

**Vanadium(IV)komplexe  
OH-funktioneller Aminosäuren**

**Modelle der Inhibierung von Phosphatasen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

von

**Martin Ebel**

Hamburg

Hamburg 2005

Erster Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens  
Datum der letzten Prüfung: 25.02.2005

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden von Oktober 2000 bis Mai 2004 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder durchgeführt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder danke ich dafür, dass er immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte, für das in mich gesetzte Vertrauen, und die Sicherstellung meiner Finanzierung.

Den Mitgliedern meines Arbeitskreises Cerstin, Gabriella, Marian, Dongren, Claudia, Jessica, Axel, Cornelia, Hoss und Verena möchte ich für die gute Atmosphäre in und außerhalb der Uni danken.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens, Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich und Herrn Prof. Dr. Jürgen Kopf für die Hilfe beim Lösen und Verfeinern der Röntgenstrukturanalysen.

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

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.



## Liste der verwendeten Abkürzungen

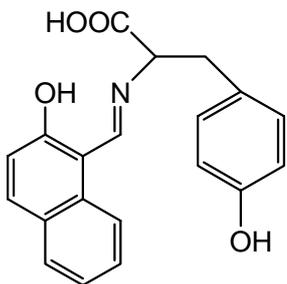
arom.	aromatisch
Abb.	Abbildung
<sup>t</sup> Butanol	Tertiärbutanol, 2-Methyl-2-propanol
CD	Circulardichroismus
$\delta$	Beugeschwingung
d	Bindungsabstand
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatografie
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\varepsilon$	molarer Extinktionskoeffizient
Et	Ethyl
EPR	electron paramagnetic resonance; Elektronenspinresonanz
FAB	Fast Atom Bombardment (Massenspektrometrie)
GlyTyr	Glycyl- <i>L</i> -tyrosin(ato)
IR	Infrarot(spektroskopie)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
$\nu$	Streckschwingung
Naph	2-Hydroxi-1-naphthaldehyd bzw. 2-Hydroxi-1-naphthaliden
PE	Polyethylen
PLP	Pyridoxal-5'-Phosphat (Vitamin B6)
PTP	Protein-Tyrosin-Phosphatase
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S.	Seite
Sal	Salicylaldehyd bzw. Salicyliden
Ser	Serin(ato)
SerGly	Serylglycin(ato)
Tab.	Tabelle
Threo	Threonin(ato)

## LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

---

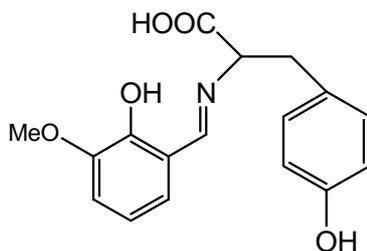
Tyr	Tyrosin(ato)
THF	Tetrahydrofuran
TT	Tieftemperatur
Van	o-Vanillin bzw. 3-Methoxy-salicyliden
Verb.	Verbindung
VHPO	Vanadatabhängige Haloperoxidase

Verwendete Liganden



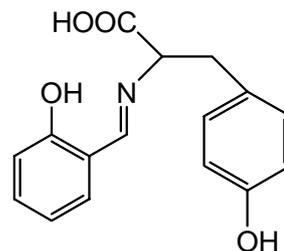
*N*-(2-Hydroxy-1-naphthaliden)-*D,L*-tyrosin

in Verb. **1a** und **1b**



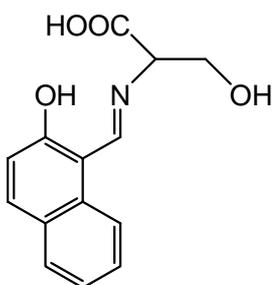
*N*-(3-Methoxy-salicyliden)-*D,L*-tyrosin

in Verb. **2a**, **2b** und **2c**



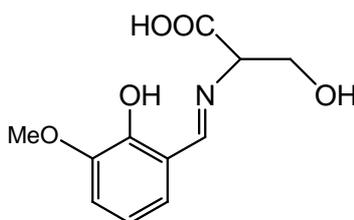
*N*-(Salicyliden)-*L*-tyrosin

in Verb. **3a** und **3b**



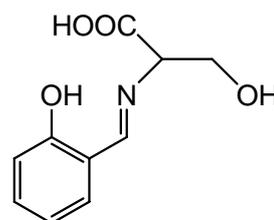
*N*-(2-Hydroxy-1-naphthaliden)-*L*-serin

in Verb. **4**



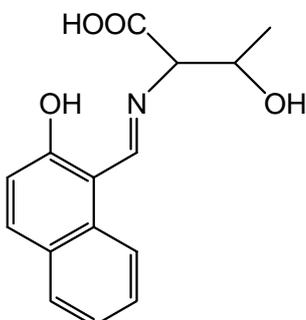
*N*-(3-Methoxy-salicyliden)-*D,L*-serin

in Verb. **5**



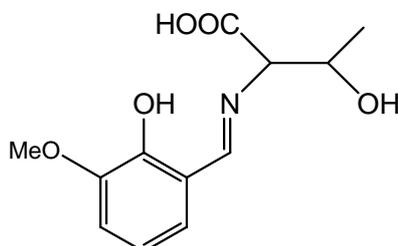
*N*-(Salicyliden)-*L*-serin

in Verb. **6**



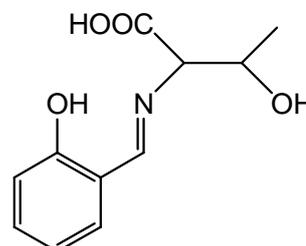
*N*-(2-Hydroxy-1-naphthaliden)-*L*-threonin

in Verb. **7**



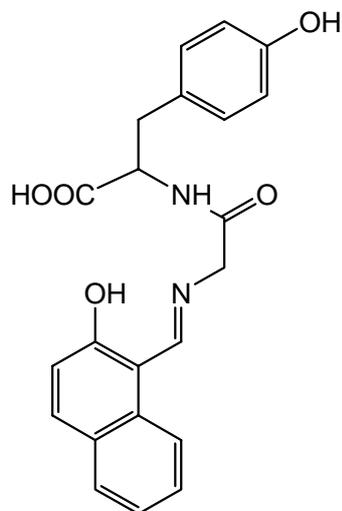
*N*-(3-Methoxy-salicyliden)-*L*-threonin

in Verb. **8**



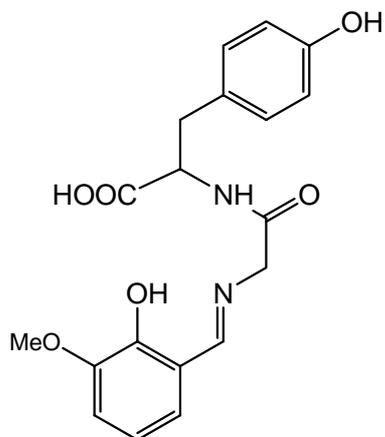
*N*-(Salicyliden)-*L*-threonin

in Verb. **9**



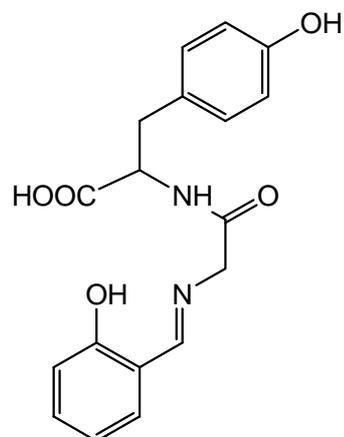
*N*-(2-Hydroxi-1-naphthaliden)-  
glycyl-*L*-tyrosin

in Verb. **10a** und **10b**



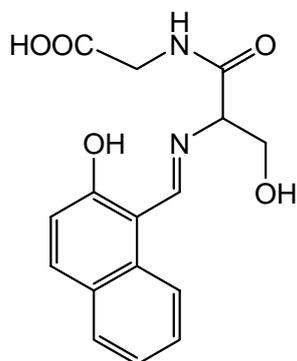
*N*-(3-Methoxy-salicyliden)-  
glycyl-*L*-tyrosin

in Verb. **11**



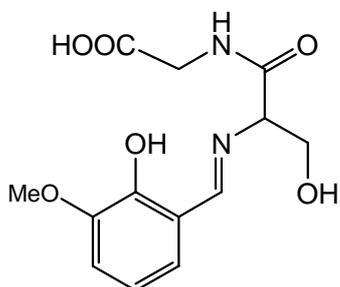
*N*-(Salicyliden)-  
glycyl-*L*-tyrosin

in Verb. **12**



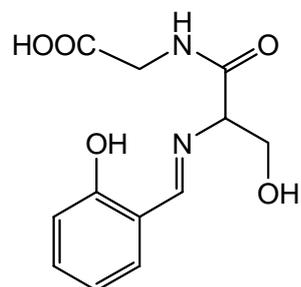
*N*-(2-Hydroxi-1-naphthaliden)-  
*L*-seryl-glycin

in Verb. **13**



*N*-(3-Methoxy-salicyliden)-  
*L*-seryl-glycin

in Verb. **14**



*N*-(Salicyliden)-  
*L*-seryl-glycin

in Verb. **15**

## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
A.1	Einleitung	1
A.2	Zielsetzung	5
<b>B</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>6</b>
B.1	Insulinmimetische Eigenschaften von Vanadiumverbindungen	6
B.2	Vanadatabhängige Haloperoxidasen	9
B.2.1	Funktionsmodelle für Haloperoxidasen	11
B.2.2	Strukturmodelle für Haloperoxidasen	13
B.3	Phosphatasen	18
B.4	Strukturell charakterisierte Vanadiumkomplexe des Tyrosins und des Serins.	19
<b>C</b>	<b>Spezielle Untersuchungsmethoden</b>	<b>26</b>
C.1	CD-Spektroskopie	26
C.2	Differenzthermoanalyse	27
C.3	EPR-Spektroskopie des Oxovanadium(IV)	28
C.4	Suszeptibilitätsmessung nach Evans	32
<b>D</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>33</b>
D.1	Allgemeines	33
D.2	Umsetzungen mit <i>L</i> -Tyrosin	35
D.2.1	Umsetzung von <i>L</i> -Tyrosin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd	35
D.2.1.1	Darstellung als Eintopfreaktion	35
D.2.1.2	Darstellung über den Dialdehydkomplex	40
D.2.1.3	Darstellung der Schiffbase MeTyrNaph 1c	43
D.2.1.4	Ursache der unerwarteten Racemisierung	48
D.2.1.5	Mögliche Gründe für die unterschiedlich starke Racemisierung	51
D.2.2	Umsetzung von <i>L</i> -Tyrosin mit <i>o</i> -Vanillin	54

D.2.3	Umsetzung von <i>L</i> -Tyrosin mit Salicylaldehyd	62
D.3	Umsetzungen mit <i>L</i> -Serin	63
D.3.1	Umsetzung von <i>L</i> -Serin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd	63
D.3.2	Umsetzung von <i>L</i> -Serin mit <i>o</i> -Vanillin	63
D.3.3	Umsetzung von <i>L</i> -Serin mit Salicylaldehyd	73
D.4	Umsetzungen mit <i>L</i> -Threonin	74
D.4.1	Umsetzung von <i>L</i> -Threonin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd	74
D.4.2	Umsetzung von <i>L</i> -Threonin mit <i>o</i> -Vanillin	74
D.4.3	Umsetzung von <i>L</i> -Threonin mit Salicylaldehyd	75
D.5	Umsetzungen mit Glycyl- <i>L</i> -Tyrosin	76
D.5.1	Umsetzung von Glycyl- <i>L</i> -Tyrosin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd	76
D.5.2	Umsetzung von Glycyl- <i>L</i> -Tyrosin mit <i>o</i> -Vanillin	76
D.5.3	Umsetzung von Glycyl- <i>L</i> -Tyrosin mit Salicylaldehyd	76
D.6	Umsetzungen mit <i>L</i> -Serylglycin	77
D.6.1	Umsetzung von <i>L</i> -Serylglycin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd	77
D.6.2	Umsetzung von <i>L</i> -Serylglycin mit <i>o</i> -Vanillin	77
D.6.3	Umsetzung von <i>L</i> -Serylglycin mit Salicylaldehyd	77
D.7	Vergleich der Kristallstrukturen	78
D.8	Auswertung der Infrarotspektren	83
D.9	Auswertung der Differenzthermoanalyse	90
D.10	Auswertung der Elektronenspinresonanz (EPR) Spektren und sich ergebende Strukturvorschläge	94
D.10.1	Übersicht der Messergebnisse	94
D.10.2	Tiefemperatur EPR-Spektren und sich ergebende Strukturvorschläge	96
D.10.2.1	Komplexe der einfachen Aminosäuren	100
D.10.2.2	Komplexe der Dipeptide	104
D.11	Auswertung der UV-Vis-Spektren	122
D.12	Suszeptibilitätsmessung nach Evans	127

<b>E</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	128
E.1	Zusammenfassung	128
E.2	Ausblick	131
E.3	Summary	132
E.4	Outlook	135
<b>F</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	136
F.1	Physikalische Untersuchungsmethoden	136
F.1.1	Infrarot-Spektroskopie	136
F.1.2	Kernresonanzspektroskopie	136
F.1.3	Elektronenresonanzspektroskopie	136
F.1.4	Elementaranalysen	136
F.1.5	UV-Vis-Spektroskopie	137
F.1.6	Massenspektrometrie	137
F.1.7	Circulardichroismus	137
F.1.8	Differenzthermoanalyse	137
F.1.9	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	137
F.2	Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen	139
F.3	Umsetzungen mit <i>L</i> -Tyrosin	139
F.3.1.a	Darstellung von <i>D</i> -TyrNaphVO 1a [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)- <i>D</i> -tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)]	139
F.3.1.b	Darstellung von <i>L</i> -TyrNaphVO 1b [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)- <i>L</i> -tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)]	141
F.3.1.c	Darstellung von MeTyrNaph (Ligand) 1c <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)- <i>D,L</i> -tyrosinmethylester	142
F.3.1.d	Darstellung von VO(Naph) <sub>2</sub> 1d [Bis(2-oxinaphthaldehydato)oxovanadium(IV)] Hydrat	143
F.3.2.a	Darstellung von TyrVanVO 2a [ <i>N</i> -(3-Methoxy-salicyliden)- <i>D,L</i> -tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)] Hydrat	144
F.3.2.b	Darstellung von TyrVanVO 2b und 2c [ <i>N</i> -(3-Methoxy-salicyliden)- <i>D,L</i> - tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)]	145
F.3.3	Darstellung von TyrSalVO 3a und 3b [ <i>N</i> -(Salicyliden)- <i>L</i> -tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)] Hydrat	146

F.4 Umsetzungen mit <i>L</i> -Serin	148
F.4.1 Darstellung von SerNaphVO 4 [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)- <i>L</i> -serinato](aqua)oxovanadium(IV)]	148
F.4.2 Darstellung von SerVanVO 5 [ <i>N</i> -(3-Methoxy-salicyliden)- <i>D,L</i> -serinato](aqua)oxovanadium(IV)] Dihydrat	149
F.4.3 Darstellung von SerSalVO 6 [ <i>N</i> -(Salicyliden)- <i>L</i> -serinato]oxovanadium(IV)]	151
F.5 Umsetzungen mit <i>L</i> -Threonin	152
F.5.1 Darstellung von ThreoNaphVO 7 [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)- <i>L</i> -threoninato](aqua)oxovanadium(IV)]	152
F.5.2 Darstellung von ThreoVanVO 8 [ <i>N</i> -(3-Methoxy-salicyliden)- <i>L</i> -threoninato](aqua)oxovanadium(IV)]	154
F.5.3 Darstellung von ThreoSalVO 9 [ <i>N</i> -(Salicyliden)- <i>L</i> -threoninato]oxovanadium(IV)] Hemihydrat	155
F.6 Umsetzungen mit Glycyl- <i>L</i> -tyrosin	157
F.6.1.a Darstellung von GlyTyrNaphVO 10a [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)-glycyl- <i>L</i> -tyrosinato](aqua)oxovanadium(IV)]	157
F.6.1.b Darstellung von GlyTyrNaphVO 10b [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)-glycyl- <i>L</i> -tyrosinato]oxovanadium(IV)]	158
F.6.2 Darstellung von GlyTyrVanVO 11 [ <i>N</i> -(3-Methoxy-salicyliden)-glycyl- <i>L</i> -tyrosinato]oxovanadium(IV)]	159
F.6.3 Darstellung von GlyTyrSalVO 12 [ <i>N</i> -(Salicyliden)-glycyl- <i>L</i> -tyrosinato]oxovanadium(IV)]	161
F.7 Umsetzungen mit <i>L</i> -Seryl-glycin	162
F.7.1 Darstellung von SerGlyNaph 13 [ <i>N</i> -(2-Oxinaphthaliden)- <i>L</i> -seryl-glycinato]oxovanadium(IV)]	162
F.7.2 Darstellung von SerGlyVan 14 [ <i>N</i> -(3-Methoxy-salicyliden)- <i>L</i> -seryl-glycinato]oxovanadium(IV)]	164
F.7.3 Darstellung von SerGlySalVO 15 [ <i>N</i> -(Salicyliden)- <i>L</i> -seryl-glycinato](aqua)oxovanadium(IV)]	165
F.8 Toxizität	167
F.8.1 Toxizität von Vanadiumverbindungen	167
F.9 Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes	169
F.9.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers	169
F.9.2 Entsorgung	173

F.9.3	Stoffbilanz	174
<b>G</b>	<b>Anhang</b>	175
G.1	Kristalldaten	175
G.1.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <i>D</i> -TyrNaphVO 1a	175
G.1.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <i>L</i> -TyrNaphVO 1b	180
G.1.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für MeTyrNaph 1c	185
G.1.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für TyrVanVO 2c	190
G.1.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für SerVanVO 5	195
G.2	Literatur	200
G.3	Wissenschaftliche Publikationen	205
G.4	Lebenslauf	206



## A Einleitung und Zielsetzung

### A.1 Einleitung

Vanadium ist ein ubiquitäres Element und mit etwa 0.014 % Gewichtsanteil am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Obwohl es etwa ebenso häufig wie Zink ist [1] und die Voraussetzungen für ein biologisch relevantes Spurenelement bietet, wurde seine biologische Bedeutung vergleichsweise spät erkannt.

Erst 1911 wurde Vanadium in Organismen entdeckt [2]: Einige Seescheiden (*Asciaceae*) aus der Familie der Tunikaten reichern Vanadium aus dem umgebenden Meerwasser bis zum  $10^7$ -fachen der ursprünglichen Konzentration (20 nM) in speziellen Blutzellen, den sogenannten Vanadocyten, an. Dabei wird Vanadat ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ) zu Vanadyl ( $\text{VO}_2^+$ ) und V(III) reduziert. Als Reduktionsmittel werden die so genannten Tunichrome diskutiert, Polypeptid-Pigmente in der Tunika und in den Vanadocyten, die im Prinzip aus DOPA und Hydroxi-DOPA-Einheiten aufgebaut sind [3].

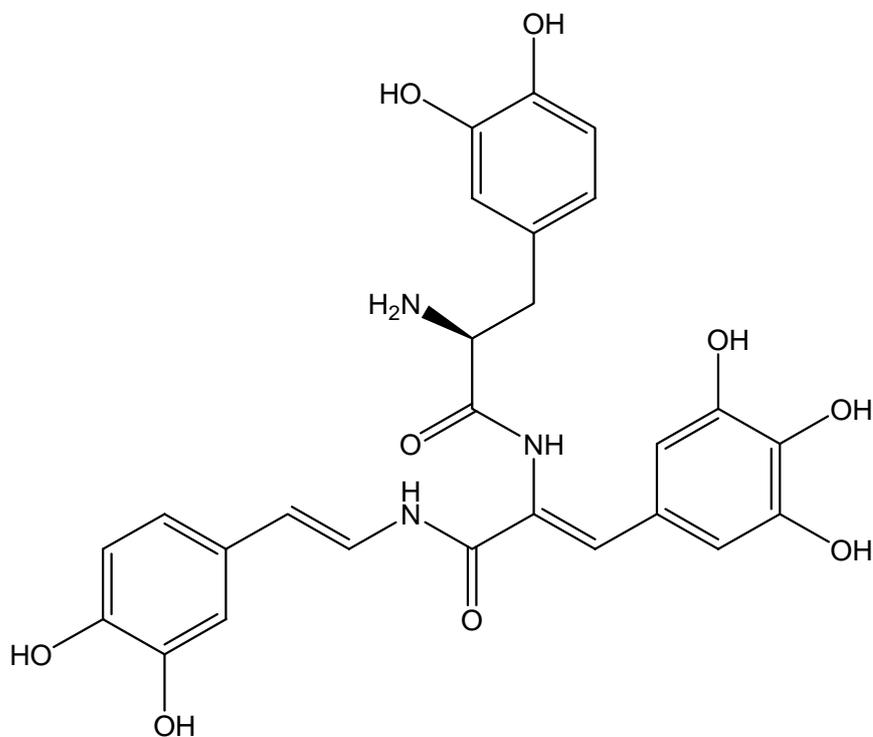


Abb. A 1: Beispiel für ein Tunichrom

Dass Vanadat als Phosphatanalogon zahlreiche phosphatabhängige Enzyme inhibiert oder (seltener) stimuliert ist schon seit 1963 bekannt [4]. Die Inhibierung beruht vermutlich darauf, dass das Vanadium im Gegensatz zum Phosphor seine Koordinationssphäre über die Koordinationszahl 4 aufweiten kann, und die Reaktion dann auf einer nicht mehr reaktiven, pentagonal-bipyramidalen Zwischenstufe stehen bleibt. Es wird vermutet, dass diese Wirkung von Vanadat an die Gegenwart einer Alkoholfunktion (Tyrosin, Serin oder Threonin) im aktiven Zentrum des Enzyms und deren Koordination an das Vanadium geknüpft ist [5]. Gestützt wird diese Ansicht durch die Strukturaufklärung einer Verbindung, die durch Umsetzung von Vanadat mit einer alkalischen Phosphatase aus *Escherichia coli* erhalten wurde [6]. Das Vanadat ist kovalent an einen Serinatrest gebunden:

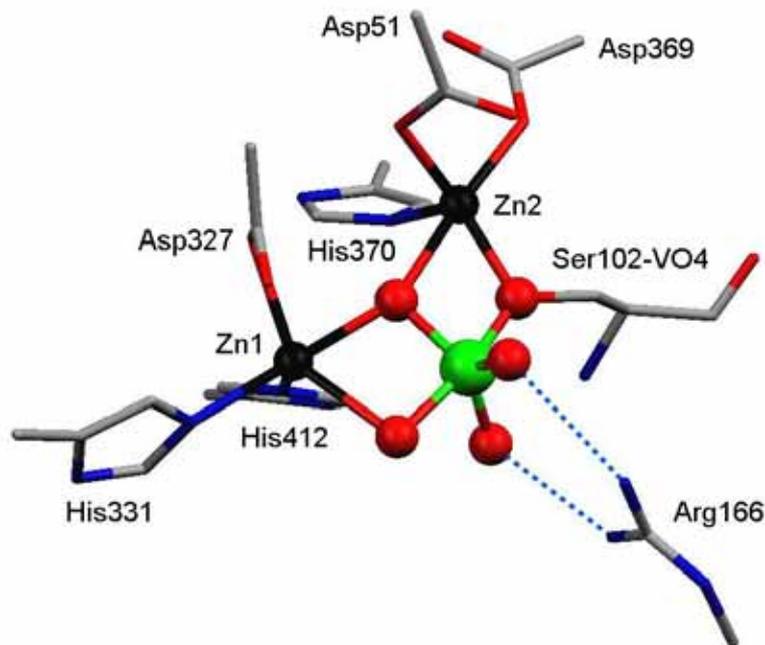


Abb. A 2: Vanadat gebunden an einen Serinatrest

Blau: Stickstoff      Rot: Sauerstoff      Grün: Vanadium  
 Schwarz: Zink      Grau: Kohlenstoff

Anfang der 70er Jahre wurde gezeigt, dass Transferrin Vanadium binden kann [7]. Transferrin ist ein wirksames Transportprotein für einfache anorganische Vanadiumspezies wie Vanadat ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ),  $\text{VO}_2^+$  und  $\text{VO}^{2+}$  [8]. In Gegenwart von Vanadiumkomplexen kann Transferrin auch mit deren Liganden um die Koordination des Vanadiums konkurrieren [9]. Sowohl im C- wie im N-terminalen Ende sind je zwei Tyrosinreste an der Koordination des Vanadiums beteiligt.

1972 wurde in einigen Vertretern der Gattung *Amanitae*, darunter im Fliegenpilz *Amanita muscaria*, eine Vanadiumverbindung entdeckt, das sogenannte Amavadin [10]. Das Vanadium ist mit der seltenen Koordinationszahl 8 von zwei Molekülen Hydroxilamidopropionsäure umgeben, was einen  $(\text{NO}_3)_2$ -Donorsatz zur Folge hat. Es handelt sich um eine der relativ seltenen so genannten „nackten“ oder „non-oxo“-Verbindungen des Vanadiums, d. h. der sonst für  $\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{V}^{\text{V}}$  typische Oxoligand fehlt [11].

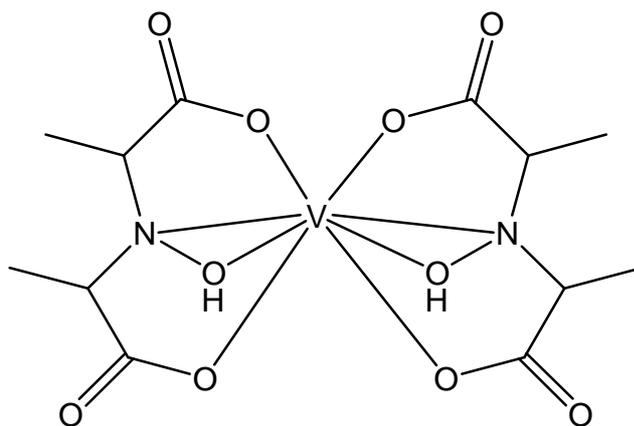


Abb. A 3: Struktur des Amavadin

Über die Phosphat-Analogie ist vermutlich auch die insulinmimetische Wirkung des Vanadiums zu verstehen, die 1979 wieder entdeckt wurde [12] (Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde darüber berichtet, dass Natriumvanadat bei Diabetikern den Zuckergehalt im Urin senkt [13]). Diskutiert werden die Blockierung einer Tyrosinphosphatase durch Vanadat [14] oder eine Vanadylierung der Tyrosinreste einer Tyrosinkinase, die intrazellulärer Bestandteil des Insulinrezeptors ist [15].

Entscheidenden Aufschwung erlebte die bioanorganische Vanadiumforschung nach der Entdeckung der ersten vanadiumabhängigen Haloperoxidase durch Vilter im Knotentang (*Ascophyllum nodosum*) [16]. Im aktiven Zentrum ist das Vanadium von drei anorganischen Sauerstoffen und einem Stickstoff aus einem Histidinrest koordiniert [17].

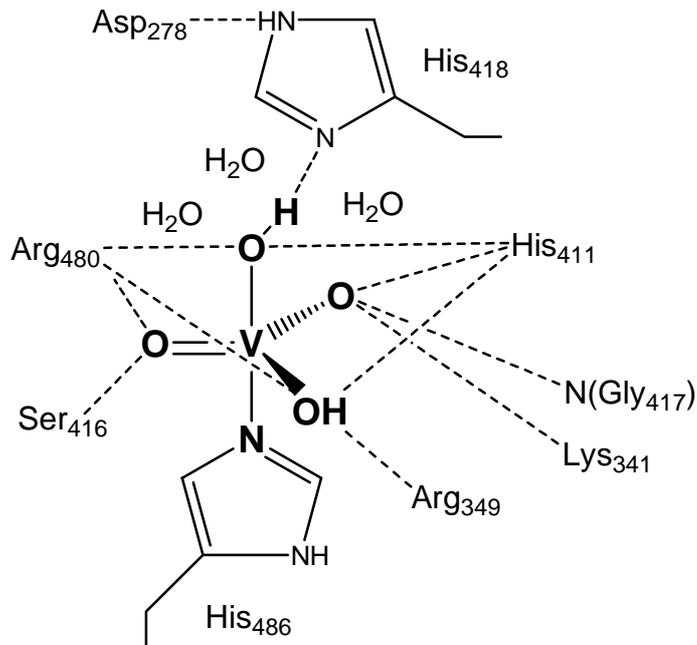


Abb. A 4: Aktives Zentrum der Bromoperoxidase aus der marinen Braunalge *Ascophyllum nodosum*

Auch in anderen marinen Braun- (*Chorda*, *Laminaria*) sowie Rotalgen (*Ceramium*, *Corallina*) wurden vanadiumabhängige Haloperoxidasen aufgefunden; ebenso in der Landflechte *Xanthoria parietina* und dem niederen Pilz *Curvularia inaequalis* [18]. In den näher untersuchten Fällen (*Laminaria saccharina*, *Corallina pilulifera*, *Xanthoria parietina*, *Curvularia inaequalis*) entspricht die Umgebung des Vanadiums der im *Ascophyllum nodosum* [19]. Die Peroxidasen aus *A. nodosum*, *Cor. officinalis* und *Cur. inaequalis* wurden strukturell charakterisiert.

Vanadium(IV)komplexe mit NO-Donorsätzen, die zusätzlich einen Aqualiganden enthalten, gelten als Modelle für die reduzierte, inaktive Form dieser Haloperoxidasen, für deren Struktur bislang nur vorläufige Daten aus Röntgenabsorptionsspektren (XAS) vorliegen [20].

Eine alternative Nitrogenase wurde in den stickstofffixierenden Bakterien der Gattung *Azotobacter* gefunden. Sie wird verwendet, falls kein Molybdän zur Verfügung steht. Im aktiven Zentrum des Cofaktors ist Vanadium – wie Molybdän in der Mo-Nitrogenase – höchstwahrscheinlich Bestandteil eines komplexen Eisen-Schwefel-Clusters und zusätzlich an Homocitrat und einen Stickstoff aus einem Histidinrest koordiniert [21].

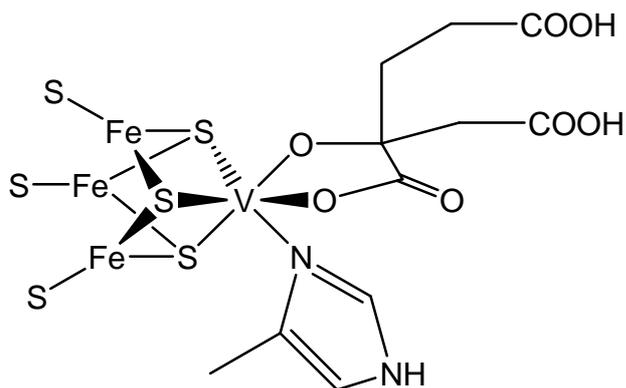


Abb. A 5: Aktives Zentrum des Cofaktors in der Nitrogenase aus *Azotobacter*

## A.2 Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund war es das Ziel dieser Arbeit, die Wechselwirkungen zwischen Vanadium und den alkoholischen Seitenketten von Tyrosin, Serin und Threonin zu untersuchen. Um die Umgebung des Vanadiums in Haloperoxidasen bzw. inhibierten Phosphatasen zu modellieren, sollten Schiffbasekomplexe der entsprechenden Aminosäuren und 2-Hydroxi-Naphthaldehyd, *o*-Vanillin oder Salicylaldehyd mit Oxovanadium(IV) dargestellt und charakterisiert werden. Diese Arbeiten bauen auf früheren Untersuchungen von Frau Cerstin Bader (geb. Grüning) im Arbeitskreis auf [22]; neu ist die Verwendung von 2-Hydroxi-Naphthaldehyd und von Dipeptiden.

## B Stand der Forschung

### B.1 Insulinmimetische Eigenschaften von Vanadiumverbindungen

Diabetes ist eine Krankheit, bei der unter anderem der Glucosegehalt im Blut unnatürlich hoch ist. Ursache dafür ist, dass der Transport der Glucose in die Zellen, der normalerweise durch die Ausschüttung von Insulin angeregt wird, unterbrochen ist. Dies kann einmal daran liegen, dass der Körper kein oder zu wenig Insulin produziert (Diabetes Typ I), oder aber daran, dass der entsprechende Insulinrezeptor nicht mehr auf Insulin reagiert (Diabetes Typ II). Offensichtlich kann nur Diabetes Typ I durch Injektion von Insulin behandelt werden; Diabetes Typ II ist dagegen nur im Anfangsstadium durch erhöhte Insulingaben behandelbar.

Das große Interesse an den insulinmimetischen Eigenschaften von Vanadiumkomplexen beruht nicht nur auf der Möglichkeit einer oralen Verabreichung eventueller Medikamente, sondern auch darauf, dass Diabetes Typ II, die so genannte Altersdiabetes, behandelbar wäre.

Besonders zwei Verbindungen sind hier zu nennen, die bereits die ersten klinischen Tests der Phase 1 hinter sich haben [23], nämlich das Bis(maltolato)oxovanadium(IV) (BMOV) und das verwandte Bis(ethylmaltolato)oxovanadium (IV) (BMEOV) (siehe Abb. B1).

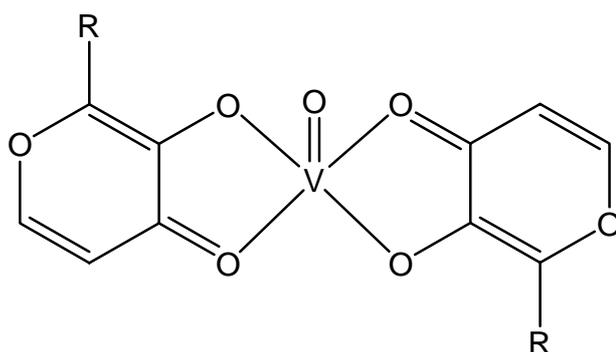


Abb. B 1: Struktur des BMOV (R=H) bzw. des BMEOV (R=Ethyl)

Um die mögliche Wirkungsweise der Vanadiumkomplexe zu erläutern, hier ein kurzer Abriss über die Wirkungsweise des Insulins bei der Glucoseaufnahme in die Zelle (siehe Abb. B 2):

a) Ausgangssituation: Insulin und Glucose befinden sich außerhalb der Zellmembran.

b) Das Insulin dockt am Insulinrezeptor an, und veranlasst eine Phosphorylierung des Tyrosinrestes des Rezeptors, was wiederum eine Signalkaskade zur Folge hat, die zur „Öffnung“ der Zellmembran und zur Aufnahme von Glucose führt.

c) In Abwesenheit von (oder Resistenz gegen) Insulin spaltet Protein-Tyrosin-Phosphatase (PTP) die Tyrosin-Phosphat-Bindung, die Signalkaskade wird unterbrochen und die Aufnahme von Glucose wird beendet.

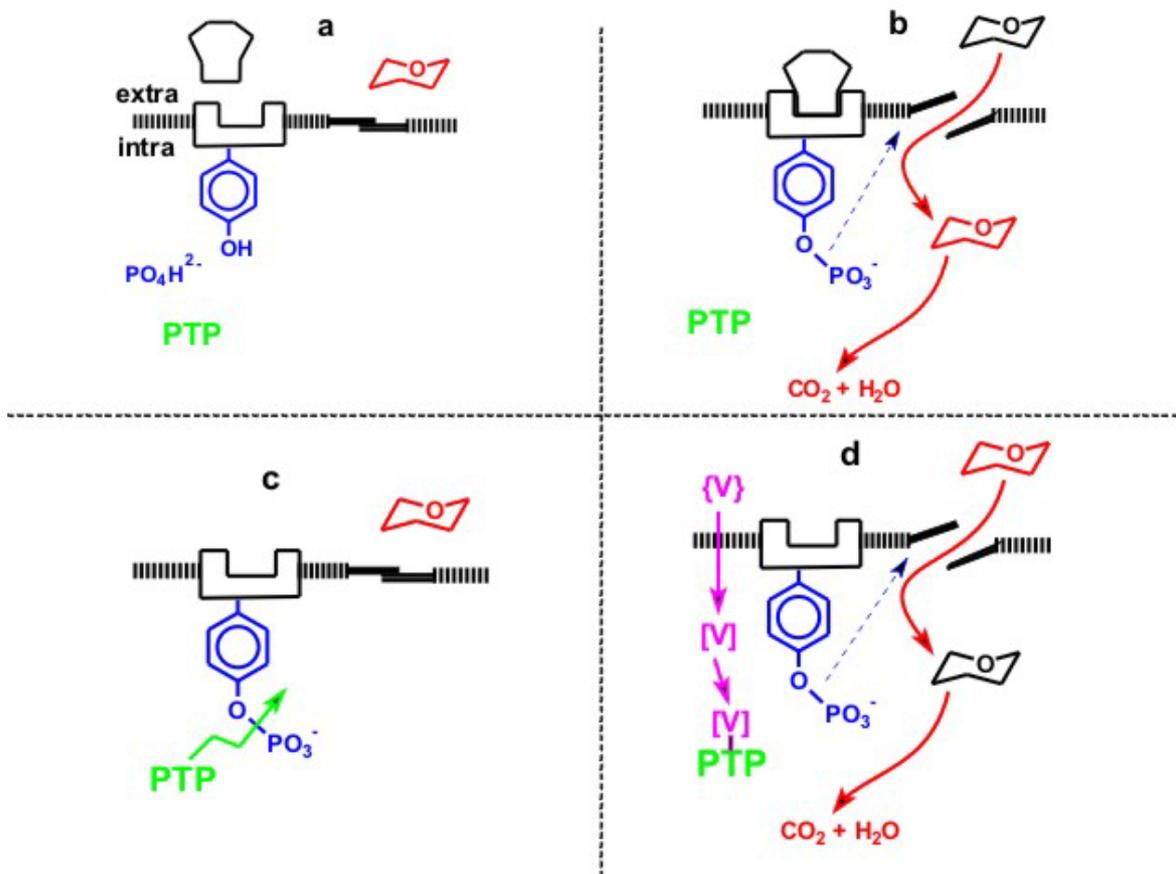


Abb. B 2: Glucosetransport in die Zelle und mögliche Wirkungsweise von Vanadiumverbindungen

Zwei Stellen, an denen Vanadiumkomplexe in dieser Abfolge eingreifen können, wurden unter anderem diskutiert, gezeigt wird in Abb. B 2 nur eine:

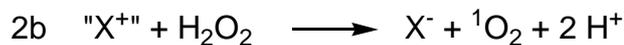
d) PTP wird durch Vanadat inhibiert, die Tyrosin-Phosphat-Bindung kann nicht gespalten werden, die Signalkaskade und die Aufnahme von Glucose werden nicht unterbrochen.

Die andere Möglichkeit, dass der Tyrosinrest des Rezeptors vanadyliert wird und dadurch die Signalkaskade auslöst, die zum Öffnen der Zellmembran und damit zur Glucoseaufnahme führt, wird inzwischen ausgeschlossen. Es wurde gezeigt, dass das Vanadium erst nach dem Insulinrezeptor in die Signalkaskade eingreift [24,25]. Auf die inhibierende Wirkung von Vanadaten gegenüber Phosphatasen wird später noch gesondert eingegangen werden.

Dieser Vorgang allein ist jedoch nur eine der blutzuckersenkenden Wirkungsweisen des Vanadiums, das wie Insulin noch an weiteren Stellen in den Glucosehaushalt eingreift. So senkt Vanadium die Gluconeogenese in der Leber [26] und aktiviert die Glycogensynthese, letzteres jedoch über einen anderen Reaktionsweg als Insulin [27]. Auch in den Fettstoffwechsel (Inhibierung der Lipolyse) greifen Insulin und Vanadiumverbindungen ein.

## B.2 Vanadatabhängige Haloperoxidasen

Die Haloperoxidasen katalysieren die Zwei-Elektronen-Oxidation von Halogenid-anionen mittels Wasserstoffperoxid (Reaktionsgleichung 1.). Das dabei entstehende „X<sup>+</sup>“ (Hypohalogenid OX<sup>-</sup>) reagiert in einer nicht-enzymatischen Folgereaktion mit organischen Substraten zu Alkylhalogeniden (Gleichung 2a). Steht kein organisches Substrat zur Verfügung, so reagiert es mit weiterem Wasserstoffperoxid zu Halogenid und Singulett-Sauerstoff (Gleichung 2b).



Reaktionsgleichungen 1 und 2: Reaktion der VHPO

Man benennt die Haloperoxidasen dabei jeweils nach dem elektronegativsten Halogenid, das sie umsetzen können. Chlorperoxidasen (CPO) oxidieren also Chlorid, Bromid und Iodid, während Bromperoxidasen (BPO) Bromid und Iodid oxidieren.

Die vanadatabhängigen Haloperoxidasen unterscheiden sich von anderen Haloperoxidasen dadurch, dass sie im aktiven Zentrum kein Fe-Protoporphyrin-system enthalten. Bei der Reaktion bildet sich intermediär ein Peroxokomplex, der dann vom Halogenid angegriffen wird. Folgender Ablauf ist vorgeschlagen worden (siehe Abb. B 3 auf der nächsten Seite):

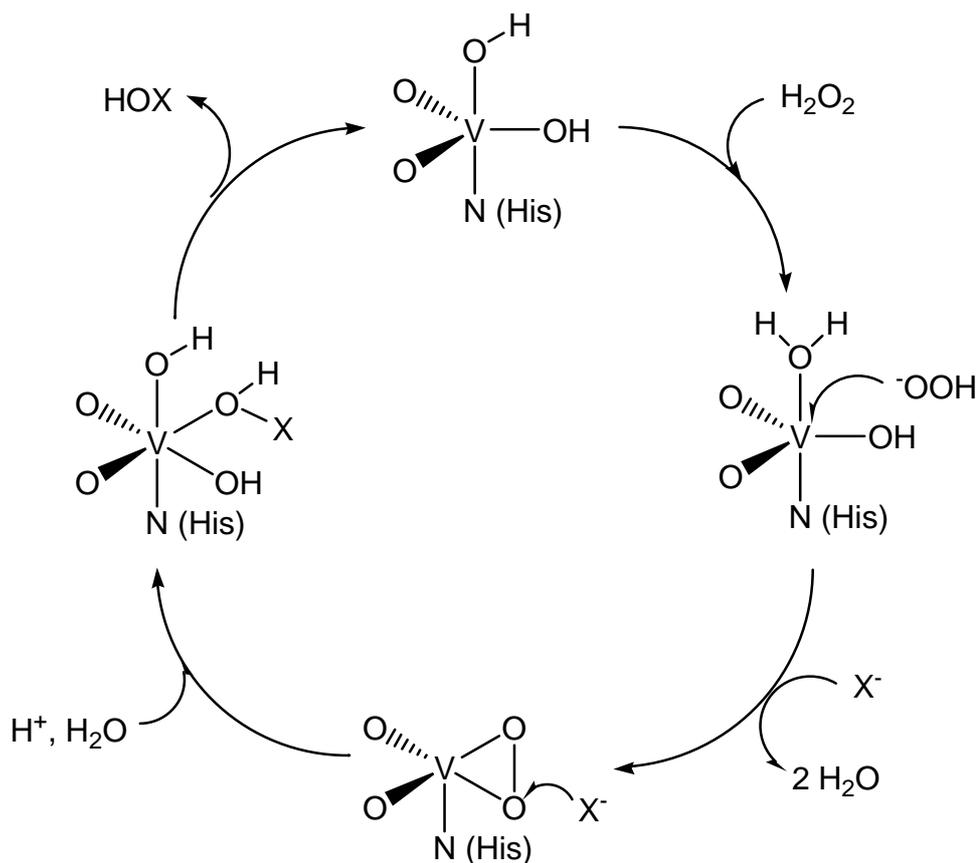


Abb. B 3: Der zurzeit diskutierte katalytische Zyklus (nach [28])

X = Cl, Br, I

Aufgrund von EXAFS-Untersuchungen an der Brom K-Kante der vanadat-abhängigen Bromperoxidase (VBPO) aus *Ascophyllum nodosum* wurde vorgeschlagen, dass die Aktivierung von Bromid durch die Bromierung des Serinrestes im aktiven Zentrum (Ser416, siehe Abbildung A 4 Seite 4) erfolgt [29]. Andererseits wurde an einer genetisch veränderten vanadatabhängigen Chloroperoxidase (VCPO) aus *Curvularia inaequalis*, in der das entsprechende Ser402 durch Alanin ersetzt wurde, nur eine partiell verringerte katalytische Aktivität festgestellt [30].

Modellkomplexe für die vanadatabhängige Chloro- und Bromperoxidase lassen sich grundsätzlich unterteilen in Strukturmodelle, die die Umgebung des Vanadiums im aktiven Zentrum nachbilden, und in Funktionsmodelle, die die in Reaktionsgleichung 1 auf der vorigen Seite gezeigte Reaktion ebenfalls zu katalysieren vermögen. Peroxokomplexe nehmen dabei eine Sonderstellung ein, da sie auch die Struktur des oben erwähnten Intermediats modellieren sollen.

### B.2.1 Funktionsmodelle für Haloperoxidasen

Die Aktivität von VHPO lässt sich bereits durch *cis*-Dioxovanadium ( $\text{VO}_2^+$ ) in saurer, wässriger Lösung erzielen, wie von der Arbeitsgruppe Butler gezeigt wurde [31,32]. Allerdings betragen die turn-over-Raten hier nur 0.15 mol Produkt pro Mol  $\text{VO}_2^+$  und Stunde, gegenüber ca.  $10^5$  mol Produkt pro Mol Enzym und Stunde. Da davon auszugehen ist, dass Vanadiumkomplexe eine höhere Selektivität als *cis*-Dioxovanadium zeigen, wurden seitdem zahlreiche Modellsysteme auf ihre Wirksamkeit untersucht.

Zu nennen ist der von der Arbeitsgruppe Pecoraro untersuchte Vanadium(V)-Komplex  $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)\text{Hheida}]$ , wobei es sich bei  $\text{Hheida}^{2-}$  um das Dianion der *N*-(2-hydroxyethyl)iminodiessigsäure handelt [33,34] (siehe Abb. B 4):

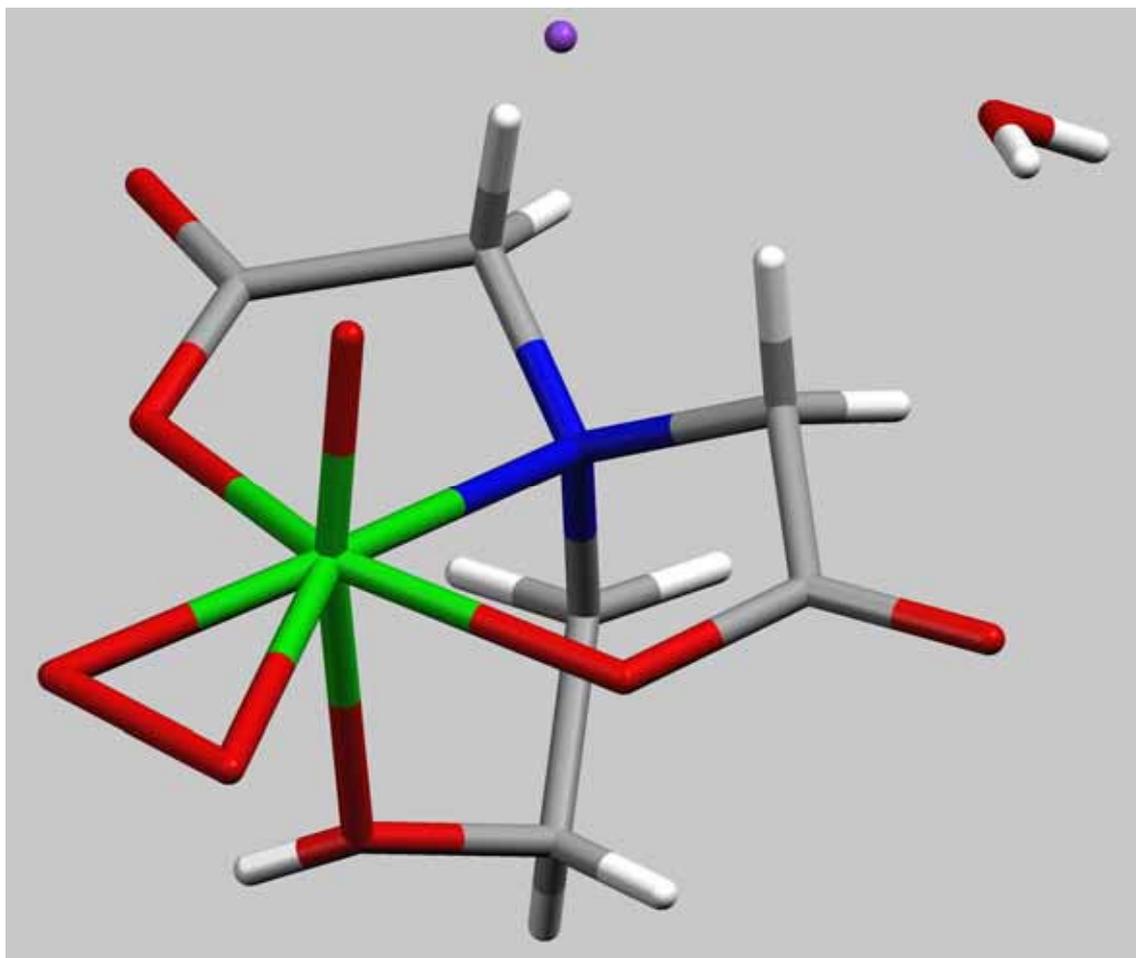


Abb. B 4: Das Funktionsmodell  $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)\text{Hheida}]$  der Arbeitsgruppe Pecoraro

(Eine Fehlordnung im Ethanolrest wurde ausgeblendet.)

Blau: Stickstoff

Rot: Sauerstoff

Grün: Vanadium

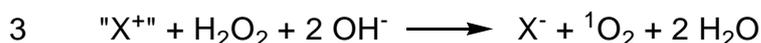
Violett: Kalium

Grau: Kohlenstoff

Weiß: Wasserstoff

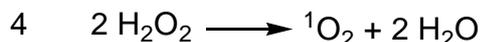
Das Vanadium ist verzerrt pentagonal-bipyramidal gebunden, mit dem Oxoliganden in einer apikalen Position, während das side-on gebundene Peroxid in der äquatorialen Ebene liegt. Der Ligand wirkt vierzählig, wobei der Stickstoff *trans* zur Peroxogruppe liegt. Der nicht deprotonierte Alkoholrest besetzt die zweite apikale Position, und ist mit einem V-O-Abstand von 2.236 Å relativ schwach gebunden.

Der Komplex benötigt im Gegensatz zu anderen Modellen einen Überschuss an Säure und Peroxid, ist aber mit bis zu 10 Turnovers in drei Minuten deutlich schneller als frühere Systeme. Außerdem handelt es sich um die erste Modellverbindung, die sowohl die Halogenierungs- als auch die Katalasereaktion der VBPO katalysieren kann [35], denn steht nach der Oxidation des Halogenids kein organisches Substrat zur Verfügung, so entwickelt das System Sauerstoff nach der Zugabe von weiterem Wasserstoffperoxid und Tetraethylammoniumhydroxid:



Reaktionsgleichung 3: Die Folgereaktion im [VO(O<sub>2</sub>)Hheida]<sup>-</sup>-System

In der Summe entsprechen die Reaktionen 1 (s. Seite 9) und 3 der von Katalasen katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid:



Reaktionsgleichung 4

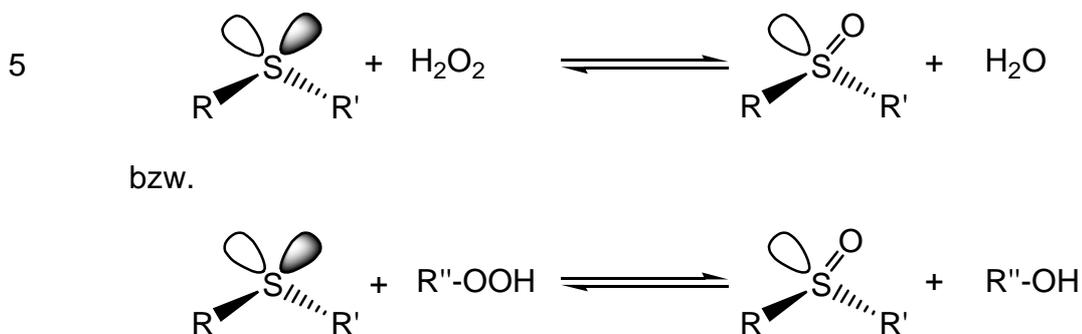
## B.2.2 Strukturmodelle für Haloperoxidasen

Es wurden in der Vergangenheit zahlreiche Komplexe des Vanadiums strukturell charakterisiert. An dieser Stelle wird nur auf Oxovanadiumkomplexe mit  $\text{NO}_4^-$ -Donorsatz eingegangen, von denen die meisten Schiffbasen mit Aminosäure-Komponente enthalten. Komplexe mit Tyrosin, Serin und Threonin werden später noch gesondert betrachtet.

Im Jahr 2003 veröffentlichten Rehder *et al.* einen Oxovanadium(V)Komplex mit  $\text{NO}_4^-$ -Donorsatz, in dem es gelungen ist, auch die trigonal-bipyramidale Umgebung des Vanadiums in der VHPO zu modellieren [36]. Verwendet wurde dazu ein Aminoalkohol mit zwei identischen 2-Propanol-Armen und einem sterisch anspruchsvollen Rest (siehe Abb. B 5 auf der nächsten Seite)

Der Oxoligand und die beiden Alkoholatsauerstoffe bilden die trigonale Ebene um das Vanadiumzentrum. Ein Methanolatsauerstoff besetzt die eine axiale Position, der Stickstoff die zweite. Es liegen keine Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall vor.

Die Komplexe gelten auch als funktionelle Modelle für die Sulfidperoxidase-Aktivität der VHPO, indem sie wie diese die enantio-selektive Oxidation zu Sulfoxiden katalysieren (siehe Reaktionsgleichung 5):



Reaktionsgleichung 5: Sulfidperoxidase-Aktivität der VHPO

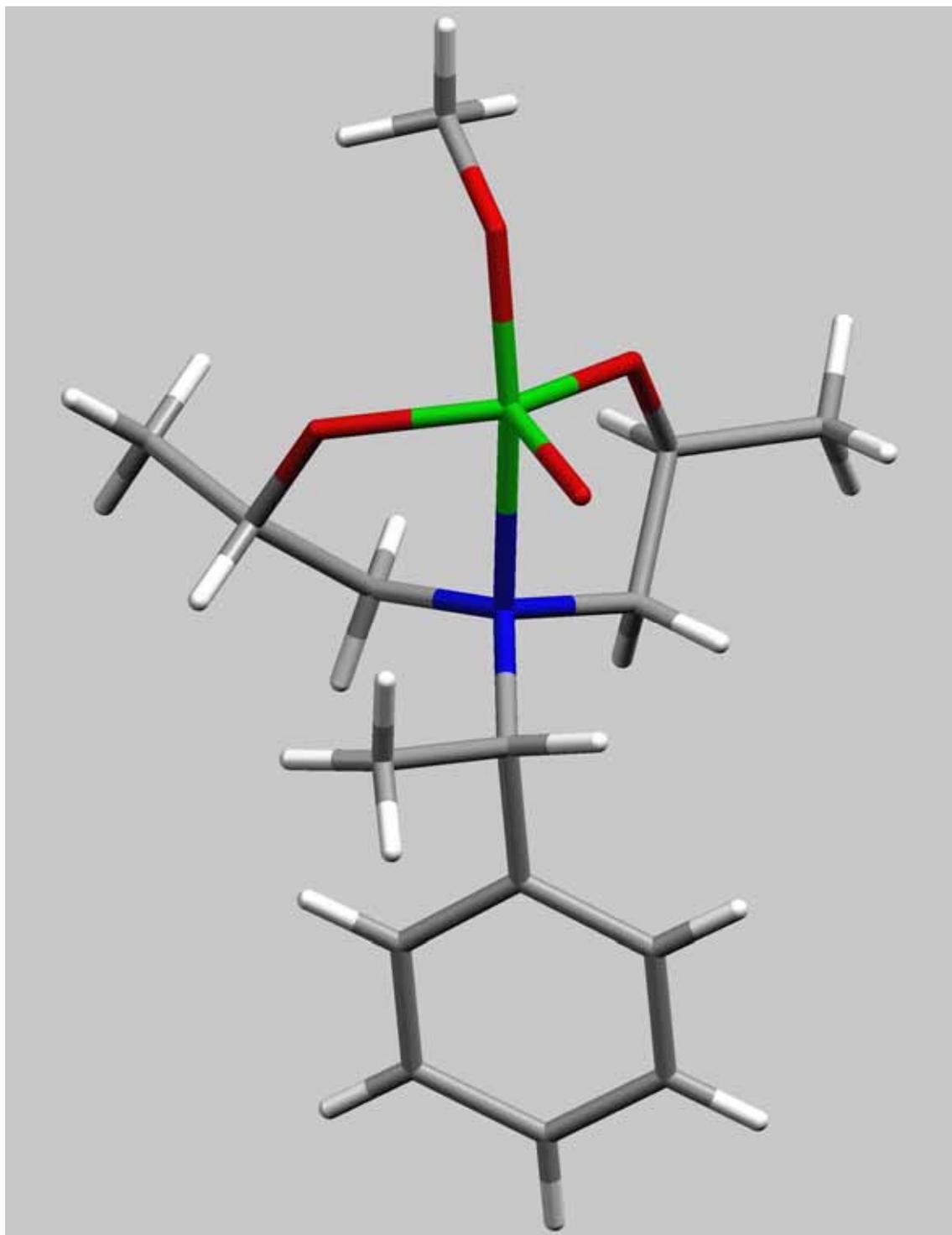


Abb. B 5: Oxovanadium(V) in trigonal-bipyramidaler Umgebung

Die 1993 ebenfalls von Rehder *et al.* publizierte Verbindung [HisNaphVO<sub>2</sub>] dient als Beispiel für einen Schiffbasekomplex, in dem Naphthalinaldehyd als Aldehyd- und Histidin als Aminkomponente eingesetzt wurden [37] (siehe Abb. B 6).

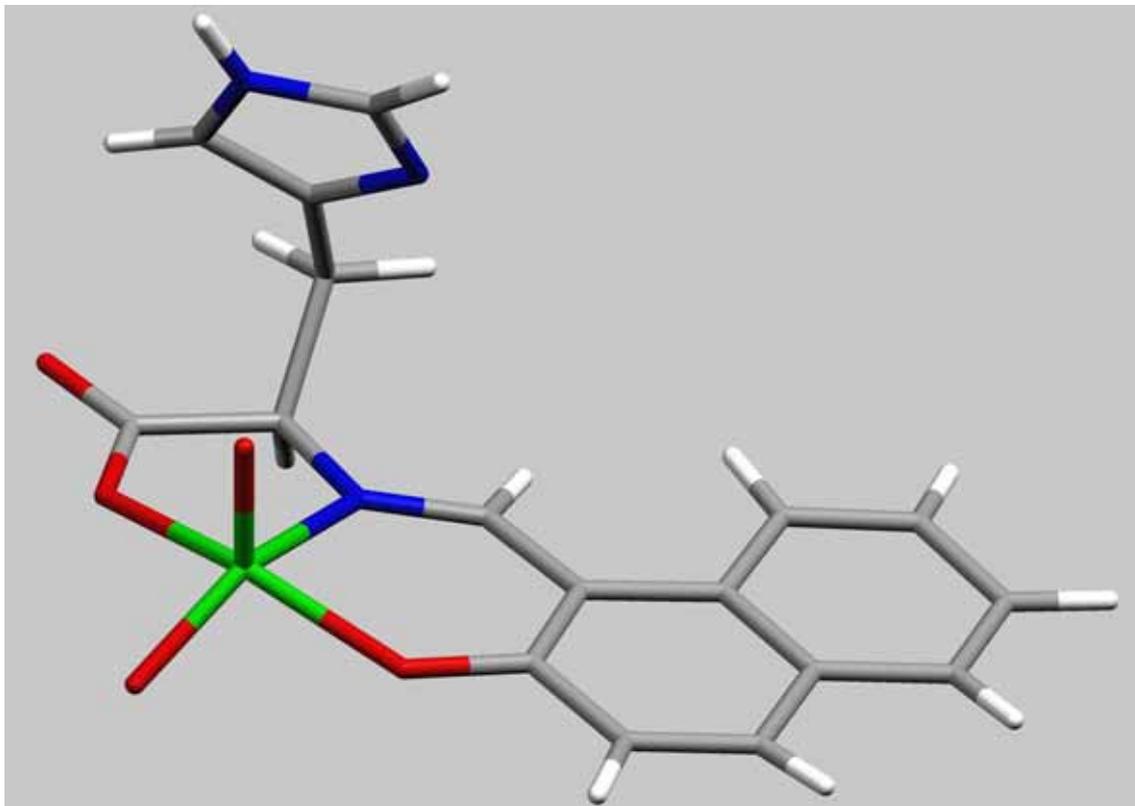


Abb. B 6: [HisNaphVO<sub>2</sub>]

Es handelt sich um einen *cis*-Dioxovanadium(V)komplex, in dem die dreizählige Schiffbase drei basale Positionen einer quadratisch pyramidalen Struktur belegt. Die vierte Position wird von dem zweiten Oxoliganden eingenommen. Das Vanadium ist um 0,41 Å aus der Grundfläche herausgehoben. Der Histidinrest nimmt nicht an der Koordination des Vanadiums teil, sondern bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu beiden Sauerstoffen des Carboxylatrestes, sowie zum Oxoliganden in der basalen Position. Es entstehen Schichten, in deren Mitte die Histidinreste liegen, während die Naphthalinreste nach außen zeigen.

Unter den getroffenen Einschränkungen gibt es nur noch ein Beispiel einer Schiffbase mit *o*-Vanillin als Aldehydkomponente. Als Aminkomponente wurde 1997 ebenfalls von Rehder *et al.* Glycin eingesetzt [38].

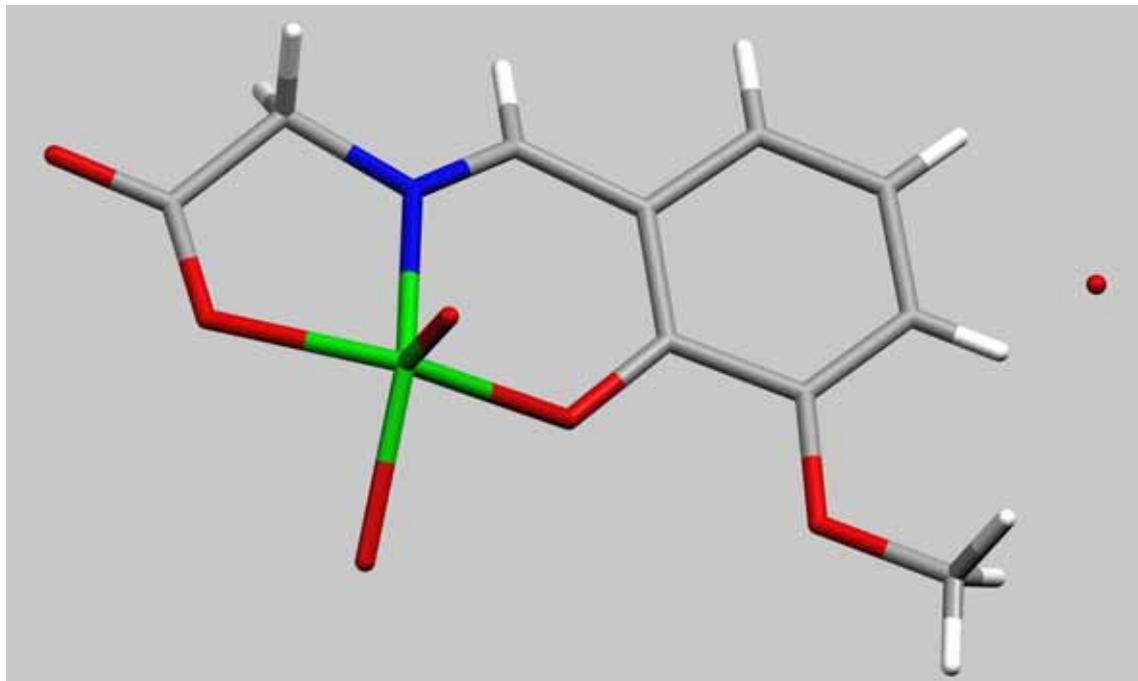


Abb. B 7: [GlyVanVO]

(die Lage der Protonen des koordinierten Wassers wurde nicht bestimmt.)

Es handelt sich ebenfalls um einen Oxovanadium(IV)komplex, in dem die dreizählige Schiffbase drei basale Positionen einer quadratisch pyramidalen Struktur belegt. Die vierte Position wird von einem koordinierten Wassermolekül eingenommen. Das Vanadium ist um 0.57 Å aus der Grundfläche herausgehoben. Das koordinierte Wassermolekül bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu dem nicht koordinierenden Carboxylsauerstoff eines benachbarten Moleküls, sowie zu einem Molekül Kristallwasser, welches seinerseits zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen zum Phenolatsauerstoff und Methoxisauerstoff dieses Komplexes und zum nicht koordinierenden Carboxylsauerstoff eines benachbarten Moleküls eingeht. Es entstehen leicht U-förmige Doppelbänder, in denen die apikalen Oxoliganden in *syn*-Konformation aufeinander zugeneigt sind.

Es gibt mehrere Beispiele, in denen Salicylaldehyd zur Bildung der Schiffbase verwendet wurde. Gezeigt wird hier in Abb. B 8 der Komplex [AlaSalVO], den R. Hämäläinen *et al.* 1985 veröffentlichten, in dem Alanin die Aminkomponente ist [39].

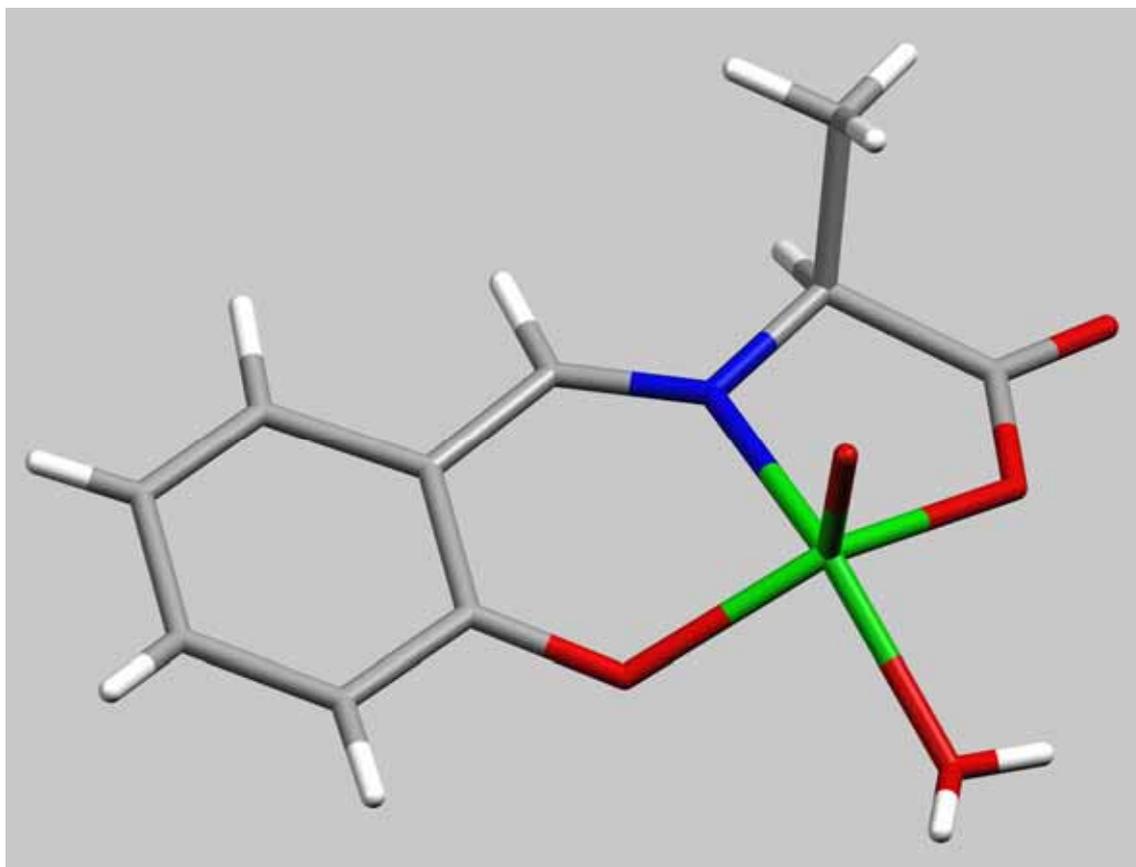
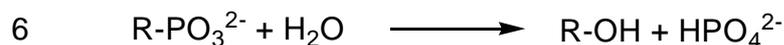


Abb. B 8: [AlaSalVO]

Es handelt sich um einen Oxovanadium(IV)komplex, in dem die dreizählige Schiffbase drei basale Positionen einer quadratisch pyramidalen Struktur belegt. Die vierte Position wird von einem koordinierten Wassermolekül eingenommen. Das Vanadium ist um  $0.614(2) \text{ \AA}$  aus der Grundfläche herausgehoben, welche mit der Ebene des Salicylrestes einen Winkel von nur  $6.3(5)^\circ$  bildet. Das koordinierte Wassermolekül bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den nicht koordinierenden Carboxylsauerstoffen benachbarter Moleküle, wodurch Doppelbänder entstehen. In diesen Doppelbändern stehen die Oxoliganden der einen Hälfte des Stranges in *anti*-Position zu den Oxoliganden der anderen Hälfte.

### B.3 Phosphatasen

Phosphatasen katalysieren die Hydrolyse von Phosphatestern (Reaktionsgleichung 6), wobei fünffach koordinierte, energiereiche Übergangszustände auftreten. Diese Enzyme werden im Allgemeinen stark durch Vanadat inhibiert.



Reaktionsgleichung 6: Reaktion der Phosphatasen

Die Phosphatasen lassen sich nach dem Nucleophil im aktiven Zentrum in vier Klassen einteilen. Die Klasse der alkalischen Phosphatasen enthält Serin im aktiven Zentrum, so dass sich im Übergangszustand ein Serinester bildet.

Die Klasse der sauren Phosphatasen enthält einen Histidinrest im aktiven Zentrum. Die Aminosäuresequenz des aktiven Zentrums in dieser Klasse zeigt weitgehende Homologie mit denen der VHPO, und es konnte gezeigt werden, dass *apo*-CPO Phosphatase-Aktivität besitzt [40], und vanadatinhibierte saure Phosphatase umgekehrt BPO-Aktivität [41].

