

**Vanadiumverbindungen als Modelle für Vanadium-Nitrogenase
und vanadatabhängige Haloperoxidasen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

Von

Carola Schulzke
aus Hamburg

Hamburg 2000

Erster Gutachter: Prof. Dr. Dieter Rehder
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Günter Klar
Tag der mündlichen Prüfung 20. März 2000

Für Ulrich

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit von November 1996 bis Januar 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Dieter Rehder danke ich sehr für die Überlassung des Themas und die immerwährende Diskussionsbereitschaft. Mit dem Interesse am Fortgang der Arbeit und der Sicherstellung meiner Finanzierung hat er eine mehr als angenehme und motivierende Arbeitsatmosphäre geschaffen.

Den Mitgliedern meines Arbeitskreises danke ich für die freundliche Aufnahme und fachliche Zusammenarbeit sowie für die nichtchemischen Aktivitäten. Herrn Dr. Hauke Schmidt danke ich für die wissenschaftliche Unterstützung zu Beginn meiner Arbeit. Frau Dipl. Chem. Cerstin Grüning danke ich besonders für ihre fröhliche Art und für die vielen nicht nur fachlichen Gespräche.

Priv. Doz. Dr. Holger Dau und Priv. Doz. Dr. Matthias Epple danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung und Diskussion der EXAFS-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich für die zeitintensiven und immer lehrreichen Diskussionen über kristallographische Probleme.

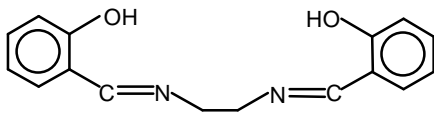
Allen Damen und Herren der Serviceabteilungen im Hause danke ich für ihre Mitarbeit, ohne die meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke meiner Familie, ganz besonders meiner Mutter für die stets liebevolle Unterstützung und Dipl. Chem. Melanie Petroll, Dipl. Chem. Verena Collazo und Georgia Winbeck für ihre Freundschaft.

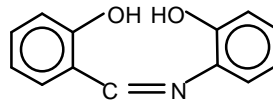
Abkürzungsverzeichnis

Acac	Acetylacetonat
AnPO	vanadatabhängige Bromoperoxidase aus <i>Ascophyllum nodosum</i>
arom	aromatisch
as	antisymmetrisch
BM	Bohrsches Magneton
<i>s</i> -Bu	sekundär-Butyl
<i>t</i> -Bu	tertiär-Butyl
ESEEM	electron spin echo envelope modulation
EXAFS	extended x-ray absorption fine structure
Et	Ethyl
fl.	flüssig
Gly	Glycin
Goof	Goodness of Fit
His	Histidin
L-His	L-Histidin
L	Ligand
Leu	L-Leucin
m	Multipllett
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl
phenol	phenolisch
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sal	Salicyliden
H ₂ -salen	N, N'-Bis(salicyliden)-ethylendiamin
L-Ser	L-Serin
sy	symmetrisch
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
van	ortho-Vanillin
XANES	x-ray absorption near edge structure
XAS	x-ray absorption spectroscopy

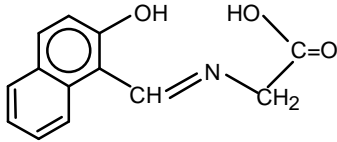
Verwendete Liganden:



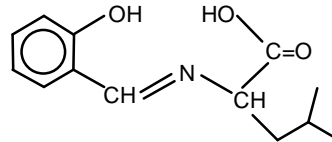
H₂ - salen



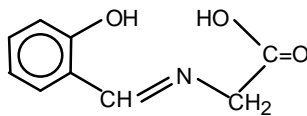
N-(2-Hydroxyphenyl)salicylidenamin



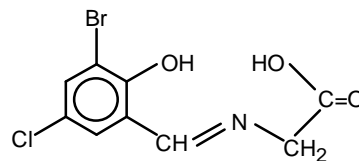
N-(2-Hydroxynaphthaliden)glycin



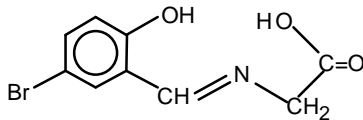
N-(Salicyliden)L-leucin



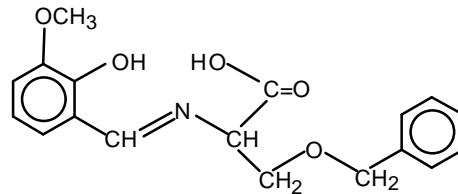
N-(Salicyliden)glycin



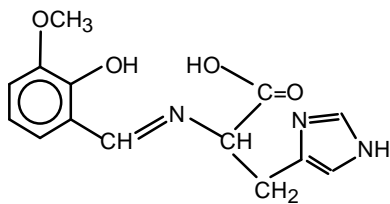
N-(3-Brom-5-Chlor-Salicyliden)glycin



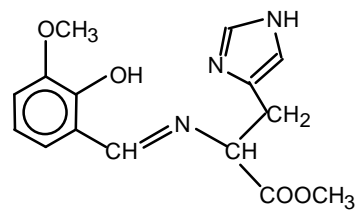
N-(5-Brom-Salicyliden)glycin



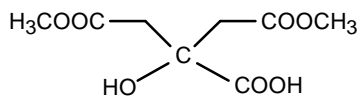
N-(3-Methoxysalicyliden)O-benzyl-L-serin



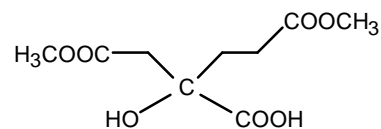
N-(3-Methoxysalicyliden)L-histidin



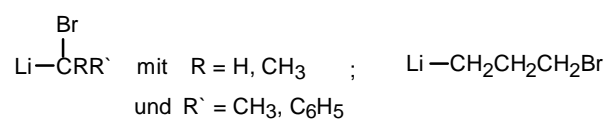
N-(3-Methoxysalicyliden)L-histidinmethylester



Citronensäure-1,5-dimethylester



Homocitronensäure-1,6-dimethylester



Brom-Organyl-Liganden

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	11
B.	Stand der Forschung	16
1.	Vanadium-Komplexe mit Aminosäure-Liganden	16
2.	Non-oxo-Komplexe des Vanadiums	18
3.	Citrat- und Homocitrat-Komplexe	20
4.	Vanadatabhängige Peroxidasen	23
C.	Ergebnisse und Diskussion	26
1.	Strukturelle Modelle für Aspekte der vanadatabhängigen Bromperoxidase und der Vanadium-Nitrogenase	26
1.1.	Oxo-Komplexe von Vanadium(IV)	26
1.1.1.	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-salicylyden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ 1b	29
1.1.2.	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{N}-(5\text{-brom-2-oxido-salicylyden})\text{-Gly-O}^-\}]$ 1e	33
1.2.	Dihalogen-Komplexe von Vanadium(IV)	37
1.2.1.	ESR-Spektroskopie	42
1.3.	Citrat- und Homocitrat-Komplexe von Vanadium	46
1.3.1.	Suszeptibilitätsmessungen	51
1.3.2.	Röntgenstrukturanalyse von $\text{VO}(\text{salen})\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	47
2.	Modelle für EXAFS-Untersuchungen zur Aufklärung des Bindungsmodus in der vanadatabhängigen Bromperoxidase	61
2.1.	Oxo-Halogeno-Komplexe von Vanadium(V)	63
2.1.1.	Bromierungsversuche	65
2.2.	Bromalkyl-Vanadium(V)-Alkoxy-Verbindungen	66
2.2.1.	^{51}V -NMR-Spektroskopie	71
2.2.2.	Röntgenstrukturanalyse und weitere Charakterisierung von $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$	74
2.3.	XAS-Experimente	79
D.A.	Zusammenfassung	90
D.B.	Summary	96

E.	Experimenteller Teil	102
1.	Physikalische Untersuchungsmethoden	102
1.1.	Infrarot-Spektroskopie	102
1.2.	Kernresonanz-Spektroskopie	102
1.3.	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	102
1.4.	Elementaranalysen	102
1.5.	Suszeptibilitätsmessungen	102
1.6.	XAS-Messungen	103
1.7.	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	103
2.	Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen	105
2.1.	Allgemeine Arbeitstechnik	105
2.2.	Lösungsmittel	105
2.3.	Ausgangssubstanzen	106
3.	Spezielle Darstellungsmethoden	107
3.1.	Darstellung der organischen Verbindungen	107
3.1.1.	Darstellung des Citronensäure-1,5-dimethylesters·H ₂ O	107
3.1.2.	Darstellung des Citronensäuredimethylesterdilithiumsalzes·H ₂ O	107
3.1.3.	Darstellung des Homocitronensäure-1,6-dimethylesters	108
3.1.4.	Darstellung des Homocitronensäuredimethylesterdilithiumsalzes	108
3.1.5.	Darstellung des 5-Bromsalicylaldehyden	108
3.2.	Darstellung der Aquaoxovanadium-Schiffbasen-Komplexe	109
3.2.1.	Darstellung von [VO(H ₂ O){N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O ⁻ }] 1a	109
3.2.2.	Darstellung von [VO(H ₂ O){N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O ⁻ }] 1b	110
3.2.3.	Darstellung von [VO(H ₂ O){N-(2-oxidosalicyliden)-Gly-O ⁻ }] 1c	110
3.2.4.	Darstellung von [VO(H ₂ O){N-(2-oxido-3-brom-5-chlorsalicyliden)-Gly-O ⁻ }]·H ₂ O 1d	111
3.2.5.	Darstellung von [VO(H ₂ O) ₂ {N-(2-oxido-5-chlorsalicyliden)-Gly-O ⁻ }]·H ₂ O 1e	111
3.2.6.	Darstellung von [VO(O <i>i</i> -Pr)(Hoi-Pr){N-(2-oxido-3-brom-5-chlorsalicyliden)-Gly-O ⁻ }] 1f	112
3.3.	Darstellung der halogenierten Vanadium(IV)-Schiffbase-Komplexe	112
3.3.1.	Darstellung von [VBr ₂ {N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O ⁻ }] 2a	112
3.3.2.	Darstellung von [VBr ₂ {N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O ⁻ }] 2b	113
3.3.3.	Darstellung von [VBr ₂ {N-(2-oxidosalicyliden)-Gly-O ⁻ }] 2c	113
3.3.4.	Darstellung von [VBr ₂ (salen)] 2d	114
3.3.5.	Darstellung von [VCl ₂ {N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O ⁻ }] 2e	114
3.3.6.	Darstellung von [VCl ₂ {N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O ⁻ }] 2f	115
3.3.7.	Darstellung von [VCl ₂ {N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-Ser-O ⁻ }] 2g	115
3.3.8.	Darstellung von [VCl ₂ {N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-His-O ⁻ }] 2h	116
3.3.9.	Darstellung von [VCl ₂ {N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-Leu-N}] ⁺ Cl ⁻ 2i	116
3.4.	Darstellung der Citrato- und Homocitratovanadium-Komplexe	117

3.4.1.	Darstellung von $[V_2(IV)O_2\{O^- \text{-citronensäure-1,5-dimethylester-O}^-\}_2]$ 3a	117
3.4.2.	Darstellung von $[V(IV)\{O^- \text{-citrat-1,5-dimethylester-O}^-\}\{N\text{-}(2\text{-oxidonaphthyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$ 3b	117
3.4.3.	Darstellung von $[V(IV)\{O^- \text{-citrat-1,5-dimethylester-O}^-\}\{N\text{-}(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ 3c	118
3.4.4.	Darstellung von $[V(IV)\{O^- \text{-citrat-1,5-dimethylester-O}^-\}\{N\text{-}(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$ 3d	119
3.4.5.	Darstellung von $[V(IV)\{O^- \text{-homocitrat-1,6-dimethylester-O}^-\}\{N\text{-}(2\text{-oxidonaphthyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ 3e	119
3.5.	Darstellung der Monohalogeno-oxovanadium(V)-Komplexe	120
3.5.1.	Darstellung von $[VOBr(\text{dibromo}_{\text{phenylsalen}})]$ 4a	120
3.5.2.	Darstellung von $[VOBr\{N\text{-}(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-phenylamin-2-O}^-\}]\cdot HBr$ 4b	120
3.5.3.	Darstellung von $[VOCl_2\{N\text{-}(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-L-His-N}\}]\cdot HCl$ 4c	121
3.5.4.	Darstellung von $[VOBr\{N\text{-}(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-phenylamin-2-O}^-\}]$ 4d	121
3.6.	Darstellung der Oxovanadium(V)diesterhalogenide- und - σ -Alkylverbindungen	122
3.6.1.	Darstellung von $[VOCl(Ot\text{-Bu})_2]$	122
3.6.2.	Darstellung von $[VOCl(O\text{-cyclopentyl})_2]$ und $VCl_3(O\text{-cyclopentanyl})(HO\text{-cyclopentyl})_2$	122
3.6.3.	Darstellung von $[VOCl(O\text{-dodecyl})_2]$	123
3.6.4.	Darstellung von $[VO(CBr_3)(Oi\text{-Pr})_2]$ 5a	123
3.6.5.	Darstellung von $[VO(CBr_3)(Os\text{-Bu})_2]$ 5b	124
3.6.6.	Darstellung von $[VO(CBr_3)(Ot\text{-Bu})_2]$ 5c	124
3.6.7.	Darstellung von $[VO(CHBr(\text{Phenyl}))(Os\text{-Bu})_2]$ 5d	125
3.6.8.	Darstellung von $[VO(CBr(\text{Phenyl}))(Ot\text{-amyl})_2]$ 5e	125
3.6.9.	Darstellung von $[VO(CBr(\text{Phenyl}))(O\text{-dodecyl})_2]$ 5f	126
3.6.10.	Darstellung von $[VO(CBr(CH_3)_2)(Oi\text{-Pr})_2]$ 5g	126
3.6.11.	Darstellung von $[VO(CBr(CH_3)_2)(O\text{-dodecyl})_2]$ 5h	127
3.6.12.	Darstellung von $[VO(CH_2CH_2CH_2Br)(Oi\text{-Pr})_2]$ 5i	127
3.6.13.	Darstellung von $[VO(CH_2CH_2CH_2Br)(O\text{-cyclopentyl})_2]$ 5j	128
3.6.14.	Darstellung von $VOBr(O\text{-octyl})_2$ 5k	128
3.7.	Bromierungsversuche	129
3.7.1.	Bromierung von L-His mit $[VOBr(\text{dibromo}_{\text{phenylsalen}})]$	129
3.7.2.	Bromierung von L-Ser mit $[VOBr(\text{dibromo}_{\text{phenylsalen}})]$	129
3.7.3.	Bromierung von L-Ser mit $VOBr_3$	129
3.7.4.	Bromierung von L-Ser mit PBr_3	129
4.	Kristallographische Daten	130
4.1.	$[VO(H_2O)\{N\text{-}(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$	130
4.2.	$[VO(H_2O)_2\{N\text{-}(2\text{-oxido-5-bromosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot H_2O$	136
4.3.	$[VO(\text{salen})]\cdot CH_3CN$	140
4.4.	$VCl_3(O\text{-cyclopentanyl})(HO\text{-cyclopentanyl})_2$	145

5.	Toxizität von Vanadiumverbindungen	148
6.	Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes	149
6.1.	Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers	149
6.2.	Entsorgung	152
6.3.	Stoffbilanz	153
F.	Literaturverzeichnis	155

A. Einleitung

Die Chemie des Vanadiums begann 1831 mit seiner Entdeckung durch Nils Sefström, der es wegen der Farbenpracht seiner Verbindungen nach Vanadis, der nordischen Göttin der Schönheit benannte.

Das Interesse am Vanadium war zunächst rein klassisch-anorganischer Natur, bis bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts seine biologische Bedeutung durch die Entdeckung einer ungewöhnlichen Anreicherung dieses Elementes in einigen Seescheiden (*Ascidiaeae*) erkannt wurde. In speziellen Blutzellen dieser Seescheiden, den Vanadocyten, kann die Konzentration von als Vanadat (H_2VO_4^-) aufgenommenem und im wesentlichen als V(III) gespeichertem Vanadium bis zu 0,5 M betragen, was einer millionenfachen Anreicherung entspricht [1]. Die genaue Funktion des Vanadiums im Metabolismus der Seescheiden ist bis heute nicht bekannt; eine Funktion als Sauerstoffträger konnte ausgeschlossen werden, obwohl vermutet wird, daß es entweder an der Atmungsregelung, am Aufbau der Tunica, der Toxizität gegenüber Freßfeinden oder an der Speicherung von Redoxäquivalenten beteiligt ist [1, 2]. Möglicherweise ist das Vanadium auch Teil eines primitiven Immunsystems.

In wahrscheinlich allen Lebewesen besitzt das Vanadium, oder genauer das Vanadat eine essentielle Rolle, da seine Ähnlichkeit zum Phosphat einen Antagonismus bedingt, der zur Regulierung des Phosphatmetabolismus führt. Vanadat kann sowohl stimulierend z.B. auf die Phosphoglyceratmutase [3], als auch häufiger inhibierend auf Enzyme wie Ribonukleasen [4], die Na,K-ATPase (Natrium-Kalium-Pumpe) [5] und die Adenylatcyclase [6] wirken.

Im Zusammenhang mit dem insulin-mimetischen Effekt des Vanadats [7] wird weiterhin ein inhibitorischer Einfluß des Vanadats auf Tyrosinphosphatase diskutiert, wodurch eine Entphosphorylierung des Insulinrezeptors verhindert wird, sowie die Besetzung einer Tyrosinkinase durch Vanadat. Tyrosinkinase ist integraler (intrazellulärer) Bestandteil des Insulin-Membranrezeptors und ermöglicht damit den Eintritt von Glucose in die Zelle. Auch andere Vanadium-Spezies wie Vanadyl (VO^{2+}) und eine Reihe von Vanadium(IV) und (V)-Komplexen zeigen insulinmimetische Aktivität, wobei die in letzter Zeit hinsichtlich ihres Blutzucker-senkenden Effektes besonders gut untersuchten Maltokomplexe hervorzuheben sind [8].

Zudem werden einigen Vanadiumverbindungen auch therapeutische Effekte bei der Behandlung von Krankheiten wie Sichelzellenanämie [9] und Krebs [10] nachgesagt.

Die Einbindung des Vanadats in die Enzyme kann allgemein durch direkte Koordination an die Aminosäureseitenketten der Peptidkette, z.B. durch die Hydroxifunktionen von Serin

oder Tyrosin, durch die Carboxylatfunktionen von Glutamat und Aspartat sowie durch den Imidazolstickstoff des Histidins erfolgen [11] aber auch über Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen sowohl mit der Peptidkette als auch mit dem aktiven Zentrum selbst [12]. Eine weitere interessante, gut untersuchte und dennoch bezüglich ihrer Funktion rätselhafte Vanadium-Verbindung ist das Amavadin aus dem Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) und anderen Vertretern der Gattung *Amanita*. Das Amavadin ist ein V(IV)-Komplex der Zusammensetzung $V L_2^{2-}$ mit $H_3L = \text{Hydroxylamin-N,N-bis(isopropionsäure)}$, zeichnet sich durch eine erstaunliche Stabilität aus und weist zwei Besonderheiten auf. Zum einen liegt hier ein Komplex vor, in dem das Vanadium(IV), bedingt durch die side-on Koordination der Hydroxylamidofunktionen, die seltene Koordinationszahl 8 besitzt, zum anderen handelt es sich um einen "nackten" Vanadium-Komplex, d.h. die für V(V) und V(IV) charakteristische Oxo-Gruppe fehlt hier (vergl. Abbildung 1) [13].

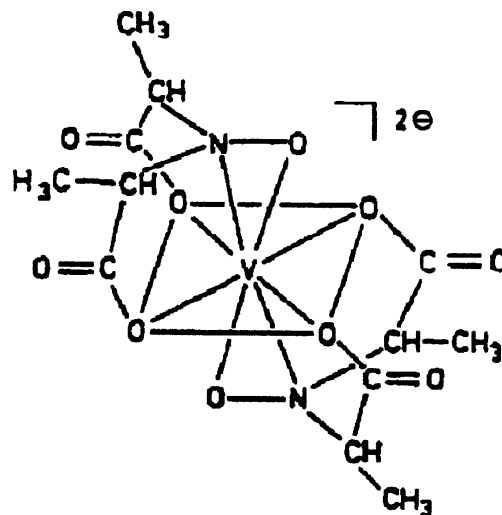


Abb. 1: Struktur des Amavadins

Mit der Entdeckung, daß das Vanadium in bisher zwei bekannten Enzymen als Wirkzentrum auftritt, erfuhren die bioanorganische Vanadium-Chemie und die damit verbundene Suche nach Modellverbindungen mit biologischer Relevanz gerade in den letzten Jahren eine stürmische Belebung [14].

Stickstoff-fixierende Bakterien wie *Azotobacter chroococcum* und *Azotobacter vinelandii* enthalten zusätzlich zur Molybdän-Nitrogenase eine alternative Nitrogenase, bei der das Molybdän durch Vanadium ersetzt ist und die bei Molybdänmangel aktiviert wird.

Das Vanadium (II bis IV) ist hier Bestandteil eines Vanadium-Eisen-Schwefel-Clusters mit weiterer Koordination von Homocitrat über seine vicinalen Alkoxo- und Carboxylatfunktionen und Bindung an die Peptidkette über den Imidazolstickstoff N_e eines Histidins (vergl. Abb. 2)[15]. Auch hierbei handelt es sich also um eine Nonoxo-Verbindung des Vanadiums.

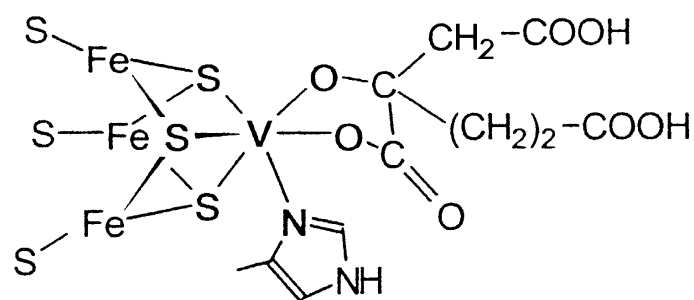


Abb. 2: Umgebung des Vanadiums im Co-Faktor des Vanadium-Eisen-Proteins der Vanadium-Nitrogenase aus *Azotobacter*

Besonders gut untersucht ist die zweite Gruppe von Vanadium-haltigen Enzymen: die Vanadat-abhängigen Haloperoxidasen, die in marinen Braunalgen wie *Ascophyllum nodosum* [16, 17] in Rotalgen, Flechten und niederen Pilzen wie *Curvularia inaequalis* [18] vorkommen und die Zwei-Elektronen-Oxidation von Halogenid (X⁻) zu einer X⁺-Spezies, wahrscheinlich hypohalogenige Säure (HOX), mittels Peroxid katalysieren. Diese oxidierte Halogen-Spezies kann dann im weiteren organische Substrate recht selektiv halogenieren oder in deren Abwesenheit mit weiterem Peroxid Singulett-Sauerstoff bilden. Die durch die Halogenierung entstehenden Verbindungen weisen eine antibakterielle und fungizide Wirkung auf, sind also Bestandteil des Abwehrmechanismus der Organismen.

In diesen Enzymen ist das Vanadium ausschließlich von Sauerstoff- und Stickstoff-Liganden in trigonal-bipyramidaler Koordination umgeben. Die einzige direkte Verbindung mit dem Enzym erfolgt hier wiederum über den Imidazolstickstoff eines Histidin-Restes mit zusätzlicher Fixierung durch Wasserstoffbrückenbindungen (vergl. Abb. 3).

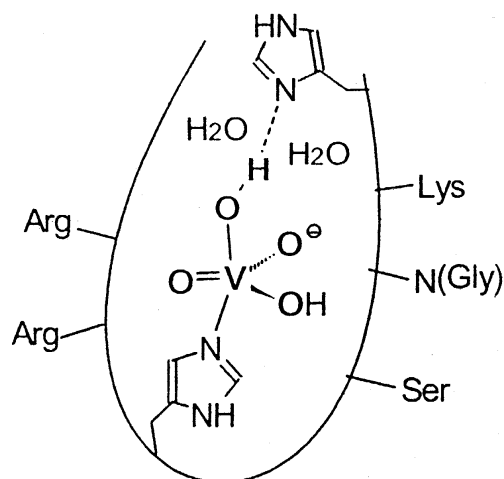


Abb. 3: Aktives Zentrum der vanadatabhängigen Chlorperoxidase
aus dem Pilz *Curvularia inaequalis*

Problemstellung und Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von strukturellen Modellen für die beiden zuletzt genannten Enzyme.

Im ersten und kleineren Teil wird im wesentlichen ein struktureller Aspekte der Vanadium-Nitrogenase behandelt. Vordringlichstes Ziel war hier, eine definierte Koordination von Homocitrat über dessen vicinale Alkoholat- und Carboxylat-Funktionen zu erreichen. Dazu wurden Komplexe mit Citrat- und Homocitrat-Liganden, deren endständige Säuregruppen durch Veresterung geschützt wurden, dargestellt und charakterisiert. Eine zusätzliche Übereinstimmung mit dem Enzym weisen diese Komplexe dadurch auf, daß auch sie keine Vanadyl-Gruppe, d.h. keinen doppelt gebundenen Sauerstoff am Vanadium tragen.

Der zweite und umfangreichere Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der vanadatabhängigen Bromperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* (AnPO). Während die Struktur dieses Enzyms weitgehend aufgeklärt ist (kürzlich gelang die Röntgenstrukturanalyse von AnPO [19]), ist bisher ungeklärt, wie das Bromid an das aktive Zentrum bzw. in dessen Nähe gebunden wird. Um diesen Mechanismus aufzuklären, wurden Vanadium-Verbindungen dargestellt und charakterisiert, die Brom in verschiedenen Koordinationssphären des Vanadiums enthalten. Diese Verbindungen sollten dann mit Hilfe der EXAFS (extended absorption fine structure)-Spektroskopie an den K-Kanten von Brom und Vanadium untersucht und die Ergebnisse mit

den Spektren vom Enzym (AnPO) selbst verglichen werden in der Hoffnung, auf diese Weise den Bindungsmechanismus des Broms aufzuklären.

Um die spektroskopischen Daten des reduzierten Enzyms besser verstehen zu können, wurden außerdem Komplexe dargestellt und charakterisiert, die einen Großteil der bisher gewonnenen Erkenntnisse über das reduzierte Zentrum von AnPO berücksichtigen, vor allem seine ausschließlich aus Sauerstoff- und Stickstoff- Liganden bestehende Umgebung.

Ein Nebenaspekt dieser Arbeit ist die Simulation der Bindung des Vanadiums an verschiedene Enzyme über einen Histidin-Rest der Peptidkette. Dazu wurden als Amino-Komponenten Histidin und Histidinmethylester in den von mir häufig verwendeten Schiffbase- Liganden eingesetzt.

B. Stand der Forschung

Mit zunehmendem Interesse am Vanadium als biologisch relevantem Metall und dem Wunsch, seine vielfältigen Funktionen besser zu verstehen, wächst auch die Zahl der synthetisierten Modellverbindungen für biogene Vanadiumverbindungen [14].

Unter diesen Modellverbindungen dominieren vor allem Vanadium-Komplexe mit mehrzähligen Ligandensystemen wie z.B. den Schiff'schen Basen, in denen das Vanadium, wie in den biogenen Vanadiumverbindungen auch, hauptsächlich von Stickstoff (als Amid, Amin oder Imin) und Sauerstoff (als Wasser, Hydroxid, Oxid, Alkoholat, Phenolat, Carboxylat oder Hydroxamat) umgeben ist.

1. Vanadium-Komplexe mit Aminosäure-Liganden

Die Tatsache, daß Vanadium Bestandteil von Enzymen ist, hat dazu geführt, daß seinen Komplexen mit Aminosäure- oder Peptid-haltigen Ligandensystemen ein besonderes Augenmerk gilt.

Strukturell belegte Beispiele mit direkter Koordination von Vanadium an Proteine sind außerordentlich selten. Einer dieser Fälle ist die Xylose-Isomerase, in welcher das Histidin über das aromatische Stickstoff-Atom seines Imidazol-Restes an der Koordination des Vanadiums beteiligt ist [20]. Auf gleiche Weise an die Peptidkette gebunden ist das Vanadium in der Chlorperoxidase aus *Curvularia inaequalis* (CiPO) und der Bromperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* (AnPO), deren Strukturaufklärungen erst kürzlich A. Messerschmidt et. al. und M. Weyand et. al. gelangen [18, 19].

Aus diesem Grunde sind vor allem Vanadium-Komplexe mit über den Imidazol-Stickstoff koordinierten Histidin-Liganden von Interesse.

Komplexe des Vanadiums mit Aminosäuren und Aminosäure enthaltenden Ligandensystemen sind in der Literatur häufiger erwähnt, jedoch nur in wenigen Fällen strukturell abgesichert. Insbesondere abgesicherte Histidinkomplexe des Vanadiums sind sehr selten und fehlen ganz für fünfwertiges Vanadium. 1986 veröffentlichten Xiaoping et. al. die Struktur der Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{VO}(\text{L-His})(\text{NCS})_2]$ (vergl. Abb. 4) in welcher das Histidin als dreizähliger Ligand an das verzerrt-oktaedrisch koordinierte, vierwertige Vanadium gebunden ist [21].

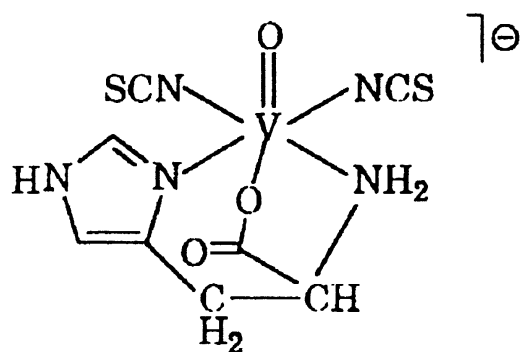


Abb. 4: Struktur der Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{VO}(\text{L-His})(\text{NCS})_2]$

Auch gegenüber Vanadium(III) kann Histidin als zwei- und dreiwertiger Ligand fungieren, wie Kanamori et. al. und Czernuszewicz et. al. belegten [22].

1993 gelangen Vergopoulos et. al. die Synthese und Strukturaufklärung der Verbindung $\text{exo-}[\text{VO}_2\{\text{N-(2-oxidonaphtaliden)-(H}^+)\text{His-O}^-\}]$ (Abb. 5) [23]. Die Aminosäure ist hier als Aminokomponente Bestandteil der Schiff'schen Base, wobei auffällt, daß der Imidazol-Stickstoff des Histidins nicht direkt in die Koordinationssphäre des Vanadiums eingebunden ist. Zwischen dem Imino-Stickstoff des Imidazols, dem nicht koordinierten Carboxylat-Sauerstoff des Histidins und einer der beiden Oxo-Funktionen des Vanadiums erstreckt sich ein intermolekulares Wasserstoff-Brücken-Netzwerk, so daß diese Verbindung ein gutes Modell für die Bindungsverhältnisse in Vanadat-Enzym-Komplexen (z.B. Vanadat-Ribonuclease-T₁) darstellt [24].

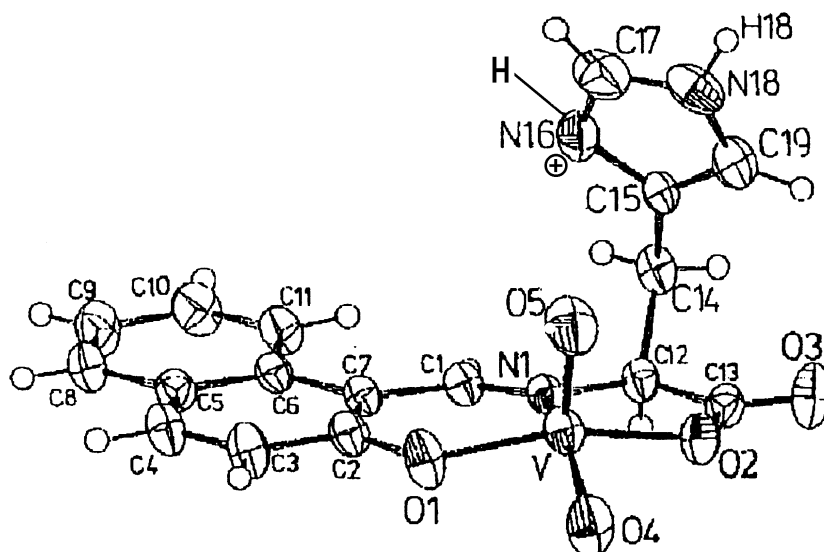


Abb. 5: ORTEP-Zeichnung des Moleküls $\text{exo-}[\text{VO}_2\{\text{N-(2-oxidonaphtaliden)-(H}^+)\text{His-O}^-\}]$

Die Verwendung von Schiffbase-Liganden mit Aminosäuren als Aminokomponente erfreut sich in jüngster Zeit steigender Beliebtheit, was auf ihre einfache Darstellung und Handhabung zurückzuführen sein dürfte. Dabei kommen als koordinierende Funktionen der Aminosäure Phenoxy-, Imin- oder Carboxylatfunktion in Betracht [25]. Die Bildung der Schiffbase wird dabei durch die Gegenwart von VO^{2+} , was als Templat wirkt, beschleunigt. 1995 veröffentlichten Shu-Lan Li et. al. einen Artikel über Synthese und Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen mit Schiffbase-Liganden aus o-Vanillin und verschiedenen Aminosäuren [26]. Als Metall-Zentren dienten ihnen dabei Zink(II), Nickel(II) und Kupfer(II), welches dem VO^{2+} -Ion bezüglich seines Koordinationsverhaltens stark ähnelt. S. P. Rath et. al. synthetisierten 1996 wasserlösliche Oxo-Vanadium(IV)-Komplexe mit sulfonierten Schiffbase-Liganden des Typs $[\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH:NCHR}\text{COOH}]$ mit $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , CHMe_2 und CH_2Ph , die aus sulfoniertem Salicylaldehyd und α -Aminosäuren dargestellt wurden [27].

2. Non-oxo-Komplexe des Vanadiums

Die in der Natur vorkommenden Vanadiumverbindungen wie das aktive Zentrum der Vanadium-Nitrogenase oder Amavadin, aber auch Vanadiumverbindungen mit natürlich vorkommenden Liganden wie $[\text{V}(\text{enterobactin})]^{2-}$ [28] lenken das wissenschaftliche Interesse besonders auch auf die Non-oxo-Komplexe des vier- und fünfwertigen Vanadiums. Bislang sind jedoch nur wenige Vanadium-Komplexe bekannt, die keinen Oxoliganden mehr tragen. Eine durch Röntgenstrukturanalyse belegte Modellverbindung für $[\text{V}(\text{enterobactin})]^{2-}$ (Abb. 6) synthetisierten 1993 Karpishin et. al. [29]. Das Vanadium liegt in diesem Komplex in verzerrt-oktaedrischer Umgebung vor. Die oktaedrische Geometrie ist dabei um etwa 28° in Richtung eines trigonalen Prismas verdrillt.

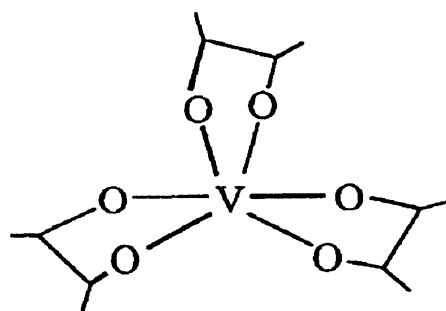


Abb. 6: Strukturmodell für die zentrale Tris(catecholatz)-Einheit des komplexen Anions $[\text{V}(\text{enterobactin})]^{2-}$

Mehrere Non-oxo-Komplexe des Vanadiums(IV) wurden 1994 von Vergopoulos et. al. synthetisiert [30]. Als Liganden fungieren in diesen Verbindungen Schiffbasen aus Salicylaldehyd und Diaminen oder o-Hydroxynaphthaldehyd und Aminosäuren. Ebenfalls Vergopoulos et. al. gelangen 1995 die Synthese und strukturelle Aufklärung des ersten monomer vorliegenden Non-oxo-Komplexes des vierwertigen Vanadiums mit gleichzeitiger vicinaler Carboxylat- und Hydroxylat-Koordination [31]. Hierbei handelt es sich um den Komplex $[V(\text{salen})(\text{benzilat})]$, in welchem das Vanadium in verzerrt-oktaedrischer Umgebung vorliegt (Abb. 7).

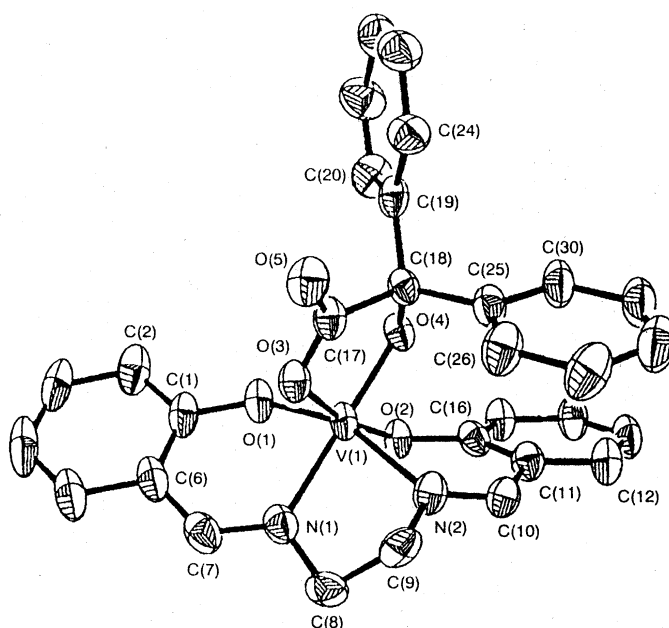


Abb. 7: ORTEP-Zeichnung von $[V(\text{salen})(\text{benzilat})]$

Non-oxo-Komplexe mit trigonal-prismatischer Anordnung der Liganden sind z.B. Verbindungen des Typs $V(\text{IV})(\text{ligand})_2$, deren Darstellung und Strukturaufklärung Diamantis et. al. gelang [32]. Die Liganden [Pentan-2,4-dion-benzoylhydrazonato(2-)] und [Pentan-2,4-dion-salicyloylhydrazonato(2-)] wurden in diesen Synthesen durch Kondensation von $\text{VO}(\text{acac})_2$ und Benzoylhydrazin bzw. Salicyloylhydrazin hergestellt.

