{H}(2B)$	105(4)
N(2C) = C(5C) = C(4C)	122.7(3) 114.6(2)	$H(2A) \cap (2) H(2D)$	105(4)
11(2C) - C(3C) - C(0C)	114.0(3)	$\Pi(3A) - O(3) - \Pi(3D)$	103.9(7)

# Wasserstoffbrückenbindungsabstände [pm] und Winkel [°] für 2[VO(O<sub>2</sub>)Hbpa][ClO<sub>4</sub>]·[VO(O<sub>2</sub>)bpa]·2.25H<sub>2</sub>O

Donor-H Akzeptor	D – H	HA	DA	D - HA
O(1)-H(1A) O(14B)	84(3)	198(3)	282.1(4)	179(4)
O(1)-H(1B) O(2)	84(3)	189(3)	271.4(4)	168(4)
O(2)-H(2A) O(3C)	84(3)	198(3)	280.8(3)	171(4)
O(2)-H(2B) O(2C)	84(4)	253(3)	320.2(3)	138(4)
O(2)-H(2B) O(3C)	84(4)	211(3)	293.6(3)	168(3)
O(5A)-H(5A) O(5B)	83.8(11)	162.0(10)	245.4(3)	173(4)
O(5C)-H(5C) O(1)	84(3)	169(3)	250.5(4)	163(3)
C(12A)-H(12A) O(2A)	95	222.41	273.0(5)	112.29
C(12B)-H(12B) O(2B)	95.05	223.19	275.2(5)	113.43
C(12B)-H(12B) O(14A)	95.05	256.98	318.4(5)	122.56
C(12C)-H(12E) O(2C)	94.93	222.67	274.3(4)	113.18
C(12C)-H(12E) O(14B)	94.93	259.61	323.8(5)	125.24

C(13C)-H(13B) O(2)	98.93	259.04	352.5(4)	157.52
C(14B)-H(14D) O(3A)	98.85	252.33	328.1(4)	133.33
C(14B)-H(14D) O(4A)	98.85	235.65	328.6(4)	156.26
C(14C)-H(14E) O(1C)	98.98	251.23	321.4(4)	127.65
C(14C)-H(14E) O(2C)	98.98	245.16	331.6(4)	145.64
C(14C)-H(14F) O(12A)	99.07	243.61	308.5(4)	122.61
C(1A)-H(20A) O(3A)	94.96	223.18	274.9(6)	113.29
C(1B)-H(20B) O(2A)	95.01	256.19	328.7(5)	133.26
C(1B)-H(20B) O(3B)	95.01	225.53	273.9(5)	110.67
C(1C)-H(20C) O(3C)	95.03	229.80	277.6(5)	110.38
C(2C)-H(21C) O(14B)	95.02	256.89	331.1(5)	135.18
C(3A)-H(22A) O(5C)	94.91	255.37	338.4(6)	146.25
C(3C)-H(22C) O(12B)	94.99	250.21	330.5(6)	142.33
C(6B)-H(25A) O(4B)	99.05	252.27	338.7(4)	145.65
C(6B)-H(25A) O(5B)	99.05	258.69	354.1(4)	161.63
C(6B)-H(25B) O(1B)	99.20	248.65	286.4(4)	102.11
C(6B)-H(25B) O(2B)	99.20	241.52	311.9(4)	127.44
C(6C)-H(26A) O(1B)	99.02	239.27	324.3(4)	143.55
C(6C)-H(26B) O(2B)	99.10	252.71	316.1(4)	121.60
C(7A)-H(27A) O(11B)	99.08	238.22	333.0(5)	159.78
C(7A)-H(27B) O(1A)	98.99	253.45	289.4(4)	101.18
C(7B)-H(28A) O(14A)	99.03	254.91	351.8(6)	166.09
C(7C)-H(29B) O(14A)	98.99	252.20	329.9(5)	135.21
C(9A)-H(30A) O(1)	95.10	231.21	324.7(5)	167.51
C(9B)-H(30B) O(15A)	95.02	247.47	342.2(6)	174.69

Summenformel	C28 H44 N3 O9.25 V
Molare Masse (in g/mol)	621.60
Messtemperatur (in K)	293(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Zellparameter	$a = 1255.3(3) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$
	$b = 1763.4(4) \text{ pm}$ $\beta = 93.500(5)^{\circ}$
	$c = 1403.7(4) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.1014(13)
Formeleinheitern pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.331
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.375
F(000)	1320
Kristallgrösse (in mm <sup>3</sup> )	0.2 x 0.2 x 0.05
$2\Theta$ – Messbereich (in °)	4.22 bis 50.00
Indexbereich	-14<=h<=14, -20<=k<=20, -16<=l<=16
Gemessene Reflexe	31067
Unabhängige Reflexe	5464 [R(int) = 0.0568]
Vollständigkeit bis $\Theta = 50.00^{\circ}$	99.9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	5464 / 14 / 407
Gof an F <sup>2</sup>	0.907
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1443
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0991, wR2 = 0.1588
Restelektronendichte (in e.Å <sup>-3</sup> )	0.646 und -0.317
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 207056
Interne Bezeichnung	m6arian

Bindungabstände [pm] für [N( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ][VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pic) <sub>2</sub> ]			
V(1)-O(1)	154.3(5)	С(114)-Н(11В)	96.00
V(1)-O(3)	185.5(3)	C(114)-H(11C)	96.00
V(1)-O(2)	186.9(3)	C(121)-C(122)	149.7(6)
V(1)-O(04)	194.7(15)	C(121)-H(12D)	97.00
V(1)-O(03)	199.3(14)	C(121)-H(12E)	97.00
V(1)-O(7)	209.1(3)	C(122)-C(123)	151.2(5)
V(1)-N(1)	212.9(3)	C(122)-C(125)	153.8(5)
V(1)-N(2)	213.9(3)	C(122)-H(12F)	97.00
V(1)-O(4)	218.0(3)	C(122)-H(12G)	97.00
O(1)-O(04)	76.0(14)	C(122)-H(12H)	97.00
O(1)-O(03)	76.5(13)	C(122)-H(12I)	97.00
O(2)-O(3)	135.2(4)	C(123)-C(124)	149.5(5)
O(4)-C(6)	126.4(4)	C(123)-H(12A)	97.00
O(5)-C(6)	125.1(4)	C(123)-H(12B)	97.00
O(6)-C(4)	133.9(4)	C(124)-H(12C)	96.00
O(6)-H(1)	81 6(10)	C(124)-H(12J)	96.00
O(7)- $C(12)$	125 5(4)	C(124)-H(12K)	96.00
O(8)-C(12)	123.5(1) 124 5(4)	C(125)-C(126)	151 6(5)
O(9)- $C(10)$	134 6(5)	C(125) - H(12L)	97.00
O(9)-H(2)	82 2(11)	C(125)-H(12D)	97.00
N(1)-C(1)	132.4(4)	C(126)-H(12N)	96.00
N(1)-C(5)	132.1(1) 134 6(4)	C(126)-H(120)	96.00
N(2)-C(7)	134.0(4)	C(126)-H(128)	96.00
N(2)-C(11)	134.0(1) 134.2(4)	$C(120) \Pi(121)$ C(131)-C(132)	148 6(5)
C(1)-C(2)	1385(5)	C(131)-H(13D)	97.00
C(1) - H(1A)	93.00	C(131)-H(13E)	97.00
C(2)-C(3)	136 6(5)	C(132)- $C(133)$	151 6(5)
C(2) - H(2A)	93.00	C(132) - H(135)	97.00
$C(2) \Pi(2R)$ C(3)-C(4)	137 5(5)	C(132)-H(13G)	97.00
C(3)-H(3A)	93.00	C(132) - C(134)	149 6(6)
C(4)- $C(5)$	139 3(5)	C(133)-H(13H)	97.00
C(5)- $C(6)$	148.3(5)	C(133)-H(131)	97.00
C(3)-C(0)	137 8(5)	C(134)-H(134)	96.00
C(7)-H(7A)	03.00	C(134)-H(13R)	96.00
$C(7) - \Pi(7X)$ C(8) - C(9)	135.8(6)	C(134)-H(13C)	96.00
C(8)-H(8A)	03.00	C(141)-C(142)	1/18 7(6)
$C(0) - \Pi(0A)$	137.8(6)	C(141) + C(142) C(141) + (14D)	140.7(0)
C(9) - C(10) C(0) = U(0A)	03.00	C(141) - H(14D) C(141) - H(14E)	97.00
$C(3)$ - $\Pi(3A)$ C(10) C(11)	138 6(5)	$C(141)-\Pi(142)$ C(142) C(143)	152 2(6)
C(10)-C(11) C(11) C(12)	138.0(3) 148.2(5)	C(142)-C(143) C(142) U(14E)	133.3(0)
V(11)-C(12) V(2) C(121)	146.2(3) 151 5(4)	$C(142) - \Pi(14\Gamma)$ $C(142) - \Pi(14\Gamma)$	97.00
N(3)-C(131) N(3)-C(111)	151.3(4) 151.7(5)	$C(142)-\Pi(140)$ C(143) C(144)	$\frac{97.00}{148.2(5)}$
N(3)-C(111) N(3)-C(141)	151.7(5) 152.1(5)	C(143) - C(144) C(143) - C(145)	140.3(3) 151.1(5)
N(3)-C(141) N(2)-C(121)	152.1(5) 152.6(5)	C(143)-C(143)	131.1(3)
$\Gamma(3) = C(121)$ C(111) = C(112)	152.0(5) 151.6(6)	$C(143) - \Pi(14\Pi)$ $C(143) - \Pi(14\Pi)$	97.00
C(111)- $C(112)$	131.0(0)	$C(143) - \Pi(141)$ $C(143) - \Pi(141)$	97.00
C(111)-H(11D)	97.00	$C(143)-\Pi(14J)$	97.00
C(111)-H(11E)	97.00 147.5(()	C(143)-H(14K)	97.00
C(112)-C(113)	147.5(6)	C(144)-H(14L)	96.00