Die dritte Klasse der Phosphatasen besitzt einen Cysteinrest im aktiven Zentrum, während die vierte und letzte Klasse ein zweikerniges Metallzentrum enthält, in dem ein an das Metall gebundener Hydroxylrest als Nucleophil wirkt.

Die Inhibierung der Phosphatasen durch Vanadat wird auf die bereits beschriebene Analogie zwischen Vanadat und Phosphat zurückgeführt. Entgegen dem Phosphor kann Vanadium thermodynamisch stabile, fünffach-koordinierte Systeme bilden, und den trigonal-bipyramidalen Übergangszustand der Hydrolyse damit stabilisieren. Komplexe zwischen Vanadat und Phosphatasen sind daher Modelle für den Übergangszustand der Phosphatesterhydrolyse. Ein Beispiel ist die bereits in der Einleitung gezeigte Verbindung aus Vanadat und einer alkalischen Phosphatase aus *Escherichia coli* (Abb. A 2, Seite 2).

Es ist aber noch nicht geklärt worden, warum auch Vanadytionen einige Phosphatasen inhibieren [42], obwohl es sich im Gegensatz zu Vanadat um Kationen handelt. Crans *et al.* [28] weisen darauf hin, dass in rein wässrigem Medium im Bereich von pH 6 bis 8 nicht das kationische  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^+$  vorliegt, sondern, im nanomolaren Konzentrationsbereich, überwiegend die anionischen Spezies

$[(VO)_2(OH)_5]^-$  und  $[VO(OH)_3]^-$ . Die Anzahl der koordinierten Wassermoleküle im „phosphatanalogen“  $[VO(OH)_3]^-$  ist noch nicht geklärt. UV-Vis und EPR-Daten sprechen für eine sechsfache Koordination des Vanadiums [43], so dass es sich vermutlich um  $[VO(OH)_3(H_2O)_2]^-$  handelt. Dies entspräche der zweifach deprotonierten Form des  $[VO(H_2O)_4(OH)]^+$  ohne einen Wechsel der Koordinationssphäre.

#### **B.4 Strukturell charakterisierte Vanadiumkomplexe des Tyrosins und des Serins.**

Viele der bisherigen Studien zu den Wechselwirkungen zwischen Vanadium in verschiedenen Oxidationsstufen und Aminosäuren wie Serin bzw. Dipeptiden setzen den Schwerpunkt auf Speziationsanalysen durch spektroskopische Untersuchungen der Lösungen [44 - 53], ohne dass Feststoffe isoliert wurden. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass bisher erst fünf Vanadiumkomplexe, die Serin enthalten, strukturell aufgeklärt werden konnten. Zwei davon enthalten cyclische Lactone des Serins und werden hier nicht berücksichtigt. Bei keinem der anderen drei Komplexe nimmt die Hydroxifunktion des Serins an der Koordination an das Vanadium teil. Vielmehr ist Serin an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, und trägt so zur Stabilität des Kristallgitters bei.

Bei dem von Costa Pessoa *et al.* 1992 publizierten  $\text{Na}[\{\text{SerSalVO}\}_2\mu\text{-O}]$  handelt es sich um einen anionischen zweikernigen, gemischtvalenten oxoverbrückten Oxovanadium(IV,V)-Komplex [54], mit einem Natriumkation als Gegenion. Die Schiffbase aus *D,L*-Serin und Salicylaldehyd wirkt in der üblichen Form als dreizähliger Ligand (siehe Abb. B 9).

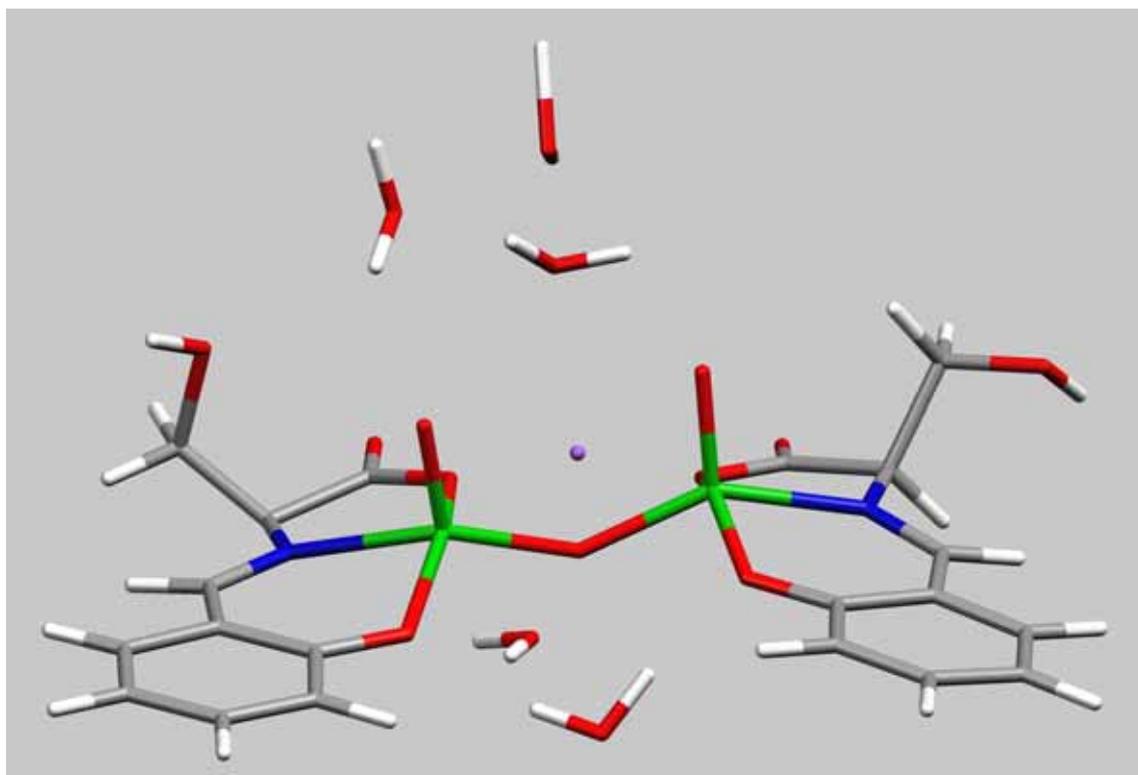


Abb. B 9:  $\text{Na}[\{\text{SerSalVO}\}_2\mu\text{-O}]$

Blau: Stickstoff

Rot: Sauerstoff

Grün: Vanadium

Violett: Natrium

Grau: Kohlenstoff

Weiß: Wasserstoff

Beide Vanadiumzentren sind quadratisch pyramidal koordiniert, wobei der terminale Oxoligand die apikale Position einnimmt. Der Schiffbaseligand besetzt mit dem Carboxylatsauerstoff, Phenolatsauerstoff und Iminstickstoff drei basale Positionen. Die vierte Position nimmt der verbrückende Oxoligand ein. Die Hydroxifunktionen der Serinreste bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu je zwei der fünf Moleküle Kristallwasser. Eine der beiden Hydroxifunktionen bildet zusätzlich eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer benachbarten terminalen Oxogruppe.

1997 stellten Crans *et al.* das Bis(Hydroxiamido)-oxo-(serinato-N,O)-vanadium(V) vor [55], einen Oxovanadium(V)-komplex, in dem ein Serinatrest als zweizähniger Ligand wirkt. Die Hydroxifunktion ist in einem Verhältnis von 70 zu 30% über zwei Positionen fehlgeordnet, was in Abb. B 10 jedoch nicht gezeigt wird.

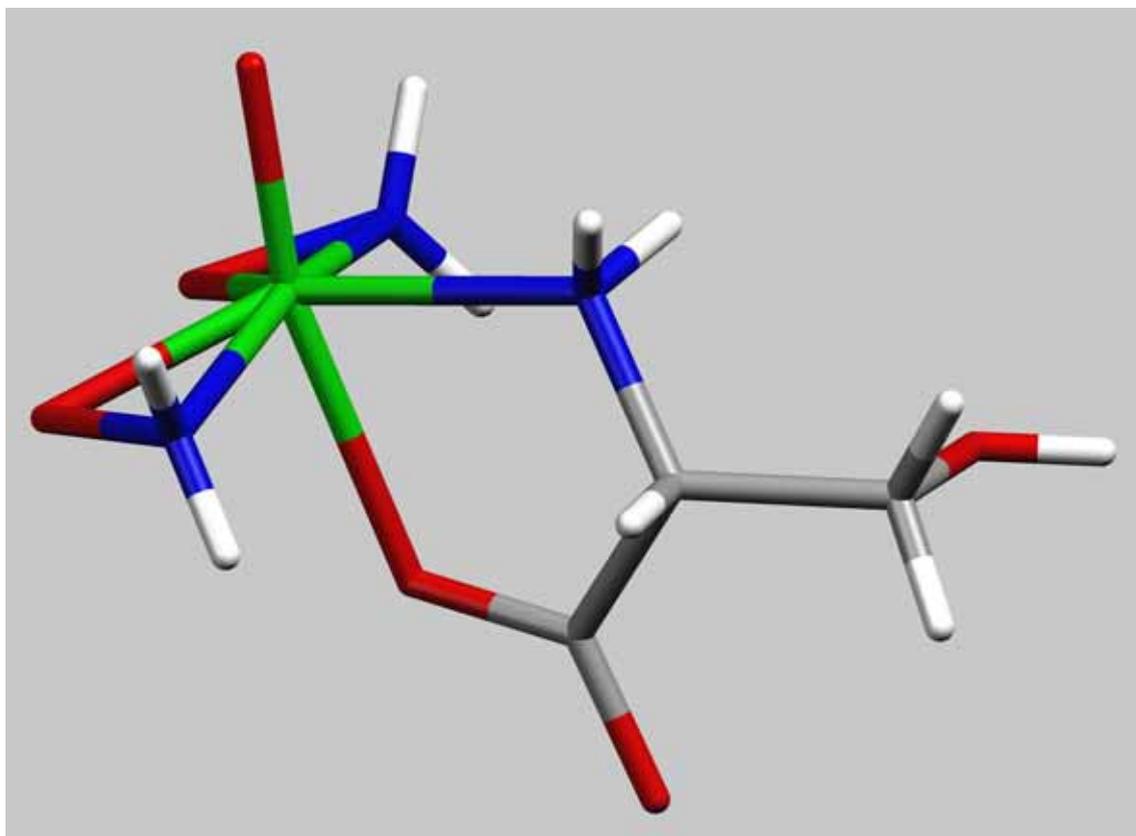


Abb. B 10:  $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Ser}]$

(Eine Fehlordnung der Hydroxifunktion ist ausgeblendet)

Das Vanadium ist pentagonal bipyramidal koordiniert. Die beiden zweizähligen Hydroxiamidoliganden belegen vier äquatoriale Positionen, der Oxoligand besetzt eine der axialen Positionen. Der Carboxylatsauerstoff des Serinatrestes belegt die zweite axiale Position, während der Aminstickstoff die fünfte äquatoriale Position besetzt. Die Hydroxifunktion des Serinats, die zu 70% besetzt ist, bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Stickstoffen benachbarter Hydroxiaminliganden, sowie zu einem benachbarten koordinierenden Carboxylatsauerstoff. Auf der anderen Position bildet der Serinatrest keine Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Struktur des zweikernigen oxoverbrückten Oxovanadium(V)-Komplexes  $[\{\text{SerVanVO}\}_2\mu\text{-O}]$  wurde 1999 von D. Rehder und C. Grüning veröffentlicht [56]. Der Komplex enthält die Schiffbase aus *L*-Serin und *o*-Vanillin, die in der erwarteten Form als dreizähliger Ligand wirkt. Je ein Wassermolekül füllt die Koordinationssphäre an den Vanadiumzentren auf. Es liegen zwei Moleküle Kristallethanol vor (s. Abb. B 11).

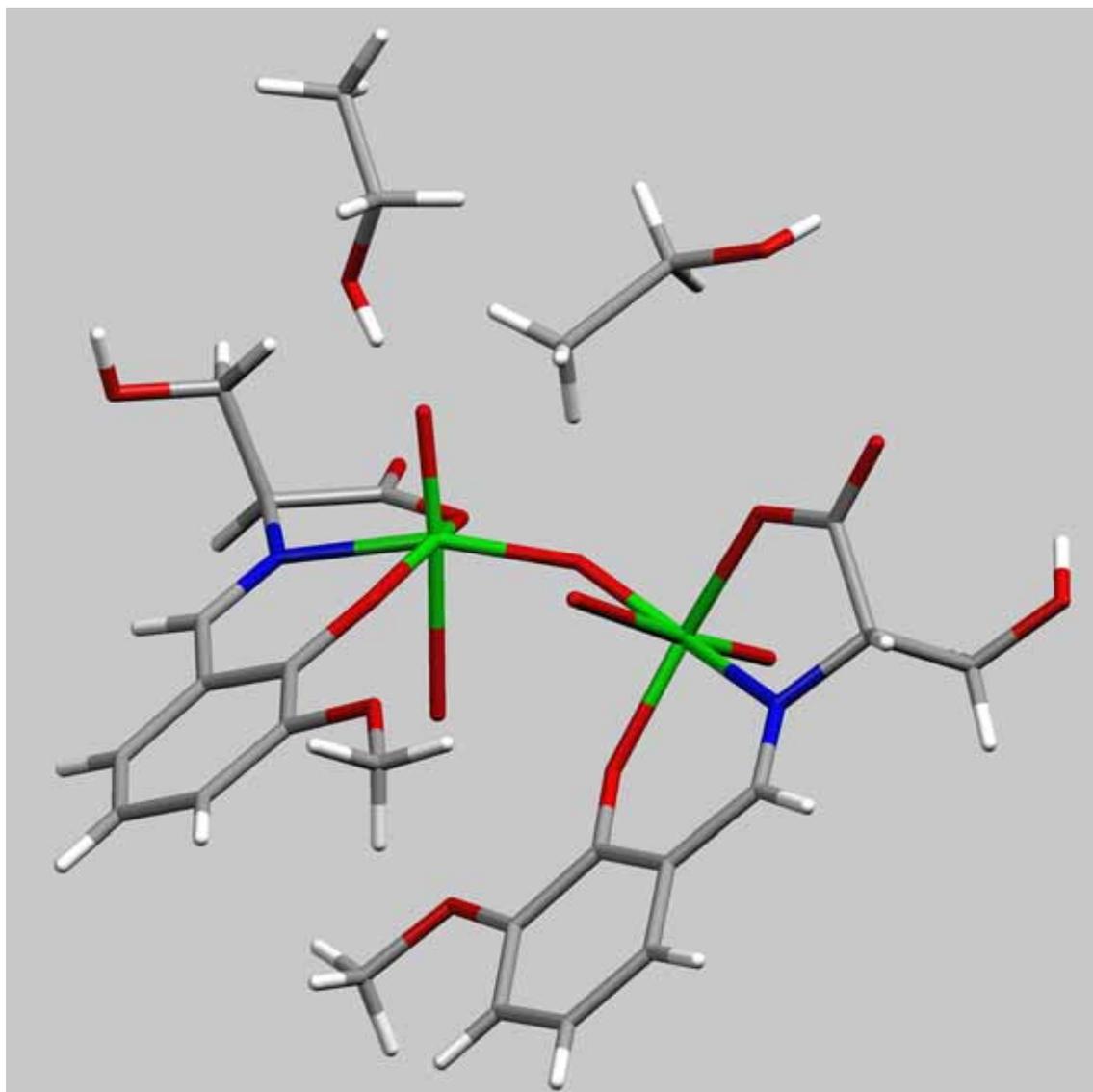


Abb. B 11:  $[\{\text{SerVanVO}\}_2\mu\text{-O}]$

(die Lage der Wasserstoffe des koordinierten Wassers wurde nicht bestimmt.)

Beide Vanadiumzentren sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Schiffbaseligan besetzt mit Carboxylatsauerstoff, Phenolatsauerstoff und Iminstickstoff drei äquatoriale Positionen, die vierte nimmt der verbrückende Oxosauerstoff ein. Die terminalen Oxoliganden und das koordinierte Wasser belegen die axialen Positionen.

Die beiden koordinierten Wassermoleküle gehen Wasserstoffbrückenbindungen zum Phenolat- und zum Methoxisauerstoff des jeweils anderen Vanadiumzentrums ein, was eine ungewöhnlich starke Verdrehung der beiden Metallzentren gegeneinander zur Folge hat. Eine der Hydroxifunktionen der Serinreste bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Molekül Kristallethanol und zu einer benachbarten Serinhydroxifunktion. Die Hydroxifunktion des anderen Serinrestes bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu einem benachbarten koordinierten Wassermolekül und zu einer benachbarten Serinhydroxifunktion.

Für Tyrosin sind sogar erst zwei Vanadiumkomplexe strukturell abgesichert worden. Auch hier nimmt die Hydroxifunktion des Tyrosins nicht an der Koordination des Vanadiums teil, sondern bildet Wasserstoffbrückenbindungen. Kabanos *et al.* veröffentlichten 1998 die Struktur des [GlyTyrVO(phen)], eines Oxovanadium(IV)-Komplexes, in dem Glycyl-*L*-Tyrosin als dreizähliger Ligand fungiert [57]. Stabilisiert wird der Komplex durch ein Molekül Phenanthrolin, das über beide Stickstoffatome koordiniert (siehe Abb. B 12 auf der nächsten Seite).

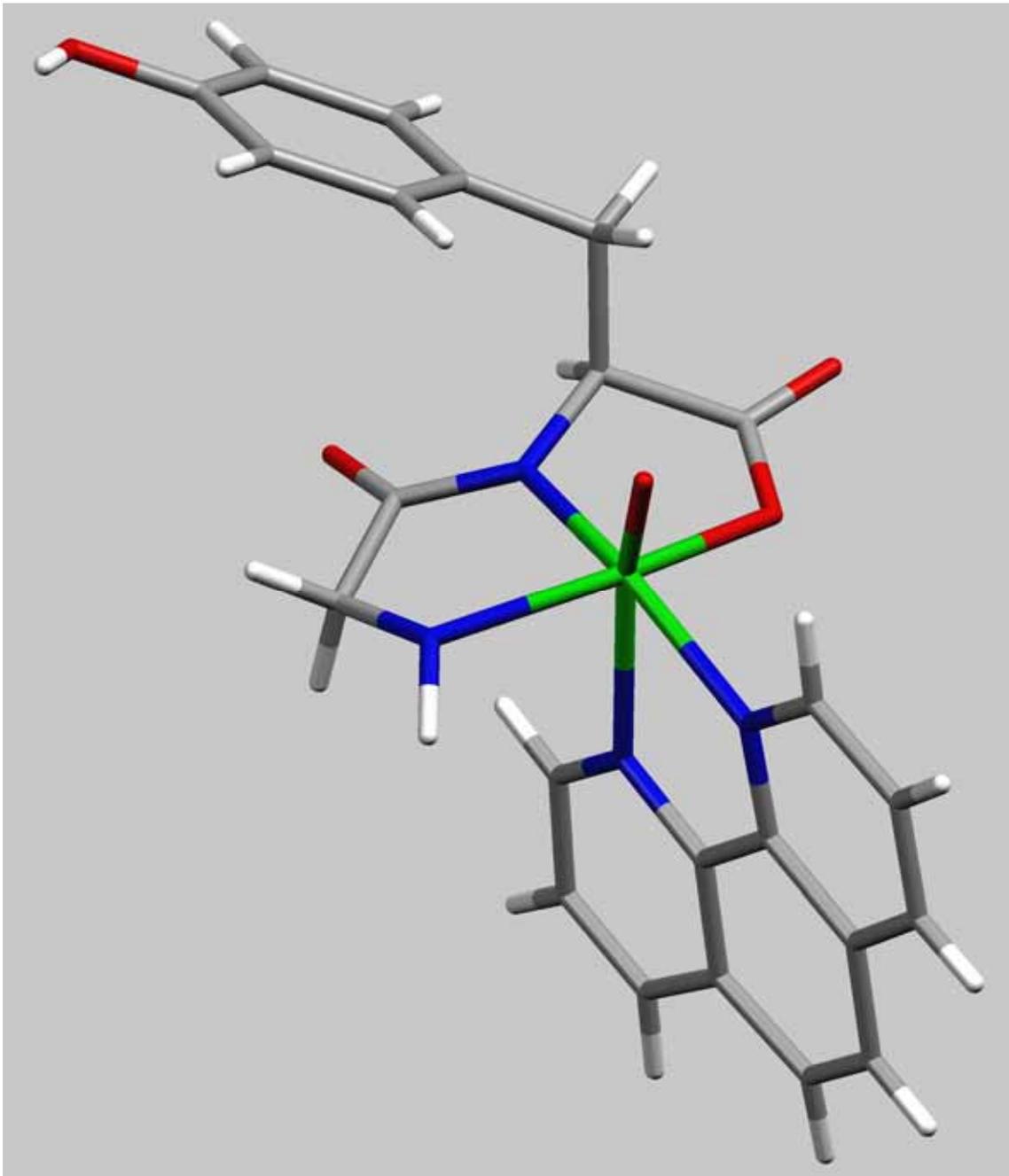


Abb. B 12: [GlyTyrVO(phen)]

Das Vanadium ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert über den Carboxylat-sauerstoff, den deprotonierten Amidstickstoff und den Aminstickstoff des Dipeptids, die drei der äquatorialen Positionen besetzen. Die vierte äquatoriale und eine axiale Position werden von den Stickstoffen des Phenanthrolins eingenommen. Die zweite axiale Position besetzt der Oxoligand. Die Hydroxigruppe des Tyrosinrestes bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu einem benachbarten Carboxylsauerstoff der Amidgruppe und zu einem benachbarten Stickstoff der Aminfunktion.

Ebenfalls 1998 publizierten Sakurai *et al.* die Struktur des [VO(His-Et-Tyr)], eines Oxovanadium(IV)-Komplexes [58]. Im Liganden His-Et-Tyr sind *L*-Histidin und *L*-Tyrosin über eine N,N'-Ethylenbrücke miteinander verknüpft, was einen fünfzähligen Liganden zur Folge hat (siehe Abb. B 13):

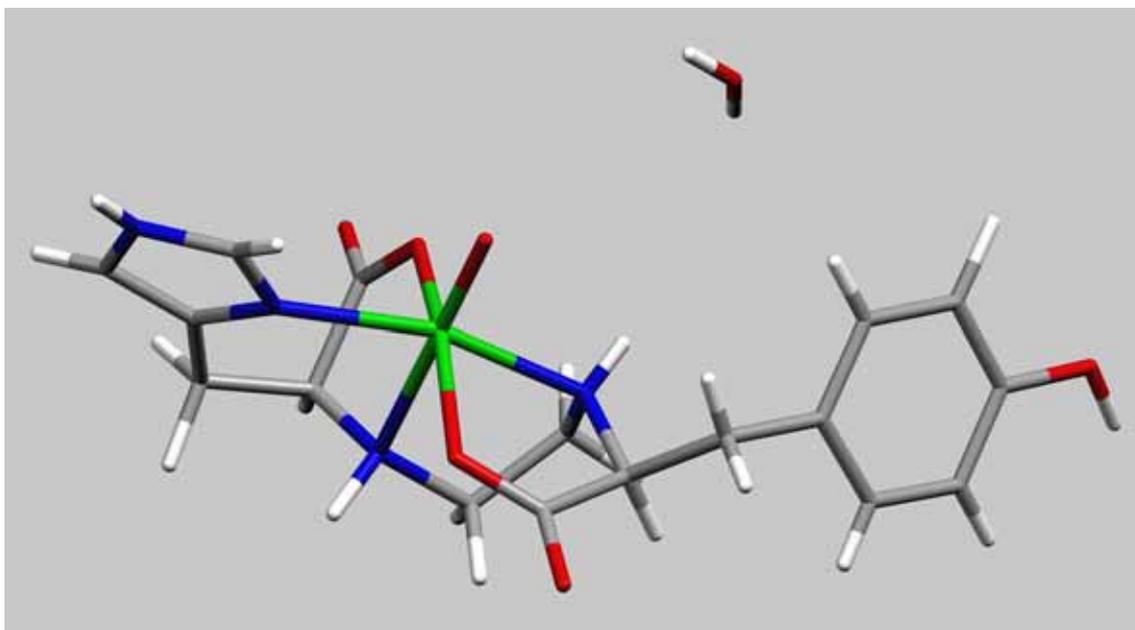


Abb. B 13: [His-Et-TyrVO]

Das Vanadium ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Oxoligand nimmt eine axiale Position ein, während die beiden Carboxylatsauerstoffe, ein Stickstoff der Ethylenbrücke und der Stickstoff des Histidinrestes die äquatorialen Positionen besetzen. Der zweite Stickstoff der Ethylenbrücke nimmt die zweite axiale Position ein. Die Hydroxigruppe des Tyrosins bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Molekül Kristallwasser.

Es konnten bisher keine Vanadiumkomplexe des Threonins strukturell abgesichert werden.

## C Spezielle Untersuchungsmethoden

### C.1 CD-Spektroskopie

Als chiroptische Methode ist die Messung des Circular dichroismus (CD) naturgemäß auf Verbindungen mit mindestens einem Asymmetriezentrum beschränkt. Chirale Substanzen drehen die Ebene von linear polarisiertem Licht, wobei man sich dieses zerlegt denkt in eine rechts- und eine links-circular polarisierte Welle gleicher Amplitude und Phase. In einem optisch aktiven Medium haben die beiden Wellen mit entgegengesetztem Drehsinn verschiedene Geschwindigkeiten und in den Absorptionsbereichen zusätzlich verschiedene Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ . Die Bestimmung des Drehwerts  $\alpha$  beruht auf der Differenz der Geschwindigkeiten; der Circular dichroismus dagegen auf der Differenz der Extinktionskoeffizienten.

Der CD ist als Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$  für links und rechts circular polarisiertes Licht definiert (siehe Abb. C 1).

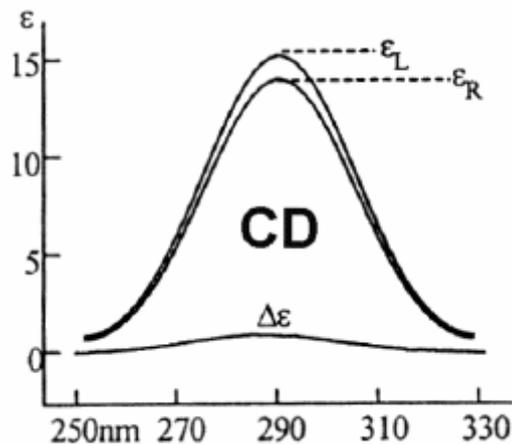


Abb. C 1: Zusammensetzung eines CD-Effektes aus den beiden Absorptionskoeffizienten

Daher kann ein CD-Effekt nur innerhalb von Absorptionsbanden beobachtet werden. Üblicherweise handelt es sich dabei um Elektronenübergänge im Vis-(sichtbaren) oder UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Nach dem Durchgang durch das optisch aktive Medium haben die Richtungsvektoren der beiden entgegengesetzt circular polarisierten Lichtstrahlen infolge unterschiedlicher

Schwächung (Absorption) unterschiedliche Längen (Beträge). Dadurch resultiert bei ihrer Überlagerung keine linear polarisierte Welle mehr, sondern das Vektordiagramm wird elliptisch. Aus dem Betrag der Elliptizität lässt sich  $\Delta\varepsilon$  berechnen. Das CD-Spektrum ist die Darstellung des CD ( $\Delta\varepsilon$ ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$ .

## C.2 Differenzthermoanalyse

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird eine Probe in einem Tiegelchen im Stickstoff- oder Argonstrom erhitzt, und der Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Treten dabei spezifische Umwandlungen auf, wie z.B. der Verlust von koordinierten Lösungsmittelmolekülen, so kann dies beobachtet werden. In der Messkurve treten dann oberhalb einer bestimmten Temperatur eine oder mehrere Stufen auf, wobei aus der Stufenhöhe auf den prozentualen Gewichtsanteil zurückgerechnet werden kann. Nicht koordiniertes Lösungsmittel geht ab ohne eine spezifische Stufe, da keine Energie aufgebracht werden muss, um die koordinativen Bindungen zu brechen. Meistens wird auch die Energieaufnahme des Heizelements beobachtet, so dass bei scharf abgegrenzten Umwandlungen abgelesen werden kann, ob es sich um einen endothermen Vorgang (erhöhte Energieaufnahme bei gleicher Heizrate), oder um einen exothermen Vorgang handelt (erniedrigte Energieaufnahme bei gleicher Heizrate). Auch eine nachgeschaltete Analyse des Trägergases auf die Zersetzungsprodukte mittels Massenspektrometrie ist möglich, stand in diesem Fall jedoch nicht zur Verfügung.

### C.3 EPR-Spektroskopie des Oxovanadium(IV)

Die Elektronenspinresonanz- (Electron Paramagnetic Resonance- (EPR)) Spektroskopie ist eine Hochfrequenz-Spektroskopie, die sich mit der Untersuchung der Eigenschaften paramagnetischer Stoffe befasst. Substanzen wie die untersuchten Vanadium(IV)-Komplexe weisen ein permanentes magnetisches Moment auf, weil das Vanadiumzentrum als  $d^1$ -System ein ungepaartes Elektron besitzt, und sind dieser Untersuchungsmethode sehr gut zugänglich [59].

Für das Elektron sind aufgrund der Quantelung des magnetischen Dipolmomentes in Feldrichtung ( $m_z$ ) nur bestimmte Energiezustände erlaubt. Durch Zufuhr elektromagnetischer Strahlung kann ein Übergang aus dem energieärmeren in den energiereicheren Zustand und somit Resonanz bewirkt werden. Herkömmliche Spektrometer arbeiten bei einer Frequenz von 9-10 GHz und bei einem Feld von 300-400 mT. Es gilt die Resonanzbedingung:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0$$

mit  $\Delta E$  = Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$  = Frequenz der elektromagnetischen Strahlung

$g$  = g-Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton

$B_0$  = magnetische Feldstärke

Bei konstanter Frequenz wird gewöhnlich die magnetische Feldstärke so lange variiert, bis die Resonanzbedingung erfüllt und somit Absorption nachweisbar ist. Wenn im Molekül weitere permanente magnetische Dipole (ungepaarte Elektronen oder Kernspins) vorliegen, spalten die beiden Energieniveaus zwischen denen sich das Elektron bewegt, die sog. Zeeman-Niveaus, weiter auf. Daraus resultiert eine Hyperfeinstruktur im EPR-Spektrum, die durch die Hyperfeinkopplungskonstante  $A$  charakterisiert wird.

Aufgrund eines weit genug von anderen Bahnzuständen separierten Bahn- Grundzustands sind oktaedrische, pyramidale und trigonal-prismatische  $\text{VO}^{2+}$ -Komplexe recht umfangreich untersucht worden. Durch die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment des Vanadiumkernes, dessen Kernspin  $I = 7/2$  beträgt, resultieren in isotropen Spektren  $2I+1$ , also acht Linien (siehe Abb. C 2). Die Spektren werden zum einen charakterisiert durch den g-Faktor, dem Pendant zur chemischen Verschiebung in der NMR, der bei konstanter Frequenz in erster Näherung den Spektrenschwerpunkt im Feld darstellt und zum anderen durch die Kopplungskonstante A, deren Größe unabhängig vom äußeren Feld ist und die die Stärke der magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern quantifiziert.

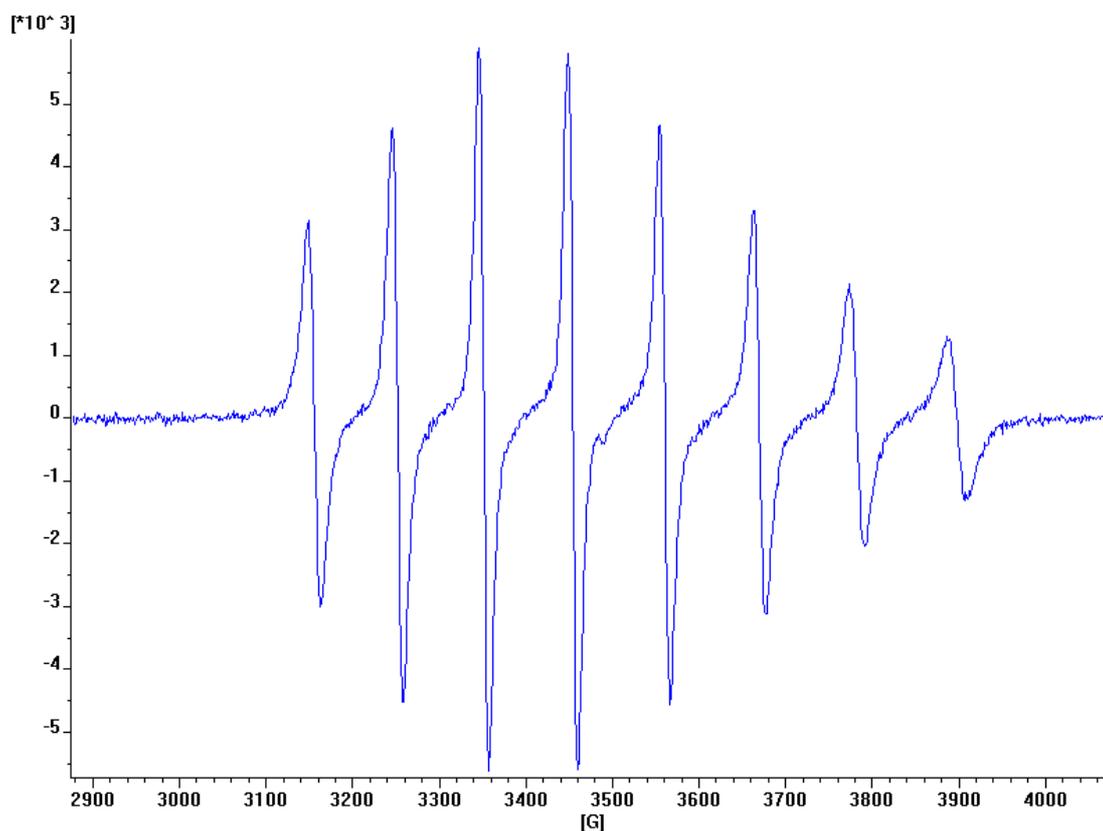


Abb. C 2: Raumtemperatur-Spektrum von SerSalVO 9 in THF

Bei anisotropen Spektren (z. B. von gefrorenen Lösungen) werden die Signale noch weiter aufgespalten. Wechselwirkungen parallel bzw. senkrecht zum äußeren Feld werden dabei von je zwei g-Faktoren ( $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$ ) und Kopplungskonstanten ( $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$ ) bestimmt. Streng genommen können die g-Faktoren und Kopplungskonstanten in allen drei Raumrichtungen unterschiedlich sein, so dass man  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  und  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  erhält. Spaltet die senkrechte Komponente in x und y auf, so spricht man von rhombischer Verzerrung. Solche Verzerrungen sind bei den meisten Vanadiumkomplexen aber vernachlässigbar. Die Richtung parallel zum äußeren Magnetfeld ist die z-Achse. Sie fällt mit der Vorzugsrichtung des Vanadiumkomplexes, der Achse der Oxovanadiumeinheit, zusammen. In dieser Arbeit wird  $g_z = g_{\parallel}$ ,  $A_z = A_{\parallel}$ ,  $g_x = g_y = g_{\perp}$  und  $A_x = A_y = A_{\perp}$  gesetzt.

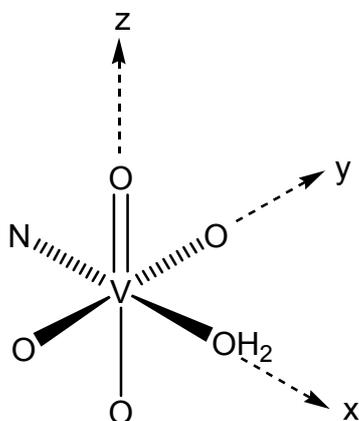


Abb. C 3: Vorzugsrichtung eines  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3$ -Komplexes

Die g-Faktoren und Kopplungskonstanten wurden ermittelt, indem die Spektren mit dem Programm Simfonia [60] simuliert wurden. In Abb.C 4 auf der nächsten Seite ist als Beispiel das EPR-Spektrum von TyrVanVO 2 in THF gezeigt (oben), darunter das simulierte Spektrum. Das Spektrum in Abb. C 4 wurde mit folgenden Daten simuliert:

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

$$A_z = 170.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$g_x = g_y = 1.982$$

$$g_z = 1.951$$

Die Linienbreite betrug 13 G in x-Richtung und je 10 G in y- und z-Richtung, das Verhältnis von Lorentz- zu Gaussanteilen der Kurven 0.5.

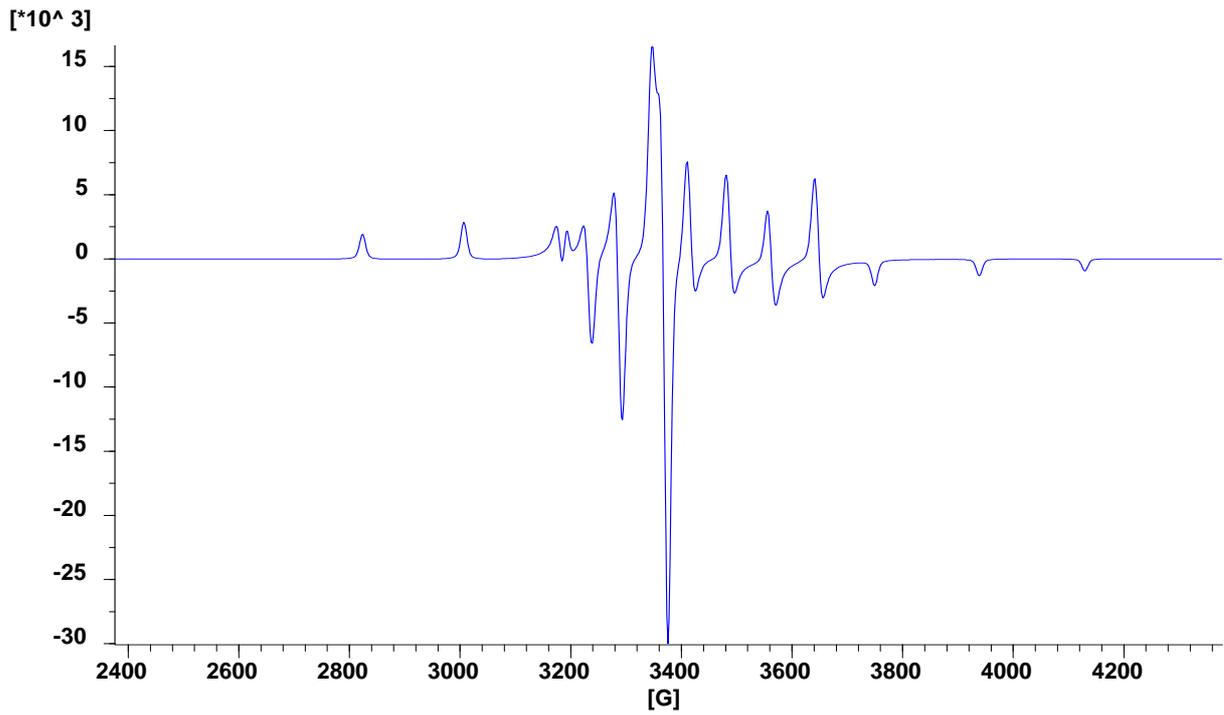
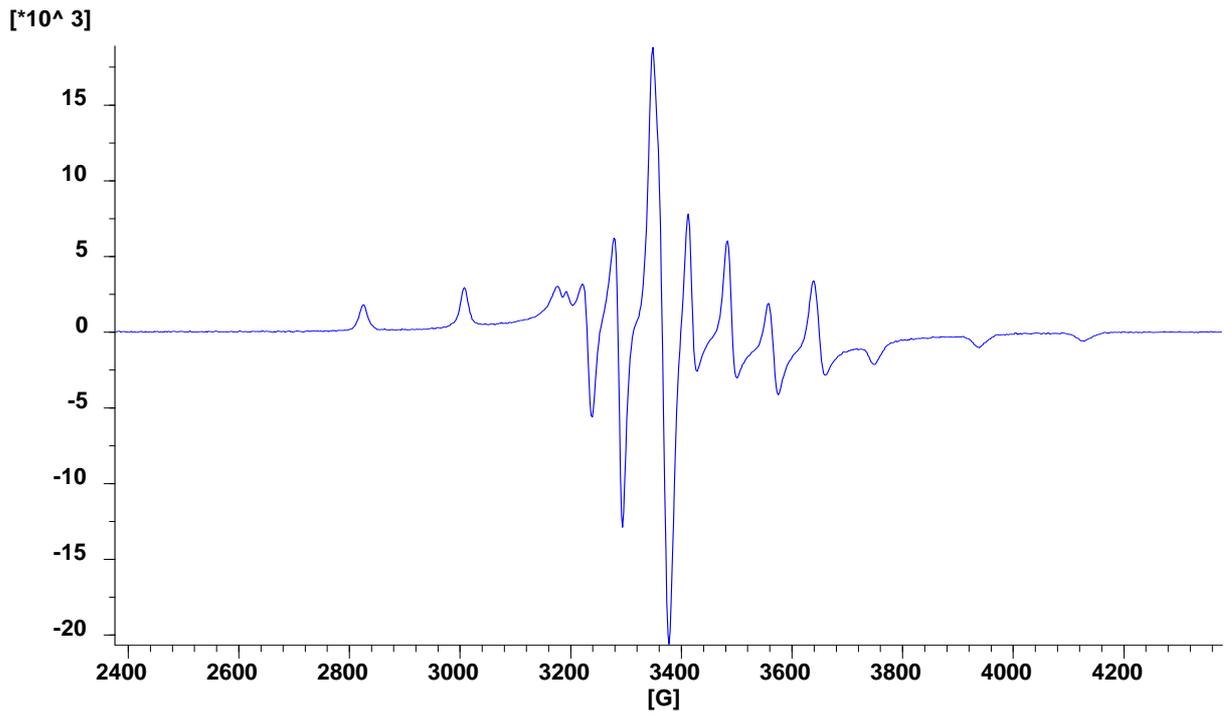


Abb. C 4: Tieftemperatur-Spektrum von TyrVanVO 2 in THF (oben),  
darunter das simulierte Spektrum

## C.4 Suszeptibilitätsmessung nach Evans

Die Bestimmung magnetischer Momente nach Evans erfolgt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen. Man verwendet ein geeignetes Lösungsmittel, das ein NMR-Signal zeigt (in diesem Fall Wasser mit 20 %  $^t$ Butanol oder reines Methanol). Durch das Lösen paramagnetischer Substanzen im Lösungsmittel wird ein zusätzliches Magnetfeld erzeugt, und das Referenzsignal (hier der Methylpeak des  $^t$ Butylrestes bzw. des Methanols) verschiebt sich zu tieferem Feld. Das Ausmaß dieser Verschiebung ist dem magnetischen Moment der gelösten Substanz proportional:

$$\mu_{\text{Eff}} = A \cdot \sqrt{\frac{T \cdot \Delta\text{ppm}}{c}}$$

$\mu_{\text{Eff}}$  = Magnetisches Moment [B.M]

A = Gerätekonstante

T = Temperatur [K]

$\Delta$  ppm = Änderung der Verschiebung

c = Konzentration [mol/L]

Die Konstante A, die von den Geräteeigenschaften und dem verwendeten Lösungsmittel abhängt, muss über eine Kalibriergerade bestimmt werden. Dazu vermisst man eine Substanz, deren praktisches magnetisches Moment bekannt ist. In diesem Fall wurde  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit einem  $\mu_{\text{Eff}}$  von 3.26 B.M. verwendet [61].

In der Praxis stellte sich heraus, dass zahlreiche der untersuchten Substanzen sowohl in Wasser als auch Methanol unerwartet schlecht löslich waren. Bei Einwaagen von  $\sim 1.5$  mg stellte sich der Wägefehler als zu hoch heraus, so dass die Messungen nur für eine Auswahl von Verbindungen gemacht werden konnten.

## D Ergebnisse und Diskussion

### D.1 Allgemeines

Die Darstellung der Komplexe erfolgte unter Sauerstoffausschluss als Eintopfreaktion aus den aromatischen Aldehyden, der Aminosäure (oder einem Derivat) bzw. dem Dipeptid und Vanadylsulfat in Gegenwart von Natriumacetat als Protonenfänger. Als Lösungsmittel wurden meist Methanol oder Methanol/Wasser-Gemische verwendet:

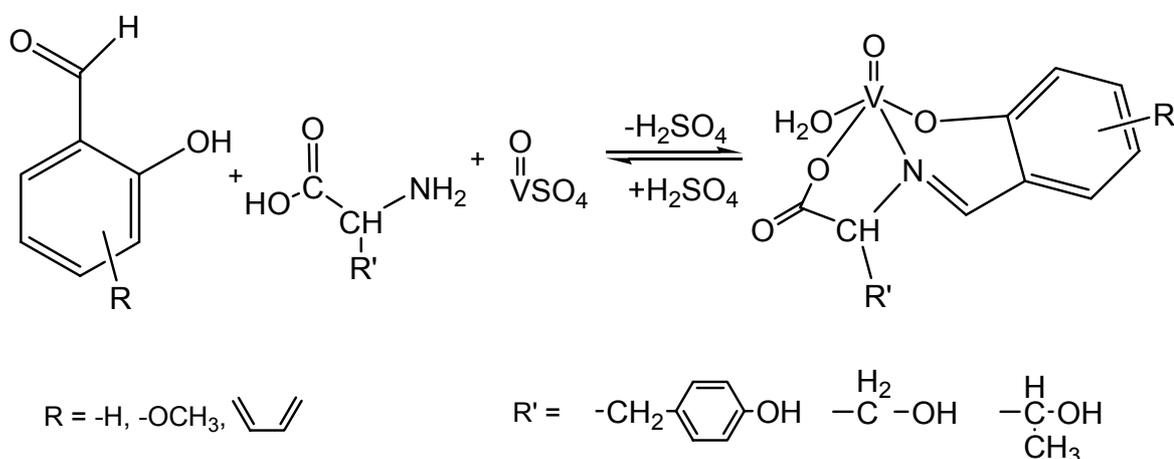
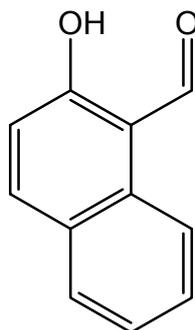


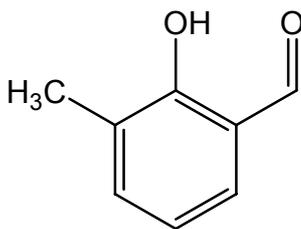
Abb. D 1: Allgemeines Reaktionsschema

Der Erfolg der Umsetzung wurde bereits an der Farbänderung der Reaktionsgemische deutlich, denn die Zielsubstanzen sind bis auf wenige Ausnahmen mittel- bis dunkelgrün. Bei zwischenzeitlich auftretenden lind- oder gelbgrünen Niederschlägen handelte es sich vermutlich um die entsprechenden Dialdehydatokomplexe  $[\text{VO}\{\text{aldehyd}^{1-}\}_2]$ .

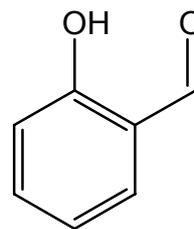
Folgende aromatischen *o*-Hydroxialdehyde wurden eingesetzt:



2-Hydroxi-1-naphthaldehyd



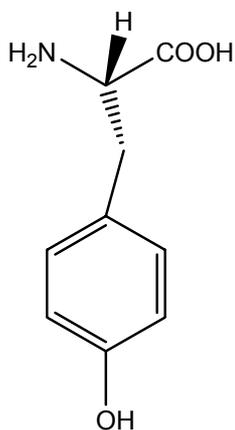
*o*-Vanillin



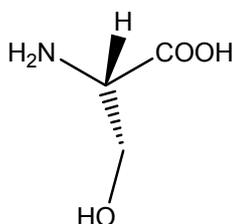
Salicylaldehyd

Abb. D 2: Die verwendeten 2-Hydroxialdehyde

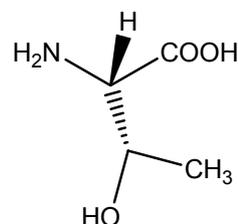
Umgesetzt wurden sie mit folgenden Aminosäuren bzw. Dipeptiden:



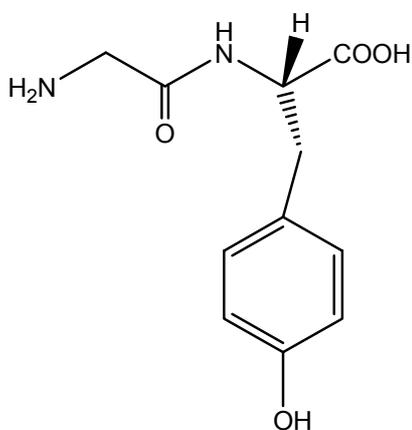
*L*-Tyrosin



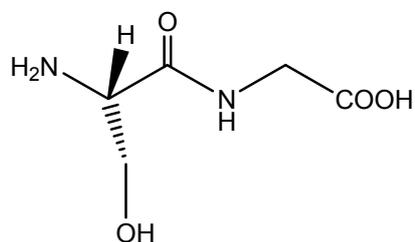
*L*-Serin



*L*-Threonin



Glycyl-*L*-Tyrosin



*L*-Serylglycin

Abb. D 3: Die verwendeten Aminosäuren und Dipeptide

## D.2 Umsetzungen mit Tyrosin

### D.2.1 Umsetzung von *L*-Tyrosin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd

#### D.2.1.1 Darstellung als Eintopfreaktion

Bei der Umsetzung von Naph und *L*-Tyrosin mit Vanadylsulfat wurde ein mittelgrüner Feststoff **1a** erhalten, der mittels Elementaranalyse, FAB-MS, IR, EPR, UV-Vis und CD charakterisiert wurde. Es wurden auch dunkelgrüne Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

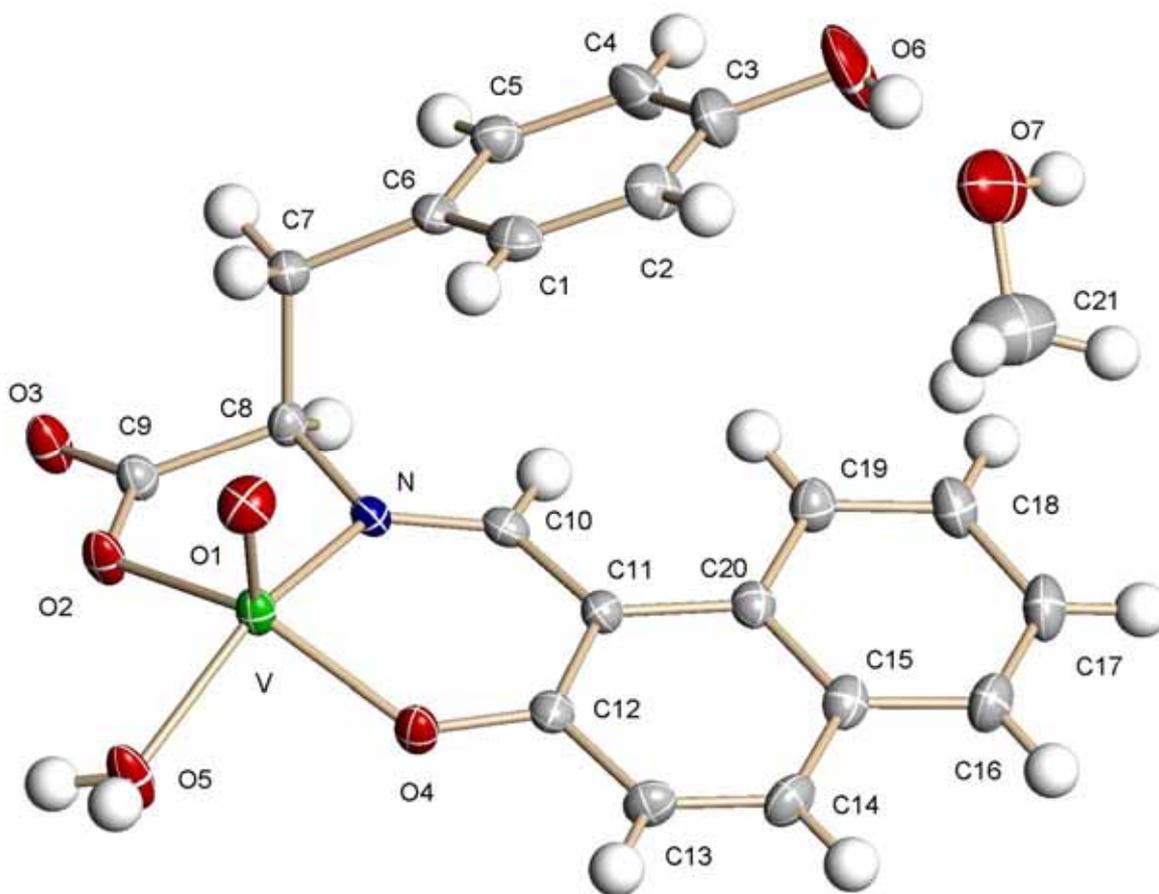


Abb. D 4: Asymmetrische Einheit von *D*-TyrNaphVO **1a**

Die Verbindung *D*-TyrNaphVO **1a** kristallisiert mit einem Kristallmethanol in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit 4 Formeleinheiten in der Zelle (siehe Abb. G 2, S. 176). Im Komplex ist das Vanadium quadratisch pyramidal koordiniert,

wobei der Oxoligand O(1) die apikale Position einnimmt, während der Phenolatsauerstoff O(4) des Naphthalins, der Iminstickstoff N, der Carboxylatsauerstoff O(2) und ein koordiniertes Wasser O(5) die Grundfläche bilden. Diese Grundfläche ist fast vollständig eben (mittlere Abweichung 0.0189 Å), und das Vanadium ist um 0.587 Å aus dieser Ebene herausgehoben.

Die Ebene des Naphthalinrings ist um 12.9° von dieser idealen Ebene abgewinkelt. Zwischen den beiden Ebenen, die der Naphthalin- und der Tyrosinrest bilden, ergibt sich ein Winkel von 37.6°.

Die Bindungslängen und -winkel sind alle im für diese Verbindungen typischen Bereich (s. auch Tabelle D.7.2, S. 80). Hier einige ausgewählte Abstände:

Tabelle D.2.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für <i>D</i> -TyrNaphVO <b>1a</b>			
<i>Bindungslängen</i>			
- = intramolekular; - - = Wasserstoffbrücken; ⋯ = π-π-Wechselwirkung			
V-O(1)	1.582(2)	O(3)-C(9)	1.241(3)
V-O(2)	1.988(2)	C(8)-C(9)	1.513(4)
V-O(4)	1.909(2)	O(5) - - O(3)'	2.660, 2.706
V-O(5)	2.001(2)	O(6) - - O(7)	2.755
V-N	2.016(2)	O(7) - - O(2)'	3.015
N-C(8)	1.460(4)	C(2) ⋯ C(10)'	3.493
N-C(10)	1.299(3)	C(4) ⋯ C(12)'	3.492
O(2)-C(9)	1.285(3)	C(6) ⋯ C(20)'	3.537
<i>Bindungswinkel</i>			
O(1)-V-O(2)	106.55(11)	O(4)-V-N	87.29(9)
O(1)-V-O(4)	107.30(11)	O(5)-V-N	144.17(11)
O(1)-V-O(5)	108.50(12)	O(2)-V-O(4)	145.91(9)
O(1)-V-N	106.63(11)	O(2)-V-O(5)	84.24(10)
O(2)-V-N	79.31(9)	O(4)-V-O(5)	88.90(9)

Das koordinierte Wassermolekül O(5), die Carboxylsauerstoffe O(2) und O(3), der Tyrosinsauerstoff O(6) und der Sauerstoff O(7) aus dem Kristallmethanol bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen (s. Tabelle D.2.1 auf der vorigen Seite), wobei sich Doppelstränge ergeben, die aus dimeren Bausteinen aufgebaut sind (siehe Abb. D 5).

Dieser dimere Baustein entsteht, indem das Wassermolekül O(5) eine Wasserstoffbrückenbindung zum nicht koordinierten Carboxylsauerstoff O(3) eines Moleküls im gegenüberliegenden Strang bildet. Die Dimere sind untereinander verknüpft durch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wassermolekül O(5) und dem nicht koordinierten Carboxylsauerstoff O(3) eines Moleküls im selben Strang. Im Gegensatz zu den anderen Strukturen dieses Typs (s. Kapitel D.2.2, S. 54 und Kapitel D. 3.2, S. 63) handelt sich bei dem in Abb. D 5 gezeigten Dimer von **1a** nicht um je eine *R*- und eine *S*- Form. Da diese Stränge entlang der Schraubenachsen im Kristall liegen, lassen sich die beiden Moleküle durch eine Drehung in einander überführen, es liegt kein (lokales) Inversionszentrum vor:

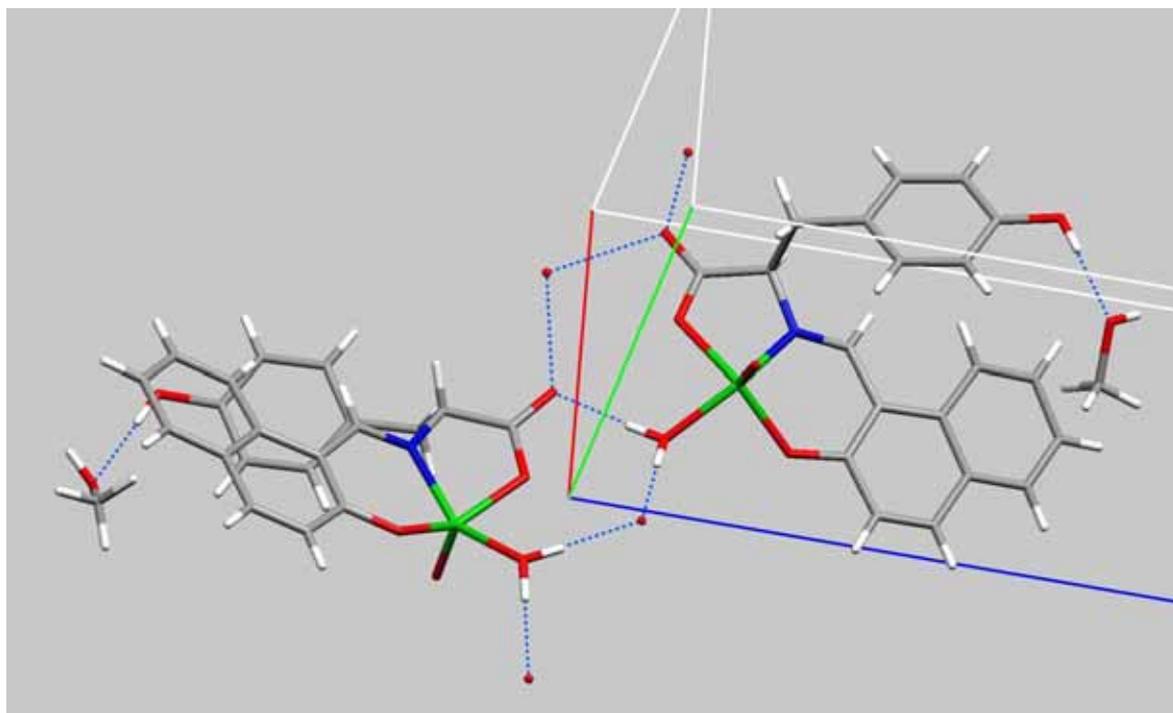


Abb. D 5: Dimer von **1a** mit Wasserstoffbrückenbindungen

Blau: Stickstoff      Rot: Sauerstoff      Grün: Vanadium  
Grau: Kohlenstoff      Weiß: Wasserstoff

Ergänzt man die in Abb. D 5 gezeigten Wasserstoffbrückenbindungen, so erhält man die bereits erwähnten Doppelstränge (siehe Abb. D 6):

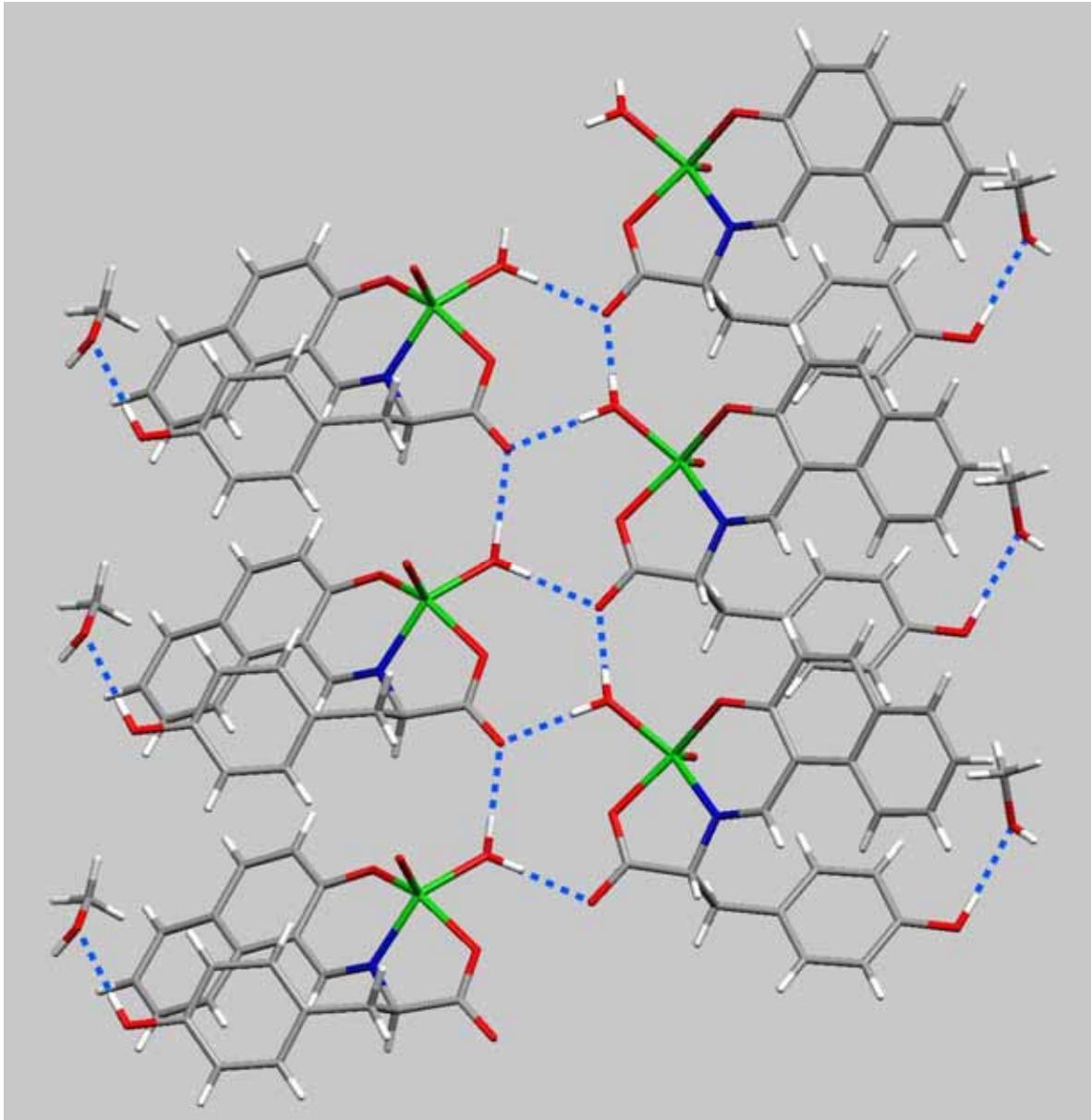


Abb. D 6: Doppelstränge im **1a** mit Wasserstoffbrückenbindungen

Das Kristallmethanol O(7) vernetzt diese Doppelstränge untereinander, indem es eine Wasserstoffbrückenbindung zum Tyrosinsauerstoff O(6), als auch zum koordinierenden Carboxylatsauerstoff O(2) eines benachbarten Doppelstrangs ausbildet (siehe Abb. D 7):

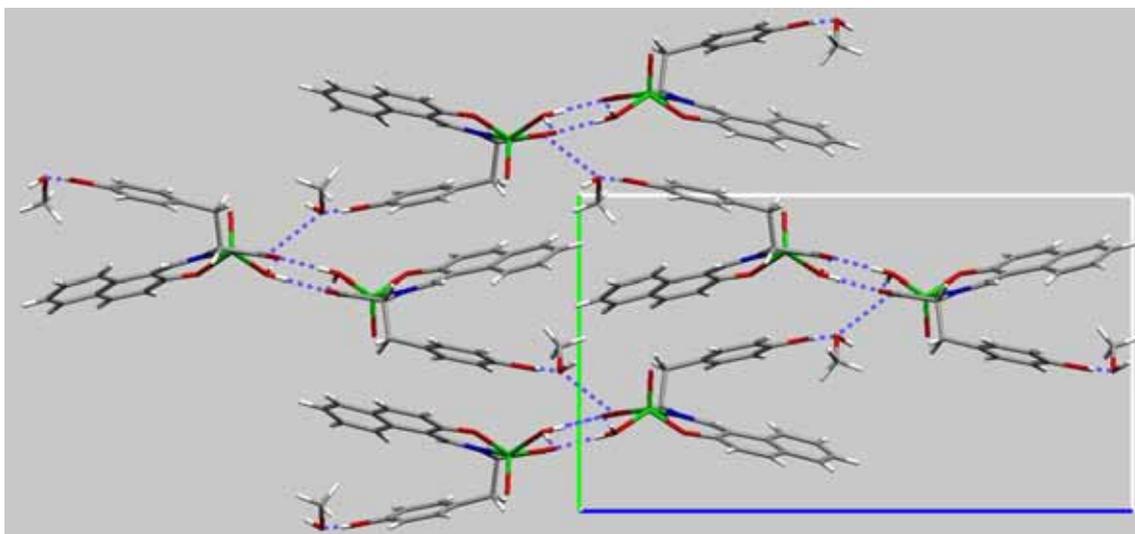
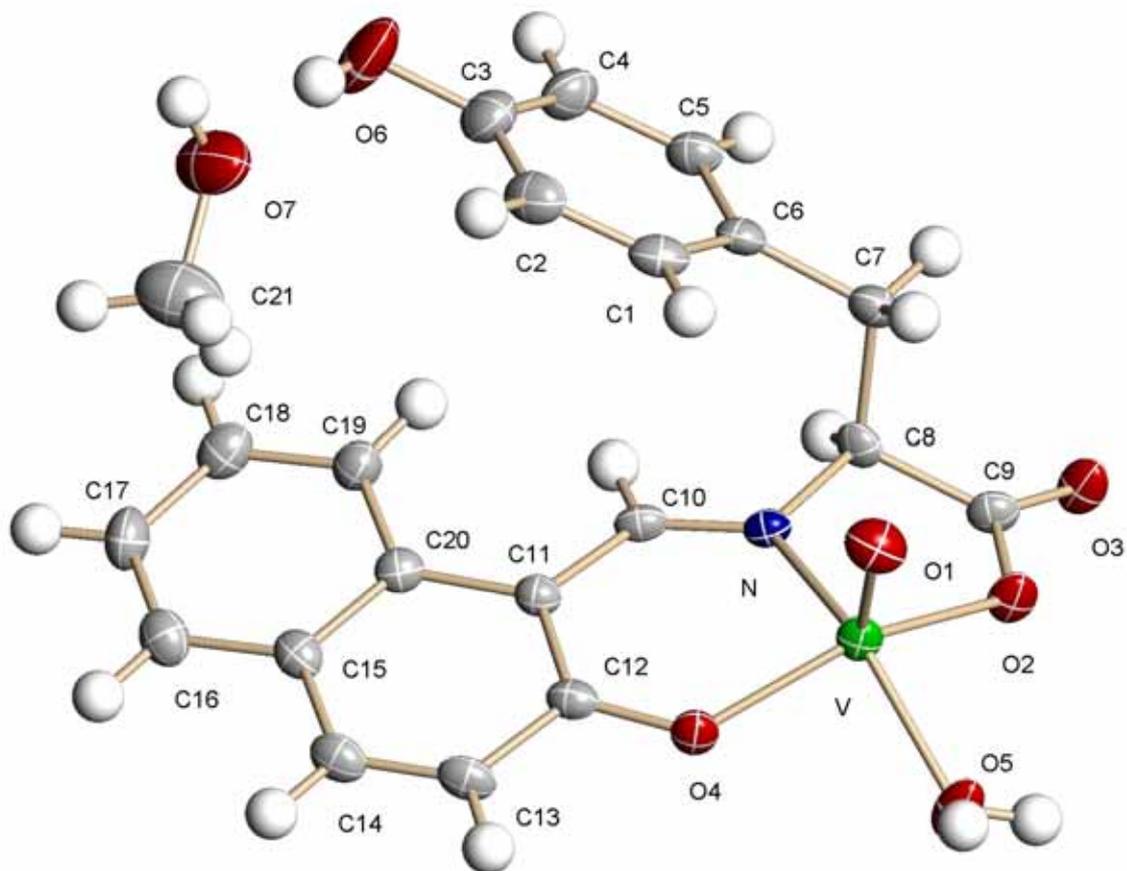


Abb. D 7: Vernetzung der Stränge

Dass in der Struktur die *D*-Form des Tyrosins vorliegt, war überraschend, da von *L*-Tyrosin ausgegangen wurde und das chirale Kohlenstoffatom nicht an der Schiffbasebildung beteiligt sein sollte. Offensichtlich ist, zumindest in dem der Kristallstrukturuntersuchung zugeführten Material, Inversion am  $C_{\alpha}$  erfolgt. Um hierzu weitere Aufschlüsse zu erhalten, wurde ein CD-Spektrum der Substanz aufgenommen (siehe Abb. D 9 auf S. 42,). Das Bulkmaterial zeigt einen ausgeprägten negativen Effekt; eine vollständige Racemisierung ist also nicht aufgetreten.

D.2.1.2 Darstellung über den Dialdehydkomplex

In der Hoffnung, die Inversion über einen anderen Reaktionsweg vermeiden zu können, wurde der Dialdehydkomplex (Naph)<sub>2</sub>VO **1d** dargestellt und mit *L*-Tyrosin umgesetzt. Es wurde vermutet, dass das Tyrosin einen Naphthalinrest im Dialdehydkomplex verdrängt, sich die Schiffbase bildet und sofort an das Vanadium komplexiert, und so einer Inversion entzogen ist. Wieder wurden Kristalle erhalten, in denen tatsächlich die *L*-Form des Tyrosins vorliegt (**1b**). Von diesen Kristallen wurde auch eine Differenz-Thermoanalyse (DTA) angefertigt.