Zwei ähnliche Komplexe mit gleicher Koordinationssphäre des Vanadiums sind [Bis(pentan-2,4-dion-thiobenzoylhydrazonato)vanadium] von W. Banske et. al. [33] und [Bis(2,2'-dihydroxy-azobenzenato(2-))vanadium(IV)] von E. Ludwig et. al. (Abb. 8) [34].

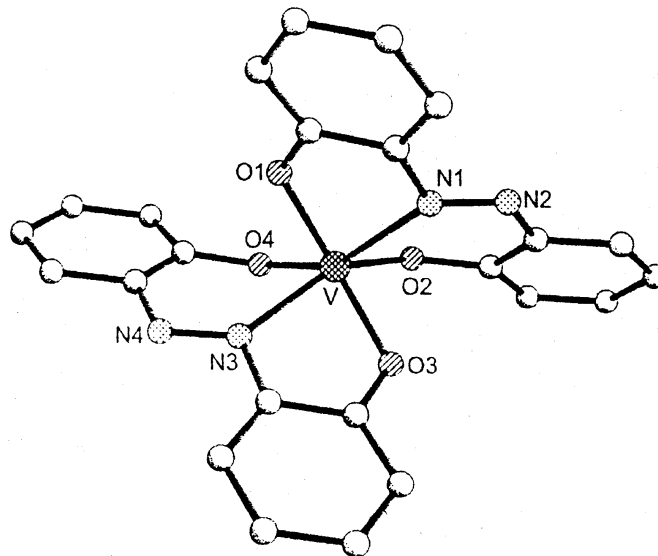


Abb. 8: Molekülstruktur von Bis[2,2'-dihydroxy-azobenzenato(2-)]vanadium

Die trigonal-prismatische Geometrie eines 6-fach koordinierten Komplexes wird hauptsächlich durch sterische Faktoren bedingt, wie Größe des Metallions, Koordinationsstellen der Liganden und ihre gegenseitige sterische Interferenz. Im allgemeinen liefert die trigonal-prismatische Anordnung weniger Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie, als eine oktaedrische, niemals jedoch mehr [35].

Optimale Voraussetzungen für die trigonal-prismatische Koordination repräsentieren laut Hoffmann et. al. d^0 - (Vanadium(V)), d^1 - (Vanadium(IV)) und d^2 -Systeme (Vanadium(III)) sowie laut Kepert (aufgrund günstigerer elektronischer und sterischer Verhältnisse) kleine Chelatwinkel z.B. bei Chelatfünfringen [36]. Die Oxidationsstufe +IV von Non-oxo-Vanadium-Verbindungen wird in trigonal-prismatischen oder in Richtung eines trigonalen Prismas verzerrten oktaedrischen Komplexen durch das in dieser Geometrie maximierte π -Donorvermögen von negativ geladenen phenolischen Sauerstoffatomen stabilisiert [36a].

3. Citrat- und Homocitrat-Komplexe

Citronensäure (H_4cit) ist gewöhnlich ein vielzähliger Ligand [37]. Von den vier potentiell deprotonierbaren Gruppen (eine Hydroxy-, drei Carboxy-Funktionen) dissoziieren üblicherweise drei bis vier, sehr selten nur zwei. Komplexe des Vanadiums mit Citronensäure- oder Homocitronensäure-Liganden sind insofern von Interesse, als sie einen

strukturellen Aspekt der Vanadium-Nitrogenase modellieren [15]. Die Funktion des Homocitrat-Liganden in den Nitrogenasen, die die Bio-reduktion von elementarem Stickstoff zu Ammonium katalysieren, ist nach wie vor nicht aufgeklärt. Sie besteht möglicherweise darin, bei der Anbindung von Substrat (N_2) eine Bindungsstelle am Metall freizumachen, d.h. vorübergehend nur einzähnig gebunden zu sein und eine Wasserstoffbrückenbindung zum Histidinrest aufzubauen, womit evtl. eine Konformationsänderung des Enzyms einhergeht [38]. Außerdem stellt das Homocitrat je nach Bedarf einen Protonen-Donator bzw. -Akzeptor dar.

Vanadium-Komplexe mit Citronensäure oder Citronensäurederivaten werden in der Literatur eher selten beschrieben, von Homocitronensäure-Komplexen ist nur eine einzige Röntgenstruktur bekannt. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß sich diese Verbindungen einer Kristallisation recht hartnäckig widersetzen.

Die einzige bekannte metallorganische Homocitronensäureverbindung mit gelöster Röntgenstruktur ist der dimere anionische Vanadium(V)-Komplex $[K_2(H_2O)_5][(VO_2)_2(R,S\text{-homocitrate})_2] \cdot H_2O$, den 1996 D. W. Wright et. al. veröffentlichten (Abb. 9) [39]. Die Homocitronensäure ist hier über ihre vicinalen O^- - und COO^- -Gruppen an das Vanadium gebunden, wobei die Hydroxylgruppen verbrückend zwischen den beiden Vanadium-Atomen wirken. In jedem der Anionen sind interessanterweise je ein R- und ein S-Isomer der Homocitronensäure gebunden, Moleküle mit zwei R- oder zwei S-Isomeren haben sich nicht gebildet. Weiterhin sind an die Vanadium-Zentren in teragonal-pyramidaler Umgebung je zwei Oxo-Liganden koordiniert, d.h. das Vanadium befindet sich hier in einer reinen Sauerstoff-Umgebung.

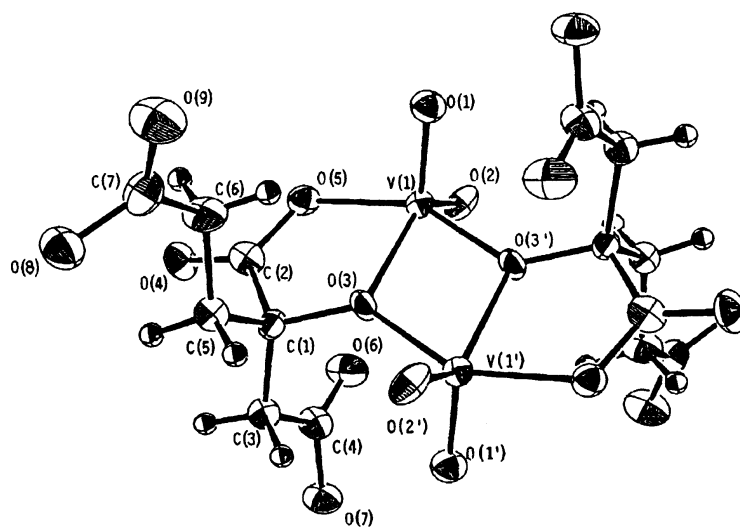


Abb. 9: Röntgenstruktur des Anions von $[K_2(H_2O)_5][(VO_2)_2(R,S\text{-homocitrate})_2] \cdot H_2O$

Ein dimerer Vanadium-Komplex mit zwei dreizähligen Citrat-Liganden ($\text{K}_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) wurde 1989 von C. Djordjevic et. al. veröffentlicht [40]. Die Alkoholat-Funktion stellt hier eine Verbrückung der beiden Vanadium(V)-Zentren dar, jeweils eine der endständigen Säuregruppen ist nicht koordiniert. Weitere Liganden an den in verzerrt pentagonal-bipyramidaler Geometrie komplexierten zentralen Vanadium-Atomen sind je eine Oxo- und eine Peroxo-Gruppe (Abb. 10). 1995 untersuchten T. Kiss et. al. Oxovanadium(IV)-Komplexe mit Tartrat und Citrat pH-potentiometrisch und mittels ESR-Spektroskopie mit dem Ergebnis, daß die untersuchte Citrat-Verbindung im Bereich physiologischer pH-Werte fast ausschließlich als Dimer ($(\text{VO})_2(\text{Hcit})_2$ oder $(\text{VO})_2(\text{Hcit})(\text{cit})$) vorliegt [41]. Eine Röntgenstruktur dieser Verbindungen konnten sie jedoch nicht beschreiben.

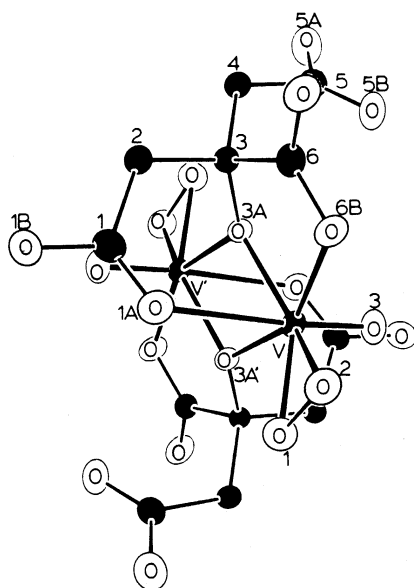


Abb. 10: Röntgenstruktur des dimeren Anions $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]_2^{2-}$

Einen Molybdän-Komplex mit Citronensäure ($\text{K}_2\text{Na}_4[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) stellten 1997 Zhao-Hui Zhou et. al. vor [42]. Dieser besitzt bezüglich der häufiger vorkommenden Molybdän-Nitrogenase Relevanz. Auch hierbei handelt es sich um einen zweikernigen Komplex mit dreizähligen Citronensäure-Liganden, wobei wieder je eine der endständigen Säuregruppen frei bleibt. Die Molybdän-Zentren befinden sich in verzerrter oktaedrischer Umgebung, tragen je zwei Oxo-Gruppen und sind über eine Sauerstoffbrücke in einem Winkel von 142° miteinander verbunden.

Komplexe, in denen Liganden mit vicinalen Hydroxy- und Carboxy-Funktionen gebunden werden, besitzen eine gewisse Ähnlichkeit zur Homocitronensäure-Koordination in der Vanadium-Nitrogenase. Ein Beispiel dafür ist der bereits in Kapitel B.2. erwähnte Komplex [V(salen)(benzilat)] (Abb. 7), in dem am O^- - und COO^- -tragenden C-Atom statt der beiden endständigen CH_2COOH -Gruppen der Citronensäure zwei Phenylreste gebunden sind [31]. Der Komplex $(NH_4)[VO(ehbaH)(ehba)]$ mit $ehbaH = 2\text{-ethyl-2-hydroxybutanoato(1-)}$ und $ehba = 2\text{-ethyl-2-hydroxybutanoato(2-)}$ ist ein weiteres Beispiel für derartige Komplexe mit vicinalen Hydroxy- und Carboxylat-Funktionen [43]. Das Vanadium ist hier in verzerrt quadratisch-pyramidaler Umgebung koordiniert mit einem Oxo-Liganden als Spitze der Pyramide und zwei Liganden mit vicinalen Hydroxy- und Carboxy-Gruppen, von denen einer mit einer nicht deprotonierten Hydroxy-Gruppe an das Vanadium gebunden ist. Das mittlere Kohlenstoff-Atom trägt hier zwei einfache Ethyl-Gruppen (Abb 11).

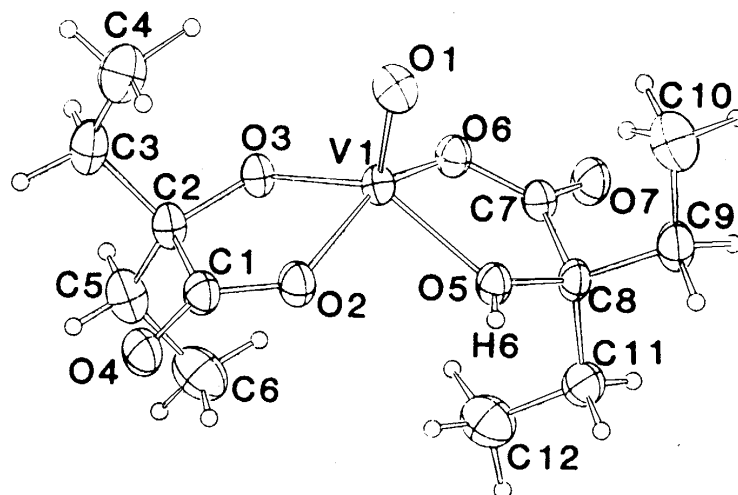


Abb. 11: Röntgenstruktur des Anions von $(NH_4)[VO(ehbaH)(ehba)]$

4. Vanadatabhängige Peroxidasen

Vanadatabhängige Peroxidasen, wie sie in marinen Braunalgen wie *Ascophyllum nodosum* (AnPO) [16, 17] Rotalgen, Flechten und niederen Pilzen wie *Curvularia inaequalis* (CiPO) [18] gefunden werden, katalysieren die zwei-Elektronen-Oxidation von Halogenid (X^-) mittels Peroxid zu einer X^+ -Spezies, die höchstwahrscheinlich hypohalogenige Säure (HOX) ist [44]. Die oxidierte Halogen-Zwischenstufe kann dann mit organischen Substraten reagieren unter Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die fungizide und antibakterielle Eigenschaften aufweisen. In Abwesenheit solcher Substrate wird mit weiterem

Peroxid Singulett-Sauerstoff produziert [45]. Der katalytische Zyklus für diese Enzyme kann wie folgt dargestellt werden (Abb. 12) [46].

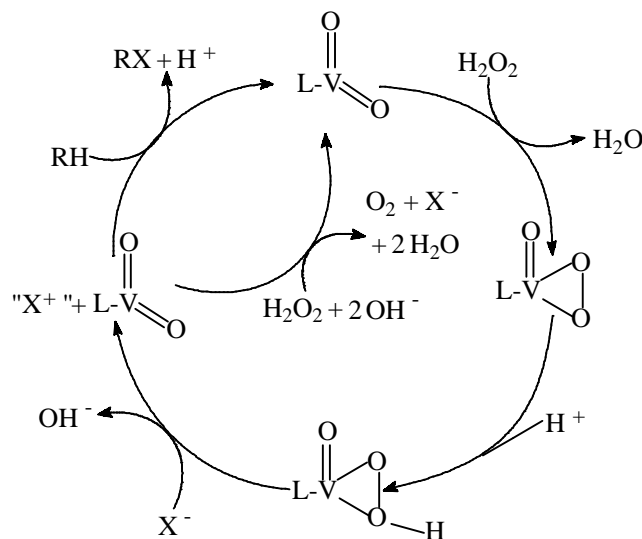


Abb. 12: Vorschlag für den katalytischen Zyklus der vanadatabhängigen Haloperoxidasen

Während die Oxidation des Halogenids von dem Vanadium(V)-Zentrum katalysiert wird, ist die folgende Halogenierung des Substrates kein katalytischer Vorgang. Dennoch zeichnet sich diese Reaktion durch eine große Stereoselektivität aus und findet innerhalb des Enzyms statt [47].

Weder kinetische noch spektroskopische Untersuchungen lassen darauf schließen, daß das Vanadium(V)-Ion seine Oxidationsstufe während des katalytischen Zyklus ändert [48].

Während CiPO eine Chlorperoxidase ist, sind AnPO und die meisten in Seetang gefundenen Peroxidasen Bromo-(und Iodo-) Peroxidasen.

Anhand verschiedenster spektroskopischer Daten, die über einen großen Zeitraum gesammelt wurden [49-55], und dank der jüngst veröffentlichten Röntgenstruktur von AnPO [19] kann seine Struktur als aufgeklärt gelten, vergl. Abb. 3 auf S. 14. Das Zentralatom ist ein Vanadium(V)-Ion in trigonal-bipyramidaler Umgebung, die ausschließlich aus Sauerstoff- und Stickstoff-Liganden aufgebaut ist. Das Vanadium-Zentrum trägt einen Oxoliganden, d.h. einen doppelt gebundenen Sauerstoff, und zwei einfach gebundene Sauerstoffe bzw. Hydroxy-Gruppen in der trigonalen Ebene. Eine Spitze der Bipyramide wird durch eine weitere Hydroxygruppe gebildet, die über Wasserstoffbrücken mit einem distalen Histidinrest wechselwirkt. Die andere axiale Position nimmt der Imidazolstickstoff N_{ϵ} eines proximalen Histidinrestes ein; dies ist die einzige direkte Bindung des Vanadium-Ions an die Peptidkette.

Unter anderem XAS-, ESR- und ESEEM-Untersuchungen am reduzierten Enzym, das durch Reduktion irreversibel inaktiviert wird und seine Koordinationssphäre verändert, weisen auf einen Oxo-Liganden auch am reduzierten Enzym, auf äquatorial gebundenen zusätzlichen Stickstoff und einen Wasserliganden hin [54,56-58]. Strukturelle Modelle für die reduzierte Form des Enzyms unter Berücksichtigung der erwähnten Erkenntnisse sind insbesondere Verbindungen mit mehrzähligen Ligandensystemen, welche die Donoratome Sauerstoff (beispielsweise in Form von Alkoholat, Phenolat, Carboxylat, Oxid, Hydroxid, Wasser) und Stickstoff (als Amin, Amid, Imin) enthalten, vor allem also auch Vanadyl-aqua-Schiffbase-Komplexe vom Vanadium(IV)[59].

Ein funktionelles Modell für die vanadatabhängigen Peroxidasen ist z.B. die von Clague et. al. vorgestellte Verbindung $[\text{VOL}(\text{OEt})(\text{EtOH})]$, in der L ein Schiffbase-Ligand aus Salicylaldehyd und o-Aminophenol ist, und der eine katalytische Vorstufe für die Oxidation von Bromid durch Wasserstoffperoxid im Solvens Dimethylformamid darstellt [60]. Als aktiver Katalysator wird hier basierend auf kinetischen sowie UV/VIS- und ^{51}V -NMR-Daten die Spezies $[\text{LVO}(\text{OH})]$ vorgeschlagen, die sich durch Lösen in DMF bildet. Im ersten Schritt wird Peroxid gebunden und H_3O^+ abgespalten, so daß die Verbindung $[\text{LVO}(\text{O}_2)]$ entsteht. Nach der Bindung von Bromid wird dieses oxidiert und dann unter Bildung von Br_3^- , Br_2 oder HOBr abgegeben. Es entsteht dabei die Spezies $[\text{LVO}(\text{O})]$, die mittels Aufnahme eines weiteren Peroxid-Moleküls wieder $[\text{LVO}(\text{O}_2)]$ bildet und damit den Kreis schließt.

Ein weiteres funktionelles Modell stellt der Peroxokomplex $[\text{VO}(\text{O}_2)\text{bpg}]$ mit $\text{bpg} = \text{N,N-bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{glycin}$ von Colpas et. al. dar, in welchem das zentrale Vanadium-Ion in verzerrt pentagonal-bipyramidaler Umgebung ein side-on-gebundenes Peroxid trägt [46]. Diese Verbindung katalysiert die zwei-Elektronen-Oxidation von Bromid oder Iodid durch Peroxid in genügend saurem Milieu im Lösungsmittel Acetonitril in einer Reaktion erster Ordnung. Pro Oxidationsschritt wird dabei ein Proton verbraucht, das wie auch im vorgeschlagenen katalytischen Zyklus des Enzyms (Abb. 12) den Peroxovanadium-Komplex durch Bildung einer Hydroperoxozwischenstufe aktiviert. Aus ihren Beobachtungen schließen die Autoren auf die Anwesenheit einer hydrophoben Tasche mit einem benachbarten Säure/Base-Katalysator (z.B. ein Histidinrest) am aktiven Zentrum des Enzyms, was durch die Röntgenstrukturanalyse im Prinzip bestätigt wird [19].

Während also die Struktur der vanadatabhängigen Peroxidasen aufgeklärt ist und auch über den katalytischen Prozeß selbst am Vanadium-Zentrum eine recht detaillierte Vorstellung existiert, ist bisher nicht bekannt, wie das Bromid (oder allgemeiner Halogenid) an oder in die Nähe des aktiven Zentrums gebunden wird. Bisher konnten wir, wie in Abschnitt 2.3. (S. 79

ff) näher ausgeführt werden wird, lediglich ausgeschlossen, daß es zu einer direkten Vanadium-Bromid-Bindung kommt [61]. Diskutiert als Bindungsstellen am Peptidgerüst des Enzyms werden sowohl ein Serin (im Austausch der Alkoholfunktion) als auch ein Imidazolrest eines Histidin.

C. Ergebnisse und Diskussion

1. Strukturelle Modelle für Aspekte der vanadatabhängigen Bromoperoxidase und der Vanadiumnitrogenase

1.1. Oxo-Komplexe von Vanadium(IV)

Während die Strukturen der nativen Formen der vanadatabhängigen Haloperoxidasen weitgehend aufgeklärt sind [18, 19], sind es deren reduzierte Formen trotz vielfältigster Untersuchungen nach wie vor nicht [54, 56-58, 59] und das Bestreben, mit Hilfe von Modellsubstanzen zu Strukturvorstellungen zu kommen, ist weiterhin groß.

Verbindungen des Typs $V(IV)O(H_2O)(ONO)$ **1** stellen gute Modelle für biogene Vanadiumverbindungen dar, insbesondere für das aktive Zentrum der reduzierten vanadatabhängigen Haloperoxidasen. Zum einen stimmen sie im Regelfall mit dem nativen Enzym in der Koordinationszahl fünf überein; weiterhin tragen sie einen Oxo- und einen Wasser-Liganden, die beide für die reduzierte Form angenommen werden, und schließlich befindet sich das Vanadium(IV) in einer nur aus Stickstoff (Imin-Funktion) und Sauerstoff (Oxo- und Wasser-Ligand, Phenolat- und Carboxylat-Funktion) bestehenden Umgebung.

Einige Vanadium-Verbindungen dieses Typs sind bereits seit längerem bekannt [25]. In Abb. 13 sind Komplexe zusammengestellt, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden.

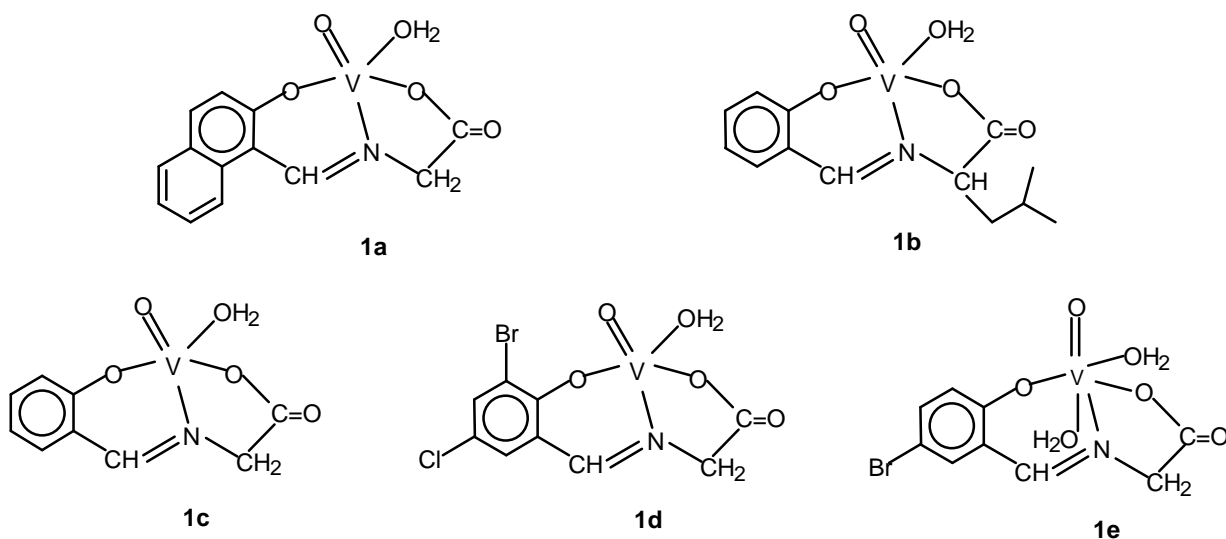


Abb. 13: Oxo-Vanadium-Komplexe des Typs $\text{VO}(\text{ONO})(\text{H}_2\text{O})$, **1**

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt gewöhnlich in einer Eintopfreaktion in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (oder nur in Wasser) aus Vanadylsulfat-Pentahydrat, einer Hydroxy-Aldehyd-Komponente, einer Aminosäure und Natriumacetat-Trihydrat. Das Natriumacetat hat die Aufgabe, freiwerdende Protonen abzufangen, so daß die Reaktionsmischung auf einem für die Komplex-Bildung günstigen pH-Wert stabilisiert wird, was vor allem für die hydrolyseempfindliche Imin-Funktion von Bedeutung ist [62].

Die Präparation erfolgt unter Luftausschluß in Stickstoffatmosphäre in mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln. Die Darstellung der Schiffbase-Komplexe mit L-Leucin als Aminosäure-Komponente wurde dahingehend modifiziert, daß auf den Einsatz von Ethanol verzichtet wurde, da sich die Produkte bei dessen Anwesenheit zersetzen oder gar nicht erst bildeten. Warum Ethanol nur in Gegenwart dieser Aminosäure mit einer Alkylseitenkette stört, konnte bisher nicht geklärt werden.

Die ausgefallenen blauen (bei Salicylaldehyd als Aldehyd-Komponente), grünen oder gelben Produkte (bei anderen Aldehydkomponenten) werden nach der Präparation abfiltriert und mit Ethanol/Wasser-Gemischen bzw. nur mit Wasser gewaschen.

Nachteilig bei diesen Verbindungen ist ihre Unlöslichkeit, so daß Untersuchungsmethoden wie NMR- und ESR-Spektroskopie der Lösungen nicht durchgeführt werden können und auch das Züchten von Kristallen nur aus der Mutterlauge erfolgen kann, wenn bei der Präparation kein sofortiger vollständiger Umsatz erfolgt. Die Züchtung von Kristallen und

deren Untersuchung mit der Röntgenstrukturanalyse gelang von zwei Verbindungen dieses Typs, den Komplexen **1b** und **1e** (siehe Kapitel 1.1.1. und 1.1.2.).

Charakterisiert werden die VO(H₂O)(ONO)-Verbindungen üblicherweise vor allem durch Elementaranalyse, die die Anwesenheit des Wassers jeweils deutlich belegt, sowie mittels IR-Spektroskopie, die vor allem durch die charakteristische V=O-Bande und die aussagekräftigen Carboxylat- (antisymmetrisch und symmetrisch) und HC=N-Valenz-Schwingungen der Schiffbasen eine gute Nachweismethode darstellt.

In allen Spektren spricht die relativ hohe Differenz von etwa 260 cm⁻¹ zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Carboxylat-Schwingung für die einzähnige Koordination dieser Gruppe [63], wobei zusätzliche Schweratome in der Schiff'schen Base (Cl, Br) diese Banden zu höheren Wellenzahlen zu verschieben scheinen. Die V=O-Banden der synthetisierten Verbindungen liegen alle bei etwa 1000 cm⁻¹.

	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sy}}$	$\nu(\text{V}-\text{O}_{\text{phenol}})$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$
1a	1000	1615	1607	1339	583	268
1b	1008	1629	1598	1337	628	260
1c	1006	1634	1600	1331	630	269
1d	1003	1641	1641	1383	606	258
1e	978	1643	1575	1296	597	279
1f	972	1634	1659	1383	606	276

Tabelle 1: IR-Daten [cm⁻¹] der Komplexe des Typs VO(H₂O)(ONO) (**1a-e**)
und VO(O*i*-Pr)(HO*i*-Pr)(ONO) (**1f**)

Die Verbindung **1d** wurde über Nacht bei RT und an Luft in *i*-Propanol gerührt, um eine Oxidation und Substitution des Aqua- durch einen Alkoxoliganden zu erreichen. Zum einen fallen diese Verbindungen oft kristallin an, zum anderen würde man auf diesem Wege eine Vanadium(V)-verbindung erhalten, deren spektroskopische Daten mit denen der entsprechenden Ausgangsverbindung verglichen werden können. Das rote Reaktionsprodukt **1f** dieser Reaktion bildete auch tatsächlich kleine Kristalle, die sich jedoch über Nacht wieder auflösten und sich trotz vielfältigster Versuche nicht reproduzieren ließen. Bei Aufbewahrung an Luft verfärbt sich das anfangs leuchtend rote Pulver zusehends mittelbraun, vermutlich durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit und dem Sauerstoff der Luft; bei Aufbewahrung unter Stickstoff geschieht dies nicht. In Anlehnung an eine bereits mittels

Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Verbindung ([VO{N-(2-oxido-1-naphthylmethylene)-L-ala}Os-Bu(Hos-Bu)] [25d]) wird der folgende Strukturvorschlag gemacht (Abb. 14).

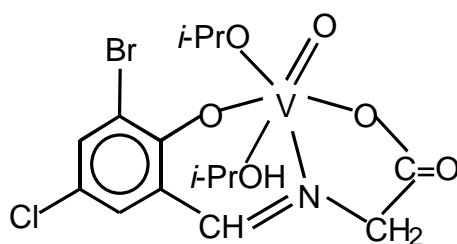
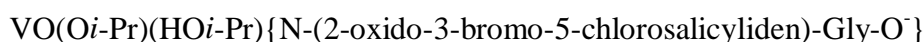


Abb. 14: Strukturvorschlag für **1f**



Die V=O-Bande im IR-Spektrum von **1f** liegt bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die der Ausgangsverbindung, die Banden der Schiff'schen Base hingegen verschieben sich nicht. Die Einführung einer Alkoxo- und einer Alkoholgruppe hat also offensichtlich eine Abschwächung der V=O-Bindung zur Folge.

1.1.1. Röntgenstrukturanalyse von [VO(H₂O){N-(2-oxido-salicylidene)-L-Leu-O⁻}] **1b**

Die blauschwarzen und relativ großen Kristalle wurden aus der Mutterlauge nach zehntägigem Stehen bei RT erhalten und auf einem Diffraktometer mit Cu K_α-Strahlung vermessen, was für Vanadium-haltige Moleküle erfahrungsgemäß bessere Strukturen liefert als die Vermessung mit Mo K_α-Strahlung.

Das Vanadium(IV)-Atom bildet, im Gegensatz zur nativen Bromoperoxidase, in der das Vanadium sich in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung befindet, das Zentrum einer fast idealen tetragonalen Pyramide, deren Apex der doppelt gebundene Sauerstoff O1 bildet. Die tetragonale Ebene wird aufgespannt vom Phenolat-Sauerstoff O2, dem Imin-Stickstoff N1, einem der beiden Sauerstoffe der Carboxylat-Gruppe O4 und dem Sauerstoff des Wasser-Liganden O5, wobei das Vanadium-Zentrum sich etwa 0,61 Å über der tetragonalen Ebene befindet.

Eine ganz ähnliche Verbindung ([VO(H₂O){N-(2-oxido-3-methoxysalicylidene)-Gly-O⁻}]·H₂O) mit gleicher Geometrie wurde bereits früher von uns veröffentlicht [59]. Zwar wurden sowohl eine andere Aldehyd-Komponente als auch eine andere Aminosäure

verwendet, die Umgebung des Vanadium-Atoms ist jedoch identisch, und beide Verbindungen sind gut miteinander vergleichbar.

Der Abstand zwischen Vanadium und dem doppelt gebundenen Sauerstoff O1 ist bei **1b** mit 1,589 Å etwas länger als in $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit 1,577, beide liegen jedoch im Bereich von 1,56 Å bis 1,61 Å, der üblicherweise angegeben wird [25, 64].

Der Vanadium-Phenolatabstand von 1,921 Å bei **1b** ist etwas länger aber dennoch vergleichbar mit $\text{V-O}_{\text{phenolisch}}$ von 1,83-1,90 Å in Salen- [65, 66], Phenol- [67] und Oxinkomplexen [68].

Der Abstand zwischen dem Imin-Stickstoff und Vanadium ist mit 2,043 Å ebenso wie bei $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit 2,057 Å ungewöhnlich kurz im Vergleich mit anderen Schiffbase-Komplexen [65, 66, 69], in denen diese Abstände mit Werten von 2,08 Å bis 2,17 Å angegeben werden. Der Abstand zwischen dem koordinierten Sauerstoff der Carboxylatgruppe und Vanadium liegt mit 1,975 Å wiederum (anders als in $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit 2,009 Å) genau im erwarteten Bereich von 1,92 Å bis 1,99 Å [65, 70].

Es können mehrere intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken beobachtet werden, von denen besonders die starke intermolekulare Wechselwirkung zwischen nicht koordiniertem Carboxylat-Sauerstoff und den Protonen des Wasser-Liganden mit den O3---H51/H52-Abständen von 1,745 Å und 1,763 Å erwähnenswert ist. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist in der Elementarzellenzeichnung von **1b** (Abb. 16) eingezeichnet und gut zu erkennen. Die restlichen O---H-Abstände rangieren zwischen 2,468 Å und 2,949 Å und stellen somit nur schwache Wechselwirkungen dar (Tabelle 3).

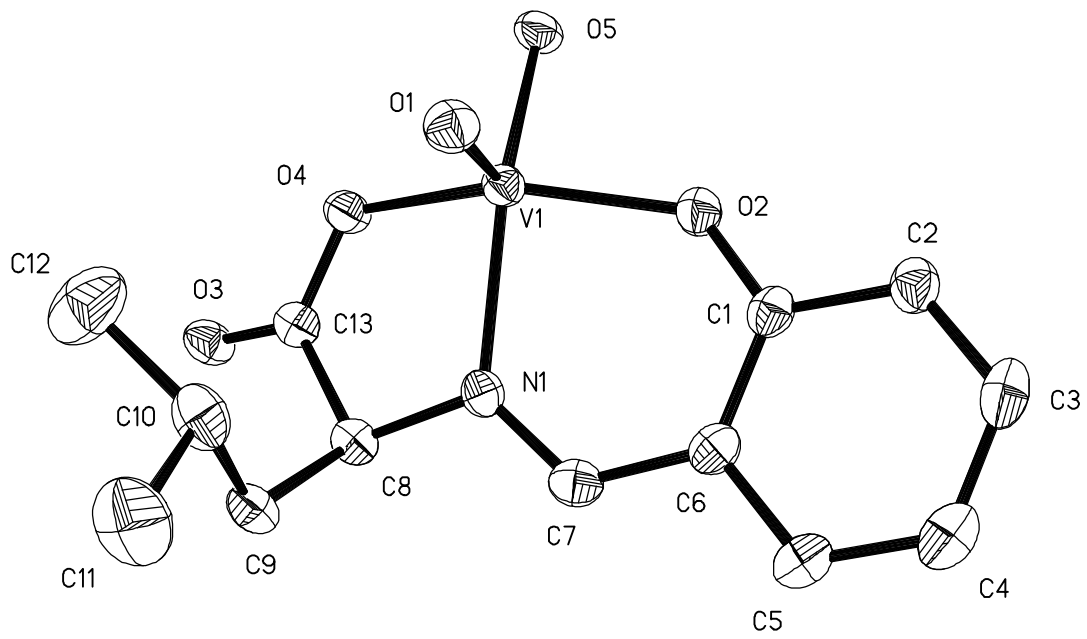


Abb. 15: ORTEP-Zeichnung von **1b**

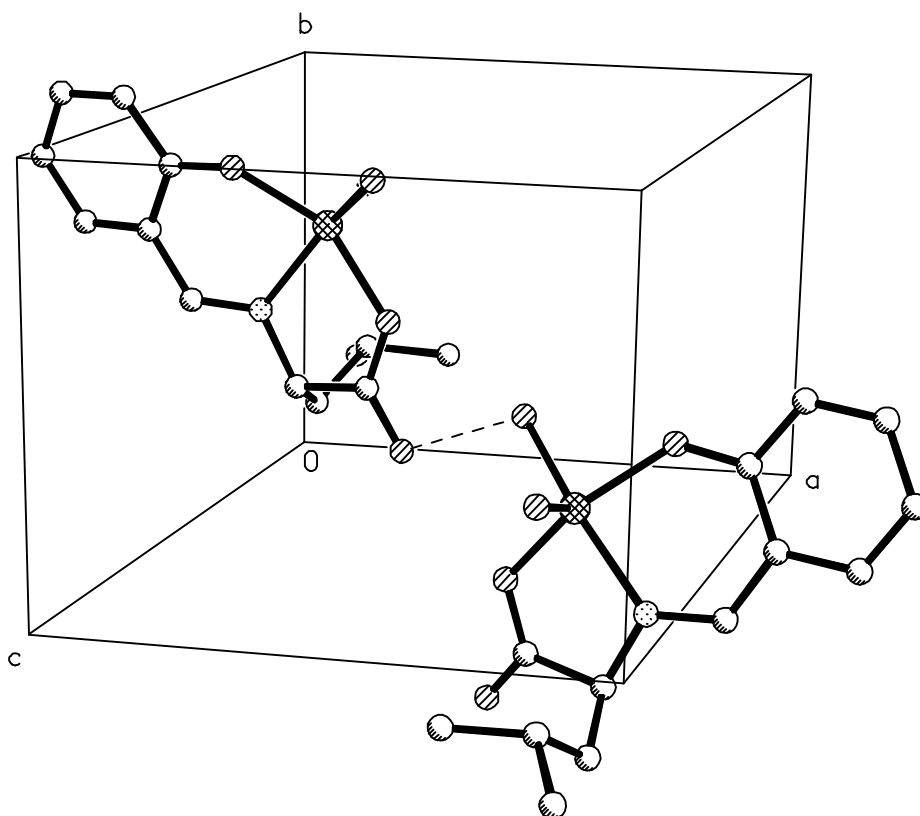


Abb. 16: Elementarzelle von **1b**

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O1	1,589	O1-V-O2	108,42
V-O2	1,921	O1-V-O4	108,36
V-O4	1,975	O1-V-O5	108,68
V-O5	2,008	O1-V-N1	105,83
V-N1	2,043	O2-V-O4	143,04
		O5-V-N1	144,95
		O2-V-O5	86,91
		O4-V-O5	84,83
		O2-V-N1	87,99
		O4-V-N1	78,70

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsparameter von **1b** (die kompletten Tabellen inklusive Standardabweichungen finden sich im Experimentellen Teil, S. 130)

O1	→ H10	2,64	intra	O3	→ H8	2,626	intra
	→ H9A	2,512	inter		→ H9A	2,857	intra
	→ H4	2,531	inter		→ H12B	2,925	intra
	→ H11B	2,804	inter		→ H51	1,745	inter
					→ H52	1,763	inter
O2	→ H2	2,539	intra		→ H3	2,865	inter
	→ H8	2,869	inter				
	→ H8	2,949	inter	O4	→ H51	2,595	intra
					→ H12B	2,658	intra
O5	→ O3	2,702	inter		→ H51	2,468	inter
					→ H52	2,755	inter

Tabelle 3: Wasserstoffbrückenwechselwirkungen in **1b** [Å]

1.1.2. Röntgenstrukturanalyse von



Die grünen nadelförmigen und relativ kleinen Kristalle wurden aus der Mutterlauge erhalten und auf einem Flächenzähler an der Universität Bielefeld vermessen, mit dem auch kleinere Kristalle untersucht werden können.