C(112)-H(11F)	97.00	C(144)-H(14M)	96.00
C(112)-H(11G)	97.00	C(144)-H(14N)	96.00
C(113)-C(114)	149.3(7)	C(145)-H(14O)	96.00
C(113)-H(11H)	97.00	C(145)-H(14P)	96.00
C(113)-H(11I)	97.00	C(145)-H(14Q)	96.00
C(114)-H(11A)	96.00	O(03)-O(04)	132(2)
C(114)-H(11A)	96.00	O(03)-O(04)	132(2)

Winkel [°] für [N( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ][VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pic) <sub>2</sub> ]			
O(1)-V(1)-O(3)	100.6(2)	C(122)-C(121)-N(3)	115.6(4)
O(1)-V(1)-O(2)	102.5(2)	C(122)-C(121)-H(12D)	108.4
O(3)-V(1)-O(2)	42.56(12)	N(3)-C(121)-H(12D)	108.4
O(1)-V(1)-O(04)	21.4(4)	C(122)-C(121)-H(12E)	108.4
O(3)-V(1)-O(04)	113.5(4)	N(3)-C(121)-H(12E)	108.4
O(2)-V(1)-O(04)	100.1(4)	H(12D)-C(121)-H(12E)	107.5
O(1)-V(1)-O(03)	20.3(4)	C(121)-C(122)-C(123)	118.3(5)
O(3)-V(1)-O(03)	99.9(4)	C(121)-C(122)-C(125)	108.9(7)
O(2)-V(1)-O(03)	115.8(4)	C(123)-C(122)-C(125)	43.0(6)
O(04)-V(1)-O(03)	39.2(6)	C(121)-C(122)-H(12F)	107.7
O(1)-V(1)-O(7)	92.98(19)	C(123)-C(122)-H(12F)	107.7
O(3)-V(1)-O(7)	156.25(12)	C(125)-C(122)-H(12F)	71.8
O(2)-V(1)-O(7)	151.70(12)	C(121)-C(122)-H(12G)	107.7
O(04)-V(1)-O(7)	85.7(4)	C(123)-C(122)-H(12G)	107.7
O(03)-V(1)-O(7)	86.2(4)	C(125)-C(122)-H(12G)	141.6
O(1)-V(1)-N(1)	96.66(19)	H(12F)-C(122)-H(12G)	107.1
O(3)-V(1)-N(1)	79.46(12)	С(121)-С(122)-Н(12Н)	109.9
O(2)-V(1)-N(1)	121.08(13)	С(123)-С(122)-Н(12Н)	130.1
O(04)-V(1)-N(1)	115.0(5)	С(125)-С(122)-Н(12Н)	109.9
O(03)-V(1)-N(1)	76.6(4)	H(12F)-C(122)-H(12H)	41.7
O(7)-V(1)-N(1)	79.67(10)	H(12G)-C(122)-H(12H)	66.8
O(1)-V(1)-N(2)	99.5(2)	C(121)-C(122)-H(12I)	109.9
O(3)-V(1)-N(2)	120.12(12)	C(123)-C(122)-H(12I)	67.4
O(2)-V(1)-N(2)	78.14(13)	C(125)-C(122)-H(12I)	109.9
O(04)-V(1)-N(2)	78.2(5)	H(12F)-C(122)-H(12I)	138.9
O(03)-V(1)-N(2)	116.2(4)	H(12G)-C(122)-H(12I)	45.3
O(7)-V(1)-N(2)	76.00(11)	H(12H)-C(122)-H(12I)	108.3
N(1)-V(1)-N(2)	151.34(11)	C(124)-C(123)-C(122)	111.7(6)
O(1)-V(1)-O(4)	170.21(19)	С(124)-С(123)-Н(12А)	109.3
O(3)-V(1)-O(4)	84.04(12)	C(122)-C(123)-H(12A)	109.3
O(2)-V(1)-O(4)	86.79(12)	С(124)-С(123)-Н(12В)	109.3
O(04)-V(1)-O(4)	160.3(5)	С(122)-С(123)-Н(12В)	109.3
O(03)-V(1)-O(4)	150.7(4)	H(12A)-C(123)-H(12B)	107.9
O(7)-V(1)-O(4)	79.88(10)	C(126)-C(125)-C(122)	111.2(7)
N(1)-V(1)-O(4)	75.59(10)	C(126)-C(125)-H(12L)	109.4
N(2)-V(1)-O(4)	85.37(10)	C(122)-C(125)-H(12L)	109.4
O(04)-O(1)-O(03)	120.2(19)	С(126)-С(125)-Н(12М)	109.4
O(04)-O(1)-V(1)	110.8(12)	C(122)-C(125)-H(12M)	109.4
O(03)-O(1)-V(1)	115.2(11)	H(12L)-C(125)-H(12M)	108.0
O(3)-O(2)-V(1)	68.15(18)	C(125)-C(126)-H(12N)	109.5
O(2)-O(3)-V(1)	69.29(19)	C(125)-C(126)-H(12O)	109.5

C(6)-O(4)-V(1)	114.8(2)
C(4)-O(6)-H(1)	106(3)
C(12)-O(7)-V(1)	118.8(2)
C(10)-O(9)-H(2)	104(6)
C(1)-N(1)-C(5)	119.9(3)
C(1)-N(1)-V(1)	126.0(2)
C(5)-N(1)-V(1)	114.0(2)
C(7)-N(2)-C(11)	1184(3)
C(7)-N(2)-V(1)	127.6(3)
C(11)-N(2)-V(1)	1140(2)
N(1)-C(1)-C(2)	120.7(4)
N(1)-C(1)-H(1A)	119 7
C(2)-C(1)-H(1A)	119.7
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(4)
C(3)-C(2)-U(1)	110.6
C(3)- $C(2)$ - $H(2A)$	110.6
$C(1)-C(2)-\Pi(2A)$ C(2) C(2) C(4)	119.0 118 A(A)
C(2) - C(3) - C(4)	120.9
$C(2)$ - $C(3)$ - $\Pi(3A)$	120.0
C(4)-C(3)-H(3A)	120.8
O(6)-C(4)-C(3)	120.1(4)
O(6)-C(4)-C(5)	120.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.1(4)
N(1)-C(5)-C(4)	121.2(3)
N(1)-C(5)-C(6)	116.3(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.5(3)
O(5)-C(6)-O(4)	125.2(4)
O(5)-C(6)-C(5)	118.6(4)
O(4)-C(6)-C(5)	116.2(3)
N(2)-C(7)-C(8)	121.6(4)
N(2)-C(7)-H(7A)	119.2
C(8)-C(7)-H(7A)	119.2
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(4)
C(9)-C(8)-H(8A)	119.9
C(7)-C(8)-H(8A)	119.9
C(8)-C(9)-C(10)	118.8(4)
C(8)-C(9)-H(9A)	120.6
C(10)-C(9)-H(9A)	120.6
O(9)-C(10)-C(9)	120.5(4)
O(9)-C(10)-C(11)	120.7(4)
C(9)-C(10)-C(11)	118.8(4)
N(2)-C(11)-C(10)	122.1(3)
N(2)-C(11)-C(12)	115.3(3)
C(10)-C(11)-C(12)	122.6(4)
O(8)-C(12)-O(7)	125.3(4)
O(8)-C(12)-C(11)	118.8(4)
O(7)-C(12)-C(11)	115.9(3)
C(131)-N(3)-C(111)	106.0(3)
C(131)-N(3)-C(141)	111.1(3)
C(111)-N(3)-C(141)	111.7(3)
C(131)-N(3)-C(121)	110 1(3)
C(111)-N(3)-C(121)	111 1(3)
(121)	(3)