Abb. D 8: Asymmetrische Einheit von *L*-TyrNaphVO **1b**

Im Rahmen der Messgenauigkeit handelt es sich bei den beiden Kristallen **1a** und **1b** um Bild und Spiegelbild. Deshalb hier nur die Tabelle mit den wichtigsten Abständen und Winkeln für **1b**.

Tabelle D.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für <i>L</i> -TyrNaphVO <b>1b</b>			
<i>Bindungslängen</i>			
- = intramolekular; - - = Wasserstoffbrücken; ··· = $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung			
V-O(1)	1.578(2)	O(3)-C(9)	1.242(3)
V-O(2)	1.9825(19)	C(8)-C(9)	1.498(4)
V-O(4)	1.9101(19)	O(5) - - O(3)'	2.662; 2.700
V-O(5)	1.996(2)	O(6) - - O(7)	2.734
V-N	2.019(2)	O(7) - - O(2)'	3.017
N-C(8)	1.460(3)	C(2) ··· C(10)'	3.480
N-C(10)	1.288(3)	C(4) ··· C(12)'	3.485
O(2)-C(9)	1.296(3)	C(6) ··· C(20)'	3.533
<i>Bindungswinkel</i>			
O(1)-V-O(2)	106.50(10)	O(4)-V-N	87.13(9)
O(1)-V-O(4)	107.33(10)	O(5)-V-N	144.03(9)
O(1)-V-O(5)	108.66(10)	O(2)-V-O(4)	145.91(9)
O(1)-V-N	106.62(10)	O(2)-V-O(5)	84.22(8)
O(2)-V-N	79.31(8)	O(4)-V-O(5)	89.00(8)

Die Grundfläche ist fast vollständig eben (mittlere Abweichung 0.0207 Å), und das Vanadium ist um 0.5878 Å aus dieser Ebene herausgehoben.

Das CD-Spektrum des Bulkmaterials aus dieser Umsetzung zeigt überraschenderweise einen deutlich schwächeren Effekt, die Substanz ist einem Racemat ähnlicher als das Material aus der ersten Umsetzung. Da der CD-Effekt in beiden Spektren in dieselbe Richtung geht, überwiegt in beiden Fällen aber dasselbe Enantiomer, vermutlich also die *L*-Form.

Zur Ursache der Racemisierung siehe S. 48.

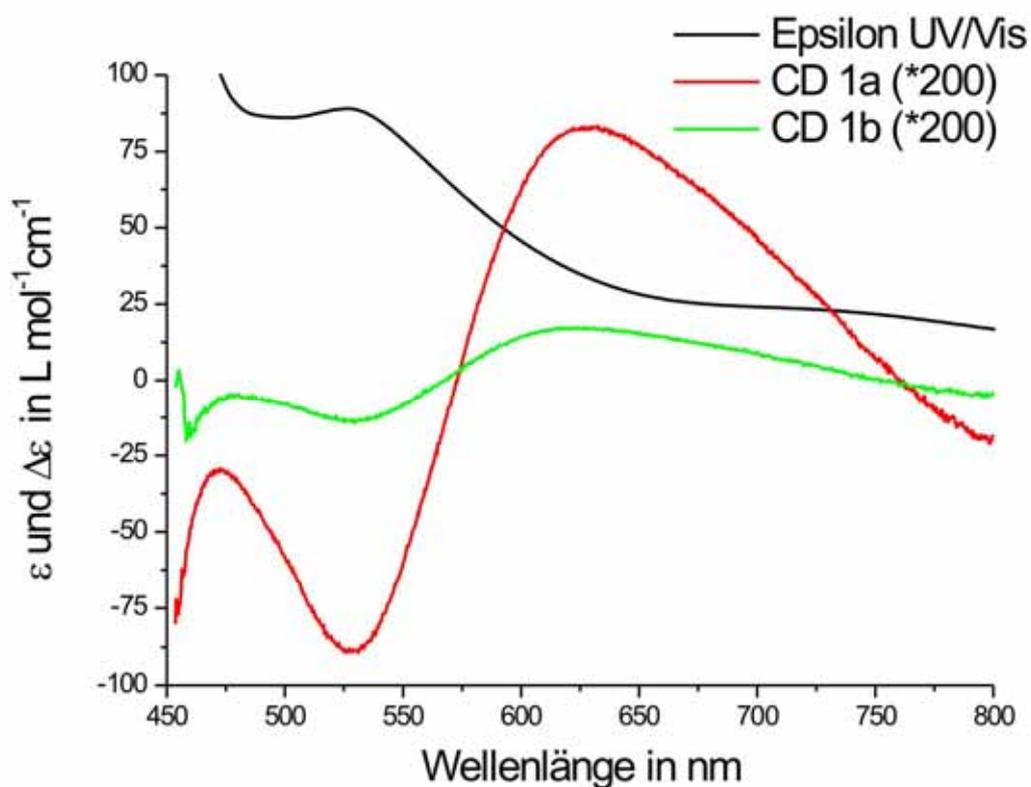


Abb. D 9: UV-Vis-Spektrum von **1a** und CD-Spektren von **1a** und **1b**

D.2.1.3 Darstellung der Schiffbase MeTyrNaph 1c

Weiterhin wurde *L*-Tyrosinmethylester mit Naph in Methanol unter Rückfluss erhitzt, um die reine Schiffbase darzustellen. Der gelbe Feststoff wurde mittels Elementaranalyse, IR, UV-Vis und CD charakterisiert. Wieder wurden Kristalle erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. In diesen Kristallen liegt die Schiffbase als Racemat vor:

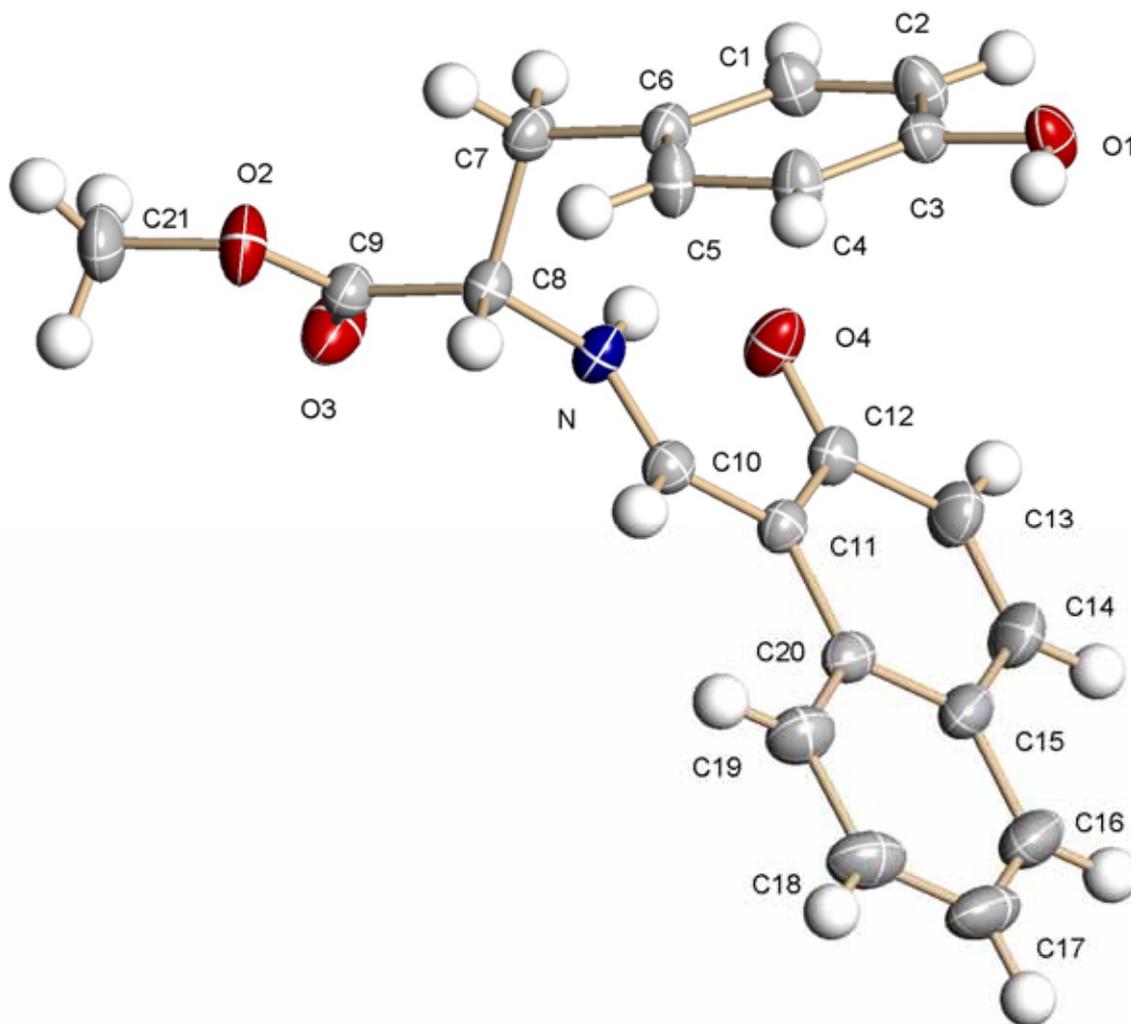


Abb. D 10: Asymmetrische Einheit von MeTyrNaph **1c**

Die Schiffbase kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten in der Zelle (s. Abb. G 6, S. 186). Es handelt sich um ein Betain: Die phenolische Hydroxigruppe O(4) am Naphthalin hat ihr Proton an den Iminstickstoff abgegeben. Der Naphthalin- und der Tyrosinrest stehen auf derselben Seite des Moleküls, und die von ihnen gebildeten Ebenen stehen in einem Winkel von  $55.1^\circ$  zueinander.

Hier einige ausgewählte Bindungslängen und –winkel, die alle im erwarteten Bereich liegen (siehe auch Tabelle D.7.2, S. 80):

Tabelle D.2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für MeTyrNaph <b>1c</b>			
<i>Bindungslängen</i>			
- = intramolekular; - - = Wasserstoffbrücken; ⋯ = $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung			
O(2)-C(9)	1.3270(12)	N - - O(4)	2.541
O(3)-C(9)	1.1864(13)	O(4) - - O(1)'	2.601
C(8)-C(9)	1.5085(13)	C(14) ⋯ C(14)'	3.331
N-C(8)	1.4386(11)	C(15) ⋯ C(18)'	3.549
N-C(10)	1.3033(12)	C(16) ⋯ C(19)'	3.552
		C(17) ⋯ C(20)'	3.541
<i>Bindungswinkel</i>			
O(2) -C(9)-O(3)	125.39(9)	C(8)-N-C(10)	123.65(8)
O(2)-C(9)-C(8)	109.07(8)	N-C(10)-C(11)	123.72(9)
O(3)-C(9) -C(8)	125.54(9)	C(11)-C(12)-O(4)	122.06(8)
C(9)-C(8)-N	109.84(8)		

Da die Zelle ein Inversionszentrum enthält, handelt es sich bei den 4 Formeleinheiten darin um je 2 Moleküle mit *R*- und mit *S*-Konfiguration. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Tyrosinsauerstoff O(1) und dem Phenolatsauerstoff O(4) am Naphthalin bilden sich Stränge, in denen jeweils immer nur eines der Enantiomere vorliegt (siehe Abb. D 11).

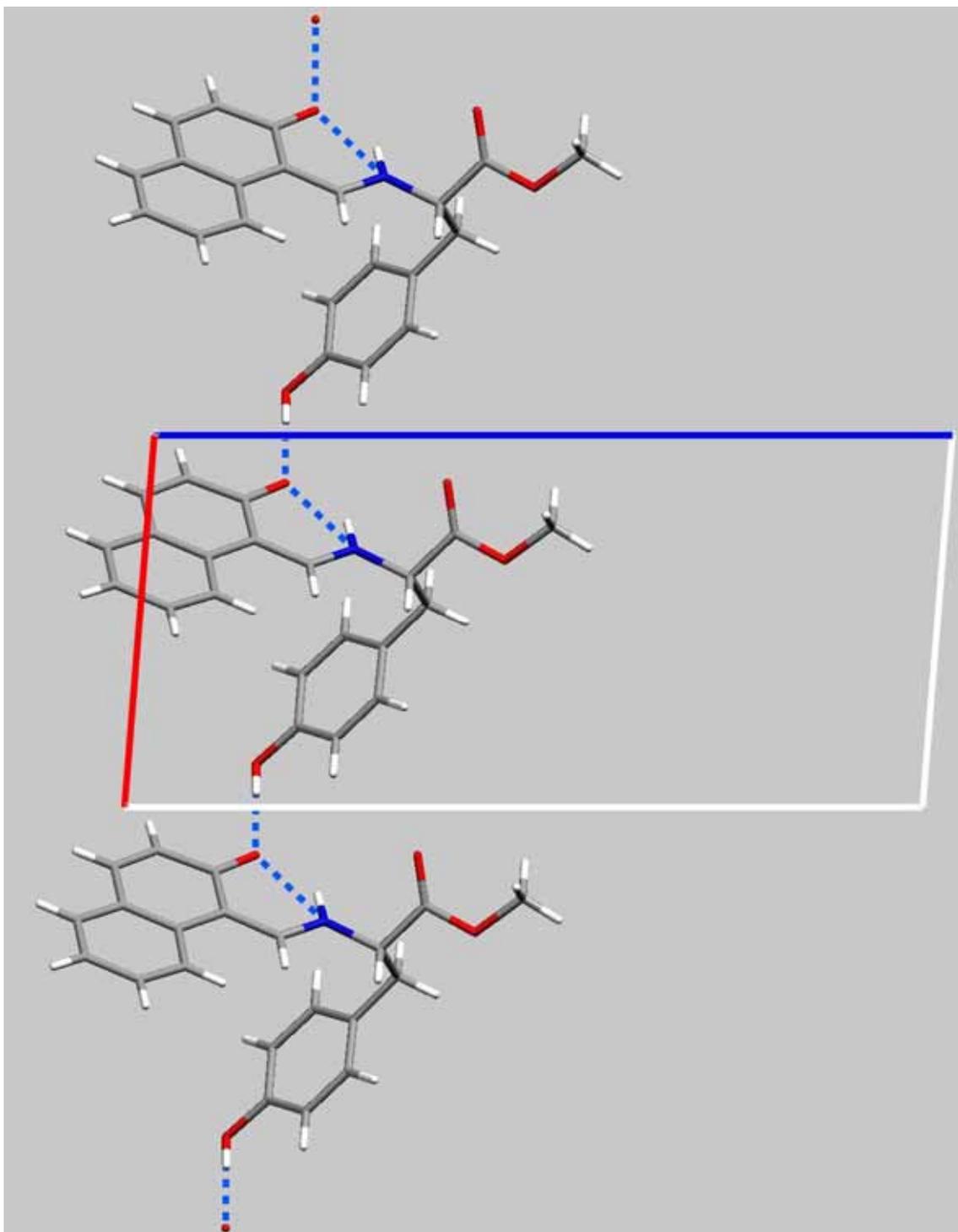


Abb. D 11: Enantiomerenreine Stränge im MeTyrNaph **1c**

Die Stränge untereinander sind nicht über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, sondern über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Naphthalinringen, die sich getrepp parallel zueinander anordnen:

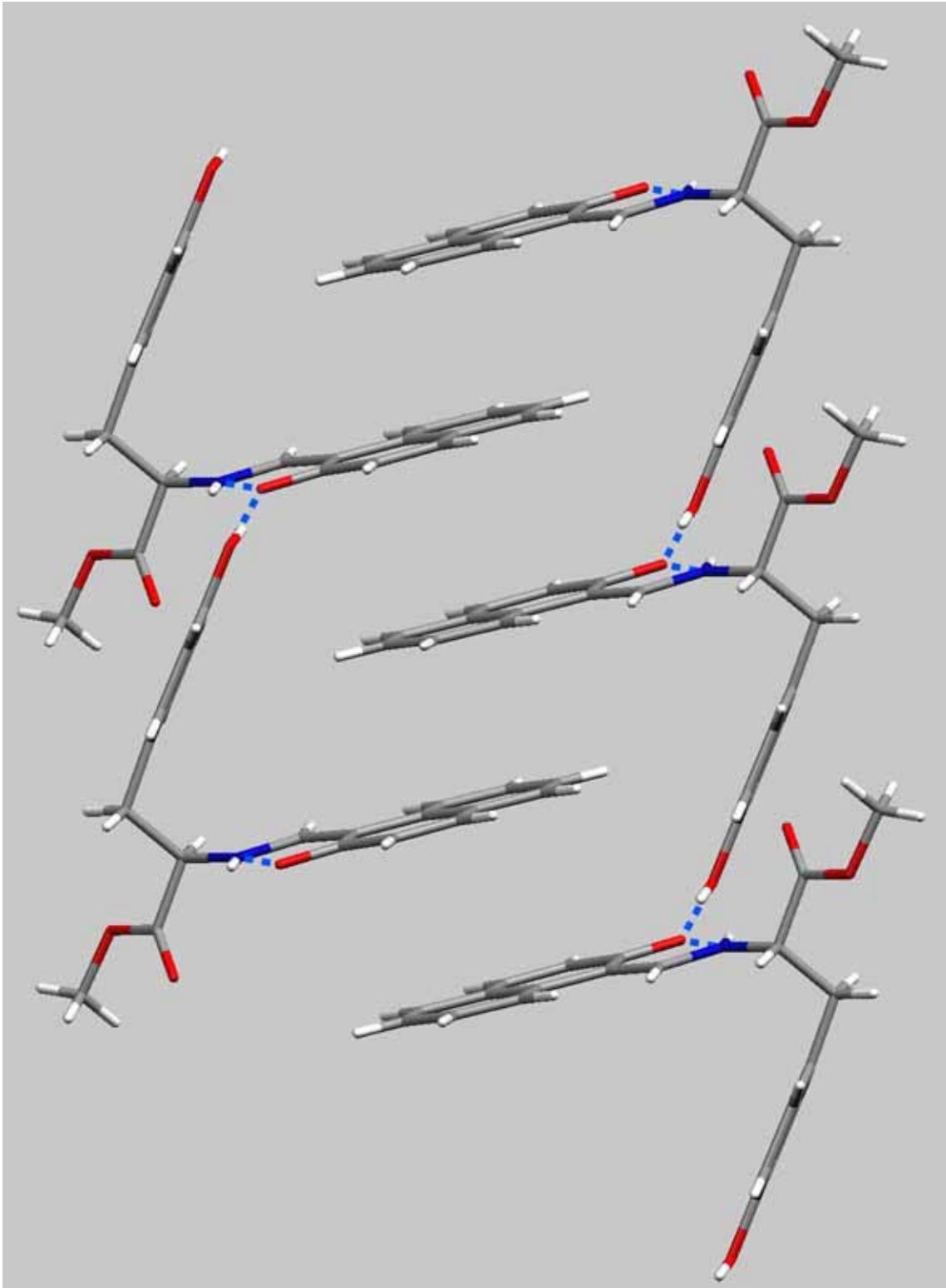


Abb. D 12: Verzahnung der Stränge im MeTyrNaph **1c**

Die Kohlenstoffe C(15) bis C(20) der Naphthalinreste liegen paarweise exakt übereinander, mit einem mittleren Abstand von 3.547 (+-0.007) Å, was in der folgenden Aufsicht in Abb. D 13 gut zu erkennen ist. Auch der Kohlenstoff C(14) aus der substituierten Hälfte des Naphthalinringes geht eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ein. Diese geht jedoch zum C(14) im anderen benachbarten Naphthalinring, der bereits zum nächsten Paar gehört. Der C(14)  $\cdots$  C(14)' Abstand beträgt 3.331 Å.

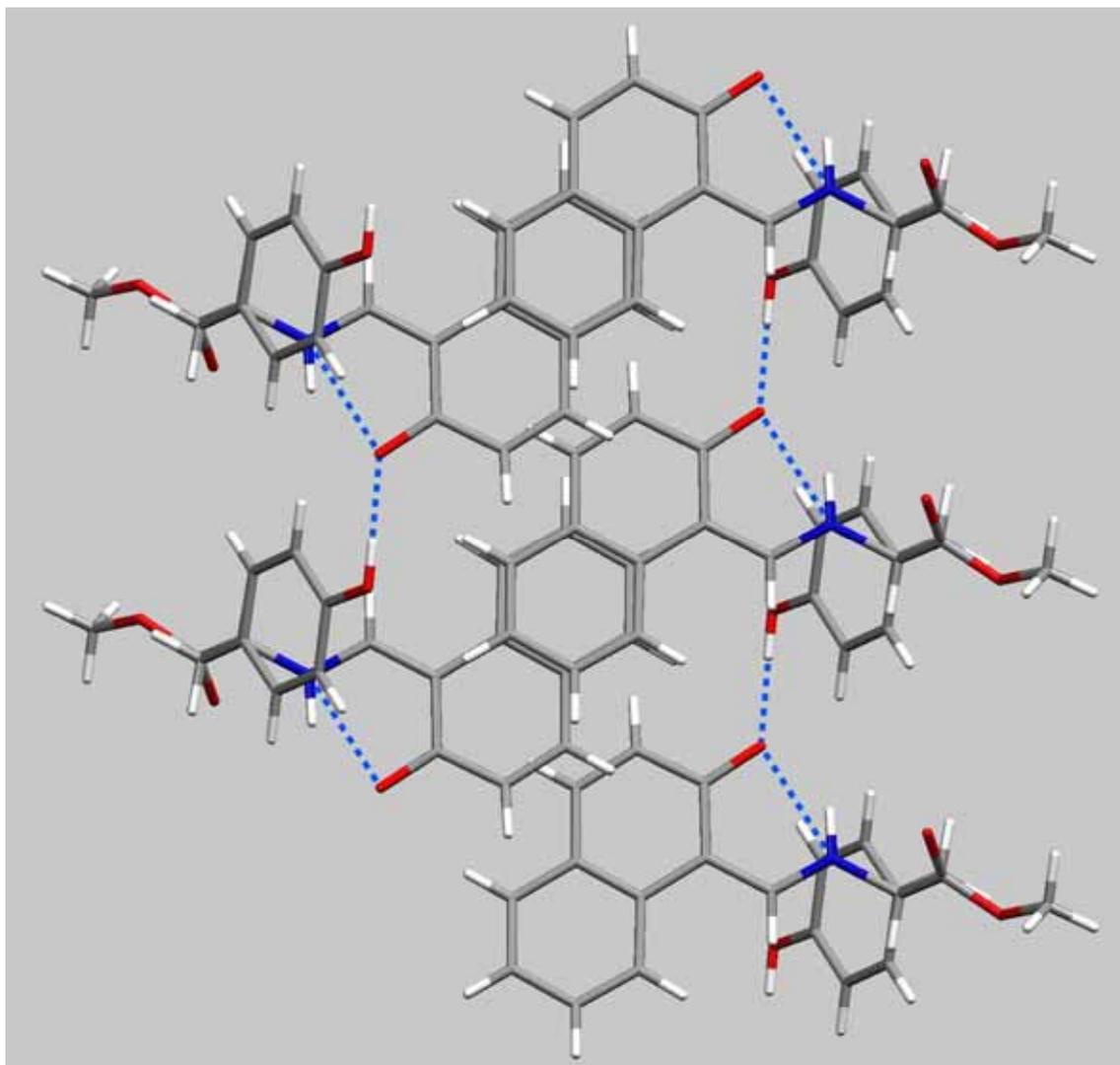


Abb. D 13: Aufsicht auf die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Naphthalinringen im MeTyrNaph **1c**.

Das Bulkmaterial der Schiffbase zeigt allerdings deutliche CD-Effekte, die Substanz ist also keineswegs vollständig racemisiert.

D.2.1.4 Ursache der unerwarteten Racemisierung

Eine Recherche ergab, dass aromatische *o*-Hydroxialdehyde nicht nur beliebte Ausgangsstoffe für Schiffbasen sind, sondern auch bereits Funktionsmodelle für Pyridoxal-5'-Phosphat (PLP, Vitamin B6) darstellen. PLP (siehe Abb. D 14) ist ein Cofaktor, der von zahlreichen Enzymen aus verschiedenen Bakterien verwendet wird [62]. PLP bildet mit dem Substrat (einer Aminosäure) eine Schiff'sche Base, die dann für verschiedenste Reaktionen wie z.B. Transaminierung, Decarboxylierung oder Racemisierung aktiviert ist. Ein Beispiel ist die Alanin-Racemase.

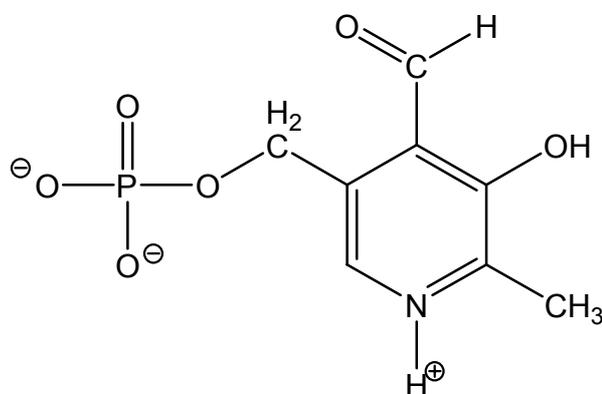


Abb. D 14: Struktur des Pyridoxal-5'-Phosphat (PLP)

Zu Beginn ist PLP als Schiffbase fest an das Enzym gebunden (internes Aldimin), reagiert dann mit der Substrat-Aminosäure, und ist nur noch über nicht-kovalente Wechselwirkungen an das Enzym gebunden (externes Aldimin). In diesen Schiffbasen liegt PLP als Betain vor, der Phenolrest ist deprotoniert, der Iminstickstoff protoniert, so wie auch MeTyrNaph **1c** vorliegt.

Ein zentraler Schritt in den weiteren Reaktionen ist der Übergang vom externen Aldimin zum Ketimin. Dies ist auch der für die Inversion entscheidende Schritt.

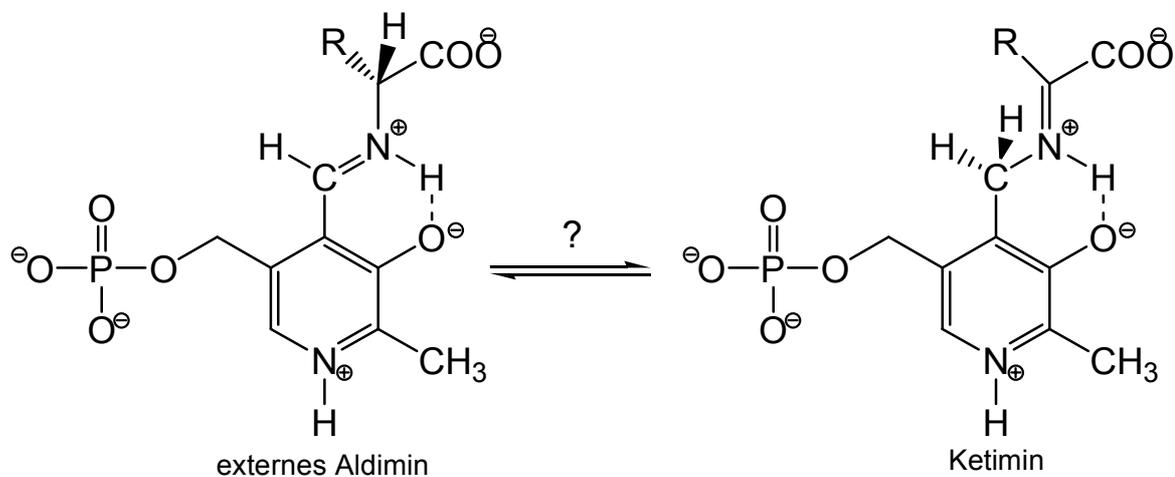


Abb. D 15: Der für die Inversion entscheidende Schritt

Bei der Alanin-Racemase geht man von einer chinoiden, resonanzstabilisierten Zwischenstufe aus, indem das Aldimin erst durch einen Lysinrest am  $C_{\alpha}$  deprotoniert, und dann durch einen Tyrosinrest reprotoniert wird [62]:

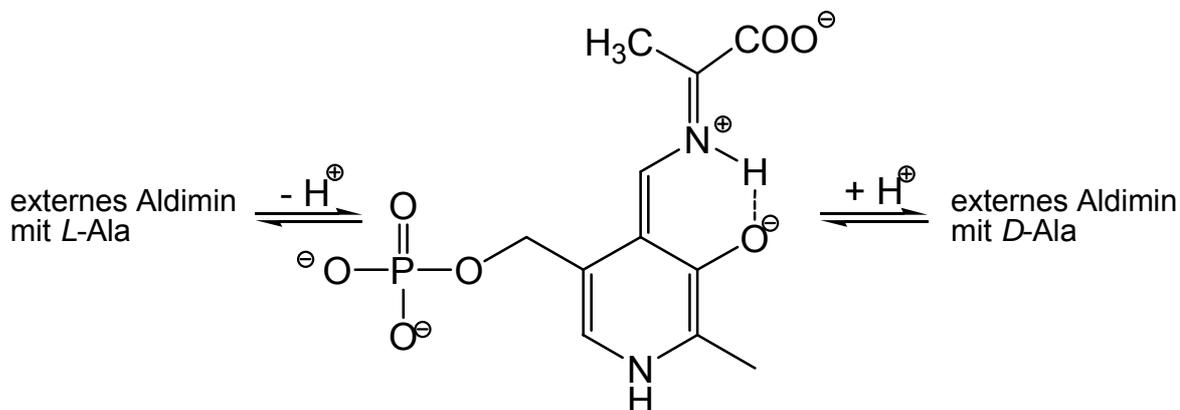


Abb. D 16: Chinoide Zwischenstufe in der Racemisierung von Alanin

Für die Transaminierungsreaktion, die von der Aspartat-Aminotransferase katalysiert wird, nimmt man dagegen an, dass diese chinoide Form nicht auf dem Reaktionsweg liegt. Die 1,3-Wasserstoffverschiebung vom Aldimin zum Ketimin verläuft dort konzertiert über einen gekrümmten Übergangszustand, an dem wieder ein katalysierender Lysinrest beteiligt ist [63]:

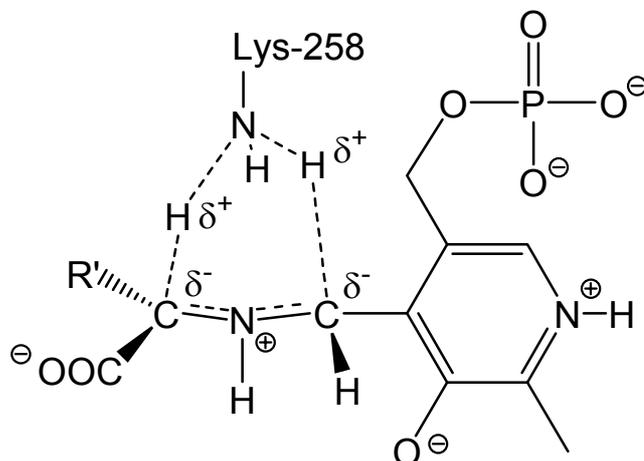


Abb. D17: Konzertierter Mechanismus in der Aspartat-Aminotransferase

Von diesen beiden Mechanismen lässt sich der erste nur schlecht auf die Racemisierung der Komplexe **1a** und **1b** übertragen, da für eine Schiffbase mit Naph die entsprechende chinoide Form nicht resonanzstabilisiert ist. Die zusätzlich auftretende negative Ladung kann nicht wie im PLP durch einen protonierten Pyridinstickstoff ausgeglichen werden:

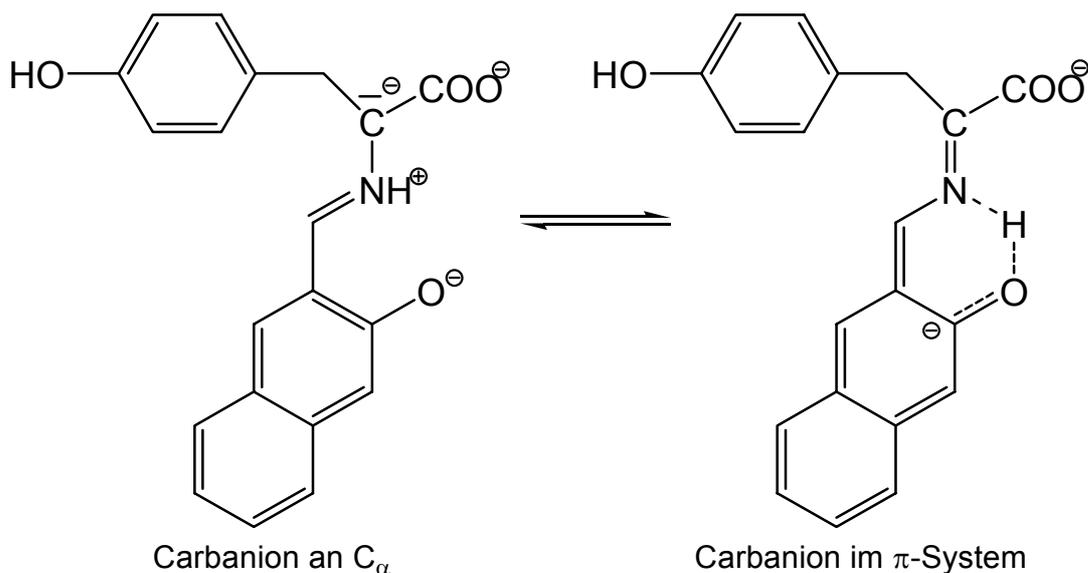


Abb. D 18: Versuch der Formulierung eines chinoiden Systems im TyrNaph

Der zweite Mechanismus hingegen lässt sich auf jede Schiffbase anwenden, wobei die Rolle des Lysinrestes dann entweder von noch nicht umgesetzter Aminosäure oder sogar von Wasser übernommen wird. Da es auch bei der Umsetzung von Tyrosin bzw. Serin mit Van zu einer Racemisierung kommt (s. Kapitel D.2.2, S. 54 und Kapitel D.3.2, S.63), wo die Stabilisierung einer chinoiden Form noch schwerer fällt als in der oben gezeigten Variante mit Naph, ist dieser Mechanismus deutlich wahrscheinlicher als der erste.

#### D.2.1.5 Mögliche Gründe für die unterschiedlich starke Racemisierung

Die experimentelle Durchführung sei noch einmal kurz beschrieben: Die Umsetzung von Tyrosinmethylester mit Naph bewirkt schon in rein methanolischer Lösung ohne weitere Basenzugaben nach 45 Minuten Erhitzen unter Rückfluss eine zumindest teilweise Racemisierung der entstehenden Schiffbase. Setzt man Vanadylsulfat mit Tyrosin und Naph in einem Methanol/Wasser-Gemisch in Gegenwart von zwei Äquivalenten Natriumacetat um (Rückfluss über Nacht, Umsetzung 1) so erhält man einen stärker ausgeprägten CD-Effekt als bei der Umsetzung des entsprechenden Dialdehydkomplexes mit Tyrosinmethylester, ebenfalls in einem Methanol/Wasser-Gemisch in Gegenwart von einem Äquivalent Natriumacetat (2 h Rückfluss, Umsetzung 2),

Da beide Enantiomere in identischer Form kristallisieren, ist keine der beiden Formen energetisch bevorzugt. Die weniger stark racemisierte Umsetzung 1 wird einen Überschuss an *L*-Form aufweisen, trotz der längeren Reaktionsführung. Da beide CD-Spektren einen negativen Effekt zeigen, ist belegt, dass in beiden Umsetzungen ein Überschuss desselben Enantiomers vorliegt.

Wenn das Maß der Racemisierung aber der Länge der Reaktionsdauer genau entgegengesetzt ist, muss es eine andere Erklärung geben, als dass sich bei der längeren Reaktionszeit das Gleichgewicht besser einstellen konnte. Entscheidend ist offensichtlich der Zeitraum zwischen der Bildung der Schiffbase und ihrer Bindung an das Vanadiumzentrum, da eine Racemisierung nach der Komplexbildung unwahrscheinlich ist. Da sich die Schiffbase auch ohne Vanadiumzentrum bildet, muss auch kein Templateffekt berücksichtigt werden.

Eine mögliche Ursache ist die Verfügbarkeit von  $\text{VO}^{2+}$  bzw. das Verhältnis von Vanadium zu Naph und Tyrosin bzw. Tyrosinmethylester, welches bei Umsetzung 1 bei 1:1:1 lag, bei Umsetzung 2 aber bei 1:2:1. In der Umsetzung 1 konnte jede gebildete Schiffbase mit einem „freien“ Vanadiumzentrum reagieren, da mindestens 50% des Vanadiums als solvatisierte Vanadyleinheit ( $\text{VO}^{2+}$ )<sub>Solv</sub> vorlagen, auch falls sich zwischenzeitlich  $\text{VO}(\text{Naph})_2$  gebildet haben sollte. Ein Auftreten von  $\text{VO}(\text{Naph})_2$  als Zwischenprodukt kann nicht ausgeschlossen werden. Falls  $\text{VO}(\text{Naph})_2$  als Zwischenprodukt entstanden ist, musste dieses zur Bildung der Schiffbase zersetzt werden, aber aufgrund der eingesetzten Molverhältnisse lag zu jedem Zeitpunkt der Reaktion auch „freies“ Vanadium vor. In der Umsetzung 2 dagegen musste  $\text{VO}(\text{Naph})_2$  nicht nur zersetzt werden um die Schiffbase bilden zu können, sondern auch um das Vanadiumzentrum freizusetzen. Unabhängig vom genauen Mechanismus der Schiffbasenbildung und ihrer Komplexierung lagen nach Beginn der Reaktion in Umsetzung 2 also TyrNaphVO und  $\text{VO}(\text{Naph})_2$ , Tyrosin und Naph nebeneinander vor, jedoch kein oder nur vergleichsweise wenig „freies“ Vanadium. Die zu diesem Zeitpunkt gebildete Schiffbase konnte also nicht so schnell an das Vanadium komplexieren wie in Umsetzung 1, die zur Racemisierung zur Verfügung stehende Verweilzeit der Schiffbase war also länger.

Eine weitere mögliche Ursache ist der höhere Basenanteil im Reaktionsgemisch bei Umsetzung 2. In Umsetzung 1 wurden zwei Äquivalente Natriumacetat verwendet, um je ein Äquivalent Tyrosin und Naph zu deprotonieren. In der Umsetzung 2 wurde ein Äquivalent Natriumacetat zugegeben, um ein Äquivalent Tyrosinmethylester nach der Hydrolyse zu deprotonieren, während Naph im  $\text{VO}(\text{Naph})_2$  bereits deprotoniert vorliegt. Übersehen wurde dabei, dass das nicht benötigte Äquivalent Naph auch deprotoniert vorliegt und die Rolle des Natriumacetats als Protonenfänger übernehmen kann. Lagen bei Umsetzung 1 also pro Äquivalent Tyrosin zwei Äquivalente Base vor, so waren es bei Umsetzung 2 pro Äquivalent Tyrosinmethylester drei Äquivalente. Dies hat dann einen Einfluss, wenn man für die Racemisierung den unwahrscheinlicheren basenkatalysierten Mechanismus annimmt (siehe oben). Nimmt man für die Racemisierung den Mechanismus zwei an, so hat die Base nur dann einen Einfluss, wenn die Katalyse an die unprotonierte Aminofunktion der Aminosäure gebunden ist, deren Protonierung bei höherem Basenanteil zurückgedrängt wird. Sollte allerdings auch Wasser diese

Racemisierung katalysieren können, so könnte auch der im Verhältnis höhere Wasseranteil bei Umsetzung 2 (1 mmol Tyrosinmethylester in 20 mL Methanol und 10 mL Wasser) im Gegensatz zu Umsetzung 1 (2.5 mmol Tyrosin in 25 mL Methanol und 10 mL Wasser) verantwortlich sein.

Eine Detaillklärung der verschiedenen denkbaren Einflüsse konnte im Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

### D.2.2 Umsetzung von *L*-Tyrosin mit *o*-Vanillin

Bei der Umsetzung von Van und *L*-Tyrosinethylester-Hydrochlorid bzw. *L*-Tyrosin mit Vanadylsulfat wurden mittelgrüne Feststoffe erhalten, deren Bulkmaterial sich in Art und Menge des begleitenden Lösungsmittels unterscheidet, nämlich  $[\text{TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  **2a** und  $[\text{TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\frac{3}{4}\text{ THF}$  **2b**. Sie wurden mittels Elementaranalyse, FAB-MS, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert. Aus der Reaktionsführung zu **2b** wurden auch dunkelgrüne Kristalle der Formel  $[\text{TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  **2c** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

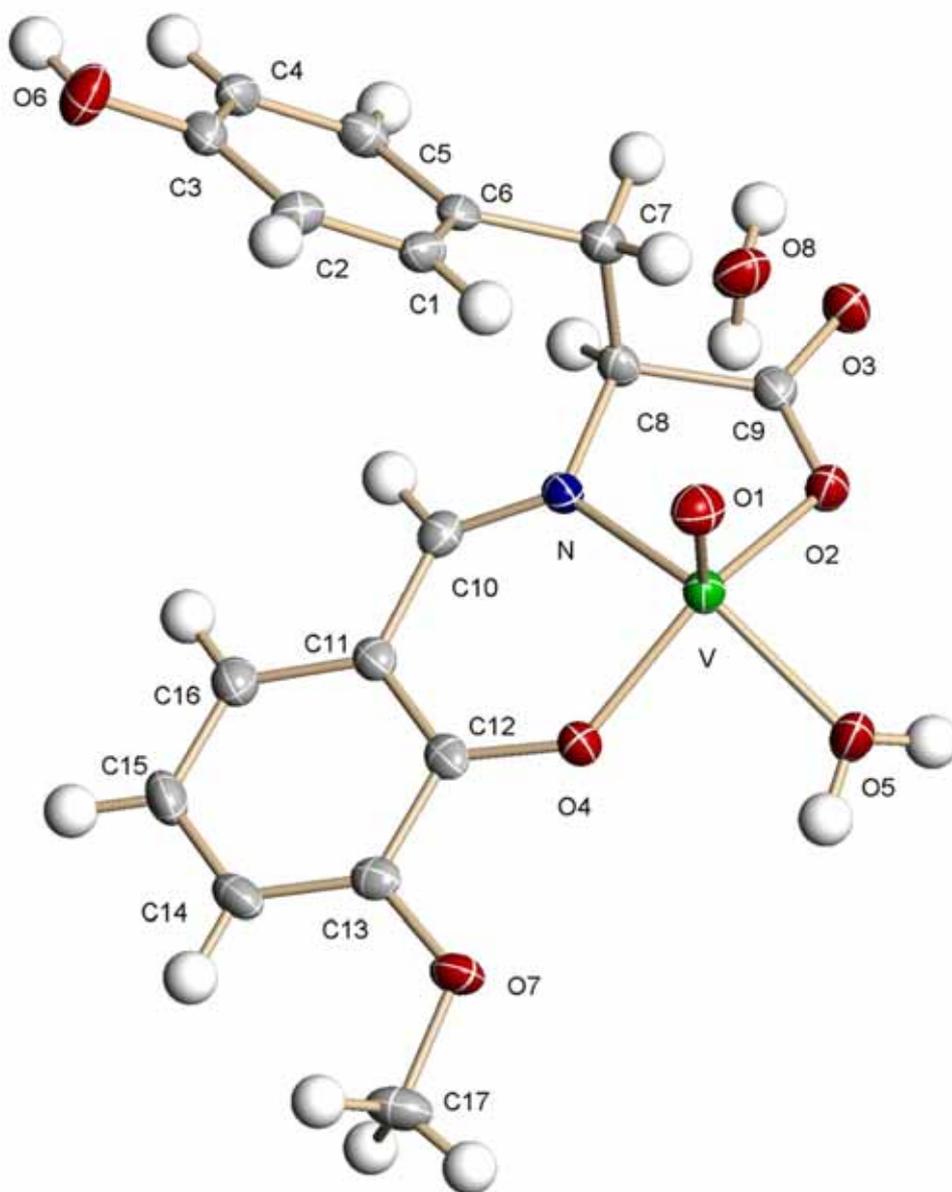


Abb. D 19: Asymmetrische Einheit von TyrVanVO **2c**

Diese Verbindung wurde bereits von Frau Gabriella Santoni aus unserer Arbeitsgruppe dargestellt, und mittels Elementaranalyse und IR charakterisiert [64]. Es gelang Frau Santoni jedoch nicht, Kristalle zu erhalten.

Die Verbindung TyrVanVO **2c** kristallisiert mit einem Kristallwasser in der monoklinen zentrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten in der Zelle (siehe Abb. G 8, S. 191). Das Vanadium ist quadratisch pyramidal koordiniert, wobei der Oxoligand O(1) die apikale Position einnimmt, während der Phenolatsauerstoff O(4) des Vanillinrestes, der Iminstickstoff, der Carboxylatsauerstoff O(2) und ein koordiniertes Wasser O(5) die Grundfläche bilden. Diese Grundfläche ist fast vollständig eben (mittlere Abweichung 0.0338 Å), und das Vanadium ist um 0.5958 Å aus dieser Ebene herausgehoben.

Hier einige ausgewählte Bindungslängen und –winkel, die alle im erwarteten Bereich liegen (siehe auch Tabelle D.7.2, S. 80):

Tabelle D.2.4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für TyrVanVO <b>2c</b>			
<i>Bindungslängen</i>			
- = intramolekular; - - = Wasserstoffbrücken; ⋯ = $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung			
V-O(1)	1.5944(16)	O(1) - - O8'	3.028
V-O(2)	1.9773(16)	O(3) - - O(5)'	2.719
V-O(4)	1.9043(15)	O(3) - - O(6)'	2.746
V-O(5)	2.0077(16)	O(4) - - O8'	2.915
V-N	2.0341(18)	O(5) - - O8'	2.915
N-C(8)	1.467(3)	O(7) - - O8'	2.812
N-C(10)	1.291(3)	C(1) ⋯ O(4)'	3.344
O(2)-C(9)	1.285(3)	C(3) ⋯ N'	3.564
O(3)-C(9)	1.241(3)	C(4) ⋯ C(10)'	3.566
C(8)-C(9)	1.528(3)	C(5) ⋯ C(11)'	3.584
		C(6) ⋯ C(12)'	3.450
		C(13) ⋯ C(13)'	3.172
		C(11) ⋯ C(17)'	3.485
<i>Bindungswinkel</i>			
O(1)-V-O(2)	107.95(7)	O(4)-V-N	87.79(7)
O(1)-V-O(4)	109.76(7)	O(5)-V-N	147.61(8)
O(1)-V-O(5)	108.55(8)	O(2)-V-O(4)	141.97(7)
O(1)-V-N	103.72(8)	O(2)-V-O(5)	88.83(7)
O(2)-V-N	78.63(7)	O(4)-V-O(5)	83.98(7)

Der Oxoligand O(1), das koordinierte Wassermolekül O(5), der nicht koordinierte Carboxylsauerstoff O(3), der Tyrosinsauerstoff O(6), der Phenolatsauerstoff O(4) und Methoxisauerstoff O(7) des Vanillinrestes, und der Sauerstoff O8 aus dem Kristallwasser bilden ein komplexes dreidimensionales Netzwerk unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb. D 20 und Tabelle D.2.4 auf der vorigen Seite). Die kleinste Einheit ist ein über Wasserstoffbrücken zwischen dem koordinierten Wasser O(5) und dem nicht koordinierten Carboxylsauerstoff O(3) verknüpftes Dimer. Ein Molekül der *R*- und der *S*- Form stehen dabei in *anti*-Konformation zueinander:

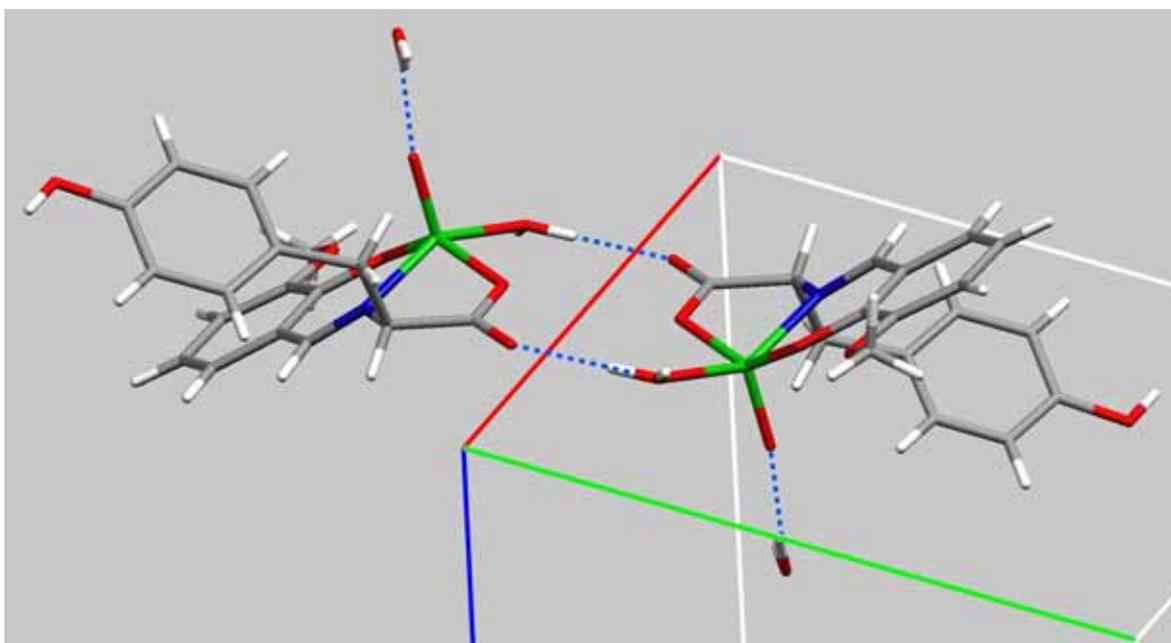


Abb. D 20: Dimer im TyrVanVO **2c**

Die beiden Moleküle eines Dimers sind über das Kristallwasser O8 mit anderen Molekülen verknüpft, indem O8 Wasserstoffbrückenbindungen zum Phenolatsauerstoff O(4) und Methoxisauerstoff O(7) des Vanillinrestes des einen Moleküls, und zum Oxoliganden O(1) des anderen Moleküls eingeht. Hierbei wechseln sich *R*- und *S*-Form miteinander ab. Diese Anordnung hat zur Folge, dass Vanillin-Schiffbasesystem und Tyrosinrest aus benachbarten Molekülen parallel zueinander stehen, und miteinander  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen können. (Es binden C(1)  $\cdots$  O(4)', C(4)  $\cdots$  C(10)', C(5)  $\cdots$  C(11)' und C(6)  $\cdots$  C(12)', Abstände siehe Tabelle D.2.1 auf der vorigen Seite).

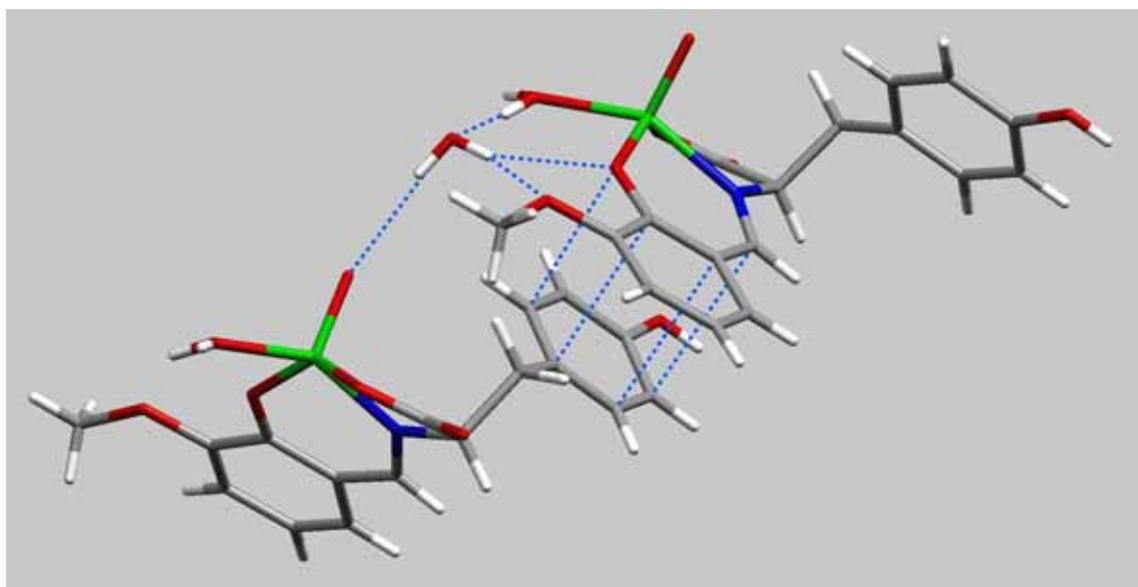


Abb. D 21: Wasserstoffbrücken und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im TyrVanVO **2c**

Ergänzt man nur die bereits beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen, die zu den Dimeren und den gezeigten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen führen, so erhält man eine gewellte Ebene. Abb. D 22 zeigt eine Aufsicht auf die Ebene mit den zugrunde liegenden Wasserstoffbrückenbindungen:

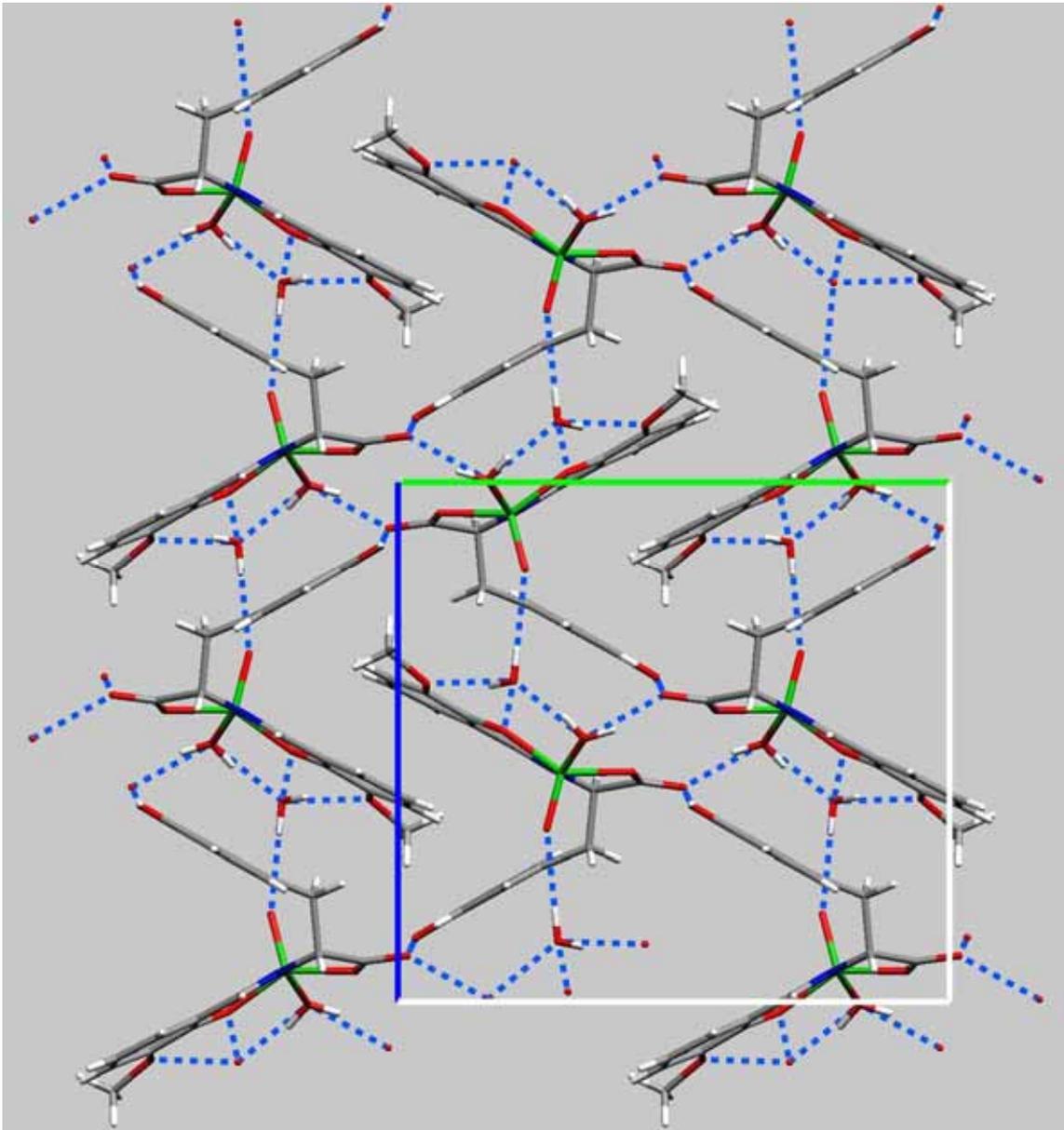


Abb. D 22: Blick entlang der a-Achse auf die Ebene in TyrVanVO **2c**

In diesen Ebenen treten weitere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf, indem sich die Vanillinreste auch zueinander parallel stellen, so dass der Sauerstoff der Methoxygruppe des einen Rings mittig über das benachbarte aromatische System zu liegen kommt. Der C(13)··C(13)'-Abstand beträgt 3.172 Å, der C(11)··C(17)'-Abstand 3.485 Å.

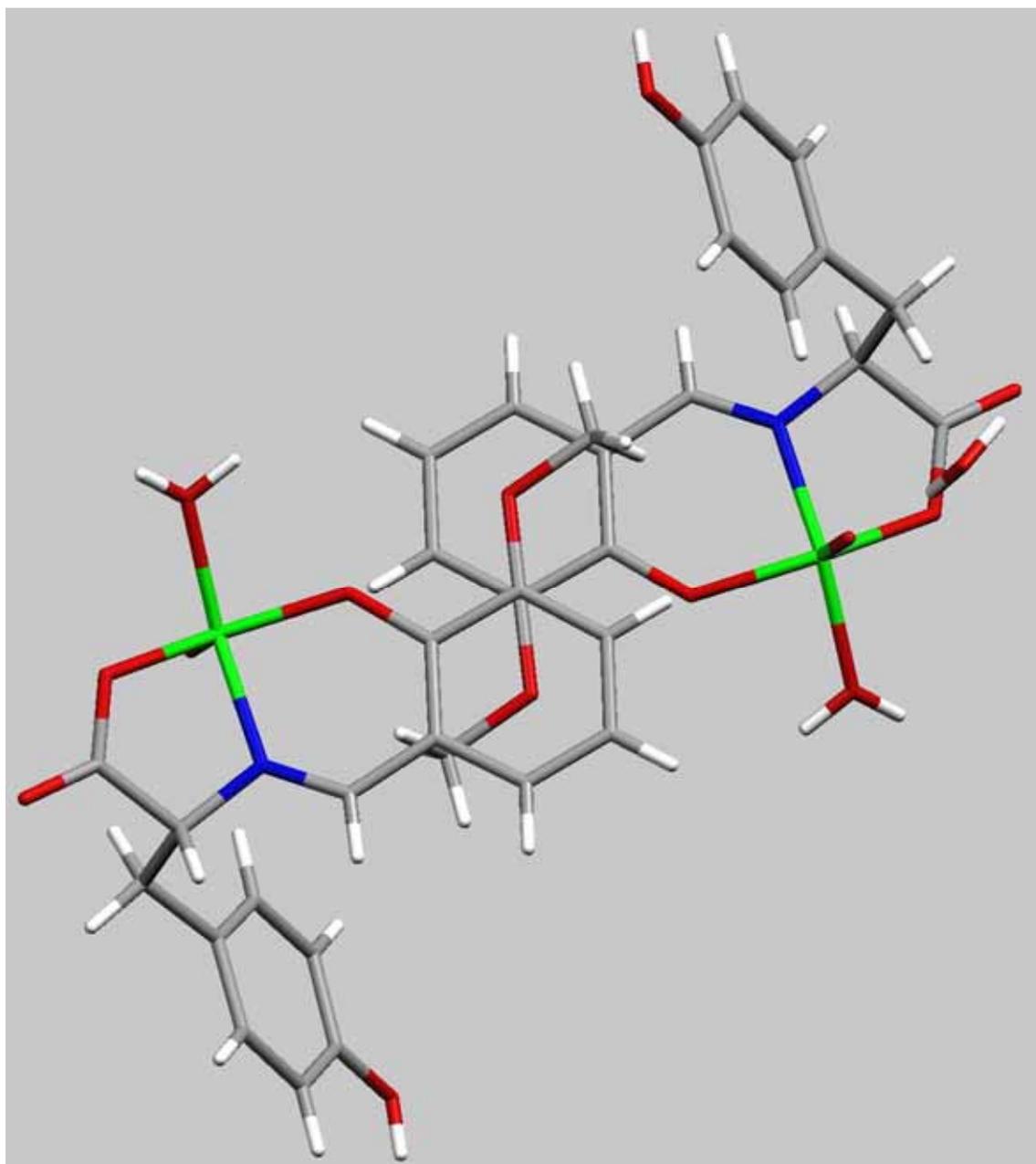


Abb. D 23: Weitere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im TyrVanVO **2c**

Untereinander sind diese gewellten Ebenen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Tyrosinsauerstoff O(6) und dem nicht koordinierten Carboxylsauerstoff O(3) verknüpft. Abb. D 24 zeigt einen Querschnitt durch eine solche Ebene mit den herausragenden Wasserstoffbrückenbindungen:

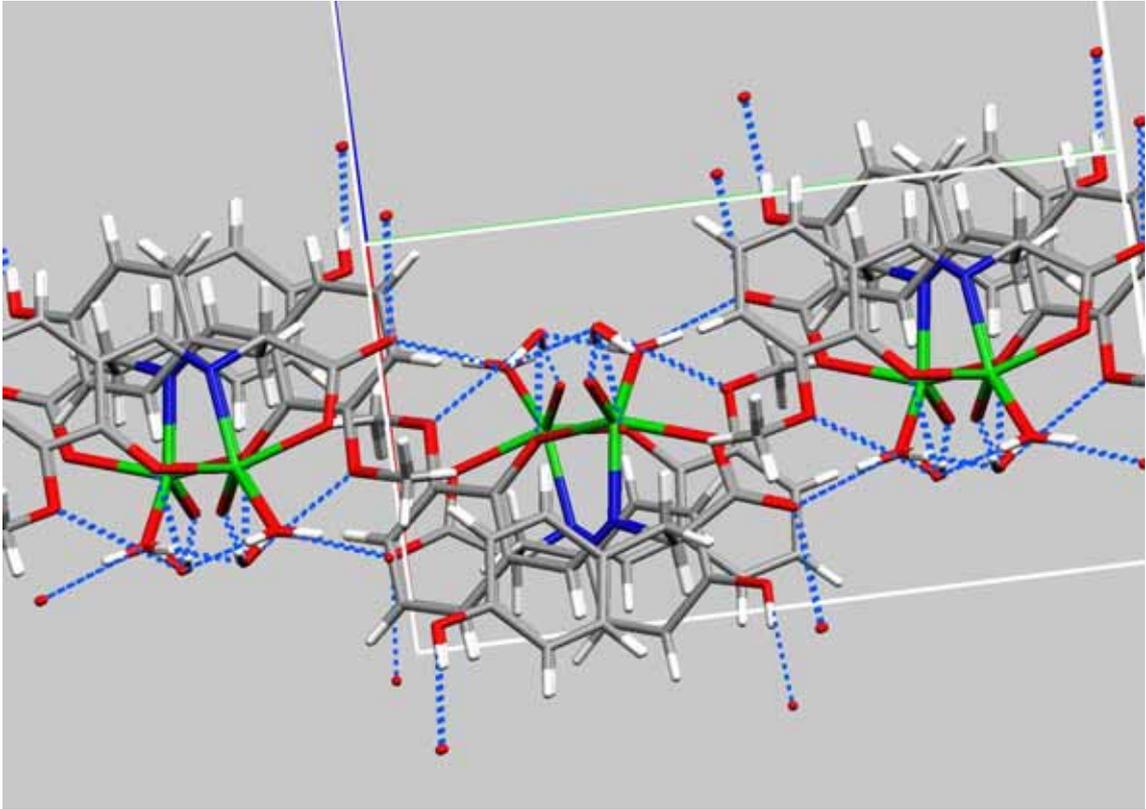


Abb. D 24: Querschnitt durch eine gewellte Ebene im TyrVanVO **2c**

### D.2.3 Umsetzung von Tyrosin mit Salicylaldehyd

Bei der Umsetzung von Sal und *L*-Tyrosinethylester-Hydrochlorid mit Vanadylsulfat wurde ein silbergrauer Feststoff **3a** erhalten, der mittels Elementaranalyse, FAB-MS, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurde. Das IR entspricht den Erwartungen. Das FAB-MS dagegen zeigt neben einem intensiven Peak bei 348 (M-2H)<sup>+</sup> nur einen sehr schwachen Molekülpeak bei 351 (M+H)<sup>+</sup>, der auch aus der Matrix (dem als Lösungsmittel verwendeten meta-Nitrobenzylalkohol) stammen könnte.

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart von gut zwei Molekülen Kristallwasser pro Formeleinheit.

Aus heißem Ethanol wurden auch dunkelgraue Kristalle **3b** erhalten, die aber nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das ebenfalls aufgenommene Pulverdiffraktogramm konnte noch nicht gelöst werden (s. Abb. D 41 S. 82).

Das IR-Spektrum von **3b** ist bis auf zwei zusätzliche schwache Banden (1716 und 1695 cm<sup>-1</sup>) identisch mit dem von **3a**.

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart von zwei Molekülen Ethanol pro Formeleinheit, wobei berechneter und gefundener Wasserstoffgehalt jedoch um einen ganzen Prozentpunkt voneinander abweichen. Dementsprechend überrascht es nicht, dass die DTA nur die Hälfte des erwarteten Gewichtsverlustes anzeigt. Die genaue Zusammensetzung der Verbindung **3b** ist also nicht gesichert.

Deshalb hier nur ein Strukturvorschlag für **3a** (s. auch Abschnitt D.10.2.1, S. 100):

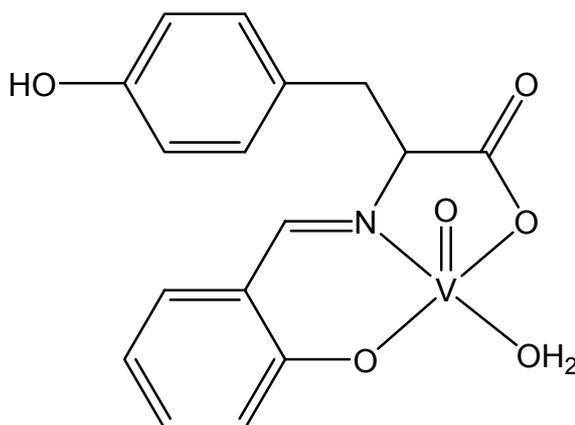


Abb. D 25: Strukturvorschlag für TyrSalVO **3a**

### D.3 Umsetzungen mit Serin

#### D.3.1 Umsetzung von *L*-Serin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd

Bei der Umsetzung von Naph und *L*-Serin mit Vanadylsulfat wurde ein moosgrüner Feststoff **4** erhalten, der mittels Elementaranalyse, FAB-MS, DTA, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurde.

FAB-MS und IR entsprechen den Erwartungen. Laut Elementaranalyse enthält die Verbindung ein Wassermolekül neben 1/24 Naph und 1/12 Natriumsulfat pro Formeleinheit. Dies stimmt mit dem Ergebnis der DTA überein.

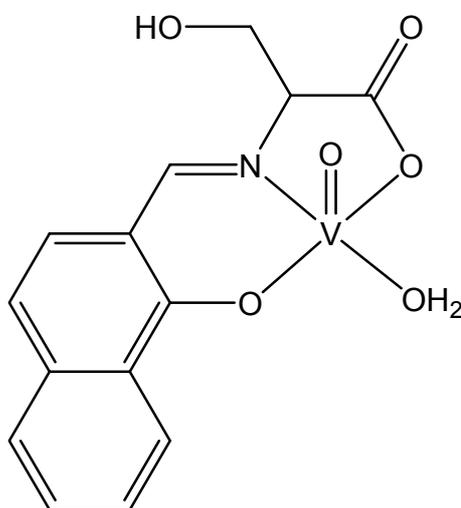


Abb. D 26: Strukturvorschlag für SerNaphVO **3a**

#### D.3.2 Umsetzung von *L*-Serin mit *o*-Vanillin

Bei der Umsetzung von Van und *L*-Serin mit Vanadylsulfat wurde ein schwarzgrüner Feststoff **5** erhalten, der mittels Elementaranalyse, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurde. Es wurden auch dunkelgrüne Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Verbindung SerVanVO **5** kristallisiert mit zwei Kristallwassern in der triklinen zentrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten in der Zelle (s. Abb. G 10 auf S

196). Das Vanadium ist quadratisch pyramidal koordiniert, wobei der Oxoligand die apikale Position einnimmt, während der Phenolatsauerstoff, der Iminstickstoff, der Carboxylatsauerstoff und ein koordiniertes Wasser die Grundfläche bilden. Diese Grundfläche ist fast vollständig eben (mittlere Abweichung 0.0488 Å), und das Vanadium ist um 0.5798 Å aus dieser Ebene herausgehoben. Die Ebene des Vanillinrings ist um 3.5° von dieser idealen Ebene abgewinkelt.