Die Struktur dieser Verbindung stellte eine Überraschung dar. Statt der erwarteten Koordinationszahl 5 mit einer tetragonal-pyramidalen Umgebung findet man hier die Koordinationszahl 6 mit einer leicht verzerrten oktaedrischen Geometrie. Im Gegensatz zu allen anderen Vanadium-Verbindungen dieses Typs sind hier zwei Wassermoleküle an das Vanadium-Zentrum koordiniert. Anhand dieser Verbindung ist der Transeinfluß der Oxo-Gruppe sehr schön zu dokumentieren. Durch die starke Elektronegativität des doppelt gebundenen Sauerstoffs wird entlang der V=O-Bindungsachse Elektronendichte in Richtung Sauerstoff delokalisiert, was dazu führt, daß für die hierzu transständige Bindung Elektronenmangel herrscht und der dort gefundene Vanadium-Ligand-Abstand größer als gewöhnlich ist. Je weiter der Winkel Ligand-V=O an 180° angenähert ist, desto stärker tritt dieser Einfluß auf, d.h. desto weiter wird der transständige Ligand vom Vanadium entfernt gefunden.

In der vorliegenden Verbindung können wir nun einen Wasser-Liganden beobachten, der zur Oxo-Gruppe transständig gebunden ist (der Winkel zwischen Oxo-Ligand, Vanadium und Wasser-Ligand beträgt 175,1°), sowie einen cisständigen Wasser-Liganden (der Winkel zwischen Oxo-Ligand, Vanadium und Wasser-Ligand beträgt 94,9°). Beide Aqualiganden sind koordinativ an das Vanadium-Zentrum gebunden. Wir finden nun aber einen Wasser-Sauerstoff (cis) in einem Abstand von 2,074 Å vom Vanadium und einen Wasser-Sauerstoff (trans) in einem Abstand von 2,222 Å, was immerhin eine Differenz von 0,148 Å darstellt.

Beide Abstände, auch der des cisständigen Wasser-Liganden, sind länger als in den Komplexen $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2,003 Å) und **1b** (2,008 Å). Die übrigen Vanadium-Sauerstoff-Abstände sind ebenfalls länger als in den vergleichbaren Verbindungen im Gegensatz zum Vanadium-Stickstoff-Abstand, der mit 2,037 Å ist kleiner als in den bisher dokumentierten Schiffbase-Verbindungen (2,043 (**1b**) - 2,170 Å) [65, 66, 69]. Der Grund für den recht kurzen V-N-Bindungsabstand in **1e** mag darin zu finden sein, daß die drei koordinierenden Atome der Schiff'schen Base in **1e** nahezu in einer Ebene mit dem Vanadium liegen, wodurch der mittelständige Stickstoff stärker in

Richtung des Zentrums gedrückt wird als in Verbindungen, in denen das Vanadium über der von der Schiff'schen Base aufgespannten Ebene liegt.

Der Abstand zwischen dem Phenolat-Sauerstoff und Vanadium ist mit 1,955 Å länger als bei den in der Literatur [65-68] beschriebenen Verbindungen (1,83-1,90 Å) und auch länger als bei **1b** (1,921 Å) und $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1,923 Å). Der Abstand zwischen Vanadium und dem koordinierenden Sauerstoff der Carboxylat-Gruppe beträgt bei **1e** 2,040 Å, was ebenfalls signifikant länger ist als bei **1b** (1,975 Å), $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2,009 Å) und in den Literaturangaben (1,92-1,99 Å) [65, 70].

Nicht verwunderlich bei einer Verbindung mit 3 Äquivalenten Wasser pro Molekül ist die große Zahl von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 4), in die vor allem das Kristallwasser (O8, H8A, H8B), die Oxo-Gruppe (O4) und der nicht koordinierte Carboxylat-Sauerstoff (O1) involviert sind. Der kürzeste Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand in einer Wasserstoffbrückenwechselwirkung ist mit 2,432 Å zwar vergleichsweise groß (in der Verbindung **1b** finden wir immerhin einen so kurzen Abstand wie 1,745 Å), aber durch die Vielzahl dieser Wechselwirkungen ist der intermolekulare Zusammenhalt der kristallinen Verbindung **1e** besonders stark.

Der R1-Wert (einer der Gütefaktoren) der Röntgenstruktur von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{N}-(2\text{-oxido-5-bromosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ist mit einem Wert von 0,0720 relativ hoch (bei gut aufgelösten Strukturen liegt der R1-Wert unter 0,05), was darauf zurückzuführen ist, daß etwa 10 % der Phenylringe zweifach bromiert sind. Zusätzlich zu dem am C5 gebundenen Brom ist hier noch ein Brom am C3 gebunden. Dieses Brom befindet sich in relativer Nähe zum zentralen Vanadium-Atom und besitzt einen vergleichsweise hohen Platzbedarf, was dazu führt, daß der gesamte Phenylring minimal aus der idealen Position vom Vanadium fort geschoben wird. Die Kohlenstoff-Atome des dibromierten Phenylrings nehmen also etwas andere Positionen ein als die Kohlenstoffe des monobromierten Ringes. 10 % der Elektronendichte eines Leichtatoms ist jedoch grundsätzlich kaum zu detektieren, d.h. die Elektronendichte-Peaks, die den verschobenen Kohlenstoff-Atomen zugeordnet werden müßten, sind nicht als solche zu beobachten. Aus diesem Grunde ist auch nach der bestmöglichen Lösung dieser Struktur eine nicht zuzuordnende Restelektronendichte vorhanden, was sich nachteilig auf die Gütefaktoren auswirkt.

O1 - O6	2.765	inter	O4 - H8A	2.432	inter
O1 - O8	2.834	inter	O4 - H7A	2.491	inter
O1 - H8A	2,559	intra	O4 - H2A	2.627	inter
O1 - H8B	2,734	intra	O5 - O8	2.725	inter
O2 - H8B	2,917	intra	O6 - O8	2.737	inter
O2 - O5	2.792	inter	O8 - H8A	2.730	inter
O3 - H2A	2,521	intra	O8 - H2A	2.905	inter
O3 - O8	2.792	inter			

Tabelle 4: Wasserstoffbrückenwechselwirkungen von **1e** [Å]

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O4	1,600	O4-V-O6	94,9
V-O3	1,955	O4-V-O3	100,1
V-O2	2,040	O4-V-O2	100,1
V-O5	2,222	O4-V-N1	100,4
V-O6	2,074	O4-V-O5	175,1
V-N1	2,037	O3-V-O5	81,4
		O3-V-N1	87,9
		O3-V-O6	94,0
		O3-V-O2	157,9
		N1-V-O2	79,70
		N1-V-O5	84,3
		N1-V-O6	164,0
		O2-V-O5	79,3
		O2-V-O6	93,1
		O5-V-O6	80,3

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsparameter von **1e** (die kompletten Tabellen inklusive Standardabweichungen finden sich im Experimentellen Teil, S. 136)

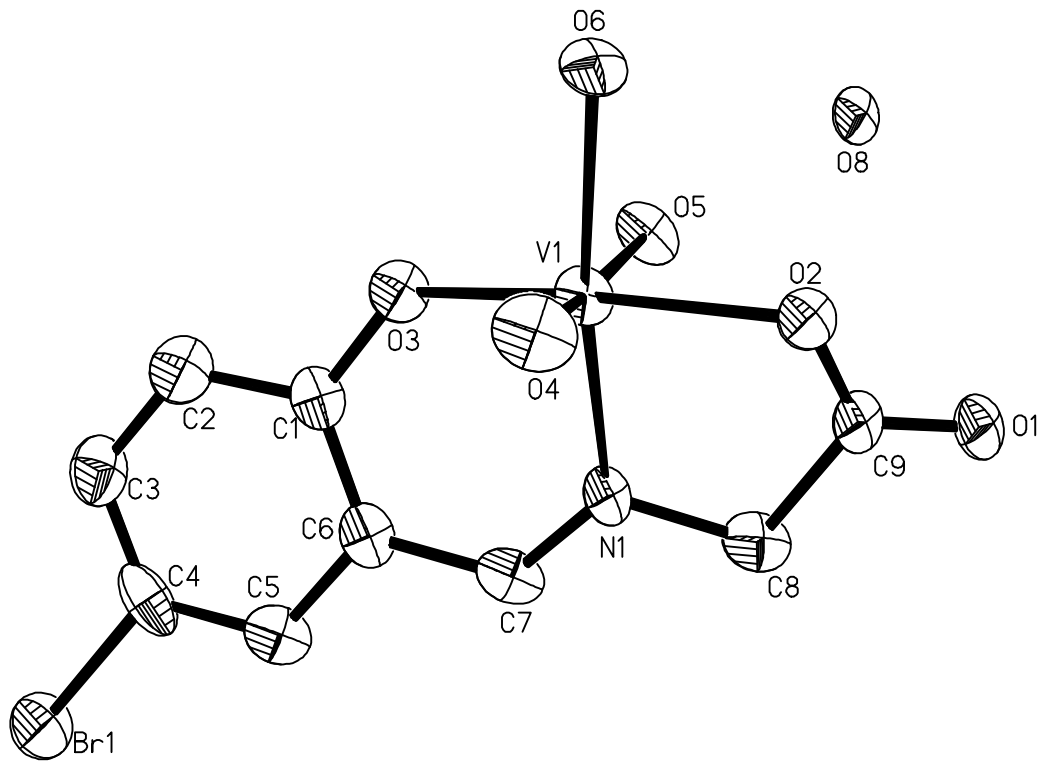


Abb. 17: ORTEP-Zeichnung von **1e**

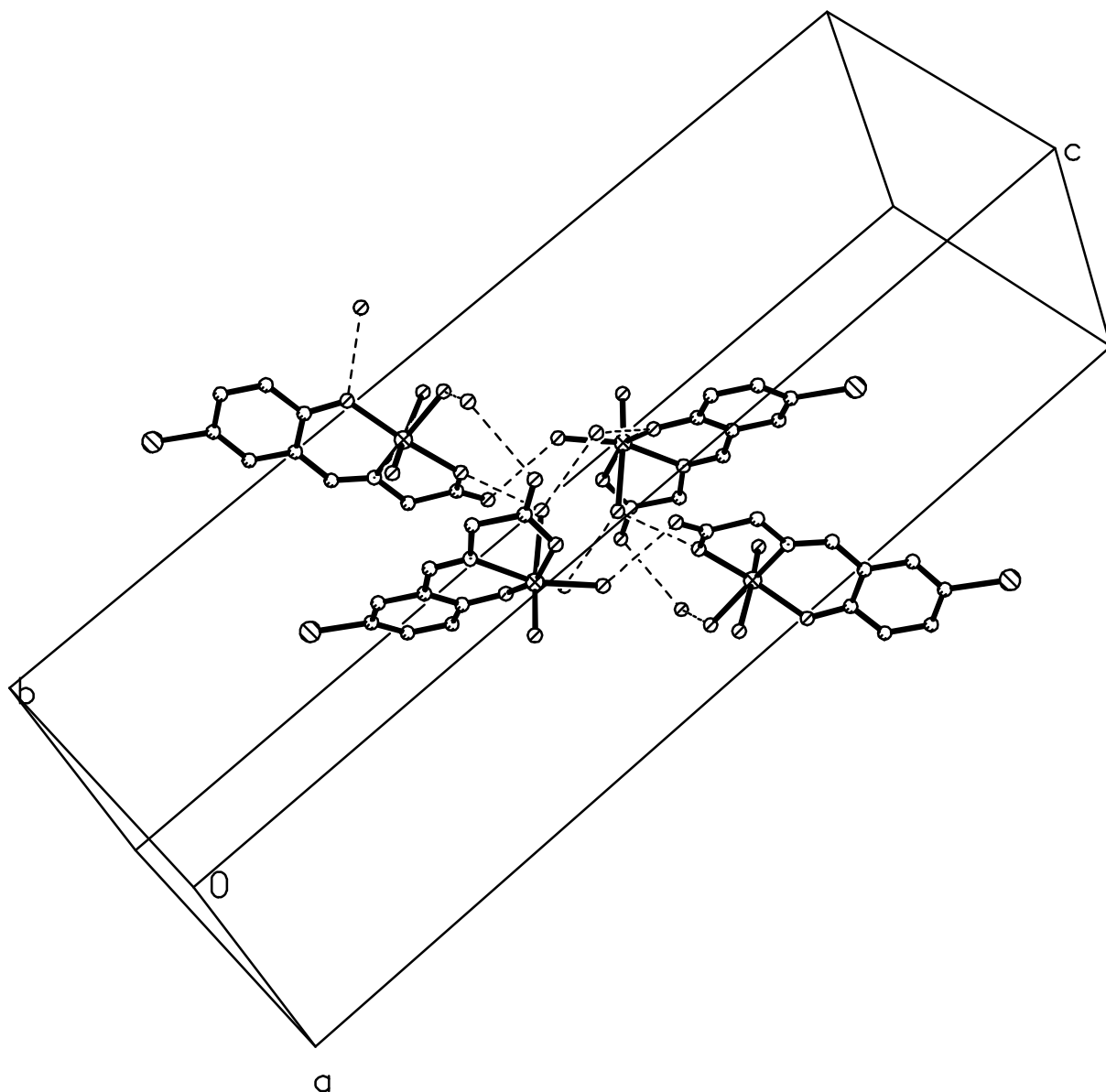


Abb. 18: Elementarzelle von **1e**

1.2. Dihalogen-Komplexe von Vanadium(IV)

Die Bedeutung der Dihalogen-Komplexe des Vanadium(IV) liegt zum einen darin, daß sie selbst Non-oxo-Komplexe des Vanadiums darstellen, zum anderen sind sie aber auch hervorragende Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen zu anderen Non-oxo-Komplexen, die im allgemeinen von größerem Interesse sind. So wurden auch die Dihalogen-Komplexe dieser Arbeit hauptsächlich synthetisiert, um sie weiter umzusetzen, aber auch um sie als Modellverbindungen für die EXAFS-Untersuchungen zu verwenden, worauf in Kapitel C.2.3. genauer eingegangen wird.

Die koordinative Chemie des Vanadiums(IV) wird dominiert von der VO^{2+} -Einheit, die äußerst stabil ist und auch vielfältigste Reaktionen unbeschadet übersteht [71-73]. Verbindungen, die die $\text{V}=\text{O}$ -Doppelbindung enthalten, sind also grundsätzlich relativ unreaktiv und damit für weitere Umsetzungen nicht unbedingt geeignet, während ihr Vorteil darin besteht, daß sie einfach zugänglich und unproblematisch zu handhaben sind. Um solche Verbindungen für weitere Reaktionen zugänglich zu machen, müssen sie folglich desoxygeniert werden. Die Produkte dieser Umsetzungen sollen möglichst in guter Reinheit und mit großer Ausbeute dargestellt werden, ohne daß es zu Nebenreaktionen mit weiteren Liganden der Ausgangsverbindungen kommt. Der Ersatz der Oxo-Gruppe durch zwei Halogen-Liganden kann auf einfache und die übrigen Liganden schonende Weise durch zwei verschiedene Halogenierungsreagenzien erreicht werden.

Zum einen kann man Vanadium(IV)-Komplexe mit Thionylchlorid oder -bromid in Toluol unter Rückfluß umsetzen, wobei der in Abb. 18 skizzierte Mechanismus angenommen wird [71]. Als erster Reaktionsschritt wird die Bildung eines Säure-Base-Adduktes postuliert, wobei das Donor-Verhalten des Vanadyl-Sauerstoffs, das gegenüber Alkali-Kationen genauer untersucht wurde [74], und die schwachen Säure-Eigenschaften des Thionylhalogenids für diesen ersten Schritt von Bedeutung sind. Dieser Mechanismus wird durch sterisch anspruchsvolle, starre Liganden gestört oder gar verhindert, so daß mit manchen voluminösen chelatisierenden Liganden, welche vollständig die äquatorialen Positionen besetzen, tatsächlich keine Umsetzung beobachtet wird.

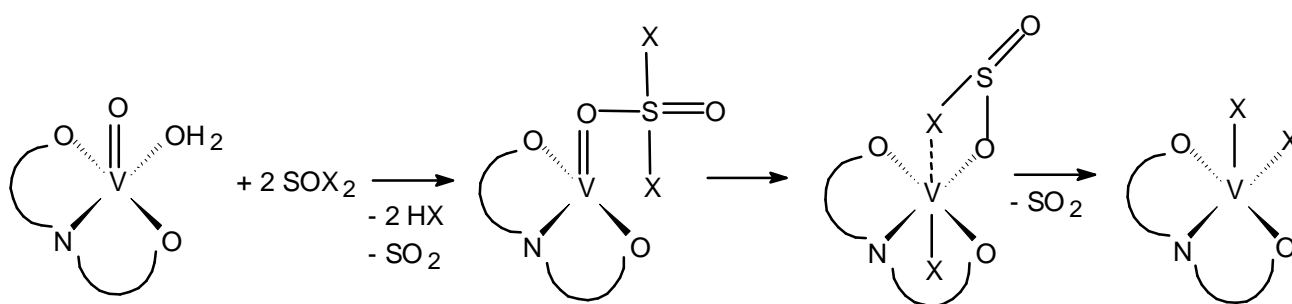


Abb. 19: Vorschlag für den Mechanismus der Halogenierung mit Thionylhalogenid

Die zweite Möglichkeit der Halogenierung greift auf die Carbonsäurehalogenide insbesondere Essigsäurechlorid oder -bromid zurück [72, 73]. Die Umsetzung erfolgt mit einem 50%igen Überschuß an Essigsäurehalogenid in Dichlormethan unter Rückfluß.

Der Reaktionsmechanismus kann in Anlehnung an den von Reynolds et. al. formulierten [72, 73] wie in Abb. 19 skizziert werden. Vermutlich beginnt die Reaktion mit einem elektrophilen Angriff des Carbonsäurehalogenids auf den Vanadyl-Sauerstoff, woraufhin das entstandene gebundene Acetat den Angriff eines zweiten Säurehalogenids erlaubt. Bei Abwesenheit von Aqua-Liganden wird ein Anhydrid pro Vanadium gebildet, während bei Anwesenheit eines Aqua-Liganden zusätzlich ein Carbonsäuremolekül sowie Halogenwasserstoff entstehen.

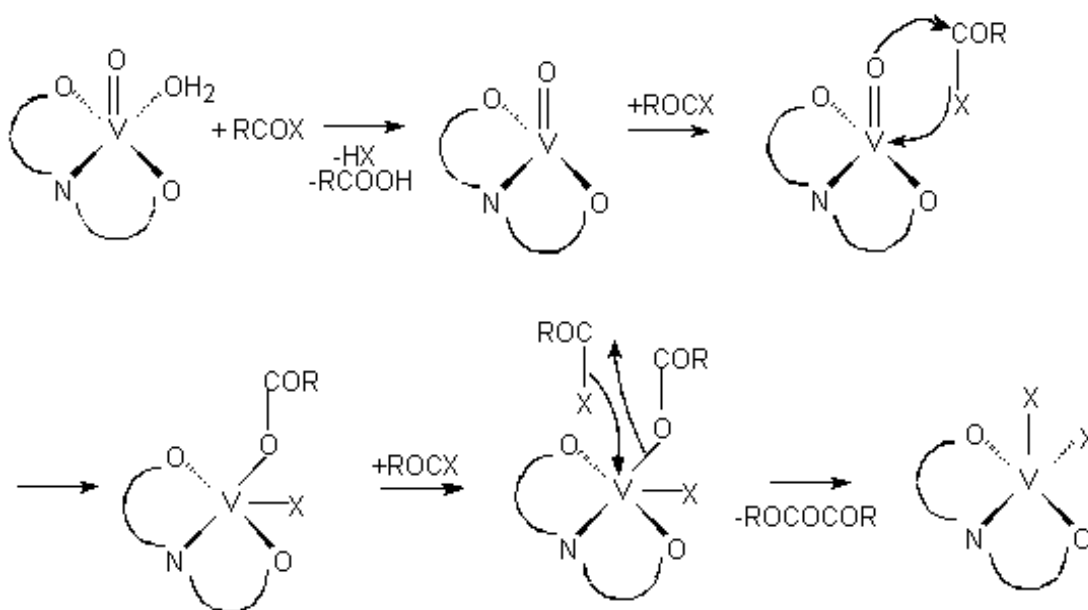


Abb. 20: Vorschlag für den Mechanismus der Halogenierung mit Carbonsäurehalogenid

Aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen werden bei Halogenierungen mit Thionylhalogenid Produkte erwartet, in denen die Halogeno-Liganden wenigstens vorübergehend zueinander transständig sind, während der Mechanismus für die Umsetzung mit Acetylhalogenid eine vorerst cisoide Stellung der Halogene in den Produkten vermuten läßt. Aus beiden Umsetzungen können sowohl cis- als auch trans-Produkte erhalten werden, da diese die Möglichkeit haben, ineinander überzugehen. Die Erfahrung der Autoren der zitierten Literatur [71-73], aber auch die dieser Arbeit zugrundeliegende Praxis haben jedoch gezeigt, daß bei Umsetzung von Verbindungen mit Liganden, welche die Halogene in die transständigen Positionen zwingen, die Verwendung von Thionylhalogenid tendenziell zu reineren Produkten und einer höheren Ausbeute führt, während für Produkte, in denen die Halogene durch die übrigen Liganden in die cisoiden Positionen dirigiert werden, mit Essigsäurehalogenid oftmals die besseren Ergebnisse erzielt werden können. In den meisten Fällen wurden in dieser Arbeit die Essigsäurehalogenide eingesetzt, lediglich bei der

Umsetzung von VO(salen) zu VBr₂(salen) wurde mit Thionylbromid das bessere Ergebnis erzielt, da der vierzählige weitestgehend planare Ligand salen²⁻ alle Positionen einer Ebene besetzt, so daß die beiden Halogen-Liganden in zueinander transständige Positionen gezwungen werden, während sie in allen anderen Dihalogen-Komplexen vermutlich cisoid zueinander stehen. Die Halogenierung der Histidin-Verbindungen scheint generell sehr schwierig zu sein und es wurden auch hier nur auffällig geringe Ausbeuten von deutlich schlechterer Reinheit als die der verwandten Verbindungen erhalten, wobei die Darstellung der Verbindung **2h** mit Thionylchlorid erfolgte, da mit Acetylchlorid keine Umsetzung beobachtet werden konnte.

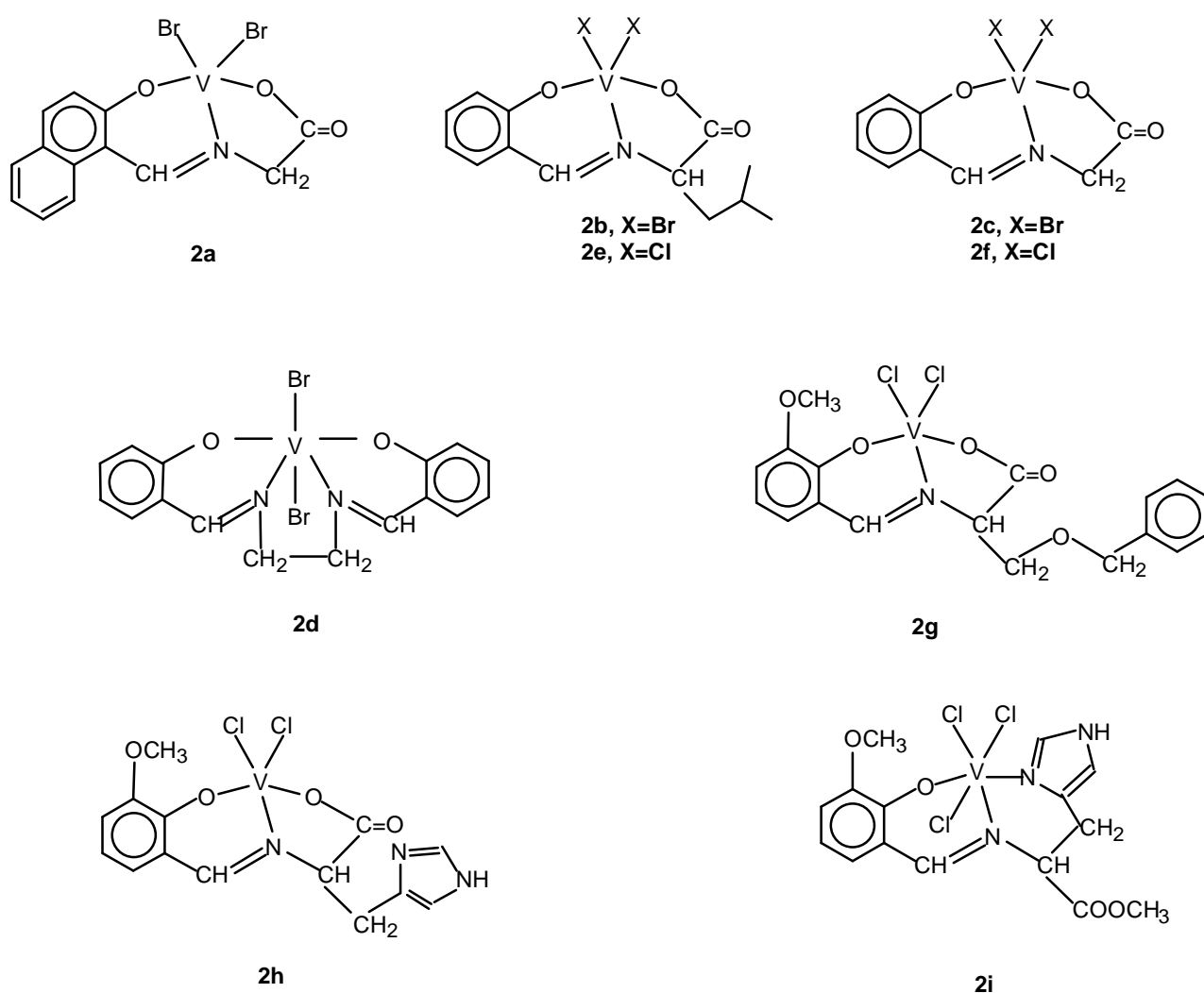


Abb. 21: Dihalogen-Vanadium(IV)-Komplexe **2**

Die Charakterisierung der Dihalogenverbindungen **2** erfolgt hauptsächlich mittels Elementaranalyse sowie über IR-Spektren (Tabelle 6), in denen die charakteristischen V=O-Banden nicht zu beobachten sind, während die V-Cl- oder V-Br-Banden im fernen

Infrarotbereich zwischen 240 cm^{-1} und 450 cm^{-1} neu auftreten. Bei cisoider Anordnung der Halogen-Liganden sind zwei Banden zu beobachten, bei transoider Anordnung lediglich eine, so daß mit Hilfe der IR-Spektroskopie auch diese Unterscheidung getroffen werden kann.

Aufgrund der Löslichkeit dieser Verbindungen sind sie auch der ESR- und NMR-Spektroskopie zugänglich. Vanadium(IV)-Verbindungen sind paramagnetisch und damit für die NMR-Spektroskopie eigentlich nicht geeignet; sie rufen jedoch nur eine relativ geringe Fermi-Kontakt-Verschiebung hervor und können häufig doch erfolgreich mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, sofern die Meßkerne um wenigstens zwei Bindungen vom Vanadium-Zentrum getrennt sind. Aus diesem Grunde wurden versuchsweise von den Verbindungen **2b**, **2d** und **2e** ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

Dabei sind die Spektren von **2b** und **2e** identisch, d.h. die Art der Halogen-Liganden hat keinen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen des Schiff'sche Base Liganden. Bei 3,8 ppm wird in diesen Spektren ein Multipllett gefunden, das aufgrund von Form und Intensität den aromatischen Protonen zugeordnet wird, obwohl aromatische Signale normalerweise bei deutlich tieferem Feld liegen. Im üblichen aromatischen Bereich werden keine Signale gefunden. Auch das Spektrum von **2d** zeigt prinzipiell die exakt gleiche Lage der Protonen, wobei lediglich im Vergleich das Multipllett für die aromatischen Protonen (bei 3,8 ppm) ebenso wie das Signal für die Imin-Protonen (5,3 ppm) intensitätsstärker und das Multipllett für die aliphatischen Protonen (1,2-1,6 ppm) intensitätsschwächer ist als in **2b** und **2e**.

	$\nu(\text{V-X})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	$\nu(\text{COO})_{\text{sy}}$	$\nu(\text{V-O}_{\text{phenol}})$
2a	291, 267	1600	1600	1338	595
2b	280, 263	1652	1610	1370	658
2c	286, 256	1634	1602	1372	630
2d	240	1596			611, 655
2e	386, 372	1615	1588	1317	658
2f	391, 381	1609	1589	1375	658
2g	382, 371	1615	1615	1382	621
2h	387, 377	1622	1599	1323	626
2i	392, 380	1624	1669	1444	628

Tabelle 6: IR-Daten [cm^{-1}] der Komplexe **2** des Typs $\text{VX}_2(\text{ONO})$ bzw. $\text{VX}_2(\text{ONNO})$

1.2.1. ESR-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz- (ESR) oder Electron Paramagnetic Resonance- (EPR) Spektroskopie ist ein Zweig der Hochfrequenz-Spektroskopie, der sich mit der Untersuchung der Eigenschaften paramagnetischer Stoffe befaßt. Diese Substanzen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Atome oder Moleküle ein permanentes magnetisches Moment aufweisen. Die ungepaarten Elektronen in Radikalen oder in Komplexen mit nicht vollständig gefüllten d-Schalen von Übergangsmetallzentren besitzen jeweils einen Spin (Eigendrehimpuls), dessen Orientierung in einem Magnetfeld energetisch nicht beliebig ist und im einfachsten Fall zu zwei Zuständen Anlaß gibt (Spin als binäre Eigenschaft von Elektronen).

Aufgrund der Quantelung des magnetischen Dipolmomentes in Feldrichtung (μ_z) sind nur bestimmte Energiezustände für das Elektron erlaubt. Der Übergang vom energieärmeren, stärker besetzten zum energiereicheren, weniger populierten Zustand, die Resonanz, kann unter Maßgabe bestimmter spektroskopischer Auswahlregeln durch Zufuhr elektromagnetischer Strahlung bewirkt werden.

Durch eine elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich $\nu = 2$ bis 100 GHz (bei $B_0 = 0,1$ bis 3,5 T) werden Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus induziert:

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

mit ΔE = Energiedifferenz

h = Plancksches Wirkungsquantum

ν = Frequenz der elektromagnetischen Strahlung

g = g-Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor

μ_B = Bohrsches Magneton

B_0 = magnetische Induktion oder auch Feldstärke

In der ESR-Spektroskopie wird gewöhnlich bei konstanter Frequenz die magnetische Induktion so lange variiert, bis bei Erfüllung obiger Bedingung die Strahlungsabsorption nachweisbar ist. Die beiden Energieniveaus, zwischen denen sich das Elektron bewegt, werden als Zeemann-Niveaus bezeichnet und spalten weiter auf, wenn im Molekül weitere permanente magnetische Dipole (ungepaarte Elektronen oder Kernspins) enthalten sind.

Über die Lage der Resonanzfeldstärke bei vorgegebener Frequenz, mit dem g-Faktor als Proportionalitätsfaktor und damit als aussagekräftigem Meßwert sowie über die

Hyperfeinwechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit Atomkernen, welche ebenfalls einen Spin besitzen können, charakterisiert durch die Kopplungskonstante A , ist es bei gut aufgelösten Spektren möglich, den Oxidations- und Spinzustand und unter besonders günstigen Umständen, z. B. bei Messungen an Einkristallen, auch feinere Details der Koordinationsumgebung von Metallzentren festzulegen. Der Wert des g -Faktors beträgt hierbei nicht 1 sondern aufgrund der *magnetischen Anomalie* des rotierenden Elektrons $2,000 \pm 0,05$.

Verbindungen des vierwertigen Vanadiums (d^1 -Systeme), bei denen sich das ungepaarte Elektron im Grundzustand je nach Komplex-Geometrie im $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital oder im $3d_{z^2}$ -Orbital aufhält, dessen Bahngrundzustand damit jeweils weit genug von anderen Bahnzuständen separiert ist, sind dieser Untersuchungsmethode vor allem in Lösung sehr gut zugänglich. Insbesondere oktaedrische, pyramidale und trigonal-prismatische Komplexe, die die Vanadyleinheit (VO^{2+}) enthalten, sind bisher ausgesprochen gründlich untersucht worden. Obwohl sich die g -Faktoren kaum voneinander unterscheiden, reagiert die Hyperfeinkopplung zwischen ungepaartem Elektron und Vanadium-Kern-Spin hingegen sehr empfindlich auf die chemische Umgebung, d.h. die koordinierenden Atome und die Komplexgeometrie [64, 75].

Durch die magnetische Wechselwirkung zwischen ungepaartem Elektron und dem Vanadium-Kern mit einem Kernspin von $I = 7/2$, sollten in isotropen Spektren erwartungsgemäß Hyperfeinstrukturen mit $2I + 1 = 8$ Linien beobachtet werden können.

Die Qualität der ESR-Spektren ist abhängig vom Lösungsmittel, der gewählten Meßtemperatur und der Konzentration der paramagnetischen Substanz, die auch nicht zu groß sein darf, da sonst die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins zu breiten, schlecht aufgelösten Signalen führt; idealerweise liegen die Konzentrationen der Proben bei etwa 5 mM. Auch scheint die Geometrie der untersuchten Koordinationsverbindung einen Einfluß auf die Güte der Spektren zu haben. So ist das Spektrum von **2d** (Abb. 22) mit vermutlich Oktaeder-Geometrie gut aufgelöst, während die Untersuchung der tetragonal-pyramidalen Verbindung **2e** (Abb. 23) bei exakt gleichen Meßbedingungen zu einem deutlich schlechteren, weniger aufgelösten Spektrum führte. Verbindungen mit tetragonal-pyramidaler Geometrie sind häufig gerüstflexibel, wobei ein trigonal-bipyramidaler Zustand durchlaufen wird, in dem die Halogen-Atome neben ihrer eigentlichen cisoiden Anordnung wohl auch trans-Positionen einnehmen können. Zudem ist in diesen Verbindungen die sechste Koordinationsstelle noch vakant und es können Gleichgewichte mit einem Lösungsmittelkomplex vorliegen. Der g -Faktor der Verbindungen, welcher üblicherweise für vergleichbare Komplexe zwischen 1,95 und 2,05 liegt [30, 75],

ändert sich erwartungsgemäß mit unterschiedlichen Ligandensystemen am Vanadium nur wenig; stärker beeinflusst wird dagegen der Aufspaltungsfaktor A_0 . Grundsätzlich gilt: Je stärker ein Ligand das ungepaarte Elektron zu delokalisieren vermag, desto kleiner ist der Aufspaltungsfaktor A_0 . Beim Übergang von Vanadyl-Komplexen zu den entsprechenden Halogen-Verbindungen findet man, bei gleichen Stützliganden, aufgrund der offensichtlich besseren Delokalisierung des Elektrons tatsächlich kleiner werdende Werte für A_0 (siehe Tab. 7), wobei die Stärke der Delokalisierung bei den Chloro-Liganden augenscheinlich größer ist als bei Bromo-Liganden. Interessanterweise zeigen die Brom-Verbindungen hier die auffällige Tendenz zu größeren g-Faktoren im Vergleich zu den Chlorverbindungen, ein Effekt, der jedoch durch detaillierte Untersuchungen an vergleichbaren Systemen nicht wiedergefunden wird [75a].

Substanz	Lösungsmittel	g-Faktor	A_0 [G]
VO(salen) [75a]	CHCl ₃	1,98	92,3
VCl ₂ (salen) [30]	CHCl ₃	1,95	76
VBr ₂ (salen) 2d	CH ₂ Cl ₂	1,99	77
VCl ₂ (sal-leu) 2e	CH ₂ Cl ₂	1,97	103
VBr ₂ (sal-leu) 2b	CH ₂ Cl ₂	2,00	107
VCl ₂ (van-his) 2h	CH ₂ Cl ₂	1,99	103
VCl ₂ (van-N-his) 2i	CH ₂ Cl ₂	1,98	56

Tab. 7: ESR-spektroskopische Daten von Vanadium(IV)-Komplexen

Sehr auffällig ist der extrem kleine Aufspaltungsfaktor für Verbindung **2i** von 56 G, der darauf schliessen läßt, daß hier nicht nur ein Ersatz von Oxo- und Aqua-Ligand durch zwei Chloro-Liganden stattgefunden haben kann. Möglicherweise liegt hier doch keine, wie erst vermutet, ionische Verbindung mit einem Chlorid-Gegenion vor, sondern wie in Abb. 21 gezeigt, ein Vanadium-Komplex mit drei Chloro-Liganden, von denen zwei transständig zueinander stehen. Im IR-Spektrum, sind diese beiden Verbindungen nicht zu unterscheiden, da auch drei Chloro-Liganden, von denen zwei in trans-Position stehen, lediglich zwei V-Cl-Banden erzeugen. Mit der Koordination von drei Chlor-Atomen an das Vanadium, von denen zudem zwei die axialen Positionen einnehmen, läßt sich der außergewöhnlich kleine Aufspaltungsfaktor durchaus in Einklang bringen, wenn auch eine endgültige Klärung der Struktur nur durch eine Röntgenstrukturanalyse erfolgen kann. Setzt man zur Herstellung von

2i statt der üblichen drei nur zwei Äquivalente Acetylchlorid ein, so erhält man kein reines isolierbares Produkt, das mit dem hier erhaltenen verglichen werden könnte.