H(12N)-C(126)-H(12O)	109.5
C(125)-C(126)-H(12P)	109.5
H(12N)-C(126)-H(12P)	109.5
H(12O)-C(126)-H(12P)	109.5
C(132)-C(131)-N(3)	116.8(3)
C(132)-C(131)-H(13D)	108.1
N(3)-C(131)-H(13D)	108.1
C(132)-C(131)-H(13E)	108.1
N(3)-C(131)-H(13E) 108.1	
H(13D)-C(131)-H(13E)	107.3
C(131)-C(132)-C(133)	110.8(4)
C(131)-C(132)-H(13F)	109.5
C(133)-C(132)-H(13F)	109.5
C(131)-C(132)-H(13G)	109.5
C(133)-C(132)-H(13G)	109.5
H(13F)-C(132)-H(13G)	108.1
C(134)-C(133)-C(132)	113 1(4)
C(134)-C(133)-H(13H)	109.0
C(132)-C(133)-H(13H)	109.0
$C(132) \cdot C(133) \cdot H(131)$	109.0
C(132)-C(133)-H(131)	109.0
H(13H)-C(133)-H(13I)	107.8
C(133)-C(134)-H(134)	107.0
C(133)-C(134)-H(13R)	109.5
H(13A) - C(13A) - H(13B)	109.5
C(133) C(134) H(13C)	109.5
H(13A) C(134) H(13C)	109.5
H(13R) - C(134) - H(13C)	109.5
C(142) C(141) N(3)	109.3 117.2(3)
C(142) - C(141) - N(3) C(142) - C(141) + U(14D)	108.0
N(3) C(141) H(14D)	108.0
C(142) C(141) H(14E)	100.0
N(2) C(141) H(14E)	100.0
H(14D) C(141) H(14E)	100.0
$\Gamma(14D)-C(141)-\Gamma(14E)$	107.2 106.2(4)
C(141) - C(142) - C(143) C(141) - C(142) - U(14E)	100.2(4)
C(141)-C(142)-H(14F) C(142)-C(142)-H(14F)	110.5
C(143)-C(142)-H(14F)	110.5
C(141)- $C(142)$ - $H(14G)$	110.5
$U(145)-U(142)-\Pi(140)$	110.5
H(14F)-C(142)-H(14G)	108./
C(144)-C(143)-C(143)	43./(10)
C(144)-C(143)-C(142)	112.2(5)
C(145)-C(143)-C(142)	111.8(/)
C(144)-C(143)-H(14H)	109.2
C(143)-C(143)-H(14H)	138.0
C(142)-C(143)-H(14H)	109.2
C(144)-C(143)-H(141)	109.2
C(145)-C(145)-H(141)	00.5
U(142)-U(143)-H(141)	109.2
H(14H)-C(143)-H(141)	107.9
C(144)-C(143)-H(14J)	66.4

C(141)-N(3)-C(121)	106.9(3)	C(145)-C(143)-H(14J)	109.2
C(112)-C(111)-N(3)	115.1(3)	C(142)-C(143)-H(14J)	109.2
C(112)-C(111)-H(11D)	108.5	H(14H)-C(143)-H(14J)	46.7
N(3)-C(111)-H(11D)	108.5	H(14I)-C(143)-H(14J)	139.6
C(112)-C(111)-H(11E)	108.5	C(144)-C(143)-H(14K)	137.6
N(3)-C(111)-H(11E)	108.5	C(145)-C(143)-H(14K)	109.3
H(11D)-C(111)-H(11E)	107.5	C(142)-C(143)-H(14K)	109.2
C(113)-C(112)-C(111)	111.9(4)	H(14H)-C(143)-H(14K)	64.0
C(113)-C(112)-H(11F)	109.2	H(14I)-C(143)-H(14K)	46.5
C(111)-C(112)-H(11F)	109.2	H(14J)-C(143)-H(14K)	107.9
C(113)-C(112)-H(11G)	109.2	C(143)-C(144)-H(14L)	109.5
C(111)-C(112)-H(11G)	109.2	C(143)-C(144)-H(14M)	109.5
H(11F)-C(112)-H(11G)	107.9	C(143)-C(144)-H(14N)	109.5
C(112)-C(113)-C(114)	114.5(5)	C(143)-C(145)-H(14O)	109.5
C(112)-C(113)-H(11H)	108.6	C(143)-C(145)-H(14P)	109.5
C(114)-C(113)-H(11H)	108.6	H(14O)-C(145)-H(14P)	109.5
C(112)-C(113)-H(11I)	108.6	C(143)-C(145)-H(14Q)	109.5
C(114)-C(113)-H(11I)	108.6	H(14O)-C(145)-H(14Q)	109.5
H(11H)-C(113)-H(11I)	107.6	H(14P)-C(145)-H(14Q)	109.5
C(113)-C(114)-H(11A)	109.5	O(1)-O(03)-O(04)	29.8(10)
C(113)-C(114)-H(11B)	109.5	O(1)-O(03)-V(1)	44.5(9)
H(11A)-C(114)-H(11B)	109.5	O(04)-O(03)-V(1)	68.5(8)
C(113)-C(114)-H(11C)	109.5	O(1)-O(04)-O(03)	30.0(10)
H(11A)-C(114)-H(11C)	109.5	O(1)-O(04)-V(1)	47.8(10)
H(11B)-C(114)-H(11C)	109.5	O(03)-O(04)-V(1)	72.3(9)

Wasserstoffbrückenbindungsabstände [pm] und Winkel [°]für [N( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ][VO(O <sub>2</sub> )(3OH-pic) <sub>2</sub> ]				
Donor-H Akzeptor	D – H	HA	DA	D - HA
O6-H1 O5	81.6(16)	182(3)	256.9(4)	152(4)
O9-H2 O8	82(4)	182(5)	257.1(5)	151(7)
С7-Н7А О2	93.02	224.84	269.8(5)	108.92
C8-H8A O4	92.94	256.84	323.0(5)	128.50
C121-H12D O3	96.94	241.86	335.1(5)	161.35
C131-H13D O5	97.02	259.66	356.3(5)	174.43
C132-H13F O3	96.97	258.57	350.9(5)	159.17
C141-H14D O8	97.03	256.77	353.8(5)	178.29

F.4.6 Kristallographische	Daten von NH4[VO(O2)(3OH-pic)2]
Summenformel	C24 H28 N6 O20 V2
Molare Masse (in g/mol)	822.40
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellparameter	a = 772.86(6) pm $\alpha$ = 110.4440(10)°
	b = 1349.68(10) pm $\beta$ = 95.4640(10)°
	$c = 1605.36(12) \text{ pm}$ $\gamma = 93.2920(10)^{\circ}$
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	1.5546(2)
Formeleinheitern pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.757
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.703
F(000)	840
Kristallgrösse (in mm <sup>3</sup> )	0.33 x 0.22 x 0.07
$2\Theta$ – Messbereich (in °)	4.92 bis 53.00°
Indexbereich	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -20<=l<=20
Gemessene Reflexe	17818
Unabhängige Reflexe	6411 [R(int) = 0.0390]
Vollständigkeit bis $\Theta = 53.00^{\circ}$	99.3 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	6411 / 26 / 509
Gof an F <sup>2</sup>	0.907
R-Wert [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0916
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0681, wR2 = 0.0978
Restelektronendichte (in e.Å <sup>-3</sup> )	1.517 und -0.606
CCDC-Hinterlegungsnummer	CCDC 208860
Interne Bezeichnung	m8arian

			. /
V(1)-O(10)	159.4(2)	V(2)-O(24)	216.5(2)
V(1)-O(12)	188.22(19)	O(21)-O(22)	142.2(3)
V(1)-O(11)	189.29(19)	O(23)-C(24)	127.8(3)
V(1)-O(14)	205.20(19)	O(24)-C(18)	127.1(4)
V(1)-N(3)	210.6(2)	O(25)-C(18)	126.4(3)
V(1)-N(4)	214.1(2)	O(26)-C(16)	135.0(3)
V(1)-O(13)	222.0(2)	O(26)-H(33)	84.00
O(11)-O(12)	142.6(2)	O(27)-C(24)	123.5(3)
O(13)-C(6)	125.9(3)	O(28)-C(22)	134.8(3)
O(14)-C(12)	127.6(3)	O(28)-H(38)	84.00
O(15)-C(6)	126.1(3)	N(5)-C(13)	132.3(4)
O(16)-C(4)	135.4(3)	N(5)-C(17)	134.5(4)
O(16)-H(23)	84.00	N(6)-C(19)	133.1(3)
O(17)-C(10)	134.3(3)	N(6)-C(23)	135.3(3)
O(17)-H(28)	84.00	C(13)-C(14)	139.3(4)
O(18)-C(12)	124.4(3)	C(13)-H(30)	95.00
N(3)-C(1)	134.0(3)	C(14)-C(15)	136.7(4)
N(3)-C(5)	134.5(3)	C(14)-H(31)	95.00
N(4)-C(7)	133.2(3)	C(15)-C(16)	139.0(4)
N(4)-C(11)	135.0(3)	C(15)-H(32)	95.00
C(1)-C(2)	138.3(4)	C(16)-C(17)	139.0(4)
C(1)-H(20)	95.00	C(17)-C(18)	149.1(4)
C(3)-C(2)	136.2(4)	C(19)-C(20)	138.6(4)
C(3)-C(4)	139.1(4)	C(19)-H(35)	95.00
C(3)-H(22)	95.00	C(20)-C(21)	137.5(4)
C(2)-H(21)	95.00	C(20)-H(36)	95.00
C(4)-C(5)	139.2(4)	C(21)-C(22)	138.9(4)
C(5)-C(6)	149.8(4)	C(21)-H(37)	95.00
C(7)-C(8)	139.1(4)	C(22)-C(23)	138.6(4)
C(7)-H(25)	95.00	C(23)-C(24)	148.6(4)
C(8)-C(9)	136.9(4)	N(1)-H(11)	90(3)
C(8)-H(26)	95.00	N(1)-H(12)	91(3)
C(9)-C(10)	139.3(4)	N(1)-H(13)	92(3)
C(9)-H(27)	95.00	N(1)-H(14)	83(3)
C(10)-C(11)	139.1(4)	N(2)-H(15)	90(3)
C(11)-C(12)	147.7(4)	N(2)-H(16)	89(3)
V(2)-O(20)	159.6(2)	N(2)-H(17)	96(3)
V(2)-O(22)	186.7(2)	N(2)-H(18)	90(3)
V(2)-O(21)	190.1(2)	O(1)-H(1)	81.5(17)
V(2)-O(23)	206.32(19)	O(1)-H(2)	82.1(17)
V(2)-N(5)	212.3(2)	O(2)-H(3)	80.9(17)
V(2)-N(6)	214.2(2)	O(2)-H(4)	83.6(17)