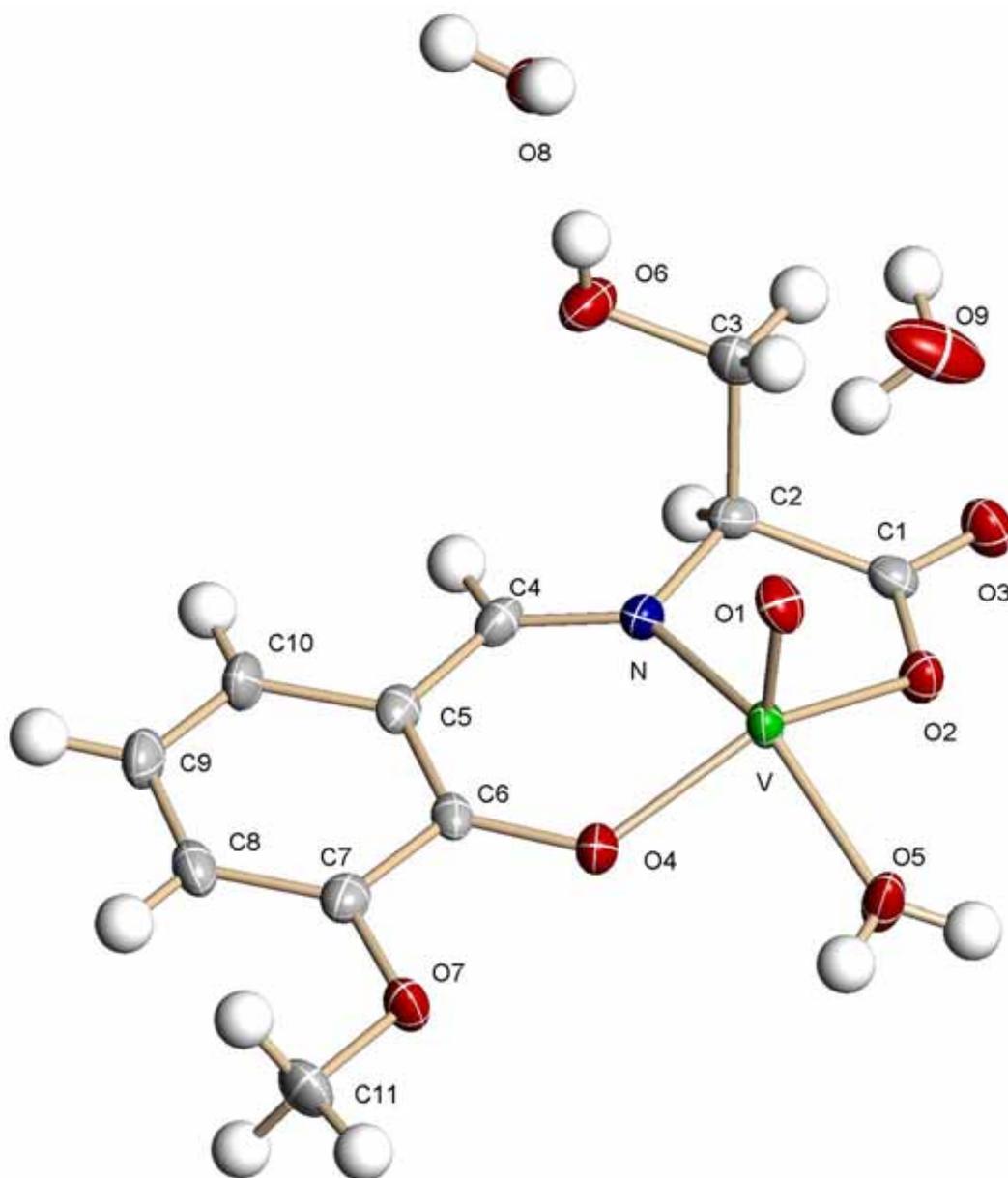


Abb. D 27: Asymmetrische Einheit von SerVanVO 5

Der Oxoligand O1, das koordinierte Wassermolekül O5, der nicht koordinierte Carboxylsauerstoff O3, der koordinierte Carboxylsauerstoff O2, der Serinsauerstoff O6, der Phenolatsauerstoff O4 und Methoxisauerstoff O7 des Vanillinrestes, und die Sauerstoffe O8 und O9 aus dem Kristallwasser bilden ein komplexes dreidimensionales Netzwerk über Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb. D 29 auf Seite 67 und Tabelle D.3.1 auf der nächsten Seite). Die kleinste Einheit ist ein über Wasserstoffbrücken zwischen dem koordinierten Wasser O5 und dem koordinierten Carboxylsauerstoff O2 verknüpftes Dimer. Ein Molekül der *R*- und der *S*- Form stehen dabei in *anti*-Konformation zueinander:

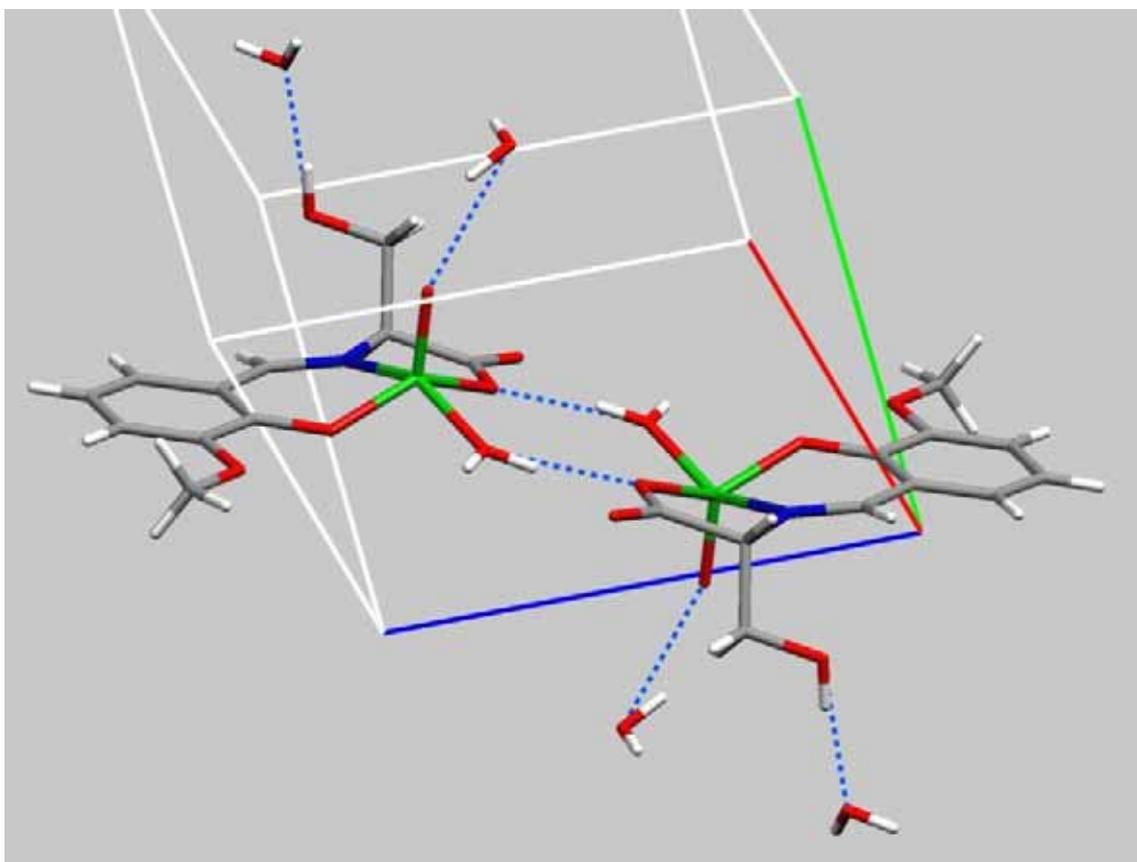


Abb. D 28: Dimer von SerVanVO 5 mit Wasserstoffbrückenbindungen

Die Bindungslängen und –winkel in SerVanVO **5** sind alle im für diese Verbindungen typischen Bereich (siehe auch Tabelle D.7.2, S. 80). Hier einige ausgewählte Abstände:

Tabelle D.3.1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für SerVanVO <b>5</b>			
<i>Bindungslängen</i>			
- = intramolekular; - - = Wasserstoffbrücken; ⋯ = $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung			
V-O1	1.596(3)	O4 - - O8'	2.954
V-O2	1.972(3)	O5 - - O8'	2.638
V-O4	1.894(3)	O6 - - O8	2.750
V-O5	1.979(3)	O7 - - O8'	2.915
V-N	2.022(3)	O8 - - O9'	2.689
N-C2	1.456(5)	O2 ⋯ C9'	3.339
N-C4	1.292(5)	C1 ⋯ C8'	3.250
O2-C1	1.302(4)	C2 ⋯ C7'	3.553
O3-C1	1.216(5)	N ⋯ C6'	3.455
C1-C2	1.528(5)	C4 ⋯ O4'	3.216
O1 - - O9	2.843	C5 ⋯ C11'	3.521
O2 - - O5'	2.667	C7 ⋯ C7'	3.501
O3 - - O9'	2.795		
<i>Bindungswinkel</i>			
O1-V-O2	107.95(7)	O4-V-N	87.79(7)
O1-V-O4	109.76(7)	O5-V-N	147.61(8)
O1-V-O5	108.55(8)	O2-V-O4	141.97(7)
O1-V-N	103.72(8)	O2-V-O5	88.83(7)
O2-V-N	78.63(7)	O4-V-O5	83.98(7)

Die beiden Moleküle eines Dimers sind über das Kristallwasser O8 und O9 mit anderen Dimeren zu Treppen verbunden, indem O8, das mit dem Serinsauerstoff O6 verknüpft ist, Wasserstoffbrückenbindungen zum Phenolatsauerstoff O4 und Methoxisauerstoff O7 des Vanillinrestes des nächsten Moleküls eingeht, während O9, das mit dem Oxoliganden O1 verknüpft ist, Wasserstoffbrückenbindungen zum koordinierten Carboxylatsauerstoff O2 eingeht. Diese Wasserstoffbrückenbindungen liegen jeweils in jeder Hälfte der Dimere vor, wobei immer die *R*- bzw. die *S*- Formen untereinander verbrückt sind:

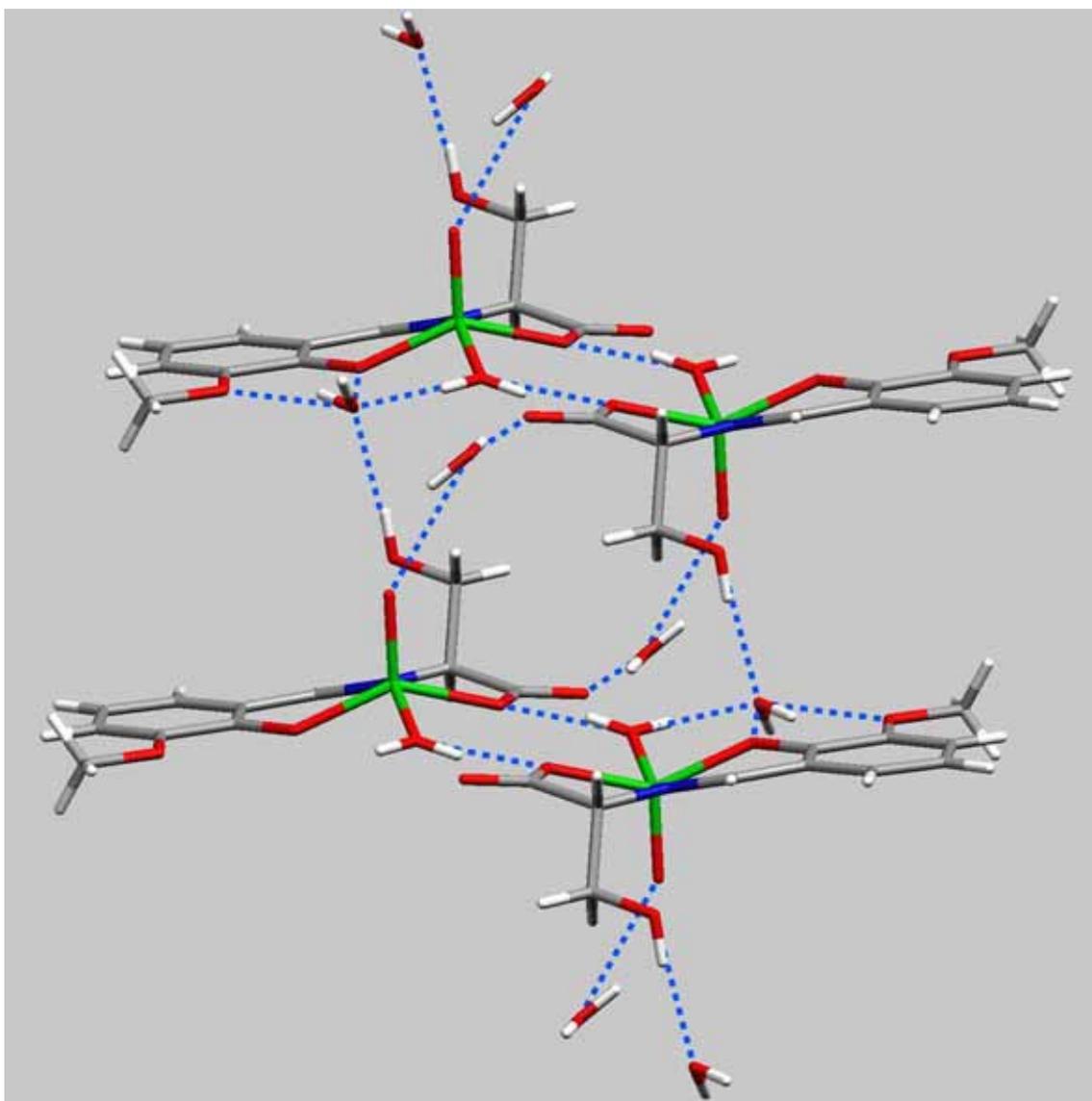


Abb. D 29: Tetramer von SerVanVO 5

Die Abb. D 30 zeigt eine Seitenansicht zweier Tetramere aus Abb. D 29, wobei die Blickrichtung jetzt nicht mehr von vorne, sondern von rechts ist. Die verknüpfenden Wassermoleküle und die Tetramere der nächsten Treppe sind nicht eingezeichnet. Da die Vanadyleinheit und der Serinrest wie Abstandshalter wirken, entstehen treppenartige Bänder.

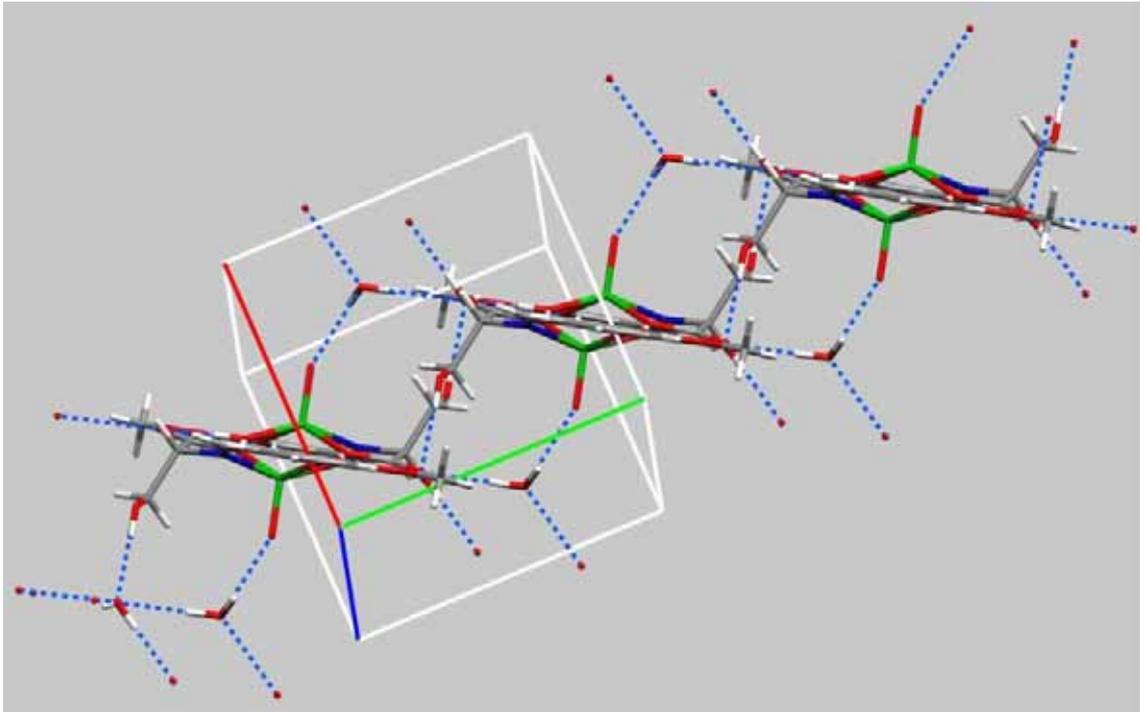


Abb. D 30: Verknüpfung der Tetramere in SerVanVO 5

Die entstandenen Treppen sind nur um die Breite eines Monomers gegeneinander verschoben, und sind über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen O8 und O9 verknüpft.

Zur Verdeutlichung sind in Abb. D 31 die verknüpfenden Wassermoleküle zusammen mit Tetrameren aus der nächsten Treppe eingezeichnet:

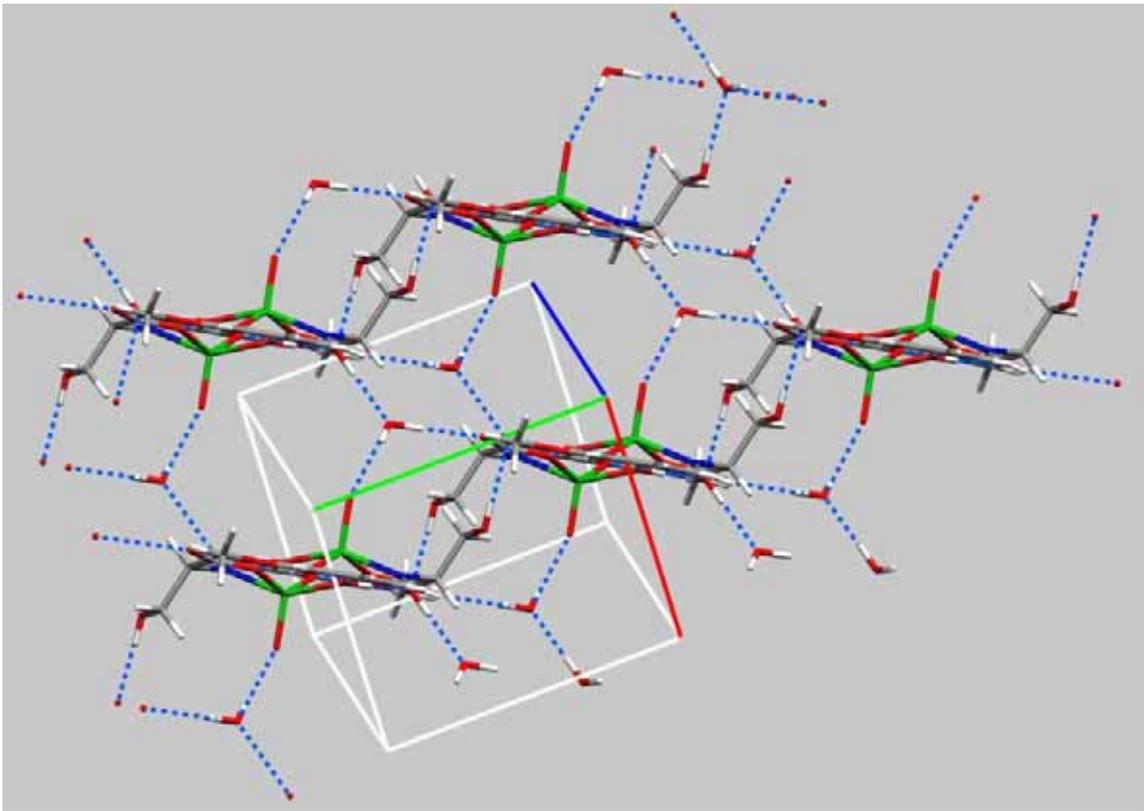


Abb. D 31: Die Tetramere im SerVanVO 5 bilden Schichten

Da diese Treppen fast exakt übereinander liegen, ergibt sich am Ende eine geneigte Schicht, die nur die Breite eines Dimers besitzt. Untereinander sind diese Schichten über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verknüpft, indem die Vanillinreste einer Schicht wie die Zähne eines Kamms in die Lücken der benachbarten Schicht greifen:

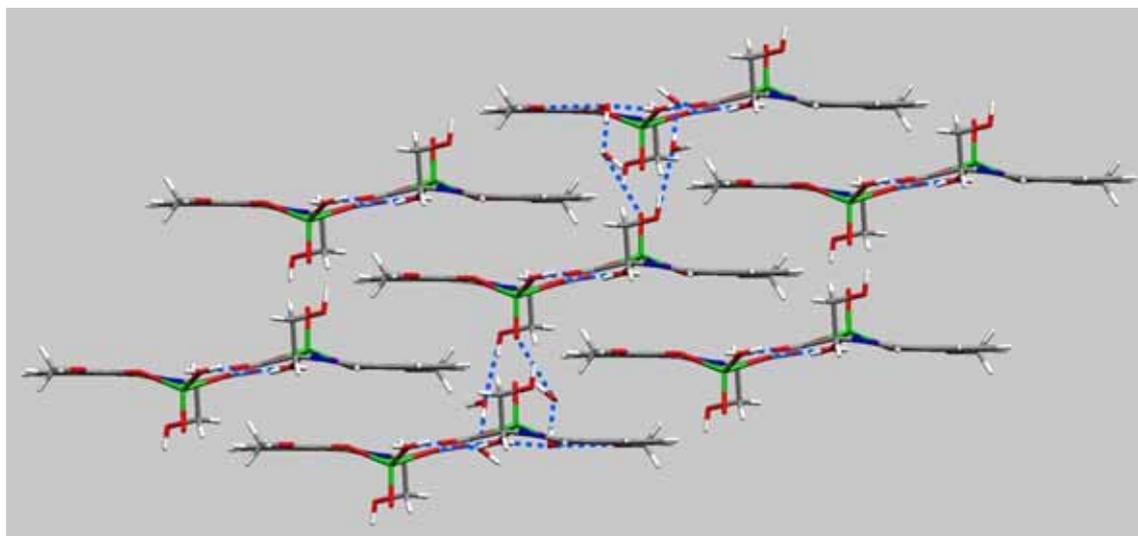


Abb. D 32: Anordnung der Schichten zueinander im SerVanVO 5

Dadurch ergeben sich zwei verschiedene Wechselwirkungen, da jeder Vanillinrest der einen Schicht zwischen zwei unterschiedlich angeordneten Molekülen der anderen Schicht zu liegen kommt.

Dort, wo zwei der Schichten so tief ineinander greifen, dass der Vanillinrest unter dem Vanadiumzentrum des Nachbarmoleküls liegt, bilden sich  $\pi$ - $\pi$ -Dimere, deren Abstände z.T. kleiner als die Summe der van der Waals-Radien sind. Dabei handelt es sich einmal um den Abstand zwischen dem Schiffbasekohlenstoff C(4) und dem Phenolatsauerstoff O(4)', der 3.216 Å beträgt, und den Abstand zwischen dem Carboxylkohlenstoff C(1) und einem der Kohlenstoffe C(8)' des Vanillinrings, der 3.250 Å beträgt (siehe Abb. D 33 auf der nächsten Seite).

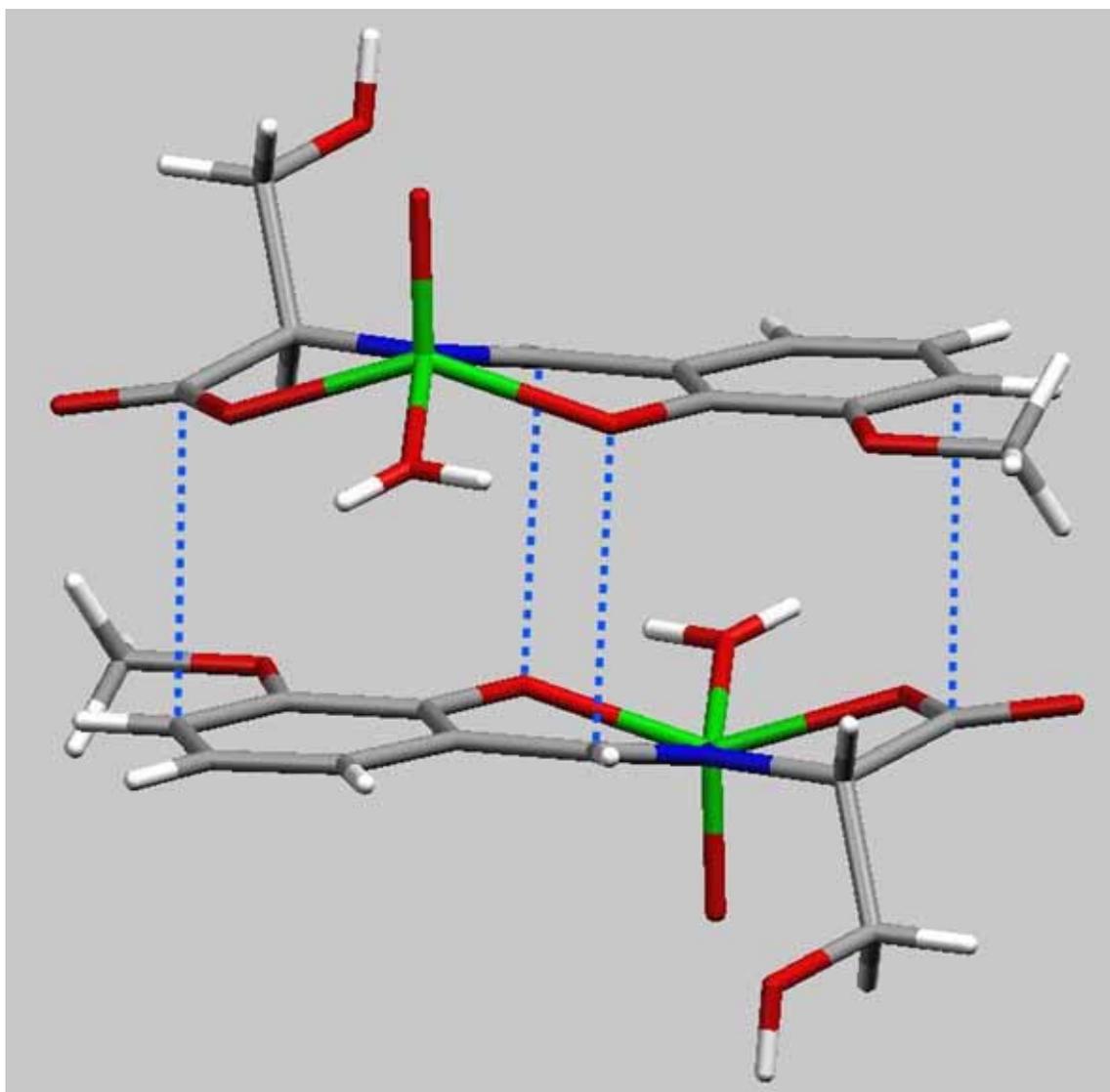


Abb. D 33:  $\pi$ - $\pi$ -Dimere zwischen den Schichten im SerVanVO 5

Dort wo zwei Vanillinreste direkt aufeinander treffen, liegen die beiden Kohlenstoffe C(7) und C(7)' fast senkrecht übereinander (Abstand von 3.504 Å), und die Methoxigruppe ordnet sich so an, dass der Sauerstoff mittig über dem anderen Vanillinring liegt. Die Methylgruppe C(11) liegt dann wieder über dem Kohlenstoff C(5)', mit einem Abstand von 3.521 Å.

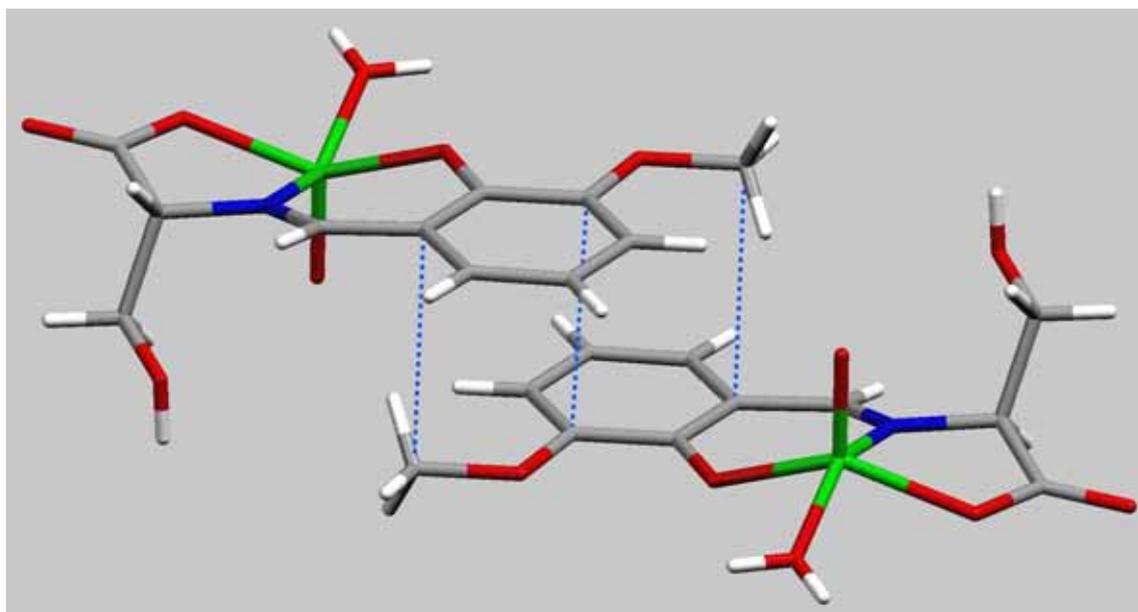


Abb. D 34:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Vanillinringen im SerVanVO 5

### D.3.3 Umsetzung von *L*-Serin mit Salicylaldehyd

Bei der Umsetzung von Sal und *L*-Serin mit Vanadylsulfat wurde ein dunkelgrüner Feststoff **6** erhalten, der mittels Elementaranalyse, FAB-MS, DTA, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurde.

FAB-MS und IR entsprechen den Erwartungen. Laut Elementaranalyse enthält die Verbindung 0.5 THF und 1/8 Natriumsulfat pro Formeleinheit. Dies stimmt nicht ganz mit dem Ergebnis der DTA überein, die nur die Gegenwart von 0.25 THF pro Formeleinheit anzeigt.

Die EPR-Ergebnisse sprechen für eine Absättigung der Koordinationssphäre mit einem Wassermolekül (s. Kapitel D.10.2.1, S. 100), obwohl das Spektrum in THF aufgenommen wurde. Daher ein „unspezifischer“ Strukturvorschlag für **6** in Lösung (Abb. D 35, oben), und ein weiterer für eine Struktur im Feststoff (Abb. D 35, unten).

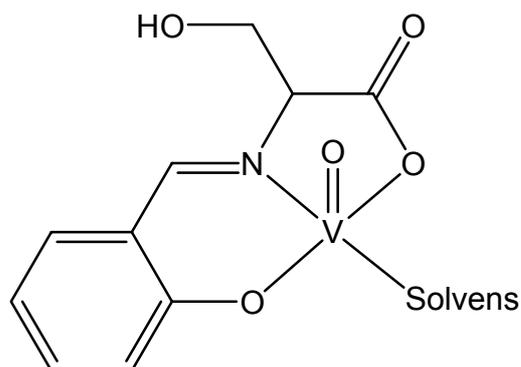
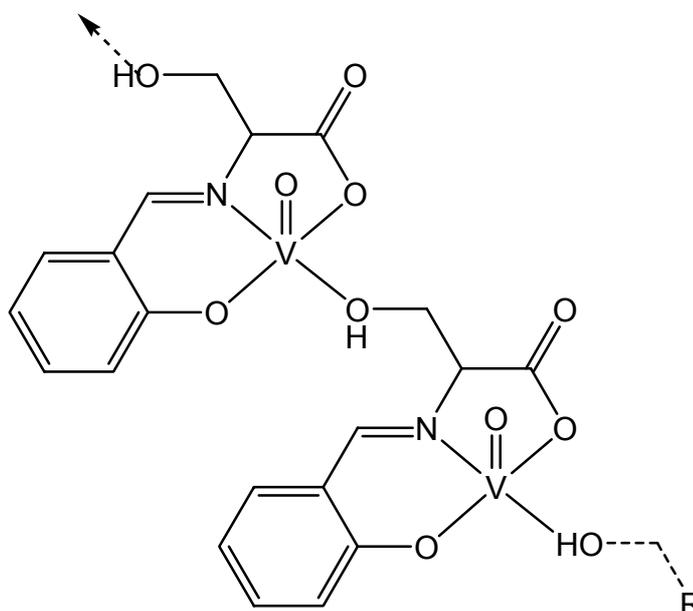


Abb. D 35: Strukturvorschläge für SerSalVO **6** in Lösung (oben)  
und im Feststoff (unten)



## D.4 Umsetzungen mit *L*-Threonin

Bei der Umsetzung von *L*-Threonin mit den Aldehyden und Vanadylsulfat wurden grüne Feststoffe **7** - **9** erhalten, die mittels Elementaranalyse, FAB-MS, DTA, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurden. IR und FAB-MS entsprechen den Erwartungen. Für Begründung der Strukturvorschläge siehe Kapitel D 10.2.1 auf S. 100.

### D.4.1 Umsetzung von *L*-Threonin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd

Laut Elementaranalyse enthält die grünlichbraune Verbindung ThreoNaphVO **7** ein Molekül Wasser und 0.25 THF pro Formeleinheit, die DTA zeigt jedoch weniger als 0.5 Moleküle Wasser oder weniger als 1/8 THF pro Formeleinheit an.

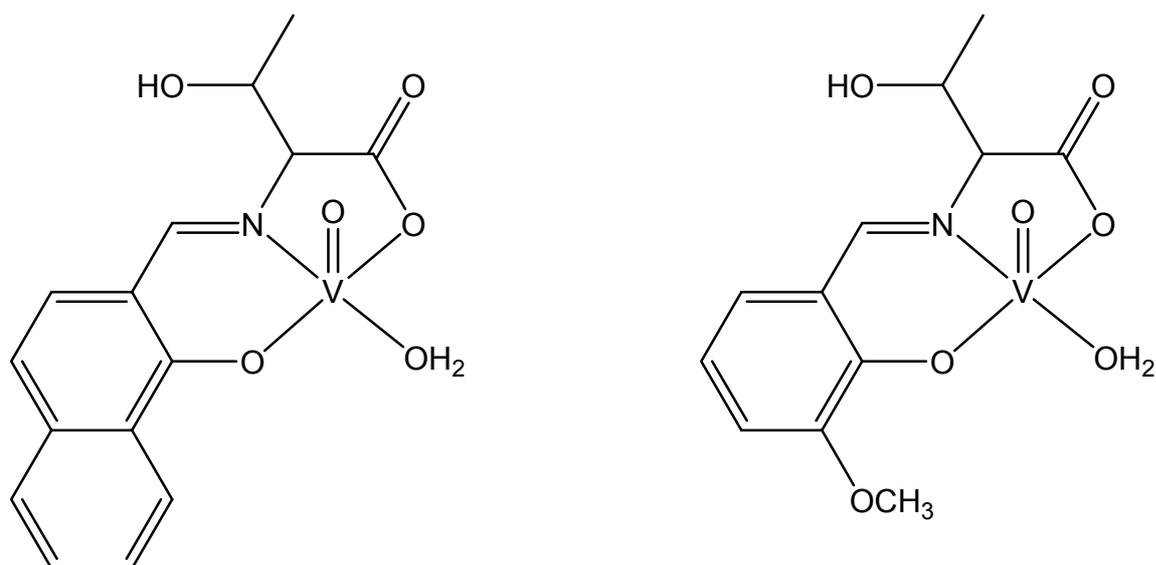


Abb. D. 36: Strukturvorschlag für ThreoNaphVO **7** (links)  
und ThreoVanVO **8** (rechts)

### D.4.2 Umsetzung von *L*-Threonin mit *o*-Vanillin

Laut Elementaranalyse enthält die dunkelgrüne Verbindung ThreoVanVO **8** ein Molekül Wasser neben 0.25 THF pro Formeleinheit, was von der DTA weitgehend bestätigt wird.

### D.4.3 Umsetzung von *L*-Threonin mit Salicylaldehyd

Laut Elementaranalyse enthält die dunkelgrüne Verbindung ThreoSalVO **9** 0.5 Moleküle Wasser neben 1/8 THF pro Formeleinheit, was von der DTA gut bestätigt wird.

Die EPR-Ergebnisse sprechen für eine Absättigung der Koordinationssphäre mit einem Wassermolekül (siehe S. 102), obwohl das Spektrum in THF aufgenommen wurde. Daher ein „unspezifischer“ Strukturvorschlag für **9** in Lösung (Abb. D 37, oben), und ein weiterer für eine Struktur im Feststoff (Abb. D 37, unten).

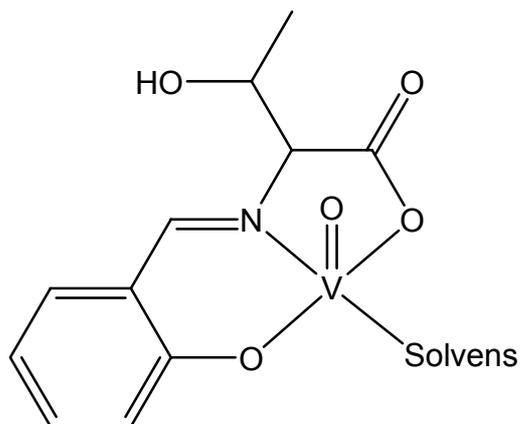
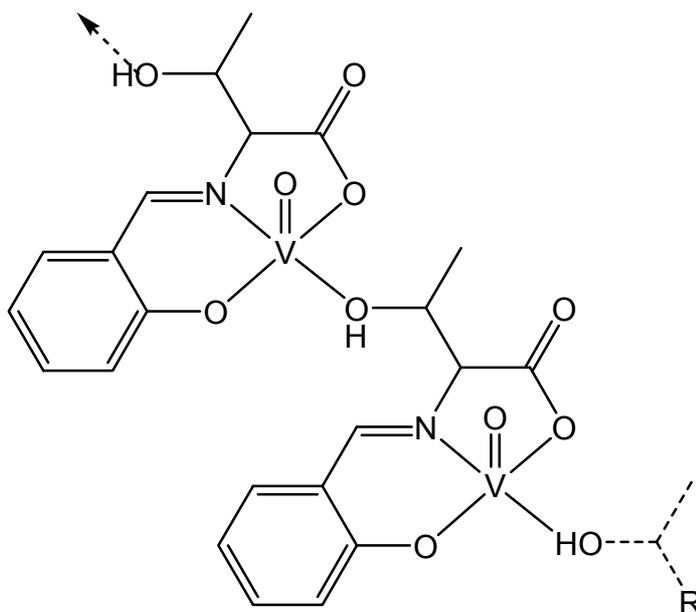


Abb. D 37: Strukturvorschläge für ThreoSalVO **9** in Lösung (oben) und im Feststoff (unten)



## D.5 Umsetzungen mit Glycyl-L-Tyrosin

Bei der Umsetzung von Glycyl-L-Tyrosin mit den Aldehyden und Vanadylsulfat wurden grüne Feststoffe **10a** - **12** erhalten, die, falls nicht anders vermerkt, mittels Elementaranalyse, FAB-MS, DTA, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurden. IR und FAB-MS entsprechen den Erwartungen. Die Strukturvorschläge für die Komplexe der Dipeptide werden ausführlich im Kapitel D.10.2.2 ab S.104 erklärt. Deshalb hier nur Querverweise.

### D.5.1 Umsetzung von Glycyl-L-Tyrosin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd

Bei der Umsetzung von Naph und Glycyl-L-Tyrosin mit Vanadylsulfat wurden aus zwei unterschiedlich aufgearbeiteten Ansätzen zwei Feststoffe erhalten, die sich in Farbe, Solvensgehalt und hauptsächlich den EPR-Eigenschaften unterscheiden:

Ein graugrüner Feststoff **10a**, der laut Elementaranalyse ein Wassermolekül neben 3/8 THF pro Formeleinheit enthält, und weiter mittels IR, und EPR charakterisiert wurde. Die Substanz zeigt ein  $A_{\parallel}$  von  $165.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Strukturvorschlag s. Abb. D 59 auf S.112.

Ein mittelgrüner Feststoff **10b**, der laut Elementaranalyse kein Wassermolekül enthält, aber 3/8 THF pro Formeleinheit, was von der DTA bestätigt wird. Die Substanz zeigt ein  $A_{\parallel}$  von  $170.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Strukturvorschlag s. Abb. D 60 auf S.112.

### D.5.2 Umsetzung von Glycyl-L-Tyrosin mit o-Vanillin

Laut Elementaranalyse enthält die mittelgrüne Verbindung GlyTyrVanVO **11** ein Molekül Methanol pro Formeleinheit, was von der DTA nicht bestätigt wird. Die DTA zeigt zahlreiche niedrige Stufen, die vermutlich aus der Basislinie stammen, aber auch die Rohdaten (vor Abzug der Basislinie) zeigen nur etwa die Hälfte des erwarteten Gewichtsverlustes. Strukturvorschlag s. Abb. D 62 auf S. 115.

### D.5.3 Umsetzung von Glycyl-L-Tyrosin mit Salicylaldehyd

Laut Elementaranalyse enthält die dunkelgrüne Verbindung GlyTyrSalVO **12** 7/8 Moleküle Wasser und 1/8 THF pro Formeleinheit. Eine DTA wurde, ebenso wie ein UV-Vis-Spektrum, nicht angefertigt. Strukturvorschlag s. Abb. D 62 auf S. 115

## D.6 Umsetzungen mit *L*-Serylglycin

Bei der Umsetzung von *L*-Serylglycin mit den Aldehyden und Vanadylsulfat wurden grüne Feststoffe **13** - **15** erhalten, die, falls nicht anders vermerkt, mittels Elementaranalyse, FAB-MS, DTA, IR, EPR und UV-Vis charakterisiert wurden. IR und FAB-MS entsprechen den Erwartungen. Die Strukturvorschläge für die Komplexe der Dipeptide werden ausführlich im Kapitel D.10.2.2 ab S.104 erklärt. Deshalb hier nur Querverweise.

### D.6.1 Umsetzung von *L*-Serylglycin mit 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd

Laut Elementaranalyse enthält die mittelgrüne Verbindung SerGlyNaph **13** kein koordiniertes Wasser, aber 0.25 Methanol pro Formeleinheit, was von der DTA bestätigt wird. Strukturvorschläge s. Abb. D 63, S. 117 und Abb. D 64, S. 118.

### D.6.2 Umsetzung von *L*-Serylglycin mit *o*-Vanillin

Laut Elementaranalyse enthält die moosgrüne Verbindung SerGlyVanVO **14** weder koordiniertes Wasser noch anderes Solvens, was von der DTA bestätigt wird. Ein UV-Vis-Spektrum wurde nicht aufgenommen. Strukturvorschlag s. Abb. D 65 auf S. 119.

### D.6.3 Umsetzung von *L*-Serylglycin mit Salicylaldehyd

Laut Elementaranalyse enthält die graugrüner Verbindung SerGlySalVO **15** ein koordiniertes Wasser, sowie weitere 7/8 Wasser pro Formeleinheit. Die DTA zeigt aber nur etwa die Hälfte des erwarteten Gewichtsverlustes. Strukturvorschlag s. Abb. D 66 auf S. 120.

## D.7 Vergleich der Kristallstrukturen

In allen vier Kristallstrukturen ist das Vanadium mit einem identischen Donorsatz koordiniert. Entsprechend ähnlich sind die Abmessungen der quadratisch-pyramidalen  $\{VO(H_2O)O_2N\}$ -Einheiten. Hier zum direkten Vergleich in Tabelle D.7.1 noch einmal die wichtigsten Bindungslängen der vier gelösten Kristallstrukturen und in Tabelle D.7.2 auf der nächsten Seite die Daten einiger Vergleichsstrukturen, die im Kapitel B.2 (S.9), vorgestellt wurden:

Abstand [Å]	<i>D</i> -TyrNaphVO <b>1a</b>	<i>L</i> -TyrNaphVO <b>1b</b>	TyrVanVO <b>2c</b>	SerVanVO <b>5</b>
V=O	1.582(2)	1.578(2)	1.5944(16)	1.596(3)
V-O-C=O	1.988(2)	1.9825(19)	1.9773(16)	1.972(3)
V-N	2.016(2)	2.019(2)	2.0341(18)	2.022(3)
V-O-Ar	1.909(2)	1.9101(19)	1.9043(15)	1.894(3)
V-OH <sub>2</sub>	2.001(2)	1.996(2)	2.0077(16)	1.979(3)
V-Ebene	0.587	0.5878	0.5958	0.5798

Tabelle D.7.1: Übersicht der wichtigsten Strukturdaten

In allen Kristallstrukturen dieser Arbeit findet sich als eine der kleinsten Untereinheiten ein Dimer, deren monomere Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem koordinierten Wasser und dem Carboxylatrest verknüpft sind. Die Vanadyleinheiten stehen jeweils in *anti*-Position zueinander, was im *D*- bzw. *L*-TyrNaphVO **1a**, **1b** auf eine Schraubenachse, im TyrVanVO **2c** und SerVanVO **5** auf lokale Inversionszentren zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Schraubenachse vernetzt sich ein TyrNaphVO-Molekül mit jeweils zwei gegenüberliegenden Molekülen, was die beschriebene Bandstruktur zur Folge hat. In den Vanillinkomplexen bilden sich reine Dimere, die dann über das zusätzliche Kristallwasser dreidimensional miteinander verknüpft sind. So ist ein Querschnitt der Bänder im TyrNaphVO **1b** der Anordnung der Moleküle im TyrVanVO **2c** und im SerVanVo **5** sehr ähnlich (Vergleiche Abb. D 38 auf der nächsten Seite). Im TyrNaphVO **1a**, **1b** handelt es sich aber um nur schwach untereinander vernetzte Bänder, im TyrVanVO **2c** und im SerVanVO **5** dagegen um Ebenen.

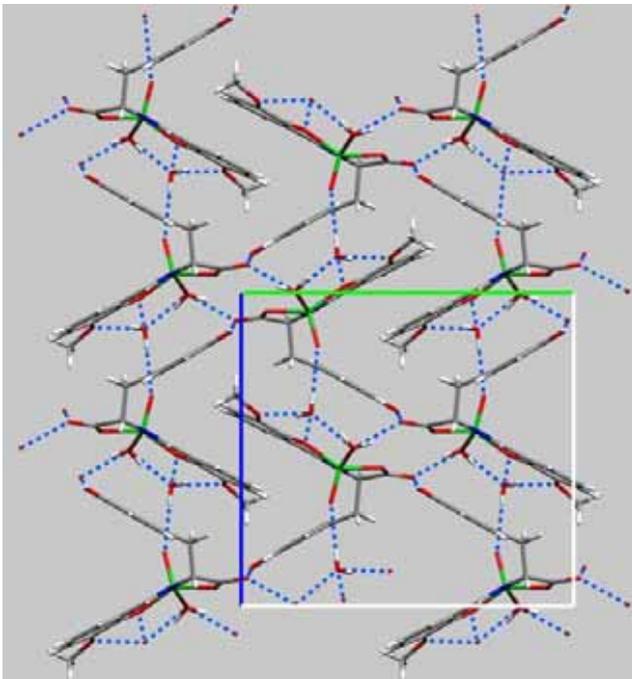
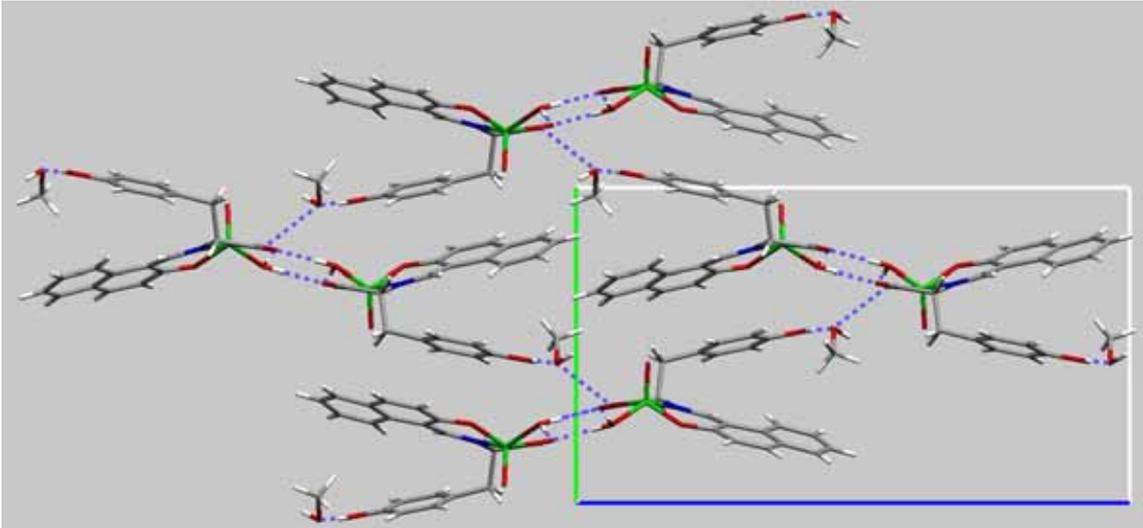
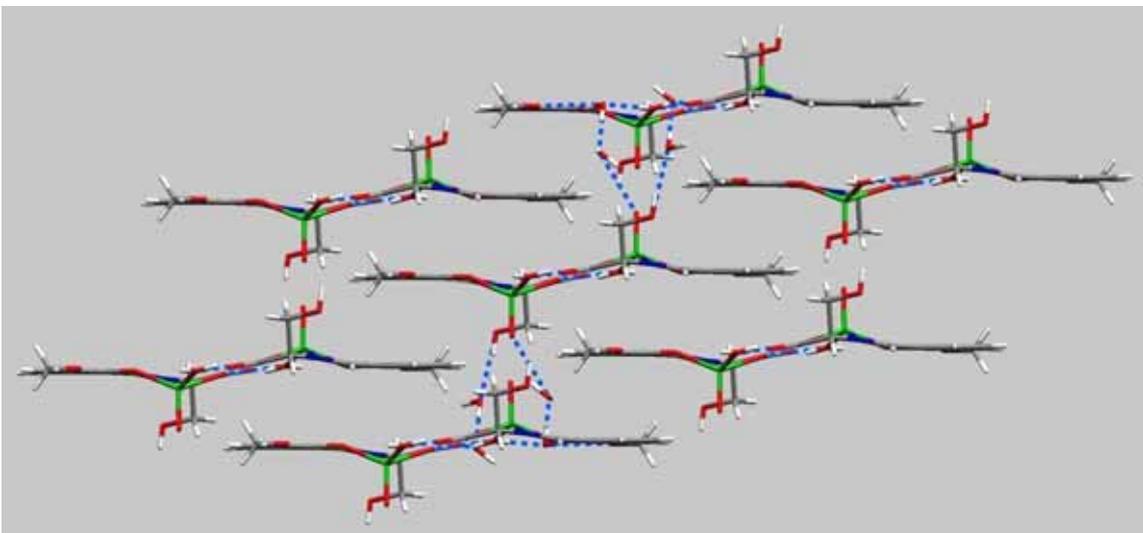


Abb. D 38: Übersicht der Kristallstrukturen von TyrNaphVO **1a** (oben, siehe auch Abb. D 7, S. 39), TyrVanVO **2c** (links, siehe auch Abb. D 22, S. 59) und SerVanVO **5** (unten, siehe auch Abb. D 32, S.70)



Abstand [Å]	HisNaphVO <sub>2</sub>	GlyVanVO	AlaSalVO	(SerVanVO) <sub>2</sub> -μ-O
V=O	1.604	1.577	1.578	1.602 / 1.604
V-O-C=O	2.006	2.009	1.980	1.959 / 1.942
V-N	2.163	2.058	2.046	2.119 / 2.108
V-O-Ar	1.890	1.923	1.911	1.846 / 1.845
V-OH <sub>2</sub>	---	2.002	2.003	2.352 / 2.270 *
V-μO	1.650 (Oxo-O)	---	---	1.775 / 1.807
V-Ebene	0.41	0.57	Nicht angegeben	0.316 / 0.290

\* H<sub>2</sub>O in axialer Position

Tabelle D.7.2: Strukturdaten verschiedener Komplexe aus Kapitel B.4

Vergleicht man den Vanadium(IV)komplex SerVanVO **5** mit dem Vanadium(V)-komplex (SerVanVO)<sub>2</sub>-μ-O, so zeigt der Vanadium(V)komplex einen etwas längeren Bindungsabstand zum Stickstoffatom, und eine Tendenz zu kürzeren Bindungslängen zu den geladenen Donorsauerstoffen des Carboxylats und des Phenolats als sie im SerVanVO auftreten. Dies liegt daran, dass die Oxovanadiumeinheit in der Oxidationsstufe V stärkere Bindungen zu den geladenen Donoratomen eingeht. Außerdem ist der Ionenradius etwas geringer, was auch dazu führt, dass das Vanadium dichter an der idealen Ebene (0.316 / 0.290 Å) sitzt als im Vanadium(IV)-komplex (0.5798 Å). Dies wird natürlich durch die verzerrt oktaedrische Koordination im (SerVanVO)<sub>2</sub>-μ-O noch verstärkt. Dort gibt es keinen freien Platz in der Basis der äquatorialen Ebene, da der verbrückende Sauerstoff diesen Platz beansprucht. Das Kristallwasser, das wir bereits aus den Vanillinkomplexen TyrVanVO **2c** und SerVanVO **5** kennen, bildet im (SerVanVO)<sub>2</sub>-μ-O nicht nur Wasserstoffbrückenbindungen zum Methoxi- und Phenolatsauerstoff, sondern belegt zusätzlich den Platz *trans* zur Oxogruppe des zweiten Zentrums, was eine Verdrillung der beiden Zentren gegeneinander zur Folge hat.

Von den Verbindungen *L*-TyrNaphVO **1b** und SerVanVO **5** wurden auch Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die gute Übereinstimmung mit den aus den Röntgenstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen zeigt auch, dass die Kristalle korrekt vermessen wurden und keine Zwillingsprobleme vorlagen.

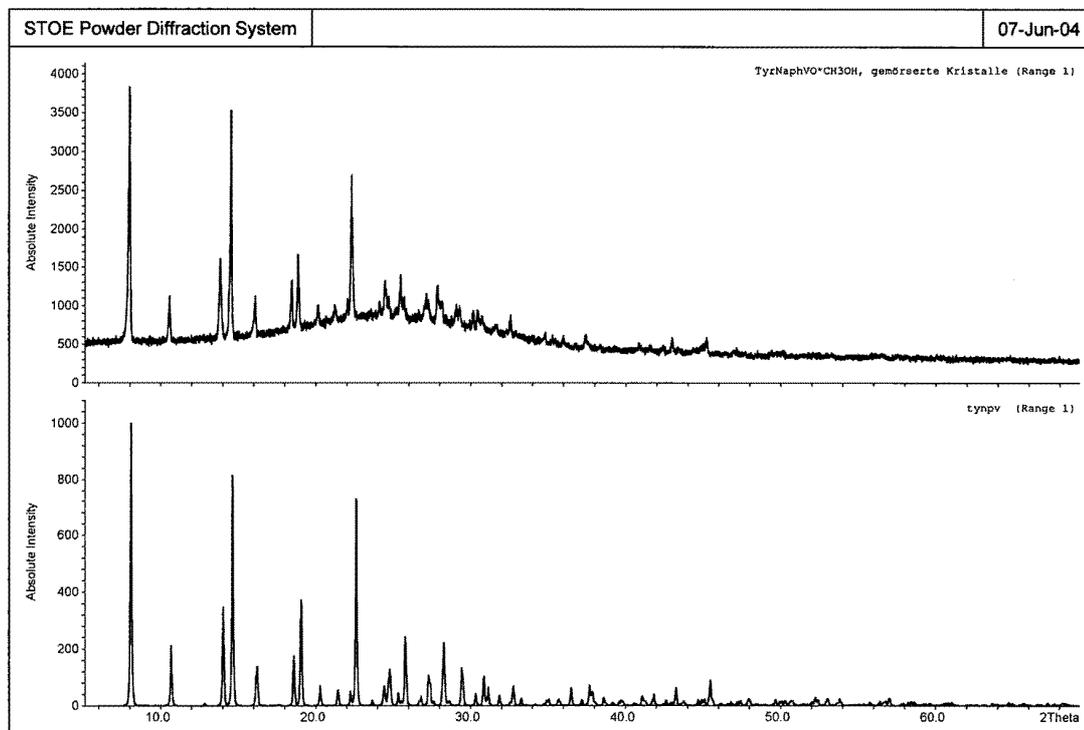


Abb. D 39 (oben): Diffraktogramm und Simulation von *L*-TyrNaphVO **1b**

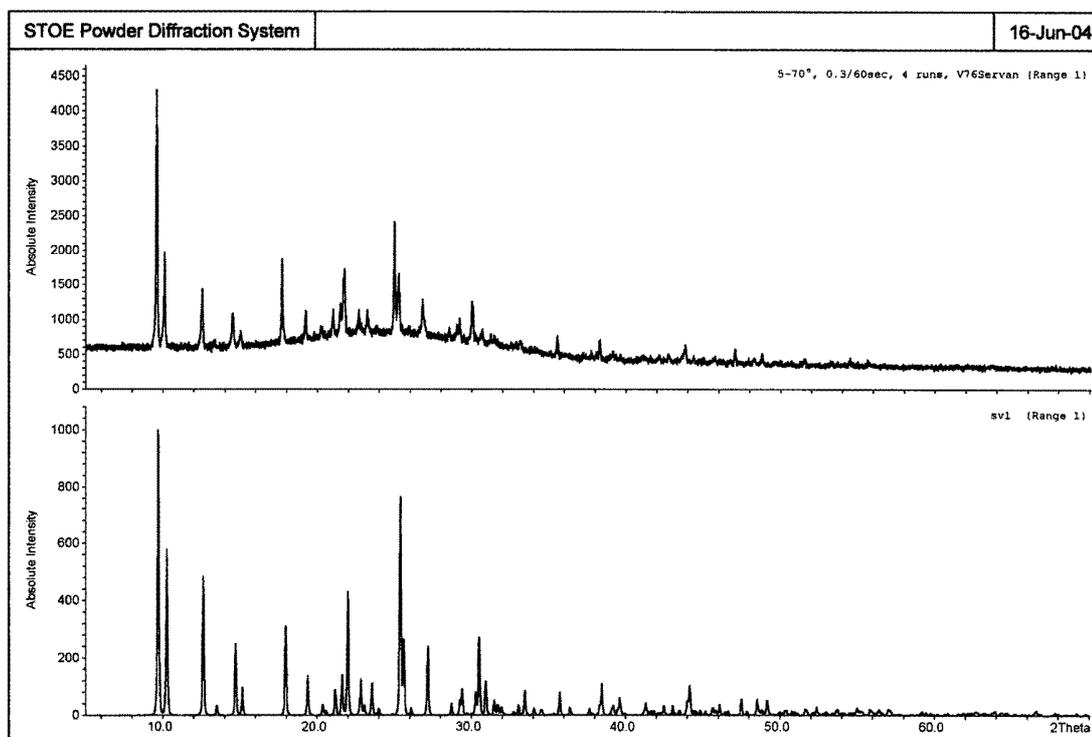


Abb. D 40: Diffraktogramm und Simulation von SerVanVO **5**

Auch von der Verbindung TyrSalVO **3**, deren Kristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Übereinstimmung sowohl mit dem Diffraktogramm von *L*-TyrNaphVO **1b** als auch dem Diffraktogramm von SerVanVO **5** ist gering, so dass man nicht auf eine identische Raumgruppe und Molekülstruktur schließen kann. Das Pulverdiffraktogramm von TyrSalVO **3** konnte bisher nicht gelöst werden.

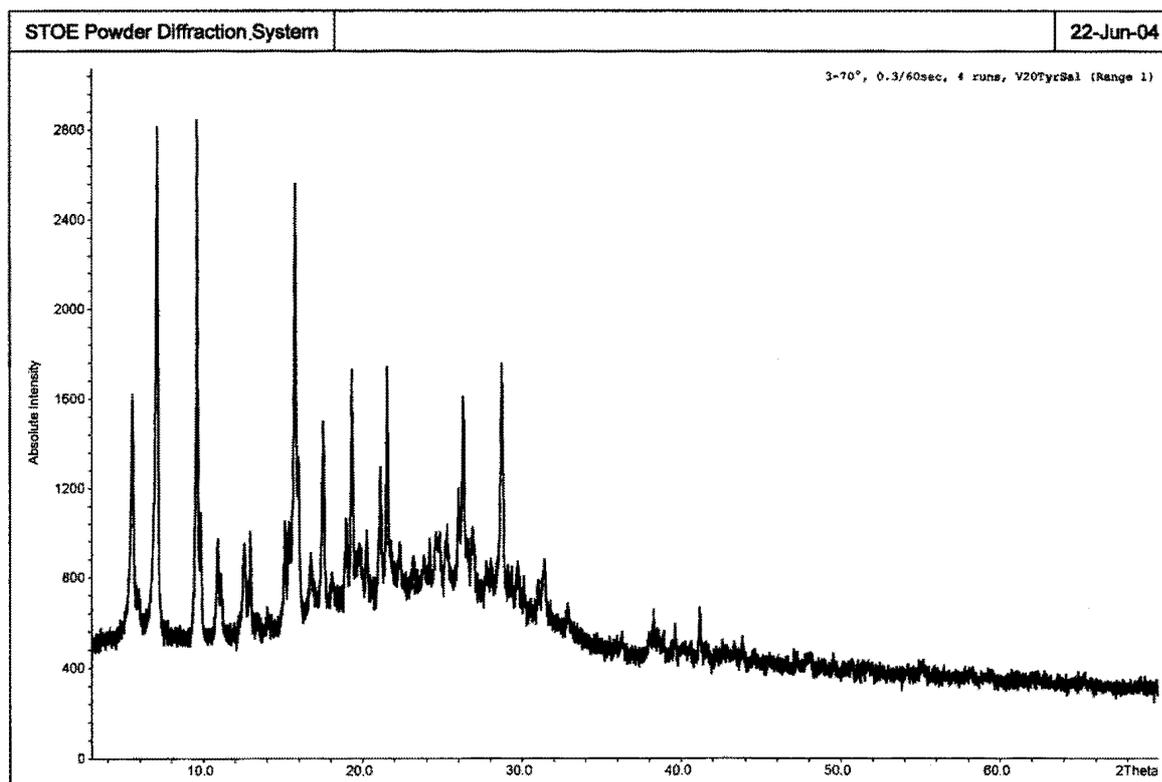


Abb. D 41: Pulverdiffraktogramm von TyrSalVO **3**

## D.8 Auswertung der Infrarotspektren

Aus den Infrarot-Spektren von Oxovanadiumverbindungen erhält man z.B. Auskunft darüber, ob die Moleküle im Feststoff untereinander V=O---V=O---V=O-Wechselwirkungen eingehen. In diesem Fall ist nämlich die Lage der V=O-Streckschwingung, die sonst bei  $\sim 1000$  bis  $950\text{ cm}^{-1}$  liegt, zu niedrigeren Werten verschoben. Dies ist in den hier untersuchten Verbindungen jedoch nicht der Fall, die V=O-Streckschwingung liegt durchgehend in höheren Bereichen (siehe Tab. D.8.1 auf Seite 85).

Eine weitere Information aus den IR-Spektren ist das Auftreten einer oder zwei Banden für die C=N-Schwingung, als Beleg dafür, dass sich in der Eintopfreaktion die Schiffbase auch tatsächlich gebildet hat. Diese Banden liegen im Bereich um  $1625$  und  $1605\text{ cm}^{-1}$ , und sind aus dem IR-Spektrum der reinen Schiffbase MeTyrNaph **1c** relativ eindeutig zuzuordnen. In allen Verbindungen liegen zwei Banden bei nur gering voneinander abweichenden Wellenzahlen.

Da alle Verbindungen eine Säurefunktion enthalten, sollten auch die entsprechenden Banden der antisymmetrischen (-C=O) und der symmetrischen (-C-O-) Valenzschwingung zu finden sein. Der Unterschied zwischen den Lagen dieser beiden Banden ( $\Delta$ ) gibt Hinweise auf den Koordinationsmodus: Freie (unkoordinierte) Carboxylatreste geben ein  $\Delta$  von  $164\text{ cm}^{-1}$  (Formiat) oder  $201\text{ cm}^{-1}$  (Acetat), während einzähnig koordinierte Funktionen deutlich höhere Werte ( $228 - 470\text{ cm}^{-1}$ ), und zwei-zähnig koordinierte Funktionen deutlich niedrigere Werte ( $42 - 190\text{ cm}^{-1}$ ) ergeben [65].

Die Zuordnung dieser Banden erfolgte anhand der Spektren der Serin- und Threoninverbindungen **4 - 9**, die alle eine Bande oder Schulter im Bereich von  $1685 - 1650\text{ cm}^{-1}$  zeigen. In den Spektren der Tyrosinverbindungen **1a - 3a** ist die C=N-Bande zwar verbreitert, eine Schulter ist aber nur angedeutet. Trotzdem wurde diese Schulter der antisymmetrischen Carboxylatschwingung zugeordnet, ebenso in den Dipeptidverbindungen **10b - 15**. In der Verbindung **3b** findet sich dagegen eine Schulter bei  $\sim 1716\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $1694\text{ cm}^{-1}$ . Dabei handelt es sich möglicherweise einmal um eine Verunreinigung mit freiem Tyrosin, die andere Bande wird der antisymmetrischen Carboxylatschwingung zugeordnet. In einigen der

Verbindungen ist die Bande um  $1630\text{ cm}^{-1}$  recht schmal, so dass das Vorhandensein einer Schulter um  $1650 - 60\text{ cm}^{-1}$  zweifelhaft ist. Alternativ ließe sich die Bande um  $1730\text{ cm}^{-1}$ , die die meisten Dipeptidkomplexe zeigen, der antisymmetrischen Carboxylatschwingung zuordnen. Diese Lage ist aber ungewöhnlich hoch. Meist liegen die Banden bzw. Schultern um  $1730$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  nebeneinander vor, was für ein Gemisch verschiedener Koordinationsmodi oder verschiedener Verbindungen spricht.

Die symmetrische Carboxylatschwingung wurde Banden im Bereich zwischen  $1360$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet, da Bisglycinatokomplexe des Ni, Pd, Pt und Cu diese Banden bei  $1374$  bis  $1411\text{ cm}^{-1}$  zeigen [65].

Die sich ergebenden Werte für  $\Delta$  sind im Betrag alle so hoch, wie es für einzähnige Koordination der Carboxylatfunktion zu erwarten ist.

In den Verbindungen **10a - 15** ist zusätzlich zu den bereits beschriebenen Banden noch die Absorption der Amidgruppe  $\text{N-C=O}$  zu erwarten. Die Amidbande I für monosubstituierte Amide wird im Bereich von  $1680-30\text{ cm}^{-1}$  und die Amidbande II (nur in offenkettigen Amidien) im Bereich von  $1570-15\text{ cm}^{-1}$  erwartet [67]. Tatsächlich weist die  $\text{C=N}$ -Bande sowohl links als auch rechts eine Schulter auf. Eine genaue Zuordnung ist nicht möglich. Es sei aber noch darauf hingewiesen, dass Untersuchungen am Glycylglycinato-Cu(II)-System in wässriger Lösung zu folgenden Ergebnissen für die Peptidbande führten: Ist der Carbonylsauerstoff an das Kupfer komplexiert, so tritt die Bande bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  auf, dagegen bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ , falls der deprotonierte Stickstoff an das Kupfer koordiniert [66].