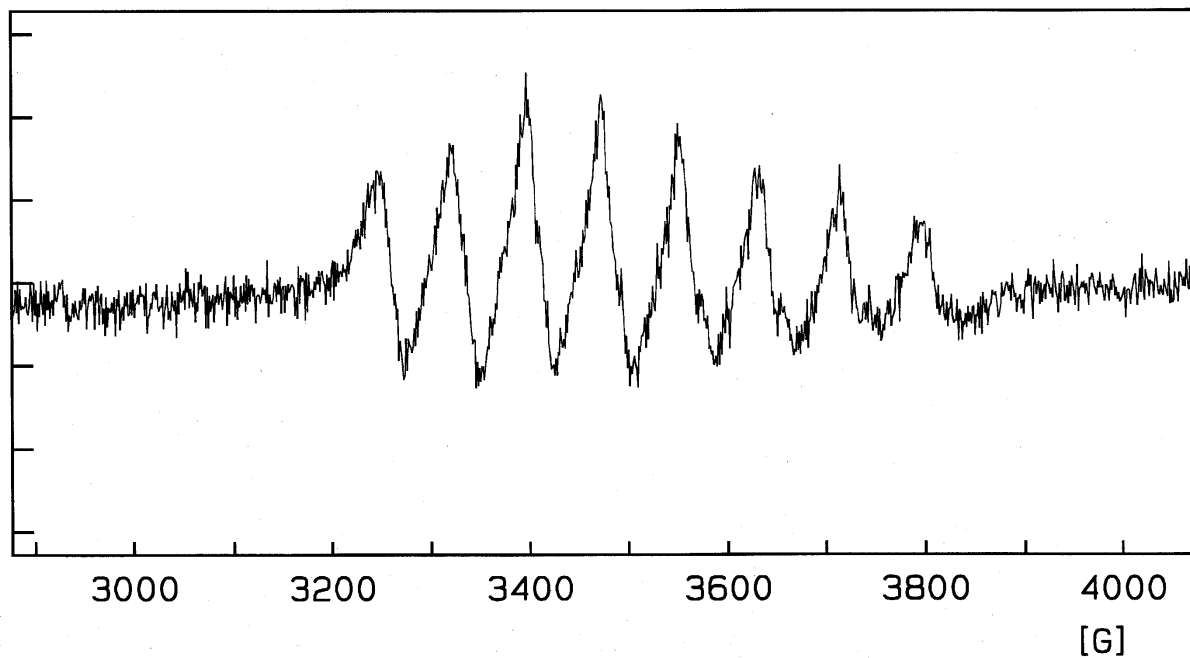


Abb. 22: ESR-Raumtemperaturspektrum von **2d** in CH_2Cl_2

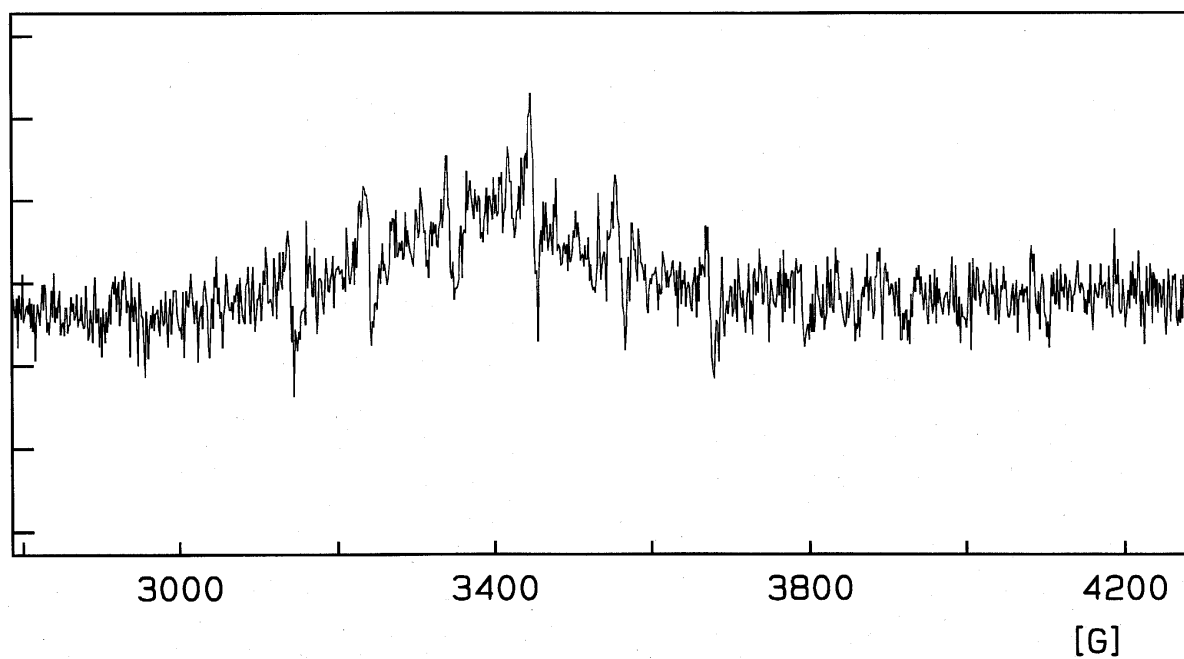


Abb. 23: ESR-Raumtemperaturspektrum von **2e** in CH_2Cl_2

1.3. Citrat- und Homocitrat-Komplexe von Vanadium(IV)

Komplexe des Vanadiums mit Homocitrat sind insofern von Interesse, als sie einen Aspekt der Vanadiumnitrogenase aus z.B. *Azotobacter vinelandii* und *Azotobacter chroococcum* modellieren, dessen Bedeutung auch heute nur ungenügend verstanden wird [38]. Die Nitrogenasen sind komplexe Enzyme, die aus zwei Proteinen bestehen, wobei das Fe Protein vermutlich als Elektronen-Lieferant für das substratreduzierende Protein (FeMo im Falle der am häufigsten gefundenen Molybdännitrogenase, FeV für die Vanadium-Nitrogenase) dient [76].

Das Homocitrat ist in allen drei bisher bekannten Nitrogenasen, also auch in der unter normalen Umständen bzw. Umwelteinflüssen gebildeten Molybdännitrogenase und der am seltensten exprimierten, nur Eisen enthaltenden alternativen Nitrogenase an das aktive Zentrum des substratreduzierenden Proteins, also an Molybdän, Vanadium oder Eisen gebunden, seine Aufgabe ist jedoch bisher nicht vollständig geklärt [38, 77].

Eine ganze Reihe anderer Carbonsäuren mit jeweils unterschiedlicher Substratspezifität konnte erfolgreich in das MoFe Protein eingebaut werden, jedoch wird nur mit eingebundenem Homocitrat ein voll aktiver Cofaktor erhalten, der in der Lage ist, elementaren Stickstoff selbst (also nicht nur Verbindungen des Stickstoffs) zu reduzieren [78].

Um die Rolle des Homocitrates besser verstehen zu können, sollten Verbindungen hergestellt werden, in denen die zweizählige vicinale Koordination der Hydroxy- und der mittelständigen Carboxy-Gruppe an ein Vanadium-Zentrum verwirklicht ist.

Da die Ausgangsverbindung Homocitratlacton relativ teuer ist, wurden mittels Einsatz der sehr viel billigeren Citronensäure verschiedene Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Reaktionszeit und -temperatur) untersucht und optimiert bevor versucht wurde, Homocitrat selbst umzusetzen. Zudem konnten Homocitrat- und Citratverbindungen miteinander verglichen werden, was jedoch keine Schlußfolgerungen zuließ, warum die Nitrogenasen nur mit gebundenem Homocitrat ihre volle Aktivität erreichen. Solche Unterschiede sind wohl auch mit Wechselwirkungen zwischen Homocitrat und der Peptidkette verbunden, die hier nicht modelliert werden konnten.

Um eine zweizählige vicinale Koordination von Citronensäure und Homocitronensäure zu erzwingen, wurden deren terminale Säuregruppen mittels Methanol verestert und damit geschützt. Die Bereitschaft des Diesters zur Koordination an das Vanadium wurde durch Umsetzung mit $\text{VO}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ getestet, wobei eine Reduktion des Vanadium(V) zu Vanadium(IV) erfolgte, wie bei der Umsetzung von Vanadium(V)-Verbindungen mit

Carbonsäuren, die kaum auszuschließende Wasserspuren enthalten, keineswegs ungewöhnlich ist [79]. Die Koordinationsbereitschaft des Citronensäuredimethylesters an Vanadium konnte jedoch bestätigt werden. Aufgrund der Elementaranalyse, und im Vergleich mit den bisher veröffentlichten, fast ausschließlich zweikernigen Komplexen des Vanadiums mit Citrat-Liganden wird der in Abb. 24 gezeigte Strukturvorschlag gemacht.

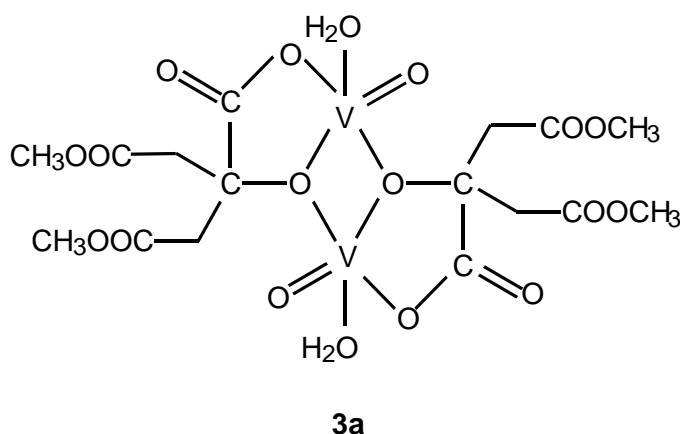


Abb. 24: Strukturvorschlag für **3a**

Das eigentliche Ziel war jedoch die Umsetzung von Dihalogen-Schiffbase-Komplexen des Vanadium(IV) zu Citrat- bzw. Homocitrat-Schiffbase-Komplexen. Hierzu wurden die vicinalen Hydroxy- und Carboxy-Gruppen der Diesterverbindungen mittels Butyllithium lithiiert und somit aktiviert, was sich für Umsetzungen mit Halogenverbindungen anbietet. Der Einsatz des nicht aktivierten Citronensäuredimethylesters führte zu schlechteren Ausbeuten und verunreinigten Produkten, obwohl hier nicht das Problem der Abtrennung von entstandenem Lithiumhalogenid auftritt. Da Lithiumbromid auch in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Diethylether löslich ist und Lithiumchlorid nicht, ist es günstiger, von den Dichloroschiffbasenkomplexen des Vanadiums auszugehen. Als Lösungsmittel eignet sich besonders gut das aprotische Dichlormethan mit einer Siedetemperatur von 40° C. Dichlorethan wurde versuchsweise verwendet, um höhere Reaktionstemperaturen (Siedetemperatur = 83° C) bei der Präparation unter Rückfluß zu erhalten, was sich im nachhinein jedoch als überflüssig bzw. sogar als schädlich erwies. Das deutlich polarere Acetonitril ist als Lösungsmittel für diese Umsetzungen nicht geeignet, da bei dessen Verwendung die Abtrennung des Lithiumsalzes problematisch ist und keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten. Darüber hinaus kommt es vermutlich zu keiner vollständigen Umsetzung.

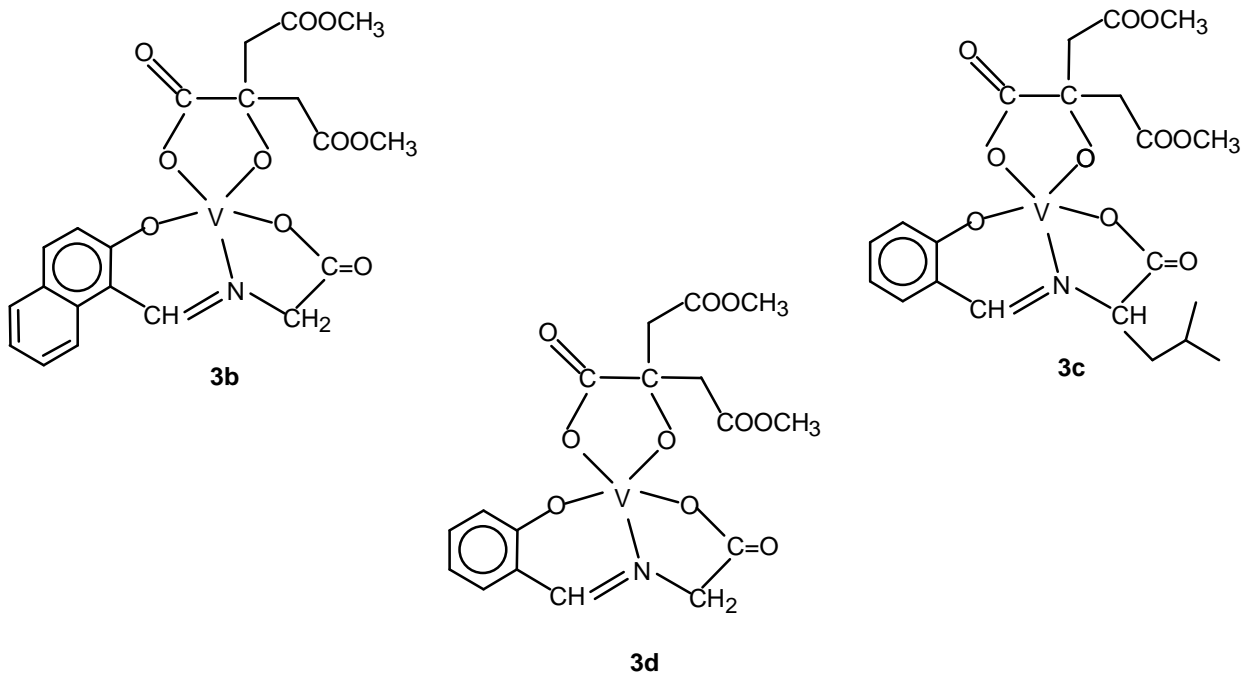


Abb. 25: Citrat-Schiffbasekomplexe von Vanadium(IV) **3**

Bei der Umsetzung von $\text{VBr}_2(\text{salen})$ mit Citronensäuredimethylesterdilithiumsalz in Acetonitril fiel neben einem nicht zu identifizierenden Produktgemisch eine größere Menge an relativ großen, schwarzen Kristallen an, die sich mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse als $\text{VO}(\text{salen}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ identifizieren ließen. Aufgrund der sehr guten Elementaranalyse von $\text{VBr}_2(\text{salen})$ und der doch recht großen Menge an entstandenem $\text{VO}(\text{salen}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kann ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei um ausschließlich aus Verunreinigungen des $\text{VBr}_2(\text{salen})$ mit seinem Edukt $\text{VO}(\text{salen})$ stammende Moleküle handelt. Man muß also annehmen, daß der hier ans Vanadium gebundene Oxo-Sauerstoff aus dem Citronensäuredilithiumsalz stammt oder aus durch unsaubere Arbeitsweise in das Reaktionsgemisch gelangtem Luftsauerstoff. Die zweite Erklärung ist dabei wohl wahrscheinlicher und zudem einfacher zu verstehen aber natürlich auch weniger interessant und damit unbefriedigender. Stammt der Oxo-Sauerstoff aus dem Citronensäuredilithiumsalz, so müßte dies mit einer Reduktion der mittelständigen Carboxylatgruppe einhergegangen sein.

Es wurden mehrere Versuche unternommen, die Vanadiumverbindungen mit koordiniertem Citrat zur Kristallisation zu bringen. Dies scheint, wenn man die geringe Zahl derartiger publizierter Röntgenstrukturen bedenkt, generell schwierig zu sein und war auch hier leider nicht möglich.

Die Umsetzung des Homocitronensäuredimethylesterdilithiumsalzes erfolgte schließlich in Dichlormethan bei RT unter 60stündigem Rühren. Es wurde nur eine Homocitratverbindung hergestellt, diese jedoch in einer ausreichenden Menge, um sie in mehreren verschiedenen Ansätzen (Diffusionsapparatur, verschieden konzentrierte Lösungen und unterschiedliche Temperaturen, Impfung mit kristallinem Edukt) zur Kristallisation zu bringen. Leider auch hier erfolglos.

Bei dem Versuch, durch langsame Diffusion gesättigter Lösungen der Edukte (**2e** und Homocitronensäuredimethylesterdilithiumsalz) ineinander die Kristallisation herbeizuführen, konnte trotz rascher Vermischung zu einer hellbraunen Lösung über mehrere Wochen ein Farbenspiel beobachtet werden. Nach etwa vier Wochen hat sich die anfangs hellbraune Lösung mittelgrün gefärbt, und es ist eine geringe Menge eines hellen Pulvers (vermutlich LiCl) ausgefallen. Nach insgesamt 7 Wochen ist die Lösung kurzzeitig (etwa einen Tag lang) blau gefärbt und nimmt schließlich ihre endgültige dunkelbraune Farbe (wie in den übrigen Ansätzen unter Rühren schon nach kurzer Zeit) an, wobei die Menge des Niederschlages noch zugenommen hat. Dies läßt darauf schließen, das die Bildung der Citrat-Vanadium-Komplexe über mehrere Stufen verläuft und vermutlich mit einer einzähnigen Koordination der gewöhnlich reaktionsfreudigeren Carboxy-Gruppe beginnt und daß es wohl vorübergehend zu einer dimeren, vermutlich gemischt-valenten (blauen) Verbindung kommt.

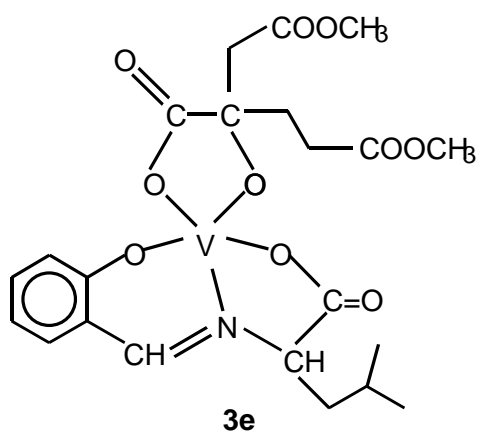


Abb. 26: Strukturvorschlag für $[V(IV)\{O^- \text{-homocitronensäure-1,6-dimethylester-O}^-\} \{N\text{-}(2\text{-oxidosalicylidene})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ **3e**

Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte hauptsächlich mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse, es wurden aber auch ESR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen sowie Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt.

Die charakteristischen Daten in den Infrarotspektren der Verbindungen **3b** bis **3e** sind die Schiffbasen-Banden, die weitgehend denen der Edukte entsprechen, die Absorptionen der Estergruppen, sowie das Fehlen der V-Halogen-Banden. In Verbindung **3a** sind die entscheidenden Banden die V=O-Absorption sowie die Hydroxy- und Carboxylat-Schwingungen.

	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sy}}$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Ester})$
3a	1001		1592	1364	1149	1740
3b		1618	1601	1362, 1339	1143	1737
3c		1629	1629	1384	1153	1735
3d		1634	1661, 1610	1395, 1371	1126	1729
3e		1626	1601	1369, 1336	1151	1724

Tab. 8: IR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3** in cm^{-1}

Obwohl die NMR-Spektroskopie bei den Vanadium(IV)-Verbindungen nicht zu den gebräuchlichsten Charakterisierungsmethoden gehört, wurden von **3c**, **3d** und **3e** $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 aufgenommen, die einander recht ähnlich bzw. bei **3c** und **3e** nahezu identisch sind. Die Signale der Methyl-Gruppen zeigen sich als Multiplett bei etwa 1ppm, die der Methylen-Gruppen in einem recht breiten Signal bei 1,8 ppm und die der aromatischen Protonen als Multiplett bei 3,8 ppm. Auch hier findet also, ebenso wie in den Spektren der Verbindungen **2**, eine starke Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale statt. Lediglich das Imin-Proton, das in dem Spektrum von **3c** und **3e** wie auch in den Spektren von **2b**, **2d** und **2e** bei 5,3 ppm liegt, kann in dem Spektrum von **3d** nicht detektiert werden. Eine Auflösung der Multipletts und damit eine Bestimmung der Kopplungskonstanten ist in all diesen Spektren nicht möglich.

ESR-Spektren wurden von **3c** und **3e** aufgenommen mit Werten für den g_{iso} -Faktor von 2,002 bzw. 2,003, die damit etwas höher liegen als der für die Dihalogen-Ausgangsverbindung **2e** mit 1,97, aber niedriger als der Wert von 2,047 für das vergleichbare, da ebenfalls eine vicinale Hydroxy- und Carboxy-Koordination enthaltende V(salen)(benzilal) [31]. Dies liegt

möglicherweise daran, daß das vierzählige und starrere Salen eine etwas andere Koordinationsgeometrie erzwingt als die flexibleren dreizähligen Schiffbase-Liganden. Der g_{iso} -Faktor für eine weitere ähnliche Verbindung $(NH_4)[VO\{HOC(Et)_2COO\}\{OC(Et)_2COO\}]$ wiederum liegt mit 1,973, wie auch die g_{iso} -Faktoren vergleichbarer Verbindungen, deutlich niedriger als die hier gemessenen [43, 80]. Der Aufspaltungsfaktor A_{iso} wird für diese Verbindung mit 86,83 G angegeben, der für $V(salen)(benzilat)$ mit 99,05 G, während für **3c** 87,65 G und für **3e** 89,74 G gemessen wurden. Die Hyperfeinkopplungskonstante der Ausgangsverbindung **2e** (103 G) ist deutlich größer als die der Produkte **3c** und **3e**. Die koordinierten Hydroxy- und Carboxy-Gruppen zeigen hier also ein ausgeprägteres Delokalisierungsvermögen für das ungepaarte Elektron als die Halogenliganden, wenn man sich auf die Ergebnisse der ESR-Messungen bezieht. Im Vergleich von $V(salen)(benzilat)$ mit $VCl_2(salen)$ ($A_{iso}=76$ G [30]) beobachtet man jedoch den genau entgegengesetzten Effekt, was vermutlich mit der jeweiligen Komplex-Geometrie zusammenhängt. Bei $VCl_2(salen)$ handelt es sich um einen Komplex mit annähernd ideal oktaedrischer Geometrie, während im $V(salen)(benzilat)$ Verzerrungen der Oktaedergeometrie auftreten, weil zwei transständige Chloro-Liganden durch das zweizählige Benzilat ersetzt wurden. Möglicherweise ist das hier gefundene besondere Delokalisierungsvermögen von Citrat- und Homocitrat-Liganden auch ein Hinweis auf die Bedeutung des Homocitrat-Liganden in der Vanadium-Nitrogenase.

1.3.1. Suszeptibilitätsmessungen

Substanzen, in denen ungepaarte Elektronen vorhanden sind, sind paramagnetisch. Die Stärke des Magnetismus ist abhängig von der Anzahl der ungepaarten Elektronen. Zwei Effekte tragen zum Paramagnetismus bei: der Spin der ungepaarten Elektronen und die Bahnbewegung dieser Elektronen. Der Spinanteil ist davon der bedeutendere, der Anteil durch die Bahnbewegung ist oft vernachlässigbar. Ebenfalls in der betrachteten Substanz vorhandener Diamagnetismus ist generell um zwei bis vier Zehnerpotenzen kleiner als der Paramagnetismus und wird deshalb von diesem weitgehend überdeckt.

Suszeptibilitätsmessungen dienen in erster Linie dazu, festzustellen, wie viele ungepaarte Elektronen eine paramagnetische Substanz enthält, deren magnetisches Moment (μ_{eff}) sich abhängig von der Anzahl der ungepaarten Elektronen (n) mit dem Gesamtspin $S = n \cdot 1/2$ zu

$$\mu_{eff} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$$

ergibt. Diese Methode ist also vor allem für die Unterscheidung von low- und high-spin-Komplexen oder für die Bestimmung der Oxidationszahl von Nutzen, was für Vanadium(IV)-Verbindungen als d^1 -System irrelevant ist. Untersucht werden kann jedoch, inwieweit die Bahnmomente abhängig von der chemischen Umgebung des Vanadiums eine Rolle spielen. Im Allgemeinen sollten die gemessenen Werte für die magnetischen Momente bei oder gegebenenfalls etwas oberhalb des für Vanadium(IV)-Verbindungen mit einem ungepaarten Elektron erwarteten spin-only-Wertes von $\mu_{eff}=1,73$ BM (mit $S=1/2$) liegen. Es gibt jedoch auch so außergewöhnliche Fälle wie den oxo-verbrückten V(IV)-Komplex $[(\text{tpaVO})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$, der aufgrund einer starken antiferromagnetischen Kopplung keinen Paramagnetismus mehr zeigt [81].

Es gibt im wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Messung der Suszeptibilitäten:

Zum einen ist dies die Messung mit einer Magnetwaage. Dabei wird die paramagnetische Substanz in ein 4 mm ESR-Röhrchen eingewogen und anschließend möglichst dicht geschüttet. Dieses Röhrchen wird dann in ein permanentes magnetisches Feld innerhalb der Gouy'schen Waage gehalten und die Masse R' [g] in Abhängigkeit von den magnetischen Eigenschaften der Probe direkt abgelesen. Auf gleiche Weise wird die Masse für R_0' [g] des gleichen Röhrchens ohne Substanz ermittelt.

Daraus läßt sich nach folgender Formel die Massensuszeptibilität berechnen:

$$X_g = \frac{c \cdot l \cdot (R' - R_0')}{10^9 m}$$

Mit X_g = Massensuszeptibilität in g^{-1}

$$c = 1,214 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

l = Höhe der Substanz in dem 4 mm Röhrchen in cm

R' = gemessenes Gewicht des Röhrchens mit Substanz in g

R_0' = gemessenes Gewicht des Röhrchens ohne Substanz in g

m = Einwaage der Substanz in das Röhrchen in g

Die molare Suszeptibilität ergibt sich daraus mit M = molare Masse zu:

$$X_{mol} = Xg \cdot M$$

Das magnetische Moment einer mit der Magnetwaage untersuchten Verbindung ergibt sich schließlich aus folgendem Zusammenhang:

$$\mu_{eff} = \frac{3kT \cdot X_{mol}}{N_L \cdot \mu_B^2}$$

mit $k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ J/K (Boltzmann-Konstante)

$T = 298$ K

$N_L = 6,0225 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ (Loschmidt-Konstante)

$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T (Bohrsches Magneton)

Diese Methode erfordert eine relativ große Menge an Substanz, die zudem auch nicht zu luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sein darf, da man zum Festklopfen der Substanz doch recht grob mit dem Probenröhrchen hantieren muß. Dafür ist der Meßfehler hier nur von wenigen Komponenten, nämlich der Waage selbst, der Einwaage und der Messung der Füllhöhe abhängig.

Eine weitere Methode ist die Ermittlung der Suszeptibilitäten in einem NMR-Experiment.

In Lösung vorhandene paramagnetische Teilchen erzeugen im Magnetfeld eines Kernresonanzgerätes ein Gegenfeld. Dieses Gegenfeld ruft in der Probe eine Erniedrigung des angelegten äußeren Feldes hervor. Um also die für die Resonanz notwendige Feldstärke zu erreichen, muß die effektive Felderniedrigung durch die paramagnetische Substanz durch eine entsprechende Erhöhung des äußeren Feldes kompensiert werden. Die daraus resultierende Signalverschiebung gegenüber dem reinen Lösungsmittel entspricht dann dem Gegenfeld und ist abhängig von der Suszeptibilität bzw. dem magnetischen Moment und der Konzentration der gelösten paramagnetischen Substanz [82].

Unter der zulässigen Vernachlässigung von Lösungsmittelsuszeptibilität und Dichtedifferenzen ergibt sich folgende Beziehung:

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

Mit μ_{eff} = magnetisches Moment [BM]

A = Proportionalitätsfaktor abhängig von Temperatur, Arbeitsfrequenz, Feld usw.

c = Konzentration der Substanz [mol/l]

T = Temperatur [K]

Δppm = zusätzliche chemische Verschiebung eines beliebigen Signals des Lösungsmittels

Die Konstante A ist dabei für jede Meßreihe neu zu bestimmen, indem paramagnetische Substanzen mit bekannten magnetischen Momenten vermessen werden.

Die zu untersuchende Substanz wird direkt in das 5 mm Proberöhrchen eingewogen und dazu werden 0,4 ml eines geeigneten Lösungsmittelgemisches (s.u.) gegeben. In diese Lösung werden koaxial eingeschmolzene Lösungsmittel-Vergleichs-Röhrchen mit dem Lösungsmittel der gleichen Zusammensetzung gebracht. Im allgemeinen werden 1H -NMR-Spektren aufgenommen, es kann jedoch jeder beliebige Kern des Lösungsmittels untersucht werden. Man erhält dann Spektren, in denen jedes Signal des Lösungsmittels doppelt vorkommt und kann die Differenz der chemischen Verschiebung direkt ablesen. Als Beispiel wird das Spektrum einer Messung des Standards $K_3Fe(CN)_6$ in Abb. 27 gezeigt, da hier der Effekt am deutlichsten und ohne zusätzliche Signale der paramagnetischen Substanz selbst zu beobachten ist.

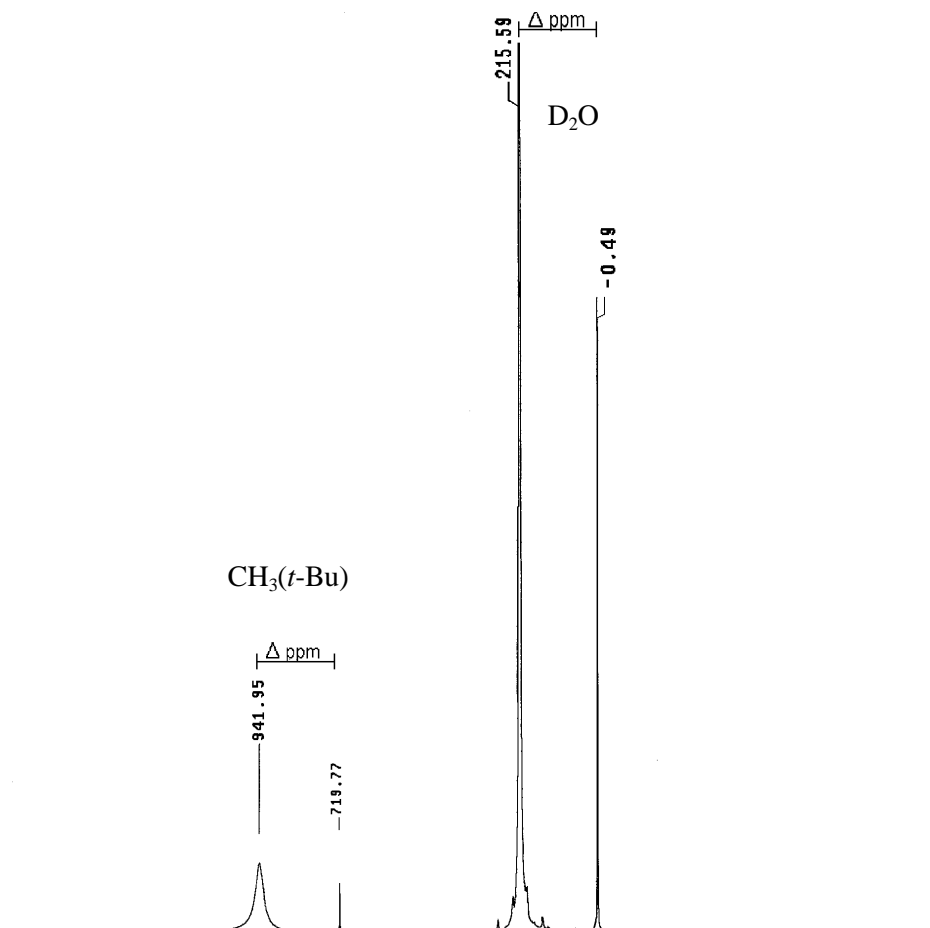


Abb. 27: ¹H-NMR-Spektrum zur Messung der Suszeptibilität von K₃Fe(CN)₆ (Standard; 9,42 mg/ml in 5% iger *t*-Bu/D₂O-Lösung)

Jede Probe wurde dreimal vermessen, um die Einwaagefehler zu verringern. Zur Bestimmung des Eichstandards wurden Spektren der Lösungen von NiCl₂ und K₃Fe(CN)₆ im Lösungsmittelgemisch D₂O mit 5% *tert*-Butanol aufgenommen. Für die in unpolaren Lösungsmitteln besser löslichen Proben wurde ein Gemisch von CDCl₃ und 5% CH₂Cl₂ verwendet; der Anteil nicht deuterierten Lösungsmittels kann stark variiert werden, wurde hier aber stets bei etwa 5% gehalten.

Für die Konzentration haben sich Werte von ca. 10 mg/ml, falls erreichbar, als ideal erwiesen. Diese Methode erfordert eine relativ hohe Löslichkeit der untersuchten Substanz, sowie deren Beständigkeit gegenüber dem Lösungsmittel. Zudem sind die auftretenden Meßfehler von vielen Faktoren, wie Einwaage, Abmessung des Lösungsmittels und Gerätspezifitäten, abhängig und damit vergleichsweise groß. Die großen Vorteile hierbei sind vor allem der sehr

geringe Substanzbedarf, die auch unter komplettem Luftausschluß durchführbare wenn auch aufwendige Präparation und die mögliche Verwendung verschiedenster Lösungsmittelmischungen je nach Anforderung der Substanz. Sie wurde hier vor allem dann angewendet, wenn nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand.

Die Wert der Konstante A ändert sich zwischen den Messreihen zum Teil um bis zu 7% des Mittelwertes, der zu $5,35 \cdot 10^{-3}$ bestimmt wurde. Aus diesem Grund wurden die Eichlösungen jeweils zu Beginn, in der Mitte und am Ende jeder Messreihe vermessen, doch auch hier lag die Abweichung noch bei durchschnittlich 5%, was bei einem Vergleich der ermittelten Suszeptibilitäten berücksichtigt werden muß.

Die gemessenen magnetischen Momente sind in Tabelle 9 aufgeführt.

	Methode	μ_{eff} [BM]
1b (VO(sal-Leu))	Gouy'sche Waage	1,92
1c (VO(sal-Gly))	Gouy'sche Waage	1,89
2d (VBr ₂ (salen))	¹ H-NMR (in 5% iger CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ -Lösung)	1,70
2e (VCl ₂ (sal-Leu))	Gouy'sche Waage	1,98
2e (VCl ₂ (sal-Leu))	¹ H-NMR (in 5% iger CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ -Lösung)	1,82
3c (V(Cit)(sal-Leu))	¹ H-NMR (in 5% iger CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ -Lösung)	1,77
3e (V(Hci)(sal-Leu))	¹ H-NMR (in 5% iger CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ -Lösung)	1,80

Tab. 9: Magnetische Momente von Vanadium(IV)-Verbindungen

Auffällig an den oben angegebenen Werten ist sicherlich, daß die Messungen mit der Magnetwaage durchweg größere magnetische Momente ergaben als die NMR-Messungen, auch bei der Vermessung identischer Substanz **2e**. Dies kann zum einen daran liegen, daß bei Festkörpermessungen Kristalleigenschaften wie gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen eine Rolle spielen oder auch schlicht an einer fehlerhaften Eichung der Waage, deren Anzeige zudem bei jeder Messung doch beträchtlich schwankte. Die Ergebnisse der NMR-Experimente sind ebenfalls mit Vorsicht zu betrachten, da bei einem Fehler von 5% der tatsächliche Wert z.B. für **3c**, der mit 1,77 BM angegeben wird, zwischen 1,68 und 1,86 BM liegen kann.

Für den oktaedrischen Komplex VBr₂(salen) wurde das kleinste magnetische Moment ermittelt, das sogar noch unter dem spin-only-Wert von 1,73 BM liegt, was wohl eher auf

Meßfehler zurückzuführen ist. Für die übrigen Verbindungen wird eine weitestgehend tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie angenommen, und ihre magnetischen Momente übersteigen den spin-only-Wert, liegen aber größtenteils unter den Werten für vergleichbare trigonal-bipyramidale Komplexe, was sie auch sollten [83f].

Zusammenfassend kann man sagen, daß die ermittelten Suszeptibilitäten im Bereich der für ein d^1 -Vanadium(IV)-System erwarteten Werte liegen, die von der Koordinationsgeometrie und intermolekularen Wechselwirkungen beeinflußt werden [83]. Bei den Suszeptibilitäten, deren Werte den spin-only-Wert von 1,73 BM übersteigen, spielen offensichtlich die Bahnmomente, beeinflußt durch die Koordinationssphäre des Vanadiums, eine Rolle, was bereits untersucht worden ist und unter anderem auf die Planarität von Ligandensystemen oder die unterschiedliche Geometrie von Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 zurückgeführt wurde, wobei trigonal-bipyramidale Verbindungen größere Suszeptibilitäten aufweisen als tetragonal-pyramidale [83]. Eine allgemeine Tendenz abhängig von den koordinierenden Atomen, die kein Teil der Schiff'schen Base sind, kann aus den hier durchgeführten Messungen nicht abgeleitet werden.

1.3.2. Röntgenstrukturanalyse von VO(salen)·CH₃CN

Röntgenstrukturen von VO(salen) sind bereits veröffentlicht worden [74, 84]. Zum Vergleich wird hier eine Struktur der lösungsmittelfreien Verbindung herangezogen [84], in der zwei nahezu identische aber durch Symmetrioperationen nicht aufeinander abbildbare Moleküle in der Elementarzelle gefunden wurden. In beiden Strukturen befindet sich das zentrale Vanadium(IV)-Atom in einer tetragonal-pyramidalen Umgebung, deren Spitze der Oxo-Sauerstoff einnimmt. Die Bindungslängen und -winkel sind nahezu identisch. Den größten Unterschied weisen die Abstände des Vanadium zum Phenolatsauerstoff auf. Diese Werte liegen bei durchschnittlich 1,923 Å (VO(salen)) und 1,910 Å (VO(salen)·CH₃CN), was einer Abweichung um 0,67% entspricht.