## Bindungsabstände [pm] für NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

O(10)-V(1)-O(12)	101.89(9)	O(22)-V(2)-N(5)	123.08(9)
O(10)-V(1)-O(11)	100.89(9)	O(21)-V(2)-N(5)	79.51(9)
O(12)-V(1)-O(11)	44.39(8)	O(23)-V(2)-N(5)	77.97(8)
O(10)-V(1)-O(14)	94.26(9)	O(20)-V(2)-N(6)	97.47(10)
O(12)-V(1)-O(14)	152.72(8)	O(22)-V(2)-N(6)	79.05(9)
O(11)-V(1)-O(14)	152.37(8)	O(21)-V(2)-N(6)	123.15(9)
O(10)-V(1)-N(3)	93.11(9)	O(23)-V(2)-N(6)	76.29(8)
O(12)-V(1)-N(3)	123.56(9)	N(5)-V(2)-N(6)	152.53(9)
O(11)-V(1)-N(3)	79.53(8)	O(20)-V(2)-O(24)	166.49(9)
O(14)-V(1)-N(3)	76.68(8)	O(22)-V(2)-O(24)	89.11(8)
O(10)-V(1)-N(4)	98.16(9)	O(21)-V(2)-O(24)	86.02(8)
O(12)-V(1)-N(4)	79.92(8)	O(23)-V(2)-O(24)	78.15(8)
O(11)-V(1)-N(4)	123.62(9)	N(5)-V(2)-O(24)	76.38(9)
O(14)-V(1)-N(4)	76.10(8)	N(6)-V(2)-O(24)	89.03(8)
N(3)-V(1)-N(4)	151.18(9)	O(22)-O(21)-V(2)	66.57(11)
O(10)-V(1)-O(13)	167.50(9)	O(21)-O(22)-V(2)	69.11(11)
O(12)-V(1)-O(13)	88.72(8)	C(24)-O(23)-V(2)	119.38(18)
O(11)-V(1)-O(13)	82.00(8)	C(18)-O(24)-V(2)	115.35(19)
O(14)-V(1)-O(13)	78.59(8)	С(16)-О(26)-Н(33)	109.5
N(3)-V(1)-O(13)	75.35(8)	C(22)-O(28)-H(38)	109.5
N(4)-V(1)-O(13)	90.13(8)	C(13)-N(5)-C(17)	120.0(3)
O(12)-O(11)-V(1)	67.40(11)	C(13)-N(5)-V(2)	124.6(2)
O(11)-O(12)-V(1)	68.20(11)	C(17)-N(5)-V(2)	115.4(2)
C(6)-O(13)-V(1)	115.13(17)	C(19)-N(6)-C(23)	118.8(2)
C(12)-O(14)-V(1)	119.86(18)	C(19)-N(6)-V(2)	127.0(2)
C(4)-O(16)-H(23)	109.5	C(23)-N(6)-V(2)	114.19(18)
C(10)-O(17)-H(28)	109.5	N(5)-C(13)-C(14)	121.2(3)
C(1)-N(3)-C(5)	119.7(2)	N(5)-C(13)-H(30)	119.4
C(1)-N(3)-V(1)	123.75(19)	C(14)-C(13)-H(30)	119.4
C(5)-N(3)-V(1)	116.55(18)	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(3)
C(7)-N(4)-C(11)	119.1(2)	C(15)-C(14)-H(31)	120.1
C(7)-N(4)-V(1)	126.90(19)	C(13)-C(14)-H(31)	120.1
C(11)-N(4)-V(1)	113.97(18)	C(14)-C(15)-C(16)	118.9(3)
N(3)-C(1)-C(2)	121.0(3)	C(14)-C(15)-H(32)	120.5
N(3)-C(1)-H(20)	119.5	C(16)-C(15)-H(32)	120.5
C(2)-C(1)-H(20)	119.5	O(26)-C(16)-C(17)	121.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(3)	O(26)-C(16)-C(15)	120.1(3)
C(2)-C(3)-H(22)	120.5	C(17)-C(16)-C(15)	118.7(3)
C(4)-C(3)-H(22)	120.5	N(5)-C(17)-C(16)	121.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(3)	N(5)-C(17)-C(18)	115.0(3)
C(3)-C(2)-H(21)	119.9	C(16)-C(17)-C(18)	123.6(3)
C(1)-C(2)-H(21)	119.9	O(25)-C(18)-O(24)	125.2(3)
O(16)-C(4)-C(3)	120.1(3)	O(25)-C(18)-C(17)	117.2(3)
O(16)-C(4)-C(5)	121.2(3)	O(24)-C(18)-C(17)	117.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	118.7(3)	N(6)-C(19)-C(20)	121.9(3)
N(3)-C(5)-C(4)	121.3(3)	N(6)-C(19)-H(35)	119.1
N(3)-C(5)-C(6)	115.3(2)	C(20)-C(19)-H(35)	119.1

### Winkel [°] für NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

C(4)-C(5)-C(6)	123.4(3)	C(21)-C(20)-C(19)	119.9(3)
O(13)-C(6)-O(15)	126.3(3)	C(21)-C(20)-H(36)	120.1
O(13)-C(6)-C(5)	117.0(3)	C(19)-C(20)-H(36)	120.1
O(15)-C(6)-C(5)	116.7(3)	C(20)-C(21)-C(22)	118.6(3)
N(4)-C(7)-C(8)	121.5(3)	C(20)-C(21)-H(37)	120.7
N(4)-C(7)-H(25)	119.3	C(22)-C(21)-H(37)	120.7
C(8)-C(7)-H(25)	119.3	O(28)-C(22)-C(23)	122.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(3)	O(28)-C(22)-C(21)	119.0(3)
C(9)-C(8)-H(26)	120.0	C(23)-C(22)-C(21)	118.7(3)
C(7)-C(8)-H(26)	120.0	N(6)-C(23)-C(22)	122.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.1(3)	N(6)-C(23)-C(24)	114.6(2)
C(8)-C(9)-H(27)	120.4	C(22)-C(23)-C(24)	123.3(3)
C(10)-C(9)-H(27)	120.4	O(27)-C(24)-O(23)	124.6(3)
O(17)-C(10)-C(11)	122.0(3)	O(27)-C(24)-C(23)	120.0(3)
O(17)-C(10)-C(9)	120.0(3)	O(23)-C(24)-C(23)	115.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	118.1(3)	H(11)-N(1)-H(12)	109(3)
N(4)-C(11)-C(10)	122.3(3)	H(11)-N(1)-H(13)	108(3)
N(4)-C(11)-C(12)	114.7(2)	H(12)-N(1)-H(13)	106(3)
C(10)-C(11)-C(12)	123.0(3)	H(11)-N(1)-H(14)	112(3)
O(18)-C(12)-O(14)	125.0(3)	H(12)-N(1)-H(14)	111(3)
O(18)-C(12)-C(11)	119.9(3)	H(13)-N(1)-H(14)	111(3)
O(14)-C(12)-C(11)	115.1(2)	H(15)-N(2)-H(16)	115(3)
O(20)-V(2)-O(22)	103.72(10)	H(15)-N(2)-H(17)	110(3)
O(20)-V(2)-O(21)	100.10(10)	H(16)-N(2)-H(17)	106(3)
O(22)-V(2)-O(21)	44.33(8)	H(15)-N(2)-H(18)	110(3)
O(20)-V(2)-O(23)	91.84(9)	H(16)-N(2)-H(18)	111(3)
O(22)-V(2)-O(23)	152.31(9)	H(17)-N(2)-H(18)	104(3)
O(21)-V(2)-O(23)	154.95(9)	H(1)-O(1)-H(2)	108(2)
O(20)-V(2)-N(5)	92.78(10)	H(3)-O(2)-H(4)	107(2)

## Wasserstoffbrückenbindungsabstände [pm] und Winkel [°] für NH<sub>4</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(3OH-pic)<sub>2</sub>]

Donor-H Akzeptor	D – H	HA	DA	D - HA	
O(1)-H(1) O(21)	81(3)	228(3)	302.7(3)	153(3)	
O(1)-H(1) O(22)	81(3)	228(3)	307.0(3)	163(3)	
O(1)-H(2) O(15)	82(3)	208(3)	288.5(3)	166(3)	
O(2)-H(3) O(11)	81(3)	240(3)	309.4(3)	145(4)	
O(2)-H(3) O(12)	81(3)	207(3)	287.9(3)	177(5)	
O(2)-H(4) O(25)	84(2)	234(3)	301.1(4)	138(3)	
N(1)-H(11) O(12)	91(4)	241(3)	289.5(4)	114(3)	
N(1)-H(11) O(23)	91(4)	230(4)	312.9(4)	151(3)	
N(1)-H(12) O(2)	91(3)	191(3)	282.1(4)	175(3)	
N(1)-H(13) O(16)	92(3)	224(3)	310.7(3)	157(3)	
N(1)-H(14) O(13)	83(3)	249(3)	299.3(4)	120(3)	
N(1)-H(14) O(28)	83(3)	227(3)	295.3(4)	140(3)	
N(2)-H(15) O(1)	90(3)	199(3)	280.9(4)	151(3)	
N(2)-H(16) O(17)	89(3)	242(3)	306.9(3)	131(3)	