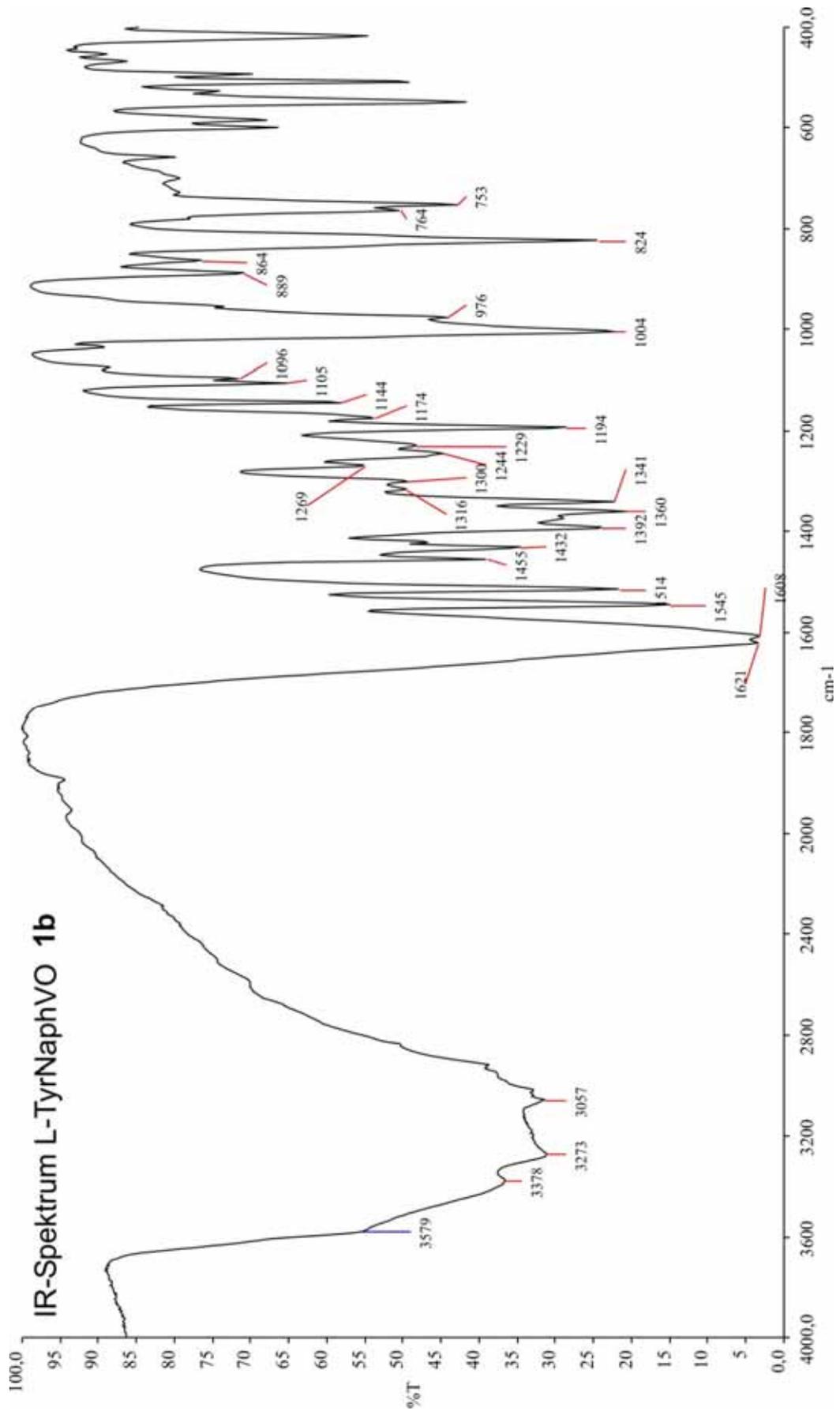
Tabelle D.8.1: Charakteristische IR-Banden der Verbindungen

Angaben in $\text{cm}^{-1}$	$\nu \text{ C=N}$	$\nu \text{ V=O}$	$\nu \text{ COOH}$	$\nu_{\text{as}} \text{ COO}^-$	$\nu_{\text{sy}} \text{ COO}^-$
<i>D</i> -TyrNaph <b>1a</b>	1621; 1609	988; 976		~1660 (Schulter)	1391
<i>L</i> -TyrNaph <b>1b</b>	1620; 1608	1005; 976		~1660 (Schulter)	1393
MeTyrNaph <b>1c</b>	1628; ~1615 (Schulter)		1742 (Ester)		
VO(Naph) <sub>2</sub> <b>1d</b>	1618; 1600	979			
TyrVan <b>2a</b>	1626; 1606	984		~1660 (Schulter)	1408
TyrVan <b>2b</b>	1630; 1605	990		~1660 (Schulter)	1404
TyrSal <b>3a</b>	1627; 1613	1002; 993		~1660 (Schulter)	1405
TyrSal <b>3b</b>	1626; 1611	1003	1716	1694	1404
SerNaph <b>4</b>	1621; 1606	984		1657	1392
SerVan <b>5</b>	1623; 1605	988		1685	1414
SerSal <b>6</b>	1626; 1603	984		~1657 (Schulter)	1403
ThreoNaph <b>7</b>	1620; 1605	985;977		1650 (Schulter)	1391
ThreoVan <b>8</b>	1626; 1604	983		1652 (Schulter)	1399
ThreoSal <b>9</b>	1622; 1603	981		1661 (Schulter)	1382
GlyTyrNaph <b>10a</b>	1620; 1610	970		~1650 (Schulter)	1392
GlyTyrNaph <b>10b</b>	1621; 1608	971	~1720 (Schulter)	~1650 (Schulter)	1392
GlyTyrVan <b>11</b>	1635; 1604	978	~1724 (Schulter)	~1660 (Schulter)	1395
GlyTyrSal <b>12</b>	1636; 1603	977	~1734 (Schulter)	~1660 (Schulter)	1398
SerGlyNaph <b>13</b>	1619; 1602	979	1737	~1660 (Schulter)	1392
SerGlyVan <b>14</b>	1629; ~1605 (Schulter)	977		~1660 (Schulter)	1384
SerGlySal <b>15</b>	1631; 1604	984	~1720 (Schulter)	~1660 (Schulter)	1391

Wie bereits erwähnt zeigen die Spektren der Verbindungen **3b**, **10b** – **13** und **15** eine schwache Schulter im Bereich von 1716 – 1737  $\text{cm}^{-1}$ . Nur im TyrSalVO **3b** und im SerGlyNaphVO **15** ist diese Bande so stark, dass sich die Lage exakt bestimmen lässt (1716 bzw. 1737  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Bande lässt sich nicht eindeutig zuordnen. Es kann sich um eine Oberschwingung, eine antisymmetrische Carboxylatschwingung in ungewöhnlich hoher Lage, die Bande einer protonierten Säurefunktion (1700 – 1725  $\text{cm}^{-1}$ [67]), oder aber um eine Esterbande (1735 – 1750  $\text{cm}^{-1}$ [67]) handeln. Da die Amidbande, wie eben erwähnt, bei niedrigeren Wellenzahlen kommt, und bei Komplexierung zu noch niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird, ist es unwahrscheinlich, dass diese Bande aus dem Amidsystem stammt, auch wenn sie fast nur in den Dipeptidkomplexen auftritt. Es kann sich entweder um einen Koordinationsmodus handeln, bei dem die Carboxylatgruppe nicht an der Koordination teilnimmt, oder um eine Verunreinigung mit nicht umgesetztem oder hydrolysiertem oder verestertem Dipeptid (bzw. Tyrosin in **3b**).

Die IR-Spektren sind leider keine große Hilfe bei der Frage, ob denn Wasser koordiniert ist oder nicht. Da alle Verbindungen eine Alkoholfunktion enthalten, zeigen alle Verbindungen sehr ähnliche Banden im Bereich der OH-Valenzschwingung. Nur in den kristallinen Substanzen zeigen diese Banden zusätzliche Peaks. Vergleicht man die IR-Spektren von kristallinem SerVanVO **5**, das neben koordiniertem Wasser noch zwei Moleküle Kristallwasser enthält, und kristallinem *L*-TyrNaphVO **1b**, das neben koordiniertem Wasser noch ein Molekül Kristallmethanol enthält, mit dem IR-Spektrum von SerGlyVanVO **14**, das laut Elementaranalyse und DTA kein Wasser enthält, so zeigt **14** ein in zumindest in der Bandenlage fast identisches Spektrum zu **1b** und **5**; die Bande um 3250  $\text{cm}^{-1}$  wird daher vorläufig der Valenzschwingung vom koordiniertem Wasser zugeordnet.

Diese Bande tritt in allen drei Spektren auf, ist im Spektrum von **14** jedoch weniger intensiv. Allein anhand der An- oder Abwesenheit dieser Bande kann daher nicht entschieden werden, ob koordiniertes Wasser vorliegt, falls Elementaranalyse und DTA der Substanz nicht zueinander passen. Die Intensitäten sind zu schwer zu quantifizieren, um darauf eine verlässliche Aussage zu gründen.

Abb. D 42: IR-Spektrum von L-TyrNaphVO **1b**

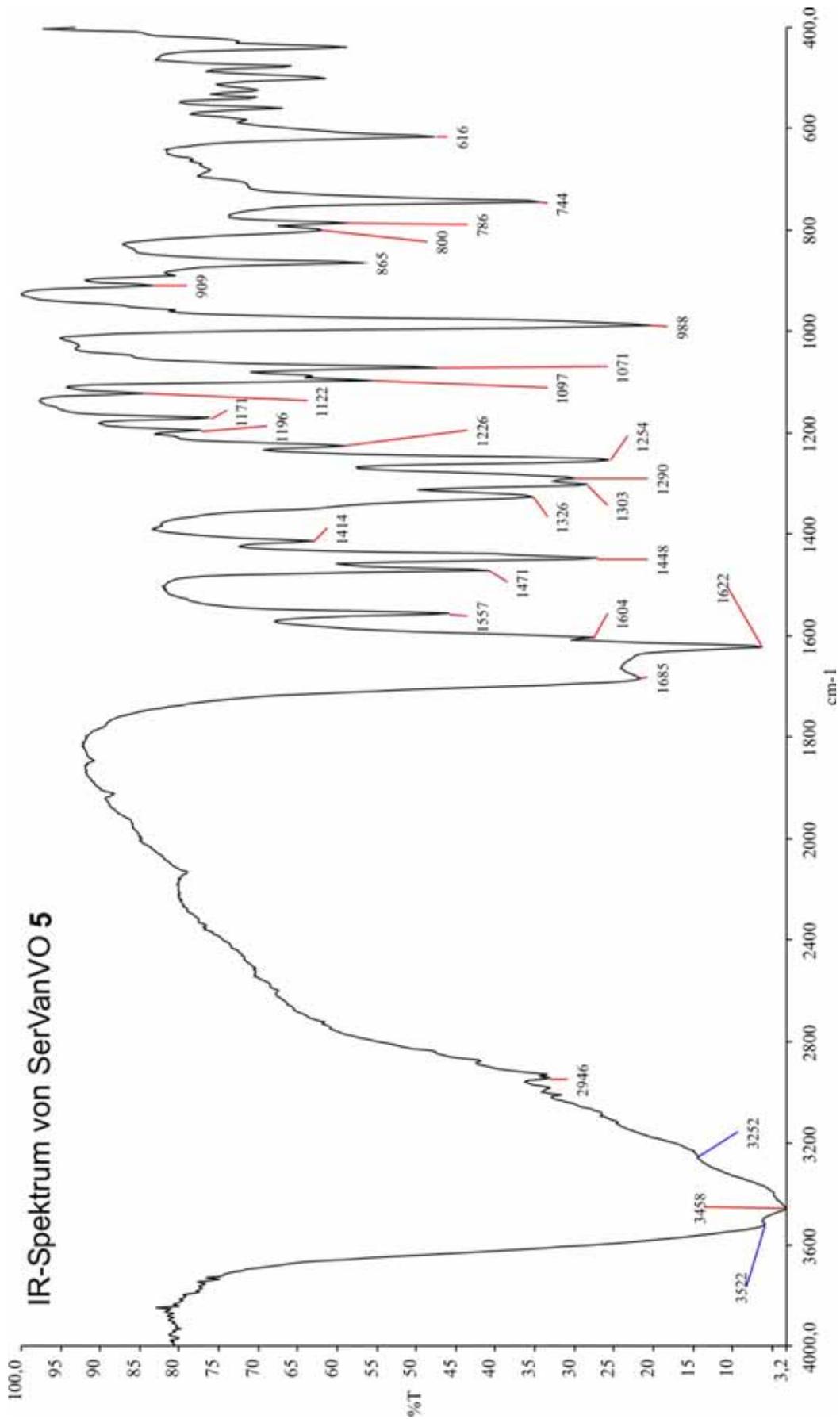


Abb. D 43: IR-Spektrum von SerVanVO 5

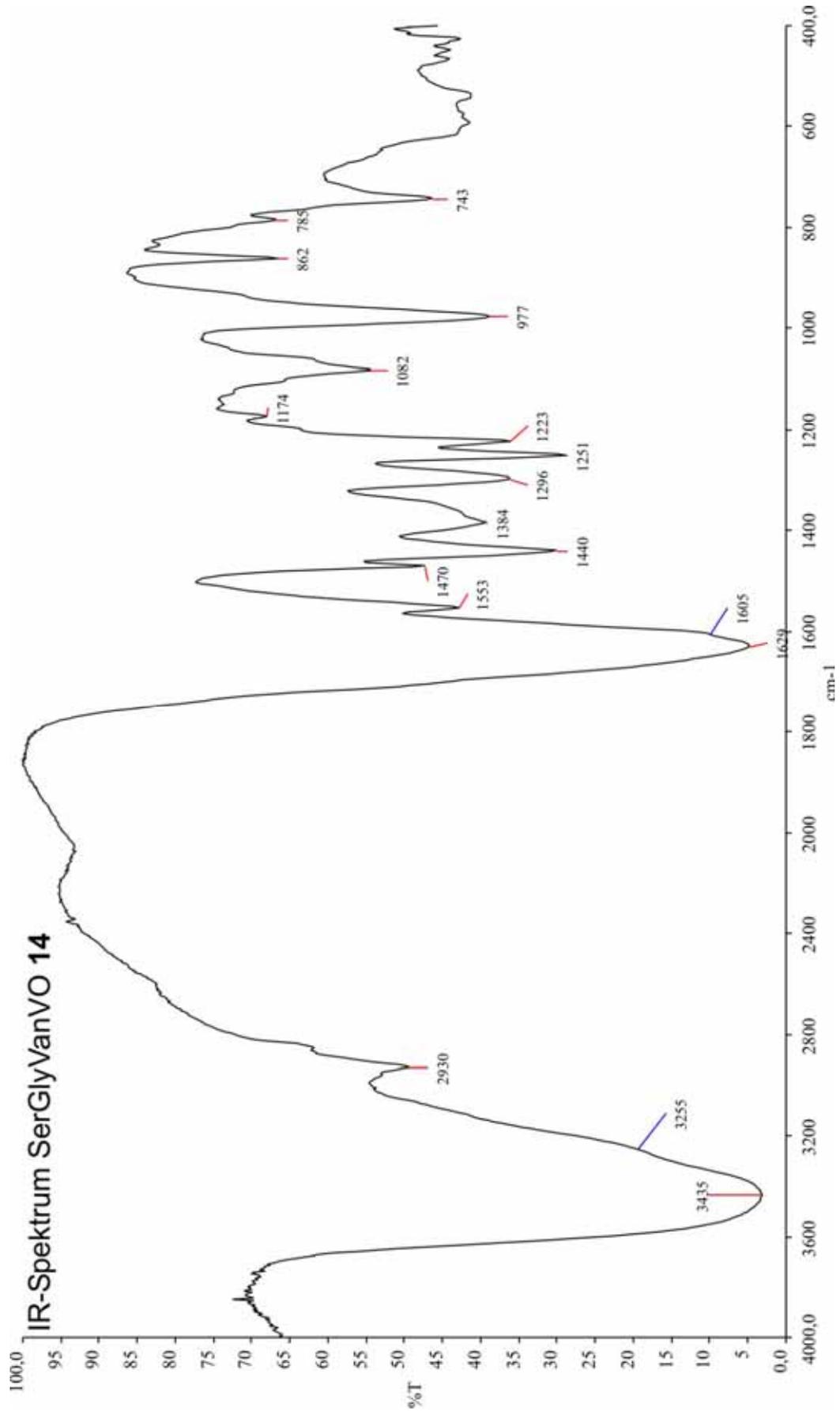


Abb. D 44: IR-Spektrum von SerGlyVanVO 14

## D.9 Auswertung der Differenzthermoanalyse

Die Ergebnisse der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) sind leider mehr qualitativ, da das üblicherweise nachgeschaltete Massenspektrometer nicht zur Verfügung stand. Da THF eine Masse von 72 g/mol besitzt, hat die Anwesenheit von 0.25 THF denselben Gewichtsverlust zur Folge wie die Anwesenheit von einem Molekül Wasser.

Am Beispiel von *L*-TyrNaphVO **1b** (Abb. D 45) kann man die Fehlerbreite der Methode erkennen. Obwohl kristalline Substanz vermessen wurde, ergibt sich eine Differenz zwischen dem erwarteten Gewichtsverlust (11.1 %) und dem gefundenen (10 %).

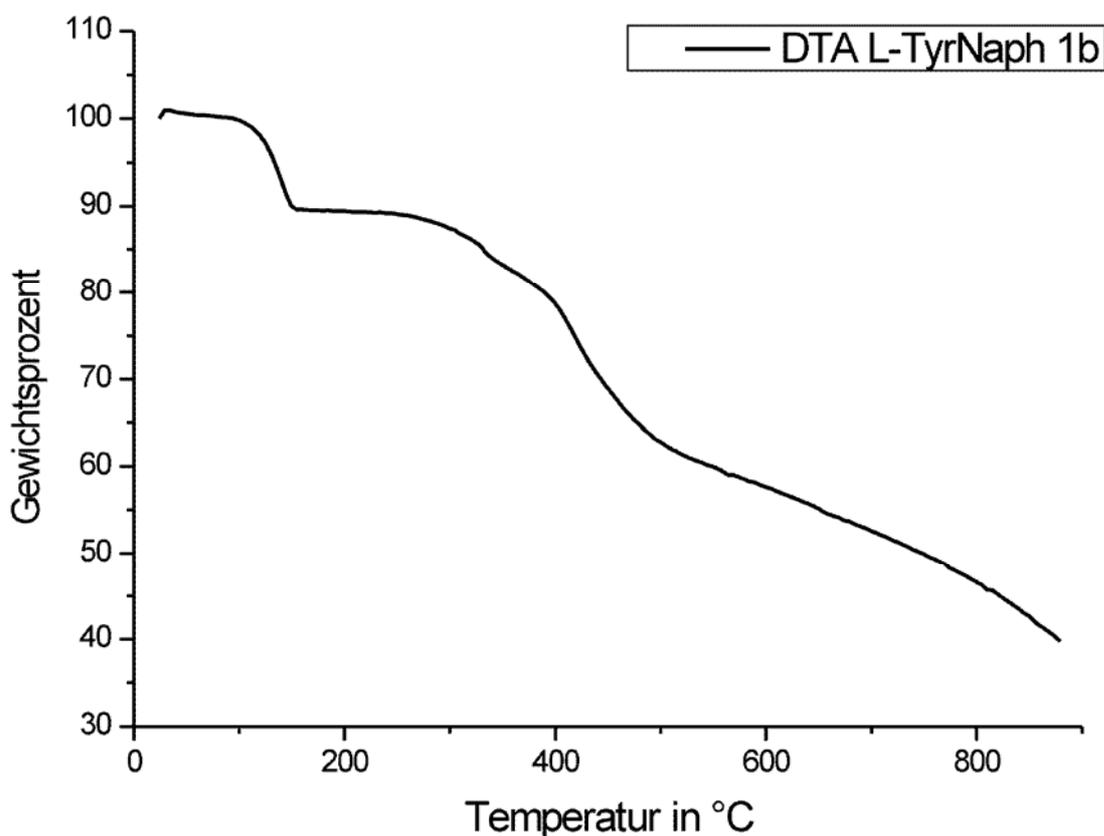


Abb. D 45: DTA von *L*-TyrNaphVO **1b**

Diese in Abb. D 45 gezeigte Messung ist die einzige, die einen klar durch eine Stufe definierten Gewichtsverlust zeigt. Die anderen Messungen zeigen meist unterschiedlich stark abfallende Linien ohne waagerechte Bereiche, was für eine

stetige Zersetzung der Substanzen schon ab mäßigen Temperaturen spricht (siehe Abb. D 46). Es wurde versucht, die Auflösung durch eine niedrigere Heizrate (2 statt 5 K/min.) zu verbessern, was aber keinen sichtbaren Erfolg brachte.

Hauptfehlerquelle bei den meist nur geringen Substanzmengen ist wahrscheinlich das Abziehen der Basislinie, die man aus einer Leermessung erhält. So können z.B. Stufen in der Basislinie Stufen in der Messung vortäuschen, wie im Fall des SerGlySalVO **15** aufgetreten, wenn die Einwaage entsprechend gering war. Ein Extremfall ist das Spektrum der Verbindung GlyTyrVanVO **11** (Abb. D 46). Die obere Linie zeigt die Rohdaten, aus denen sich ein Gewichtsverlust von ~3.1 % bis 150 °C (nach einer Gewichtszunahme um 2.6 %) ablesen lässt. Ansonsten sind kaum Stufen zu erkennen. Nach der am Gerät erfolgten Korrektur durch Subtraktion der Leermessung zeigt die Kurve nicht weniger als 11 Stufen:

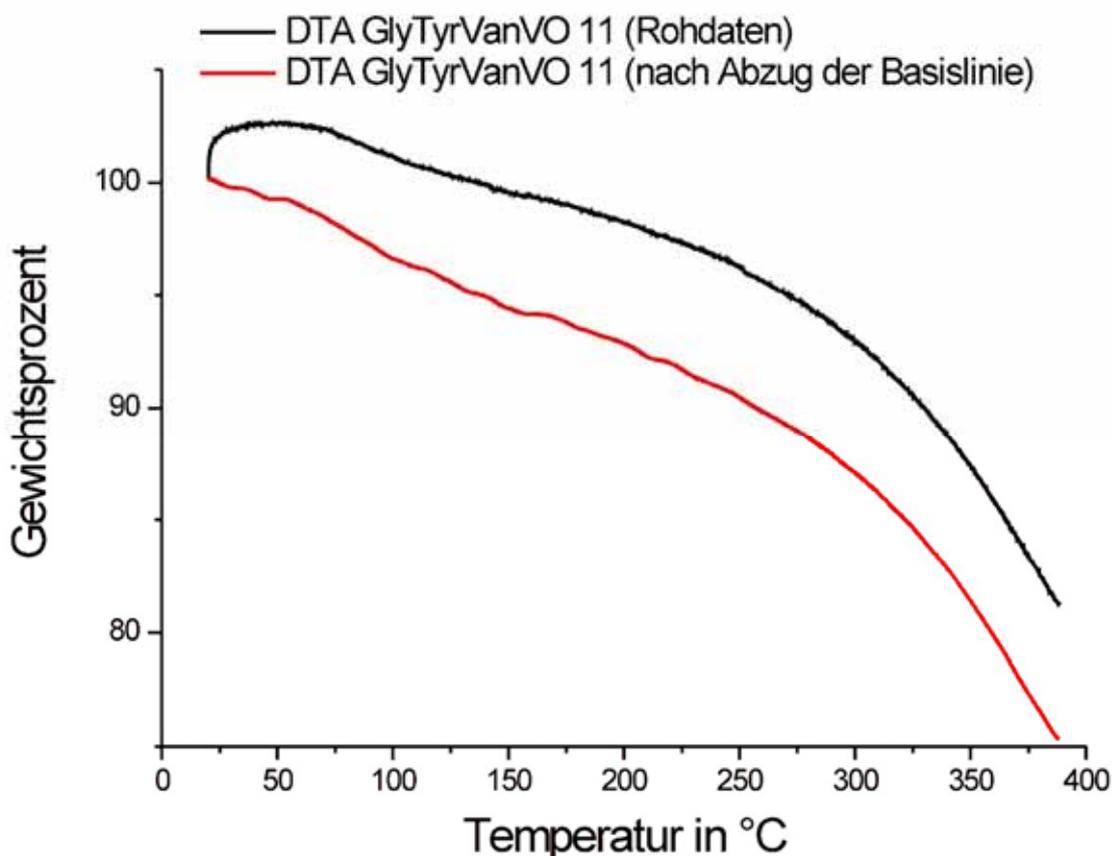


Abb. D 46: DTA von GlyTyrVanVO **11**, vor und nach Abziehen der Basislinie

Tabelle D.9.1: Ergebnisse der Differenzthermoanalysen

Zusammensetzung laut Elementaranalyse (ohne evtl. vorh. Sulfat)	Anteil H <sub>2</sub> O [Gew.%]	Anteil Solvens [Gew.%]	Verlust erwartet [Gew.%]	Verlust gefunden [Gew.%]
[L-TyrNaphVO(H <sub>2</sub> O)] ·CH <sub>3</sub> OH <b>1b</b>	4.0	7.1	11.1	10 (bis 150°)
[TyrSalVO] ·2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <b>3b</b>	---	20.0	20.0	2 (bis 50°) 11 (bis 210°)
[SerNaphVO(H <sub>2</sub> O)] <b>4</b>	5.0	---	5.0	1.5 (bis 60°) 5 (bis 140°)
[SerSalVO] ·0.5 THF <b>6</b>	---	11.0	11.0	5 (bis 110°) 5 (bis 190°)
[ThreoNaphVO(H <sub>2</sub> O)] ·0.25 THF <b>7</b>	4.8	4.8	9.6	2 (bis 110°) 11 (bis 210°)
[ThreoVanVO(H <sub>2</sub> O)] ·0.125 THF <b>8</b>	5.2	2.6	7.8	6 (bis 150°)
[ThreoSalVO] ·0.5 H <sub>2</sub> O ·0.25 THF <b>9</b>	2.9	2.9	5.8	5.5 (bis 140°)
[GlyTyrNaphVO] ·0.375 THF <b>10b</b>	---	5.4	5.4	6 (bis 130°)
[GlyTyrVanVO] ·CH <sub>3</sub> OH <b>11</b>	---	6.2	6.2	8.7 (bis 230°) in 11 Stufen
[SerGlyNaphVO] ·0.25 CH <sub>3</sub> OH <b>13</b>	---	2.1	2.1	3 (bis 130°)
[SerGlyVanVO] <b>14</b>	---	---	---	2.5 (bis 110°)
[SerGlySalVO(H <sub>2</sub> O)] ·0.875 H <sub>2</sub> O <b>15</b>	4.9	4.3	9.2	5 (bis 195°)

In einigen Fällen gibt es eine recht gute Übereinstimmung, allerdings sind die Temperaturen, bei denen der Verlust auftritt, zum Teil unerwartet hoch. So verliert die Vergleichssubstanz [L-TyrNaphVO(H<sub>2</sub>O)]·CH<sub>3</sub>OH **1b** sowohl das Solvensmolekül als auch das koordinierte Wassermolekül in einem Schritt bei ungefähr 150 °C, dagegen sind im [SerSalVO]·0.5 THF **6** und im [ThreoNaphVO(H<sub>2</sub>O)]·0.25 THF **7** Temperaturen von 190 °C bzw. 210 °C erforderlich. Die Verbindungen [TyrSalVO]·2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH **3b** und [SerGlySalVO(H<sub>2</sub>O)] **15** zeigen bis 210 °C bzw. 195 °C nur etwa die Hälfte des erwarteten Gewichtsverlustes. Auch das [GlyTyrVanVO]·CH<sub>3</sub>OH **11** zeigt entweder zu niedrige Werte (Rohdaten) oder zu hohe Werte in zu vielen Schritten.

Neben dem bereits erwähnten [GlyTyrVanVO]·CH<sub>3</sub>OH **11** sind es gerade die Verbindungen des Salicylaldehyds **3b**, **6**, **9**, und **15**, die Unregelmäßigkeiten zeigen, sei es, dass die Elementaranalyse kein Wasser anzeigt (**3b**, **6** und **9**), oder die DTA nicht mit den erwarteten Werten übereinstimmt (**3b** und **15**). Dies kann daran liegen, dass bei der Auswertung der Elementaranalyse nicht die richtige Formulierung gefunden wurde, sei es weil die Substanz nicht einheitlich ist, oder nicht das erwartete Produkt entstanden ist. So könnte z.B. ein geringer Überschuss an Salicylaldehyd dazu führen, dass dieser zum Teil statt des Wassers an das Vanadiumzentrum koordiniert. Dies würde wie die Gegenwart von Methanol, Ethanol oder THF ebenfalls zu erhöhten Kohlenstoffwerten führen, im Vergleich aber zu einer weniger starken Erhöhung der Wasserstoffwerte. Bei der Auswertung der Elementaranalysen wurde jedoch nur das jeweilige Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, THF) beim Angleichen berücksichtigt.

## D.10 Auswertung der Elektronenspinresonanz (EPR) Spektren und sich ergebende Strukturvorschläge

### D.10.1 Übersicht über die Messergebnisse

Die EPR-Daten, die in Tabelle D.10.1 auf der nächsten Seite zusammengefasst sind, liegen für die Komplexe der einfachen Aminosäuren **1a – 9** dicht beieinander: Die  $g_{\text{iso}}$  und  $A_{\text{iso}}$  liegen zwischen 1.9877 und 1.9917, bzw. zwischen 91.0 und  $93.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend ähnlich sind auch die Tieftemperaturdaten. Die Werte für  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  liegen zwischen 1.981 und 1.985, bzw. zwischen 1.949 und 1.951. Die Kopplungskonstanten  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  bewegen sich zwischen 61.0 und 63.0 bzw. 169.0 und  $170.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Für die Komplexe der Dipeptide **10a – 15** liegen die Messergebnisse nicht ganz so dicht beieinander. Das  $g_{\text{iso}}$  liegt mit Werten zwischen 1.988 und 1.992 im selben Bereich wie bei den Verbindungen **1a – 9**, aber das gefundene  $A_{\text{iso}}$  zeigt mit Werten zwischen 86.0 und  $93.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  eine breitere Streuung. Entsprechend verhält es sich mit den Tieftemperaturdaten. Die Werte für  $g_{\perp}$  liegen ebenfalls zwischen 1.98 und 1.985, die Werte für  $g_{\parallel}$  zwischen 1.949 und 1.957. Die Kopplungskonstanten  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  bewegen sich zwischen 57.0 und 61.0 bzw. 160.0 und  $170.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , also bei kleineren Werten.

In den Verbindungen **13** und **15** liegen in der Lösung zwei bzw. drei Spezies nebeneinander vor. Gegeben sind die Werte der Hauptkomponente.

Alle Werte liegen in dem Bereich, den man für einen  $\text{NO}_3$ -Donorsatz erwartet, wie auch die Berechnungen im folgenden Kapitel zeigen.

Tabelle D.10.1: Gesamtübersicht aller EPR-Daten

Kopplungskonst. in [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Raumtemperatur Spektren		Tieftemperatur Spektren			
	Verbindung	g <sub>iso</sub>	A <sub>iso</sub>	g <sub>⊥</sub>	g <sub>∥</sub>	A <sub>⊥</sub>
TyrNaphVO <b>1a</b>	1.9915	93.0	1.985	1.951	63.0	170.5
TyrVanVO <b>2a</b>	1.991	93.0	1.982	1.951	61.0	170.0
TyrSalVO <b>3a</b>	1.99	93.0	1.981	1.949	61.0	170.0
SerNaphVO <b>4</b>	1.9917	93.0	1.9835	1.950	62.0	170.0
SerVanVO <b>5</b>	1.9877	91.25	1.982	1.949	62.0	171.0
SerSalVO <b>6</b>	1.991	93.0	1.983	1.950	62.0	170.0
ThreoNaphVO <b>7</b>	1.991	93.0	1.983	1.950	61.0	170.0
ThreoVanVO <b>8</b>	1.991	92.5	1.984	1.951	62.0	170.0
ThreoSalVO <b>9</b>	1.988	91.0	1.981	1.950	61.0	169.0
GlyTyrNaphVO <b>10a</b>	1.992	88.0	1.985	1.957	60.0	165.0
GlyTyrNaphVO <b>10b</b>	1.99	93.0	1.982	1.949	59.0	170.0
GlyTyrVanVO <b>11</b>	1.99119	93.0	1.983	1.951	61.0	170.0
GlyTyrSalVO <b>12</b>	1.9911	93.0	1.983	1.950	61.0	170.0
SerGlyNaphVO <b>13</b>	1.988	91.0	1.98	1.949	60.0	168.0
SerGlyVanVO <b>14</b>	1.990	86.0	1.981	1.957	57.0	163.0
SerGlySalVO <b>15</b>	1.990	86.0	1.985	1.956	57.5	~155.0 160.0 * ~165.0

\* drei Komponenten

### D.10.2 Tieftemperatur EPR-Spektren und sich ergebende Strukturvorschläge

Die parallele Komponente der Hyperfeinkopplungskonstante  $A_{\parallel}$  ist insofern interessant, als sie Informationen über die Art der Ligandenatome in der äquatorialen Ebene liefert. Da diese von der Koordinationsweise der Liganden in den Komplexen abhängen, werden EPR-Ergebnisse und Strukturvorschläge für die Verbindungen gemeinsam behandelt.

Dies  $A_{\parallel}$  lässt sich additiv aus den literaturbekannten Beiträgen der vier äquatorialen Liganden zusammensetzen [59]. Für trigonal-bipyramidale Komplexe lässt sich diese Methode jedoch nicht anwenden. Für die Berechnungen wurden folgende Werte verwendet:

Koordinierende Gruppe	Beitrag zu $A_{\parallel}$ [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]	Referenz
H <sub>2</sub> O	45.7	[59]
=N- aliphatisch	44.4	[59]
Amid (über Carbonyl)	43.7	[59], [69]
R-COO <sup>-</sup>	42.7	[59]
Pyridin =N-	40.3	[59]
R-NH <sub>2</sub>	40.1	[59]
OH <sup>-</sup>	38.7	[59]
Ar-O <sup>-</sup>	38.6	[59]
acac, =C-O <sup>-</sup>	37.6	[59]
Deprotoniertes Amid	36.9	[57]
R-O <sup>-</sup>	35.3	[59]
R-OH	~42.3	Siehe Text
R-COOH	~49.7	Siehe Text
R-O-R (THF)	~38.9	Siehe Text

Tabelle D.10.1: Beiträge verschiedener Liganden zu  $A_{\parallel}$

Die Werte für Alkohole, Carbonsäuren und Ether sind über einen Analogieschluss hergeleitet: Da  $\text{H}_2\text{O}$  einen um  $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  höheren Beitrag zu  $A_{\parallel}$  liefert als  $\text{OH}^-$ , sollten auch  $\text{R-OH}$  und  $\text{R-COOH}$  einen entsprechend höheren Beitrag zu  $A_{\parallel}$  als  $\text{R-O}^-$  und  $\text{R-COO}^-$  zeigen. Wenn weiter der Austausch eines Protons im  $\text{OH}^-$  gegen ein R eine Absenkung des Beitrags zu  $A_{\parallel}$  um  $3.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  zur Folge hat, so sollte der Austausch des zweiten Protons gegen ein R eine weitere Absenkung um etwa denselben Betrag zur Folge haben. Die mit diesen Werten berechneten theoretischen  $A_{\parallel}$  sind immer mit einer Tilde ( $\sim$ ) gekennzeichnet.

Der Übersicht halber ist in den allgemeinen Strukturvorschlägen zur Berechnung der erwarteten  $A_{\parallel}$ -Werte der apikale Oxoligand nicht mit eingezeichnet. Ebenfalls aus diesem Grund sind diese Vorschläge nur für Salicylaldehyd als Aldehydkomponente formuliert. Da eine Inversion der Liganden belegt ist (siehe Kapitel D.2.1.1, S. 35, D.2.2, S. 54 und D.3.2, S. 63), wurden die Strukturvorschläge ohne Beachtung der Stereochemie formuliert.

Für die Koordination über den deprotonierten Amidat-Stickstoff findet man einen ungewöhnlich breiten Wertebereich. Cornman *et al.* [68] führen dies darauf zurück, dass der Amidat-Ligand auf die Beiträge der anderen Liganden reagiert, und aufgrund seiner verschiedenen denkbaren Resonanz-Strukturen dann entsprechend mehr oder weniger Elektronendichte zur Verfügung stellt:

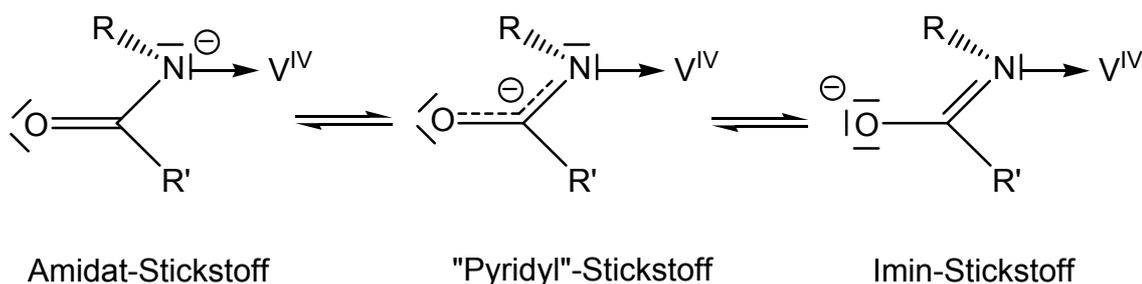


Abb. D 47: Mögliche Koordinationsweisen des Amidats

Um für einen Amidatstickstoff einen partiellen Beitrag für die Berechnung von  $A_{\parallel}$  zu erhalten, wurde aus einem Literaturspektrum zurückgerechnet. Der im Kapitel B.4 vorgestellte Vanadium(IV)komplex mit Glycyl-*L*-tyrosin und Phenanthrolin (Abb. B 12, S. 24) zeigt ein  $A_{\parallel}$  von  $160 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [57]. Setzt man nun die der vorliegenden Koordinationssphäre entsprechenden, partiellen  $A_{\parallel}$  ein, so muss der Amidatstickstoff einen Beitrag von  $36.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  leisten, um auf das experimentelle  $A_{\parallel}$  zu kommen. Dies ist eine deutliche Abweichung von den Werten, die Cornman *et al.* für zweifach negativ geladene Liganden gefunden haben ( $31\text{-}35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) [68]. Smith *et al.* geben den Wertebereich von  $30\text{-}32 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für insgesamt zweifach negativ, und von  $37\text{-}43 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für insgesamt vierfach negativ geladene Liganden an [59]. In der vorliegenden Arbeit wurden nur zweifach negativ geladene Liganden verwendet.

In den meisten Strukturvorschlägen wird ein Solvensmolekül mit berücksichtigt, da die Liganden meist nur dreizählig koordinieren können. Denkbar sind Wasser, Methanol oder THF, entweder aus der Darstellung / Reinigung der Verbindungen oder aus dem Lösungsmittel, in dem die Messung durchgeführt wurde. Es werden jeweils für alle drei Varianten die berechneten Werte angegeben. Da die Spektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, zeigt Tabelle D.10.2 auf der nächsten Seite noch einmal eine Übersicht über alle experimentellen  $A_{\parallel}$  und verwendeten Lösungsmittel bzw. über Elementaranalyse hineingerechnete(s) Solvensmolekül(e).

Tabelle D.10.2: Lösungsmittel und experimentelle  $A_{\parallel}$  der TT-EPR-Messungen

Verbindung	Solvens laut CHN	$A_{\parallel}$ [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lösungs- mittel
TyrNaphVO <b>1a</b>	H <sub>2</sub> O	170.5	THF
TyrVanVO <b>2a</b>	H <sub>2</sub> O	170.0	THF
TyrSalVO <b>3a</b>	H <sub>2</sub> O	170.0	THF
SerNaphVO <b>4</b>	H <sub>2</sub> O	170.0	THF
SerVanVO <b>5</b>	H <sub>2</sub> O	171.0	MeOH
SerSalVO <b>6</b>	0.5 THF	170.0	THF
ThrNaphVO <b>7</b>	H <sub>2</sub> O	170.0	THF
ThrVanVO <b>8</b>	H <sub>2</sub> O	170.0	THF
ThrSalVO <b>9</b>	0.5 H <sub>2</sub> O + 1/8 THF	169.0	MeOH
GlyTyrNaphVO <b>10a</b>	H <sub>2</sub> O + 3/8 THF	165.0	THF
GlyTyrNaphVO <b>10b</b>	3/8 THF	170.0	THF
GlyTyrVanVO <b>11</b>	MeOH	170.0	THF
GlyTyrSalVO <b>12</b>	7/8 THF + 1/8 H <sub>2</sub> O	170.0	THF
SerGlyNaphVO <b>13</b>	0.25 MeOH	168.0	MeOH
SerGlyVanVO <b>14</b>	Keines	163.0	MeOH
SerGlySalVO <b>15</b>	H <sub>2</sub> O + 7/8 H <sub>2</sub> O	~155; 160.0; ~165 *	MeOH

\* drei etwa gleich starke Komponenten

D.10.2.1 Komplexe der einfachen Aminosäuren

In den Komplexen der einfachen Aminosäuren können die Liganden mindestens dreizählig koordinieren, wie es durch die Röntgenstrukturanalysen für **1a**, **1b**, **2c** und **5** belegt ist.

Eine zusätzliche Koordination der Hydroxifunktion in der axialen Position ist denkbar (mit Ausnahme der Tyrosinkomplexe), wenn auch vermutlich sterisch ungünstig):

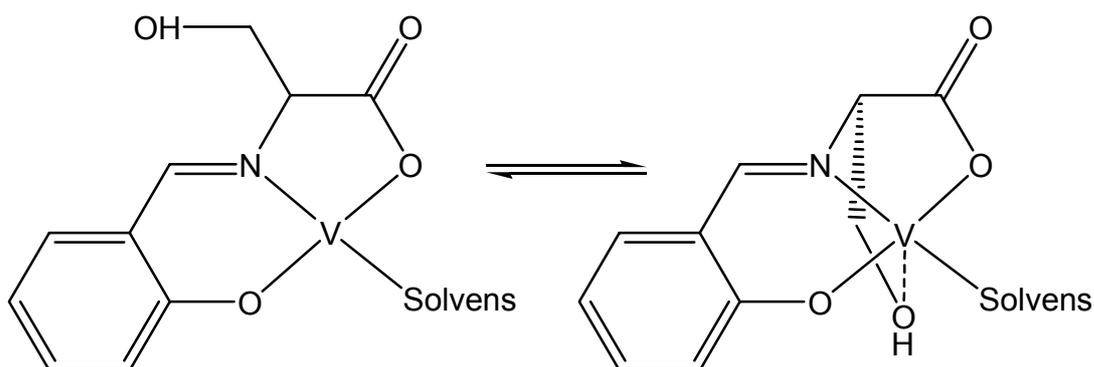


Abb. D 48: Drei- und vierzählige Koordinationsweise in den Komplexen **1a - 9**,  
Hydroxifunktion frei oder axial koordiniert

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

171.4 für Solv. =  $\text{H}_2\text{O}$

~168.0 für Solv. = R-OH

~165.5 für Solv. = THF

Für beide Strukturen ergeben sich identische Werte, da die axiale Koordination nicht in die Berechnung eingeht.

Betrachten wir die weiteren Koordinationsmöglichkeiten in den Serin- und Threoninkomplexen, so kann natürlich die Hydroxifunktion auch in der äquatorialen Ebene koordinieren. Dazu müsste sie aber aus sterischen Gründen die Carboxylatfunktion in die axiale Position drängen. Eine zusätzliche Koordination der Carboxylatfunktion in der axialen Position ist denkbar, wenn auch vermutlich sterisch ungünstig:

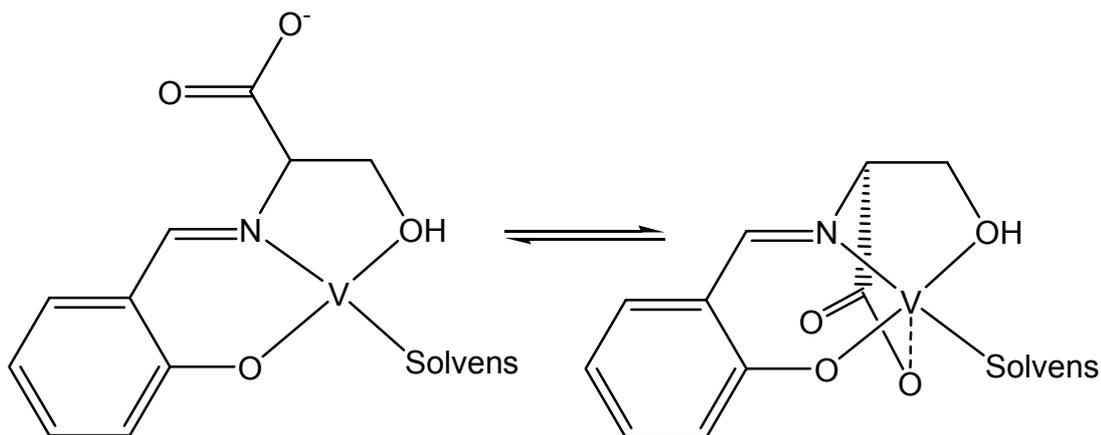


Abb. D 49: Drei- und vierzählige Koordinationsweise in den Serin- und Threonin-Komplexen,  
Carboxylfunktion frei oder axial

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

$\sim 171.0$  für Solv. =  $\text{H}_2\text{O}$

$\sim 167.6$  für Solv. = R-OH

$\sim 164.2$  für Solv. = THF

Für beide Strukturen ergeben sich auch hier wieder identische Werte, da die axiale Koordination nicht in die Berechnung eingeht.

Es fällt auf, dass der einzige strukturell abgesicherte Komplex der Gruppe, SerVanVO **5**, im UV-Vis eine zu deutlich höheren Energien verschobene Bande, und im EPR mit  $171 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  das höchste gefundene  $A_{\parallel}$  zeigt. Dies passt durchaus zueinander, da das  $A_{\parallel}$  umso größer ist, je stärker das 3d-Elektron am Vanadium lokalisiert ist: Eine große Energiedifferenz zwischen dem HOMO und den nächsthöheren unbesetzten Orbitalen korreliert mit erhöhter Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Vanadium. Es stellt sich jedoch die Frage, ob Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften zwischen SerVanVO und den anderen Serin- und Threoninkomplexen auch Unterschiede in der Struktur zur Folge haben. Andererseits sind die UV-Vis-Spektren der strukturell abgesicherten Tyrosinkomplexe **1a**, **1b** und **2c** den Spektren der nicht abgesicherten Serin- und Threoninkomplexe ähnlich, so dass sich keine schlüssige Aussage treffen lässt.

Die gefundenen Werte ( $A_{\parallel}$  zwischen 169 und  $171 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) stimmen gut mit dem berechneten Wert von  $171,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für die Koordination von Wasser, Phenolat, Iminstickstoff, und Carboxylat überein, auch wenn in den Verbindungen **6** und **9** die Elementaranalyse nicht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls im Feststoff spricht. Beim SerSalVO **6** schwanken die Werte der Elementaranalyse sehr stark. Sie passen zwar zufriedenstellend für die Koordination von 0.5 THF pro Formeleinheit (ohne koordiniertes Wasser), die DTA spricht aber für maximal 0.25 THF oder 1 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit. Würde THF als Solvens vorliegen, müssten außerdem die Werte für  $A_{\parallel}$  niedriger sein. Andererseits kann man den Wert auch als Beleg dafür sehen, dass Wasser, Alkohol und THF alle ungefähr den gleichen Beitrag zu  $A_{\parallel}$  leisten.

Im ThreoSalVO **9** spricht die Elementaranalyse ebenfalls für die Gegenwart von nur 0.5 H<sub>2</sub>O (und 0.5 THF) pro Formeleinheit, die DTA spricht aber für maximal 0.25 THF oder eben 1 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit. Der gefundene Wert für  $A_{\parallel}$  von  $169 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  liegt genau in der Mitte zwischen den erwarteten Werten von  $\sim 168 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für Methanol als Solvens und  $170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für Wasser als Solvens (theoretisch  $171 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , aber es wird in fast allen Verbindungen nur jeweils  $170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  gefunden). Da das EPR-Spektrum in Methanol aufgenommen wurde, besteht die Möglichkeit, dass Wasser und Methanol nebeneinander als Solvens vorliegen, und dieser Austausch im Spektrum nicht aufgelöst wird.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die EPR-Daten der einfachen Aminosäurekomplexe **1-9** den in den strukturell abgesicherten Verbindungen gefundenen Koordinationsmodus über Phenolat, Enamin, Carboxylat und Solvens bestätigen (siehe Abb. D 48, S.100). Die genaue Art des Solvens in Lösung und Feststoff ist dabei nicht immer eindeutig bekannt, da widersprüchliche Ergebnisse aus den analytischen Untersuchungen vorliegen.

Möglicherweise liegen die Verbindungen SerSalVO **6** und ThreoSalVO **9**, bei denen die Elementaranalyse weniger als ein Solvensmolekül pro Formeleinheit anzeigt, im Feststoff z.T. in verbrückender Form vor. Eine mit der Zeit zunehmende Vernetzung im Feststoff wäre auch eine Erklärung dafür, dass einige Verbindungen, einmal als Feststoff isoliert, nur noch schlecht löslich sind.

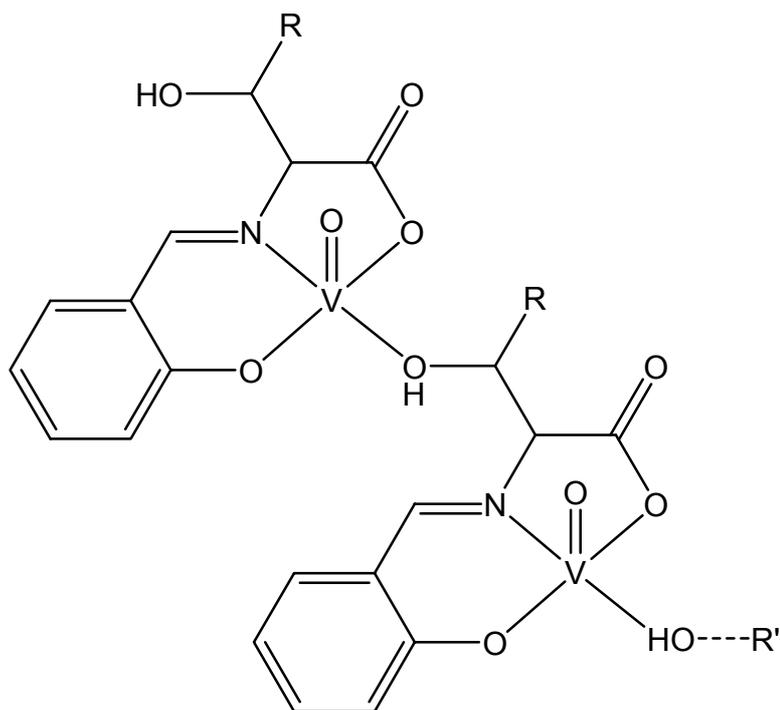


Abb. D 50: Strukturvorschlag für SerSalVO **6** (R= H) und ThreoSalVO **9** (R=CH<sub>3</sub>)  
im Feststoff

D.10.2.2 Komplexe der Dipeptide

In den Dipeptidkomplexen wird die Auswertung dadurch erschwert, dass mit der Amidgruppe eine weitere Donorfunktion zur Verfügung steht. Zusätzlich zu einer dreizähligen Koordination und einer Absättigung der Koordinationssphäre durch ein Solvensmolekül muss auch mit vierzähliger Koordination einschließlich auch der Bildung zweikerniger, ligandenverbrückter Komplexe gerechnet werden. So enthalten die Dipeptidkomplexe GlyTyrNaphVO **10b**, SerGlySalVO **13** und SerGlyVanVO **14** laut Elementaranalyse kein bzw. deutlich weniger als ein Solvensmolekül pro Formel-einheit. Das GlyTyrVanVO **11** enthält zwar laut Elementaranalyse ein Molekül Methanol, dies wird aber von der DTA nicht bestätigt.

Ausserdem kann die Amidgruppe auf zwei verschiedene Arten koordinieren. Da die C-NH-Bindung einen hohen Doppelbindungsanteil hat, steht das freie Elektronen-paar am Stickstoff in der Regel nicht zur Verfügung; die Gruppe koordiniert über den Carbonylsauerstoff. Dieser Fall liegt auch in dem Komplex vor, aus dessen EPR-Daten der partielle Beitrag berechnet wurde [70]. Es handelt sich dabei um ein unsubstituiertes Amid, welches im Kristall eine deutlich verlängerte C-O-Bindung und eine verkürzte C-NH-Bindung zeigt.

In einfach substituierten Amidien kann durch gute Ankergruppen und sterische Anforderungen eine Deprotonierung und Koordination des Amidstickstoffs erreicht werden. Dazu werden meist starke Basen wie Natriumhydroxid oder Triethylamin verwendet [57, 68], aber auch die Umsetzung von Bis(acetylacetonato)vanadium(IV) mit dem Liganden ohne weitere Basenzugabe kann ausreichen [70]. In diesem Fall entstehen neutrale Komplexe. Zur Darstellung von entsprechenden Komplex-Anionen ist natürlich die Gegenwart starker Basen erforderlich.

Da bei der Darstellung der Verbindungen **10a** bis **15** nur mittelstarke Basen verwendet wurden, brauchen anionische Komplexe nicht berücksichtigt werden. Das Vorliegen eines Amidatstickstoffes kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. In diesem Fall müsste der Amidatstickstoff aber neben einer protonierten Carboxylfunktion vorliegen, was eher unwahrscheinlich ist.

In den beiden Fällen (siehe unten), in denen eine Verbindung mit einem nicht vollständig deprotonierten Liganden erhalten wurde, koordiniert der Ligand entweder zweizählig, oder es bilden sich zweikernige, ligandenverbrückte Spezies (siehe auch Abb. D 51 (unten), und Abb. D 52 auf der nächsten Seite). Es handelt sich um zwei Verbindungen, die 1997 von Vlahos *et al.* veröffentlicht wurden [71]. Sie erhielten aus verschiedenen Umsetzungen von Vanadium(III)chlorid mit dem 1,2-Bis(2-pyridin-carboxamido)benzol ( $H_2bpb$ ) drei unterschiedliche Verbindungen, von denen hier zwei vorgestellt werden. Hier ist jeweils nur eine der beiden Amidgruppen deprotoniert. Einmal erhielten sie unter aeroben Bedingungen einen zweikernigen Komplex, in dem die beiden Oxovanadium(IV)zentren jeweils von einem Chloro-Liganden und von zwei einfach deprotonierten Liganden  $Hbpb^-$  über zwei Pyridinstickstoffe, einen Amidsauerstoff und einen Amidatstickstoff koordiniert werden. Zwei Amidstickstoffe nehmen nicht an der Koordination teil, stattdessen koordiniert diese nicht deprotonierte Amidgruppe über den Amidsauerstoff:

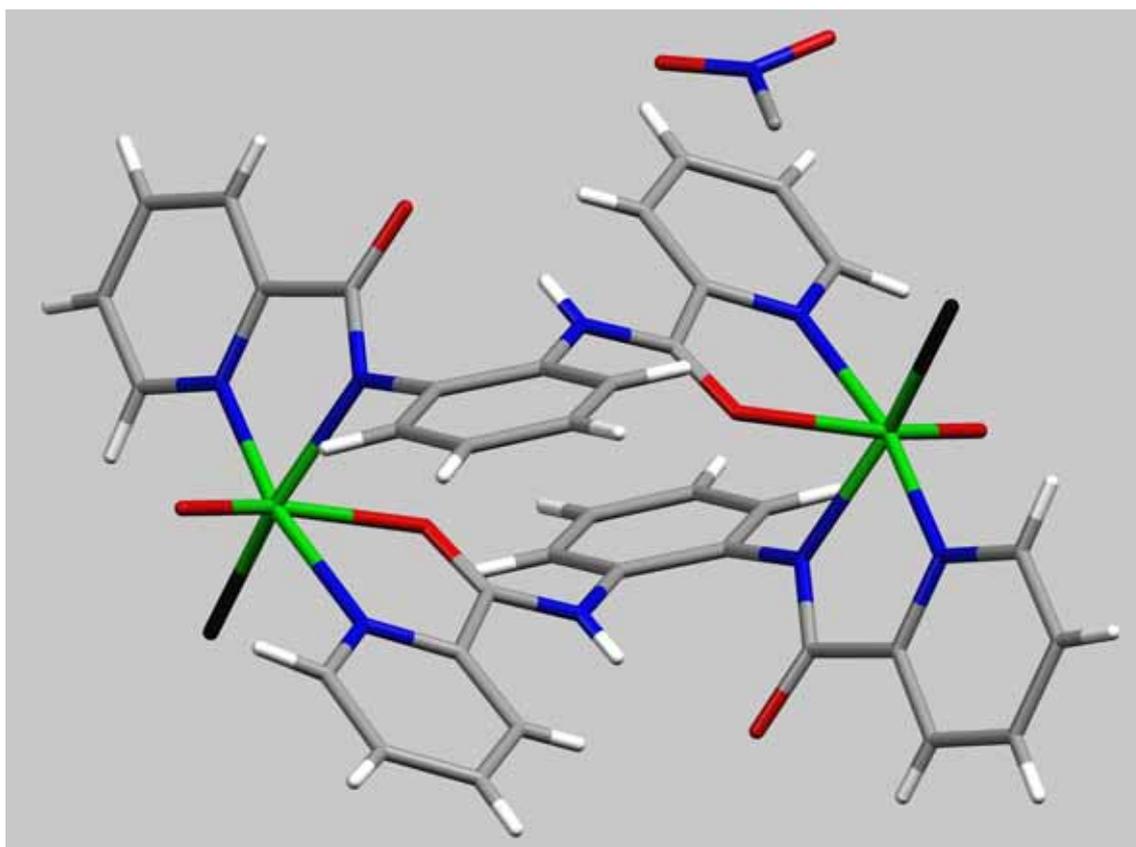


Abb. D 51: Verbrückende Koordination über Amidatstickstoff und Amidsauerstoff  
im  $[(Hbpb)OV(IV)Cl]_2 \cdot Nitromethan$

Blau: Stickstoff

Rot: Sauerstoff

Grün: Vanadium

Schwarz: Chlor

Grau: Kohlenstoff

Weiß: Wasserstoff

Im zweiten Fall erhielten Vlahos *et al.* einen einkernigen Vanadium(III)komplex, der von drei Ligandenmolekülen koordiniert ist. Alle drei Liganden sind einfach deprotoniert und koordinieren nur zweizählig über einen Pyridinstickstoff und eine Funktion der Amidgruppe. Dabei handelt es sich in einem Fall um den Amidatstickstoff, und in den beiden anderen Fällen um den Sauerstoff der deprotonierten Amidfunktion. Die Koordination erfolgt also aus einer Art Enolatform:

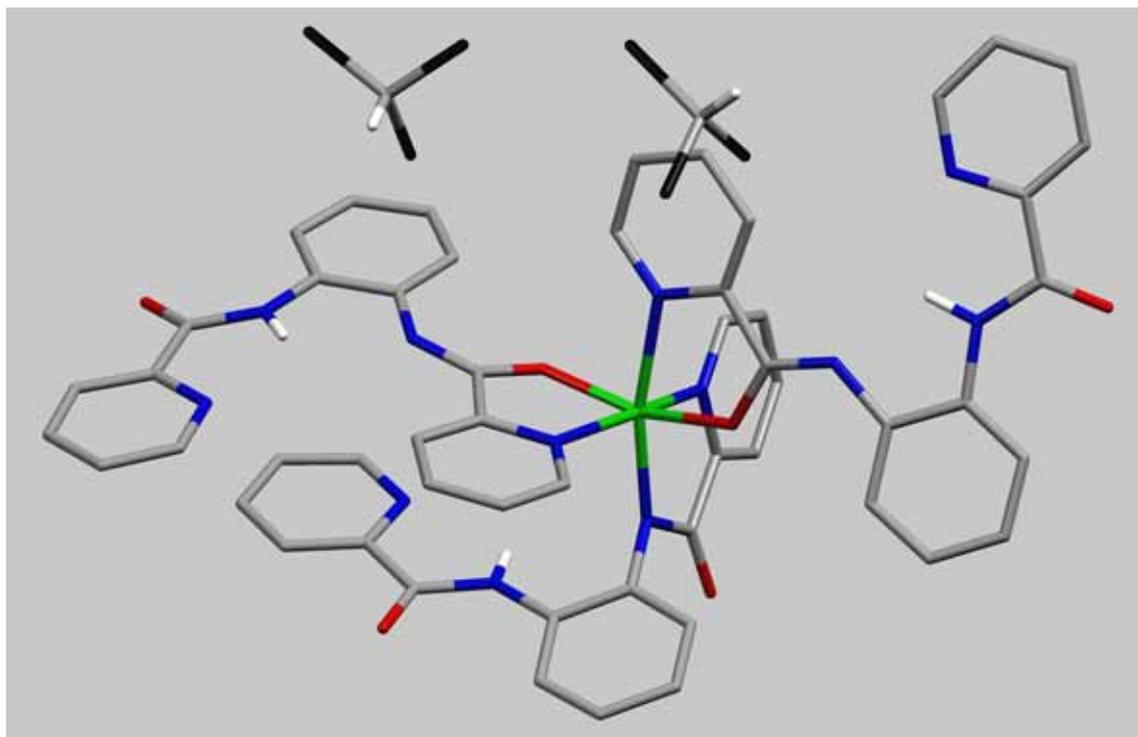


Abb. D 52: Zweizählige Koordination über Amidatstickstoff und Enolatsauerstoff  
im  $[(\text{Hbpb})_3\text{V}(\text{III})] \cdot 2 \text{ Chloroform}$

Blau: Stickstoff	Rot: Sauerstoff	Grün: Vanadium
Schwarz: Chlor	Grau: Kohlenstoff	Weiß: Wasserstoff

Ein weiterer denkbarer Fall für die Koordination der Amidgruppe ist die vierzählige Koordination aus der Enamin-Enolform heraus unter Beteiligung des Stickstoffs. Aufgrund des Chelateffektes wäre ein derartiger Koordinationsmodus thermodynamisch begünstigt. Dabei wäre die Protonierung einer der anderen Funktionen nicht erforderlich, weil der Carbonylsauerstoff das Proton aufnimmt (siehe auch Abb. D 57, S. 110).

Hier zuerst die Möglichkeit, dass die Amidgruppe überhaupt nicht koordiniert. Dies entspricht der Koordinationssphäre in den einfachen Aminosäurekomplexen:

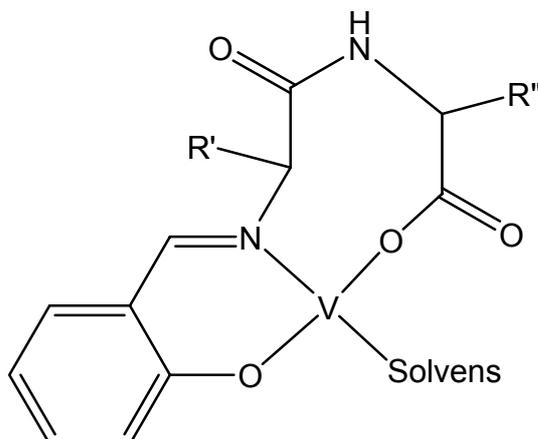


Abb. D 53: Koordination parallel zu den Kristallstrukturen

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

171.4 für Solv. =  $\text{H}_2\text{O}$

$\sim 168.0$  für Solv. = R-OH

$\sim 164.6$  für Solv. = THF

Lässt man den Carbonylsauerstoff der Amidgruppe an der Koordination teilnehmen, so ergeben sich die folgenden zwei Grenzformeln (der Carboxylrest kann aus sterischen Gründen nicht mehr an der Koordination teilnehmen).

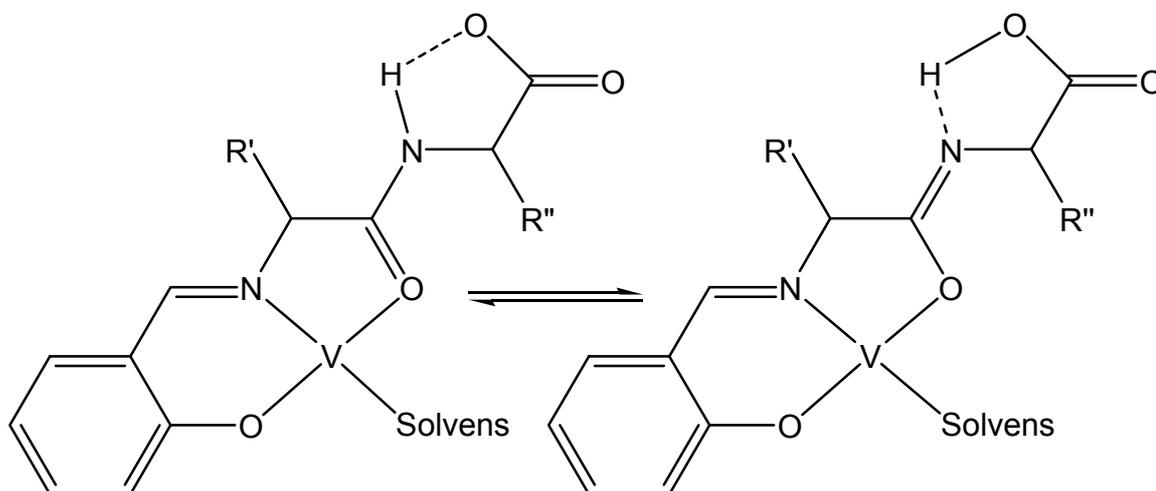


Abb. D 54: Amidsauerstoff koordiniert statt Carboxylatsauerstoff

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

mit Wert für DMF berechnet:

172.4 für Solvens =  $\text{H}_2\text{O}$

$\sim 169.0$  für Solvens = R-OH

$\sim 165.6$  für Solvens = THF

mit Wert für Enolat (acac) berechnet:

166.3 für Solvens =  $\text{H}_2\text{O}$

$\sim 162.9$  für Solvens = R-OH

$\sim 159.5$  für Solvens = THF

Hier die verbrückende Variante, die sich ergibt, wenn die Carboxylatfunktion an ein anderes Vanadiumzentrum koordiniert. Die Werte gelten natürlich auch, falls die Verbrückung über den Carbonylsauerstoff der Amidfunktion stattfindet. Eine Verbrückung über die Alkoholfunktionen der Seitenketten wird nicht gesondert betrachtet, da die Werte denen in Abb. D 53 und D 54 auf der vorigen Seite für R-OH als Solvens entsprechen:

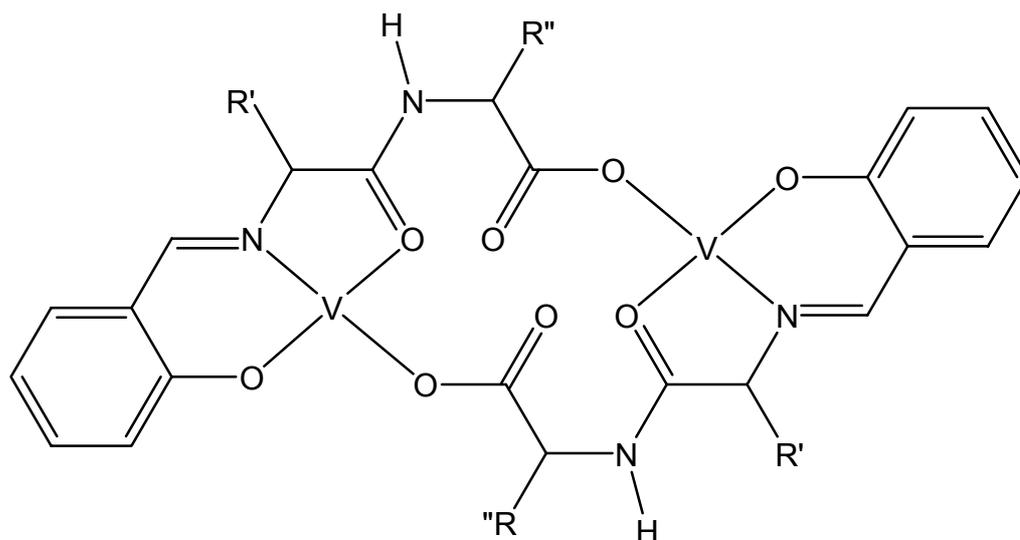


Abb. D 55: Koordination über Amid-Sauerstoff, verbrückt über Carboxylat.

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

169.4

Dieser Wert für  $A_{\parallel}$  wird natürlich nur dann im Experiment erwartet, wenn diese Dimere auch in Lösung vorliegen.

Lässt man statt des Amidsauerstoffes den Amidstickstoff koordinieren, so gibt es mehrere Möglichkeiten, je nachdem, ob man einen deprotonierten Amidatstickstoff annimmt oder nicht.

Hier der Fall der dreizähligen Koordination. (Da der koordinierte Amidatstickstoff trigonal planar ist, ist eine axiale Koordination der Carboxylgruppe sterisch nicht möglich.)

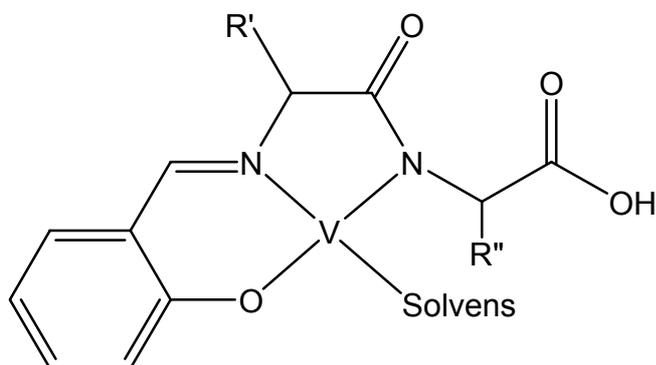


Abb. D 56: Amidat neben nicht koordinierender Carboxylgruppe

Theoretisches  $A_{||}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

165.6 für Solv. =  $\text{H}_2\text{O}$

~162.2 für Solv. = R-OH

~158.8 für Solv. = THF

Lässt man auch die Carboxylfunktion an der Koordination teilnehmen, so kann man folgende zwei Grenzformeln formulieren:

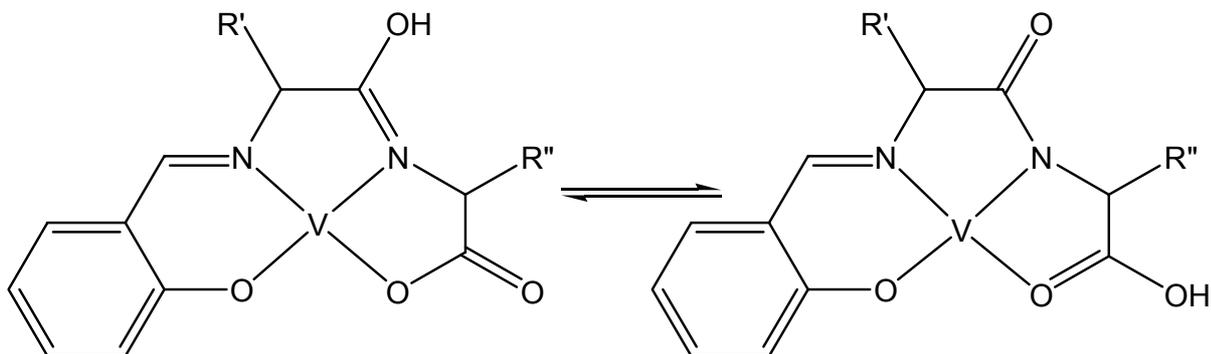


Abb. D 57: Vierzählige Koordination unter Teilnahme des Amidstickstoffes und der Carboxylfunktion

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

mit Enamin /  $-\text{COO}^-$  berechnet

mit Amidat /  $-\text{COOH}$  berechnet:

170.1

~169.6

Für die Komplexe des *L*-Serylglycins ergibt sich eine weitere vierzählige Koordinationsweise, da für dieses Dipeptid sowohl Carboxylatfunktion als auch Alkoholfunktion in der Lage sein sollten, in der äquatorialen Ebene zu koordinieren.

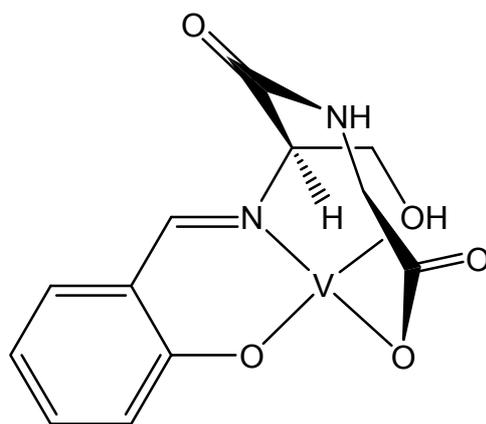


Abb. D 58: Sonderfall in den Komplexen des *L*-Serylglycins

Theoretisches  $A_{\parallel}$  [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]:

~168.0

Aufgrund der für  $A_{\parallel}$  gefundenen Werte von  $170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  kann für die Komplexe des Glycyltyrosins **10b**, **11** und **12**, von den hier vorgestellten Koordinationsmöglichkeiten nur die dreizählige Variante einer Koordination unter Teilnahme des Amidstickstoffes nach Abb. D 56 (S. 109) ausgeschlossen werden.

Besonders interessant ist in den Komplexen des Glycyltyrosins ein Vergleich der Verbindungen **10a** und **10b**. Beide Male wurde Naph als Aldehydkomponente eingesetzt, die Ansätze wurden jedoch unterschiedlich aufgearbeitet, und unterscheiden sich in der Zusammensetzung, dem IR-Spektrum und auch im EPR-Spektrum. **10a** enthält ein Molekül Wasser neben 3/8 Kristall-THF, zeigt im IR keine Bande um  $1720 \text{ cm}^{-1}$  und im EPR ein  $A_{\parallel}$  von  $165.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . **10b** enthält nur 3/8 Kristall-THF und kein Wasser, zeigt im IR eine Bande um  $1720 \text{ cm}^{-1}$  und im EPR ein  $A_{\parallel}$  von  $170.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Beide EPR-Spektren wurden in THF aufgenommen.