In der Literatur werden für VO(salen) keine bemerkenswerten intermolekularen Wechselwirkungen angegeben und auch in VO(salen)·CH₃CN ist lediglich der intramolekulare Abstand zwischen dem Oxo-Sauerstoff O3 und dem Imin-Proton H7 von 2,294 Å bemerkenswert, vor allem auch deshalb, weil diese Wechselwirkung mit dem anderen Imin-Proton nicht stattfindet. Der Kohlenstoff C7 liegt 0,127 Å unter der Ebene O1-

O2-N2-N1; der Kohlenstoff C17 befindet sich mit 0,579 Å deutlich weiter von dieser Ebene und damit auch weiter vom Oxosauerstoff O3 entfernt, so daß das Imin-Proton H17 keine Wasserstoffbrückenwechselwirkung mit O3 ausbilden kann. Betrachtet man die Ebene O1-O2-N1, so stellt man fest, daß der Stickstoff N2 0,437 Å über dieser Ebene liegt, während der Stickstoff N1 sich 0,4401 Å unter der Ebene O1-O2-N2 befindet. Dies verdeutlicht die nicht planare, leicht verdrillte Form der Schiff'schen Base (siehe auch Abb. 29). Der Vektor O3→V1 steht fast senkrecht, in einem Winkel von 87,3°, zur Ebene O1-O2-N1-N2. Die Stellung der Oxo-Gruppe ist somit für die Wechselwirkung mit nur einem Imin-Pronton nicht ausschlaggebend.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O3	1,595 (1,589)	O1-V-O2	87,84 (86,92)
V-O2	1,910 (1,923)	O1-V-O3	104,68 (107,6)
V-O1	1,928 (1,924)	O1-V-N1	87,51 (87,18)
V-N1	2,059 (2,051)	O1-V-N2	151,41 (148,60)
V-N2	2,061 (2,056)	O2-V-O3	114,26 (112,42)
		O2-V-N1	137,84 (140,35)
		O2-V-N2	86,75 (86,91)
		O3-V-N1	107,45 (106,78)
		O3-V-N2	103,15 (103,16)
		N1-V-N2	77,97 (78,30)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungsparameter von VO(salen)·CH₃CN im Vergleich mit denen von VO(salen) [84] in Klammern; (die kompletten Tabellen inklusive Standardabweichungen finden sich im Experimentellen Teil, S. 140)

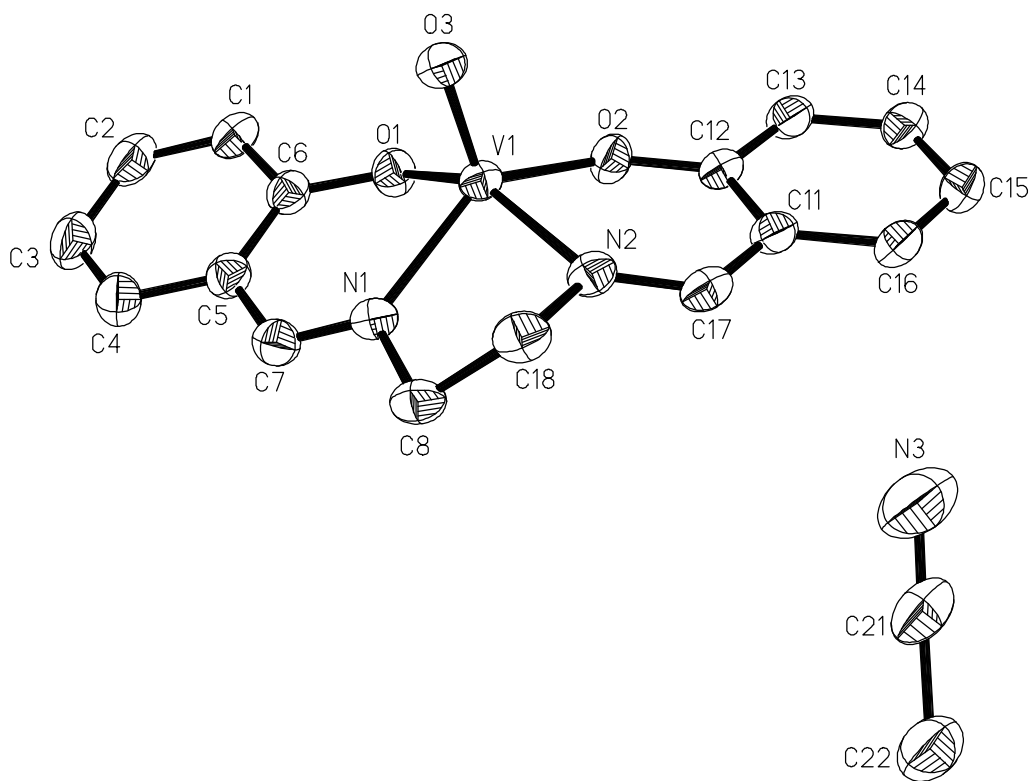


Abb. 28: ORTEP-Zeichnung von VO(salen)·CH₃CN

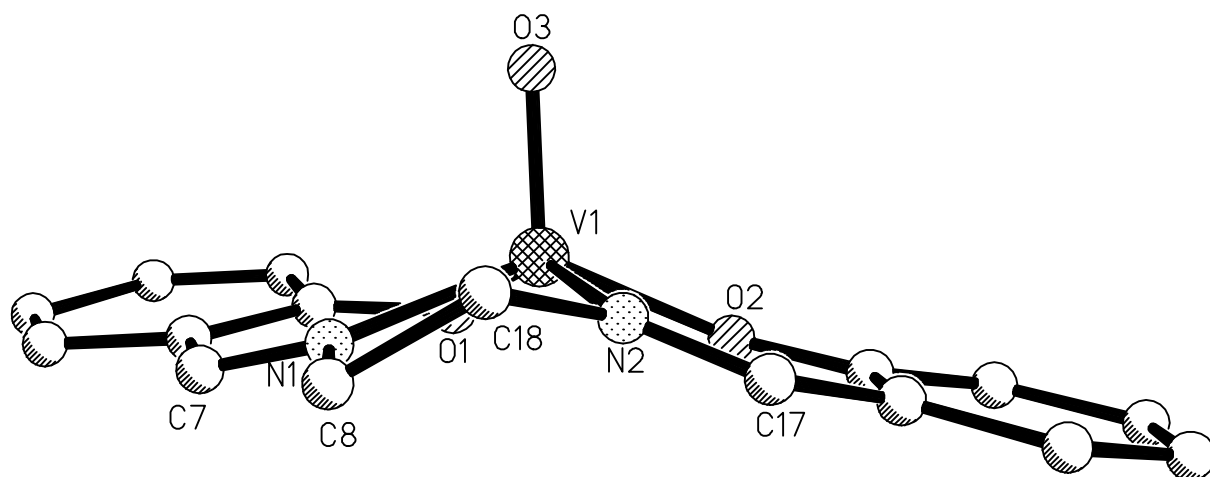


Abb. 29: ORTEP-Zeichnung von VO(salen) ohne Lösungsmittel CH₃CN; Blick auf die Kante der Ebene O1-O2-N1

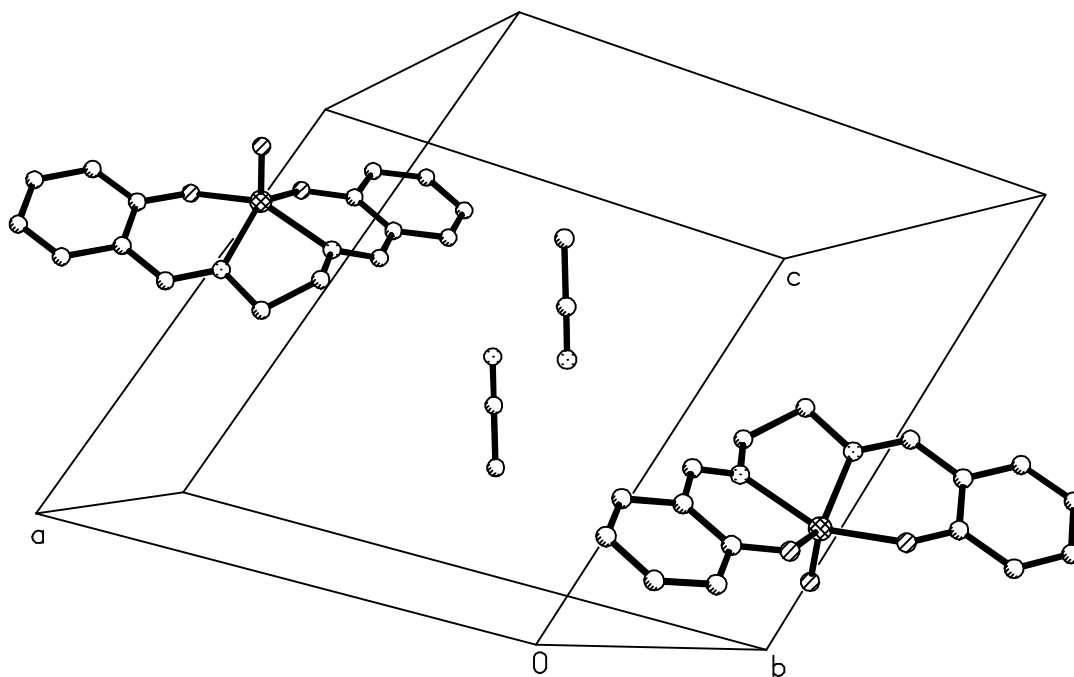


Abb. 30: Elementarzelle von VO(salen)·CH₃CN

O1	→ H1	2,636	intra	O2	→ H13	2,887	intra
	→ H18A	2,694	inter		→ H13	2,562	inter
					→ H8B	2,960	inter
O3	→ H13	2,812	intra	N3	→ H14	2,446	inter
	→ H7	2,294	intra		→ H17	2,608	inter
	→ H22A	2,462	inter		→ H1	2,833	inter
	→ H8B	2,872	inter		→ H2	2,926	inter

Tabelle 11: Wasserstoffbrückenwechselwirkungen [Å] von VO(salen)·CH₃CN;
dabei entspricht die Numerierung der Protonen der
Numerierung der Kohlenstoff-Atome, an die sie gebunden sind

2. Modelle für EXAFS-Untersuchungen zur Aufklärung des Bindungsmodus des Bromids in der vanadatabhängigen Bromoperoxidase

Vor allem auch dank der kürzlich gelösten Röntgenstruktur des Enzyms [19] ist die Struktur der vanadatabhängigen Bromoperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* (Abb. 31), die die Zwei-Elektronen-Oxidation von Bromid zu HOBr katalysiert, im Detail aufgeklärt und auch über den katalytischen Zyklus gibt es recht genaue Vorstellungen (Abb. 32 und 12 s. Einleitung).

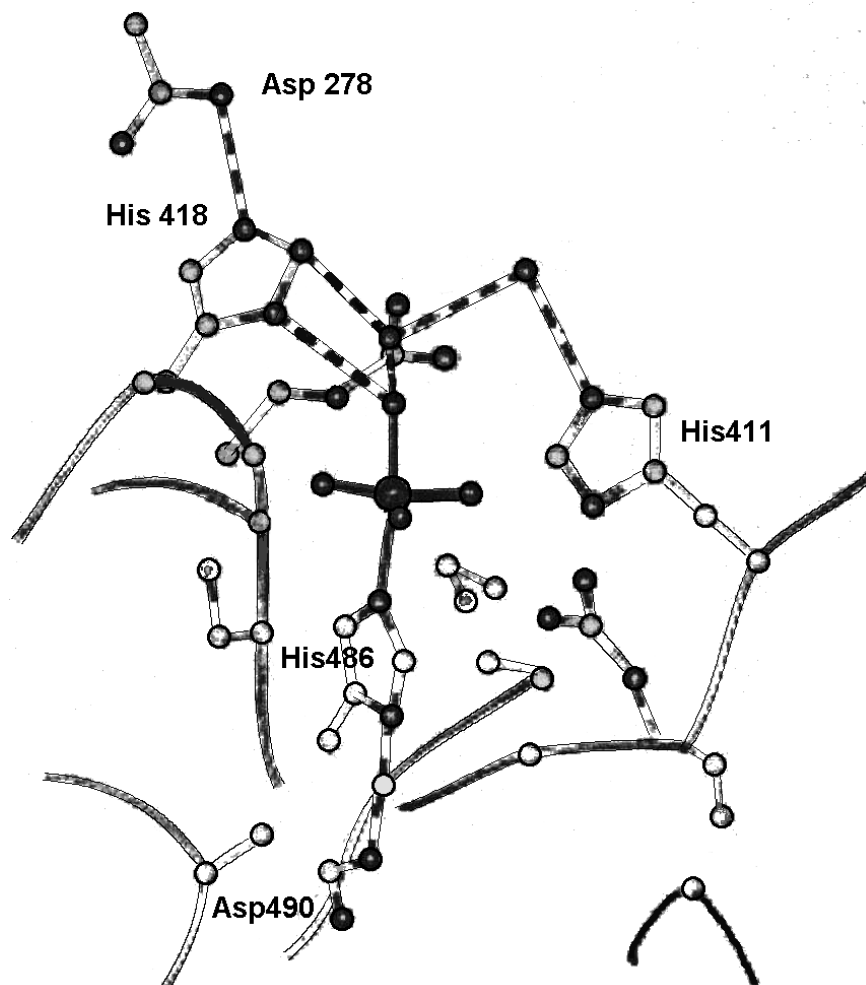


Abb. 31: Röntgenstruktur von *Ascophyllum nodosum*; katalytisches Zentrum mit Wasserstoffbrücken [19]

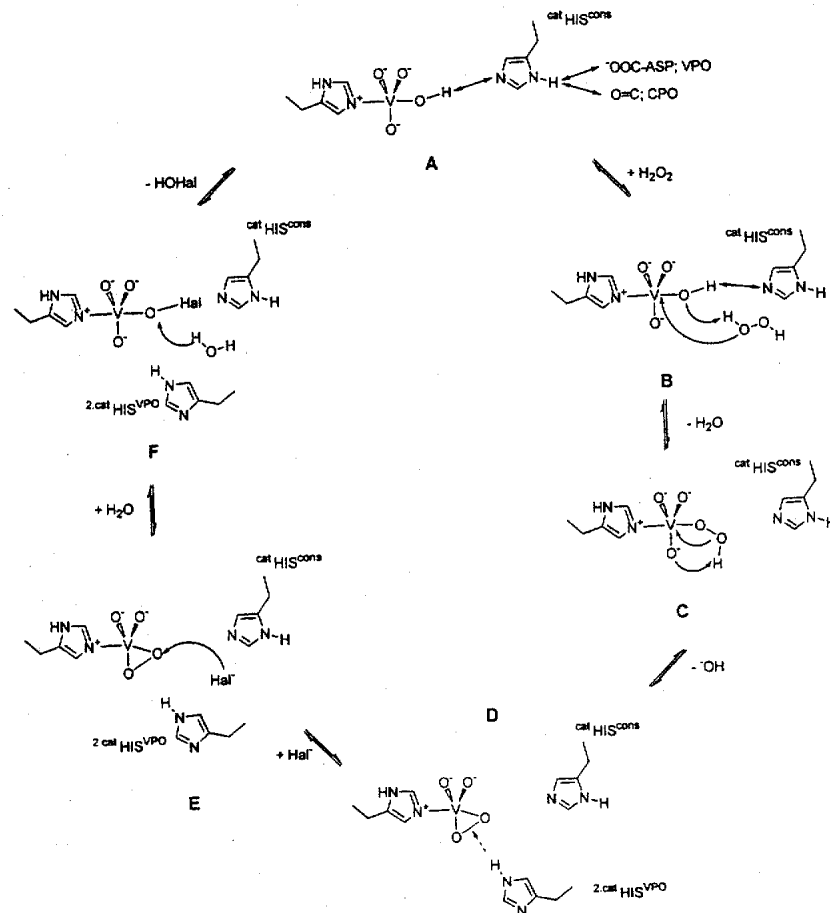


Abb. 32: Vorschlag für den katalytischen Zyklus in *Ascophyllum nodosum* [19]

Was jedoch nach wie vor unbekannt ist, ist der Bindungsmodus des Bromids an das katalytische Zentrum. Hierfür werden zwei Möglichkeiten diskutiert: zum einen die Bindung an einen Serin-Rest, durch Substitution der Alkoholfunktion, zum anderen an einen Histidin-Rest, also einen Imidazolyring. Um diesen Bindungsmodus aufklären zu können, sollten Brom- und Vanadium-EXAFS-Untersuchungen an Modellen und am Enzym selbst durchgeführt werden, die Aufschluß über die nähere chemische Umgebung des betrachteten Atoms geben. Als Modelle wurden Verbindungen verwendet, in denen sich das Brom in verschiedenen Koordinationssphären des Vanadium befindet, an das oder in dessen Nähe das Brom auch im Enzym gebunden sein muß. Dabei wird der kürzeste Abstand zwischen Brom und Vanadium durch eine direkte Bindung mit einem Abstand von ca. 2,4 Å, die größer werdenden Abstände durch eine zunehmende Anzahl von Bindungen zwischen diesen Atomen repräsentiert. Das Ziel war also, Modelle zu synthetisieren, in denen verschiedene Abstände zwischen den relevanten Atomen verwirklicht sind und deren EXAFS-Spektren mit denen des Enzyms zu vergleichen.

2.1. Oxo-Halogeno-Komplexe von Vanadium(V)

Die direkte Bindung von Brom an Vanadium ist bereits in den Verbindungen des Typs **2**, in denen Brom als Halogeno-Ligand fungiert, verwirklicht. Jedoch sind dort zwei Brom-Atome an jedes Vanadium gebunden. In den Brom-EXAFS-Spektren dieser Verbindungen erscheint aus diesem Grunde auch immer ein Peak für das zweite Brom, was als Schweratom vergleichsweise große und damit eventuell andere Informationen überlagernde Signale verursacht. Aus diesem Grunde sollten Vanadium-Verbindungen hergestellt werden, in denen nur ein Brom gebunden ist, und dieses direkt ans Vanadium. Die Reaktion von VOCl_3 mit Schiff'schen Basen zu Verbindungen des Typs $\text{VOCl}(\text{ONO})$ wurde bereits in der Literatur beschrieben [85] und in dieser Arbeit dahingehend modifiziert, daß statt VOCl_3 auch VOBr_3 eingesetzt wurde.

Die Reaktion erfolgt im Lösungsmittel Dichlormethan, in dem die Schiff'sche Base vorgelegt wird und unter anfänglicher Kühlung im Viehsalz-Eisbad auf -4°C bzw. bei -78°C , da das Vanadiumoxytribromid gegenüber VOCl_3 eine deutlich größere Zersetzungstendenz und damit Aktivität besitzt. Die tropfenweise Zugabe erfolgt also unter Rühren in der Kälte mit anschließender Erwärmung, bis schließlich für 30 min unter Rückfluß gekocht wird ($T = 40^\circ\text{C}$), um gegebenenfalls entstehendes HBr auszutreiben. Es folgt nach 1 h Rühren bei RT und Einengen auf etwa $\frac{3}{4}$ des ursprünglichen Volumens die Filtration zur Abtrennung der entstandenen und in Dichlormethan unlöslichen Reduktionsprodukte. Das braunschwarze Filtrat wird mit dem gleichen Volumen an n-Pentan versetzt und über Nacht in der Kälte aufbewahrt, wo schließlich das braunschwarze Produkt ausfällt, welches filtriert, mit n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Da an Verbindungen von Vanadium mit Histidin-haltigen Ligandensystemen generell ein Interesse besteht, wurde nach diesem Reaktionsprinzip auch VOCl_3 mit N-(L-Histidinmethylester)-3-methoxysalicylidenamin umgesetzt. Vanadiumoxytrichlorid wurde verwendet, weil sich das Interesse hier nicht primär auf das Halogen richtete und VOCl_3 in Gegensatz zu dem aufwendig herzustellenden und zu lagernden VOBr_3 käuflich ist.

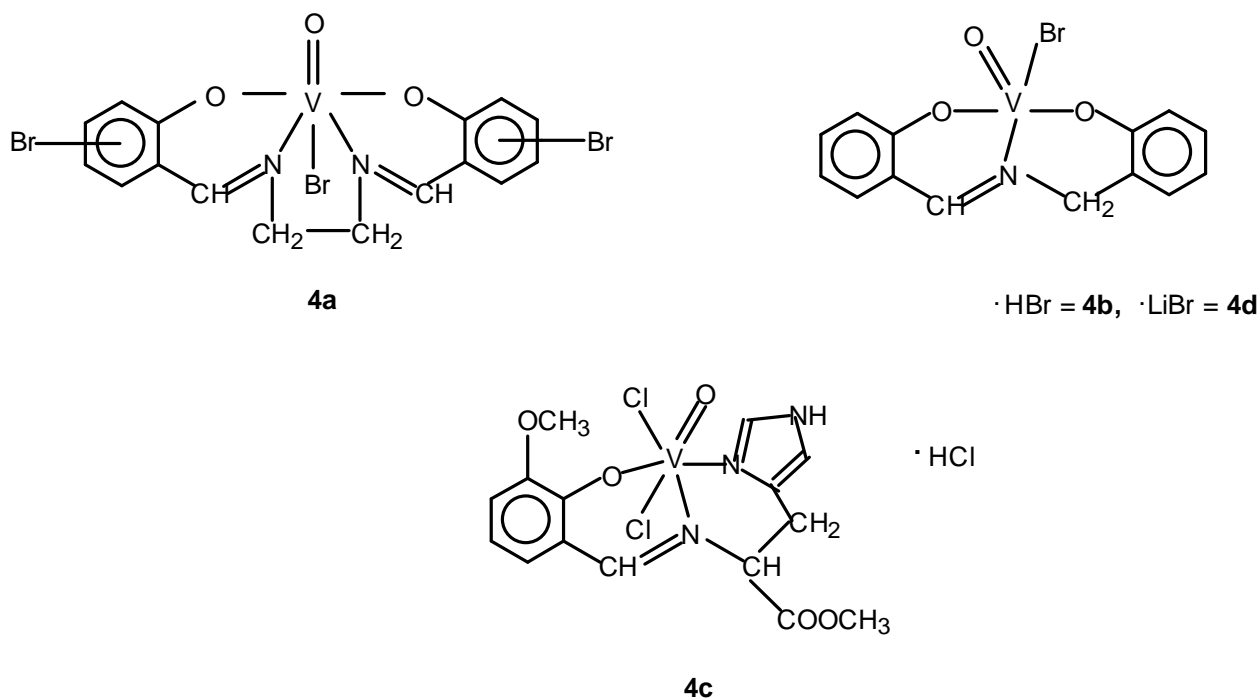


Abb. 33: Strukturvorschläge für die Verbindungen des Typs 4

Die Charakterisierung dieser Substanzen erfolgte wie üblich mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie. Die Ergebnisse der Elementaranalysen der Verbindungen **4a** bis **4c** wichen stark von den ursprünglich erwarteten Ergebnissen ab. So ergibt die Analyse von **4a**, daß pro Vanadium nicht ein Brom sondern drei enthalten sind. Da Vanadiumoxytribromid als Bromierungsreagenz verwendet werden kann, wird angenommen, daß bei der hier eingesetzten Schiff'schen Base eine Bromierung der Phenylringe stattgefunden hat. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und auch die anderen spektroskopischen Daten stimmen mit dieser Annahme überein. Obwohl von dieser Verbindung mehrere große Kristalle anfielen, wurde die Hoffnung, diese Schlußfolgerungen durch eine Röntgenstrukturanalyse belegen zu können, leider nicht erfüllt, da es sich hierbei nicht um Einkristalle, sondern um sehr geordnete Zusammenschlüsse von Mikrokriställchen handelte. Alle weiteren Kristallisierungsversuche blieben bislang erfolglos.

Auch die Elementaranalysen der Verbindungen **4b** und **4c** weichen von den erwarteten Werten ab. Jedoch wird hier nur ein zusätzliches Brom bzw. Chlor pro Vanadium gefunden und auch der prozentuale Anteil des Wasserstoffs ist etwas erhöht, so daß hier die Vermutung naheliegt, daß HBr- bzw. HCl-Addukte erhalten wurden, also keine Halogenierung des Liganden stattgefunden hat. Dafür spricht auch, daß im IR-Spektrum im Bereich der Aromaten-Halogen-Absorptionen keine entsprechenden Banden gefunden werden. Warum bei so

ähnlichen Reaktionen wie denen zur Herstellung von **4a** und **4b** offensichtlich zwei unterschiedliche Reaktionen ablaufen, läßt sich nur vermuten; wahrscheinlich kommen hier wieder sterische Gründe zum tragen. Der vierzählige Ligand salen²⁻ hat gegenüber dem dreizähligen und flexibleren Liganden N-(2-methylhydroxy-phenyl)salicylidenamin einen erhöhten Platzbedarf und beansprucht sämtliche äquatoriale Positionen für sich.

Bei der Herstellung von Verbindung **4d** wurde schließlich das Lithiumsalz der Schiff'schen Base eingesetzt, um die Entstehung von HBr zu vermeiden. Hier entspricht das Ergebnis der Elementaranalyse ebenfalls nicht der Erwartung, obwohl ausgeschlossen werden kann, daß sich HBr gebildet hat und das IR-Spektrum die erwarteten Banden zeigt: keine Absorption im Bereich einer Kohlenstoff-Brom-Bindung, nur eine V-Br-Bande. Das Problem bei dieser Reaktionsführung besteht darin, daß das entstehende Nebenprodukt LiBr ebenso in CH₂Cl₂ löslich ist wie das Produkt und auch durch partielle Ausfällung durch portionsweisen Zusatz von n-Pentan keine vollständige Trennung erzielt werden konnte. Pro Molekül Produkt **5d** ist ein Äquivalent LiBr mit ausgefallen.

	v(V=O)	v(C=N)	v(COO ⁻) _{as}	v(V-O)	v(Arom-Br)	v(V-X)
4a	986	1651		655	1031	268
4b	997	1607		664, 644		280
4c	999	1642	1734	623		431
4d	996	1593		664, 621		292

Tabelle 12: IR-Daten der Verbindungen **4** [cm⁻¹]

2.1.1. Bromierungsversuche

Um festzustellen, ob Verbindung **4a** eine Bromierungsaktivität gegenüber den als Bindungsstellen des Bromids in der vanadatabhängigen Bromoperoxidase diskutierten Histidin- und Serin-Resten zeigt, wurden Bromierungsversuche durchgeführt. Verbindung **4a** wurde jeweils mit Histidin und Serin in CH₃CN (pK_s-Wert von etwa 25) bei RT umgesetzt. Die Dielektrizitätskonstante von 37 von CH₃CN spiegelt die physiologischen Verhältnisse innerhalb eines Proteins wider. Die Reaktionsgemische wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet und von ihnen in CD₃CN ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Diese ¹H-NMR-

Spektren wurden mit denen der Ausgangssubstanzen verglichen mit dem Ergebnis, daß die Umsetzung mit Serin zu einem neuen Signal -nämlich einem Dublett bei 7,25 ppm- geführt hat, die Umsetzung mit Histidin jedoch nicht. Auch bei den Umsetzungen von Serin mit dem Bromierungsmittel PBr_3 (hier allerdings deutlich flacher und nicht aufgelöst) und mit VOBr_3 entsteht an dieser Stelle im Spektrum ein neues Signal. Die relativ starke Verschiebung zu tiefem Feld läßt sich nur mit einer Bromierung jedoch nicht erklären, denn ein zusätzliches Brom am gleichen Kohlenstoff sollte nur eine Verschiebung des Protons um +1,9 ppm bedingen. Eventuell handelt es sich hierbei um ein Signal, das durch die ausgetauschte, jetzt an Vanadium oder Phosphor gebundene OH-Gruppe verursacht wird. Eine eindeutige Zuordnung von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen zu einem dem Brom benachbarten Proton läßt das Experiment nicht zu. Rückschlüsse auf die Bromierung selbst lassen sich dadurch nur bedingt ziehen. Zumindest sind aber Verbindungen mit direkter V-Br-Bindung offensichtlich in der Lage, die Aminosäure Serin umzusetzen, während mit Histidin keine oder wenigstens keine signifikante Reaktion erfolgt.

2.2. Bromalkyl-Vanadium(V)-Alkoxy-Verbindungen

Um Brom mit zwei Bindungen Abstand am Vanadium zu plazieren, wurden Verbindungen hergestellt, in denen Brom tragende Kohlenstoffe an das Vanadium koordiniert sind.

Über Vanadium(V)- σ -organyle wird erst seit 1972 in der Literatur berichtet und die Anzahl der bekannten Verbindungen ist gering [85]. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß sie selbst bei tiefer Temperatur (-78°C) aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität nur begrenzt haltbar sind. Vanadium(V)- σ -organyle mit halogenierten Alkyl- oder Aryl-Resten werden bis heute in der Literatur nicht erwähnt.

Die Darstellungsmethode wurde in Anlehnung an die von Preuss et. al. [86f, 86g] beschriebene Synthesen zur Darstellung von Vanadium-Alkyl-Verbindungen entwickelt.

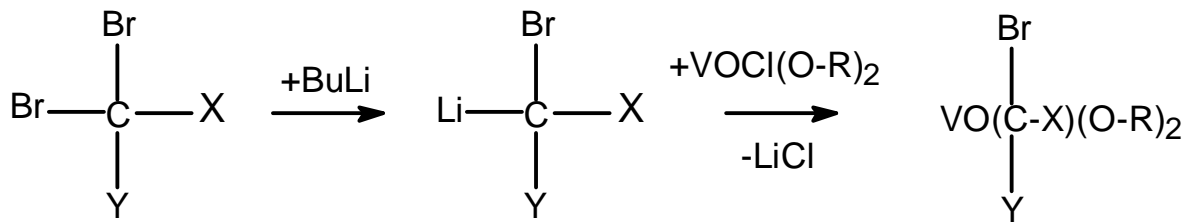
Als Ausgangsverbindungen wurden Vanadium(V)-Alkoxide des Typs $\text{VOCl}(\text{O-R})_2$ verwendet, deren Darstellungsweise bekannt und etabliert ist [87, 88]. Sie werden durch Umsetzung von VOCl_3 mit zwei Äquivalenten Alkohol unter Rückfluß in Dichlormethan erhalten. Auf dem gleichen Reaktionswege wurde auch VOBr_3 mit zwei Äquivalenten Octanol umgesetzt, was zur entsprechenden Verbindung $\text{VOBr}(\text{O-octyl})_2$ **5k** und damit zu einer weiteren Substanz mit direkter Bindung des Vanadiums an ein Brom führte.

Sollen Vanadatester mit großen Alkoxy-Resten R erhalten werden, so müssen zuerst $\text{VO}(\text{O-i-Pr})_3$ oder $\text{VO}(\text{O-Et})_3$ zu $\text{VO}(\text{O-R})_3$ und diese Verbindung wiederum mit VOCl_3 im Verhältnis 2:1 umgesetzt werden.

Die Verbindung $\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2$ wurde wie beschrieben [88], allerdings in dem Lösungsmittel Dichlormethan und nicht Tetrachlorkohlenstoff, hergestellt, war jedoch nicht wie dort angegeben von roter Farbe sondern wie die meisten anderen Verbindungen dieser Art orange. Zudem fielen aus dieser Verbindung nach etwa 6 Monaten blaue, lange und extrem dünne Kristalle aus, die röntgenstrukturanalytisch untersucht und als $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$ identifiziert werden konnten (siehe 2.2.2.).

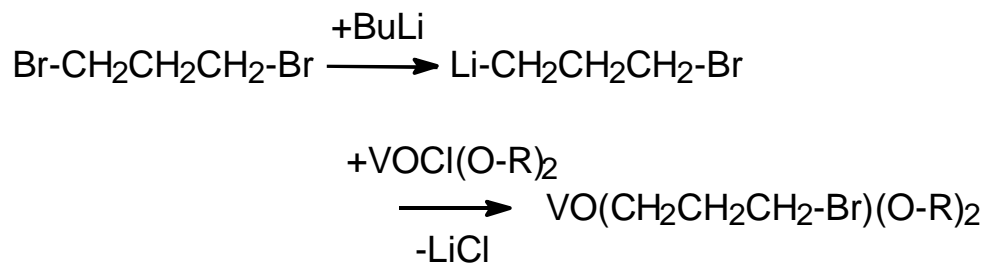
Der Typus der zweiten Ausgangsverbindungen, nämlich α - und γ -Bromlithiumorganyle, ist aufgrund der Tendenz, unter dimerisierender Eliminierung von LiBr zu zerfallen, schwierig zu handhaben und nicht zu lagern. Die Darstellung erfolgt also grundsätzlich in situ. Besonders Köbrich et. al. haben derartige Verbindungen synthetisiert und untersucht, wobei die Charakterisierung aufgrund ihrer Instabilität nicht direkt erfolgen konnte sondern durch Umsetzung in der Kälte zur entsprechenden Halogen-Carbonsäure oder mit z.B. Quecksilberchlorid zu einer stabilen quecksilberorganischen Verbindung [89]. THF als Lösungsmittel solvatisiert vermutlich das entstandene Lithiumhalogenorganyl und ist daher anderen unpolaren Lösungsmitteln vorzuziehen, da es so die Lebensdauer der Verbindung erhöht [88a].

Die Darstellung hier (Abb. 34) erfolgt bei -110°C in einem Ethanol/ $\text{N}_{2\text{fl}}$ -Kältebad durch tropfenweise Zugabe von Butyllithium zu in THF gelöster Di- bzw. Tetrabromorganischer Verbindung. Nach langsamem Erwärmen auf etwa -70°C unter Rühren für etwa 45 min wird wieder auf -110°C heruntergekühlt und unter Rühren tropfenweise die Vanadium(V)-Verbindung, gelöst in wenig n-Pentan, zugegeben. Es wird für wieder 45 min in der Kälte gerührt, dann das Kältebad entfernt und unter langsamem Erwärmen auf etwa 5°C für 45 bis 60 min weiter gerührt. Im Ölpumpenvakuum wird das Lösungsmittelgemisch bei maximal RT abdestilliert und der Rückstand in n-Pentan aufgenommen. Da $\text{VO}(\text{R-Br})(\text{O-R})_2$ -Verbindungen in Pentan gut löslich sind, wird hier durch Filtration eine vollständige Trennung vom ausgefallenen Lithiumchlorid, welches im Produkt teilweise löslich zu sein scheint, erreicht, und das Filtrat schließlich im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die mit einer Ausnahme (**5c**) flüssigen, orangefarbenen bis dunkelbraunen Reaktionsprodukte werden bei -78°C aufbewahrt, sind jedoch auch in der Kälte nur begrenzt, d.h. maximal 2 Monate haltbar.



X	Y	R	
Br	Br	<i>i</i> -propyl	= 5a
Br	Br	<i>s</i> -butyl	= 5b
Br	Br	<i>t</i> -butyl	= 5c
C ₆ H ₅	H	<i>s</i> -butyl	= 5d
C ₆ H ₅	H	<i>t</i> -amyl	= 5e
C ₆ H ₅	H	dodecyl	= 5f
CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -propyl	= 5g
CH ₃	CH ₃	dodecyl	= 5h

und



R

<i>i</i> -propyl	= 5i
cyclopentyl	= 5j

Abb. 34: Darstellung der halogenierten Vanadium- σ -organyle

Die Charakterisierung erfolgte mittels IR- und NMR-Spektroskopie, wobei die IR-Spektren nur wenige Absorptionen zeigen und deshalb sehr gut zu interpretieren sind. Die aussagekräftigen Schwingungen sind hier vor allem die V=O-Bande sowie die nicht vorhandene V-Cl-Bande, die Br-C-Schwingung und bei den aromatischen Bromverbindungen die entsprechende C_{arom}-H-Schwingung. Die V-C-Schwingung liegt hier bei etwas höheren Wellenzahlen als in der Literatur [90] angegeben wird und ist eher schwach ausgeprägt. Dennoch kann sie in jedem Spektrum zugeordnet werden, was natürlich ein ausgesprochen wichtiges Indiz für das Gelingen der Reaktionen ist. Die V-C-Banden der Verbindungen, in denen ein Phenylring an das koordinierte C-Atom gebunden ist, liegen hier bei den niedrigsten Wellenzahlen. Die Bindung zwischen Vanadium und Kohlenstoff dieser Substanzen ist also geringfügig schwächer als in den übrigen Verbindungen.

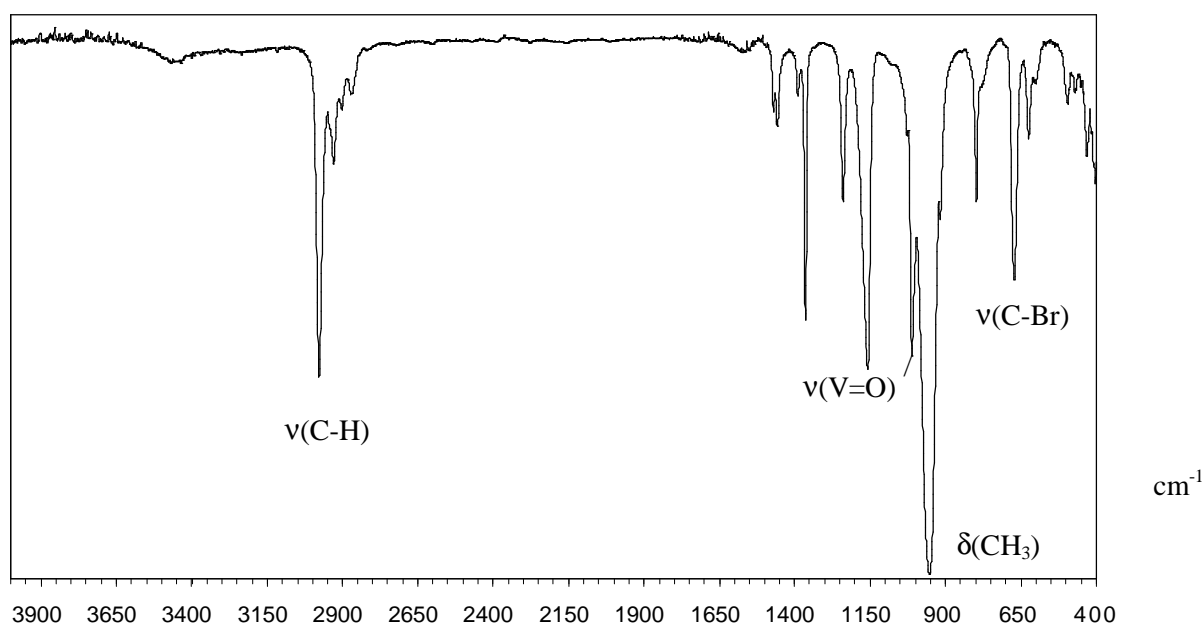


Abb. 35: IR-Spektrum von **5c**

Die CH₃-Deformationsschwingung ist je nach Anzahl der vorhandenen Methyl-Gruppen in der betrachteten Verbindung z.T. derart stark ausgebildet, daß sie sogar die üblicherweise die Spektren der Vanadyl-Verbindungen beherrschende benachbarte V=O-Bande übertrifft (siehe auch Abb. 35). Dabei fällt eine Korrelation zwischen Stärke der $\delta(\text{CH}_3)$ -Schwingung und der Lage der V=O-Bande auf. Je ausgeprägter die CH₃-Deformationsschwingung, bei desto niedrigeren Wellenzahlen liegt die V=O-Absorption, wenn es sich auch nur um eine Verschiebung von maximal 4 cm⁻¹ handelt. Ein erhöhter Platzbedarf der Liganden,

insbesondere der recht voluminösen Methylgruppen, verschiebt offensichtlich die V=O-Absorption zu kleineren Wellenzahlen, also niedrigeren Energien. Dies bedeutet, daß durch sterisch anspruchsvolle Reste der Liganden die V=O-Bindung aus räumlichen Gründen etwas geschwächt wird. Dieser Effekt wird auch bei zunehmendem Austausch der drei Chloro-Liganden in VOCl_3 durch die größeren Alkoxo-Reste beobachtet: die V=O-Bande wandert, wenn auch in sehr kleinen Schritten, zu immer niedrigeren Wellenzahlen [88].