N(2)-H(16) O(18)	89(3)	215(3)	294.6(3)	150(4)
N(2)-H(17) O(21)	96(3)	204(3)	290.5(4)	149(3)
N(2)-H(17) O(22)	96(3)	245(3)	303.0(4)	119(2)
N(2)-H(18) O(20)	90(3)	250(3)	292.4(4)	110(3)
N(2)-H(18) O(24)	90(3)	255(4)	321.8(4)	131(3)
N(2)-H(18) O(25)	90(3)	220(3)	303.3(4)	153(3)
O(16)-H(23) O(15)	84.07	184.66	258.6(3)	145.85
O(17)-H(28) O(18)	83.91	207.41	263.3(3)	123.61
O(26)-H(33) O(25)	83.99	212.83	258.7(3)	114.06
O(28)-H(38) O(27)	83.94	192.61	265.6(3)	144.76
O(28)-H(38) O(27)	83.94	225.94	282.9(3)	125.35
C(1)-H(20) O(10)	94.97	253.74	297.6(3)	108.33
C(1)-H(20) O(15)	94.97	231.29	309.9(3)	139.68
C(2)-H(21) O(11)	94.99	247.84	305.5(3)	119.09
C(3)-H(22) O(2)	95.04	259.95	355.0(4)	179.06
C(7)-H(25) O(12)	95.07	229.18	275.1(3)	108.90
C(13)-H(30) O(20)	94.97	258.79	300.8(4)	107.17
C(13)-H(30) O(25)	94.97	249.55	341.9(4)	164.21
C(15)-H(32) O(21)	95.08	236.30	311.0(4)	135.15
C(19)-H(35) O(22)	95.05	223.79	271.6(4)	110.17

Wasserstoffbrückenbindungen wurden nach Literatur: H-Bond classification [G. A. Jeffrey, H. Maluszynska & J. Mitra., *Int. J. Biol. Macromol.*, **7**, 1985, 336-348] und G. A. Jeffrey & W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp 20 berechnet.

#### G Toxizität von Vanadiumverbindungen

Untersuchungen über die Gefahren und das Gefahrenpotential Vanadium-haltiger Verbindungen gibt es bisher nur wenige. Die Auswirkungen von toxischen Effekten auf den Menschen machen bei diesen Untersuchungen nur einen kleinen Teil aus.

Vier- und fünfwertige Verbindungen des Vanadiums wurden in erster Linie untersucht. Es wird angenommen, dass die Verbindungen in den höheren Oxidationsstufen ein größeres Risiko darstellen. Insbesondere kann das fünfwertige Vanadium in Form von  $V_2O_5$  oder Vanadat durch Endocytose oder über Phosphat-Ionenkanäle ins Zellinnere gelangen<sup>111</sup>.

Mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Glutathion, oder NAD(P)H kann hier Vanadat reagieren, wodurch einerseits auf Grund des Verlustes an zelleigenen Reduktionsmitteln die Zelle anfälliger gegenüber anderen toxischen Stoffen wird, andererseits kann das resultierende vierwertige Vanadium seinerseits wieder durch Sauerstoff zurückoxidiert werden. Eine beträchtliche Toxizität besitzt pentavalentes Vanadium: Es vermag reaktive Sauerstoffspezies zu erzeugen, in wichtige Phosphorylierungsprozesse einzugreifen sowie Enzyme zu inhibieren, welche sowohl in cytoplasmatische als auch in Prozesse des Zellkerns eingebuden sind. Darüber hinaus greift das Vanadium(V) in immunologische Prozesse ein, d.h. es vermag die Immunantwort auf bestimmte Viren und Bakterien drastisch zu vermindern. So wurde z.B. gezeigt, dass bei längerem Kontakt mit erhöhten Dosen Vanadiumpentaoxid Krankheiten wie Asthma, Rhinitis, Pharyngitis und Bronchitis verstärkt auftraten. Zudem traten durch Sekundäreffekte vermährt Fälle von Lungenkrebs auf. Überdies vermag Vanadium auch Rezeptor-Proteine zu modifizieren, wodurch veränderte Bindungsaffinitäten derselben resultieren und damit verbunden auch Veränderungen der regulatorischen Eigenschaften einhergehen.

Eine Veröffentlichung auf diesem Gebiet<sup>112</sup> gibt Auskünfte über mutagene, teratogene und carcinogene Eigenschaften von Vanadiumverbindungen. Dabei wurde festgestellt dass es schwach mutagen in bestimmten biologischen Systemen wirken kann, was auf die Bildung von DANN-Querverbindungen durch in erster Linie Vanadium(V) zurückgeführt wird. Desweiteren kann es in hohen Konzentrationen cytotoxisch wirken, d.h. es verändert

Zellfunktionen in der Mitose-Phase. Außerdem kann vierwertiges Vanadium die DNA-Synthese und DNA-Reparatur beeinflussen; so bewirkt Vanadylsulfat in bestimmten Organismengruppen die Stimulierung des Thymidineinbaus in die DNA-Strangbrüche in menschlichen Leukocyten hervorrufen.

Es liegen bislang keine Erkentnisse über direkte carcinogene Wirkungen des Vanadiums vor. Zwischen der Stimulierung der Tyrosin-Kinase durch Vanadat und der Bedeutung dieses Enzyms für Onkogene, besteht jedoch möglicherweise ein Zusammenhang. Eine carcinogene Wirkung unter bestimmten Bedingungen kann also nicht ausgeschlossen werden. TeratogeneEigenschaften von Vanadium-Verbindungen können bisher nur vermutet werden. Profunde Aussagen darüber sind heute jedoch nicht möglich.

#### H Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes

# H.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers; Sicherheit und Arbeitsschutz

Gefahren, die im Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen entstehen, müssen so gering wie möglich gehalten werden. Die Definition für Gefahrstoffe ist gegeben im Chemikaliengesetz (ChemG), während die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) durch Regelungen über Kennzeichnung und Verpackung Mensch und Umwelt vor diesen Stoffen schützt. Arbeitsplatz- und stoffbezogene Betriebsanweisungen nach TRGS 555 (technische Regeln für Gefahrstoffe) haben im Laboratorium vorzuliegen. Der Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich ist nach den Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich geregelt.

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

Als Gefahrstoffe sind im Chemikaliengesetz definiert:

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

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

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

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

Durch die TRGS 451 wird z.B. der Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich näher bestimmt. In der TRGS 555 wird das Aussehen und der Inhalt von Betriebsanweisungen, welche in chemischen Laboratorien, in denen mit Gefahrstoffen gearbeitet wird, vorhanden sein und auf sämtliche Gefahren der betreffenden Stoffe hinweisen müssen, eingehender als in der Gefahrstoffverordnung (GefStofV) definiert. Mit dem Ziel, ein Maximum an Sicherheit zu gewähren, dient die TRGS dazu, Gefahrstoffe unter sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen und arbeitswissenschaft-lichen Aspekten eindeutig einzuordnen.

Abschließend werden noch Betriebsanweisungen für zwei häufig in dieser Arbeit verwendeten Gefahrstoffe, die Ausgangssubstanz Vanadiumpentaoxid und Wasserstoffperoxid aufgeführt:

#### Vanadium(V)-oxid

Arbeitsplatz: Raum 522, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

*Gefahrstoffbezeichnung:* Vanadiumpentaoxid, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; geruchloser, gelber Feststoff; Gefahrensymbol: T, N

Gefahren für Mensch und Umwelt

Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken, Reizt die Atmungsorgane und Augen, Irreversible Schäden möglich, Fruchtschädigend, Erbgutverändernd, Fortpflanzungsgefährdend, Umweltgefährlich, Giftig.

Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

Nicht mit Alkalimetallen, Erdalkalimetallen/Schwefel (in Gegenwart von Luftsauerstoff und/oder Feuchtigkeit), Salzsäure, Perameisensäure oder Halogen-Halogenverbindungen in Berührung bringen; Schutzhandschuhe als kurzzeitiger Staubschutz.

LD<sub>50</sub> (oral, Ratte): 400 mg/kg

LD<sub>50</sub> (dermal, Ratte): >2000 mg/kg

Verhalten im Gefahrfall

Stäube nicht einatmen. Vorsichtig trocken aufnehmen. Der Entsorgung zuführen. Nachreinigen. Auf Umgebung abstimmen. Gefahr der Staubexplosion.

Erste Hilfe

Nach Hautkontakt: Mit reichlich Wasser abwaschen.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt mindestens 15 Minuten ausspülen. Sofort Augenarzt hinzuziehen.

Nach Einatmen: Frischluft. Arzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Reichlich Wasser trinken. Erbrechen auslösen. Sofort Arzt hinzuziehen.

Nach Kleidungskontakt: Kontaminierte Kleidung sofort entfernen.

Sachgerechte Entsorgung

Getrennt als Schwermetallabfälle der Entsorgung oder Wiederverwendung zuführen.