Es ist zunächst naheliegend, dass sich zwei Substanzen, die unterschiedlich aufgearbeitet wurden, nur im Solvensanteil unterscheiden. Es könnte sich aber auch um kinetische und thermodynamische Produktkontrolle handeln. So könnte eine vierzählige Koordinationsweise über den Amidsauerstoff unter Bildung zweikerniger Komplexe nach Abb. D 55 (S. 108) kinetisch bevorzugt sein, und eine vierzählige Koordination über den Amidstickstoff unter Bildung einkerniger Komplexe nach Abb. D 57 (S. 110) erst nach längerem Erwärmen erfolgen. Da beide Ansätze über Nacht unter Rückfluss erhitzt wurden, sollte aber in beiden Fällen das thermodynamisch stabilste Produkt entstanden sein. Die Aufarbeitung unterschied sich jedoch: So wurde **10a** (GlyTyrNaph·H<sub>2</sub>O) als Niederschlag aus der Reaktionslösung isoliert, nachdem diese bei Raumtemperatur auf etwa die Hälfte eingengt wurde. Sodann wurde **10a** mit Pentan aus THF gefällt. Verbindung **10b** (GlyTyrNaph) wurde dagegen mit THF aus dem Reaktionsgemisch extrahiert, nachdem dieses unter Erwärmen bis zur Trockne abgezogen worden war, und dann noch einmal mit Pentan aus THF gefällt. Der entscheidende Unterschied ist offensichtlich das Einengen bis zur Trockne unter Erwärmen. Das Solvens in **10a** wird in **10b** offenbar durch ein Donoratom aus dem Liganden ersetzt. Es ergeben sich zwei Strukturpaare, deren theoretische  $A_{\parallel}$ -Werte hinreichend mit den gefundenen Werten übereinstimmen, nämlich einmal die Koordination über den Amidsauerstoff nach Abb. D 54 (S. 107) für **10a** und die entsprechende verbrückte Variante nach Abb. D 55 (S. 108) für **10b**,

oder die Koordination über den Amidstickstoff nach Abb. D 56 (S.109) für **10a** und die vierzählige Variante nach Abb. D 57 (S. 110) für **10b**.

Von diesen beiden Möglichkeiten halte ich die Koordination unter Beteiligung des Amidsauerstoffs für wahrscheinlicher (siehe Abb. D 59 und D 60):

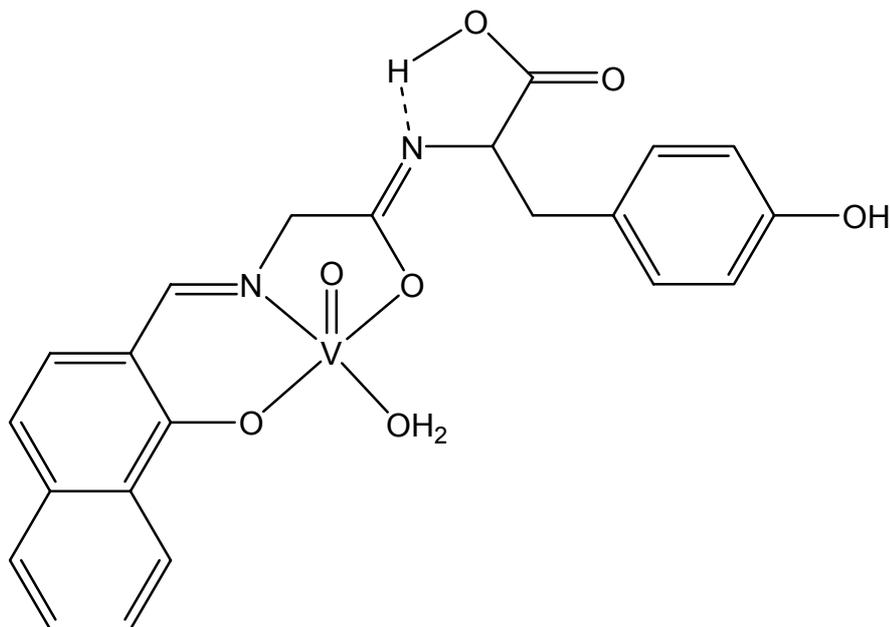


Abb. D 59 (oben): Strukturvorschlag für GlyTyrNaph **10a**

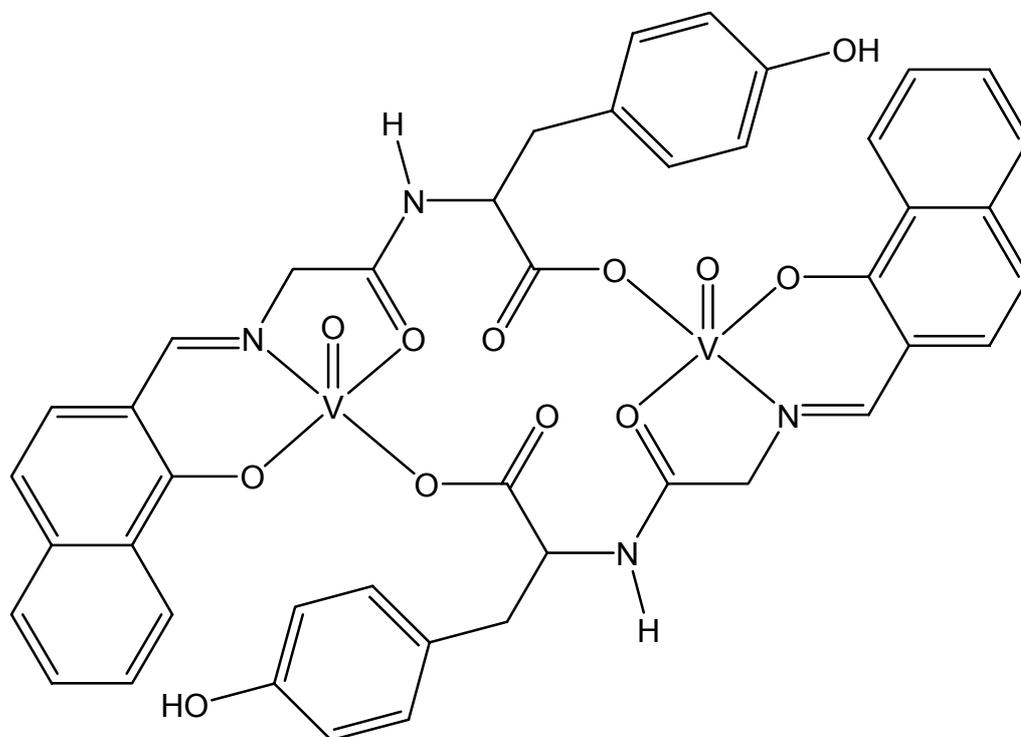


Abb. D 60: Strukturvorschlag für GlyTyrNaph **10b**

Die berechneten Werte für die Koordination über den Amidstickstoff passen zwar etwas besser zu den gefundenen Werten; auch ist in Lösung das Vorliegen von Monomeren entropisch günstiger als das Vorliegen verbrückter Dimerer. Das Beispiel aus Abb. D 51 (S.105) zeigt aber, dass verbrückte Strukturen unter diesen Umständen gegenüber Enol-Enamin-Formen bevorzugt sind.

Es gibt sogar ein Beispiel, wo die Koordination eines Dipeptids über Amidsauerstoff und die Aminfunktion erfolgt, auch wenn dadurch die deprotonierte Carboxylatfunktion - wie im Strukturvorschlag für **10a** in Abb. D 59 auf der vorigen Seite - weit vom Vanadiumzentrum entfernt ist:

1997 stellten Paul *et al.* das  $[\{\text{Bis}(\text{Hydroxamido})\}(\text{glycylglycinato})\text{oxovanadium}(\text{V})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  vor [72], einen Oxovanadium(V)-komplex, in dem ein Glycylglycinatrest als zweizähniger Ligand fungiert. Dieser koordiniert über die Aminfunktion und den Carbonylsauerstoff der Amidgruppe, während die deprotonierte Carboxylatfunktion nicht an der Koordination teilnimmt (siehe Abb. D 61 auf der nächsten Seite).

Über diese unkoordinierte Carboxylatfunktion kann man auch begründen, warum das Gleichgewicht zwischen den beiden Strukturen in Abb. D 54 (S.107) eher auf Seiten der Enolatform (mit einem theoretischen  $A_{\parallel}$  von  $166.3 \cdot 10^{-4}$ ) liegt, während in den verbrückten Strukturen die Amidform vorliegt.

In den verbrückten Strukturen, wie in **10b** mit  $A_{\parallel} = 170.0 \cdot 10^{-4}$ , ist das Vanadium direkt an ein Carboxylat koordiniert, und es besteht kein Grund, vom Amidsauerstoff mehr Ladungsdichte abzuziehen, als er aufgrund der negativen Partialladung bereitstellen kann. Ist die Carboxylatgruppe dagegen nicht koordiniert, ist das Vanadiumzentrum positiviert und zieht mehr Ladungsdichte vom Amidsauerstoff ab.

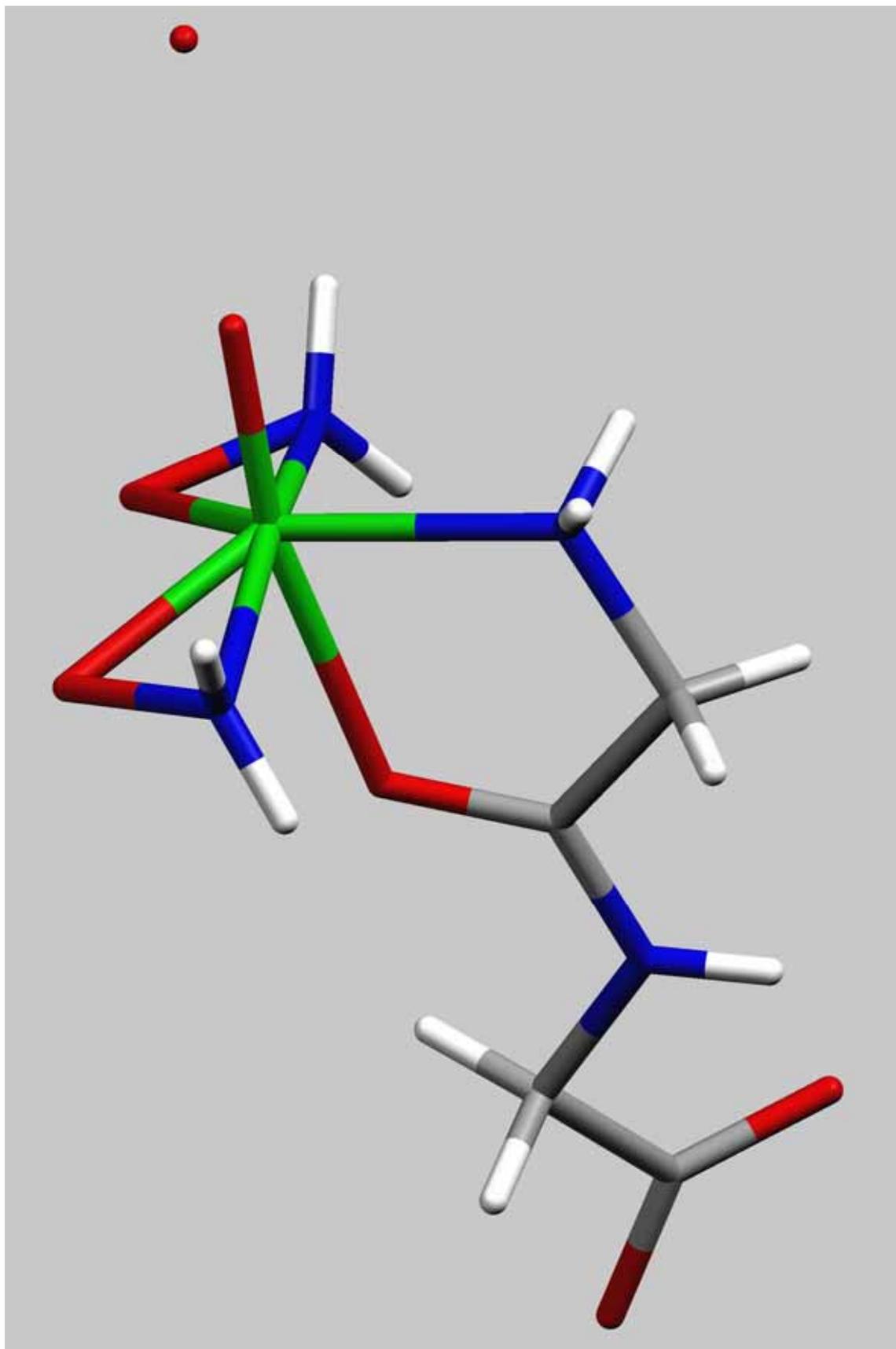


Abb. D 61:  $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Glygly}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  : Die Carboxylatfunktion beteiligt sich nicht an der Koordination des Vanadium(V)-Zentrums

Nun stellt sich die Frage, in welcher Form die anderen Dipeptidkomplexe vorliegen.

In den Glycyltyrosin-Komplexen **11** und **12** liegt laut Elementaranalyse mindestens ein Solvensmolekül pro Formeleinheit vor, was für einen dreizähligen Koordinationsmodus spricht. Allerdings wird das Vorliegen eines Moleküls Methanol pro Formeleinheit im GlyTyrVanVO **11** nicht von der DTA bestätigt, was für einen verbrückten bzw. vierzähligen Koordinationsmodus spricht. Beide Verbindungen zeigen wie **10b** ebenfalls ein  $A_{||}$  von  $170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Deshalb schlage ich eine verbrückte Struktur nach Abb. D 62 vor:

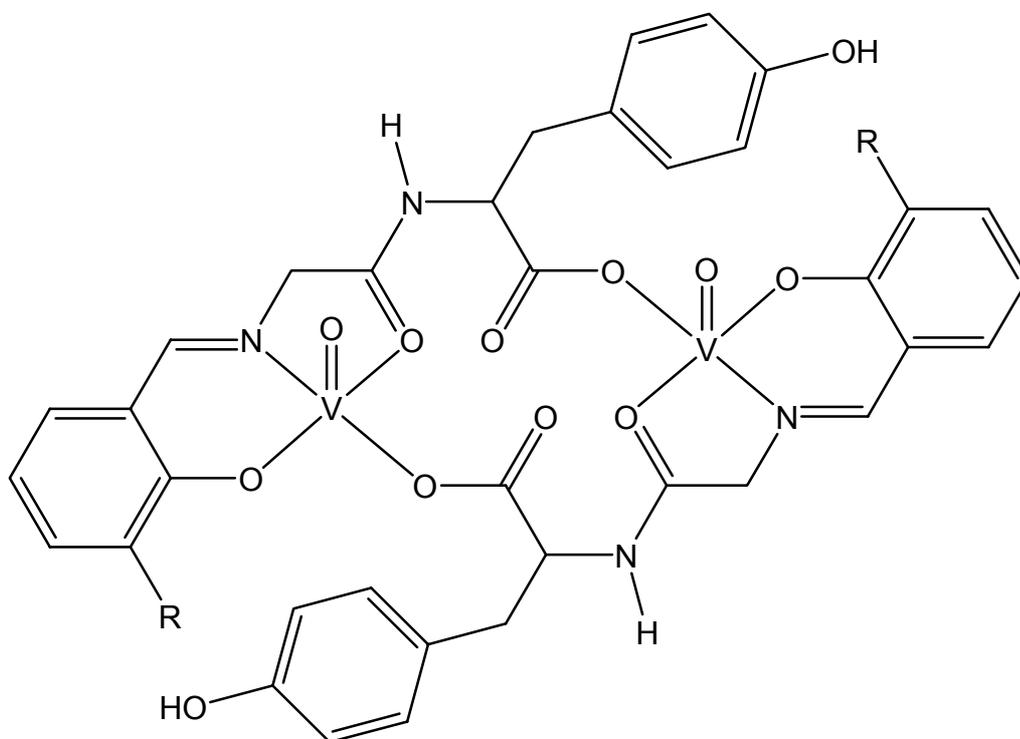


Abb. D 62 Strukturvorschlag für GlyTyrVanVO **11** (R =  $-\text{OCH}_3$ )  
und GlyTyrSalVO **12** (R = H)  
(im Feststoff und in Lösung)

Die Komplexe des *L*-Serylglycins **13** und **14** enthalten dagegen kein oder deutlich weniger als ein Solvensmolekül pro Formeleinheit, was von vorneherein für einen der vorgestellten vierzähligen Koordinationsmodi spricht. Dagegen enthält SerGlySalVO **15** laut Elementaranalyse zwar knapp zwei Moleküle Wasser pro Formeleinheit, dies wird jedoch nicht von der DTA-Analyse bestätigt, die nur den Verlust von gut einem Molekül Wasser anzeigt.

Die EPR-Spektren der Komplexe des *L*-Serylglycins **13**, **14** und **15** wurden alle in Methanol aufgenommen. Vielleicht ist die Vielzahl der Koordinationsmöglichkeiten die Ursache dafür, dass die Spektren der Verbindungen **13** und **15** zwei, bzw. drei Komponenten enthalten. Im SerGlyNaphVO **13** sind es nur Spuren einer zweiten Komponente, im SerGlySalVO **15** scheinen dagegen drei ungefähr gleich stark vertretene Komponenten vorzuliegen, deren  $A_{\parallel}$  sich jeweils ungefähr um  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden ( $\sim 155, 160, \text{ und } 165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Der Vanillinkomplex **14** zeigt keine Aufspaltung der Linien, die Linienbreite ist aber etwa dreimal so groß wie in den anderen Komplexen.

Für die Komplexe des *L*-Serylglycins findet man deutlich niedrigere Werte für  $A_{\parallel}$  als in den Glycyl-*L*-tyrosin-Komplexen. Dafür gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Zum einen könnten die Komplexe in trigonal-prismatischer Koordinationsgeometrie vorliegen, auf die man die Additivitätsregel nicht anwenden kann. Zum anderen könnte, falls Methanol oder R-OH tatsächlich einen geringeren Beitrag zu  $A_{\parallel}$  leisten als Wasser, eine Koordination über die Hydroxifunktion des Serins die Ursache sein.

Der für SerGlyNaph **13** gefundene Wert von  $168.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  passt sehr gut für den in Abb. D 58 auf S. 110 gezeigten „Sonderfall“ einer Koordination über Phenolat, Enamin, Alkoholrest und Carboxylat, wobei der Alkoholrest aus dem Serin stammt:

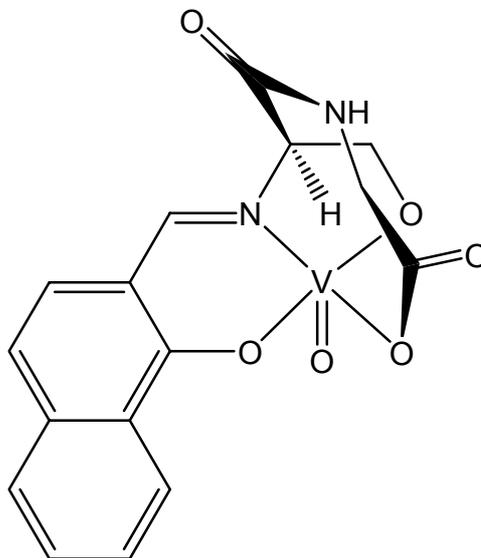


Abb. D 63: Strukturvorschlag 1 für SerGlyNaph **13**  
(im Feststoff und in Lösung)

Eine andere Möglichkeit ist die dreizählige Koordination unter Teilnahme des Carboxylatrestes, und eine Verbrückung über die Hydroxigruppe eines Serinrestes nach Abb. D 64 (nächste Seite). Dieses Strukturelement würde ebenfalls das „fehlende“ Solvens in der Elementaranalyse erklären. In methanolischer Lösung könnten dann monomere Einheiten vorliegen, in denen Methanol die freie Koordinationsstelle belegt. Allerdings zeigt das Beispiel des  $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Glygly}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Abb. D 61, S. 114), dass in einem ähnlichen Fall kein Achtring unter gleichzeitiger Koordination von (En-)Aminstickstoff und Carboxylat auftritt.

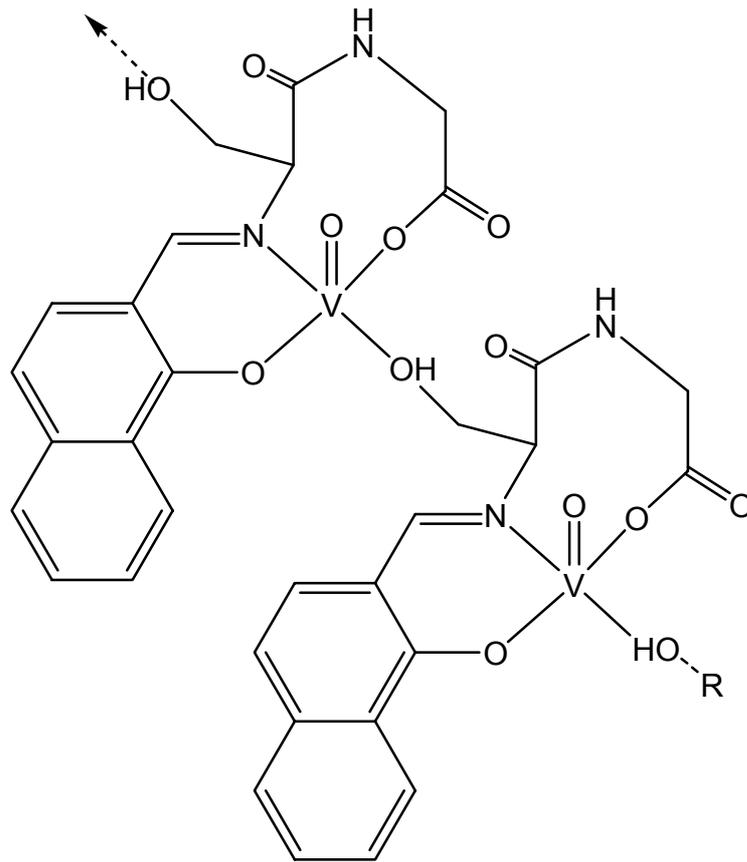


Abb. D 64: Strukturvorschlag 2 für SerGlyNaph **13**  
(im Feststoff, in Lösung auch monomer mit koordiniertem MeOH)

Der für SerGlyVan **14** gefundene Wert für  $A_{\parallel}$  von  $163.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  passt wiederum noch am ehesten für eine dreizählige Koordination über den Amidsauerstoff nach Abb. D 54 (S.107), wobei das Gleichgewicht wieder eher auf der Seite der Enolatform liegen muss. Es kann entweder eine polymere oder zweikernige, über die Alkoholfunktionen verbrückte Form, oder in Lösung die mit Methanol abgesättigte monomere Form vorliegen:

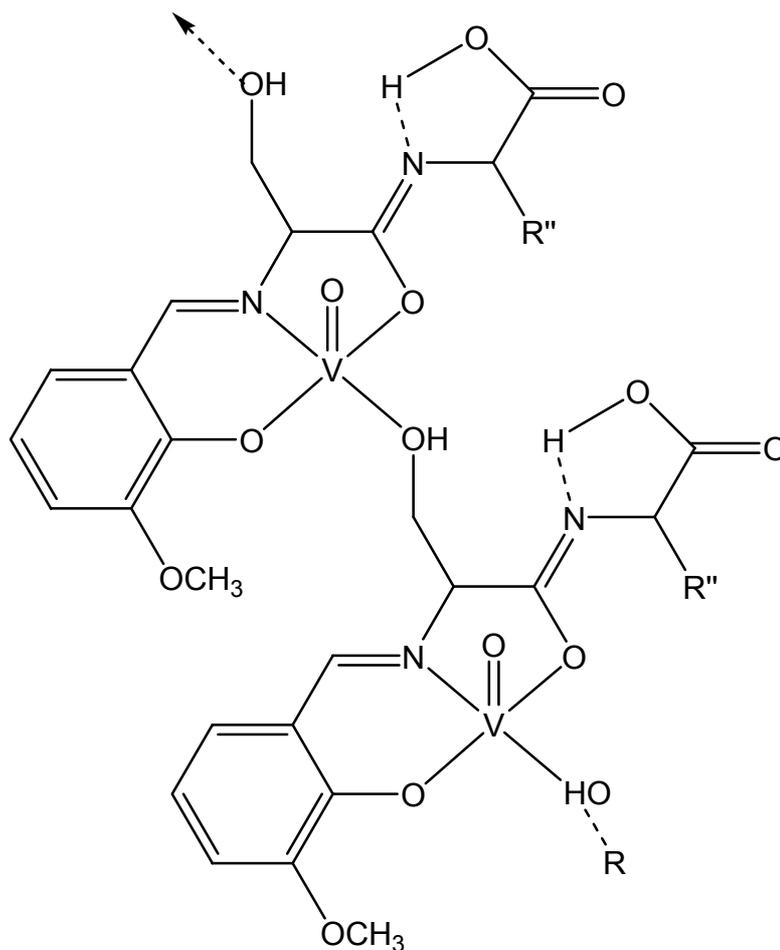


Abb. D 65 Strukturvorschlag für SerGlyVan **14**  
(im Feststoff, Lösung auch monomer mit koordiniertem MeOH)

SerGlySal **15** zeigt drei Signale vergleichbarer Intensität mit  $A_{\parallel}$ -Werten von  $\sim 155$ ,  $160.0$  und  $\sim 165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Nur zu einem dieser Werte gibt es unter den vorgeschlagenen Strukturen eine Entsprechung. Bei der Komponente, die das  $A_{\parallel}$  von  $\sim 165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  zeigt, könnte es sich um die dreizählig über den Amidsauerstoff koordinierte Variante nach Abb. D 54 (S. 107) mit Wasser als Solvens handeln, also einem Gegenstück zu **10a**. Da **15** ein Molekül Kristallwasser enthält, erscheint diese Annahme vernünftig. Auch der irreversible Farbwechsel der Substanz von Grau zu Grün beim Rühren in Wasser spricht für eine Änderung der Koordinationssphäre des Vanadiums, und damit für eine Koordination des Wassers an das Vanadium.

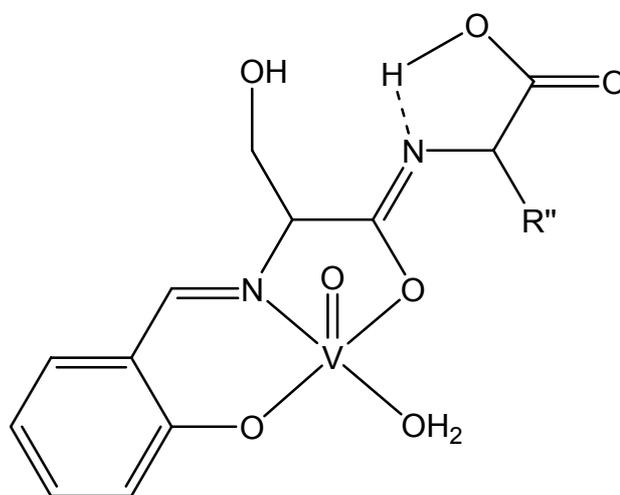


Abb. D 66: Strukturvorschlag für SerGlySal **15**  
(Feststoff und Lösung)

Da sich alle fünf Verbindungen **11-15** in der Darstellungsweise und Aufarbeitung unterscheiden, lassen sich über einen Vergleich der Darstellungswege keine Rückschlüsse ziehen, ob die aus den Elementaranalysen vermuteten Solvensmoleküle koordiniert sind oder nicht. Die beiden Glycyl-*L*-tyrosinkomplexe **11** und **12** zeigen die gleichen  $A_{\parallel}$ -Werte wie **10b**, und sollten dann auch in demselben, verbrückenden Koordinationsmodus vorliegen. Dazu muss man dann annehmen, dass die Solvensmoleküle nicht koordiniert sind. Eine Verbrückung würde auch erklären, warum es sich beim gefundenen Solvens nur in einem Fall um Wasser handelt, obwohl in allen Fällen Wasser (wenn auch in unterschiedlichen Mengen) bei der

Darstellung verwendet wurde. Die Verbindung **15**, die Wasser enthält, wurde nach der Darstellung und Abtrennung noch einmal in Wasser gerührt und dann getrocknet.

Es bleibt aber die Frage, warum GlyTyrNaphVO als einkerniges Hydrat **10a** ausfällt, und erst erwärmt werden muss, damit sich eine Verbrückung ausbildet (**10b**), während in den Komplexen **11** und **12** spontan Verbrückungen ausgebildet werden. Dies könnte auf den Raumanpruch der Liganden zurückzuführen sein, denn Naph ist der sterisch anspruchsvollste von den drei verwendeten Aldehyden, und Glycyl-*L*-tyrosin ist sterisch anspruchsvoller als *L*-Serylglycin.

Zusammenfassend lässt sich für die Komplexe der Dipeptide sagen, dass bevorzugt die Koordination über den Phenolatsauerstoff, Enaminstickstoff und Carbonylsauerstoff auftritt, wie sie auch in den strukturell abgesicherten Beispielen (Abb. D 51, S. 105, und Abb. D 52, S. 106) vorliegt,  $A_{\parallel} \sim 170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Die vierte Position wird entweder von einem Wassermolekül (**10a** und **15**) oder einer verbrückenden Carboxylatfunktion eingenommen (Verbindung **10b**, **11**, **12**),  $A_{\parallel} \sim 165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , wobei diese Verbrückung durch Lösen in THF nicht gespalten wird. In zweien der *L*-Serylglycinkomplexe (**13** und **14**) erfolgt zumindest im Feststoff eine entsprechende Verbrückung über die Alkoholfunktion der Serin-Seitenkette, die in methanolischer Lösung aber möglicherweise nicht vorliegt.

## D.11 Auswertung der UV-Vis-Spektren

In den UV-Vis-Spektren von Vanadylkomplexen findet man üblicherweise drei bis vier schwache, breite Banden für d-d-Übergänge, die nach ihrer Lage als Bande IA und IB (~900 – 620 nm), Bande II (~690 – 530 nm) und Bande III (~480 – 330 nm) bezeichnet werden. Die Bande III verschwindet aber häufig in dort beginnenden Charge-Transfer-Übergängen. Im vorliegenden Fall besitzt der Ligand ein  $\pi$ -System, wodurch weitere Charge-Transfer-Banden auftreten. Diese liegen so niedrig (~500 nm), dass häufig schon die Bande II nicht oder nur als Schulter auftritt, während Bande III immer unter den Charge-Transfer-Übergängen liegt.

Eine exakte Zuordnung, um welche d-d-Übergänge es sich handelt, kann nur erfolgen, wenn die Liganden bzw. die Komplexsymmetrie mit berücksichtigt werden, die aber *a priori* nicht bekannt ist. Betrachtet man nur das Vanadylion ohne die Ligandensphäre, so erhält man für das vorliegende  $d^1$ -System folgendes Energieniveauschema (unter  $C_{4v}$ -Symmetrie):

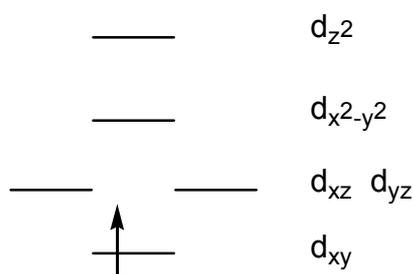


Abb. D 67: Energieniveauschema und Elektronenbelegung für ein Vanadylion ( $C_{4v}$ -Symmetrie)

Legt man dieses Modell zugrunde, so kann man die Bande III dem Übergang  $d_{xy}$  nach  $d_{z^2}$ , die Bande II dem Übergang  $d_{xy}$  nach  $d_{x^2-y^2}$  und die Bande I dem Übergang  $d_{xy}$  nach  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  zuordnen. Durch die Wechselwirkung mit den Ligandenorbitalen kann die Entartung der  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ -Orbitale aufgehoben werden, was dann eine Aufspaltung der Bande I in die Banden IA und IB zur Folge hat. [73, 74]

Tabelle D.11.1: UV-Vis-Daten der Verbindungen

Bande [nm] ( $\epsilon$ ) [LMol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Lösungs- mittel	Bande I	Bande II		CT	CT	CT
TyrNaphVO <b>1a</b>	MeOH	712 (24)	529 (66)		398 (6509)	326 (9205)	
TyrVanVO <b>2b</b>	H <sub>2</sub> O	753 (21)	535 (38)		390 (2310)		288 (10272)
TyrSalVO <b>3</b>	MeOH	729 (27)	531 (54)		376 (3936)		
SerNaphVO <b>4</b>	H <sub>2</sub> O	794 (27)			399 (4917)	326 (8366)	
SerVanVO <b>5</b> (Trübung)	H <sub>2</sub> O	606 (43)			336 (2650)		264 (10185)
SerSalVO <b>6</b>	H <sub>2</sub> O	797 (25)	547 (34)		373 (2527)		
ThreoNaphVO <b>7</b> (Trübung)	H <sub>2</sub> O	702 (45)	519 (81)		397 (4895)	326 (3410)	
ThreoVanVO <b>8</b>	H <sub>2</sub> O	791 (16)	526 (34)		387 (2052)		~290 (~9000)
ThreoSalVO <b>9</b>	H <sub>2</sub> O	781 (40)	551 (46)		372 (2613)		
GlyTyrNaphVO <b>10b</b>	MeOH	~750 (41)	~532 (83)	495 (148)	396 (5819)	324 (8994)	
GlyTyrVanVO <b>11</b>	H <sub>2</sub> O	739 (85)	~580 (95)	~535 (100)	342 (2102)	292 (6006)	265 (11187)
SerGlyNaphVO <b>13</b> (Trübung)	MeOH	657 (89)	505 (176)		400 (3853)	328 (5511)	
SerGlySalVO <b>15</b>	H <sub>2</sub> O	661 (90)			320 (2411)	275 (4515)	254 (9347)

Die UV-Vis Spektren sind in den Abb. D 68 bis D 71 gezeigt. Die Spektren sind dabei nach den Aminosäuren sortiert; nur die Spektren der Dipeptide sind in einer Abbildung zusammengefasst.

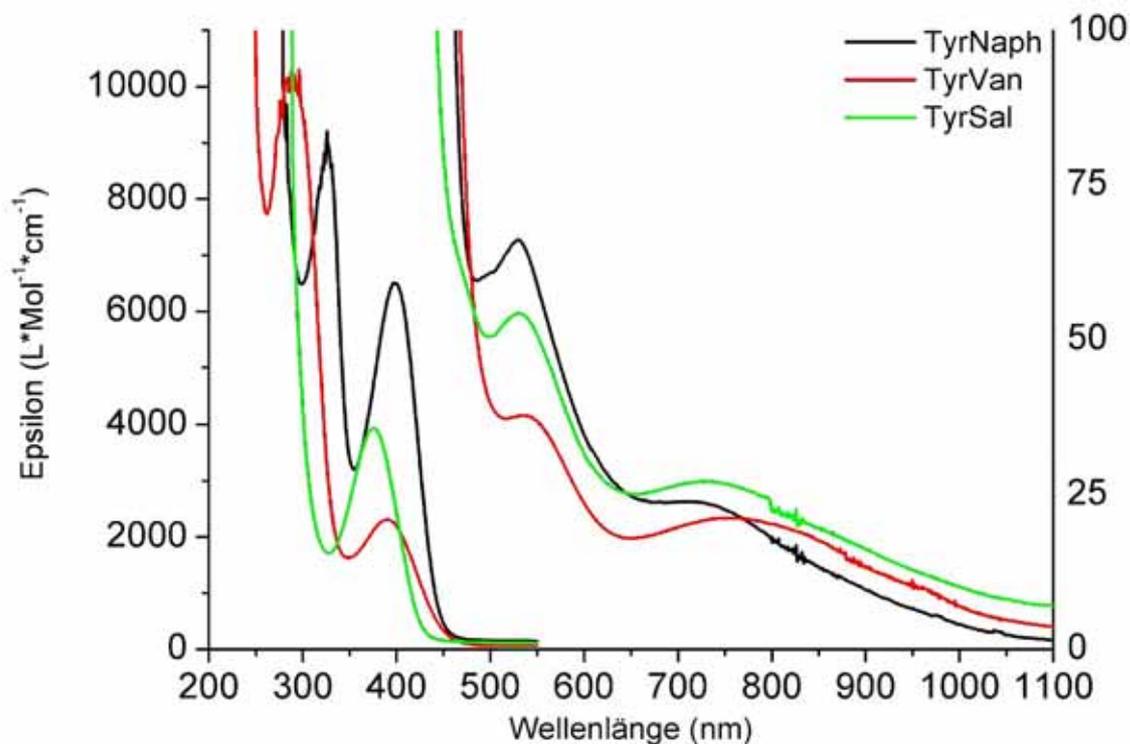


Abb. D 68 (oben): UV-Vis Spektren der Tyrosinverbindungen **1a**, **2** und **3**.

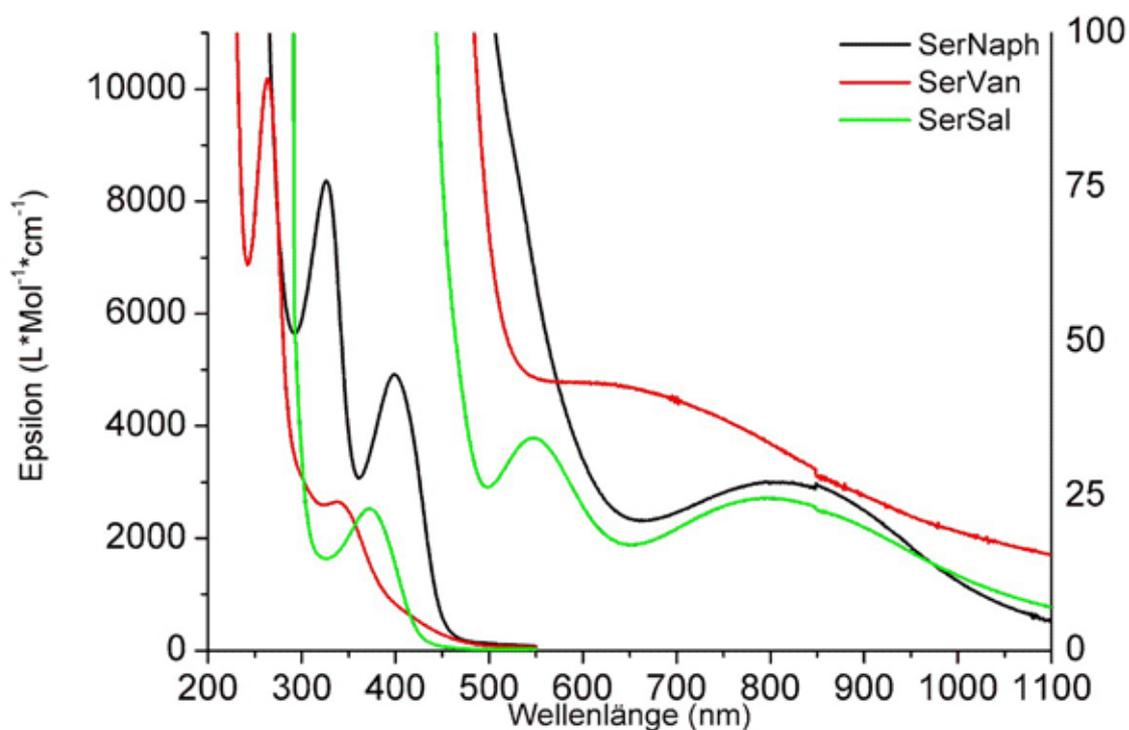
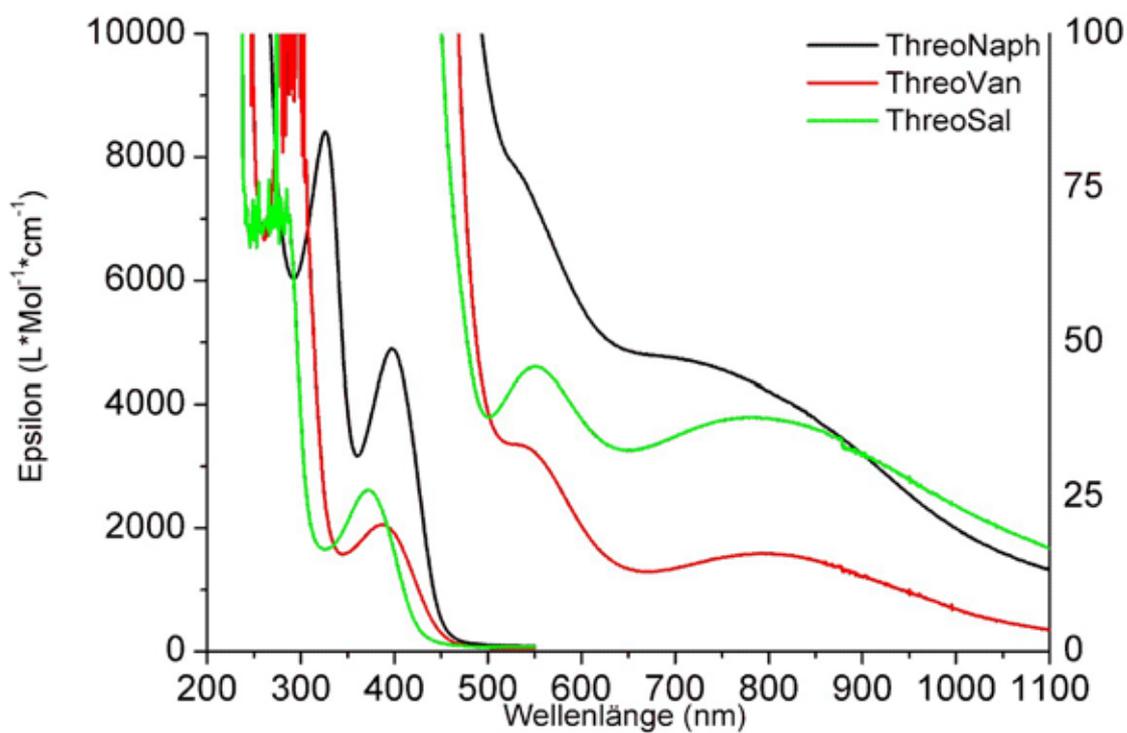
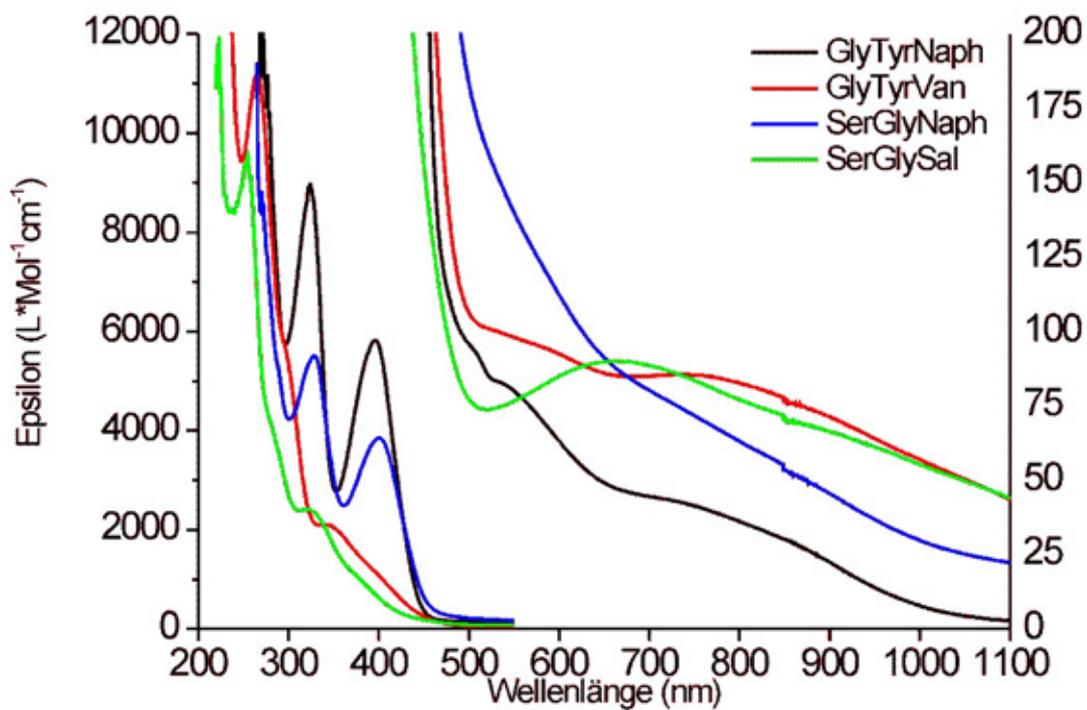


Abb. D 69: UV-Vis Spektren der Serinverbindungen **4**, **5** und **6**.

Abb. D 71 (oben): UV-Vis Spektren der Threoninverbindungen **7**, **8** und **9**.Abb. D 72: UV-Vis Spektren der Dipeptidverbindungen **10**, **11**, **13** und **15**.

Alle Spektren zeigen die erwartete breiten Bande IA, und meist auch die Bande IB, die manchmal bereits unter den CT-Übergängen der aromatischen Liganden liegt. In sich sind sich die Spektren der Komplexe derselben Aminosäure durchaus ähnlich, nur in Abb. D 69 (S. 124) zeigt das SerVanVO **5** gegenüber SerNaphVO **4** und SerSalVO **6** eine zu niedrigeren Wellenlängen (606 nm) verschobene Bande.

In den Komplexen des *L*-Serylglycins zeigen beide untersuchten Verbindungen - SerGlySalVO **13** und das SerGlyNaphVO **15** - ebenfalls eine zu niedrigeren Wellenlängen (661 bzw. 657 nm) verschobene Bande IA. Im Spektrum des SerGlyNaphVO sind die Banden aber sehr schlecht getrennt, so dass die Bestimmung der Bandenlage schwierig ist.

Die Verbindungen des Glycyl-*L*-tyrosins, GlyTyrNaphVO **10b** und GlyTyrVanVO **11**, zeigen diese Verschiebung nicht; stattdessen treten zusätzliche Banden auf. Bei der Bande im GlyTyrNaphVO **13** bei 495 nm könnte es sich um eine Bande des Typs III (~480 – 330 nm) handeln. Im GlyTyrVanVO **14** liegen zwei sich überlagernde Banden bei ~535 und ~580 nm, die möglicherweise zwei verschiedene Koordinationsmodi widerspiegeln.

## D.12 Suszeptibilitätsmessung nach Evans

Die Bestimmung des magnetischen Moments nach Evans erfolgt über  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (siehe Kapitel C.4, S. 32). Dazu müssen die Verbindungen aber in hinreichender Menge löslich sein (mehrere Milligramm pro Milliliter), damit der Wägefehler nicht zu groß wird. Wider Erwarten lösten sich einige der Proben kaum im verwendeten Lösungsmittelgemisch (Wasser mit 20%  $^t$ Butanol), und auch nicht hinreichend in Methanol, sodass hier nur für eine Auswahl an Verbindungen Messergebnisse zugänglich wurden.

Die gefundenen magnetischen Momente sind meist niedriger als die für Vanadium(IV) mit einem ungepaarten Elektron erwarteten Werte von  $\sim 1.61 - 1.96$  B.M. [73]. Dies ist wahrscheinlich auf Fehler in der Konzentrationsbestimmung der Proben (Wägefehler, Volumenfehler, genaue Zusammensetzung) oder auf Assoziation ( $\text{V}=\text{O} \cdots \text{V}=\text{O} \cdots \text{V}$ ) und damit einhergehende schwache antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen.

Verbindung	Magnetisches Moment [B.M.]
TyrNaphVO <b>1a</b>	1,59
TyrVanVO <b>2b</b>	1,42
TyrSalVO <b>3a</b>	1,70
SerVanVO <b>5</b>	kaum löslich
Threo-Van-VO <b>8</b>	1,35
Threo-Sal-VO <b>9</b>	1,43
GlyTyrNaphVO <b>10b</b>	1,35
GlyTyrVanVO <b>11</b>	kaum löslich
SerGlyNaphVO <b>13</b>	Streut von 0,4 - 0,8
SerGlySalVO <b>15</b>	nicht löslich

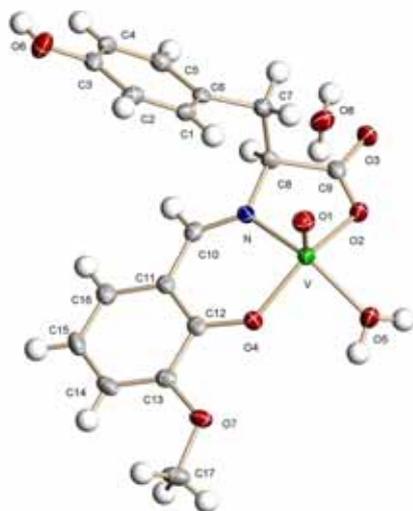
Tabelle D 12.1: Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen

## E Zusammenfassung / Summary

### E.1 Zusammenfassung

Vanadium übernimmt in den Oxidationsstufen IV und V eine Reihe spezifischer biologischer sowie generelle physiologische Funktionen. Die prominenteste *biologische* Bedeutung kommt dem Vanadat(V) als aktivem Zentrum vieler Haloperoxidasen in Meeresalgen zu. Die *physiologisch* bedeutsamen Funktionen gründen sich vor allem auf die Ähnlichkeit zwischen Phosphat  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  und dem Vanadaten(V und IV),  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  und  $[\text{VO}(\text{OH})_3]^-$ . Diese Ähnlichkeit führt zur Regulation (und gegebenenfalls Inhibierung) vieler Phosphat-metabolisierender Enzyme (wie Phosphatasen, Kinasen und Ribonucleasen) und erklärt wahrscheinlich auch den insulinmimetischen Effekt von Vanadiumverbindungen. Die Wechselwirkung mit Phosphatasen beruht häufig auf einer Koordination des Vanadats an einen Aminosäurerest mit Hydroxi-Seitenfunktion im aktiven Zentrum der Enzyme. Auf diesem Hintergrund wurden in der vorliegenden Arbeit Oxovanadium(IV)-Komplexe mit Schiffbase-Liganden synthetisiert und charakterisiert, die Tyrosin- (Tyr), Serin- (Ser) oder Threonin- (Thr) Komponenten enthalten. Neben den Aminosäuren selbst wurden auch die Dipeptide Glycyltyrosin (GlyTyr) und Serylglycin (SerGly) eingesetzt. Als Carbonylkomponenten der Schiffbasen dienten 2-Hydroxi-Naphthaldehyd(1) (Naph), Salicylaldehyd (Sal) und *o*-Vanillin (Van). Die Komplexe, mit einem  $\text{NO}_x$ -Donorsatz, haben zugleich Modellcharakter für die reduzierte, inaktive Form der Haloperoxidasen.

Die Darstellung erfolgte in der Regel in einer Eintopfreaktion aus dem Aldehyd, der Aminosäure (bzw. dem Dipeptid) und  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  in acetatpufferter



Wasser/Methanol-Lösung. In kristalliner Form isoliert und damit strukturell abgesichert wurden folgende Komplexe:  $[\text{D-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$ ,  $[\text{L-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$ ,  $[\text{D,L-TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{D,L-SerVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie der Ligand  $\text{D,L-MeTyrNaph}$  (MeTyr = Tyrosinmethylester; die Verbindung liegt in der Betainform vor). Alle Komplexe sind tetragonal-pyramidal gebaut; die Oxogruppe steht in apikaler Position; Abb. E 1.

Abb. E 1: Molekülstruktur von  $[\text{D-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$

Im Kristallgitter zeigen die Verbindungen komplexe supramolekulare Arrangements, die durch Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen und  $\pi$ -Stacking zustande kommen, Abb. E 2.

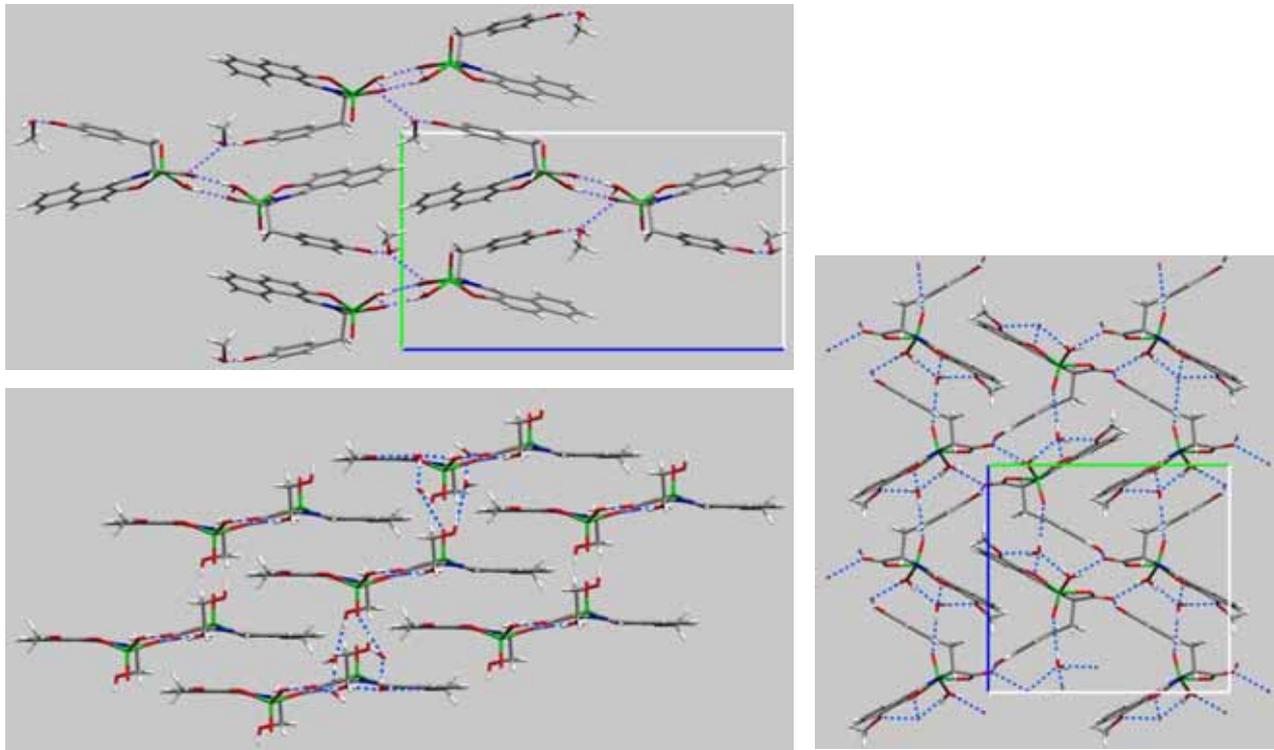
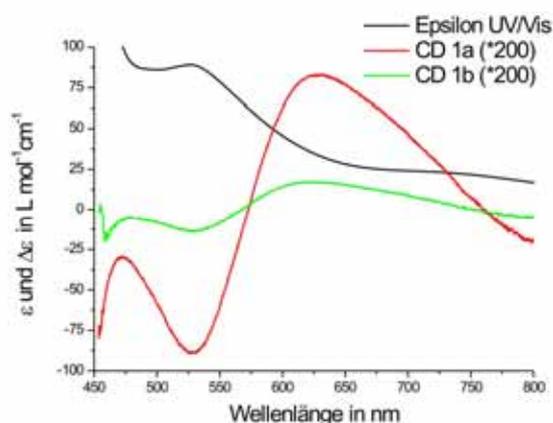


Abb. E 2: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $[\text{D-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$  (links oben),  $[\text{D,L-TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (rechts) und  $[\text{D,L-SerVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (links unten).

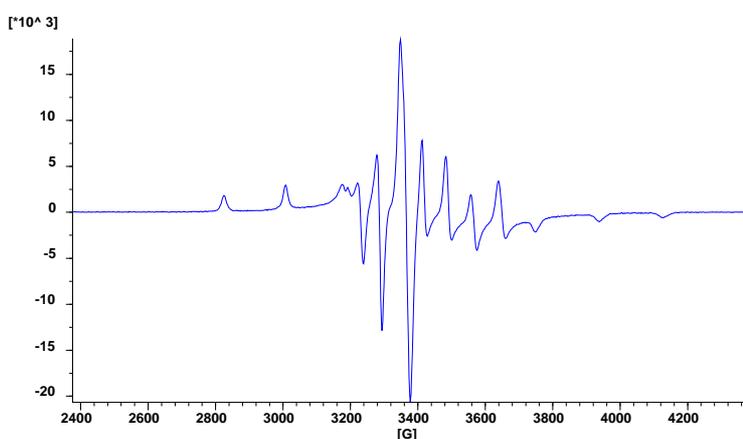
Da in allen Fällen von den *L*-Aminosäuren ausgegangen wurde, muss im Reaktionsverlauf Racemisierung durch Inversion am  $C_{\alpha}$  erfolgt sein. Dies kann mit einer konzertierten 1,3-H-Verschiebung - wie für die Aspartat-Aminotransferase beschrieben - plausibel gemacht werden.



Die CD-Spektren der Bulk-Mengen der Komplexe  $[D\text{-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$  und  $[L\text{-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$ , Abb. E 3, zeigen, dass keine vollständige Racemisierung erfolgt.

Abb. E 3: CD-Spektren der Komplexe  $[\text{TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]$  (Bulk-Mengen der „D-Form“: **1a** bzw. der „L-Form“: **1b**).

Insgesamt konnten siebzehn Komplexe isoliert werden. Lösungen zeigen im UV-Vis die für  $\text{VO}^{2+}$ -Komplexe unter angenäherter  $C_{4v}$ -Symmetrie typischen Banden I (um 700 nm,  $d_{xy} \rightarrow d_{xz/yz}$ ) und II (um 530 nm,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ). Strukturinformationen in Lösung wurden in erster Linie mittels der EPR-Spektroskopie erhalten. Ein typisches



Tieftemperaturspektrum ist in Abb. E 4 gezeigt.

Abb. E 4: Anisotropes EPR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von  $[\text{VanTyrVO}(\text{solv})]$  in THF.

Die für strukturelle Informationen in besonderem Maße geeignete parallele Komponente der EPR-spektroskopischen Hyperfeinkopplungskonstanten,  $A_{\parallel}$ , lässt sich aus partiellen Beiträgen der äquatorialen Ligandenfunktionen berechnen und mit den experimentellen  $A_{\parallel}$  vergleichen. Danach koordinieren die Schiffbasen mit den einfachen Aminosäuren ( $A_{\parallel}$  ca.  $170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) über Phenolat, den Enamin-Stickstoff und Carboxylat; die vierte Position wird durch ein Solvensmolekül besetzt. Im Falle der Schiffbasen mit Dipeptiden wird alternativ zu diesem Koordinationsmodus auch

die Koordination über Phenolat, Enamin-N und den Carbonyl-Sauerstoff der Amidgruppierung beobachtet ( $A_{\parallel}$  ca.  $165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Aus den EPR-Daten hergeleitete Strukturvorschläge sind in Abb. E 5 gezeigt. Neben den einkernigen sind auch zweikernige, über Carboxylat oder (im Falle der Serin-haltigen Liganden) die Hydroxigruppe verbrückte zweikernige Spezies wahrscheinlich.

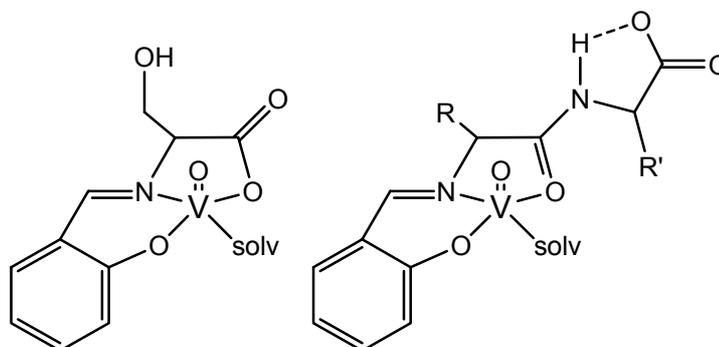


Abb. E 5: Zwei Vorschläge für die Struktur der Komplexe in Lösung, basierend auf den  $A_{\parallel}$ -Komponenten der Hyperfeinkopplungskonstanten.

## E.2 Ausblick

Das Gebiet bietet noch zahlreiche Möglichkeiten für weitere Arbeiten. Von einer Verwendung anderer Aminosäuren und Dipeptide abgesehen, ist eine Umsetzung der Vanadium(IV)komplexe **1-9** mit ein- oder zweizähligen Stickstoffbasen wie z.B. Pyridin, Chinolin oder Phenanthrolin denkbar, um das Kristallisationsvermögen zu verbessern. Bei den Dipeptidkomplexen **10-15** (mit vierzähliger Koordination des Liganden) bietet sich die Darstellung von anionischen Amidatkomplexen durch Behandeln der Verbindungen mit starken Basen wie z.B. Kaliumhydroxid oder Triethylamin an, da diese Verbindungen durch die ionische Struktur vermutlich besser kristallisieren.

Auch die Darstellung von Komplexen mit Vanadium in der Oxidationsstufe V sollte noch erfolgen, da sich dann auch weitere Charakterisierungsmöglichkeiten (z.B. die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie) bieten. Die Darstellung von Vanadium(V)komplexen könnte z.B. durch Luftoxidation der Verbindungen in Gegenwart von verschiedenen Alkoholen durchgeführt werden, oder auch durch Darstellung der Schiffbasen und Umsetzung derselben mit Vanadat.

### E.3 Summary

In its oxidation states IV and V, vanadium takes over a couple of specific biological as well as general physiological functions. The most prominent *biological* importance of vanadium is its presence, in the form of vanadate(V), as a constituent of the active centre of many haloperoxidases in marine algae. The *physiologically* important functions are based upon the similarity between phosphate  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  and the vanadates(V and IV),  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  and  $[\text{VO}(\text{OH})_3]^-$ . This similarity leads to the regulation (and, at higher vanadium doses, inhibition) of many phosphate metabolising enzymes (such as phosphatases, kinases and ribonucleases), and possibly also explains the insulin-mimetic properties of vanadium compounds. The interaction with phosphatases very often results from the coordination of vanadate to an active centre amino acid carrying a hydroxylic side-chain. Against this back-ground, oxovanadium(IV) complexes of Schiff bases were synthesised and characterised. The Schiff bases contain tyrosine (Tyr), serine (Ser) or threonine (Thr) constituents, or the dipeptides glycytyrosine (GlyTyr) or serylglycine (SerGly). Carbonyl components of the Schiff bases are 2-hydroxynaphthaldehyde(1) (Naph), salicylaldehyde (Sal) or *o*-vanilline (Van). These complexes, containing an  $\text{NO}_x$  donor set, also have model character for the reduced, inactive form of the haloperoxidases.

The preparation was usually carried out in a one-pot reaction from the aldehyde, the amino acid (or dipeptide) and  $\text{VOSO}_4$  in acetate buffered water/methanol solution. The following complexes were isolated in crystalline form and thus structurally characterised:  $[\text{D-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ ,  $[\text{L-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ ,

$[\text{D,L-TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{D,L-SerVanVO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , as well as the ligand *D,L*-MeTyrNaph (MeTyr = tyrosine-methylester; the compound is present in its betain form). All of the complexes are tetragonal-pyramidal with the oxo group in the apical position; Fig. E 6.

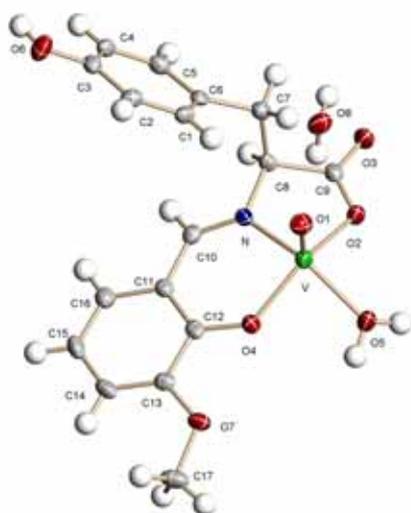


Fig. E 6: molecular structure of  $[\text{D-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

The compounds exhibit complex supramolecular arrangements in the crystal lattice, coming about through hydrogen bonding interactions and  $\pi$  stacking, Fig. E 7.

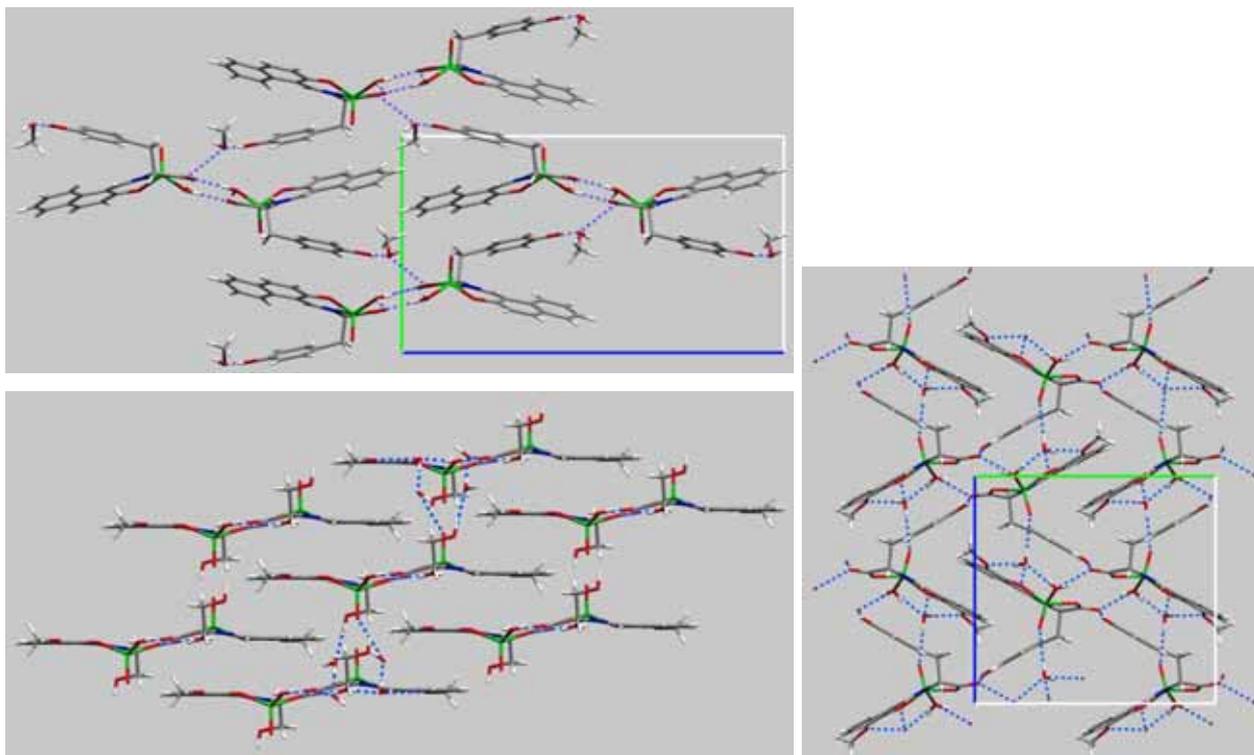
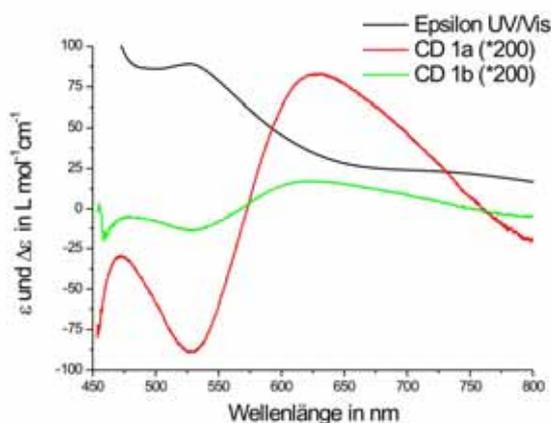


Fig. E 7: Sections from the crystal structures of  $[D\text{-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$  (upper left),  $[D,L\text{-TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (right) and  $[D,L\text{-SerVanVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (lower left).

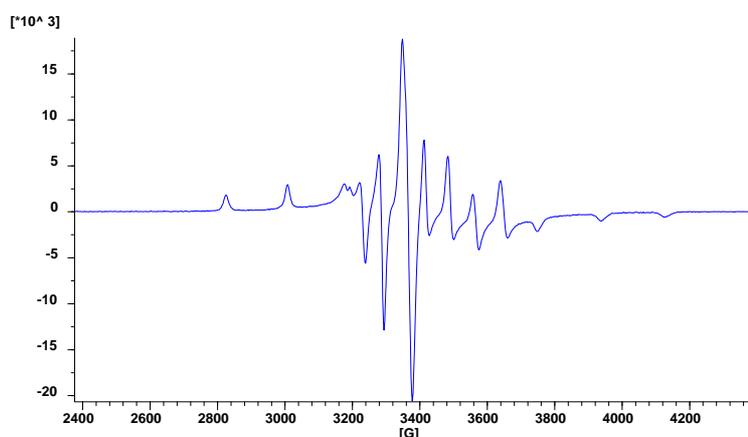
Since starting materials have been *L*-amino acids in all cases, racemisation by inversion at  $\text{C}_\alpha$  must have taken place in the course of the reaction. A likely explanation is a concerted 1,3-H shift as made plausible for aspartate aminotransferase. The CD spectra of the bulk material of the complexes



$[D\text{-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$  and  $[L\text{-TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$ , Fig. E 8, show that racemisation has occurred only partially.

Abb. E 8. CD-spectra of the complexes  $[\text{TyrNaphVO}(\text{H}_2\text{O})]$  (bulk amounts of the “*D*-form“: **1a** and the “*L*-Form“: **1b**, respectively).

A total number of seventeen complexes could be isolated. The UV-Vis spectra of solutions show the bands typical for  $\text{VO}^{2+}$  complexes under approximate  $C_{4v}$ -



symmetry, viz. band I (around 700 nm,  $d_{xy} \rightarrow d_{xz/yz}$ ) and band II (around 530 nm,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ). Structure information in solution was primarily derived by means of EPR data. A typical low-temperature spectrum is shown in Fig. E 9.

Fig. E 9: Anisotropic EPR spectrum of a frozen solution (THF) of  $[\text{TyrVanVO}(\text{solv})]$ .