	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{V}-\text{Cl})$	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	$\nu(\text{V}-\text{C})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{H})$
$\text{VOBr}(\text{O-octyl})_2$ 5k	1015	(V-Br)302				2956, 2929
VOCl_3 [88]	1040	510				
$\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$	953	486				2979, 2932
$\text{VOCl}(\text{O}t\text{-Bu})_2$	970	464				2982, 2933
$\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2$	980	463				2961, 2873
$\text{VOCl}(\text{O-dodecyl})_2$	1014	446				2925, 2854
5a	1012		669	618 s	966	2976, 2930
5b	1013		672	622 w	953	2957, 2925
5c	1010		671	623 vs	953	2977, 2929
5d	1013		699	607 w	953	2960, 2928
5e	1010		694	607 vs	955	3029, 2974, 2930
5f	1013		662	608 w	952	3028, 2924, 2853
5g	1013		670	616 s	964	2977, 2930
5h	1014		671	639 w	954	2925, 2854
5i	1013		669	616 s	965	2977, 2931
5j	1014		651	625 w	954	2961, 2873

Tabelle 13: IR-Daten von Vanadium(V)-Alkoxoverbindungen

2.2.1. ^{51}V -NMR-Spektroskopie

Das Prinzip der NMR-Spektroskopie, welche auf diamagnetische Verbindungen bzw. deren Kerne ausgerichtet ist, entspricht dem der ESR-Spektroskopie, die nur für paramagnetische Substanzen, also Verbindungen mit ungepaarten Elektronen, zugänglich ist [91]. Eine elektromagnetische Strahlung ruft induzierte Übergänge zwischen denjenigen Energieniveaus hervor, die die Moleküle aufgrund des magnetischen Moments der *Atomkerne* in einem Magnetfeld einnehmen. Jeder magnetische Kern z.B. ^1H , ^{13}C , ^{51}V läßt sich durch ein bestimmtes gyromagnetisches Verhältnis (eine Kerneigenschaft) und durch eine bestimmte chemische Umgebung im Molekül (hauptsächlich eine Moleküleigenschaft) charakterisieren und ist infolgedessen bei einer bestimmten Frequenz im NMR-Spektrum nachweisbar. Gewöhnlich wird die Frequenzlage relativ zu einem Standard gemessen, woraus sich die Chemische Verschiebung gegenüber diesem Standard ergibt. Die Verstärkung eines Magnetfeldes am Ort eines Atomkernes, der sich innerhalb eines Atoms oder Moleküls befindet, bezeichnet man als Kernabschirmung. Sie bestimmt die in der NMR-Spektroskopie wichtige Chemische Verschiebung. Die Verstärkung kommt dadurch zustande, daß in der Elektronenhülle ein Magnetfeld induziert wird, das dem äußeren Magnetfeld gleich gerichtet ist. Es gilt $H_K = (H_0 - \sigma)$, wo H_K und H_0 das Feld am Kernort bzw. das äußere Magnetfeld, und σ die Abschirmkonstante ist.

Die ^{51}V -NMR-Spektroskopie stellt ein geeignetes Mittel zur Charakterisierung der hier dargestellten diamagnetischen Vanadium(V)-Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten dar. Für die Chemische Verschiebung im ^{51}V -NMR-Spektrum sind elektronische und auch sterische Effekte verantwortlich. Grundsätzlich gilt, daß mit abnehmender Elektronegativität und zunehmender Polarisierbarkeit der Liganden die Abschirmung des Vanadiumatoms abnimmt, was sich in einer Verschiebung des Signales zu tieferem Feld äußert. Dies wird als inverser elektronischer Effekt bezeichnet, den man bei d^0 -Systemen beobachtet, im Gegensatz zur gewöhnlichen Abhängigkeit in Systemen mit offenen d-Schalen.

So verursacht beispielsweise der Chlorligand eine stärkere Entschirmung und damit Tieffeldverschiebung des Signales als Sauerstoff-funktionelle Liganden. Ebenso verursacht ein organischer Ligand eine stärkere Tieffeldverschiebung als ein Chlorligand, und zudem ist in manchen Fällen eine Vanadium-Kohlenstoff-Kopplung zu beobachten [86g], was in den hier aufgenommenen Spektren jedoch nicht der Fall ist. Die bei diesen ^{51}V -NMR-Messungen

gefundenen chemischen Verschiebungen liegen sämtlich bei tieferem Feld als die der Ausgangsverbindungen.

Auch den sterischen Eigenschaften der Liganden kann eine Verschiebung des ^{51}V -Signales zugeordnet werden, wobei auch dies als inverser Effekt bezeichnet wird. Mit wachsendem Raumbedarf der Liganden wächst die Abschirmung des Kernes, was mit einer Hochfeldverschiebung einhergeht. D.h. je voluminöser die Liganden, desto stärker hochfeldverschoben das Signal. Dieser Zusammenhang spiegelt sich auch in den hier erhaltenen Daten (vergl. Tab. 14). Grob zusammengefaßt kann man sagen, daß das Signal bei umso höherem Feld liegt, je größer die Anzahl der in der Nähe vom Vanadium gebundenen Methylgruppen, die bekanntlich einen sehr großen Platzbedarf haben, ist. So sind die Signale für Verbindungen mit *O-i*-propyl- und/oder *i*-Propylbromid-Koordination (z.B. **5g** mit beiden genannten Liganden) am weitesten hochfeldverschoben, und die Signale für die Verbindungen ohne Methylgruppen in unmittelbarer Nähe des Vanadiums, z.B. **5f** und **5j**, liegen bei deutlich tieferem Feld. Dabei stammt das tiefste Signal jedoch von Verbindung **5d** (Abb. 33), in der in β -Stellung zum Vanadium immerhin zwei Methylgruppen vorkommen. Die allgemeine Tendenz jedoch, die hier gefunden wird, entspricht der Theorie über die sterische Beeinflussung der chemischen Verschiebung.

	Chem. Verschiebung δ [ppm]
$\text{VOBr}(\text{O-octyl})_2$ 5k	-483,71
VOCl_3 [88]	0
$\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$	-509,52
$\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Bu})_2$ [93]	-482
$\text{VOCl}(\text{O}t\text{-Bu})_2$	-482,08
$\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2$	-480,61
$\text{VOCl}(\text{O-dodecyl})_2$	-453,07
5a	-425,72
5b	-424,13
5c	-431,68
5d	-419,77
5e	-427,21
5f	-423,03
5g	-450,52
5h	-425,31
5i	-424,89
5j	-420,42

Tabelle 14: ^{51}V -NMR-Daten der Tieftemperaturmessungen (240 K) von Vanadium(V)-Alkoxoverbindungen, aufgenommen in CDCl_3

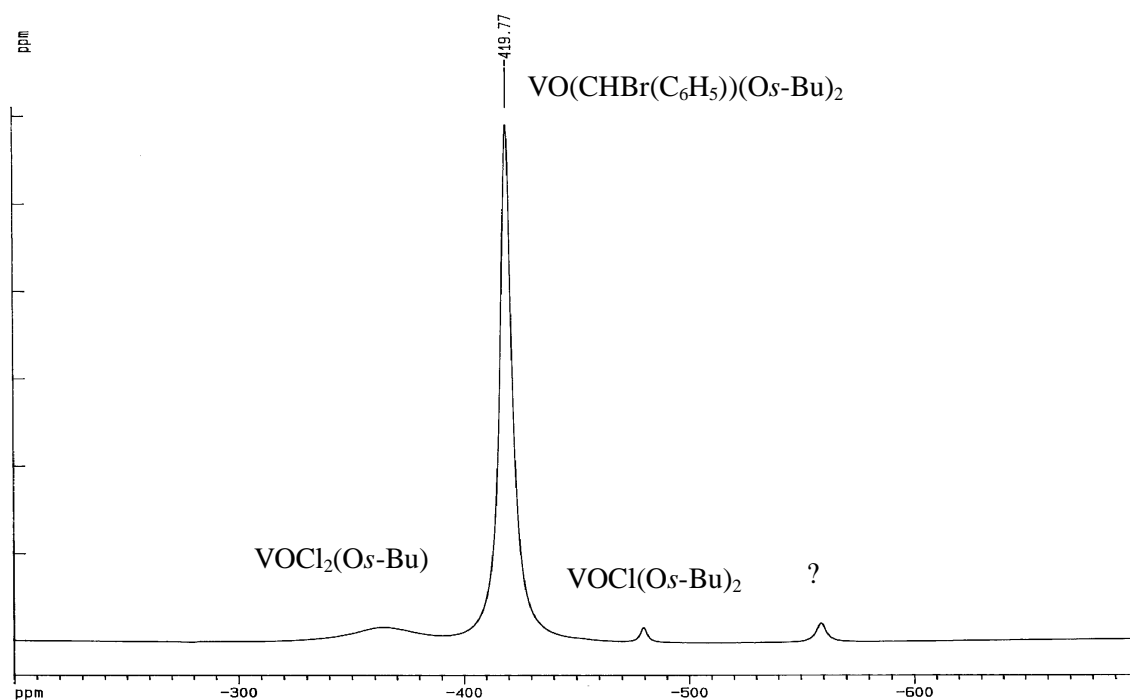


Abb. 36: ^{51}V -NMR-Tieftemperaturspektrum von **5d** in CDCl_3 mit Nebenprodukten

Von den Verbindungen wurden zusätzlich noch ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, in denen jedoch nur bei den Verbindungen mit CBr_3 -Liganden dem an das Vanadium-Atom gebundenen Kohlenstoffatom ein Signal zugewiesen werden konnte, welches aufgrund der Bindung an drei Brom-Atome im Bereich zwischen -28 bis -34 ppm liegt (Abb. 37). In den übrigen Spektren wird das Signal für die Kohlenstoffe mit nur einem gebundenen Brom bei 30 bis 40 ppm erwartet [92]. Es liegt daher entweder im Bereich der anderen aliphatischen Kohlenstoffe und ist somit nicht davon zu unterscheiden oder es ist durch Kopplung mit dem Vanadium so stark verbreitert, daß es im Grundrauschen verschwindet. In den Verbindungen mit α -Bromtoluol als Bromkomponente können bei etwa 130 ppm die Signale für die aromatischen Kohlenstoffe beobachtet werden. Die übrigen Bereiche der aufgenommenen Spektren sind von den erwähnten Signalen abgesehen einander sehr ähnlich, selbstverständlich mit einer wachsenden Anzahl von Signalen für größer werdende Reste. Die Bereiche, in denen sie gefunden werden ändern sich jedoch nicht.

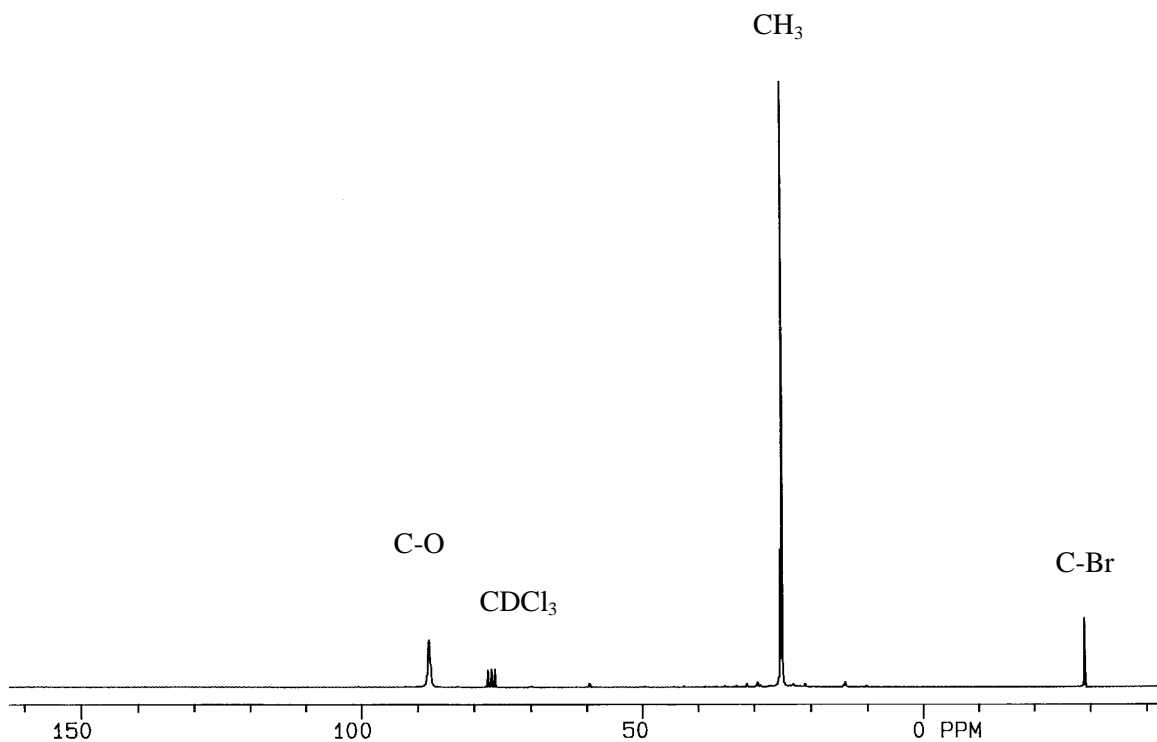


Abb. 37: ^{13}C -NMR-Tiefemperaturspektrum von **5d** in CDCl_3

2.2.2. Röntgenstrukturanalyse und weitere Charakterisierung von $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$

Die aus dem Ansatz $\text{VOCl}_3 + \text{Cyclopentanol}$ erhaltenen Kristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse als $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$ identifiziert werden. Bemerkenswert ist dabei, daß sich das Vanadiumatom sozusagen *freiwillig* von seinem Oxo-Liganden getrennt hat, den es im allgemeinen sehr fest hält. Denkbar wäre ein Angriff seitens des bei der Bildung von $\text{VOCl}(\text{O-Cyclopentyl})_2$ entstehendem HCl , indem sich das Chlorid an das Vanadium und das Proton an einen Alkoxid-Sauerstoff bindet. Als „Nebenprodukt“ müsste hierbei ein O^- -Ion anfallen, d.h. aus zwei Vanadium-Komplex-Molekülen könnte ein Peroxid-Ion exprimiert werden, welches in der Folge wiederum an ein weiteres Vanadium koordiniert.

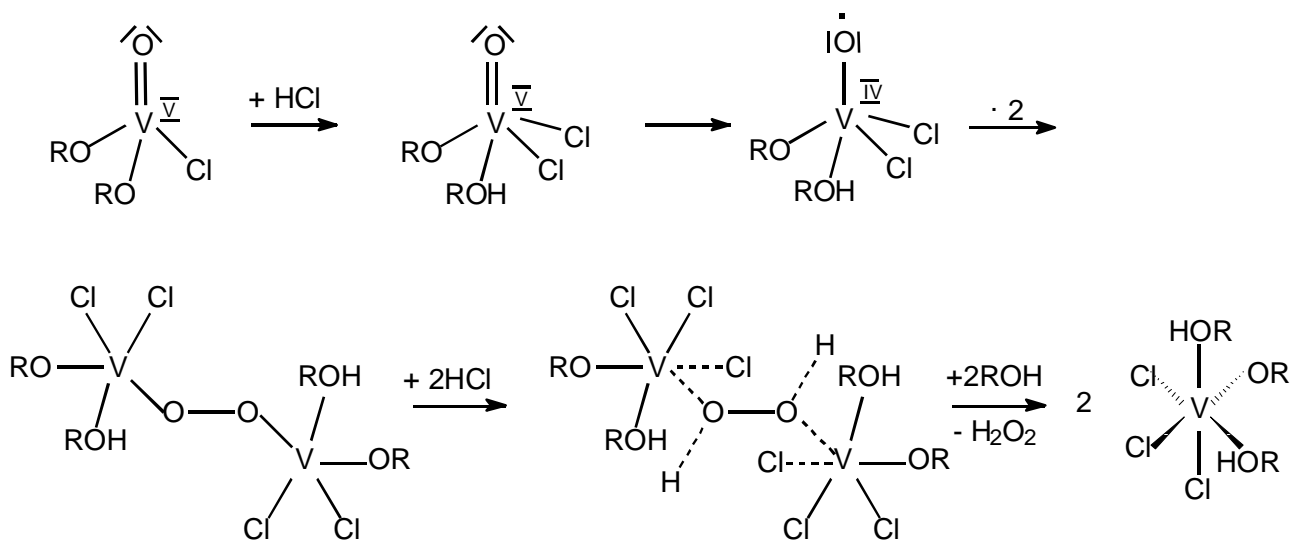


Abb. 38: Vorschlag für den Mechanismus zur Bildung von $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$

Das Vanadium(IV)zentrum befindet sich in dieser Verbindung in nahezu ideal oktaedrischer Umgebung mit einer facialen Anordnung der Chloro-Liganden. Jeweils einer der drei Chloro- als auch der drei Alkohol- bzw. Alkoxo-Liganden wird durch ein Atom bzw. Molekül repräsentiert, die übrigen durch Symmetrieoperationen erzeugt. Da schon die Farbe der Kristalle die Vermutung nahelegte, daß es sich hierbei um eine Vanadium(IV)-Verbindung handelt, was im übrigen durch ein typisches ESR-Spektrum mit einer 8-Linien-Hyperfeinstruktur bestätigt wurde, muß man davon ausgehen, daß zwei nicht deprotonierte Alkohole und nur ein Alkoxo-Ligand an das Vanadium gebunden sind. Da alle drei Liganden jedoch äquivalent behandelt bzw. permanent gegeneinander ausgetauscht werden, können die entsprechenden zwei an die Sauerstoffe gebundenen Protonen nicht gefunden werden. Die Elektronendichte eines Protons ist generell relativ schwierig in einer Röntgenstruktur zu finden, nur 2/3 der Elektronendichte eines Protons, wie sie hier erwartet wird, erzeugt keinen detektierbaren Peak. Darüberhinaus sind die Abstände zwischen Alkoxy-Sauerstoff und Vanadium [94] sowie Alkohol-Sauerstoff und Vanadium unterschiedlich groß, hier wird jedoch ein gemeinsamer mittlerer Abstand von 2,114 Å gefunden, der etwas länger ist als die normalerweise erwarteten 2,00 Å für kovalente V-O-Bindungen [14a] und deutlich länger als die in anderen Alkoxy-Vanadium-Verbindungen gefundenen 1,74 bis 1,89 Å [86i, 94]. Von den verschiedenen Abständen dieser Sauerstoff-Atome zum Vanadium abhängig nehmen auch die daran hängenden Kohlenstoffe unterschiedliche Positionen ein, was in dieser Röntgenstruktur jedoch ebenfalls nicht berücksichtigt werden kann. Es werden diesen Atomen

also Positionen zugeordnet, die nicht der Realität entsprechen, sondern nur einem statistischen Mittel, und aus diesem Grund wird für diese Struktur nur ein relativ schlechter R-Wert von 0,0735 erreicht.

Die O-V-O-Winkel sind kleiner als 90° , die Winkel O-V-Cl und Cl-V-Cl dementsprechend etwas größer. Die Vanadium-Chlor-Bindung ist mit 2,208 Å vergleichsweise kurz, sie liegt eher im unteren aber noch normalen Bereich für kovalent an Vanadium gebundenes Chlor von (2,14 bis 2,36 Å) [95]. Dem idealen berechneten Abstand für eine kovalente Einfachbindung zwischen Chlor und Vanadium von 2,21 Å entspricht sie fast perfekt [95a].

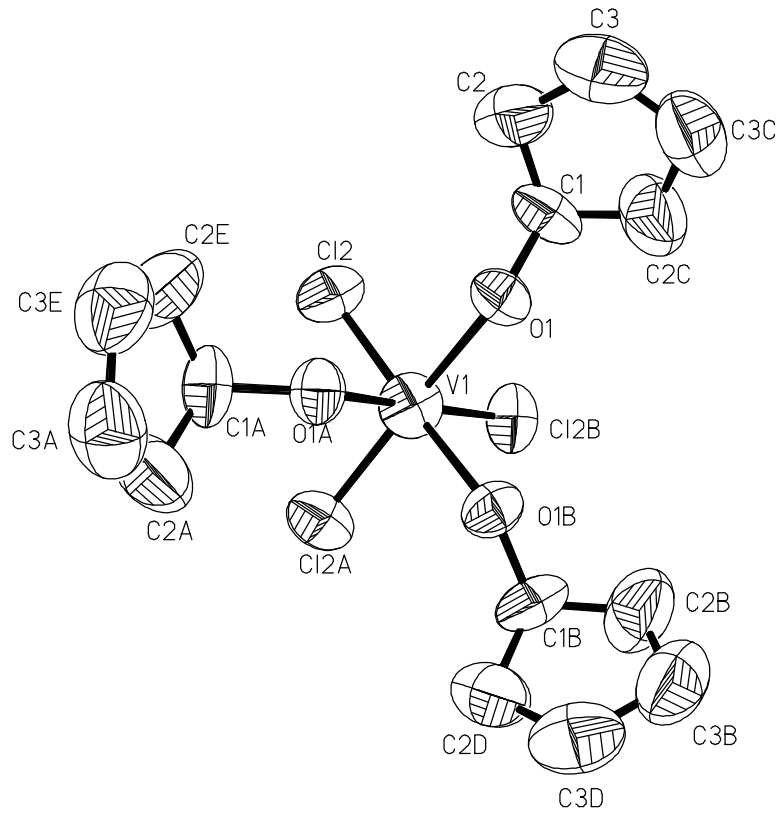


Abb. 39: ORTEP-Zeichnung von $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$

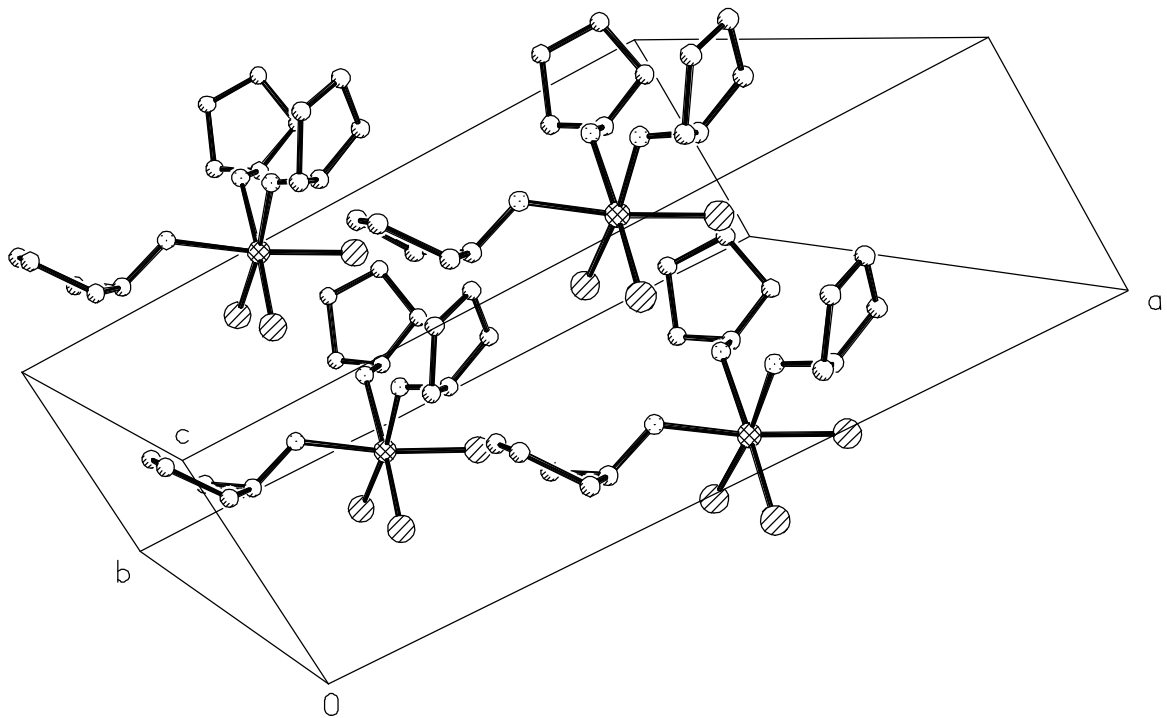


Abb. 40: Elementarzelle von $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O	2,114	O-V-O	82,1
V-Cl	2,208	Cl-V-Cl	91,68
O-C	1,413	O-V-Cl(cis)	92,93
		O-V-Cl(trans)	173,4

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungsparameter für $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$
 (die vollständigen Tabellen inklusive Standardabweichungen finden sich
 im Experimentellen Teil, S. 145)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das breite niedrige Signal für die dem Sauerstoff benachbarten Methin-Protonen bei 4,3 ppm und die Signale für die Methylen-Gruppen bei 1,6 ppm gefunden, entsprechend den Literaturangaben für Cyclopentanol (4,21 ppm und 1,61 ppm)[96]. Das Signal, das die alkoholischen Protonen geben sollten, ist nur eine ganz leichte Erhebung der Grundlinie bei etwa 3,5 ppm. Auch dies entspricht der Literaturangabe mit 3,58 ppm, ist dort jedoch deutlich größer als hier.

Das ESR-Spektrum (Abb. 41) liefert einen g-Faktor von 1,99 und eine Hyperfeinkopplungskonstante von 112,90 G, was einen recht großen Wert darstellt. Obwohl die Chloro-Liganden generell ein relativ großes Delokalisierungsvermögen besitzen, scheint dieser Effekt hier, wo immerhin drei Chlor-Atome an das Vanadium koordiniert sind, durch die hohe Symmetrie der Verbindung und die Sauerstoff-funktionellen Liganden abgeschwächt zu sein.

Im IR-Spektrum liefern nur die V-Cl-Bande bei 411 cm^{-1} und die voluminöse OH-Schwingung bei 3435 cm^{-1} aussagekräftige Daten.

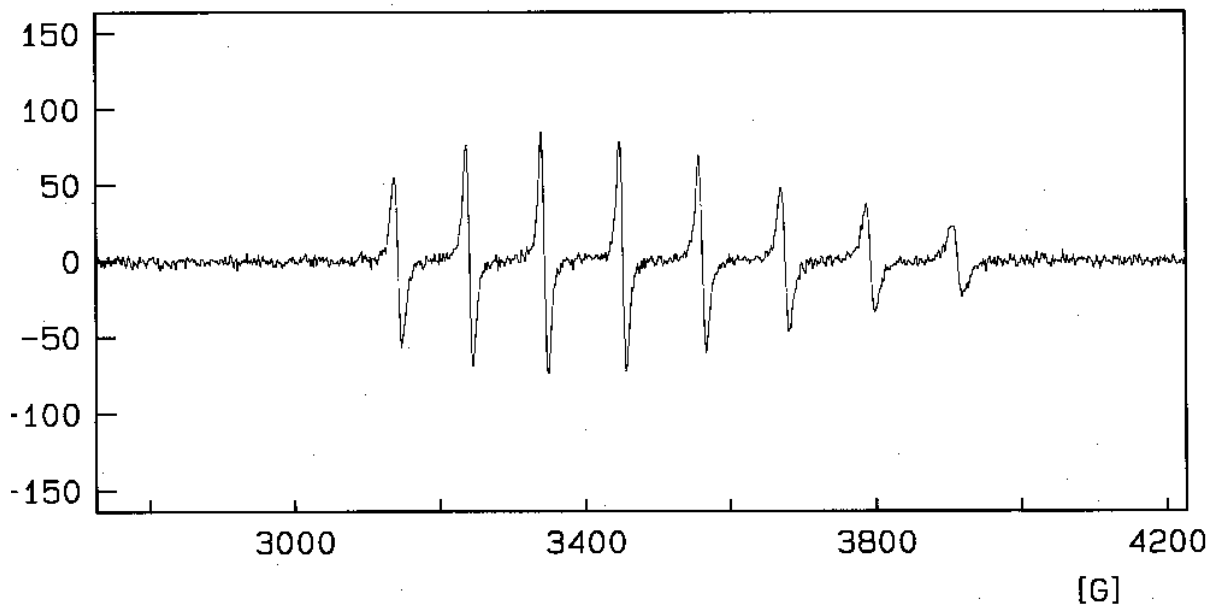


Abb. 41: ESR-Spektrum von $VCl_3(O\text{-cyclopentyl})(HO\text{-cyclopentyl})_2$

2.3. XAS-Experimente

Um den Bindungsmodus des Broms an die vanadatabhängige Bromperoxidase aus *Ascophyllum nodosum* (AnPO) aufzuklären, wurden XAS- und XANES-Untersuchungen am Enzym und an Modellverbindungen durchgeführt.

Die X-ray Absorption Spectroscopy- oder kurz XAS-Spektroskopie ist ein Zweig der Röntgen-Spektroskopie, bei dem es mittels Röntgenstrahlen gelingt, die Atomrumpfelektronen eines Moleküls oder Atoms in höhere unbesetzte Niveaus oder ins Kontinuum zu überführen [97]. Wenn man die eingestrahlte Röntgenfrequenz so wählt, daß sie nahe bei der Absorptionskante des betreffenden Elementes liegt, können die Atome dieses Elementes zur Emission von Photoelektronen angeregt werden. Die dabei zu beobachtenden Kanten (XANES-Bereich, XANES = X-ray Absorption Near Edge Structure) sind elementspezifisch und ihre Verschiebungen lassen sich mit effektiven Atomladungen und Oxydationszahlen in Beziehung setzen und zu deren Bestimmung nutzen. Genauere Aussagen über die Koordinationssphäre erhält man durch Betrachtung des EXAFS-bereiches (EXAFS = Extended-X-ray-Absorption-Fine-Structure). Jede der erzeugten Photoelektronenwolken

erfährt durch die nächsten Nachbarn des betreffenden Elementes eine Rückstreuung, die proportional zu Zahl und Art der Liganden und umgekehrt proportional zu der Entfernung der Liganden vom betrachteten Element ist. Bei der Darstellung eines EXAFS-Spektrums wird die Absorption in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Röntgen-Photons aufgetragen. Die Amplituden und Frequenzen der Oszillationen bei der Absorption stehen in Beziehung zu der Anzahl, der Art und dem Abstand der Liganden. Unterzieht man diese Spektren einer Fourier-Transformation, so erhält man Spektren, in denen die „Stärke der Rückstreuung“ in Abhängigkeit von der Entfernung zum Liganden aufgetragen ist.

Es wurden hier Untersuchungen an den K-Kanten von Brom und Vanadium vorgenommen. Die Enzymprobe wurde als 1,3 molare Lösung in Tris-Puffer mit Zusatz von Bromid in einer Konzentration von 0,45 Mol/l vermessen. Die Enzymprobe konnte nur an der Brom-K-Kante untersucht werden, da bei den Vanadium-Experimenten aus meßtechnischen Gründen bisher keine Fluoreszenzmessungen möglich waren, die bei so geringen Probenkonzentrationen angewendet werden müssen. Gleiches gilt für eine 0,23 molare Lösung von Rubidiumbromid in Tris-Puffer, die als Vergleichsprobe zur Unterscheidung von gebundenem und nicht gebundenem Bromid in der Enzymprobe vermessen wurde. Zudem konnten bei den Vanadium-K-Kanten-Experimenten keine Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden, was einen negativen Einfluß auf die Güte der Spektren und auf die Stabilität insbesondere der empfindlichen Proben hatte. Die festen Modellsubstanzen wurden entweder als Pulver auf Tesafilm aufgebracht oder als Polyethylen-Pillen mit ca. 20% Substanzgehalt, die flüssigen als 20%ige Lösungen in Toluol oder als Film in einer Tesafilmtasche in Transmission vermessen. Die Transmissionsmethode wird für größere Probenkonzentrationen angewendet, so daß von ihnen sowohl Brom- als auch Vanadium-Spektren aufgenommen werden konnten. Zur Auswertung der fouriertransformierten Spektren müssen zu den hier erhaltenen Abständen je nach Schwere des rückstrahlenden Atomes und nach Anzahl der Schweratome im Molekül durchschnittlich $0,5 \text{ \AA}$ zugerechnet werden, bevor man den Signalen die entsprechenden Liganden zuordnet. Bei den Vanadiumspektren der Verbindungen **2d** und **4a**, in denen mindestens zwei Brom-Atome pro Vanadium im Molekül und von diesen mindestens eines auch direkt am Vanadium gebunden sind, ergibt sich die maximale Verschiebung zu kleineren Abständen im FT-Spektrum von etwa $0,7 \text{ \AA}$.

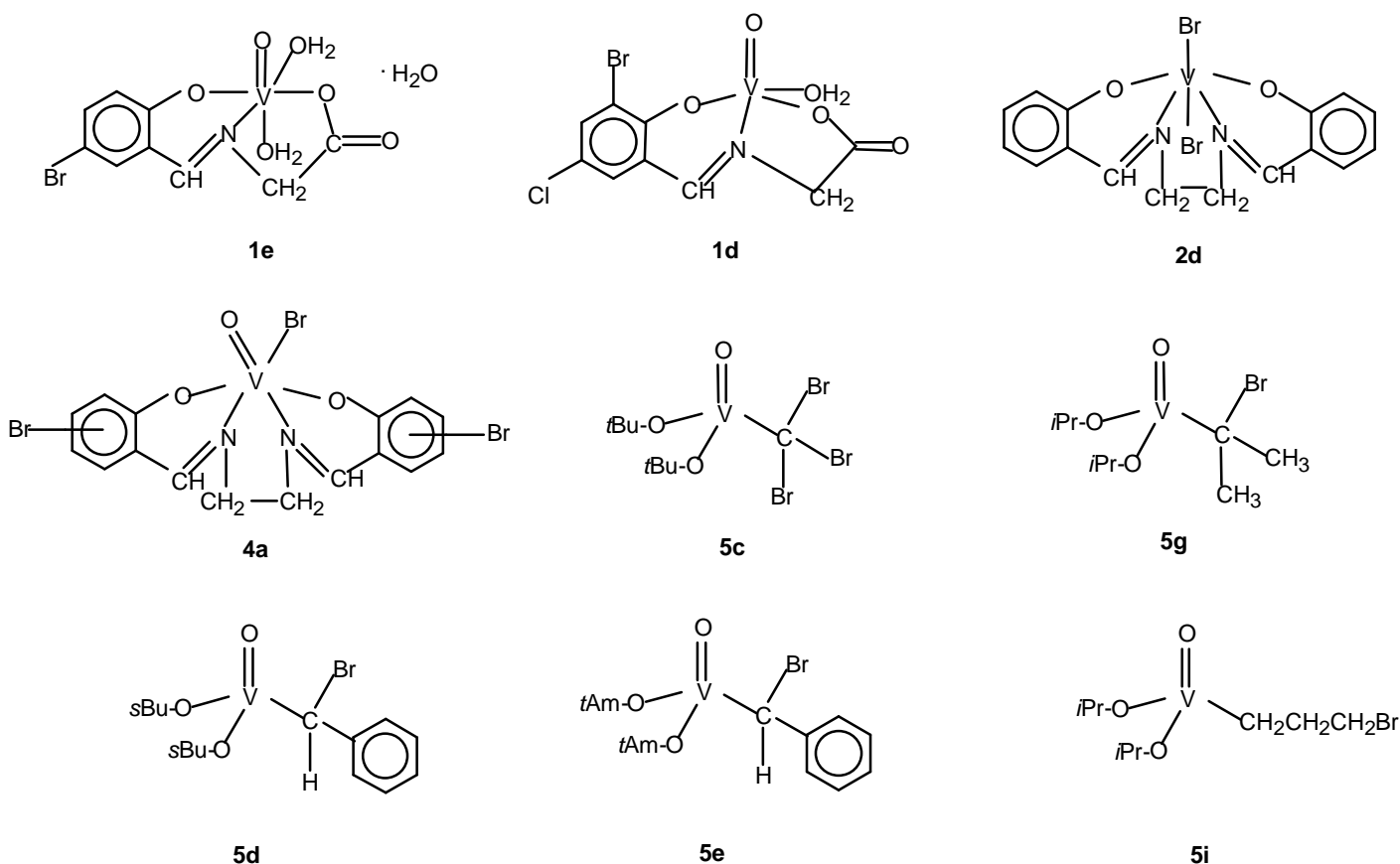


Abb. 42: Die mit Brom- und/oder Vanadium-EXAFS-Spektroskopie untersuchten Modelle

Durch diese Modelle werden der direkte Brom-Vanadium-Abstand (**2d** und **4a**), der zu α -ständigem Brom (über zwei Bindungen; **5c**, **5d**, **5e** und **5g**), der zu γ -ständigem Brom (über vier Bindungen; **1d** und **5i**) sowie der Abstand über sechs Bindungen (Brom in ϵ -Stellung; **1e**) repräsentiert.

Die extrem empfindlichen Proben des Typs **5** lieferten mit Ausnahme von **5c**, wovon nur ein Brom-K-Kanten-Spektrum aufgenommen wurde, Ergebnisse, die nicht mit den Erwartungen übereinstimmen. In fast allen Spektren dieser Modelle, auch den Tieftemperatur-Spektren der Brom-Messungen, wurden neben den erwarteten, durch Leichtatome hervorgerufenen Signalen auch solche gefunden, die auf einen direkten Brom-Vanadium-Abstand hinweisen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß es zu einer Reaktion des Lösungsmittels oder des Modells selbst mit dem Küvettenkunststoff oder mit dem zum Präparieren der Küvette verwendeten bromhaltigen Klebstoff und damit zur Ausbildung einer Vanadium-Brom-Bindung also zu einer Veränderung der Probe, gekommen ist. Auch eine partielle Zersetzung und Reorganisation der Probe durch die energiereiche Strahlung ist denkbar. Da der direkte Br-V-Peak im Spektrum ausgesprochen intensiv ist und damit weitere überlagern kann, kann

es zu solchen Störungen auch dann kommen, wenn nur ein kleiner Teil der Probe Veränderungen unterworfen ist.

Die Verbindungen, deren am Vanadium koordinierten Kohlenstoffe ein Proton tragen (**5d** und **5e**), verfärben sich durch die Bestrahlung von orange nach schwarz, was auf eine strahleninduzierte Radikalbildung hinweist, welche reversibel ist, denn kurze Zeit nach der Bestrahlung bildet sich die orange Farbe zurück. Bei nicht koordinierten Aryl-Verbindungen wird diese Radikalbildung nicht beobachtet [98].