#### **Wasserstoffperoxid**

Arbeitsplatz: Raum 522, Institut f
ür Anorganische und Angewandte Chemie
Gefahrstoffbezeichnung: Wasserstoffperoxid-L
ösung, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; leicht stechende farblose
Fl
üssigkeit
Gefahrensymbol: O, C

#### Gefahren für Mensch und Umwelt

Verursacht Verätzungen; Reagiert heftig mit Alkalimetallen, -salzen, -hydroxiden, Metallen (in Pulverform), Metalloxiden, Aldehyden, Alkoholen, Aminen, Ammoniak, Kohlenstoff, Hydrazin, Hydriden, brennb. Stoffen, Ethern, Säuren, Anhydriden, Oxidationsmitteln, org. Stoffen entwickelt Ätzwirkung auf Haut, Schleimhäute und Augen. Hautkontakt führt zur Ausbleichung, Verschlucken bewirkt starke Leibschmerzen/Übelkeit u. Erbrechen. Bei Großen Mengen Gefahr des Magendurchbruchs, Dämpfe/Aerosole verursachen Reizung von Augen/Atemwegen/Lungen. Lichtempfindlich; hitze-/wärmeempfindlich

In hohen Konzentrationen Giftwirkung auf Fische, Algen und Plankton, 40 mg/L giftig für Forellen. Fischtoxizität (Goldorfe)  $LC_{50}(48h)$ : 42 mg/L in Erdreich und Wasser erfolgt schnelle Reduktion oder Zersetzung zu reinem Wasser und Sauerstoff. Im allgemeinen nicht wassergefährdend.

LD<sub>50</sub> (oral, Ratte): 1000mg/kg

#### Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

Dicht verschlossen, an gut belüftetem Ort, kühl (unter 15 °C), unter Lichtschutz lagern. Verunreinigungen fernhalten. Nur Behälter mit Überdrucksicherung verwenden! Schutzbrille mit Seitenschutz und oberer Augenraumabdeckung. Neoprenschutzhandschuhe (nur als kurzzeitiger Spritzschutz).

#### Verhalten im Gefahrfall

Mit flüssigkeitsbindendem Material (z.B. Chemisorb) aufnehmen, Entsorgung zuführen, Reste mit viel Wasser wegspülen.

#### Erste Hilfe

Nach Hautkontakt: mit viel Wasser spülen, abtupfen mit Polyethylenglykol 400

Nach Augenkontakt: 15 Minuten bei gespreizten Lidern unter fließendem Wasser mit Augendusche ausspülen. Sofort Augenarzt konsultieren!

Nach Einatmen: Frischluft, Arzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Viel Wasser/Milch trinken, Erbrechen möglichst vermeiden. Arzt konsultieren. Perforationsgefahr! Keine Neutralisationsversuche.

Nach Kleidungskontakt: Getränkte Kleidung sofort ausziehen, ggf. auch die Unterwäsche. Atemstillstand: Atemspende oder Gerätebeatmung

#### Sachgerechte Entsorgung

Anorganische Peroxide werden durch Eintragen in eine Natriumthiosulfat-Lösung in weniger gefährliche Reaktionsprodukte überführt.

#### H.2 Entsorgung

Nach dem Abfallgesetz (AbfG) (erneuert im Jahr 1986) ist jeder Labor- und Industriebetrieb verpflichtet, Abfälle zu vermeiden bzw. zu minimieren und dennoch anfallende Abfälle nach Sammlung und Umwandlung gefährlicher in weniger gefährliche Stoffe einer fachgerechten Entsorgung zuzuführen. Dabei sind verschiedene Maßnahmen möglich, z.B. die Durchführung entsprechend klein dimensionierter Forschungsansätze oder die Wiedergewinnung bestimmter verwendeter Lösungsmittel durch Destillation. Auch ist der Ersatz sehr gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche Stoffe zu prüfen. Nachstehend sind die wichtigsten Entsorgungsarten der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe aufgeführt.

- Die Lösungsmittel wurden von den Forschungsansätzen abdestilliert und in die Behälter für halogenfreie bzw. halogenhaltige organische Lösungsmittel gegeben.
- Alle metallhaltigen Rückstände wurden mit einem Gemisch aus konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidativ aufgeschlossen und nach Verkochen des überschüssigen Peroxids und Abstumpfung mit Natriumhydroxid-Lösung in den Behälter für schwermetallhaltige anorganische Säuren zugeführt.
- Mit Chemikalien kontaminierte Papierfilter, Butylschläuche etc. wurden dem Sammelbehälter für kontaminierte Betriebsmittel zugeführt.
- Glasgefäße wurden nach entsprechender Reinigung und Entfernung aller Etiketten dem normalen Glasmüll zugeführt.
- Verunreinigte Heizbäder und Öl aus Vakuumpumpen gelten als stark kontaminiertes Altöl und wurden als Sondermüll der Entsorgung zugeführt.

Nachfolgend sind die Sicherheitshinweise einigen eingesetzten Stoffe und meist verwendeten Lösungsmittel aufgeführt:

Substanzname	Gefahren symbol	R- und S –Sätze	
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
2-Aminomethylpyridin	С	34-37	26-36/37/39-45
Ammoniummetavanadat	Т	20-25-36/37	26-37-45
Bromessigsäure	T, C	23/24/25-35	36/37/39-45
3-Brompropionsäure	С	22-34	26-36/37/39-45
2-Chlormethylpyridin	Xn	22-36/37/38	26-36
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Diethylether	F+	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Dimethylsulfoxid -d6	Xi	36/38	26
Ethanol	F	11	7-16
Kaliumhydroxid	С	22-35	26-36/37/39-45
Kaliummetavanadat	T+, Xi	26/27/28-36/37/38	22-26-36/37/39-45
Natriumhydroxid	С	35	26-37/39-45
Nitrilotriessigsäure	Xn	22-36/37/39-40	26-36/37/39
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Salpetersäure rauchend 100%	0, C	8-35	23-26-36-45
Salzsäure 35%	С	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure 96%	С	35	26-30-45
<i>tert</i> -Butylhydroperoxid	O. T	7-21/22-23-24-34-	3/7-14.11-26-
	-, -	44-52/53	36/37/39-45
Vanadiumpentaoxid	T, N	20/22-37-48/23- 51/53-63-68	36/37-38-45-61
Wasserstoffperoxid 30%	С	34	3-26-36/37/39-45

#### H.3 Stoffbilanz

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

- An Metallkomponenten wurden 10.2 g Vanadiumpentaoxid, 19.1 g Kaliummetavanadat, 8.7 g Ammoniummetavanadat eingesetzt. Daraus wurden ca.
   13.5 g Vanadiumkomplexe erhalten. Ca. 6 g Natrium und 3 g Magnesium wurden für die Trocknung der Lösungsmittel verbraucht.
- Insgesamt wurden etwa 20 L Lösungsmittel verbraucht, davon ca. 10 L für Ligandendarstellungen (8 L Ethanol, 1.2 L Methanol, 0.3 L Propanol, 0.3 L n-Butanol und 0.2 L Isopropanol). Für Forschungsansätze wurden 7 L Ethanol, 1 L Isopropanol, 1 L Propanol, 0.5 L Methanol, 0.3 L n-Butanol und 0.2 L *tert*-Butanol eingesetzt.
- Zu Reinigungszwecken wurden 2 L Schwefelsäure und 4 L 30%-iges Wasserstoffperoxid-Lösung sowie 14 L Extran basisch, 8 L Aceton und 13 L Ethanol verwendet.

## I Literatur

- <sup>1</sup> M. J. Kendrick, M. T. May, M. J. Plishka, K. D. Robinson, *Metals in Biological Systems*, Ellis Horwood Chichester *1992*, 121.
- <sup>2</sup> D. Rehder, *Biometals*, **5**, 1992, 3.
- <sup>3</sup> Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Verlag de Gruyter Berlin *1985*, 62.
- <sup>4</sup> D. Rehder: Metals in Biological Systems, H.und A. Sigel, Marcel Dekker, New York 1995, Bd. 31, Kapitel 1.
- <sup>5</sup> a) B. S. Jandhyala, G. J. Horn, *Life Sciences*, 33, 1983, 1325.; <sup>b)</sup> L. Fishbein, *Toxicol. Enviroment. Chem.*, 14, 1987, 73.
- <sup>6</sup> J. Gažo, Všeobecná a anorganická Chémia, **3**, *1981*, 592.
- <sup>7</sup> Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry and Therapeutic Applications, Tracey,
   A.S., Crans, D.C., Eds.; ACS Symposium Series 711; American Chemical Society, 1998.
- <sup>8</sup> D. Rehder, Angew. Chem., **103**, 1991, 152.
- <sup>9</sup> W. F. Bayer, H. Kneifel, Z. Naturforsch., 27, 1972, 207.
- <sup>10</sup> H. U. Meisch, J. A. Schmitt, W. Reinle, Z. Naturforsch., C33, 1978, 1.
- <sup>11 a)</sup> B. J. Hales, E. E. Case, J. E. Morningstar, M. F. Dzeda, L. A. Mauterer, Biochemistry, 25, 1986, 7251.;
   <sup>b)</sup> R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature*, 322, 1986, 388.
- <sup>12 a)</sup> H. Vilter, Bot. Mar., 26, 1983, 429. <sup>b)</sup> H. Vilter, Phytochemistry, 23, 1984, 1387.
- <sup>13</sup> W. R. Harris, C. J. Carrano, J. Inorg. Biochem., 22, 1984, 201.
- <sup>14</sup> K. Kustin, I. G. Macara, Comments Inorg. Chem., 2, 1982, 1.
- <sup>15</sup> L.C. Cantley, L. Josephson, R. Warner, M. Yanaqisawa, C. Lechene, G. Guidotti, J. Biol. Chem., **252**, 1977, 7421.
- <sup>16</sup> Y. Shechter, Vanadium in Biological Systems, N. D. Chasteen, 1990, 129.
- <sup>17</sup> P. Köpf-Meier, W. Wagner, B. Hesse, H. Köpf, *Eur. J. Cancer.*, **17**, *1981*, 655.
- <sup>18</sup> H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 105, 1983, 3101.
- <sup>19</sup> H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, J. Fischer, R.Weiss, *Nouv. Jour. De Chimie*, 7, 1983, 467.
- <sup>20</sup> H. Szentivanyi, R. Stomberg, Acta Chem. Scand Ser., A37, 1983, 709.
- <sup>21</sup> S. Meicheng, D. Xun, T. Youqi, *Scienta Sinica*, **B31**, *1988*, 789.