A particularly informative parameter obtained from EPR for structural information is the parallel component  $A_{\parallel}$  of the hyperfine coupling constant.  $A_{\parallel}$  can be calculated from partial contributions of the equatorial ligand functions, and be compared with the experimental  $A_{\parallel}$ . Accordingly, the Schiff bases containing simple amino acids ( $A_{\parallel}$  ca.  $170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) coordinate via phenolate, the enamine-nitrogen and carboxylate, with the fourth position being occupied by a solvent molecule. In the case of Schiff bases of dipeptides, an alternative coordination mode is observed, viz. coordination of phenolate, enamine-N and the carbonyl-oxygen of the amide function ( $A_{\parallel}$  ca.  $165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Proposed structures derived from the EPR data are shown in Fig. E 10. Along with these mononuclear species, dinuclear complexes are likely to be present, formed by bridging carboxylate or (in the case of ligands containing serine) the hydroxyl group.

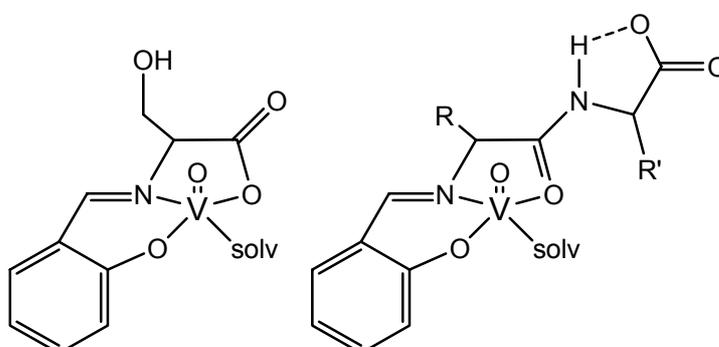


Fig. E 10: Two proposed structures for complexes in solution, based on the  $A_{\parallel}$  components of the hyperfine coupling constants.

## E.4 Outlook

This field offers various possibilities for further work. In addition to the use of further amino acids and dipeptides, the vanadium(IV) complexes **1-9** could be reacted with mono- or bidentate nitrogen donors such as pyridine, quinoline or phenanthroline to improve their tendency of crystallisation. The complexes of the dipeptides **10-15** (containing tetradentate ligands) could be reacted with strong bases, e.g. potassium hydroxide or triethyl amine, to arrive at anionic amidate complexes, which should show a stronger tendency to crystallise, too, due to the ionic interaction.

Preparation of vanadium(V) complexes should be pursued as well, in order to make available additional methods of characterization as  $^{51}\text{V}$ -NMR-spectroscopy. These vanadium(V) complexes could either be prepared by aerobic oxidation of the vanadium(IV) complexes in presence of different alcohols, or by reacting vanadate with the Schiff bases.

## **F Experimenteller Teil**

### **F.1 Physikalische Untersuchungsmethoden**

#### **F.1.1 Infrarot-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer des Typs 1720XFT im Messbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen.

#### **F.1.2 Kernresonanzspektroskopie**

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem NMR-Spektrometer des Typs Gemini-200 BB der Firma Varian bei 199.98 MHz in 5 mm-Röhrchen, sowie mit einem NMR-Spektrometer des Typs AM 360 der Firma Bruker bei 90.6 MHz in 10 mm-Röhrchen.

#### **F.1.3 Elektronenresonanzspektroskopie**

Die Aufnahme der EPR-Spektren erfolgte mit einem Gerät EPR-300 E der Firma Bruker bei Messfrequenzen zwischen 9.42 und 9.74 GHz (X-Band). Die Substanzen wurden als 1 bis 5 mM Lösungen in 4 mm-Röhrchen oder Kapillaren vermessen. Parameteranpassungen wurde mit dem Programm SimFonia [60] vorgenommen.

#### **F.1.4 Elementaranalysen**

Die prozentualen Anteile der untersuchten Substanzen an den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel wurden mit einem Gerät vom Typ Elementaranalysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus oder mit einem Gerät des Typs 1108 der Firma Carlo Erba durch Mikroverbrennungsanalyse ermittelt. Berechnete Elementaranalysen wurden in vielen Fällen den gefundenen durch Hineinrechnen von Lösungsmittel und teils auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  angepasst.

### F.1.5 UV-Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte an einem Gerät vom Typ Cary 5E der Firma Varian in Glasküvetten.

### F.1.6 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren erfolgte an einem Gerät vom Typ VG 70-250 S der Firma VG Analytical mit Xenonkanone. Als Matrix wurde meta-Nitrobenzylalkohol verwendet.

### F.1.7 Circular dichroismus

Die Aufnahme der CD-Spektren erfolgte auf einem Spektropolarimeter des Typs J-500C der Firma Jasco.

### F.1.8 Differenzthermoanalyse

Die Durchführung der Differenzthermoanalysen erfolgte auf einem Gerät des Typs STA 409 der Firma Netzsch. (Stickstoffstrom von 20 mL/min, Heizprogramm 2 bzw. 5 K/min, zwischen 20°C und wechselnden Endtemperaturen von 600 – 900°C.)

### F.1.9 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Messungen erfolgten bei 100 K nach der  $\Theta/2\Theta$ -Methode mit Graphit-Monochromator auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4 der Firma Enraf-Nonius) mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), oder mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) auf einem Flächenzähler-Diffraktometer (SMART CCD der Firma Bruker).

Die Frames wurden mit dem Programm SAINT [75] ausgelesen. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS [76]. Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund systematischer Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP vorgenommen. Anschließend wurde das Phasenproblem mit Hilfe der direkten Methode durch das Programm SHELXS-97 gelöst. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 verwendet. Wasserstoffatome, die nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, wurden in ideale Positionen gerechnet (Reiter-Modell). Zeichnungen der asymmetrischen Einheit und der Elementarzelle wurden mit dem Programm XSELL angefertigt. Diese vier Programme gehören zum Programmpaket SHELXTL [77].

Die in dieser Arbeit aufgeführten Gütefaktoren für die röntgenographischen Einkristall-Strukturuntersuchungen sind wie folgt definiert:

$$R1 = \frac{\sum_h ||F_o(h)| - |F_c(h)||}{\sum_h |F_o|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_h w[F_o(h)^2 - F_c(h)^2]^2}{\sum_h w[F_o(h)^2]^2}}$$

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

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:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen befinden sich im Anhang (Kapitel G.1, S. 175) und sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

## F.2 Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Alle Chemikalien wurden verwendet wie von den Herstellern geliefert. Nur das 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd wurde im Ölpumpenvakuum nachgetrocknet.

Alle Reaktionen wurden unter gemäßigten Schlenk-Bedingungen durchgeführt, d.h. die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Schütteln unter einer Stickstoffatmosphäre von Sauerstoff befreit, aber nicht getrocknet, da die meisten Umsetzungen in einem Methanol / Wasser-Gemisch durchgeführt wurden.

Die Mehrheit der Verbindungen wurden in einer Eintopf-Reaktion in acetatgepufferter Lösung dargestellt (siehe Abb. D 1, S. 33).

## F.3 Umsetzungen mit *L*-Tyrosin

### F.3.1.a Darstellung von *D*-TyrNaphVO 1a



*L*-Tyrosin (0.45 g, 2.5 mmol), 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (0.45 g, 2.6 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (0.63 g, 2.5 mmol) wurden über Nacht in einer Mischung aus Methanol (25 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (0.75 g, 5.5 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich bei der Methanolzugabe braun und zeigt einen beigefarbenen Niederschlag, der sich auch bei der Wasserzugabe nicht wieder auflöst. Während des Erwärmens ändert sich die Farbe allmählich zu lindgrün, später zu khaki. Nach dem Abkühlen wurde der gebildete khakigrüne Niederschlag abfiltriert. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur bildeten sich im Filtrat dunkelgrüne Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Der abfiltrierte Feststoff wurde zweimal mit je 25 mL Wasser und zweimal mit je 10 mL Toluol gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in etwa 80mL Methanol erneut gelöst, und durch

Zugabe von 100mL Wasser wieder ausgefällt, abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

*Anal.* Berechnet für  $[(C_{20}H_{15}NO_4)VO(H_2O)] \cdot CH_3OH$  (M = 450.34 g/Mol):

C, 56.01; H, 4.70; N, 3.11

Gefunden: C, 56.16; H, 4.65; N, 3.06 %.

Ausbeute: 0.76g = 1.69 mmol = 68% d. Th. (bezogen auf L-Tyrosin).

FAB-Massenspektrum: 401 (M+H)<sup>+</sup>, 801 (2M+H)<sup>+</sup>

(DTA siehe **1b**)

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3398  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3204  $\nu$  (OH); 3054, 3021, 2960  $\nu$  (CH);  
 ~1660 (Schulter)  $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>); 1621, 1609  $\nu$  (C=N); 1596, 1545, 1515  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>);  
 1455, 1433  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1391  $\nu_s$  (COO<sup>-</sup>); 1361  $\delta$  (OH); 1246, 1106  $\nu$  (CO); 988, 976  
 $\nu$  (V=O); 887, 823, 764, 750  $\delta$  (CH)

EPR [10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>] (THF):  $g_{iso}$  : 1.9915                       $g_{\perp}$  : 1.985                       $g_{\parallel}$  : 1.951  
 $A_{iso}$  : 93.0     $A_{\perp}$  : 63.0     $A_{\parallel}$  : 170.5

UV-Vis (Bande [nm] und (ε) [LMol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; 21.2 mg in 10 mL Methanol):  
 712 (24); 529 (66); 398 (6509); 326 (9205)

Magnetisches Moment nach Evans (Methanol): 1.59 B.M.

**F.3.1.b Darstellung von L-TyrNaphVO 1b**

L-Tyrosinmethylester (195 mg, 1 mmol), und VO(Naph)<sub>2</sub> (427 mg, 1 mmol) wurden 2 h in einer Mischung aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (136 mg, 1 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch war erst mittelgrün und flockig, nahm aber später eine schwarzgrüne Färbung an. Nach dem Abkühlen wurde vom nicht umgesetzten VO(Naph)<sub>2</sub> abfiltriert. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur bildeten sich im Filtrat dunkelgrüne Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

*Anal.* Berechnet für [(C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>)VO(H<sub>2</sub>O)] · MeOH (M = 450.34 g/Mol):

C, 56.01; H, 4.70 N, 3.11

Gefunden: C, 56.00; H, 4.67; N, 3.01 %.

DTA (20 – 900 °C, 5 K/min): Die Substanz zeigt einen einstufigen Massenverlust von 10 % zwischen 90 und 150 °C. Ein weiterer Massenverlust von ~5 % tritt zwischen ~275 und ~350 °C auf. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 1 Methanol und H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 7.1 % und 4.0 %, also insgesamt 11.1 %.

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3378 ν (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3273 ν (OH); 3053, 3019, 2919 ν (CH); ~1660 (Schulter) ν<sub>as</sub> (COO<sup>-</sup>); 1620, 1608 ν (C=N); 1546, 1515 ν (C=C<sub>arom</sub>); 1393 ν<sub>s</sub> (COO<sup>-</sup>); 1361 δ (OH); 1245, 1106 ν (CO); 1005, 976 ν (V=O); 824, 765, 753 δ (CH)

**F.3.1.c Darstellung von MeTyrNaph (Ligand) 1c**  
*N*-(2-Oxinaphthaliden)-*D,L*-tyrosinmethylester

(Diese Umsetzung wurde an der Luft durchgeführt.)

*L*-Tyrosinmethylester (0.39 g, 2 mmol) und 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (0.36 g, 2.3 mmol) wurden 45 min in Methanol (25 mL) unter Rückfluss erhitzt. Die erst blassgelbe Reaktionslösung zeigt schon vor Erreichen des Siedepunkts einen gelben Niederschlag. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Der zitronengelbe Niederschlag wurde kalt abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen, und getrocknet. Verdunsten des Filtrates bei Raumtemperatur ergab orangegelbe Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

*Anal.* Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (M = 349.39 g/Mol):

C, 72.19; H, 5.48 N, 4.01

Gefunden: C, 72.10; H, 5.48; N, 3.80 %.

Ausbeute: 0.55 g = 1.57 mmol = 79 % d. Th. (bezogen auf *L*-Tyrosinmethylester).

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3435  $\nu$  (OH); 3016, 2955, 2925  $\nu$  (CH); 1742  $\nu$  (C=O); 1628  $\nu$  (C=N); 1594, 1545, 1511  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1350  $\delta$  (OH); 1245, 1109  $\nu$  (CO); 830, 751  $\delta$  (CH)

**F.3.1.d Darstellung von VO(Naph)<sub>2</sub> 1d**

[Bis(2-oxinaphthaldehydato)oxovanadium(IV)] Hydrat

2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (8.6 g, 0.05 mol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (6.32 g, 0.025 mol) wurden 4 h in einer Mischung aus Wasser (45 mL) und Ethanol (40 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (6.8 g, 0.05 mol) bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich fast sofort grünlich. Der gebildete lindgrüne Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Ethanol und zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines Moleküls Wasser pro Formeleinheit.

*Anal.* Berechnet für [(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>VO] · H<sub>2</sub>O (M = 427.31 g/Mol):

C, 61.84; H, 3.77.

Gefunden: C, 61.56; H, 3.75 %.

Ausbeute: 7.3 g = 0.017 mol = 68 % d. Th. (bezogen auf Vanadylsulfat Pentahydrat).

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3401 ν (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3069, 2921 ν (CH); 1618 ν (C=O); 1600, 1582, 1540 ν (C=C<sub>arom</sub>); 1468, 1455 δ (CH<sub>2</sub>); 1386, 1165 ν (CO); 979 ν (V=O); 831, 746 δ (CH)

**F.3.2.a Darstellung von TyrVanVO 2a**

[*N*-{3-Methoxy-salicyliden}-*D,L*-tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)] Hydrat

*L*-Tyrosinethylester-Hydrochlorid (1.23 g, 5 mmol), *o*-Vanillin (0.76 g, 5 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (1.27 g, 5 mmol) wurden in einer Mischung aus Ethanol (50 mL) und Wasser (25 mL) in Gegenwart von KOH (0.28 g, 5 mmol) um das Hydrochlorid zu Neutralisieren, und Natriumacetat Trihydrat (1.5 g, 11 mmol) als Protonenfänger, 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das grünschwarze Reaktionsgemisch wurde über Nacht zum Abkühlen stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurden 100 mL Wasser hinzugefügt, und der grüne Niederschlag, der sich über Nacht gebildet hatte, löste sich zwischenzeitlich wieder auf. Nach einstündigem Rühren wurde der erneut gebildete grüne Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(C_{17}H_{15}NO_5)VO(H_2O)] \cdot H_2O \cdot 1/8 EtOH$  (M = 422.04 g/Mol):

C, 49.09; H, 4.72; N, 3.32.

Gefunden: C, 49.01; H, 4.71; N, 3.15 %.

Ausbeute: 1.26 g = 2.98 mmol = 60 % d. Th. (bezogen auf *L*-Tyrosinethylester Hydrochlorid).

IR (KBr-Pressling)  $[cm^{-1}]$ : 3408  $\nu$  (OH); 3518, 3230  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3059, 3014, 2975, 2936  $\nu$  (CH); ~1660 (Schulter)  $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>); 1626, 1606  $\nu$  (C=N); 1589, 1557, 1515  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1473, 1451  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1408  $\nu_s$  (COO<sup>-</sup>); 1351  $\delta$  (OH); 1251, 1088  $\nu$  (CO); 984  $\nu$  (V=O); 865, 826, 765, 742  $\delta$  (CH)

EPR $[10^{-4} cm^{-1}]$ (THF)	$g_{iso}$ : 1.991	$g_{\perp}$ : 1.982	$g_{\parallel}$ : 1.951
	$A_{iso}$ : 93.0	$A_{\perp}$ : 61.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

**F.3.2.b Darstellung von TyrVanVO 2b und 2c**

$[\{N-(3\text{-Methoxy-salicyliden})\text{-}D,L\text{- tyrosinato}\}\text{(aqua)oxovanadium(IV)}]$

*L*-Tyrosin (0.45 g, 2.5 mmol), *o*-Vanillin (0.38 g, 2.5 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (0.63 g, 2.5 mmol) wurden über Nacht in einer Mischung aus Methanol (25 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (0.75 g, 5.5 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das gelbliche, methanolische Reaktionsgemisch färbte sich bei der Wasserzugabe dunkelgrün. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der dunkelgrüne Rückstand mit mehreren Portionen THF extrahiert. Diese Extrakte wurden vereinigt, und die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen. Nach Zugabe von Pentan bildete sich ein grüner Feststoff **2b**, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Kristalle der Formel  $[\text{TyrVanVO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **2c**, wurden nach demselben Prinzip erhalten, indem eine verdünnte Lösung der Substanz in THF mit Pentan überschichtet, und mehrere Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde. Da die Substanz bei der Entnahme eines Kristalls mit Luft in Berührung kam, standen keine der Kristalle für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_5)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.75 \text{ THF} \cdot 1/8 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  **2b**

( $M = 470.10 \text{ g/Mol}$ ):

C, 51.10; H, 4.93; N, 2.98.

Gefunden: C, 51.01; H, 4.94; N, 2.89 %.

Ausbeute: 0.68 g = 1.45 mmol = 58 % d. Th. (bezogen auf *L*-Tyrosin).

FAB-Massenspektrum: 381 ( $M+H$ )<sup>+</sup>, 761 ( $2M+H$ )<sup>+</sup>, 783 ( $2M+Na$ )

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435  $\nu$  (OH); 3260 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3063, 3018, 2934, 2838  $\nu$  (CH); ~1660 (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1630, 1605  $\nu$  (C=N); 1556, 1516  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1472, 1440  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1404  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1363  $\delta$  (OH); 1250, 1084  $\nu$  (CO); 990  $\nu$  (V=O); 861, 815, 740  $\delta$  (CH)

UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; 19.8 mg in 10 mL Wasser):

753 (21); 535 (38); 390 (2310); 288 (10272)

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser /  $t$ Butanol): 1.42 B.M.

### F.3.3 Darstellung von TyrSalVO 3a und 3b

[{*N*-(Salicyliden)-*L*-tyrosinato}(aqua)oxovanadium(IV)] Hydrat

*L*-Tyrosinethylester-Hydrochlorid (1.23 g, 5 mmol), Salicylaldehyd (0.62 g, 5 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (1.27 g, 5 mmol) wurden in einer Mischung aus Ethanol (50 mL) und Wasser (25 mL) in Gegenwart von KOH (0.28 g, 5 mmol), um das Hydrochlorid zu Zersetzen, und Natriumacetat Trihydrat (1.5 g, 11 mmol) als Protonenfänger, 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das braunschwarze Reaktionsgemisch wurde über Nacht zum Abkühlen stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurden 100 mL Wasser hinzugefügt, und der graue Niederschlag, der sich über Nacht gebildet hatte, löste sich wieder auf. Nach einstündigem Rühren bildete sich der graue Niederschlag erneut, der abfiltriert, mit Wasser und Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Die jetzt silbrige Substanz wurde in technischem Ethanol gelöst, und durch Zugabe von Wasser erneut ausgefällt. Der Niederschlag **3a** wurde abfiltriert, mit Wasser und Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_4)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.125 \text{ H}_2\text{O}$  **3a** ( $M = 388.51 \text{ g/Mol}$ ):

C, 49.47; H, 4.48; N, 3.61; S, 0.0.

Gefunden: C, 49.49; H, 4.30; N, 3.53; S, 0.0 %.

Ausbeute: 1.26 g = 3.24 mmol = 65 % d. Th. (bezogen auf *L*-Tyrosin).

FAB-MS: 348 ( $M-2H$ )<sup>+</sup> (intensiv); 351 ( $M+H$ )<sup>+</sup> (schwach, nicht intensiver als in der Matrix, in der der Peak auch vorkommt. )

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3431  $\nu$  (OH);  $\sim 3170$  (sehr breit)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3023, 2927  $\nu$  (CH);  $\sim 1660$  (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1627, 1613  $\nu$  (C=N); 1602, 1549, 1515  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1471, 1448  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1405  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1367  $\delta$  (OH); 1289, 1154  $\nu$  (CO); 1002, 993  $\nu$  (V=O); 879, 817, 763  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.99	$g_{\perp}$ : 1.981	$g_{\parallel}$ : 1.949
	$A_{\text{iso}}$ : 93.0	$A_{\perp}$ : 61.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]; 19.2 mg **3a** in 10 mL Methanol):  
729 (27); 531 (54); 376 (3936)

Magnetisches Moment nach Evans (Methanol): 1.70 B.M.

Aus einer Lösung der noch nicht umkristallisierten Substanz in heißem Ethanol wurden dunkelgraue Nadeln **3b** erhalten, die nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

*Anal.* Berechnet für [(C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>)VO] · 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · 1/8 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> **3b**  
(M = 460.12 g/Mol):

C, 52.21; H, 5.48; N, 3.04;

Gefunden: C, 52.26; H, 4.49; N, 3.05 %.

DTA (20 – 900 °C, 5 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von  $\sim 2$  % bis 50 °C, und einen weiteren von  $\sim 11$  % bis  $\sim 210$  °C. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von zwei Molekülen Ethanol pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von je 10.0 %, also insgesamt 20.0 %.

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435  $\nu$  (OH);  $\sim 3575 - 2920$  (sehr breit)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3016, 2922  $\nu$  (CH);  $\sim 1716$  (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COOH); 1695 (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1626, 1611  $\nu$  (C=N); 1598, 1547, 1514  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1470, 1447  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1404  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1368  $\delta$  (OH); 1289, 1152  $\nu$  (CO); 1003  $\nu$  (V=O); 880, 815, 765  $\delta$  (CH)

## F.4 Umsetzungen mit *L*-Serin

### F.4.1 Darstellung von SerNaphVO 4



*L*-Serin (105.1 mg, 1 mmol), 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (177.0 mg, 1.03 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253.1 mg, 1 mmol) wurden 2 h in einem Gemisch aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 g, 2 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das erst grüne Reaktionsgemisch färbte sich bei der Wasserzugabe orangebraun, wurde bei zunehmender Erwärmung aber grün, und bildete einen grünen Niederschlag, der nach 1.5 h Sieden wieder gelöst war.

Das Reaktionsgemisch wurde noch in der Wärme bis zur Trockne im Ölpumpenvakuum eingeengt und der grünschwärze Rückstand mit 25 mL THF 1.5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und heiß von den weißen Rückständen abfiltriert. Das grüne Filtrat wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 35 mL Pentan versetzt. Der entstandene dunkelgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse zeigt Schwefel an und spricht für die Anwesenheit eines koordinierenden Wassermoleküls. Neben Natriumsulfat liegt in der Substanz vermutlich auch noch etwas 2-Hydroxi-1-Naphthalinaldehyd vor:

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/12 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 1/24 \text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$

( $M = 361.21 \text{ g/Mol}$ ):

C, 48.08; H, 3.72; N, 3.88; S, 0.74.

Gefunden: C, 48.12; H, 3.72; N, 3.82; S, 0.74 %.

Ausbeute: 0.26 g = 0.72 mmol = 72 % d. Th. (bezogen auf *L*-Serin).

FAB-Massenspektrum: 325 ( $M+H$ )<sup>+</sup>, 347 ( $M+Na$ )<sup>+</sup>, 649 ( $2M+H$ )<sup>+</sup>, 671 ( $2M+Na$ )<sup>+</sup>

DTA (20 – 600 °C, 2 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von ~1.5 % bis 60 °C, einen weiteren von ~5 % bis ~140 °C, und einen von ~25 % bis 310 °C. Danach folgt stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je einem H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 5.0 %.

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3429  $\nu$  (OH); 3250 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3059, 2931, 2876  $\nu$  (CH); 1657  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1621, 1606  $\nu$  (C=N); 1544, 1512  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1456  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1392  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1361, 1342  $\delta$  (OH); 1250, 1063  $\nu$  (CO); 984  $\nu$  (V=O); 830, 751  $\delta$  (CH)

EPR [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.9917	$g_{\perp}$ : 1.9835	$g_{\parallel}$ : 1.950
	$A_{\text{iso}}$ : 93.0	$A_{\perp}$ : 62.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [LMol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; 8.1 mg in 10 mL Wasser):

794 (27); 399 (4917); 326 (8366)

#### F.4.2 Darstellung von SerVanVO 5

[{N-(3-Methoxy-salicyliden)-D,L-serinato}(aqua)oxovanadium(IV)] Dihydrat

L-Serin (105.1 mg, 1 mmol), o-Vanillin (152.2 mg, 1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253.1 mg, 1 mmol) wurden 2 h in einem Gemisch aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 g, 2 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich schnell dunkelgrün. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Ölpumpenvakuum eingeengt und der braunschwarze Rückstand über Nacht mit 25 mL THF gerührt. Am nächsten Tag wurde der grüne Feststoff in brauner Lösung 2 h 15 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Dies grüne Filtrat wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Pentan überschichtet. Nach mehreren Wochen bei 4 °C bildeten sich neben weiterem, uneinheitlichem Niederschlag dunkelgrüne Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Der Rückstand wurde einmal mit 25 mL und einmal mit 50 mL THF in der Siedehitze extrahiert. Die so erhaltenen Lösungen wurden vereinigt, im Ölpum-

penvakuum auf etwa ein Drittel eingengt, und mit 75 mL Pentan versetzt. Der entstandene dunkelgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Dieser Feststoff gab eine befriedigende Elementaranalyse.

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(C_{11}H_{11}NO_5)VO(H_2O)] \cdot 1/8 \text{ THF}$  (M = 331.18 g/Mol):

C, 41.71; H, 4.26; N, 4.26.

Gefunden: C, 41.57; H, 4.33; N, 4.29 %.

Ausbeute: 0.16 g = 0.48 mmol = 48 % d. Th. (bezogen auf L-Serin).

IR (KBr-Pressling)  $[cm^{-1}]$ : 3458  $\nu$  (OH); 3522, ~3400 (Schulter), ~3252 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3011, 2983, 2946, 2932, 2880  $\nu$  (CH); 1685  $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>); 1623, 1605  $\nu$  (C=N); 1557  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1472, 1448  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1414  $\nu_s$  (COO<sup>-</sup>); 1330, 1290  $\delta$  (OH); 1254, 1072  $\nu$  (CO); 988  $\nu$  (V=O); 865, 800, 787, 744  $\delta$  (CH)

EPR $[10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$ (MeOH)	$g_{iso} : 1.9877$	$g_{\perp} : 1.982$	$g_{\parallel} : 1.949$
	$A_{iso} : 91.25$	$A_{\perp} : 62.0$	$A_{\parallel} : 171.0$

UV-Vis (Bande [nm] und  $\epsilon$ )  $[LMol^{-1}cm^{-1}]$ ; 6.9 mg in 10 mL Wasser:

606 (43); 336 (2650); 264 (10185)

Die Probe zeigt eine schwache Trübung.

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser / <sup>t</sup>Butanol):

Die Substanz ist kaum löslich.

**F.4.3 Darstellung von SerSaIVO 6** $[\{N\text{-}(\text{Salicyliden})\text{-}L\text{-serinato}\}\text{oxovanadium(IV)}]$ 

*L*-Serin (105.1 mg, 1 mmol), Salicylaldehyd (104  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253.1 mg, 1 mmol) wurden 2 h in einem Gemisch aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 g, 2 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich schnell dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wurde noch in der Wärme bis zur Trockne im Ölpumpenvakuum eingengt und der braunschwarze Rückstand über Nacht mit 20 mL THF gerührt. Am nächsten Tag wurde das jetzt dunkelgrüne Gemisch 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand wurde dreimal mit je 20 mL THF bei Raumtemperatur extrahiert. Die so erhaltenen Lösungen wurden vereinigt, im Ölpumpenvakuum auf etwa ein Drittel eingengt, und mit 50 mL Pentan versetzt. Der entstandene dunkelgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines Moleküls Wasser pro Formeleinheit.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4)\text{VO}] \cdot 0.5 \text{ THF} \cdot 1/8 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (M = 327.94 g/Mol):

C, 43.95; H, 4.00; N, 4.27.

Gefunden: C, 43.89; H, 3.86; N, 4.22 %.

Ausbeute: 0.22 g = 0.67 mmol = 67 % d. Theorie (bezogen auf *L*-Serin).

FAB-Massenspektrum: 275 (M+H)<sup>+</sup>, 361 (M+Na)<sup>+</sup>, 549 (2M+H)<sup>+</sup>, 571 (2M+Na)<sup>+</sup>

DTA (20 – 900°C, 5 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von 5% bis 110°C, und einen weiteren von ~5% bis ~190°C. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 0.5 THF pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 11.0%.

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3415  $\nu$  (OH);  $\sim$ 3250 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3064, 2921, 2874  $\nu$  (CH);  $\sim$ 1657 (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1626, 1603  $\nu$  (C=N); 1546  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1471, 1448  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1403  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1339, 1295  $\delta$  OH); 1204, 1064  $\nu$  (CO); 984  $\nu$  (V=O); 814, 761  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.991	$g_{\perp}$ : 1.983	$g_{\parallel}$ : 1.950
	$A_{\text{iso}}$ : 93.0	$A_{\perp}$ : 62.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

UV-Vis Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; 25.6mg in 10mL Wasser):  
797 (25); 547 (34); 373 (2527)

## F.5 Umsetzungen mit *L*-Threonin

### F.5.1 Darstellung von ThreoNaphVO 7

[{*N*-(2-Oxinaphthaliden)-*L*-threoninato}(aqua)oxovanadium(IV)]

*L*-Threonin (0.3 g, 2.5 mmol), 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (0.45 g, 2.6 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (0.64 g, 2.5 mmol) wurden 30 Minuten in Methanol (25 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (0.75 g, 5.5 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Da sich sofort fast alles löste, wurde auf die Zugabe von Wasser verzichtet. Das erst dunkelgrüne Reaktionsgemisch färbte sich nach wenigen Minuten bräunlich, hatte nach 45 Minuten Abkühlzeit aber wieder eine eher grüne Farbe. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur hatte sich ein blassgrüner Niederschlag gebildet. Der Feststoff wurde abfiltriert, als verunreinigtes Natriumsulfat identifiziert und verworfen. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, in THF aufgenommen und mit Pentan versetzt. Das entstandene Öl wurde abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei es sich in einen braunschwarzen Feststoff umwandelte. Dieser wurde erneut in THF gelöst, filtriert, und mit Pentan versetzt. Der entstandene grünlichbraune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für [(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>)VO(H<sub>2</sub>O)] · 0.25 THF (M = 374.26 g/Mol):

C, 51.35; H, 4.58; N, 3.74.

Gefunden: C, 51.59; H, 4.45; N, 3.68 %.

Ausbeute: 0.22g = 0.59 mmol = 59% d. Theorie (bezogen auf *L*-Threonin).

FAB-Massenspektrum: 339 (M+H)<sup>+</sup>, 361 (M+Na)<sup>+</sup>, 677 (2M+H)<sup>+</sup>, 699 (2M+Na)<sup>+</sup>

DTA (20 – 900°C, 5 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von ~2% bis 110°C, und einen schwach erkennbaren weiteren von ~11% bis ~210 °C. Eine deutliche Stufe von etwa ~5 % liegt zwischen ~380 und ~390 °C. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 0.25 THF und 1 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von je 4.8 %, also 9.6 % insgesamt.

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3431 ν (OH); ~3250 (Schulter) ν (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3059, 2975, 2931 ν (CH); 1650 (Schulter) ν<sub>as</sub> (COO<sup>-</sup>); 1620, 1605 ν (C=N); 1543, 1511 ν (C=C<sub>arom</sub>); 1455 δ (CH<sub>2</sub>); 1391 ν<sub>s</sub> (COO<sup>-</sup>); 1362, 1341 δ (OH); 1250, 1098 ν (CO); 985, 977 ν (V=O); 829, 751 δ (CH)

EPR [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ] (THF)	<i>g</i> <sub>iso</sub> : 1.991	<i>g</i> <sub>⊥</sub> : 1.983	<i>g</i> <sub>∥</sub> : 1.950
	<i>A</i> <sub>iso</sub> : 93.0	<i>A</i> <sub>⊥</sub> : 61.0	<i>A</i> <sub>∥</sub> : 170.0

UV-Vis (Bande [nm] und (ε) [LMol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; 7.7mg in 10mL Wasser):

702 (45); 519 (81); 397 (4895); 326 (3410)

Die Probe zeigt eine schwache Trübung.

### F.5.2 Darstellung von ThreoVanVO 8



L-Threonin (0.3 g, 2.5 mmol), o-Vanillin (0.38 g, 2.5 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (0.64 g, 2.5 mmol) wurden über Nacht in Methanol (15 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (0.75 g, 5.5 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort dunkelgrün. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und der beigebraune Niederschlag verworfen. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingeeengt, in THF aufgenommen und über Nacht bei 4°C gelagert. Der entstandene grünschwarze Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde mit Pentan versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Niederschläge wurden vereinigt, erneut in THF gelöst, und mit Pentan versetzt. Der entstandene dunkelgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/8 \text{ THF}$  (M = 345.21 g/Mol):

C, 43.49; H, 4.67; N, 4.06.

Gefunden: C, 43.61; H, 4.52; N, 3.91 %.

Ausbeute: 0.61 g = 1.77 mmol = 71 % d. Th. (bezogen auf L-Threonin).

FAB-Massenspektrum: 319 (M+H)<sup>+</sup>, 637 (2M+H)<sup>+</sup>, 659 (2M+Na)<sup>+</sup>

DTA (20 – 700°C, 2 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von 6 % bis 150 °C, und einen weiteren von ~10 % bis ~210 °C. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 1/8 THF und 1 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 2.6 bzw. 5.2 %, also 7.8 % insgesamt.

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435  $\nu$  (OH);  $\sim 3250$  (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3059, 2974, 2935, 2840  $\nu$  (CH); 1652 (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1626, 1604  $\nu$  (C=N); 1556  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1471, 1442  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1399  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1305  $\delta$  (OH); 1250, 1083  $\nu$  (CO); 983  $\nu$  (V=O); 864, 794, 743  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.991	$g_{\perp}$ : 1.984	$g_{\parallel}$ : 1.951
	$A_{\text{iso}}$ : 92.5	$A_{\perp}$ : 62.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; 20.1 mg in 10 mL Wasser):

791 (16); 526 (34); 387 (2052);  $\sim 290$  ( $\sim 9000$ )

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser / <sup>t</sup>Butanol): 1.35 B.M.

### F.5.3 Darstellung von ThreoSalVO 9

{[*N*-(Salicyliden)-*L*-threoninato}oxovanadium(IV)] Hemihydrat

*L*-Threonin (0.3 g, 2.5 mmol), Salicylaldehyd (264  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (0.64 g, 2.5 mmol) wurden über Nacht in Methanol (20 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (0.75 g, 5.5 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich schnell dunkelgrün und wurde trübe. Es wurde abfiltriert und der blassgrüne Niederschlag verworfen. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, unter leichtem Erwärmen in THF aufgenommen und über Nacht bei 4°C gelagert. Der entstandene grünschwärze Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde mit Pentan versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde ebenfalls abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Niederschläge wurden vereinigt, erneut in THF gelöst, und mit Pentan versetzt. Der entstandene dunkelgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(C_{11}H_{11}NO_4)VO] \cdot 0.5 H_2O \cdot 1/8 THF \cdot 1/20 Na_2SO_4$   
( $M = 313.28 \text{ g/Mol}$ ):

C, 44.09; H, 4.18; N, 4.47.

Gefunden: C, 44.07; H, 4.16; N, 4.35 %.

Ausbeute: 0.59 g = 1.88 mmol = 75 % d. Th. (bezogen auf *L*-Threonin).

FAB-Massenspektrum: 289 (M+H)<sup>+</sup> (ist aber auch in der Matrix enthalten),  
577 (2M+H)<sup>+</sup>, 599 (2M+Na)<sup>+</sup>

DTA (20 – 900°C, 5 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von 5.5 % bis 140°C, und einen weiteren von ~11 % bis ~215 °C. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 1/8 THF und 0.5 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von je 2.9 %, also 5.8 % insgesamt.

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3436  $\nu$  (OH); ~3250 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 2976, 2932, 2874  $\nu$  (CH); 1661 (Schulter)  $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>); 1622, 1603  $\nu$  (C=N); 1548  $\nu$  (C=C); 1472, 1448  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1382  $\nu_s$  (COO<sup>-</sup>); 1292  $\delta$  (OH); 1249, 1124  $\nu$  (CO); 981  $\nu$  (V=O); 823, 761  $\delta$  (CH)

EPR [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ] (MeOH)	$g_{iso} : 1.988$	$g_{\perp} : 1.981$	$g_{\parallel} : 1.950$
	$A_{iso} : 91.0$	$A_{\perp} : 61.0$	$A_{\parallel} : 169.0$

UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [LMol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; 20.5 mg in 10 mL Wasser):  
781 (40); 551 (46); 372 (2613)

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser / <sup>t</sup>Butanol): 1.43 B.M.

## F.6 Umsetzungen mit Glycyl-*L*-tyrosin

### F.6.1.a Darstellung von GlyTyrNaphVO 10a

{[*N*-(2-Oxinaphthaliden)-glycyl-*L*-tyrosinato]}(aqua)oxovanadium(IV)]

Glycyl-*L*-tyrosin · 0.5 H<sub>2</sub>O (247 mg, 1 mmol), 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (190 mg, 1.1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253 mg, 1 mmol) wurden über Nacht in einer Mischung aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 mg, 2.02 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen bildete sich kein Niederschlag. Etwa die Hälfte des Lösungsmittels wurde im Vakuum abgezogen, und der dabei gebildete Feststoff abfiltriert. Überschichten des Filtrats mit Pentan gab weiteren Feststoff, der ebenfalls abfiltriert wurde. Die Feststoffe wurden vereinigt, in THF gelöst und filtriert. Zugabe von Pentan zum Filtrat ergab einen graugrünen Feststoff, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Die Elementaranalyse zeigt Schwefel an, die Substanz ist also noch mit Natriumsulfat verunreinigt. Die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für [(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)VO(H<sub>2</sub>O)] · 3/8 THF · 1/12 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(M = 514.29 g/Mol):

C, 54.89; H, 4.51; N, 5.45; S, 0.52

Gefunden: C, 54.85; H, 4.67; N, 5.46; S, 0.52%.

Ausbeute: 0.27 g = 0.52 mmol = 52 % d. Th. (bezogen auf Glycyl-*L*-Tyrosin).

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3409 ν (OH); ~3250 (Schulter) ν (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3020, 2955 ν (CH); ~1650 (Schulter) ν<sub>as</sub> (COO<sup>-</sup>); 1620, 1610 ν (C=N); 1544, 1515 ν (C=C<sub>arom</sub>); 1456, 1435 δ (CH<sub>2</sub>); 1392 ν<sub>s</sub> (COO<sup>-</sup>); 1360, 1341 δ (OH); 1250, 1192, 1107 ν (CO); 970 ν (V=O); 830, 762 δ (CH)

EPR [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ] (THF)	<i>g</i> <sub>iso</sub> : 1.992	<i>g</i> <sub>⊥</sub> : 1.985	<i>g</i> <sub>∥</sub> : 1.957
	<i>A</i> <sub>iso</sub> : 88.0	<i>A</i> <sub>⊥</sub> : 60.0	<i>A</i> <sub>∥</sub> : 165.0

**F.6.1.b Darstellung von GlyTyrNaphVO 10b**

[[N-(2-Oxinaphthaliden)-glycyl-L-tyrosinato]oxovanadium(IV)]

Glycyl-L-tyrosin · 0.5 H<sub>2</sub>O (247 mg, 1 mmol), 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (190 g, 1.1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253 mg, 1 mmol) wurden über Nacht in einer Mischung aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 mg, 2.02 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen bildete sich kein Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde unter Erwärmen im Vakuum abgezogen, und der dabei gebildete Rückstand zweimal mit je 25 mL THF gerührt und das THF abfiltriert. Die Filtrate wurden vereinigt und mit 125 mL Pentan versetzt. Dies ergab einen mittelgrünen Feststoff, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für [(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)VO] · 3/8 THF · 1/8 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(M = 502.13 g/Mol):

C, 56.21; H, 4.22; N, 5.58

Gefunden: C, 56.07; H, 4.24; N, 5.42;.

Ausbeute: 0.30 g = 0.60 mmol = 60 % d. Th. (bezogen auf Glycyl-L-Tyrosin).

FAB-Massenspektrum: 457 (M+H)<sup>+</sup>, 480 (M+Na)<sup>+</sup>, 915 (2M+H)<sup>+</sup>

DTA (20 – 600°C, 2 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von ~6 % bis ~130 °C, und verliert dann bis ~200°C weitere ~2 %. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 3/8 THF pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 5.4 %.

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3435 ν (OH); ~3250 (Schulter) ν (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3018, 2980, 2955, 2929 ν (CH); ~1720 (Schulter) ν (COOH); ~1650 (Schulter) ν<sub>as</sub> (COO<sup>-</sup>); 1621, 1608 ν (C=N); 1544, 1516 ν (C=C<sub>arom</sub>); 1456 δ (CH<sub>2</sub>); 1392 ν<sub>s</sub> (COO<sup>-</sup>); 1362, 1341 δ (OH); 1250, 1193, 1107 ν (CO); 971 ν (V=O); 830, 753 δ (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}} : 1.99$	$g_{\perp} : 1.982$	$g_{\parallel} : 1.949$
	$A_{\text{iso}} : 93.0$	$A_{\perp} : 59.0$	$A_{\parallel} : 170.0$

UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; 20.5 mg in 10 mL Methanol):

~750 (41); ~532 (83); 495 (148); 396 (5819); 324 (8994)

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser / <sup>t</sup>Butanol): 1.35 B.M.

### F.6.2 Darstellung von GlyTyrVanVO 11

[{*N*-(3-Methoxy-salicyliden)-glycyl-*L*-tyrosinato}oxovanadium(IV)]

Glycyl-*L*-tyrosin  $\cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  (247 mg, 1 mmol), *o*-Vanillin (152 mg, 1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253 mg, 1 mmol) wurden 2 h in einer Mischung aus Methanol (20 mL) und Wasser (2 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 mg, 2 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich erst braungelb, dann bildete sich ein lindgrüner Feststoff, der sich jedoch wieder auflöste. Bevor der Siedepunkt erreicht wurde, hatte das Reaktionsgemisch eine dunkelgrüne Farbe angenommen. Es wurde heiß filtriert, und der Niederschlag verworfen. Im Filtrat bildete sich beim Abkühlen ein mittelgrüner Niederschlag, der nach 24 h abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines Moleküls Wasser pro Formeleinheit.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6)\text{VO}] \cdot \text{MeOH} \cdot 1/3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

( $M = 516.69 \text{ g/Mol}$ ):

C, 46.49; H, 4.29; N, 5.42

Gefunden: C, 46.41; H, 4.37; N, 5.41 %.

Ausbeute: 0.34 g = 0.66 mmol = 66 % d. Th. (bezogen auf Glycyl-*L*-Tyrosin).

FAB-Massenspektrum: 438 ( $M+H$ )<sup>+</sup>, 460 ( $M+Na$ )<sup>+</sup>

DTA (20 – 388 °C, 2 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von 0.3 % bis 35 °C, weitere 0.75 % bis 52 °C, 2.75 % bis 104 °C, und 1.3 % bis 112 °C (insgesamt 4.8 % bis hier). Es folgt ein Verlust von 0.2 % bis 135 °C, weitere 0.5 % bis 147 °C, 0.3 % bis 160 °C, und 0.7 % bis ~182 °C (insgesamt 6.5 % bis hier). Anschließend folgt ein Verlust von 0.3 % bis ~190 °C, weitere 1.1 % bis ~214 °C, und 0.8 % bis ~230 °C (insgesamt 8.7 %). Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von einem Methanol pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 6.2 %.

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435  $\nu$  (OH); ~3250 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3024, 2928, 2853  $\nu$  (CH); ~1724 (Schulter)  $\nu$  (COOH); ~1660  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1635, 1604  $\nu$  (C=N); 1556, 1516  $\nu$  (C=C<sub>arom</sub>); 1471, 1441  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1395  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1300  $\delta$  (OH); 1250, 1223  $\nu$  (CO); 978  $\nu$  (V=O); 862, 743  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.99119	$g_{\perp}$ : 1.983	$g_{\parallel}$ : 1.951
	$A_{\text{iso}}$ : 93.0	$A_{\perp}$ : 61.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

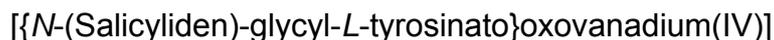
UV-Vis (Bande [nm] und ( $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; 13.3 mg in 10 mL Wasser):

739 (85); ~580 (95); 342 (2102); 292 (6006); 265 (11187)

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser / <sup>t</sup>Butanol):

Die Substanz ist kaum löslich

### F.6.3 Darstellung von GlyTyrSalVO 12



Glycyl-L-tyrosin  $\cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  (247 mg, 1 mmol), Salicylaldehyd (104  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253 mg, 1 mmol) wurden über Nacht in einer Mischung aus Methanol (20 mL) und Wasser (10 mL) in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 mg, 2.02 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich bei der Wasserzugabe sofort Schwarz. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, und der dabei gebildete khakifarbene Rückstand zweimal mit je 25 mL THF über Nacht gerührt. Beide Male wurde vom Rückstand abfiltriert. Die so gewonnenen Lösungen wurden vereinigt, im Ölpumpenvakuum auf etwa die Hälfte eingengt und mit Pentan versetzt. Dies ergab einen dunkelgrünen Feststoff, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5)\text{VO}] \cdot 7/8 \text{ THF} \cdot 1/8 \text{ H}_2\text{O} \cdot 1/8 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

(M = 490.64 g/Mol):

C, 52.66; H, 4.78; N, 5.71

Gefunden: C, 52.63; H, 4.78; N, 5.72 %.

Ausbeute: 0.27 g = 0.55 mmol = 55 % d. Th. (bezogen auf Glycyl-L-Tyrosin).

FAB-MS: Das Spektrum zeigt zwischen 200 und 460 keine Peaks, die nicht auch in der Matrix vorhanden sind.

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3409  $\nu$  (OH);  $\sim 3250$  (Schulter)  $\nu$  (OH) $_{\text{H}_2\text{O}}$ ; 3025, 2975, 2953  $\nu$  (CH);  $\sim 1734$  (Schulter)  $\nu$  (COOH);  $\sim 1660$   $\nu_{\text{as}}$  (COO $^-$ ) 1636, 1603  $\nu$  (C=N); 1547, 1516  $\nu$  (C=C); 1472, 1448  $\delta$  (CH $_2$ ); 1398  $\nu_{\text{s}}$  (COO $^-$ ); 1366  $\delta$  (OH); 1242, 1154  $\nu$  (CO); 977  $\nu$  (V=O); 811, 763  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.9911	$g_{\perp}$ : 1.983	$g_{\parallel}$ : 1.950
	$A_{\text{iso}}$ : 93.0	$A_{\perp}$ : 61.0	$A_{\parallel}$ : 170.0

## F.7 Umsetzungen mit *L*-Seryl-glycin

### F.7.1 Darstellung von SerGlyNaph 13



*L*-Seryl-glycin (243.1 mg, 1.5 mmol), 2-Hydroxi-1-naphthaldehyd (265.0 mg, 1.54 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (379.6 mg, 1.5 mmol) wurden in einem Gemisch aus Methanol (30 mL) und Wasser (2 mL) über Nacht in Gegenwart von Natriumacetat-Trihydrat (408 mg, 3 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich erst lindgrün und wurde trübe. Nach 2 Stunden unter Rückfluss zeigte das Reaktionsgemisch eine dunkelgrüne Farbe und einen lindgrünen Niederschlag. Am Mittag des Folgetages waren Reaktionsgemisch und Niederschlag einheitlich braungrün. Es wurde heiß filtriert. Das Filtrat zeigte nach drei Tagen bei Raumtemperatur nur wenig Niederschlag. Es wurde im Ölpumpenvakuum um etwa ein Drittel reduziert und mit 40 mL Wasser versetzt, woraufhin sich sofort ein sehr feiner Niederschlag bildete, der sich nur sehr schlecht abfiltrieren ließ. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Er wurde dann mit 10 mL Methanol in der Siedehitze extrahiert und mit 20 mL Wasser gewaschen, und erneut im Ölpumpenvakuum getrocknet. Dieser gewaschene Rückstand wurde CHN-analytisch untersucht. Die methanolische Lösung gab beim Abkühlen weitere Substanz.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5)\text{VO}] \cdot 0.25 \text{ CH}_3\text{OH}$  (M = 389.25 g/Mol)

C, 50.14; H, 3.88; N, 7.20

Gefunden: C, 50.23; H, 3.84; N, 7.05 %.

Ausbeute: 0.25 g = 0.64 mmol = 43 % d. Th. (bezogen auf *L*-Seryl-glycin).

FAB-MS: 404 (M+Na)<sup>+</sup>, sehr schwach.

DTA (20 – 400°C, 2 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von 3 % zwischen ~60 und ~130 °C, danach folgt stufenfreie Zersetzung. Für den Verlust von 0.25 Methanol pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von 2.1 % pro Molekül.

IR (KBr-Pressling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3420  $\nu$  (OH); ~3250 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 3066, 2953  $\nu$  (CH); 1737  $\nu$  (COOH); ~1660 (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>), 1620, 1602  $\nu$  (C=N); 1542  $\nu$  (C=C); 1455, 1428  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1392  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1340  $\delta$  (OH); 1299  $\nu$  (CO); 979  $\nu$  (V=O); 829, 752  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}}$ : 1.988	$g_{\perp}$ : 1.98	$g_{\parallel}$ : 1.949
	$A_{\text{iso}}$ : 91.0	$A_{\perp}$ : 60.0	$A_{\parallel}$ : 168.0

(Das TT-Spektrum zeigt eine weitere Spezies)

UV-Vis (Bande [nm] und  $\epsilon$ ) [ $\text{LMol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]; 20.3 mg in 10 mL Methanol):  
657 (89); 505 (176); 400 (3853); 328 (5511)

Die Probe zeigt eine schwache Trübung.

Magnetisches Moment nach Evans (Methanol):

Bei Einwaagen zwischen 5.2 mg/mL (mit ungelöstem Bodensatz) und 1,0 bzw. 1.1 mg/mL streuen die Ergebnisse zwischen 0.8 und 0.4 B.M.

### F.7.2 Darstellung von SerGlyVan 14



L-Seryl-glycin (162.1 mg, 1 mmol), o-Vanillin (152.2 mg, 1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253.1 mg, 1 mmol) wurden 2 h in 20 mL Wasser in Gegenwart von Bariumhydroxid Oktahydrat (315.5 mg, 1 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich erst lindgrün und wurde trübe. Nach 30 Minuten unter Rückfluss zeigte das Reaktionsgemisch eine dunkelgrüne Farbe und einen weißen Niederschlag. Nach zwei Stunden wurde heiß filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Da sich dabei relativ wenig Rückstand zeigte, wurde der abfiltrierte Niederschlag wieder mit dem Rückstand vereinigt, und beide in 50 mL Methanol aufgenommen. Diese Lösung wurde filtriert, und das Filtrat mit 150 mL Diethylether versetzt, um das Produkt auszufällen. Dies wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse spricht für die Abwesenheit eines koordinierenden Wassermoleküls.

*Anal.* Berechnet für  $[(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6)\text{VO}]$  (M = 361.20 g/Mol)

C, 43.23; H, 3.91; N, 7.76

Gefunden: C, 43.08; H, 4.03; N, 7.76 %.

Ausbeute: 0.19 g = 0.53 mmol = 53 % d. Th. (bezogen auf L-Seryl-glycin).

FAB-Massenspektrum: 362 (M+1); 384 (M+23)

DTA (20 – 400°C, 2 K/min): Der mit Wasser gewaschene Rückstand zeigt von Beginn an einen stetigen Massenverlust mit sehr schwach erkennbaren Stufen, die aber aus Stufen in der Basislinie stammen (~2.5 % bis ~110 °C). Insgesamt ~10 % bis ~300 °C. Danach wird die Kurve steiler, bleibt aber stufenfrei.

IR (KBr-Pressling)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 3435  $\nu$  (OH); ~3250 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H2O</sub>; 2930, 2855  $\nu$  (CH); ~1660 (Schulter)  $\nu_{\text{as}}$  (COO<sup>-</sup>); 1630, 1605  $\nu$  (C=N); 1554  $\nu$  (C=C); 1471, 1440  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1384  $\nu_{\text{s}}$  (COO<sup>-</sup>); 1251, 1223  $\nu$  (CO); 977  $\nu$  (V=O); 862, 743  $\delta$  (CH)

EPR [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] (THF)	$g_{\text{iso}} : 1.990$	$g_{\perp} : 1.981$	$g_{\parallel} : 1.957$
	$A_{\text{iso}} : 86.0$	$A_{\perp} : 57.0$	$A_{\parallel} : 163.0$

(Das TT-Spektrum zeigt eine ungewöhnlich hohe Linienbreite)

### F.7.3 Darstellung von SerGlySalVO 15

[{*N*-(Salicyliden)-*L*-seryl-glycinato}(aqua)oxovanadium(IV)]

*L*-Seryl-glycin (162.1 mg, 1 mmol), Salicylaldehyd (104  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) und Vanadylsulfat Pentahydrat (253.1 mg, 1 mmol) wurden in 20 mL Methanol in Gegenwart von Natriumacetat Trihydrat (275 mg, 2.02 mmol) 2 h unter Rückfluss erhitzt. Im Reaktionsgemisch bildete sich bei der Aldehydzugabe sofort ein lindgrüner Niederschlag. Nach 5 Minuten unter Rückfluss ging die Farbe in ein gräuliches Khaki über, nach einer Stunde war das Reaktionsgemisch grau. Nach zwei Stunden wurde heiß filtriert. Der Niederschlag war blassgrün, fast weiß. Das Filtrat schien schwarz, in der Durchsicht aber rotviolett. Das Filtrat wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, und zeigte am nächsten Morgen einen grauen, an den Wänden anhaftenden Niederschlag in rotvioletter Lösung. Die Lösung wurde abdekantiert, und mit 60 mL Diethylether versetzt, woraufhin sich weiterer voluminöser, grauer Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert, und mit zweimal 10 mL Pentan gewaschen, worauf sich im Filtrat weiterer Niederschlag bildete. Daraufhin wurde das Filtrat mit weiteren 60 mL Pentan versetzt, der erneut entstandene Niederschlag mit dem bereits erhaltenen vereinigt, erneut mit zweimal 5 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Im Rahmen eines Löslichkeitsversuchs wurde ein Teil der Substanz mit Wasser gerührt, und dieses dann wieder abgezogen, worauf die Substanz eine dunkelgrüne Farbe annahm. Daraufhin wurde die gesamte Substanz entsprechend behandelt, und die Elementaranalyse spricht für die Gegenwart von knapp 2 Wassermolekülen in der Verbindung, von denen eines vermutlich koordiniert ist.

*Anal.* Berechnet für  $[(C_{12}H_{12}N_2O_5)VO(H_2O)] \cdot 7/8 H_2O$  (M = 364.96 g/Mol)

C, 39.49; H, 4.35; N, 7.68

Gefunden: C, 39.54; H, 4.27; N, 7.64 %.

Ausbeute: 0.18 g = 0.49 mmol = 49 % d. Th. (bezogen auf *L*-Seryl-glycin).

FAB-MS: Das Spektrum zeigt zwischen 200 und 700 keine Peaks, die nicht auch in der Matrix vorhanden sind. Der Peak 355 (M+Na)<sup>+</sup> ist zwar vorhanden, ist aber nicht intensiver als in der Matrix, wo er ebenfalls auftritt.

DTA (20 – 400°C, 2 K/min): Die Substanz zeigt einen Massenverlust von ~5 % bis 195 °C. Die Auswertung wird durch mehrere Stufen in der Basislinie erschwert. Zwischen ~260 und ~290 °C tritt ein weiterer Massenverlust von ~4 % auf. Danach folgt weitgehend stufenfreie Zersetzung.

Für den Verlust von je 7/8 bzw. 1 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit ergibt sich ein theoretischer Wert von je 4.3 bzw. 4.9 % pro Molekül, also 9.2 % insgesamt.

IR (KBr-Pressling) [cm<sup>-1</sup>]: 3436  $\nu$  (OH); 3268 (Schulter)  $\nu$  (OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 2937, 2825  $\nu$  (CH); ~1720 (Schulter)  $\nu$  (COOH); ~1660 (Schulter)  $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>); 1631, 1604  $\nu$  (C=N); 1543  $\nu$  (C=C); 1469, 1446  $\delta$  (CH<sub>2</sub>); 1391  $\nu_s$  (COO<sup>-</sup>); 1296  $\delta$  (OH); 1067  $\nu$  (CO); 984  $\nu$  (V=O); 808, 759  $\delta$  (CH)

EPR [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ] (THF)	$g_{iso}$ : 1.990	$g_{\perp}$ : 1.985	$g_{\parallel}$ : 1.956
	$A_{iso}$ : 86.0	$A_{\perp}$ : 57.5	$A_{\parallel}$ : 160.0

(Das TT-Spektrum zeigt zwei weitere Spezies mit  $A_{\parallel}$ : ~155.0 und ~165 · 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>)

UV-Vis (Bande [nm] und (ε) [LMol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; 15.1 mg in 10 mL Wasser):  
661 (90); 320 (2411); 275 (4515); 254 (9347)

Magnetisches Moment nach Evans (Wasser / <sup>t</sup>Butanol):

Die Substanz ist nicht löslich.

## F.8 Toxizität

### F.8.1 Toxizität von Vanadiumverbindungen

Über das Gefahrenpotential vanadiumhaltiger Verbindungen gibt es bislang nur relativ wenige Untersuchungen, wobei die Auswirkungen von toxischen Effekten auf den Menschen nur einen kleinen Teil dieser Untersuchungen ausmachen.

In erster Linie untersucht worden sind vier- und fünfwertige Verbindungen des Vanadiums, weil angenommen wird, dass die Verbindungen in den höheren Oxidationsstufen ein größeres Risiko darstellen. Fünfwertiges Vanadium, insbesondere in Form von  $V_2O_5$  oder Vanadat, kann durch Endocytose oder über Phosphat-Ionenkanäle ins Zellinnere gelangen [78]. Hier kann Vanadat mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Glutathion oder NAD(P)H reagieren, wodurch aufgrund des Verlustes an zelleigenen Reduktionsmitteln die Zelle anfälliger gegenüber oxidativen Stress wird. Andererseits kann vierwertiges Vanadium durch Sauerstoffspezies zurückoxidiert werden. Pentavalentes Vanadium besitzt eine beträchtliche Toxizität: Es vermag reaktive Sauerstoffspezies, insbesondere Hyperoxid, zu erzeugen, in wichtige Phosphorylierungsprozesse einzugreifen sowie Enzyme zu inhibieren, welche sowohl in cytoplasmatische als auch in Prozesse des Zellkerns eingebunden sind. Darüber hinaus greift Vanadium(V) in immunologische Vorgänge ein, d.h. es vermag die Immunantwort auf bestimmte Viren und Bakterien drastisch zu vermindern. So wurde z. B. gezeigt, dass bei längerer Inhalation von erhöhten Dosen an Vanadumpentoxid Krankheiten wie Asthma, Rhinitis, Pharyngitis und Bronchitis verstärkt auftraten. Zudem traten durch Sekundäreffekte vermehrt 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 der jüngeren Veröffentlichungen auf diesem Gebiet [79] 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 Quervernetzungen der DNA insbesondere durch Vanadium(V) zurückgeführt wird. Des Weiteren können Verbindungen in höheren Konzentrationen cytotoxisch wirken, indem sie Zellfunktionen in

der Mitose-Phase verändern. Außerdem kann vierwertiges Vanadium die DNA-Synthese und DNA-Reparatur beeinflussen.

Über direkte carcinogene Wirkungen des Vanadiums liegen bislang keine verlässlichen Erkenntnisse vor, da kaum eine Studie den strengen Richtlinien der OECD genügt (z.B. mindestens je 50 männliche und weibliche Versuchstiere pro Gruppe; die Dauer des Experiments sollte den größeren Teil der Lebenserwartung der Spezies abdecken, also 18 Monate für Mäuse und 24 Monate für Ratten). Aufgrund der belegten mutagenen Wirkung kann eine carcinogene Wirkung jedoch nicht ausgeschlossen werden.

In hohen Konzentrationen schädigen Vanadiumverbindungen die Entwicklung des Fötus im Mutterleib, dies ist anscheinend aber hauptsächlich auf die Toxizität der Mutter gegenüber zurückzuführen. Tatsächliche Missbildungen treten erst bei sehr hohen Dosen auf.

## **F.9 Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes**

### **F.9.1 Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers**

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 der Chemikalienverbotsverordnung (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 Definitionsprinzip, 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 Bundesimmissionsschutzgesetz, dem Wasserhaushaltsgesetz sowie dem Regelwerk der Gesetzlichen Unfallversicherung (GUV) und den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), die teilweise die geltenden Regeln und Erkenntnisse inhaltlich näher bestimmen.

Durch das Regelwerk GUV-SR 2005 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 arbeitswissenschaftlichen Aspekten eindeutig einzuordnen.

Abschließend werden noch Betriebsanweisungen für zwei häufig in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, die Ausgangssubstanz Vanadylsulfat Pentahydrat und das Lösungsmittel Methanol aufgeführt:

Betriebsanweisung für Vanadylsulfat Pentahydrat:

*Arbeitsplatz:*

Raum 532, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

*Gefahrstoffbezeichnung:*

Vanadylsulfat Pentahydrat,  $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

*Gefahren für Mensch und Umwelt:*

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

*Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:*

Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

*Verhalten im Gefahrfall:*

Trocken aufnehmen. Der Entsorgung zuführen. Nachreinigen.

*Erste Hilfe:*

Nach Inhalation: Frischluftzufuhr. Arzt hinzuziehen.

Nach Hautkontakt: Mit reichlich Wasser abwaschen. Kontaminierte Kleidung entfernen.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser mind. 5 min lang bei geöffnetem Lidspalt ausspülen.

Nach Verschlucken: Viel Wasser trinken lassen. Arzt hinzuziehen.

*Sachgerechte Entsorgung:*

Als angesäuerte wässrige Lösung dem Behälter für saure schwermetallhaltige Abfälle zuführen.

## Betriebsanweisung für Methanol

### *Arbeitsplatz:*

Raum 532, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

### *Gefahrstoffbezeichnung:*

Methanol, MeOH, CH<sub>3</sub>OH

### *Gefahren für Mensch und Umwelt:*

Methanol ist leichtentzündlich. Giftig beim Einatmen und Verschlucken.

Methanol ist unbegrenzt mit Wasser mischbar und gering wassergefährdend (WGK 1).

### *Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:*

Behälter dicht verschlossen halten. Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe, Schutzbrille und Schutzkleidung tragen. Berührung mit der Haut vermeiden. Umfüllarbeiten unter dem Abzug durchführen.

### *Verhalten im Gefahrfall:*

Bei Verschütten von Methanol Zündquellen entfernen. Im Brandfall mit Wasser löschen. Bei großen Bränden Feuerwehr alarmieren. Vergossenes Methanol umgehend mit geeignetem Absorptionsmaterial aufnehmen.

### *Erste Hilfe:*

Bei Berührung mit den Augen mit reichlich Wasser spülen (mind. 10 Minuten) und ggf. einen Augenarzt hinzuziehen. Bei Berührung mit der Haut mit viel Wasser waschen. Die kontaminierte Kleidung ist zu entfernen. Nach Einatmen für ausreichend Frischluft sorgen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

### *Sachgerechte Entsorgung:*

Dem Abfallbehälter für nicht halogenierte organische Lösungsmittel zuführen.

### F.9.2 Entsorgung

Zu einem verantwortungsvollen Arbeiten mit Chemikalien jeglicher Art gehört insbesondere die sachgerechte Entsorgung, welche in der BRD durch das 1986 erneuerte Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (AbfG) reglementiert ist. Danach soll sich die Entsorgung nicht nur auf die Sammlung und regelgerechte Umwandlung gefährlicher Stoffe in weniger gefährliche Substanzen beschränken, sondern es soll, soweit möglich, durch die Wahl geeigneter Verfahren die bereits im Labor entstehende Abfallmenge auf ein Minimum reduziert werden. Dabei sind verschiedene Maßnahmen möglich, wie z. B. die Durchführung entsprechend klein dimensionierter Forschungsansätze, die Wiedergewinnung bestimmter Lösungsmittel wie Aceton und Ethanol, die in erster Linie zu Reinigungszwecken benutzt werden oder aber die Wiedergewinnung sehr teurer Lösungsmittel wie deuteriertem THF. Auch ist der Ersatz sehr gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche Stoffe zu prüfen und gegebenenfalls auch vorzunehmen. So ist bei vielen Synthesen der Ersatz von Benzol und Methanol durch die weniger gefährlichen Lösungsmittel Toluol und Ethanol durchaus möglich. Nachstehend sind die wichtigsten Entsorgungsarten der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe aufgezählt.

- Die getrennte Sammlung von halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmitteln erfolgte in lösungsmittelbeständigen und bruch sicheren PE-Kanistern mit einem maximalen Fassungsvermögen von 5 Litern. Dabei wurden die Lösungsmittel vor der Entsorgung destillativ von etwaigen metallhaltigen Verbindungen getrennt.

- Mit Chemikalien kontaminierte Papierfilter, Butylschläuche, DC-Folien etc. wurden dem Sammelbehälter für kontaminierte Betriebsmittel zugeführt.

- Glasgefäße wurden nach entsprechender Reinigung und Entfernung aller Etiketten dem normalen Glasmüll zugeführt.

- Verunreinigte Heizbäder und Öl aus Vakuumpumpen gelten als stark kontaminiertes Altöl und wurden als Sondermüll der Entsorgung zugeführt.

- Alle metallhaltigen Rückstände wurden mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxid oxidativ aufgeschlossen und nach Verkochen des überschüssigen Peroxids und Abstumpfung mit Soda oder Natriumhydroxid dem Abfallbehälter für metallhaltige anorganische Säuren zugeführt.

### **F.9.3 Stoffbilanz**

Folgend wird ein Überblick über die für ca. 100 Forschungsansätze verwendeten Chemikalienmengen gegeben. Aufgelistet sind die Substanzen mit dem größten Anteil am Gesamtverbrauch.

An Metallkomponenten wurden 26 g Vanadylsulfat Pentahydrat und 2 g Bariumhydroxid Octahydrat verwendet.

Insgesamt wurden 11 L Lösungsmittel verbraucht, davon 2 L demin. Wasser; des Weiteren 2,4 L Pentan, 1,7 L Methanol, 1,7 L Tetrahydrofuran sowie 0,9 L Ethanol. Ebenso wurden Aceton und Diethylether eingesetzt; in sehr geringen Mengen auch Toluol, Dioxan und iso-Propanol.

## G Anhang

### G.1 Kristalldaten

#### G.1.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *D*-TyrNaphVO 1a

Strukturkennzeichen	<i>D</i> -TyrNaphVO	
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N O <sub>7</sub> V	
Molmasse	450.33	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zelldimensionen	a = 7.2613(3) Å	α = 90°.
	b = 12.6250(6) Å	β = 90°.
	c = 21.9597(10) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2013.13(16) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.486 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.537 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	932	
Kristallgröße	0.6 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	1.85 bis 30.00°.	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -30 ≤ l ≤ 30	
Anzahl der gemessenen Reflexe	50712	
Unabhängige Reflexe	5846 [R(int) = 0.1024]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.00°	99.8 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5846 / 0 / 292	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.932	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0882	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1178	
Absolutstrukturparameter	0.00(3)	
Extinktionskoeffizient	0.0168(11)	
Größtes Maximum und Minimum	0.707 und -0.518 eÅ <sup>-3</sup>	
Hinterlegungsnummer	CCDC 206712	

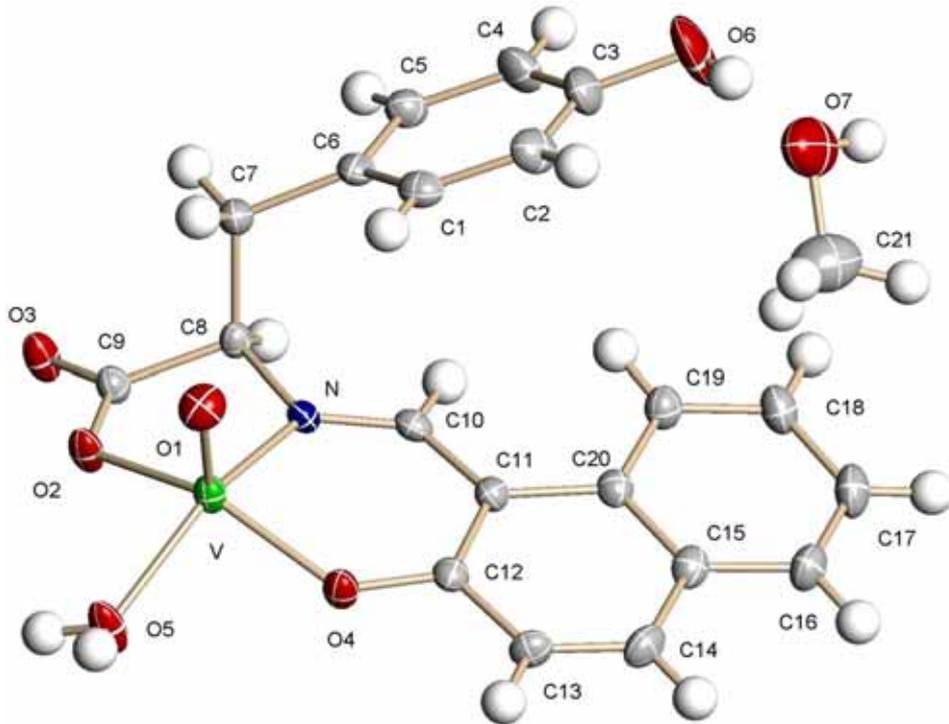


Abb. G 1: Asymmetrische Einheit *D*-TyrNaphVO **1a**  
(Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

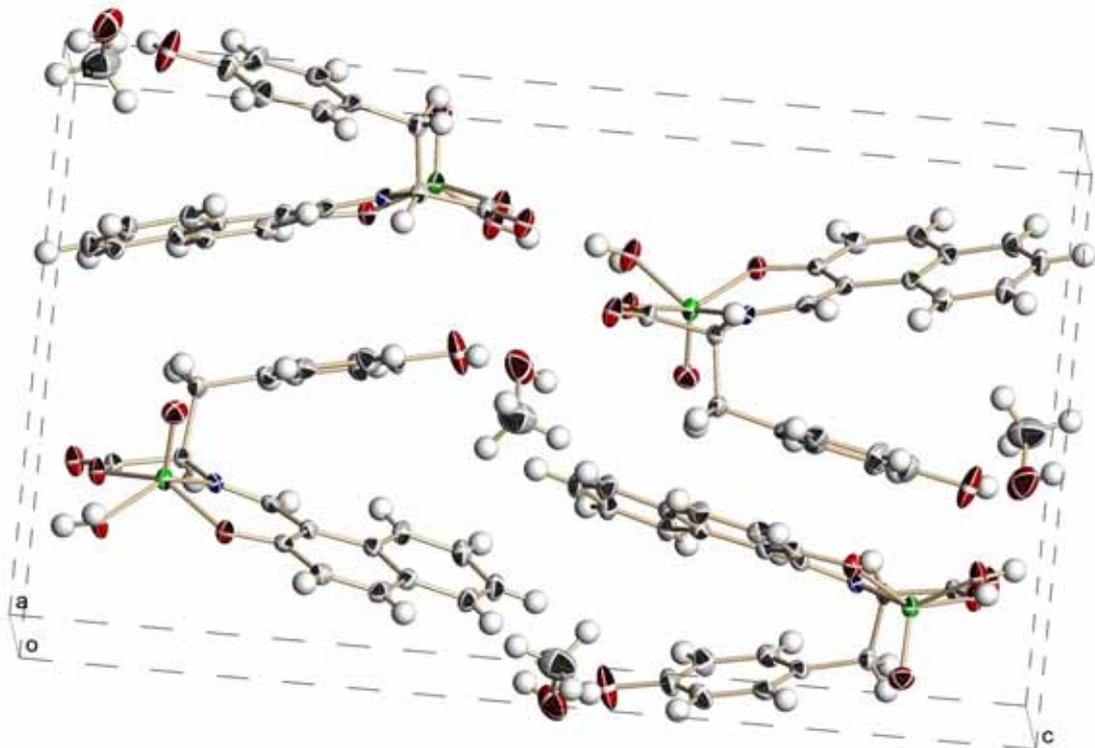


Abb. G 2: Zelle *D*-TyrNaphVO **1a**

Tabelle G.1.1.1 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **D-TyrNaphVO 1a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	1473(1)	3211(1)	1266(1)	18(1)
N	3734(3)	3052(2)	1791(1)	16(1)
O(1)	901(3)	4419(2)	1296(1)	30(1)
O(2)	3417(3)	3098(2)	632(1)	23(1)
O(3)	6401(3)	3018(2)	440(1)	27(1)
O(4)	146(3)	2489(2)	1892(1)	21(1)
O(5)	-110(3)	2488(2)	647(1)	30(1)
O(6)	6643(5)	5451(3)	4080(1)	59(1)
C(1)	4576(5)	5096(2)	2567(2)	25(1)
C(2)	4707(5)	5316(3)	3186(2)	31(1)
C(3)	6408(6)	5247(3)	3473(1)	34(1)
C(4)	7945(5)	4961(3)	3142(2)	32(1)
C(5)	7802(5)	4740(3)	2521(2)	26(1)
C(6)	6111(4)	4800(2)	2228(1)	21(1)
C(7)	5923(4)	4507(3)	1563(1)	23(1)
C(8)	5446(4)	3314(3)	1476(1)	18(1)
C(9)	5108(4)	3121(3)	805(1)	19(1)
C(10)	3806(4)	2771(2)	2359(1)	19(1)
C(11)	2273(4)	2501(2)	2733(1)	19(1)
C(12)	519(4)	2353(2)	2475(1)	19(1)
C(13)	-933(4)	1983(2)	2852(1)	22(1)
C(14)	-670(4)	1752(3)	3446(1)	25(1)
C(15)	1081(4)	1883(3)	3727(1)	22(1)
C(16)	1370(5)	1601(3)	4342(1)	28(1)
C(17)	3041(5)	1736(3)	4612(1)	31(1)
C(18)	4493(5)	2172(3)	4276(1)	28(1)
C(19)	4256(4)	2447(3)	3675(1)	24(1)
C(20)	2563(4)	2282(3)	3378(1)	20(1)
O(7)	3259(5)	5550(3)	4645(2)	56(1)
C(21)	1862(7)	4781(4)	4656(2)	61(1)

Tabelle G.1.1.2 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **D-TyrNaphVO 1a**.