Die Spektren der festen Modelle stimmen im wesentlichen mit den Erwartungen überein. Besonders hilfreich ist dabei natürlich die Vermessung von Modell **1e**, dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte und dessen EXAFS-Spektren perfekt mit den Voraussagen übereinstimmen. In diesem Modell ist ein Vanadium-Brom-Abstand von 7,4 Å verwirklicht, was weder im Vanadium- noch im Brom-Spektrum detektiert werden kann. Auch in den Spektren von Modell **1d** wird kein Vanadium-Brom-Abstand, der bei etwa 5Å liegen sollten, beobachtet. Offensichtlich stößt man bei diesen Entfernungen schon an die Grenzen der EXAFS-Spektroskopie, zumindest wenn nur eines der betreffenden Atome in der jeweiligen Position als Rückstrahler zur Verfügung steht.

	Abstand [Å]	Zuordnung	Anzahl der Atome ^a
Enzym	1,87	Br-C/N	1
	2,73	Br-(C/N)-C/N	2
	3,83	Br-(C/N-C/N)-C/N	2
Bromid	2,38	Br-H-(O)	4,9
	3,32	Br-(H)-O	4,9
1e	1,92	Br-C	1
	2,93	Br-(C)-C	2
	4,10	Br-(C-C)-C	2
1d	1,92	Br-C	1
	2,87	Br-(C)-C	2
2d	2,57	Br-V	1
	2,93	Br-(V)-C/N	4
	5,14	Br-(V)-Br _{trans}	1
4a	1,92	Br-C	1
	2,57	Br-V	1
	2,98	Br-(V)-C/N	4
5d	1,89	Br-C	1
	2,47	Br-V?	1
5e	1,89	Br-C	1
	2,47	Br-V?	1

^a = Festgelegte Parameter, außer bei RbBr in H₂O

Tabelle 16: Daten der Brom-K-Kanten-EXAFS-Spektren

Die Vanadium-Spektren von **1d** und **1e** stimmen erwartungsgemäß zum großen Teil überein. Den V=O-Abstand kann man jedoch im Spektrum von **1d** ebenso wie in den Spektren von **2a** und **4a** nicht zuordnen und die Abstände in diesen FT-Spektren sind noch um 0,1 Å bzw. 0,3 Å kürzer als im FT-Spektrum von **1e**, wohl weil hier weitere Schweratome (Chlor/Brom) im Molekül gebunden sind. Dies wurde in der Auswertung durch eine entsprechend stärkere Erhöhung der gefundenen scheinbaren Abstände berücksichtigt.

In den meisten Spektren überlagern sich eng beieinander liegende Peaks zu einem gemeinsamen Signal, so daß eine detaillierte Zuordnung, z. B. der mit verschiedenen Abständen koordinierten Sauerstoffe und Stickstoffe, nicht getroffen werden kann. Zudem sind in manchen Spektren die Peaks, die nur durch einen einzigen leichten Rückstrahler erzeugt werden sollten, im Vergleich mit den durch Schweratome oder durch mehrere Leichtatome erzeugten Peaks zu klein, um sie im FT-Spektrum noch beobachten zu können.

	Abstand [Å]	Zuordnung	Anzahl der Atome ^a
1e	1,60	V=O	1
	2,05	V-O/N	5
	2,71	V-(O/N)-C	4
1d	2,05	V-O/N	5
	2,71	V-(O/N)-C	4
2d	2,36	V-Br/N/O	2, 2 und 2
	3,06	V-(O/N)-C	4
4a	1,84	V-O	2
	2,51	V-Br/N	1 und 2
	2,89	V-(O/N)-C	4
5g	1,70	V-C/O	1 und 3
	2,49	V-Br oder V-(O)-C	1 oder 2
5i	1,76	V-C/O	1 und 3
	2,58	V-Br oder V-(O)-C	1 oder 2

^a = festgelegte Parameter

Tabelle 17: Daten der Vanadium-K-Kanten-EXAFS-Spektren

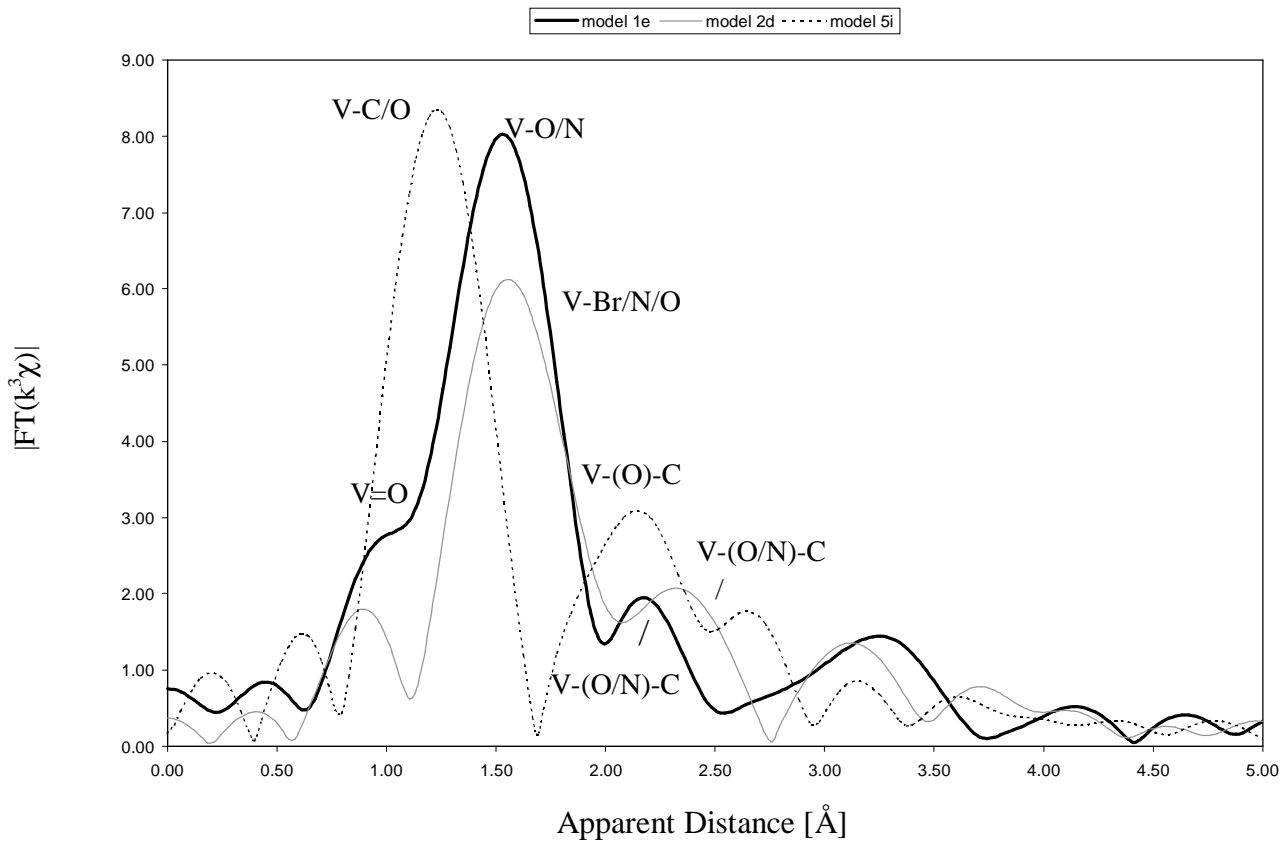


Abb. 43: FT-Spektren im V-EXAFS-Bereich der Modelle **1e**, **2d** und **5i**

Aus dem Vergleich der Brom-FT-Spektren von Bromid und Enzym geht hervor, daß in der hier untersuchten Enzymprobe sämtliches Bromid an das Enzym gebunden, daß also kein hydratisiertes Bromid mehr vorhanden ist und alle Peaks der Enzymprobe auf rückstrahlende Atome des Enzyms zurückzuführen sind (Abb. 44).

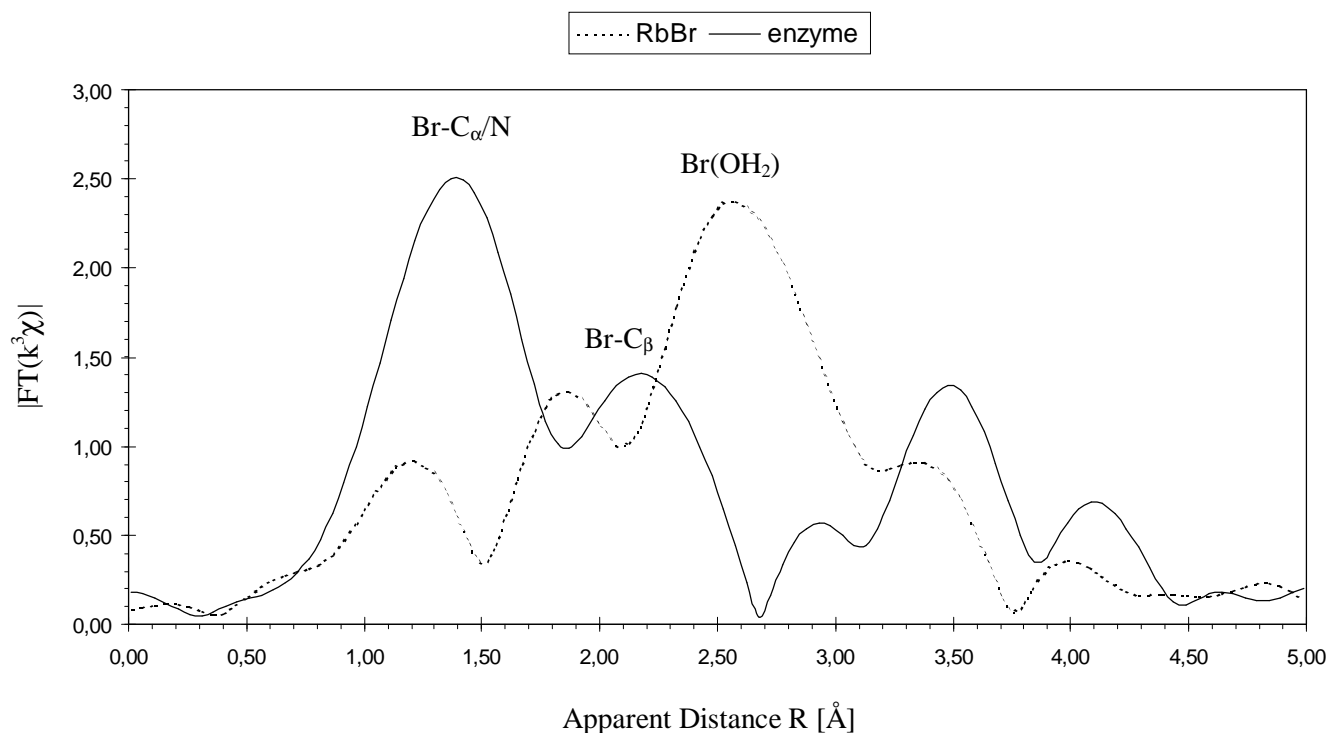


Abb. 44: FT-Spektren der Brom-K-Kanten-Untersuchungen von Enzym und Bromid

Als erstes definitives Ergebnis konnte durch die EXAFS-Untersuchungen ausgeschlossen werden, daß es im Enzym zu einer dauerhaften direkten Bindung des Broms ans Vanadium kommt [61], ebenso wie eine ionische Bindung des Bromids, was deutlich größere Abstände zur Folge hätte.

Der im Spektrum des Enzyms bei 1,87 Å gefundene Hauptpeak läßt auf eine Bindung des Br an ein leichtes Atom, Kohlenstoff oder Stickstoff, schließen. Aus chemischer Sicht wäre eine Substitution der OH-Gruppe des Serins im aktiven Zentrum durch Bromid plausibel. Hierfür ist der Abstand von 1,87 Å allerdings etwas zu klein. Br-C-Abstände zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen liegen üblicherweise zwischen 1,92 und 1,97 Å. Ein Abstand von 1,87 Å entspricht einer Bindung des Broms zu einem sp^2 -Kohlenstoff, also z.B. zur Bindung an einen Aromaten. Hierfür käme im Enzym ein Histidin in Betracht.

Bei der Auswertung der FT-Spektren der Untersuchungen an den Brom-K-Kanten fällt besonders die sehr große Ähnlichkeit zwischen den Spektren von Modell **1e** und dem Enzym auf (siehe Abb. 45). Dabei liegen sämtliche Enzym-Peaks bei geringfügig kürzeren Abständen als die Peaks von Modell **1e**.

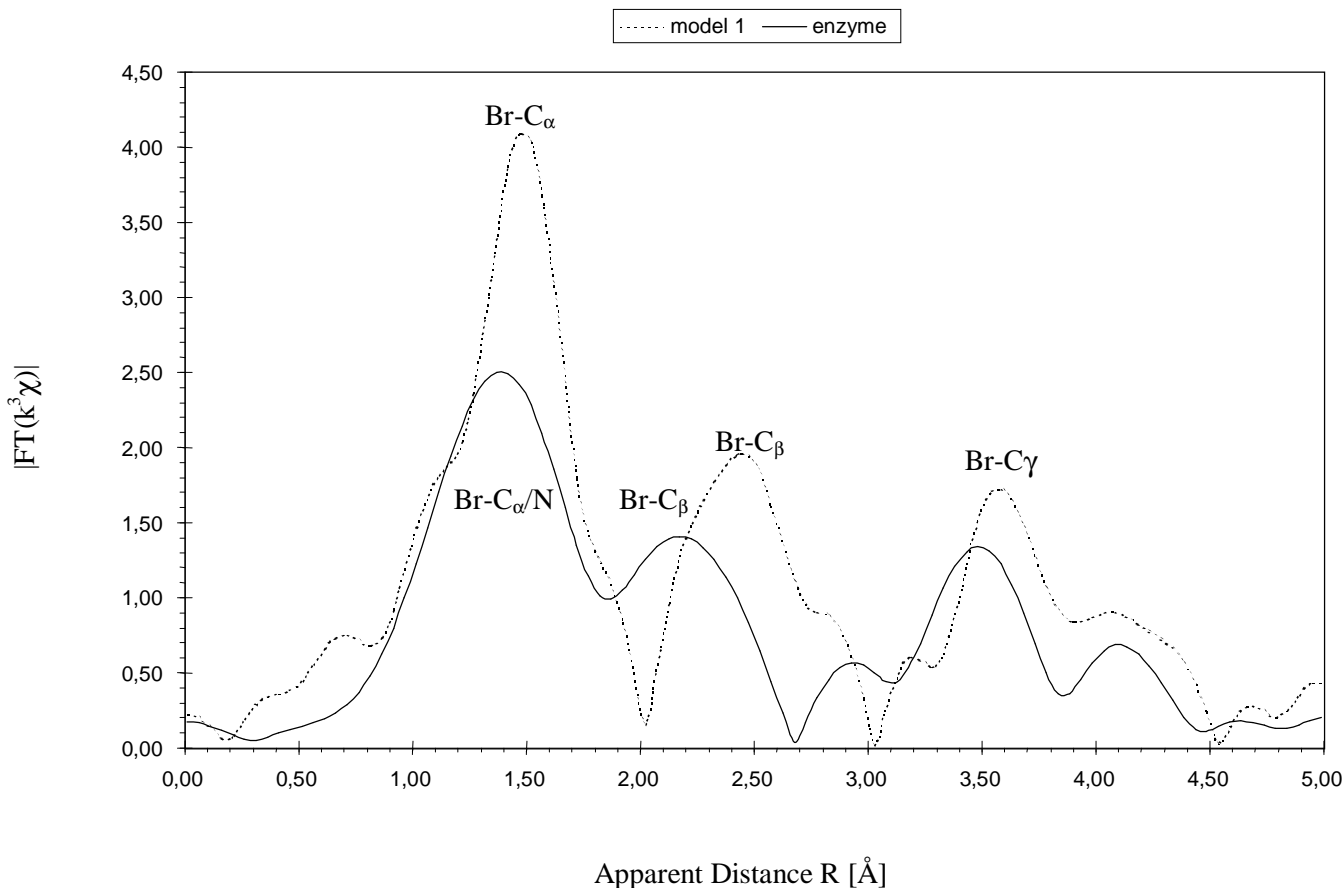


Abb. 45: FT-Spektren im Br-EXAFS-Bereich von Enzym und Modell **1e**

Auch die Betrachtung von Lage und Form der K-Kanten des Broms macht eine große Ähnlichkeit zwischen Enzymprobe und Modell **1e** deutlich, während ungebundenes Bromid und Modell **2d** mit einer direkten Vanadium-Brom-Bindung deutlich abweichende K-Kanten besitzen (Abb. 46). Sowohl die Brom-K-Kante vom Enzym als auch die von Modell **1e** besitzt einen als Schulter angedeuteten Vorkantenpeak im oberen Drittel der Kante, während im Bromid-Spektrum kein derartiger Peak beobachtet wird und beim Spektrum von Modell **2d** nur eine leichte Schulter im unteren Drittel zu sehen ist. Bei Modell **2d** beginnt die Kante bei niedrigeren Energien, bei der Bromidprobe bei höheren Energien als bei Enzym und Modell **1e**, deren Kanten beinahe aufeinander liegen. Vergleicht man damit das Spektrum von 2-Brompropan, also eines aliphatisch gebundenen Broms [99], welches allerdings unter deutlich anderen Bedingungen aufgenommen wurde, so stellt man fest, daß der dortige Vorkantenpeak deutlich ausgeprägter ist und die Kante bei niedrigerer Energie beginnt als hier die des Enzyms. Auch das spricht also gegen die chemisch plausible Bromierung von Serin.

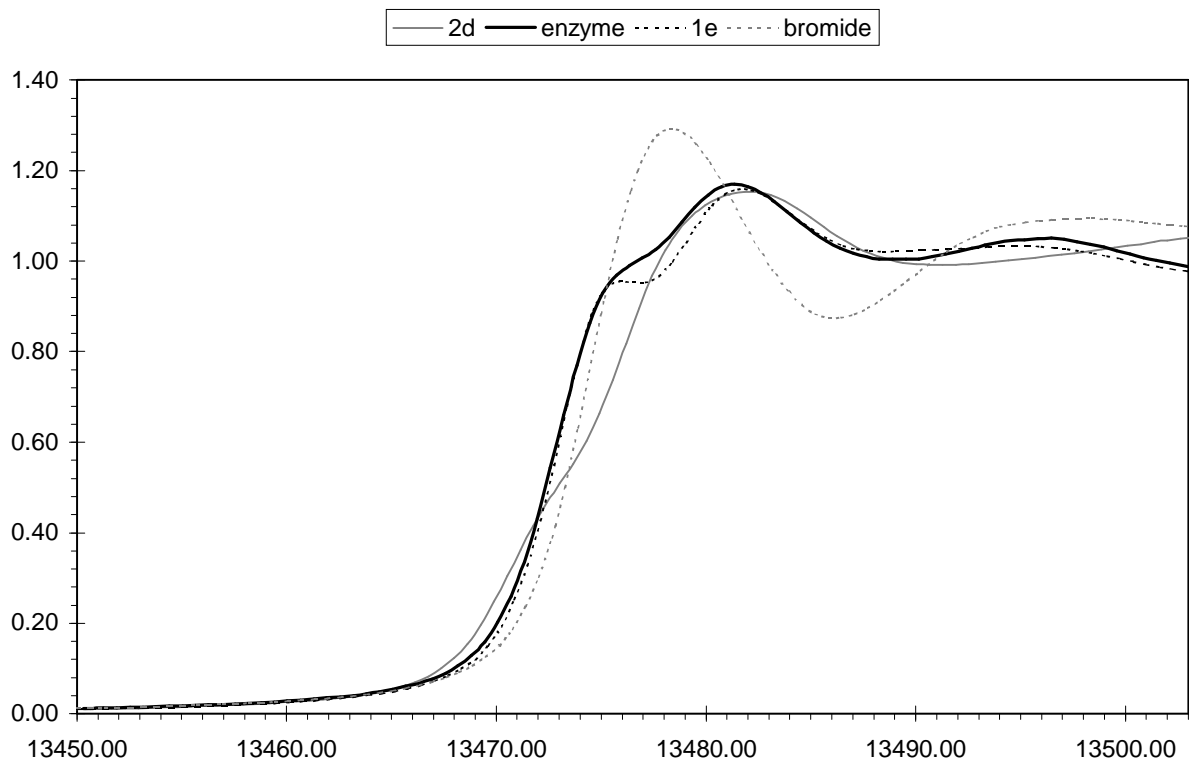


Abb. 46: Brom-K-Kanten-Spektren (XANES-Bereich) von Enzym, Bromid, **2d** und **1e**

Folgt man der Hypothese, daß das Bromid an den aromatischen Imidazolring gebunden ist, tauchen zwei Probleme auf. Zum einen ist an einen Aromaten gebundenes Bromid sehr inaktiv und es ist kaum vorstellbar, wie dieses Bromid wieder substituiert und damit aktiviert werden sollte, zum andern müßte ein H⁻-Ion freigesetzt werden, was nicht nur unter physiologischen Bedingungen höchst unwahrscheinlich ist. Eine Oxidation des Bromids zu Br⁺ an *dieser* Stelle des enzymatischen Mechanismus ohne zugesetztes Peroxid kann ausgeschlossen werden (vergl. Abb.30). Man steckt also in dem Dilemma, daß die Ergebnisse der EXAFS-Spektroskopie auf den Histidin-Rest als Bindungsstelle hinweisen, daß dies jedoch kaum erklärt werden kann. Geht man jedoch von einer Additions- statt einer Substitutions-Reaktion aus, so erhielte man, unter dem sich allerdings ebenfalls nicht unbedingt aufdrängenden Verlust der Aromatizität des Imidazolringes, ein an Stickstoff oder evtl. an Kohlenstoff in einem aliphatischen Heterocyclus gebundenes Bromid. Da der kovalente Radius von Stickstoff kleiner ist als der von Kohlenstoff, würde diese Annahme den Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie nicht unbedingt widersprechen, obwohl aliphatisch gebundenes Brom grundsätzlich längere Abstände liefert als aromatisch gebundenes.

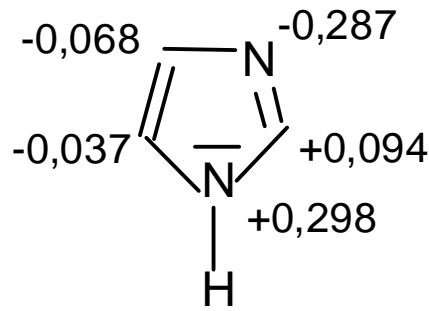


Abb. 47: π -Elektronen-Teilladungen im Imidazol [100]

Folgender spekulative Reaktionsmechanismus wäre denkbar, wenn man berücksichtigt, daß der Amin-Stickstoff im Imidazol eine relativ große positive Teilladung trägt (siehe Abb. 47) [100] und wenn man zudem davon ausgeht, daß das zweite Stickstoff-Atom durch einen weiteren Rest der Peptidkette in räumlicher Nähe zügig protoniert werden kann. Dafür bietet sich nun wiederum ein Serin-Rest an, der auch in der katalytischen Triade des Chymotrypsins beispielsweise als Protonendonator bzw. -akzeptor für Histidin dient. Wird das Bromid wieder abgegeben, um in den katalytischen Zyklus einzugreifen, so kann das Serin das Proton auch wieder aufnehmen und der ursprüngliche Zustand des Histidins wäre wieder hergestellt. Eine negative Teilladung am Stickstoff kann unter physiologischen Bedingungen, unter denen bis zu 50 % des Histidins protoniert vorliegen, ausgeschlossen werden [101].

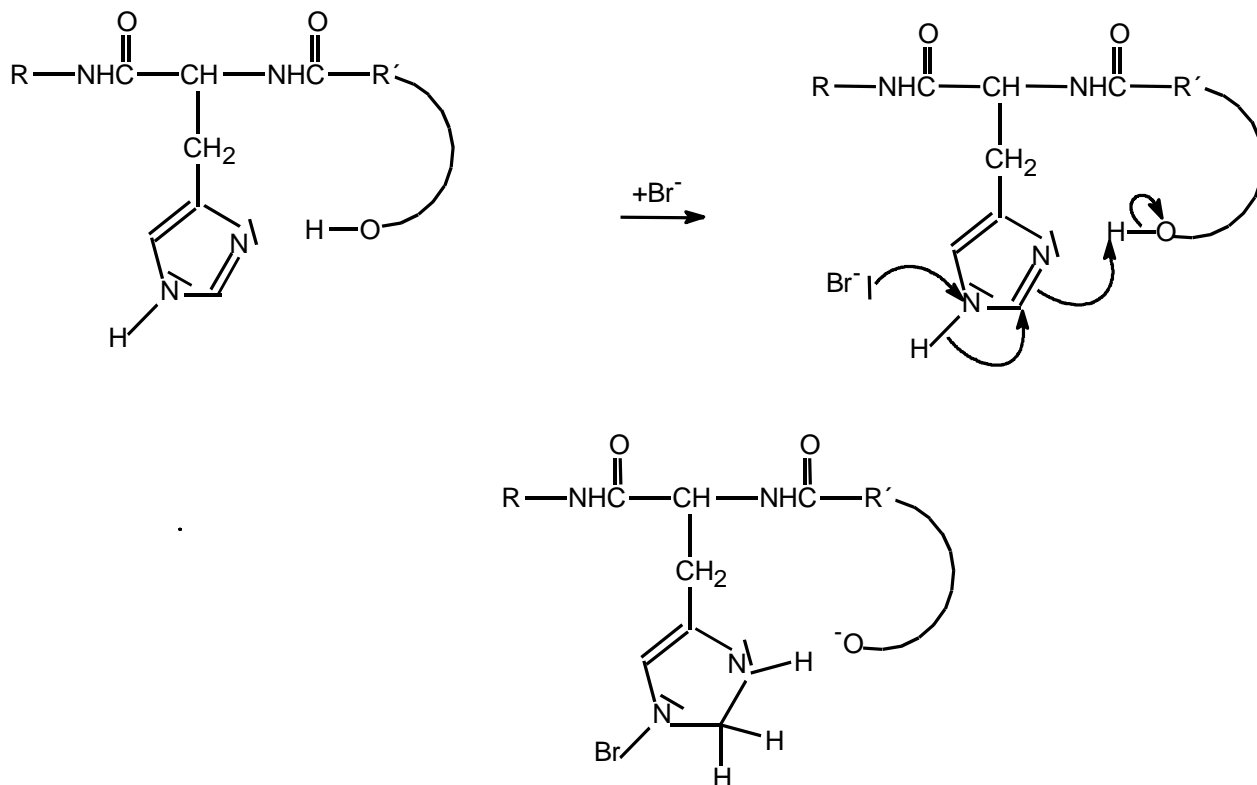


Abb. 48: Hypothetischer Mechanismus für die Bindung von Bromid an Histidin in AnPO

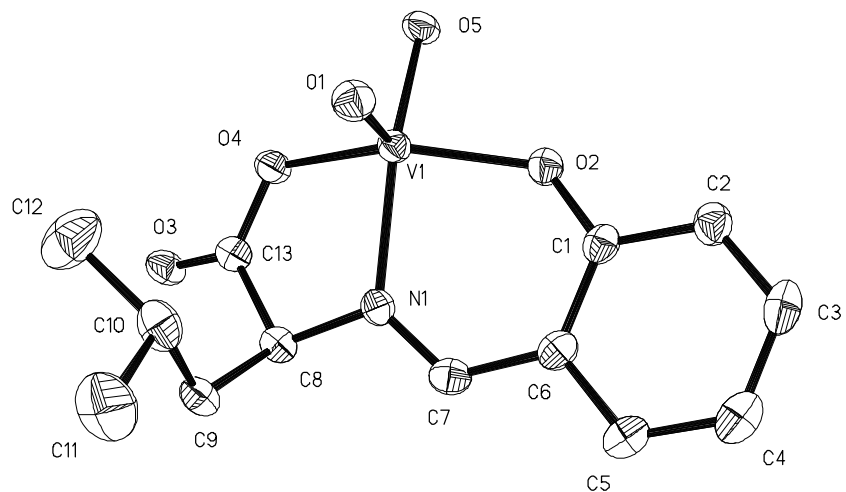
Eine endgültige Bestimmung des Brom-Bindungsmodus ist auch mit den hier durchgeführten Experimenten noch nicht möglich und es werden zukünftig noch vielfältige Untersuchungen zur Aufklärung notwendig sein.

D. Zusammenfassung

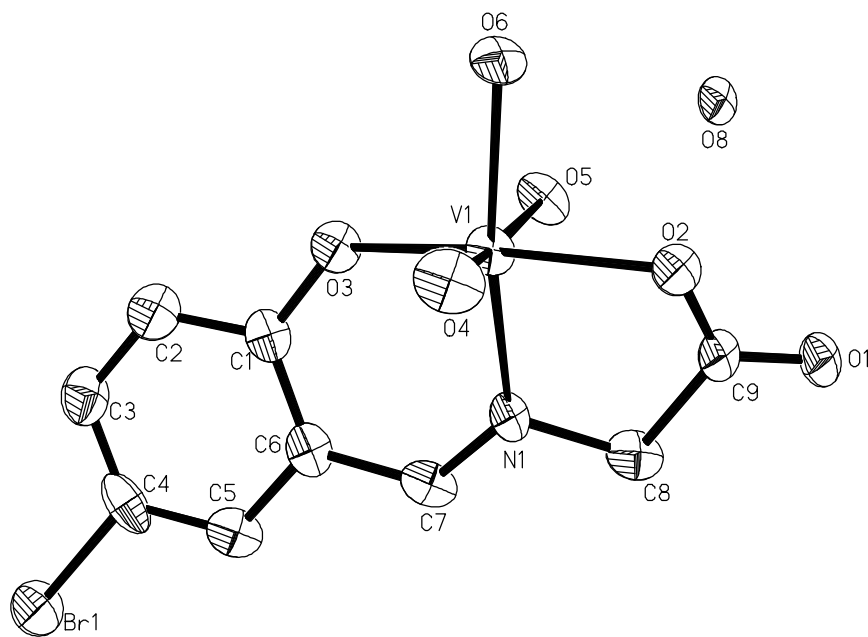
Die vielfältigen biogenen Wirkungen und Funktionen des Vanadiums sind Gegenstand einer ausgeprägten Forschungsaktivität. Zum einen wird versucht, mittels struktureller Modelle die spektroskopischen Daten der natürlich vorkommenden Vanadiumverbindungen besser zu verstehen oder diese Modelle als Wirkungsanaloga z.B. in der Medizin einsetzen zu können. Zum anderen richtet sich das Interesse auf die Wirkungsmechanismen vanadiumhaltiger Enzyme. Von generellem Interesse sind dabei unter anderem die Vanadium-Histidin-Bindung (mittels der das Vanadium häufig an Proteinseitenketten gebunden wird, wie dies auch in den Vanadium-Nitrogenasen und vanadatabhängigen Haloperoxidasen der Fall ist) die Modellierung der sauerstoff- und stickstofffunktionellen Umgebungen des Vanadiums, sowie der in der Natur vorkommenden Non-oxo-Komplexe.

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche strukturelle Modelle insbesondere für die reduzierte Form der vanadatabhängigen Bromoperoxidase aus dem Seetang *Ascophyllum nodosum* synthetisiert und mit verschiedenen Methoden je nach Löslichkeit und Oxidationsstufe des Vanadiums charakterisiert. Es wurden Oxo-Schiffbasen-Komplexe als Modelle für die reduzierte Form der vanadatabhängigen Bromoperoxidase und Non-oxo-Schiffbasen-Komplexe von Vanadium(IV) hergestellt, z. T. mit Citrat- oder Homocitrat-Liganden analog zur Koordination in der Vanadium-Nitrogenase.

Dabei konnten von zwei prinzipiell sehr ähnlichen Oxo-Komplexen Röntgenstrukturen erhalten werden, die doch deutlich unterschiedliche Koordinationsverhältnisse aufweisen, nämlich eine tetragonal pyramidale und eine oktaedrische Koordination.



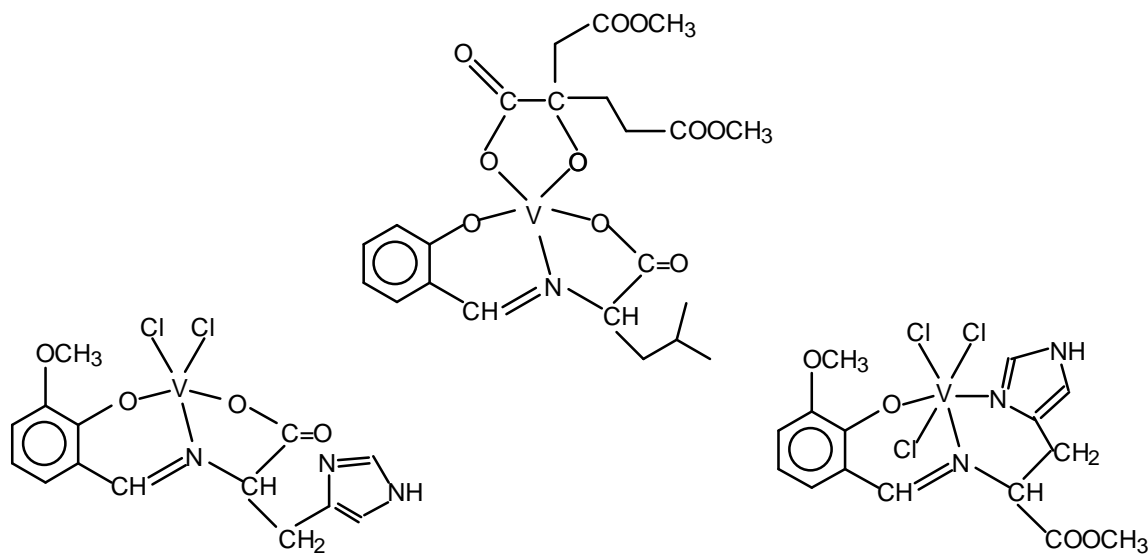
ORTEP-Zeichnung von $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{sal-leu})$ **1b**



ORTEP-Zeichnung von $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Br-sal-gly})$ **1e**

Es wurden weiterhin Vanadium(IV)- und (V)-Verbindungen mit histidinhaltigen Schiff'schen Basen hergestellt, in denen zum Teil die Koordination des Histidins an das Vanadium über seinen Imidazolyl-Stickstoff verwirklicht ist.

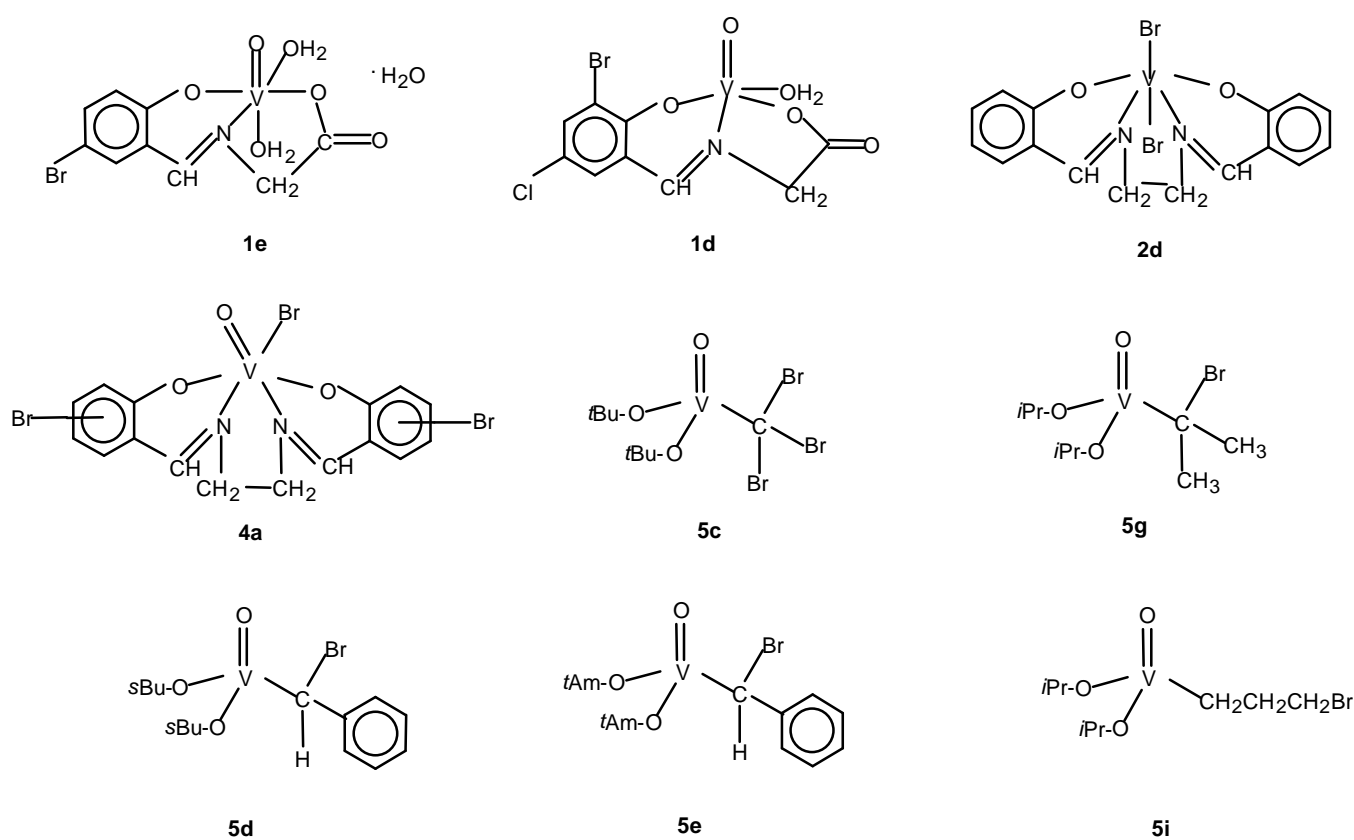
Die Histidinverbindungen zeigen im IR-Spektrum große Übereinstimmung und sind dort kaum zu unterscheiden. Im ESR-Experiment hingegen verhalten sie sich auffällig unterschiedlich, was auf eine stark abweichende Koordinationsumgebung schließen läßt. Die Hyperfeinkopplungskonstante für die Verbindung mit einem über seinen Imidazolring koordinierten Histidin ist extrem klein, im Gegensatz zum Komplex mit Carboxylat-Koordination des Histidins. Vermutlich sind im ersteren Falle drei Chloroliganden in der Koordinationasphäre des Vanadiums, was eine ausgesprochen starke Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zur Folge hat. Den Citrat- und Homocitrat-Liganden wird aufgrund der ESR-Daten der entsprechenden Vanadiumkomplexe ein überraschend großes Delokalisierungsvermögen des ungepaarten Elektrons zugesprochen, was möglicherweise ein Hinweis auf die Bedeutung des Homocitratrestes in der Vanadium-Nitrogenase ist.