- <sup>22</sup> V. S. Sergienko, M. A. Porai-Koshits, V. K. Borzunov, A. B. Ilyukin, *Russ. J. Coord. Chem.*, **19**, *1993*, 767.
- <sup>23</sup> G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, J. Am. Chem. Soc., **118**, 1996, 3469.
- <sup>24</sup> M. Kosugi, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-Oka, J. Chem., 1999, 3169.
- <sup>25</sup> V. S. Sergienko, V. K. Borzunov, M. A. Porai-Koshits, Zh. Neorg. Khim., 37, 1992, 1062.
- <sup>26</sup> M. Časný, D. Rehder, Chem. Commun., 2001, 921.
- <sup>27</sup> H. Kelm, J H. Krüger, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2001, 2344.
- <sup>28</sup> M. Maďarová, M. Sivák, J. Marek, Konferenzbeitrag Banská Bystrica
- <sup>29</sup> R. E. Drew, F. W. B. Einstein, *Inorg. Chem.*, **12**, *1973*, 829.
- <sup>30</sup> C. Djordjevic, S. A. Craig, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **24**, *1985*, 1281.
- <sup>31</sup> R. Stomberg, Acta Chem. Scand. Ser., A40, 1986, 168.
- <sup>32</sup> V. S. Sergienko, V. K. Borzunov, M. A. Porai-Koshits, Fyz. Chim., 1988, 1141.
- <sup>33</sup> C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **28**, *1989*, 719.
- <sup>34</sup> A. E. Lapshin, Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, P. Schwendt, D. Gyepešová, Kristalografija, 37, 1992, 1415.
- <sup>35</sup> D. Wu, X. Lei, R. Cao, M. Hong, *Jiegow Huax*, **11**, 1992, 65.
- <sup>36</sup> Ľ. Kuchta, M. Sivák, F. Pavelčík, J. Chem. Research (S), 1993, 393.
- <sup>37</sup> A. E. Lapshin, Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, M. Sivák, D. Gyepešová, Acta Cryst., C49, 1993, 867.
- <sup>38</sup> Yong-Ge Wei, Shi-Wei Zhang, Gui-Qing Huang, Mei-Cheng Shao, Polyhedron, 13, 1994, 1587.
- <sup>39</sup> G. J. Colpas, B. J. Hamstra J. W. Kamp, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, *1994*, 3627.
- <sup>40</sup> C. Djordjevic, M. Lee-Renslo, E. Sinn, Inorg. Chim. Acta, 233, 1995, 97.
- <sup>41</sup> F. W. B. Einstein, R. J. Batchelor, S. J. Angus-Dunne, A. S. Tracey, *Inorg. Chem.*, **35**, *1996*, 1680.
- <sup>42</sup> M. Sivák, J. Tyršelova, F. Pavelčík, J. Marek, *Polyhedron*, **15**, *1996*, 1057.
- <sup>43</sup> K. Kanamori, K. Nishida, N. Miyata, K.-I. Okamoto, *Chem. Lett.*, 1998, 1267.
- <sup>44</sup> M. Sivák, V. Sucha, Ľ. Kuchta, J. Marek, Polyhedron, 18, 1999, 93.
- <sup>45</sup> P. Schwendt, P. Švančárek, Ľ. Kuchta, J. Marek, *Polyhedron*, **17**, *1998*, 2161.
- <sup>46</sup> Ľ. Kuchta, M. Sivák, J. Marek, F. Pavelčík, M. Časný, New. J. Chem., 1999, 43.
- <sup>47</sup> G. Süss-Fink, S. Stanislas, G. B. Shul'pin, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3169.
- <sup>48</sup> I. K. Smatanova, J. Marek, P. Svančárek, P. Schwendt, Acta Cryst., C56, 2000, 154.

- <sup>49</sup> P. Švančárek, P. Schwendt, J. Tatiersky, I. Smatanova, J. Marek, *Monatshefte f. Chemie* 131, 2000, 145.
- <sup>50</sup> F. Demartin, M. Biagoli, E. L. Strinna, A. Panzanelli, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 2000, 123.
- <sup>51</sup> P. Schwendt, P. Švančárek, I. Smatanová, J. Marek, J. Inorg. Biochem., 80, 2000, 59.
- <sup>52</sup> M. Kaliva, T. Giannadaki, A. Salifoglou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, *Inorg. Chem.*, **40**, 2001, 3711.
- <sup>53</sup> M. Maďarova, M. Sivák, J. Marek, Konferenzbeitrag, 2001, Banska Bystrica
- <sup>54</sup> C. Kimblin, X. Bu, A. Butler, *Inorg. Chem. Commun.*, **41**, 2002, 161.
- <sup>55</sup> M. Sivák, M. Maďarová, J. Tatiersky, J. Marek, Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 2075.
- <sup>56 a)</sup> O. W. Howarth, J. R. Hunt, J. Chem. Soc. Dalton, 1979, 1388; <sup>b)</sup> E. Heath, O. Howarth, J. Chem. Soc. Dalton, 1981, 1105; <sup>c)</sup> A. T. Harrison, O. W. Howarth, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985, 1173.
- <sup>57</sup> M. Fritzsche, K. Elvingson, D. Rehder, L. Pettersson, Acta Chem. Scand., 51, 1997, 483.
- <sup>58</sup> A. S. Tracey, J. S. Jaswal, *Inorg. Chem.*, **32**, *1993*, 4235.
- <sup>59</sup> J. S. Jaswal, A. S. Tracey, J. Am. Chem. Soc., **115**, 1993, 5600.
- <sup>60</sup> A. S. Tracey, J. S. Jaswal, J. Am. Chem. Soc., 114, 1992, 3835.
- <sup>61</sup> D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **27**, *1988*, 4312.
- <sup>62</sup> J. S. Jaswal, A. S. Tracey, Can. J. Chem., 69, 1991, 1600.
- <sup>63</sup> F. W. B. Einstein, R. J. Batchelor, S. J. Angus-Dunne, A. S. Tracey, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 1680.
- <sup>64</sup> H. Schmidt, I. Andersson, D. Rehder, L. Pettersson, Chem. Eur. J., 7, 2001, 251
- <sup>65</sup> D. J. Sheffield, T. R. Harry, A.J. Smith, L.J. Rogers, *Phytochemistry*, **32**, 1993, 21.
- <sup>66</sup> A. Messerschmidt, R. Wever, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 93, 1996, 392.
- <sup>67</sup> M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, J. Mol. Biol., 293, 1999, 595.
- <sup>68</sup> A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, Biol. Chem., **378**, *1997*, 309.
- <sup>69</sup> V. Conte, O. Bortolini, M. Carraro, S. Moro, J. Inorg. Biochem., 80, 2000, 41.
- <sup>70</sup> M. Časný, D. Rehder, H. Schmidt, H. Vilter, V. Conte, J. Inorg. Biochem., 80, 2000, 157.
- <sup>71</sup> A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.*, **93**, *1993*, 1937.
- <sup>72</sup> M. N. Isupov, A. R. Dalby, A. A. Brindley, Y. Izumi, T. Tanabe, G. N. Murshudov, J. A. Littlechild, J. Mol. Biol., 299, 2000, 1035.
- <sup>73</sup> W. Kaim, B. Schwederski, Bioanorganische Chemie, Teubner Verlag 2. Auflage 1995, Kap. 5.2 bis 11.4
- <sup>74</sup> P.R. Ortiz de Montellano, Ed., Cytochrome P-450, Plenum, New York 1985
- <sup>75</sup> H. B. Dunford, *Adv. Inorg. Biochem.*, **4**, *1982*, 41.
- <sup>76</sup> J. E. Penner-Hahn, J. Am. Chem. Soc., **108**, 1986, 7819.
- <sup>77</sup> F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, VCH, Weinheim, 4. Auflage 1982, Kap. 31.8.
- <sup>78</sup> D. D. Cox, S. J. Benkovic, L. M. Bloom, F. C. Bradley, M. J. Nelson, L. Que, Jr, D. E. Wallick, J. Am. Chem. Soc., **110**, *1988*, 2026.
- <sup>79</sup> B. J. Hamstra, G. J. Colpas, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **37**, *1998*, 949.
- <sup>80</sup> <sup>a)</sup> P. Laine, A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **34**, 1995, 5138; <sup>b)</sup> P. Laine, A. Gourdon, J.-P. Launay, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **34**, 1995, 5150.
- <sup>81</sup> K. Hakansson, M. Lindahl, G. Svensson, J. Albertsson, Acta Chem. Scand., 47, 1993, 449.
- <sup>82</sup> M. Biagini-Cingi, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, M. Nardelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 1972, 1026.
- <sup>83</sup> Ľ. Kuchta, M. Sivák, F. Pavelčík, J. Chem. Research (M), 1993, 2801.
- <sup>84</sup> W. Da-Xu, L. Xiu-Jian, C. Rong, M. Mao-Chun, Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.), **11**, *1992*, 65.
- <sup>85 a)</sup> R. Fulwood, H. Schmidt, D. Rehder, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1443.; <sup>b)</sup> V.
  Vergopoulos, W. Priebsch, M. Fritzsche, D. Rehder, Inorg. Chem., 32, 1993, 1844.