V-O(1)	1.582(2)	C(13)-H(13A)	0.9500
V-O(4)	1.909(2)	C(14)-C(15)	1.423(4)
V-O(2)	1.988(2)	C(14)-H(14A)	0.9500
V-O(5)	2.001(2)	C(15)-C(16)	1.412(4)
V-N	2.016(2)	C(15)-C(20)	1.414(4)
N-C(10)	1.299(3)	C(16)-C(17)	1.362(5)
N-C(8)	1.460(4)	C(16)-H(16A)	0.9500
O(2)-C(9)	1.285(3)	C(17)-C(18)	1.400(5)
O(3)-C(9)	1.241(3)	C(17)-H(17A)	0.9500
O(4)-C(12)	1.321(3)	C(18)-C(19)	1.376(4)
O(5)-H(5B)	0.79(4)	C(18)-H(18A)	0.9500
O(5)-H(5C)	0.85(4)	C(19)-C(20)	1.408(4)
O(6)-C(3)	1.368(4)	C(19)-H(19A)	0.9500
O(6)-H(6)	0.74(5)	O(7)-C(21)	1.404(6)
C(1)-C(2)	1.391(5)	O(7)-H(7C)	0.73(7)
C(1)-C(6)	1.392(4)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9500	C(21)-H(21B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.390(5)	C(21)-H(21C)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9500		
C(3)-C(4)	1.380(5)		Winkel
C(4)-C(5)	1.396(5)	O(1)-V-O(4)	107.30(11)
C(4)-H(4A)	0.9500	O(1)-V-O(2)	106.55(11)
C(5)-C(6)	1.388(4)	O(4)-V-O(2)	145.91(9)
C(5)-H(5A)	0.9500	O(1)-V-O(5)	108.50(12)
C(6)-C(7)	1.511(4)	O(4)-V-O(5)	88.90(9)
C(7)-C(8)	1.557(4)	O(2)-V-O(5)	84.24(10)
C(7)-H(7A)	0.9900	O(1)-V-N	106.63(11)
C(7)-H(7B)	0.9900	O(4)-V-N	87.29(9)
C(8)-C(9)	1.513(4)	O(2)-V-N	79.31(9)
C(8)-H(8A)	1.0000	O(5)-V-N	144.17(11)
C(10)-C(11)	1.424(4)	C(10)-N-C(8)	118.9(2)
C(10)-H(10A)	0.9500	C(10)-N-V	127.5(2)
C(11)-C(12)	1.406(4)	C(8)-N-V	113.59(17)
C(11)-C(20)	1.459(4)	C(9)-O(2)-V	118.00(18)
C(12)-C(13)	1.419(4)	C(12)-O(4)-V	131.03(19)
C(13)-C(14)	1.350(4)	V-O(5)-H(5B)	118(3)

---

V-O(5)-H(5C)	115(3)	C(11)-C(10)-H(10A)	117.0
H(5B)-O(5)-H(5C)	116(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.6(3)
C(3)-O(6)-H(6)	111(4)	C(12)-C(11)-C(20)	119.7(3)
C(2)-C(1)-C(6)	121.5(3)	C(10)-C(11)-C(20)	119.4(3)
C(2)-C(1)-H(1C)	119.3	O(4)-C(12)-C(11)	124.0(3)
C(6)-C(1)-H(1C)	119.3	O(4)-C(12)-C(13)	117.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(3)
C(3)-C(2)-H(2A)	120.3	C(14)-C(13)-C(12)	121.9(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.3	C(14)-C(13)-H(13A)	119.0
O(6)-C(3)-C(4)	117.5(4)	C(12)-C(13)-H(13A)	119.0
O(6)-C(3)-C(2)	122.8(4)	C(13)-C(14)-C(15)	121.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.8(3)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.3
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(3)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.3
C(3)-C(4)-H(4A)	119.8	C(16)-C(15)-C(20)	119.7(3)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.8	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(3)	C(20)-C(15)-C(14)	119.0(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.7	C(17)-C(16)-C(15)	121.2(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.7	C(17)-C(16)-H(16A)	119.4
C(5)-C(6)-C(1)	118.3(3)	C(15)-C(16)-H(16A)	119.4
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)	C(16)-C(17)-C(18)	119.4(3)
C(1)-C(6)-C(7)	120.7(3)	C(16)-C(17)-H(17A)	120.3
C(6)-C(7)-C(8)	112.1(2)	C(18)-C(17)-H(17A)	120.3
C(6)-C(7)-H(7A)	109.2	C(19)-C(18)-C(17)	120.7(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	109.2	C(19)-C(18)-H(18A)	119.6
C(6)-C(7)-H(7B)	109.2	C(17)-C(18)-H(18A)	119.6
C(8)-C(7)-H(7B)	109.2	C(18)-C(19)-C(20)	121.1(3)
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9	C(18)-C(19)-H(19A)	119.4
N-C(8)-C(9)	106.6(2)	C(20)-C(19)-H(19A)	119.4
N-C(8)-C(7)	110.5(2)	C(19)-C(20)-C(15)	117.7(3)
C(9)-C(8)-C(7)	108.2(2)	C(19)-C(20)-C(11)	123.3(3)
N-C(8)-H(8A)	110.5	C(15)-C(20)-C(11)	119.0(3)
C(9)-C(8)-H(8A)	110.5	C(21)-O(7)-H(7C)	99(6)
C(7)-C(8)-H(8A)	110.5	O(7)-C(21)-H(21A)	109.5
O(3)-C(9)-O(2)	121.9(3)	O(7)-C(21)-H(21B)	109.5
O(3)-C(9)-C(8)	121.5(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
O(2)-C(9)-C(8)	116.5(2)	O(7)-C(21)-H(21C)	109.5
N-C(10)-C(11)	126.0(3)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
N-C(10)-H(10A)	117.0	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5

---

**G.1.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für L-TyrNaphVO 1b**

Strukturkennzeichen	L-TyrNaphVO	
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N O <sub>7</sub> V	
Molmasse	450.33	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zelldimensionen	a = 7.2537(11) Å	α = 90°.
	b = 12.6051(19) Å	β = 90°.
	c = 21.924(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2004.6(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.492 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.539 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	932	
Kristallgröße	0.36 x 0.24 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.46 bis 27.50°.	
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 28	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23827	
Unabhängige Reflexe	4570 [R(int) = 0.0753]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.50°	99.7 %	
Max. und min. Transmission	0.9283 und 0.8296	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4570 / 5 / 284	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.004	
Endgültige R-Werte[>2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1000	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1026	
Absolutstrukturparameter	0.01(2)	
Größtes Maximum und Minimum	0.878 und -0.391 eÅ <sup>-3</sup>	
Hinterlegungsnummer	CCDC 235864	

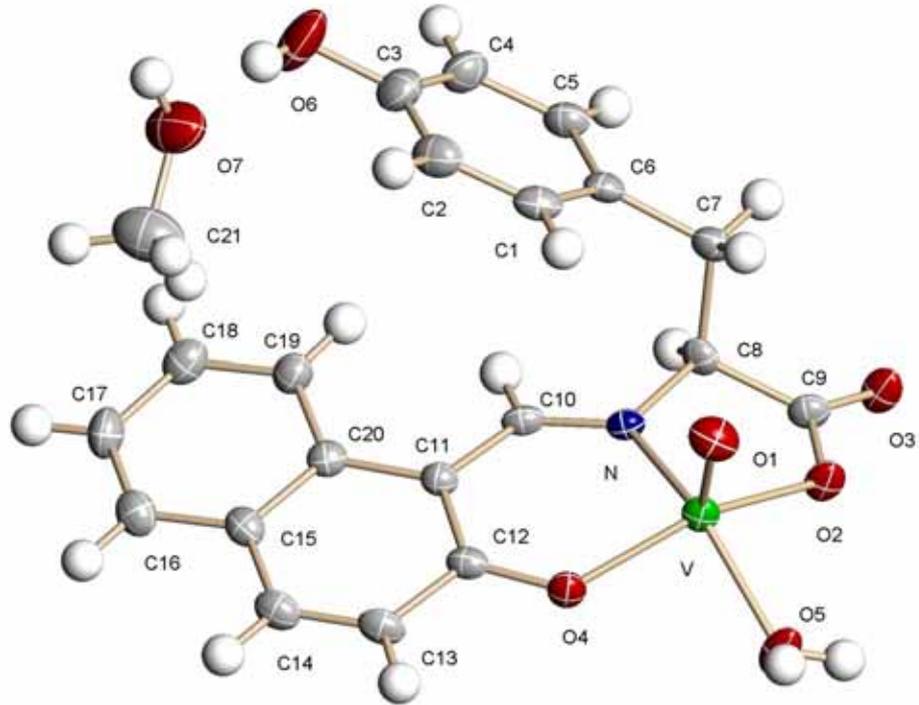


Abb. G 3: Asymmetrische Einheit *L*-TyrNaphVO **1b**  
(Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

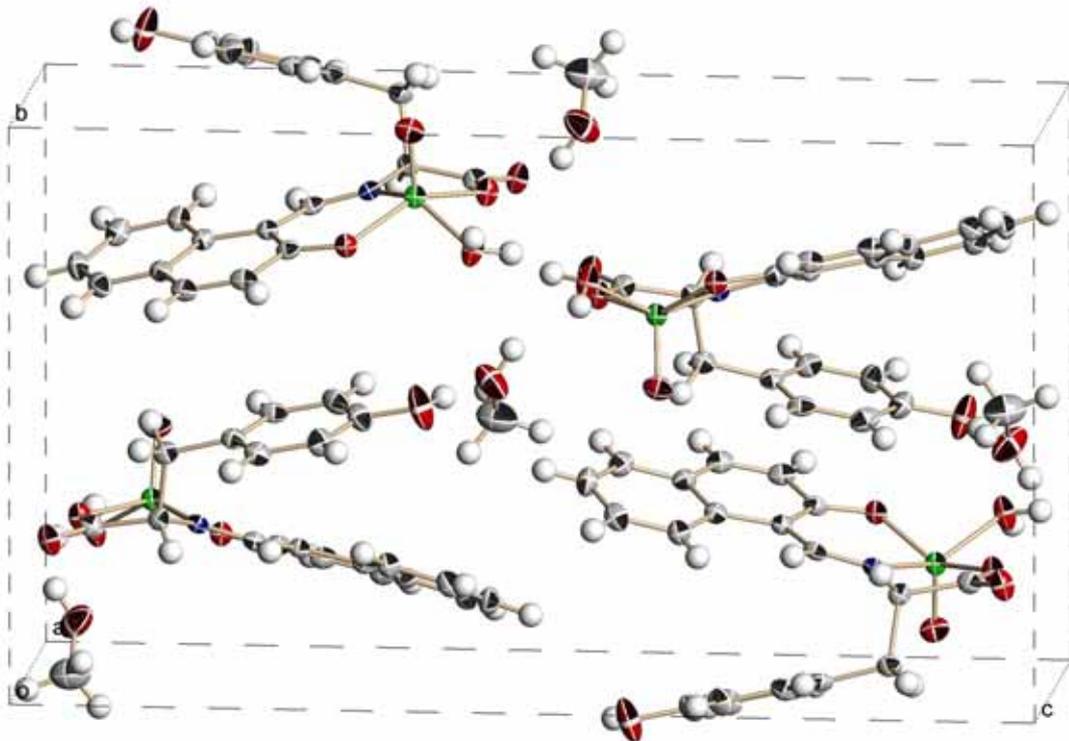


Abb. G 4: Zelle *L*-TyrNaphVO **1b**

Tabelle G.1.2.1 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **L-TyrNaphVO 1b**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V	3526(1)	3210(1)	1266(1)	20(1)
N	1258(3)	3048(2)	1792(1)	18(1)
O(1)	4096(3)	4417(2)	1298(1)	32(1)
O(2)	1586(2)	3100(2)	633(1)	26(1)
O(3)	-1399(3)	3020(2)	440(1)	30(1)
O(4)	4850(2)	2486(2)	1894(1)	23(1)
O(5)	5106(3)	2487(2)	648(1)	32(1)
O(6)	-1637(4)	5451(3)	4078(1)	60(1)
C(1)	415(4)	5092(2)	2570(1)	27(1)
C(2)	292(4)	5315(3)	3183(2)	34(1)
C(3)	-1413(5)	5241(3)	3475(1)	36(1)
C(4)	-2936(5)	4962(3)	3140(2)	33(1)
C(5)	-2804(4)	4734(2)	2522(1)	27(1)
C(6)	-1105(4)	4796(2)	2226(1)	23(1)
C(7)	-919(4)	4505(2)	1562(1)	26(1)
C(8)	-452(3)	3314(2)	1476(1)	21(1)
C(9)	-116(3)	3124(2)	811(1)	23(1)
C(10)	1194(3)	2767(2)	2356(1)	21(1)
C(11)	2725(4)	2498(2)	2735(1)	20(1)
C(12)	4484(4)	2354(2)	2471(1)	22(1)
C(13)	5932(3)	1979(2)	2853(1)	25(1)
C(14)	5672(4)	1755(3)	3443(1)	27(1)
C(15)	3910(3)	1881(2)	3729(1)	24(1)
C(16)	3632(4)	1598(2)	4340(1)	30(1)
C(17)	1954(4)	1727(3)	4610(1)	32(1)
C(18)	508(4)	2169(2)	4273(1)	31(1)
C(19)	737(4)	2446(2)	3672(1)	26(1)
C(20)	2433(4)	2283(2)	3373(1)	22(1)
O(7)	1728(4)	5543(2)	4646(1)	57(1)
C(21)	3139(6)	4792(3)	4652(2)	62(1)

Tabelle G.1.2.2 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **L-TyrNaphVO 1b**.

V-O(1)	1.578(2)	C(14)-C(15)	1.433(4)
V-O(4)	1.9101(19)	C(14)-H(14)	0.9500
V-O(2)	1.9825(19)	C(15)-C(16)	1.399(4)
V-O(5)	1.996(2)	C(15)-C(20)	1.419(4)
V-N	2.019(2)	C(16)-C(17)	1.363(4)
N-C(10)	1.288(3)	C(16)-H(16)	0.9500
N-C(8)	1.460(3)	C(17)-C(18)	1.398(4)
O(2)-C(9)	1.296(3)	C(17)-H(17)	0.9500
O(3)-C(9)	1.242(3)	C(18)-C(19)	1.373(4)
O(4)-C(12)	1.304(3)	C(18)-H(18)	0.9500
O(5)-H(5B)	0.8399(10)	C(19)-C(20)	1.410(4)
O(5)-H(5C)	0.8400(10)	C(19)-H(19)	0.9500
O(6)-C(3)	1.358(4)	O(7)-C(21)	1.394(5)
O(6)-H(6B)	0.8399(11)	O(7)-H(7C)	0.8400(11)
C(1)-C(2)	1.376(4)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.386(4)	C(21)-H(21B)	0.9800
C(1)-H(1)	0.9500	C(21)-H(21C)	0.9800
C(2)-C(3)	1.397(5)		
C(2)-H(2)	0.9500		
C(3)-C(4)	1.372(5)		
C(4)-C(5)	1.388(4)		
C(4)-H(4)	0.9500	O(1)-V-O(4)	107.33(10)
C(5)-C(6)	1.395(4)	O(1)-V-O(2)	106.50(10)
C(5)-H(5A)	0.9500	O(4)-V-O(2)	145.91(9)
C(6)-C(7)	1.508(4)	O(1)-V-O(5)	108.66(10)
C(7)-C(8)	1.551(4)	O(4)-V-O(5)	89.00(8)
C(7)-H(7B)	0.9900	O(2)-V-O(5)	84.22(8)
C(7)-H(7A)	0.9900	O(1)-V-N	106.62(10)
C(8)-C(9)	1.498(4)	O(4)-V-N	87.13(9)
C(8)-H(8)	1.0000	O(2)-V-N	79.31(8)
C(10)-C(11)	1.427(4)	O(5)-V-N	144.03(9)
C(10)-H(10)	0.9500	C(10)-N-C(8)	119.3(2)
C(11)-C(12)	1.412(4)	C(10)-N-V	127.26(18)
C(11)-C(20)	1.441(4)	C(8)-N-V	113.46(16)
C(12)-C(13)	1.423(4)	C(9)-O(2)-V	117.65(17)
C(13)-C(14)	1.338(4)	C(12)-O(4)-V	131.15(17)
C(13)-H(13)	0.9500	V-O(5)-H(5B)	112(2)

---

V-O(5)-H(5C)	121(2)	C(11)-C(10)-H(10)	116.7
H(5B)-O(5)-H(5C)	104.46(17)	C(12)-C(11)-C(10)	119.7(2)
C(3)-O(6)-H(6B)	113(3)	C(12)-C(11)-C(20)	120.4(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122.3(3)	C(10)-C(11)-C(20)	119.7(2)
C(2)-C(1)-H(1)	118.9	O(4)-C(12)-C(11)	124.4(2)
C(6)-C(1)-H(1)	118.9	O(4)-C(12)-C(13)	117.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.4(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118.0(2)
C(1)-C(2)-H(2)	120.3	C(14)-C(13)-C(12)	122.3(3)
C(3)-C(2)-H(2)	120.3	C(14)-C(13)-H(13)	118.9
O(6)-C(3)-C(4)	118.3(3)	C(12)-C(13)-H(13)	118.9
O(6)-C(3)-C(2)	122.6(3)	C(13)-C(14)-C(15)	121.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.1
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(3)	C(15)-C(14)-H(14)	119.1
C(3)-C(4)-H(4)	119.4	C(16)-C(15)-C(20)	120.6(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.4	C(16)-C(15)-C(14)	121.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)	C(20)-C(15)-C(14)	118.1(2)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.9	C(17)-C(16)-C(15)	120.9(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.9	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(1)-C(6)-C(5)	117.7(3)	C(15)-C(16)-H(16)	119.6
C(1)-C(6)-C(7)	121.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	119.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.4
C(6)-C(7)-C(8)	111.9(2)	C(18)-C(17)-H(17)	120.4
C(6)-C(7)-H(7B)	109.2	C(19)-C(18)-C(17)	121.2(3)
C(8)-C(7)-H(7B)	109.2	C(19)-C(18)-H(18)	119.4
C(6)-C(7)-H(7A)	109.2	C(17)-C(18)-H(18)	119.4
C(8)-C(7)-H(7A)	109.2	C(18)-C(19)-C(20)	121.0(3)
H(7B)-C(7)-H(7A)	107.9	C(18)-C(19)-H(19)	119.5
N-C(8)-C(9)	106.7(2)	C(20)-C(19)-H(19)	119.5
N-C(8)-C(7)	110.5(2)	C(19)-C(20)-C(15)	117.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	108.0(2)	C(19)-C(20)-C(11)	123.6(3)
N-C(8)-H(8)	110.5	C(15)-C(20)-C(11)	119.4(2)
C(9)-C(8)-H(8)	110.5	C(21)-O(7)-H(7C)	122(3)
C(7)-C(8)-H(8)	110.5	O(7)-C(21)-H(21A)	109.5
O(3)-C(9)-O(2)	121.0(2)	O(7)-C(21)-H(21B)	109.5
O(3)-C(9)-C(8)	122.1(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
O(2)-C(9)-C(8)	116.9(2)	O(7)-C(21)-H(21C)	109.5
N-C(10)-C(11)	126.6(2)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
N-C(10)-H(10)	116.7	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5

---

## G.1.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für MeTyrNaph 1c

Strukturkennzeichen	MeTyrNaph
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N O <sub>4</sub>
Molmasse	349.37
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen	a = 8.6949(4) Å      α = 90°. b = 10.8809(6) Å    β = 94.5310(10)°. c = 18.3954(9) Å    γ = 90°.
Zellvolumen	1734.92(15) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.338 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.093 mm <sup>-1</sup>
F(000)	736
Kristallgröße	0.90 x 0.30 x 0.30 mm <sup>3</sup>
Gemessener Θ-Bereich	2.18 bis 32.50°.
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl der gemessenen Reflexe	46705
Unabhängige Reflexe	6276 [R(int) = 0.0460]
Vollständigkeit bis Θ = 32.50°	100.0 %
Max. und min. Transmission	0.9727 und 0.9211
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	6276 / 0 / 261
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.030
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1498
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1573
Größtes Maximum und Minimum	0.436 und -0.224 eÅ <sup>-3</sup>
Hinterlegungsnummer	CCDC 235865

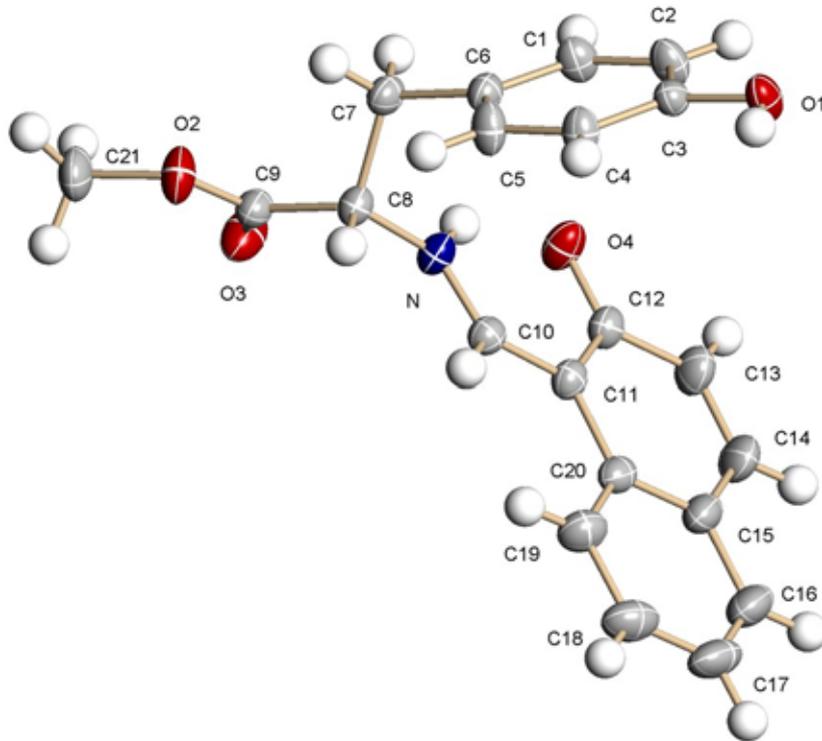


Abb. G 5: Asymmetrische Einheit MeTyrNaphVO **1c**  
(Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

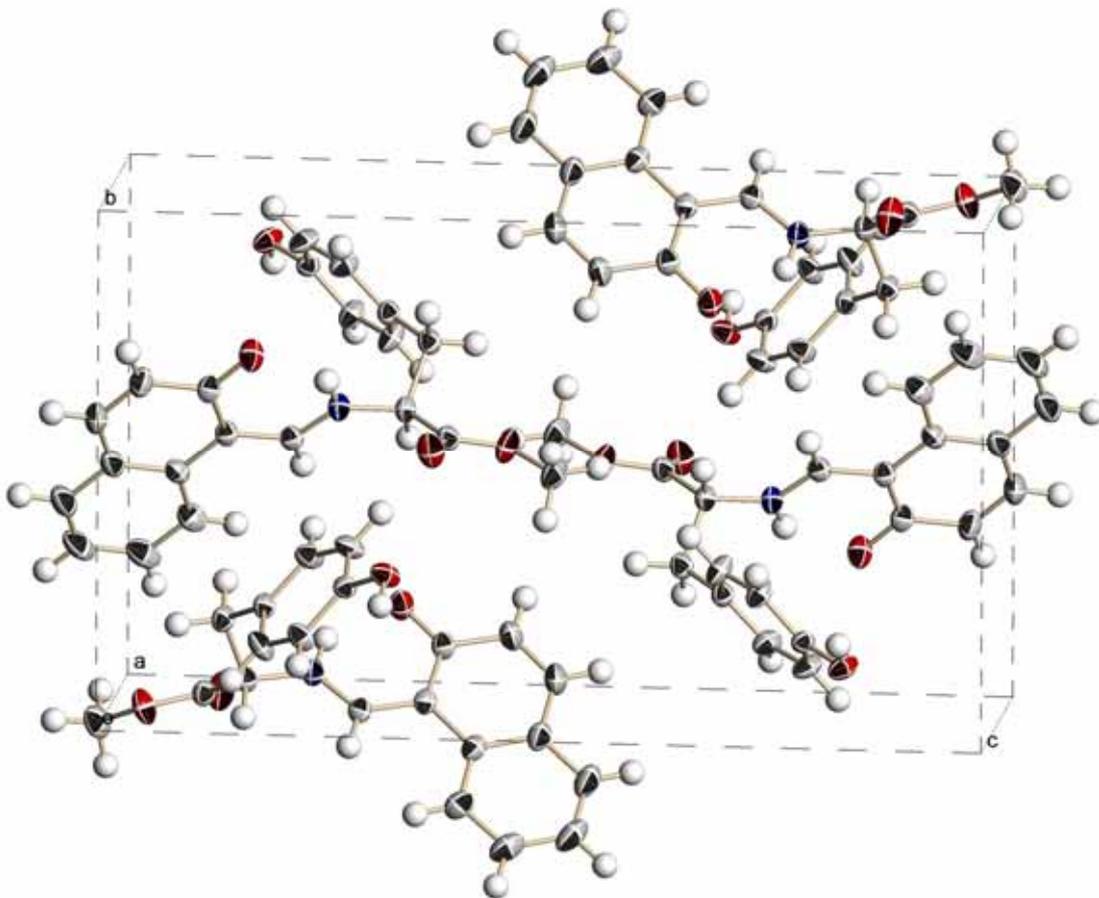


Abb. G 6: Zelle MeTyrNaphVO **1c**

Tabelle G.1.3.1 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **MeTyrNaph 1c**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	8842(1)	8545(1)	1604(1)	33(1)
O(2)	3358(1)	5303(1)	4516(1)	40(1)
O(3)	1284(1)	5414(1)	3720(1)	44(1)
O(4)	1283(1)	7154(1)	1689(1)	36(1)
N	3061(1)	6009(1)	2620(1)	28(1)
C(1)	5401(1)	8493(1)	2582(1)	32(1)
C(2)	6451(1)	8808(1)	2093(1)	33(1)
C(3)	7842(1)	8191(1)	2093(1)	25(1)
C(4)	8154(1)	7242(1)	2579(1)	32(1)
C(5)	7085(1)	6938(1)	3066(1)	35(1)
C(6)	5697(1)	7553(1)	3080(1)	26(1)
C(7)	4522(1)	7156(1)	3584(1)	29(1)
C(8)	3792(1)	5922(1)	3347(1)	26(1)
C(9)	2632(1)	5516(1)	3866(1)	29(1)
C(10)	3462(1)	5349(1)	2075(1)	26(1)
C(11)	2812(1)	5480(1)	1359(1)	26(1)
C(12)	1727(1)	6440(1)	1196(1)	29(1)
C(13)	1149(1)	6600(1)	451(1)	38(1)
C(14)	1585(2)	5837(1)	-72(1)	43(1)
C(15)	2622(1)	4848(1)	75(1)	36(1)
C(16)	3019(2)	4059(1)	-485(1)	47(1)
C(17)	4003(2)	3112(1)	-347(1)	49(1)
C(18)	4627(2)	2915(1)	361(1)	46(1)
C(19)	4266(1)	3671(1)	920(1)	38(1)
C(20)	3254(1)	4661(1)	791(1)	29(1)
C(21)	2433(2)	4888(1)	5076(1)	44(1)



---

C(6)-C(7)-C(8)	111.33(7)	C(13)-C(14)-C(15)	122.96(10)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.4	C(13)-C(14)-H(14)	118.5
C(8)-C(7)-H(7A)	109.4	C(15)-C(14)-H(14)	118.5
C(6)-C(7)-H(7B)	109.4	C(20)-C(15)-C(16)	119.98(11)
C(8)-C(7)-H(7B)	109.4	C(20)-C(15)-C(14)	119.02(9)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0	C(16)-C(15)-C(14)	121.00(11)
N-C(8)-C(9)	109.84(8)	C(17)-C(16)-C(15)	121.22(12)
N-C(8)-C(7)	110.48(8)	C(17)-C(16)-H(16)	119.4
C(9)-C(8)-C(7)	111.04(7)	C(15)-C(16)-H(16)	119.4
N-C(8)-H(8)	108.5	C(16)-C(17)-C(18)	119.18(11)
C(9)-C(8)-H(8)	108.5	C(16)-C(17)-H(17)	120.4
C(7)-C(8)-H(8)	108.5	C(18)-C(17)-H(17)	120.4
O(3)-C(9)-O(2)	125.39(9)	C(19)-C(18)-C(17)	121.03(12)
O(3)-C(9)-C(8)	125.54(9)	C(19)-C(18)-H(18)	119.5
O(2)-C(9)-C(8)	109.07(8)	C(17)-C(18)-H(18)	119.5
N-C(10)-C(11)	123.72(9)	C(18)-C(19)-C(20)	120.90(11)
N-C(10)-H(10)	118.1	C(18)-C(19)-H(19)	119.6
C(11)-C(10)-H(10)	118.1	C(20)-C(19)-H(19)	119.6
C(10)-C(11)-C(12)	118.97(8)	C(19)-C(20)-C(15)	117.69(9)
C(10)-C(11)-C(20)	120.34(9)	C(19)-C(20)-C(11)	123.52(9)
C(12)-C(11)-C(20)	120.69(8)	C(15)-C(20)-C(11)	118.79(9)
O(4)-C(12)-C(11)	122.06(8)	O(2)-C(21)-H(21A)	109.5
O(4)-C(12)-C(13)	120.15(9)	O(2)-C(21)-H(21B)	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	117.79(9)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(14)-C(13)-C(12)	120.70(10)	O(2)-C(21)-H(21C)	109.5
C(14)-C(13)-H(13)	119.7	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.7	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5

---

**G.1.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für TyrVanVO 2c**

Strukturkennzeichen	TyrVanVO	
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N O <sub>8</sub> V	
Molmasse	416.27	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Zelldimensionen	a = 8.4513(7) Å	α = 90°.
	b = 14.6731(13) Å	β = 105.480(2)°.
	c = 14.4877(13) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	1731.4(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.597 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.621 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	860	
Kristallgröße	0.41 x 0.24 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.54 to 27.00°.	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20146	
Unabhängige Reflexe	3787 [R(int) = 0.0632]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.00°	99.9 %	
Max. und min. Transmission	0.9292 und 0.7849	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3787 / 6 / 261	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.914	
Endgültige R-Werte[>2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0804	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.0849	
Größtes Maximum und Minimum	0.481 und -0.281 eÅ <sup>-3</sup>	
Hinterlegungsnummer	CCDC 235866	

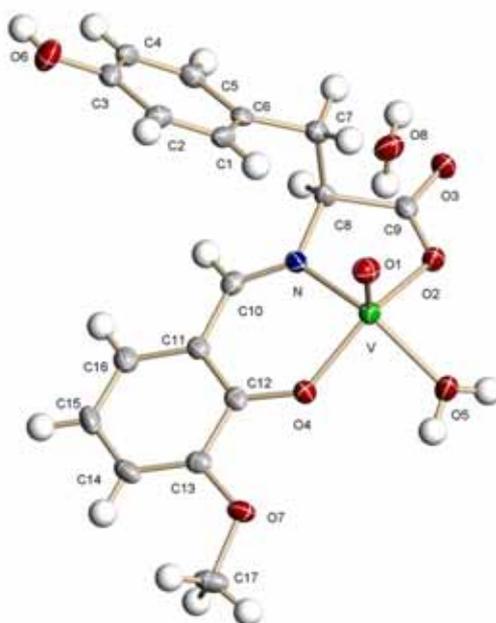


Abb. G 7: Asymmetrische Einheit TyrVanVO **2c**  
(Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

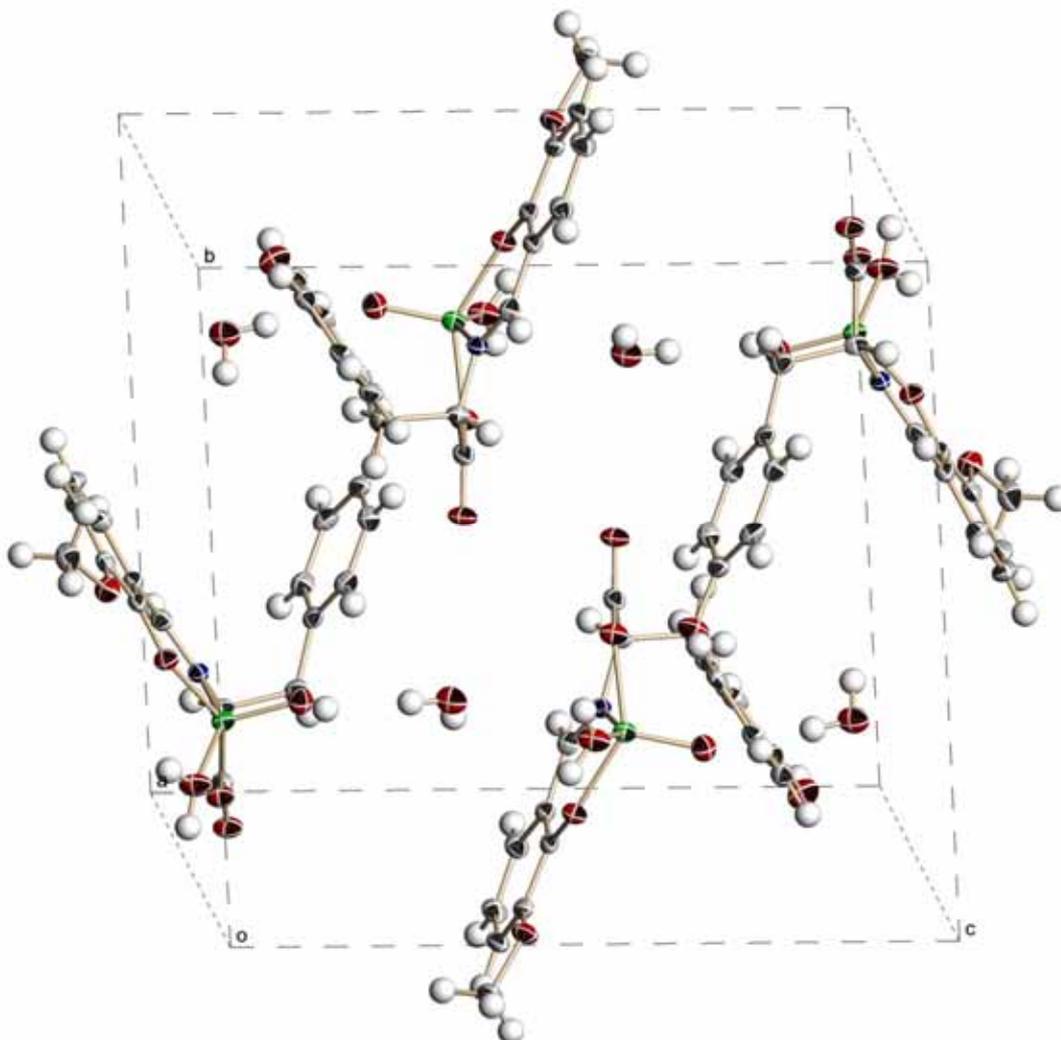


Abb. G 8: Zelle TyrVanVO **2c**

Tabelle G.1.4.1 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **TyrVanVO 2c**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	5613(1)	2039(1)	605(1)	20(1)
N	7961(2)	2215(1)	528(1)	18(1)
O(1)	5692(2)	2302(1)	1684(1)	27(1)
O(2)	6357(2)	762(1)	593(1)	24(1)
O(3)	8500(2)	-174(1)	888(1)	27(1)
O(4)	5031(2)	3083(1)	-195(1)	22(1)
O(5)	3322(2)	1627(1)	-49(1)	29(1)
O(6)	13153(2)	4682(1)	3764(1)	33(1)
O(7)	3451(2)	4479(1)	-1109(1)	26(1)
C(1)	9867(3)	3086(2)	2800(2)	23(1)
C(2)	10713(3)	3843(2)	3246(2)	24(1)
C(3)	12363(3)	3937(2)	3295(2)	23(1)
C(4)	13139(3)	3277(2)	2890(2)	24(1)
C(5)	12274(3)	2521(2)	2445(2)	24(1)
C(6)	10628(3)	2406(2)	2404(2)	21(1)
C(7)	9715(3)	1539(2)	2034(2)	24(1)
C(8)	9019(3)	1444(1)	939(2)	20(1)
C(9)	7906(3)	606(2)	778(2)	22(1)
C(10)	8545(3)	2864(2)	114(2)	21(1)
C(11)	7633(3)	3647(2)	-336(2)	20(1)
C(12)	5935(3)	3719(2)	-465(2)	20(1)
C(13)	5129(3)	4498(2)	-947(2)	21(1)
C(14)	5999(3)	5186(2)	-1226(2)	26(1)
C(15)	7690(3)	5112(2)	-1085(2)	28(1)
C(16)	8493(3)	4342(2)	-664(2)	26(1)
C(17)	2521(3)	5169(2)	-1724(2)	32(1)
O(8)	6547(2)	2101(1)	3841(1)	33(1)

Tabelle G.1.4.1 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **TyrVanVO 2c**.

V-O(1)	1.5944(16)	C(10)-H(10)	0.9500
V-O(4)	1.9043(15)	C(11)-C(12)	1.401(3)
V-O(2)	1.9773(16)	C(11)-C(16)	1.407(3)
V-O(5)	2.0077(16)	C(12)-C(13)	1.416(3)
V-N	2.0341(18)	C(13)-C(14)	1.371(3)
N-C(10)	1.291(3)	C(14)-C(15)	1.393(3)
N-C(8)	1.467(3)	C(14)-H(14)	0.9500
O(2)-C(9)	1.285(3)	C(15)-C(16)	1.374(3)
O(3)-C(9)	1.241(3)	C(15)-H(15)	0.9500
O(4)-C(12)	1.331(3)	C(16)-H(16)	0.9500
O(5)-H(5B)	0.8400(10)	C(17)-H(17A)	0.9800
O(5)-H(5C)	0.8399(10)	C(17)-H(17B)	0.9800
O(6)-C(3)	1.364(3)	C(17)-H(17C)	0.9800
O(6)-H(6)	0.83(3)	O(8)-H(8B)	0.8401(10)
O(7)-C(13)	1.375(3)	O(8)-H(8C)	0.8400(10)
O(7)-C(17)	1.436(3)		
C(1)-C(2)	1.384(3)		
C(1)-C(6)	1.391(3)		
C(1)-H(1)	0.9500	O(1)-V-O(4)	109.76(7)
C(2)-C(3)	1.384(3)	O(1)-V-O(2)	107.95(7)
C(2)-H(2)	0.9500	O(4)-V-O(2)	141.97(7)
C(3)-C(4)	1.385(3)	O(1)-V-O(5)	108.55(8)
C(4)-C(5)	1.388(3)	O(4)-V-O(5)	83.98(7)
C(4)-H(4)	0.9500	O(2)-V-O(5)	88.83(7)
C(5)-C(6)	1.386(3)	O(1)-V-N	103.72(8)
C(5)-H(5)	0.9500	O(4)-V-N	87.79(7)
C(6)-C(7)	1.511(3)	O(2)-V-N	78.63(7)
C(7)-C(8)	1.545(3)	O(5)-V-N	147.61(8)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(10)-N-C(8)	119.36(19)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(10)-N-V	128.26(16)
C(8)-C(9)	1.528(3)	C(8)-N-V	112.16(14)
C(8)-H(8)	1.0000	C(9)-O(2)-V	118.45(14)
C(10)-C(11)	1.438(3)	C(12)-O(4)-V	131.93(14)

---

V-O(5)-H(5B)	117.5(17)	C(9)-C(8)-H(8)	110.9
V-O(5)-H(5C)	130.9(17)	C(7)-C(8)-H(8)	110.9
H(5B)-O(5)-H(5C)	104.47(17)	O(3)-C(9)-O(2)	123.1(2)
C(3)-O(6)-H(6)	112(2)	O(3)-C(9)-C(8)	120.7(2)
C(13)-O(7)-C(17)	117.43(18)	O(2)-C(9)-C(8)	116.05(19)
C(2)-C(1)-C(6)	122.0(2)	N-C(10)-C(11)	125.0(2)
C(2)-C(1)-H(1)	119.0	N-C(10)-H(10)	117.5
C(6)-C(1)-H(1)	119.0	C(11)-C(10)-H(10)	117.5
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(2)	C(12)-C(11)-C(16)	120.2(2)
C(3)-C(2)-H(2)	120.3	C(12)-C(11)-C(10)	121.8(2)
C(1)-C(2)-H(2)	120.3	C(16)-C(11)-C(10)	118.0(2)
O(6)-C(3)-C(2)	117.3(2)	O(4)-C(12)-C(11)	123.8(2)
O(6)-C(3)-C(4)	123.2(2)	O(4)-C(12)-C(13)	118.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	117.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(2)	C(14)-C(13)-O(7)	125.1(2)
C(3)-C(4)-H(4)	119.8	C(14)-C(13)-C(12)	120.9(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.8	O(7)-C(13)-C(12)	114.0(2)
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(2)
C(6)-C(5)-H(5)	119.5	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(4)-C(5)-H(5)	119.5	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(5)-C(6)-C(1)	117.6(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.6(2)
C(5)-C(6)-C(7)	122.0(2)	C(16)-C(15)-H(15)	120.2
C(1)-C(6)-C(7)	120.1(2)	C(14)-C(15)-H(15)	120.2
C(6)-C(7)-C(8)	117.26(19)	C(15)-C(16)-C(11)	120.5(2)
C(6)-C(7)-H(7A)	108.0	C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(8)-C(7)-H(7A)	108.0	C(11)-C(16)-H(16)	119.7
C(6)-C(7)-H(7B)	108.0	O(7)-C(17)-H(17A)	109.5
C(8)-C(7)-H(7B)	108.0	O(7)-C(17)-H(17B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.2	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
N-C(8)-C(9)	106.00(18)	O(7)-C(17)-H(17C)	109.5
N-C(8)-C(7)	111.80(18)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(9)-C(8)-C(7)	106.17(18)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
N-C(8)-H(8)	110.9	H(8B)-O(8)-H(8C)	104.45(17)

---

## G.1.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für SerVanVO 5

Strukturkennzeichen	SerVanVO
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N O <sub>9</sub> V
Molmasse	358.20
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 8.7061(18) Å $\alpha = 80.712(2)^\circ$ . b = 9.278(2) Å $\beta = 84.127(3)^\circ$ . c = 9.311(2) Å $\gamma = 84.078(3)^\circ$ .
Zellvolumen	735.5(3) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.617 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.720 mm <sup>-1</sup>
F(000)	370
Kristallgröße	0.80 x 0.12 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.22 to 26.50°.
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der gemessenen Reflexe	8054
Unabhängige Reflexe	3019 [R(int) = 0.1146]
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.50^\circ$	99.0 %
Max. und min. Transmission	0.9513 und 0.5965
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/ Restraints / Parameter	3019 / 10 / 222
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.981
Endgültige R-Werte[ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1488
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0840, wR2 = 0.1574
Größtes Maximum und Minimum	0.733 und -0.706 eÅ <sup>-3</sup>
Hinterlegungsnummer	CCDC 235867

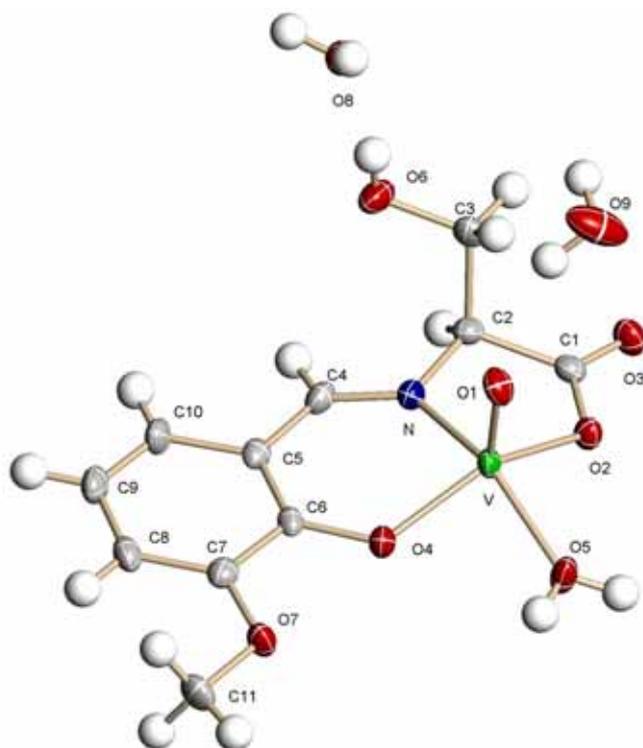


Abb. G 9: Asymmetrische Einheit SerVanVO 5  
(Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

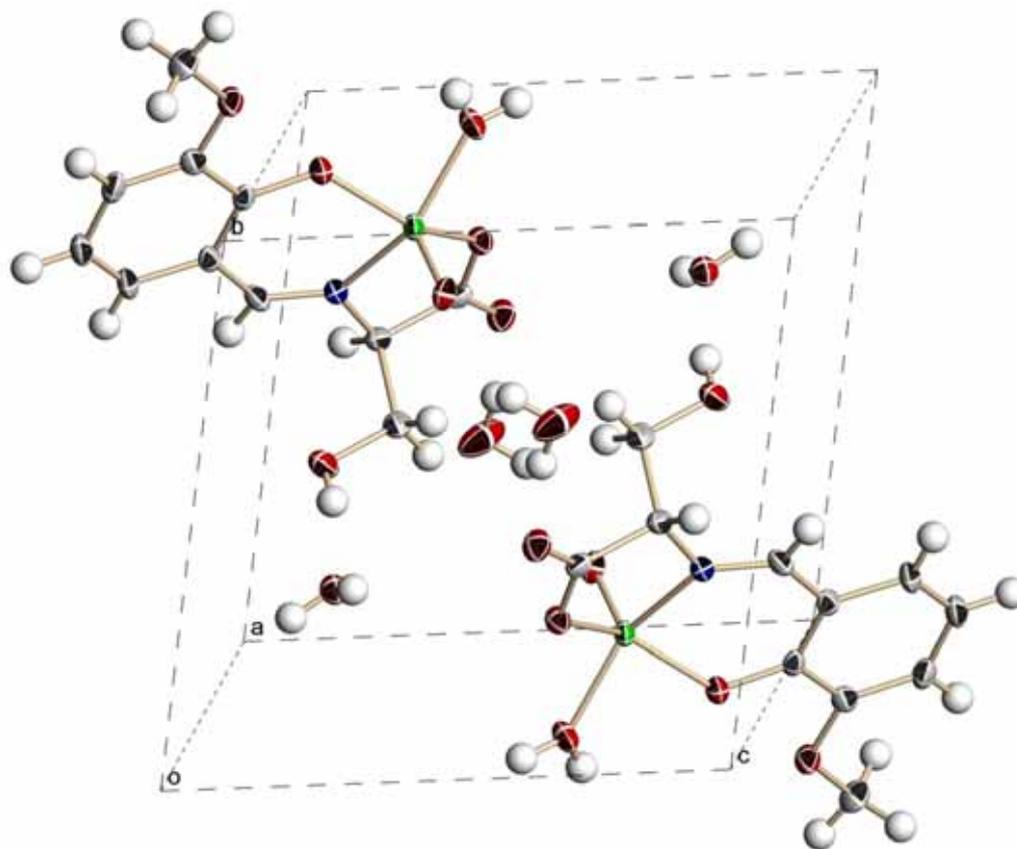


Abb. G 10: Zelle SerVanVO 5

Tabelle G.1.5.1 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **SerVanVO 5**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V	6510(1)	814(1)	7096(1)	18(1)
N	5500(4)	2202(3)	8452(3)	20(1)
O(1)	7911(3)	1675(3)	6249(3)	25(1)
O(2)	4632(3)	1600(3)	6113(3)	21(1)
O(3)	2817(3)	3463(3)	5802(3)	27(1)
O(4)	7168(3)	-448(3)	8770(3)	22(1)
O(5)	6492(3)	-1020(3)	6271(3)	27(1)
O(6)	5898(4)	5248(3)	8270(3)	31(1)
O(7)	9091(3)	-2286(3)	10280(3)	25(1)
C(1)	3871(5)	2795(4)	6462(4)	21(1)
C(2)	4467(5)	3370(4)	7730(4)	21(1)
C(3)	5340(5)	4719(4)	7113(4)	26(1)
C(4)	5752(5)	2199(4)	9795(4)	22(1)
C(5)	6806(4)	1161(4)	10589(4)	20(1)
C(6)	7475(4)	-92(4)	10032(4)	18(1)
C(7)	8525(4)	-1059(4)	10878(4)	22(1)
C(8)	8896(5)	-744(4)	12185(4)	25(1)
C(9)	8249(5)	525(5)	12704(4)	28(1)
C(10)	7196(5)	1458(4)	11938(4)	26(1)
C(11)	10182(5)	-3289(5)	11058(5)	30(1)
O(8)	8404(3)	6880(3)	7542(3)	25(1)
O(9)	8869(5)	3853(4)	3908(4)	53(1)

Tabelle G.1 5 2 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **SerVanVO 5**

V-O(1)	1.596(3)	C(7)-C(8)	1.373(5)
V-O(4)	1.894(3)	C(8)-C(9)	1.389(6)
V-O(2)	1.972(3)	C(8)-H(8)	0.9500
V-O(5)	1.979(3)	C(9)-C(10)	1.367(6)
V-N	2.022(3)	C(9)-H(9)	0.9500
N-C(4)	1.292(5)	C(10)-H(10)	0.9500
N-C(2)	1.456(5)	C(11)-H(11A)	0.9800
O(2)-C(1)	1.302(4)	C(11)-H(11B)	0.9800
O(3)-C(1)	1.216(5)	C(11)-H(11C)	0.9800
O(4)-C(6)	1.330(4)	O(8)-H(8C)	0.8400(11)
O(5)-H(5A)	0.8399(10)	O(8)-H(8D)	0.8400(11)
O(5)-H(5B)	0.8400(10)	O(9)-H(9C)	0.8400(7)
O(6)-C(3)	1.402(5)	O(9)-H(9D)	0.93(4)
O(6)-H(6)	0.8400(11)		
O(7)-C(7)	1.372(4)		
O(7)-C(11)	1.426(4)		
C(1)-C(2)	1.528(5)	O(1)-V-O(4)	110.70(13)
C(2)-C(3)	1.533(5)	O(1)-V-O(2)	107.11(12)
C(2)-H(2)	1.0000	O(4)-V-O(2)	141.83(12)
C(3)-H(3A)	0.9900	O(1)-V-O(5)	107.78(13)
C(3)-H(3B)	0.9900	O(4)-V-O(5)	84.53(11)
C(4)-C(5)	1.429(5)	O(2)-V-O(5)	89.03(11)
C(4)-H(4)	0.9500	O(1)-V-N	102.95(13)
C(5)-C(6)	1.398(5)	O(4)-V-N	87.65(12)
C(5)-C(10)	1.409(5)	O(2)-V-N	78.91(12)
C(6)-C(7)	1.418(5)	O(5)-V-N	149.11(14)

---

C(4)-N-C(2)	119.6(3)	C(5)-C(4)-H(4)	117.7
C(4)-N-V	127.4(3)	C(6)-C(5)-C(10)	120.5(4)
C(2)-N-V	112.9(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121.4(3)
C(1)-O(2)-V	118.9(2)	C(10)-C(5)-C(4)	118.1(3)
C(6)-O(4)-V	128.2(2)	O(4)-C(6)-C(5)	124.1(3)
V-O(5)-H(5A)	135(3)	O(4)-C(6)-C(7)	117.9(3)
V-O(5)-H(5B)	120(3)	C(5)-C(6)-C(7)	117.9(3)
H(5A)-O(5)-H(5B)	104.47(17)	O(7)-C(7)-C(8)	125.0(4)
C(3)-O(6)-H(6)	109(4)	O(7)-C(7)-C(6)	114.4(3)
C(7)-O(7)-C(11)	117.3(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.6(4)
O(3)-C(1)-O(2)	123.9(4)	C(7)-C(8)-C(9)	120.7(4)
O(3)-C(1)-C(2)	121.4(3)	C(7)-C(8)-H(8)	119.7
O(2)-C(1)-C(2)	114.7(3)	C(9)-C(8)-H(8)	119.7
N-C(2)-C(1)	107.5(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.3(4)
N-C(2)-C(3)	110.8(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.9
C(1)-C(2)-C(3)	108.5(3)	C(8)-C(9)-H(9)	119.9
N-C(2)-H(2)	110.0	C(9)-C(10)-C(5)	120.0(4)
C(1)-C(2)-H(2)	110.0	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(3)-C(2)-H(2)	110.0	C(5)-C(10)-H(10)	120.0
O(6)-C(3)-C(2)	108.8(3)	O(7)-C(11)-H(11A)	109.5
O(6)-C(3)-H(3A)	109.9	O(7)-C(11)-H(11B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	109.9	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
O(6)-C(3)-H(3B)	109.9	O(7)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3B)	109.9	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.3	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
N-C(4)-C(5)	124.5(3)	H(8C)-O(8)-H(8D)	104.46(18)
N-C(4)-H(4)	117.7	H(9C)-O(9)-H(9D)	97(3)

---

## G.2 Literatur

- [1] A.F. Holleman, E. Wiberg; *Lehrbuch d. anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl. **1985**, de Gruyter, Berlin, 1071.
- [2] M. Henze; *Z. Physiol. Chem.* 1911, 72, 494-501.
- [3] S.W. Taylor, B. Kammerer, E. Bayer; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 333-46.
- [4] W.J. O'Sullivan, J.F. Morrison; *Biochim. Biophys. Acta* **1963**, 77, 142-144.
- [5] a) N.D. Chasteen; *Struct. Bond.* **1983**, 53, 105-38.  
b) M.J. Gresser, A.S. Tracey, P.J. Stankiewicz; *Adv. Protein Phosphatases*, **1987**, 4, 35-57.  
c) P.J. Stankiewicz, A.S. Tracey, D.C. Crans; in: H. Sigel, A. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems* **1995**, Marcel Dekker, New York, 31, 287-324.  
d) H. Sun, M.C. Cox, H. Li, P. Sadler; *Struct. Bond.* **1997**, 88, 71-102.
- [6] K.M. Holtz, B. Stec, E.R. Kantrowitz; *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 8351-54.
- [7] L.L. Hopkins, Jr., H.E. Mohr; in: Mertz, Walter (Eds.) *Newer Trace Elem. Nutr., Proc. Int. Symp.* **1971**, Dekker, New York, 195-213.
- [8] a) C.A. Smith, E.W. Ainscough, A.M. Brodie; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1121-26.  
b) N.D. Chasteen, E.M. Lord, H.J. Thompson, J.K. Grady; *Biochim. Biophys. Acta, General Subjects* **1986**, 884, 84-92.  
c) J.A. Saponja, H.J. Vogel; *J. Inorg. Biochem.* **1996**, 62, 253-70.  
d) A. Butler, H. Eckert; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2802-09.
- [9] T. Kiss; *Interactions of insulin-mimetic VO(IV) complexes with serum proteins albumine and transferrine*, EUROBIC-6, Lund, Copenhagen **2002**.
- [10] E. Bayer, H. Kneifel; *Z. Naturforschung, Teil B*, **1972**, 27, 207.
- [11] R.E. Berry, E.M. Armstrong, R.L. Beddoes, D. Collison, S.N. Ertok, M. Helliwell, C.D. Garner; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 795-97.
- [12] E.L. Tolman, E. Barris, M. Burns, A. Pansini, R. Partridge; *Life Sci.* **1979** 25, 1159-64.
- [13] B.M. Lyonnet, M. Martz, E. Martin; *Presse Méd.* **1899**, 32, 191-92.

- [14] B.I. Posner, R. Faure, J.W. Burgess, A.P. Bevan, D. Lachance, G. Zhang-Sun, I.G. Fantus, J.B. Ng, D.A. Hall, B.S. Lum; *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 4596-604.
- [15] a) D. Rehder, G. Santoni, G.M. Licini, C. Schulzke, B. Meier; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 53-63.  
b) A.S. Tracey, M.J. Gresser; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 609-13.
- [16] H. Vilter; *Phytochemistry* **1984**, *23*, 1387-90.
- [17] M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg; *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 595-611.
- [18] D. Rehder; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 152-72.
- [19] a) *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria saccharina*, *Xanthoria parietina*: R. Wever, B.E. Krenn, E. De Boer, H. Offenbergl, H. Plat; *Progr. clin. biol. Res.* **1988**, *274*, 477-93.  
b) *Curvularia inaequalis*: A. Messerschmidt, R. Wever; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 392-96.  
c) *Corallina pilufera*: B.E. Krenn, Y. Izumi, H. Yamada, R. Wever; *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *998*, 63-68.
- [20] E. de Boer, K. Boon, R. Wever; *Biochemistry* **1988**, *27*, 1629-35.
- [21] R.R. Eady; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 23-30.
- [22] C. Grüning; *Dissertation Hamburg* **2002**.
- [23] P. Poucheret, S. Verma, M.D. Grynpsas, J.H. McNeill; *Mol. Cell. Biochem.* **1998**, *188*, 73-80.
- [24] A. Green; *Biochem. J.* **1986**, *238*, 663-69.
- [25] R.A. Mooney, K.L. Bordwell, S. Luhowskyj, J.E. Casnellie; *Endocrinology* **1989**, *124*, 422-29.
- [26] L. Marzban, J.H. McNeill; *J. Trace Elem. Exp. Med.* **2003**, *16*, 253-67.
- [27] N. Sekar, J. Li, Z. He, D. Gefel, Y. Shechter; *Endocrinology* **1999**, *140*, 1125-31.
- [28] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849-902.
- [29] H. Dau, J. Dittmer, M. Eppel, J. Hanss, E. Kiss, D. Rehder, C. Schulzke, H. Vilter; *FEBS Lett.* **1999**, *457*, 237-40.
- [30] N. Tanaka, Z. Hasan, R. Wever; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 288-96.

- [31] R.I. De la Rosa, M.J. Clague, A. Butler; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 760-61.
- [32] M.J. Clague, A. Butler; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3475-84.
- [33] G.J. Colpas, B.J. Hamstra, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3469-78.
- [34] B.J. Hamstra, G.J. Colpas, V.L. Pecoraro; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 949-55.
- [35] G.J. Colpas, B.J. Hamstra, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3627-28.
- [36] G. Santoni, G. Licini, D. Rehder; *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4700-08.
- [37] V. Vergopoulos, W. Pribsch, M. Fritzsche, D. Rehder; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1844-49.
- [38] M. Bashirpoor, H. Schmidt, C. Schulzke, D. Rehder; *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 651-57.
- [39] R. Hämäläinen, U. Turpeinen, M. Ahlgrén; *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1726-28.
- [40] W. Hemrika, R. Renirie, H.L. Dekker, P. Barnett, R. Wever; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 2145-49.
- [41] N. Tanaka, V. Dumay, Q. Liao, A.J. Lange, R. Wever; *Eur. J. Biochem.* **2002**, *269*, 2162-67.
- [42] V. Lopez, T. Stevens, R.N. Lindquist; *Arch. Biochem. Biophys.* **1976**, *175*, 31-38.
- [43] M.M. Iannuzzi, P.H. Rieger; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2895-99.
- [44] D. Kovala-Demertzi, M. Demertzis, J.M. Tsangaris; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, *4*, 558-63.
- [45] J. Costa Pessoa, L.F. Vilas Boas, R.D. Gillard; *Polyhedron* **1989**, *8*, 1173-99.
- [46] D.C. Crans, R.L. Bunch, L.A. Theisen; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7597-607.
- [47] D. Rehder; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4312-16.
- [48] A.S. Tracey, J.S. Jaswal; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4235-43.
- [49] A.J. Tasiopoulos, E.J. Tolis, J.M. Tsangaris, A. Evangelou, J.D. Woollins, A.M.Z. Slawin, J. Costa Pessoa, I. Correia, T.A. Kabanos; *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, *7*, 363-74.
- [50] J. Costa Pessoa, I. Correia, T. Kiss, T. Jakusch, M.M.C.A. Castro, C.F.G.C. Geraldes; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4440-50.

- [51] M.K. Chaudhuri, S.K. Chettri, P.C. Paul, P. Srinivas; *J. Fluor. Chem.* **1996**, *78*, 131-35.
- [52] F. Gharib, K. Zare, S.A. Khorami; *J. Eng. Data* **1993**, *38*, 602-04.
- [53] B.S. Sekhon, S.L. Chopra; *Z. Naturforsch. C* **1974**, *29*, 336-38.
- [54] J. Costa Pessoa, J.A.L. Silva, A.L. Vieira, L. Vilas-Boas, P. O'Brien, P. Thornton; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1745-49.
- [55] A. Keramidas, S.M. Miller, O.P. Anderson, D.C. Crans; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8901-15.
- [56] C. Grüning, H. Schmidt, D. Rehder; *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 57-59.
- [57] A.J. Tasiopoulos, Y.G. Deligiannakis, J.D. Woollins, A.M.Z. Slawin, T.A. Kabanos; *Chem. Commun.* **1998**, 569-70.
- [58] K. Kawabe, T. Suekuni, T. Inada, K. Yamato, M. Tadokoro, Y. Kojima, Y. Fujisawa, H. Sakurai; *Chem. Lett.* **1998**, 1155-56.
- [59] T.S. Smith II, R. LoBrutto, V.L. Pecoraro; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 1-18.
- [60] WINEPR SimFonia, Version 1.25 (Shareware Version), Copyright © 1994-96 Bruker Analytische Messtechnik GmbH.
- [61] H.P. Fritz, K.-E. Schwarzans; *J. Organometal. Chem.* **1964**, *1*, 208-11.
- [62] S. Sun, M.D. Toney; *Biochemistry* **1999**, *38*, 4058-65.
- [63] a) D.A. Julin, H. Wiesinger, M.D. Toney, J.F. Kirsch; *Biochemistry* **1989**, *28*, 3815-21.  
b) J.M. Goldberg, J.F. Kirsch; *Biochemistry* **1996**, *35*, 5280-91.  
c) N. Esaki, T. Yoshimura, K. Soda, Y.H. Lim; *ICR Ann. Rep.* **1998**, *5*, 46-47.
- [64] G. Santoni; *Dissertation Hamburg* **2003**.
- [65] K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 5te Edition **1997**, Wiley & Sons, 59-67.
- [66] ibidem, 73.
- [67] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage **1991**, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 48-49.
- [68] C.R. Cornman, E.P. Zovinka, Y.D. Boyajian, K. M. Geiser-Bush, P.D. Boyle, P. Singh; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4213-19.
- [69] B.J. Hamstra, A.L.P. Houseman, G.J. Colpas, J.W. Kampf, R. LoBrutto, W.D. Frasch, V.L. Pecoraro; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4866-74.

- [70] G.R. Hanson, T.A. Kabanos, A.D. Keramidas, D. Mentzafos, A. Terzis; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2587-94.
- [71] A.T. Vlahos, T.A. Kabanos, C.P. Raptopoulou, A. Terzis; *Chem. Commun.* **1997**, 269-70.
- [72] P.C. Paul, S.J. Angus-Dunne, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, A.S. Tracey; *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 183-91.
- [73] Selbin, J.; *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 153-175.
- [74] I. Cavaco, J. Costa Pessoa, M.T. Duarte, R.T. Henriques, P.M. Matias, R.D. Gillard; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *9*, 1989-96.
- [75] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, Program for data reduction, **2000**.
- [76] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical XRay Instruments.
- [77] G. Sheldrick; SHELXTL-NT V. 5.1, **1998**, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instrum. Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [78] M. D. Cohen; *Toxicol. Ecotoxicol. News* **1996**, *3*, 132-135.
- [79] A. Léonard, G.B. Gerber; in: *Vanadium in the Environment. Part 2: Health Effects* **1998**, Editor: J. O. Nriagu, Wiley & Sons, 39-53.

### G.3 Wissenschaftliche Publikationen

(Stand März 2005)

- Vanadium(IV and V) Complexes Containing SNO (Dithiocarbonylhydrazone; Thiosemicarbazone) Donor Sets.  
D. Wang, M. Ebel, C. Schulzke, C. Grüning, S.K.S. Hazari, D. Rehder; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 935-42.
- Molecular assembly of novel hetero-metal clusters:  $[(O=MoS_3Cu_2)_2(\mu-Sn_2S_6)]^{4-}$  and  $[(S=MoS_3Cu_2)_3(\mu_3-S)_2]^{4-}$ .  
W. Zhang, X. Wu, M. Ebel, D. Wang, D. Rehder; *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 5, 768-770.
- $^{51}V$  Solid-State Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy and DFT Studies of Oxovanadium(V) Complexes Mimicking the Active Site of Vanadium Haloperoxidases.  
N. Pooransingh, E. Pomerantseva, M. Ebel, S. Jantzen, D. Rehder, T. Polenova; *Inorg. Chem.* **2003**; 42; 1256-1266.
- Vanadium complexes with enamines having tyrosine constituents.  
M. Ebel, D. Rehder; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 356, 210-214.
- Tri- and Pentanuclear Tungsten-( $\mu$ -S)-M Clusters (M = W, Cu, Ag).  
W. Zhang, A. Behrens, J. Gätjens, M. Ebel, X. Wu, D. Rehder; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3020-23.
- Synthesis, characterisation and catalytic potential of hydrazone-to-vanadium(V) model complexes with  $[VO]^{3+}$  and  $[VO_2]^+$  cores  
M.R. Maurya, S. Agarwal, C. Bader, M. Ebel, D. Rehder; *Dalton Trans.* **2005**, 537-544.

**G.4 Lebenslauf**

16.08.1969	Geboren in Hamburg
06 / 1988	Erlangen der Hochschulreife am Gymnasium Willhöden in Hamburg
10 / 1989	Immatrikulation an der Universität Hamburg im Studiengang Chemie / Diplom
07 / 1992	Erlangen des Vordiploms
10 / 1999	Mündliche Diplomprüfung im Schwerpunktfach anorganische Chemie, in organischer und physikalischer Chemie sowie in technischer und makromolekularer Chemie
09 / 2000	Abschluss der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Rehder des Institutes für Angewandte und Anorganische Chemie in Hamburg.
10 / 2000	Beginn der Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie in Hamburg.
9 / 2002	Posterbeitrag beim „5. Norddeutschen Doktoranden Kolloquium“, Osterholz-Scharmbeck.
10 / 2003	Posterbeitrag beim „6. Norddeutschen Doktoranden Kolloquium“, Hamburg.
9 / 2004	Posterbeitrag bei der „7th European Biological Inorganic Chemistry Conference“, Garmisch-Partenkirchen.
9 / 2004	Posterbeitrag beim „4th International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium“, Szeged / Ungarn.

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

Hamburg, Januar 2005

Martin Ebel