<sup>86</sup> Dissertation Cerstin Grüning, Hamburg 2002.

- <sup>87 a)</sup> A. Shaver, J. B. Ng, D. A. Hall, B. S. Lum, B. I. Posner, *Inorg. Chem.*, **32**, *1993*, 3109;
  <sup>b)</sup> A. Shaver, D. A. Hall, J. B. Ng, A-M. Lebuis, R. C. Hynes, B. I. Posner, *Inorg. Chim. Acta*, **229**, *1995*, 253.
- <sup>88</sup> S. Ooi, M. Nishizawa, K. Matsumoto, H. Kuroya, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **52**, 1979, 452.
- <sup>89</sup> J. P. Launay, Y. Jeanin, M. Daoudi, *Inorg. Chem.*, 24, 1985, 1052.
- <sup>90</sup> D. Rehder, M. Časný, E. Kiss, G. Santoni, *Chall. Coord. Chem. New Cent.* Edited M. Melnik, A. Sirota, Slovak Technical University Press, Bratislava, 5, 2001, 15.
- <sup>91 a)</sup>D. C. Crans, J. Inorg. Biochem., 80, 2000, 123; <sup>b)</sup> I. Goldwasser, D. Gefel, E. Gershonov, M. Fridkin, Y. Shechter, J. Inorg. Biochem., 80, 2000, 21.
- <sup>92</sup> D. Rehder, J. C. Pessoa, C. F. G. C. Geraldes, M. M. C. A. Castro, T. Kabanos, T. Kiss, B. Meier, G. Micera, L. Pettersson, M. Rangel, A. Salifoglou, I. Turek, D. Wang, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 7, 2002, 384.
- <sup>93</sup> M. J. Murphy, C. O. Heocha, *Phytochemistry*, **12**, *1973*, 2645.

- <sup>94</sup> O. Warburg, W. Christen, (1941) nach E. Layne (1957), Spectrophotometric and turbidimetric methods for measuring proteins; in S. P. Colowick & N. O. Kaplan (Eds) Methods in enzymology, Volume III, 454, Academic Press, New York, London.
- <sup>95</sup> U. K. Laemmli, *Nature*, **227**, *1970*, 680.
- <sup>96</sup> C. A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev.*, **11**, *1975*, 1279.
- <sup>97</sup> H. Dau, J. Dittmer, M. Epple, J. Hanss, E. Kiss, D. Rehder, C. Schulzke, H. Vilter, *FEBS Lett.*, 457, 1999, 237.
- <sup>98</sup> H. Vilter, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta*, L7, 1987, 136.
- <sup>99</sup> H. Echert, Universität Münster; persönliche Mitteilung
- <sup>100</sup> G. Santoni, G. Licini, D. Rehder, *Chem. Eur. J., 2003*, im Druck.
- <sup>101</sup> M. S. Reynolds, A. Butler, *Inorg. Chem.*, **35**, *1996*, 2378.
- <sup>102</sup> E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacobi, D. Haskel, *Physika*, **B117**, 1995, 208.
- <sup>103</sup> G. Fendašek, Analyse, unveröffentliches Programm, Universität Hamburg, 1988.
- <sup>104</sup> J. Kopf, D. Abeln, Express, Programm zur Steuerung des Enraf-Nonius CAD4, Universität Hamburg.
- <sup>105</sup> J. Kopf, H.-C. Ruebbcke, CADSHEL, unveröffentliches Programm, Universität Hamburg, 1997.
- <sup>106</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS-Release 4.21/V, SiemensCrystallographic Research System, Siemens Analytical X-Ray Intr. Inc., 1990.
- <sup>107</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, *1986*.
- <sup>108</sup> G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, *1993*.
- <sup>109</sup> A. L. Spek, PLATON95, Program for the automated Analysis of Molecular Geometry, University of Utrecht, *1995*.
- <sup>110</sup> Bruker AXS, XSHELL, Version 4.01, 2000.
- <sup>111</sup> M. D. Cohen, *Toxicol. Ecotoxicol. News*, **3**, 1996, 132.
- <sup>112</sup> A. Leonard, G. B. Berber, *Mutat. Res.*, **317**, *1994*, 81.

## Lebenslauf

Marian Časný \* 16.02.1976 in Bratislava

## Ausbildung

09/1982 - 08/1990	Grundschule, Bratislava, Slowakische Republik
09/1990 - 08/1994	Chemische Fachmittelschule, Bratislava, Slowakische Republik, mit Abschluss (Fachabitur in Analytischer Chemie)
09/1994 - 05/1999	Chemiestudium an der Comenius Universität in Bratislava; Studiumsschwerpunkt: Anorganische Chemie
09/1998 - 12/1998	Auslandspraktikum bei Prof. Dr. D. Rehder an der Universität Hamburg
05/1999	Zuerkennung des Magisterabschlusses; Thema der Diplomarbeit: Monoperoxokomplexe des Vanadiums(V) mit biologisch relevanten N,O- Donorliganden
	Promotion
07/1999 - 10/2003	Dissertation in der Gruppe von Prof. Dr. D. Rehder am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
	Anstellungen, praktische Tätigkeiten
05/1998	Praktikum am Institut für Anorganische Chemie der "Slovak Academy of Sciences" in Arbeitsgruppe ehem. Asoc. Prof. Ing. L. Turi-Nagy
07/1999 – 09/1999	Beauftragter für Werkverträge zur Auftragsforschung am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

10/1999 - 09/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie im Fortgeschrittenem Praktikum
10/2001 - 09/2002	Lehrbeauftragter an der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie im Mediziner Praktikum
10/2002 - 06/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie in einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekt
10/2003 - 12/2003	Beauftragter für Werkverträge zur Auftragsforschung am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
06/2003 - 12/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
	Teilnahme an Chemischen Kongressen
09/1998	1. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Hamburg
08/1999	"37. IUPAC Kongress und 27. GDCh Hauptversammlung" & Mikrosymposium: "Biological Aspects of Vanadium Chemistry", Berlin
09/1999	2. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Hamburg
09/2000	3. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Hamburg
03/2001	COST D8 - Final Working Group Meeting, The Chemistry of Metals in Medicine, Dublin, Ireland
06/2001	18. Internationale Konferenz der Koordinations- und Bioanorganischer Chemie, Smolenice, Slowakische Republik
09/2001	4. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Hamburg
09/2002	5. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Hamburg

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

(Stand Oktober 2003)

- Michal Sivák, Jaromír Marek, Jan Benko, Marian Časný; Oxomonoperoxo complexes of vanadium(V) with tetradendate ligands; *Chem. Listy*, **9**, 1997, 631-632.
- Ľubomir Kuchta, Michal Sivák, Jaromír Marek, František Pavelčik, Marian Časný; Synthesis, characterisation, and crystal and molecular structures of caesium N-(carbamoylethyl)iminodiacetatooxoperoxovanadate(V) monohydrate; New J Chem., 1999, 43-46.
- Ladislav Turi-Nagy, Marek Liška, Andrea Michalkova, Marian Časný; Theoretical Modelling of (001) alfa-Alumina Surface; *Ceramics-Silikaty*, 44(3), 2000, 98-103.
- Marian Časný, Dieter Rehder, Hauke Schmidt, Hans Vilter, Valeria Conte; A <sup>17</sup>O NMR study of peroxide binding to the active centre of bromoperoxidase from Ascophyllum nodosum; Journal of Inorganic Biochemistry, **80**, 2000, 157-160.
- Marian Časný, Dieter Rehder; Towards hydroperoxovanadium complexes: A peroxovanadium(V) complex containing a V(O<sub>2</sub>)(RCO<sub>2</sub>H)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> cluster inter-linked by hydrogen bonds; *J Chem Soc., Chem. Commun., 2001*, 921-922.
- Dieter Rehder, Marian Časný, Erzsèbet Kiss, Gabriella Santoni; *Chall. Coord. Chem. New Century*, **5**, 2001, 15-26.
- Marian Časný, Michal Sivák, Dieter Rehder; Monoperoxovanadium(V) complexes of *R*,*S*,-N-(carbamoylmethyl)-aspartate, *Inorg. Chim. Acta*, **355**, 2003, 223-228.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.