Strukturvorschläge für $[V(IV)\{O^{\ominus}\text{homocitrat-1,6-dimethylester-O}^{\ominus}\}\{N-(2\text{-oxidosalicylidene})\text{-L-Leu-O}^{\ominus}\}]$ **3e**, $[VCl_2\{N-(2\text{-oxido-3-methoxysalicylidene})\text{-L-His-O}^{\ominus}\}]$ **2h** and $[VCl_3\{N-(2\text{-oxido-3-methoxysalicylidene})\text{-L-His-N}\}]$ **2i**

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit befaßt sich mit der Aufklärung des Bindungsmodus des Bromids in der vanadatabhängigen Bromoperoxidase aus *Ascophyllum nodosum*.

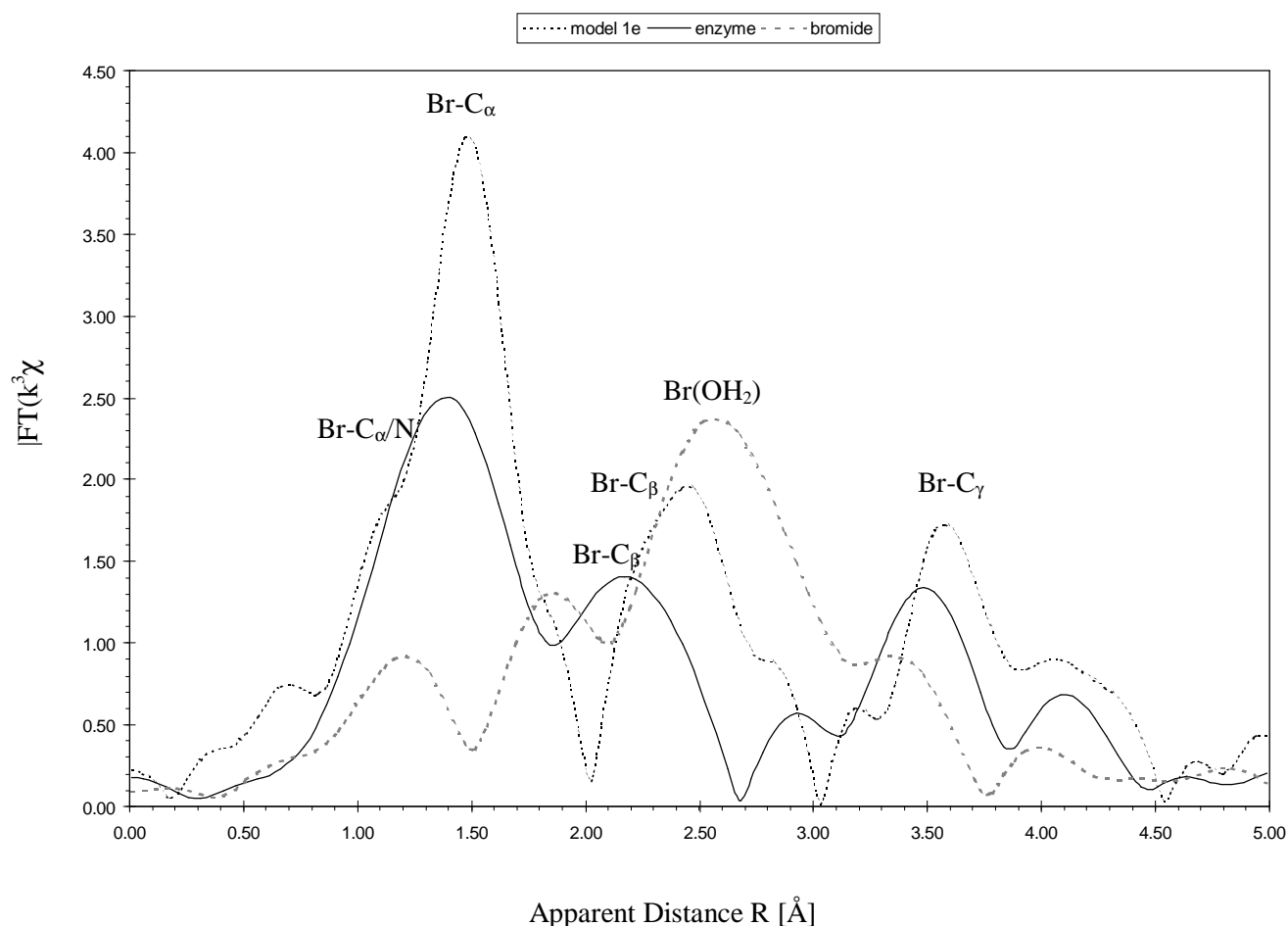
Dafür wurden Vanadium-Brom-Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Abständen (direkte V-Br-Bindung mit 2,4 Å bis hin zu einem Abstand von 7,4 Å) dieser Atome zueinander synthetisiert. Dabei stellen die Vanadium-Komplexe mit einer Vanadium- σ -Organyl-Bindung zu bromorganischen Liganden eine bisher nicht bekannte Substanzklasse dar. Diese labilen Verbindungen sind über Alkoxo-halogeno-oxovanadium Vorläuferverbindungen zugänglich.



Vanadium-Bromverbindungen, die als Modelle für die XAS-Experimente verwendet wurden

Die Modelle, bromidbeladene Enzymproben und eine wäßrige Rubidiumbromid-Lösung wurden mit der XAS-Spektroskopie an der K-Kante von Brom, die Modelle auch an der K-Kante von Vanadium untersucht, wobei vor allem die besondere Ähnlichkeit sowohl im XANES- als auch im EXAFS-Bereich zwischen den Spektren von Enzym und Modell **1e**, von dem zusätzlich noch die Röntgenstruktur bestimmt werden konnte (siehe oben),

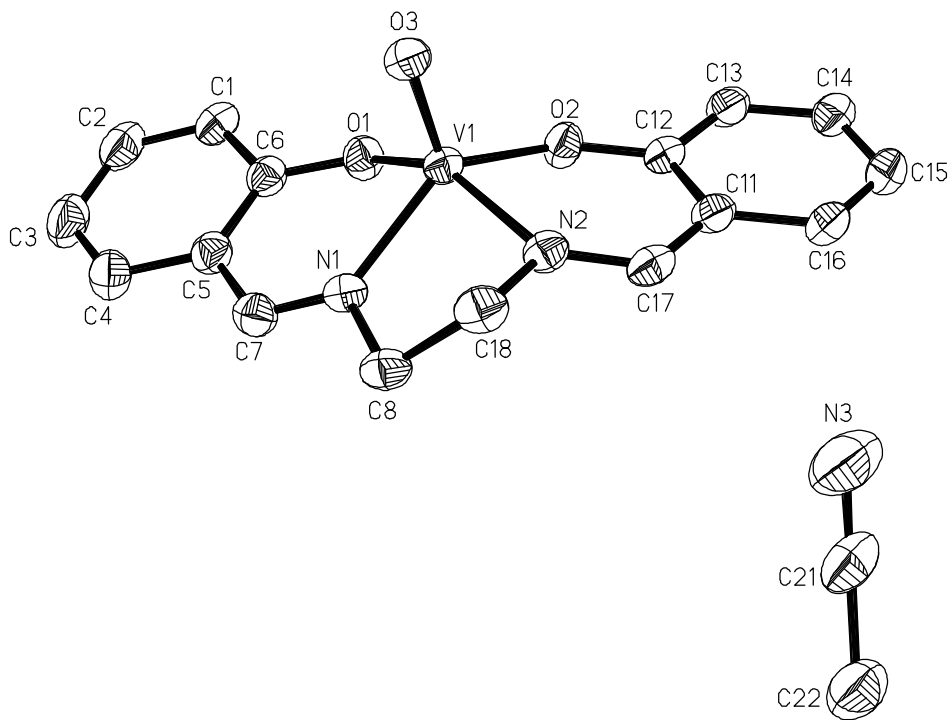
bemerkenswert ist. Der Hauptpeak im EXAFS-Spektrum, bei 1,87 Å, sollte einer Bindung des Br an einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff oder an Stickstoff entsprechen.



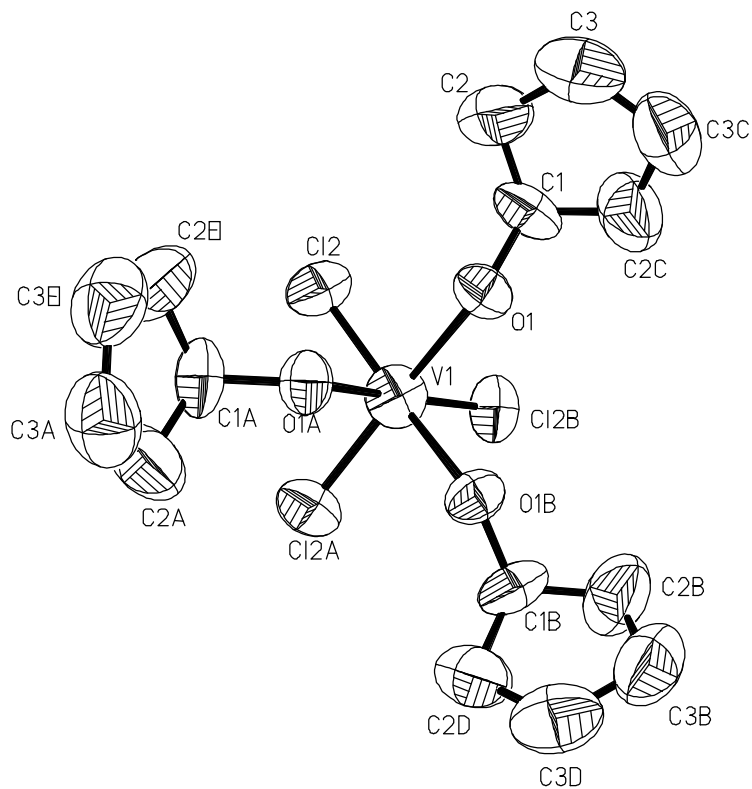
Fourier-transformierte-EXAFS-Spektren der Br-K-Kante von Enzym, Bromid und Modell **1e**

Von den beiden bisher diskutierten möglichen Bindungsstellen für das Bromid, Serin und Histidin, erscheint aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen das Histidin als die wahrscheinlichere. Es ist mittels dieser EXAFS-Experimente also gelungen, eine mehr als nur flüchtige direkte Bindung des Broms an das Vanadium, sowie eine ionische Bindung auszuschließen.

Weitere mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Verbindungen sind $[VO(\text{salen})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ und $[VCl_3(\text{OR})(\text{HOR})_2]$, $R = \text{cyclopentyl}$.



ORTEP-Zeichnung von VO(salen)·CH₃CN

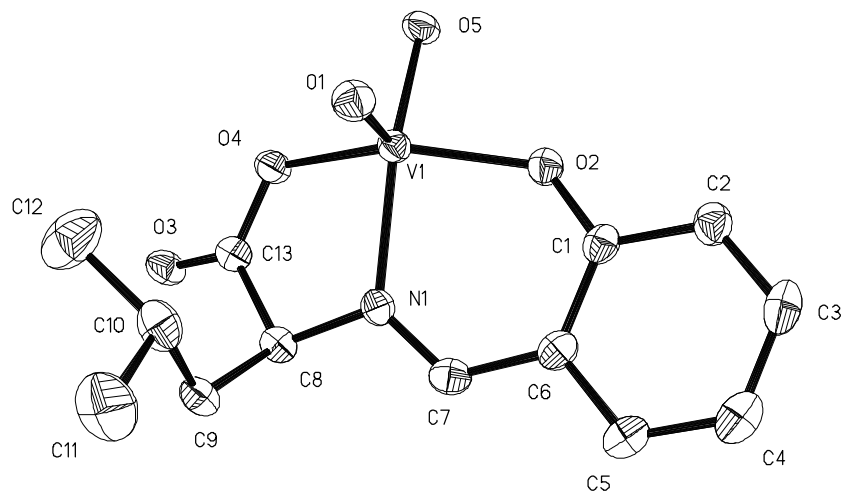


ORTEP-Zeichnung von VCl₃(O-cyclopentyl)(HO-cyclopentyl)₂

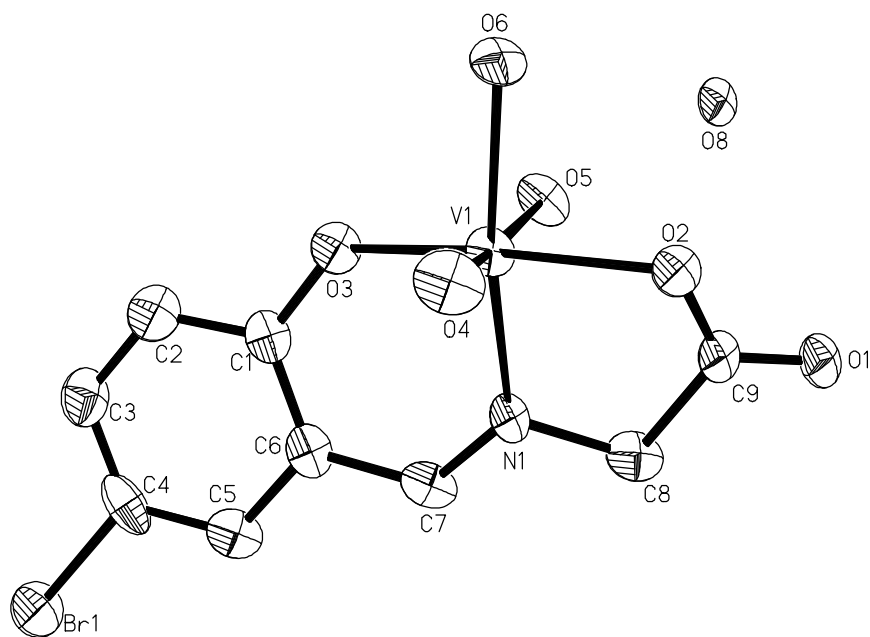
Summary

A multitude of biogenic effects and functions of vanadium are presently subject of intense research activities. This includes efforts towards a better understanding of spectroscopic characteristics of naturally occurring vanadium compounds through structural models or compounds designed as functional analogues so as to be employed for, e.g. medicinal applications. Further interest is directed towards the mechanism of the function of vanadium containing enzymes. Of general interest in this context is, inter alia, the vanadium-histidine bond (by means of which vanadium is often co-ordinated to protein side-chains, examples being vanadium nitrogenases and vanadate-dependent haloperoxidases), modelling of the oxygen- and nitrogen-functional environment of vanadium, and naturally occurring non-oxo complexes.

In the present work, differing structural models chiefly for the reduced form of vanadate-dependent bromoperoxidase from the sea-weed *Ascophyllum nodosum* were synthesised and characterised by various methods, depending on the solubility properties and oxidation state of vanadium. Schiff-base oxo- and non-oxovanadium(IV) complexes were prepared, containing, in part citrate or homocitrate as additional ligands in analogy to the co-ordination mode of vanadium in vanadium-nitrogenases. Two oxo complexes have been structurally established by X-ray diffraction spectrometry. Although similar in principal, the two compounds exhibit different co-ordination in that one is tetragonal-bipyramidal while the other is octahedral.

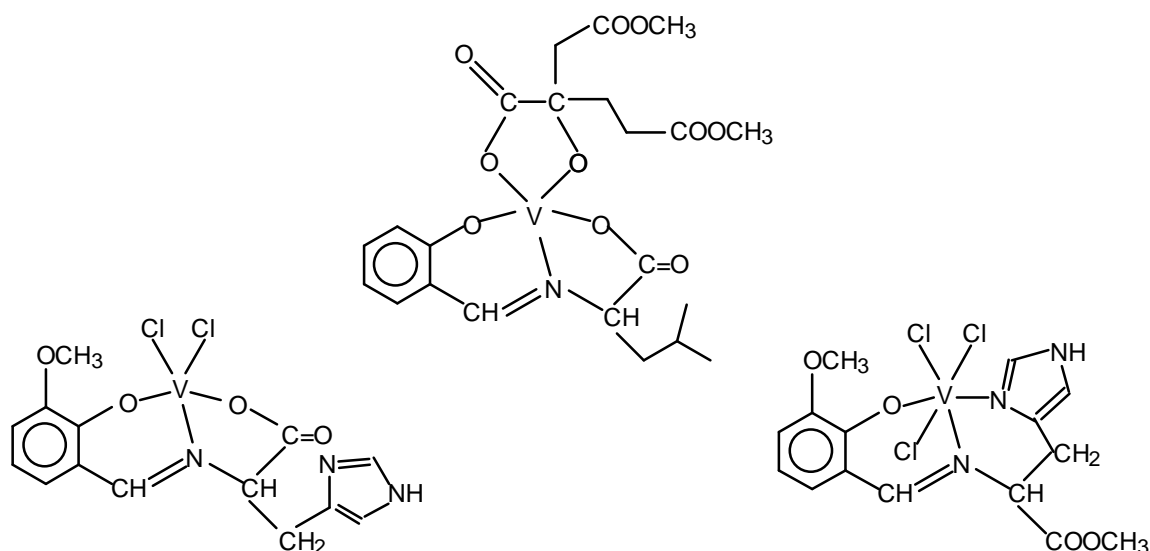


ORTEP drawing of $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{sal-leu})$ **1b**



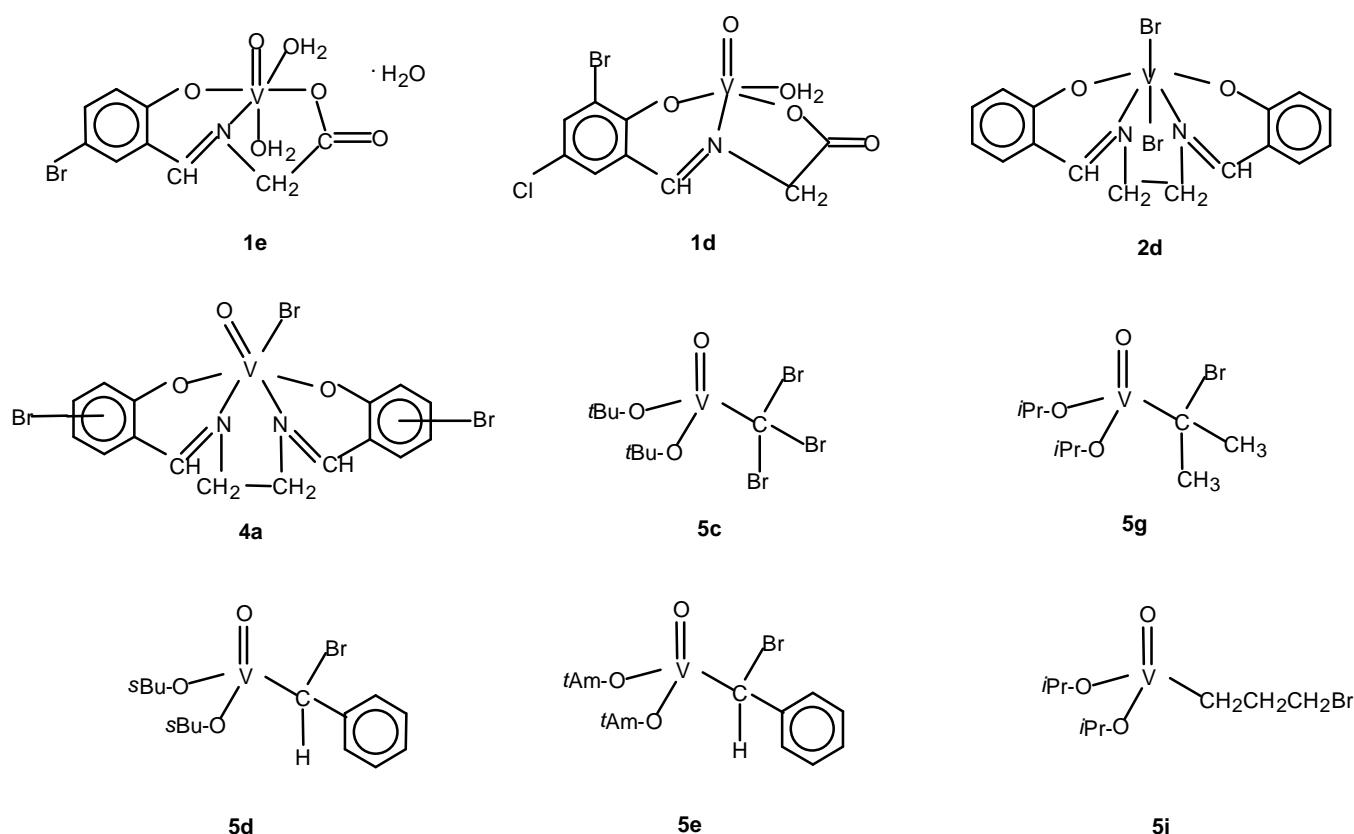
ORTEP drawing of $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Br-sal-gly})$ **1e**

In addition, vanadium(IV) and –(V) compounds with histidine containing Schiff bases were prepared, in which, in several cases, histidine co-ordinating to vanadium via the imidazolyl nitrogen is realised. The histidine complexes show very similar IR spectra and are thus hardly distinguishable by this method. In contrast, they behave greatly different in the EPR experiment, pointing towards strongly differentiated co-ordination spheres. The hyperfine coupling constant for one of the compounds with imidazol co-ordination is rather small, contrasting the complex with carboxylate co-ordination of the histidine. In the former complex, there are presumably three chloro ligands directly attached to vanadium, resulting in effective delocalisation of the unpaired electron. Strong delocalisation of unpaired electron density is also going along with the citrate and homocitrate complexes, and this finding might be of some importance for the role of homocitrate in vanadium-nitrogenase.



Proposed structures for $[V(IV)\{O^{\cdot-}\text{homocitrate-1,6-dimethylester-O}^{\cdot-}\}\{N-(2\text{-oxidosalicylidene})\text{-L-Leu-O}^{\cdot-}\}]$ **3e**, $[VCl_2\{N-(2\text{-oxido-3-methoxysalicylidene})\text{-L-His-O}^{\cdot-}\}]$ **2h** and $[VCl_3\{N-(2\text{-oxido-3-methoxysalicylidene})\text{-L-His-N}\}]$ **2i**

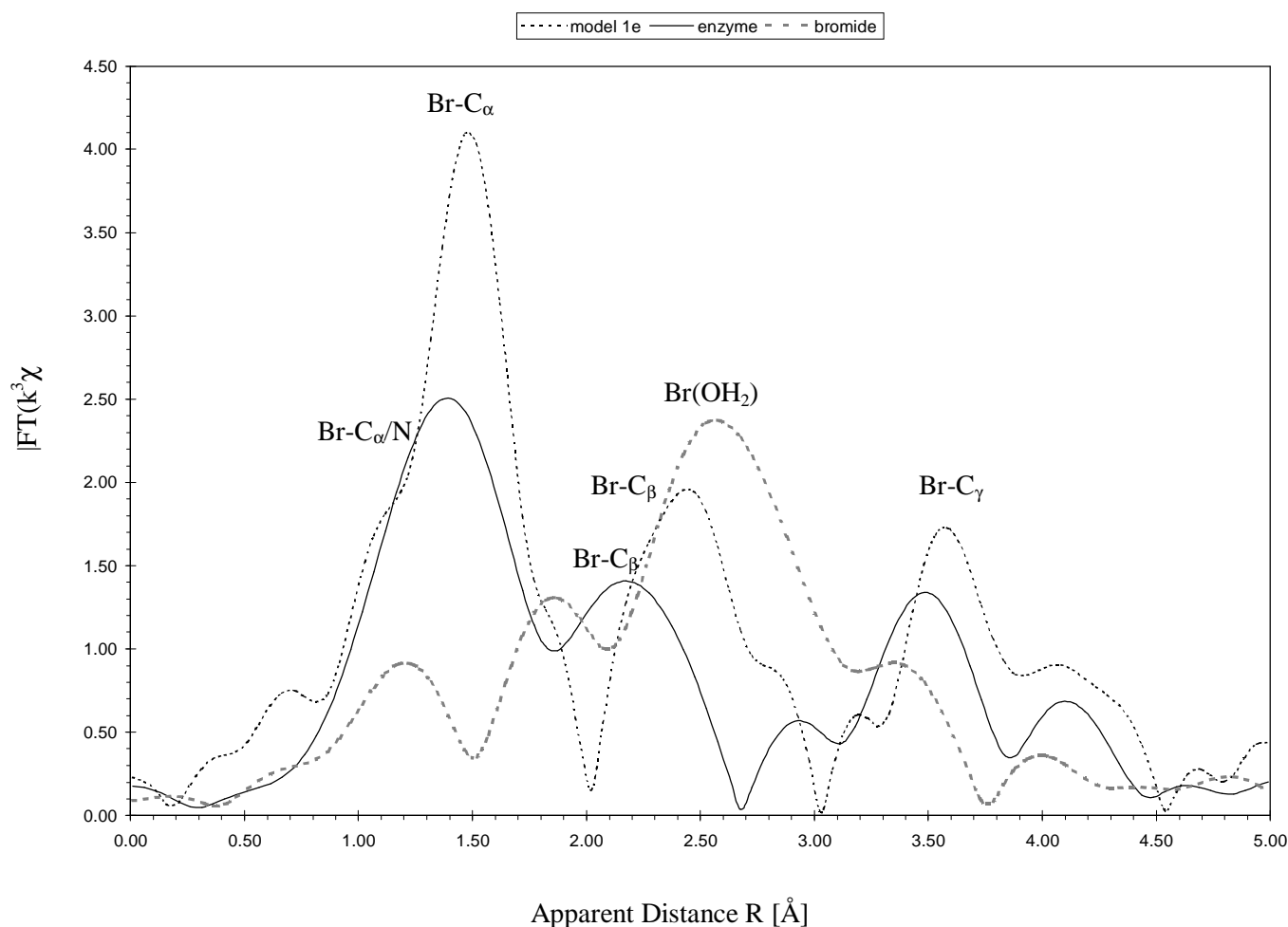
In a second main effort of the present work, the mode of binding of substrate bromide to the Ascophyllum peroxidase has been investigated. For this issue, bromine-containing vanadium compounds have been synthesised, covering a broad range of vanadium-bromine distances (direct V-Br bond of 2.4 Å up to a distance of 7.4 Å). Within this group of model compounds, σ -organyl-vanadium complexes containing a bromoorganic ligand represent a so far unknown class of substances. These labile compounds have been prepared from alkoxo-halogeno-oxovanadium(V) precursors.



Selection of bromine containing vanadium compounds used as models in XAS experiments.

The models, along with bromide-loaded enzyme and aqueous rubidium bromide solutions were investigated by bromine K-edge (in the case of the model compounds also by vanadium K-edge) XAS spectroscopy. The most striking feature is the similarity of the spectra of the enzyme and the model compound [VO(H₂O)₂(5-Br-salicylidene-glycinato)] (**1e**) both in the XANES and the EXAFS region. **1e** has also been structurally characterised by X-ray

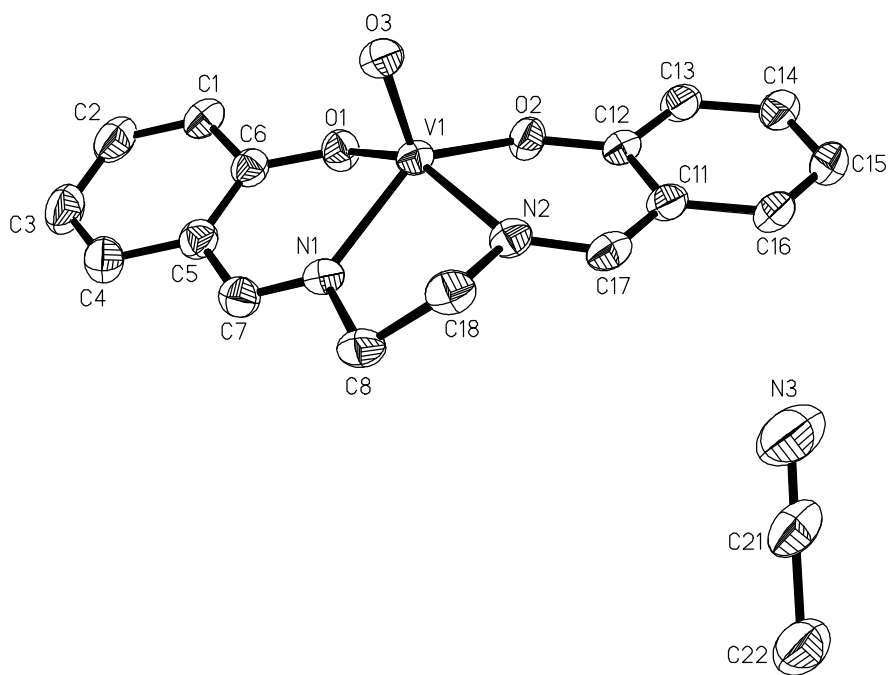
diffraction (vide supra). The main peak in the EXAFS, at 1.87 Å, should correspond to bromine bonded to an sp^2 hybridised carbon or a nitrogen.



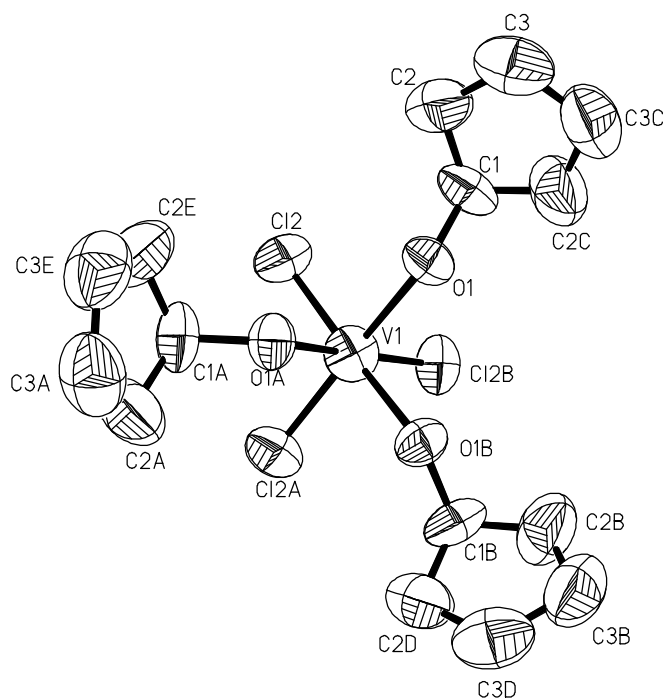
Fourier-transformed EXAFS spectra (bromine K-edge) of enzyme + bromide and model compound **1e**

Of the alternative binding sites for bromide so far under discussion, viz. serine and histidine, the latter, based on the EXAFS findings, appears to be the more likely one. In any case, a direct binding of bromine to vanadium and an ionic interaction could be excluded by our experiments. Additional experiments will, however, be necessary to finally clarify the binding mode of bromine.

Further compounds characterised by X-ray diffraction are $[VO(\text{salen})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ and $[VCl_3(\text{OR})(\text{HOR})_2]$, $R=\text{cyclopentyl}$.



ORTEP drawing of VO(salen)·CH₃CN



ORTEP drawing of VCl₃(O-cyclopentyl)(HO-cyclopentyl)₂

E. Experimenteller Teil

1. Physikalische Untersuchungsmethoden

1.1. Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer des Typs 1720 X FT im Meßbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Die festen Substanzen wurden als KBr-Preßlinge, die flüssigen Substanzen als Filme zwischen KBr-Platten vermessen. Die FIR-Spektren wurden mit einem FIR-Spektrometer vom Typ 1700 X FT ebenfalls von der Firma Perkin Elmer im Meßbereich von 500 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} aufgenommen. Die Verbindungen wurden als KBr- oder CsI-Preßlinge oder als Filme zwischen KBr-Platten präpariert.

1.2. Kernresonanz-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren und der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte sowohl mit einem NMR-Spektrometer des Typs Gemini-200 BB der Firma Varian bei 199,98 MHz in 5 mm-Röhrchen als auch an einem NMR-Spektrometer des Typs AM 360 der Firma Bruker bei 90,6 MHz in 10 mm-Röhrchen.

Die Aufnahme der ^{51}V -NMR-Spektren relativ zum externen Standard VOCl_3 erfolgte mit dem NMR-Spektrometer des Typs AM 360 der Firma Bruker bei 94,7 MHz in 10 mm-Röhrchen.

1.3. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Die Aufnahme der ESR-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 vermessen.

1.4. Elementaranalysen

Die prozentualen Anteile der untersuchten Substanzen an den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wurden auf einem Gerät vom Typ Elementaranalysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus durch Mikroverbrennungsanalyse ermittelt.

1.5. Suszeptibilitätsmessungen

Die Bestimmung der magnetischen Momente erfolgte bei RT mit einer magnetischen Suszeptibilitätswaage der Firma Johnson Matthey Chemicals Ltd. in 4 mm-Röhrchen mit

abgeflachtem Boden oder mit einem ^1H -NMR-Experiment nach der Evans-Methode mit einem NMR-Spektrometer des Typs Gemini-200 BB der Firma Varian bei 199,98 MHz in 5mm Röhrchen mit koaxial eingeschmolzenen Lösungsmittelvergleichsröhrchen.

1.6. XAS-Messungen

Die Messungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) vorgenommen. Die Messungen an der K-Kante des Broms wurden mit Strahlung von etwa 13470 eV an der Beamline D2, die Messungen an der K-Kante des Vanadiums mit Strahlung von etwa 5465 eV an der Beamline E4 durchgeführt. Die flüssigen Proben der Br-K-Kanten Messungen wurden in 1 mm Küvetten mit Fenstern aus Captonfolie vermessen, die flüssigen Proben der Vanadium-K-Kanten-Messungen unverdünnt als Film in einer Tesafilm-Tasche. Die festen Proben wurden in beiden Messreihen als Polyethylen-Pillen mit 20% Substanzgehalt vermessen. Die niedrig konzentrierten Lösungen von Bromid und Enzym wurden in Fluoreszenz alle übrigen Proben in Transmission vermessen. Die Br-K-Kanten-Messungen wurden bei 18 K, die V-K-Kanten-Messungen bei RT durchgeführt. Sämtliche Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre präpariert und darin bis zur Messung aufbewahrt. Für die Fourier-Transformationen wurden Energien von $E_0 = 13470$ eV und $E_0 = 5465$ eV sowie jeweils k^3 -Gewichtung verwendet.

1.7. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Messungen erfolgten bei TT (100 K) nach der $\Theta/2\Theta$ -Methode mit Graphit-Monochromatoren auf Vierkreisdiffraktometern mit Mo- K_{α} -Strahlung auf einem Gerät Hilger & Watts Y 290, mit Cu- K_{α} -Strahlung auf einem Gerät CAD 4 der Firma Enraf-Nonius oder mit Mo- K_{α} -Strahlung auf einem Flächenzähler-Diffraktometer (Standort: Bielefeld) der Firma Bruker.

Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung folgender Programme:

ANALYSE [102]	Berechnung von molaren Massen und Absorptionskoeffizienten
EXPRESS [103]	Steuerung Enraf-Nonius CAD 4
CADSHEL [104]	Datenreduktion, Umwandlung der am CAD 4 gemessenen Daten in das SHELX(S)-Format

Y 290 [105]	Steuerung Hilger & Watts Y 290
WATSHL [106]	Datenreduktion, Umwandlung der am Flächenzähler gemessenen Daten in das SHELX(S)-Format
BRUKER SMART	Steuerung Bruker Flächenzähler
BRUKER SHELXTL	Datenreduktion, Umwandlung der am Y 290 gemessenen Daten in das SHELX(S)-Format
XPREP [107]	Raumgruppenbestimmung
SHELXS-86 [108]	Lösung des Phasenproblems
SHELXL-93 [109]	Verfeinerung
PLATON95[110]	Molekülgeometrie, Molekülsymmetrie, Absorptionskorrektur (Unterprogramm: DIFABS)
SADABS	Automatische Absorptionskorrektur für Flächenzähler
SHAKAL-88A[111]	Molekülzeichnungen
XPW [112]	Molekülzeichnungen

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

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

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

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

(*w*= Gewichtung, *n*=Zahl der Reflexe, *p*= Zahl der Parameter)

Der Gütefaktor wR^2 basiert auf den Quadraten der Strukturfaktoren und ist daher aus statistischen Gründen zwei bis dreimal so groß wie $R1$.

Die äquivalenten Temperaturfaktoren werden als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors berechnet:

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

2. Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

2.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten wurden, sofern nicht ausdrücklich eine andere Arbeitsweise beschrieben wird, unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in durch Überdruckventile abgeschlossenen Schlenk-Apparaturen unter Verwendung von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Trocknung der festen Substanzen und der flüssigen Substanzen mit einem Siedepunkt von über 300 °C erfolgte im Hochvakuum an der Ölpumpe, die der bei niedrigeren Temperaturen siedenden durch Destillation. Alle Substanzen werden unter Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt.

2.2. Lösungsmittel

Wasser und das Ethanol, welches als Gemisch mit Wasser eingesetzt wurde, wurden entgast und mit Stickstoff gesättigt.

Methanol und Aceton für die organischen Synthesen wurden unaufbereitet eingesetzt.

Alle übrigen verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und über frisch regeneriertem Molekularsieb aufbewahrt:

Dichlormethan wurde 24 Stunden über Calciumhydrid gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

Pentan wurde 48 Stunden über Lithiumalanat gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

Tetrahydrofuran wurde drei Tage lang über Lithiumalanat gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

Toluol wurde 24 Stunden über Natrium gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, t-Butanol, Octanol und Dodecanol wurden zunächst mit basischem Aluminiumoxid vorgetrocknet. Ethanol wurde daraufhin über

Magnesiumspänen unter Zusatz von 0,1 Vol% CCl₄ 24 Stunden gekocht und auf Molekularsieb (3Å) destilliert. 2-Propanol, 2-Butanol, t-Butanol, Octanol und Dodecanol wurden mit Natrium versetzt, 24 Stunden gekocht und auf Molekularsieb (3Å) destilliert. Acetonitril wurde 48 Stunden über Phosphorpentoxid gekocht und auf Molekularsieb (3Å) destilliert.

Chloroform p.a. wurde mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt und anschließend bis zur neutralen Reaktion mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, 24 Stunden über Calciumhydrid gekocht und auf Molekularsieb (4Å) destilliert.

2.3. Ausgangssubstanzen

Alle verwendeten Chemikalien wurden über den einschlägigen Handel (Merck, Fluka, Sigma, Aldrich, Avocado) bezogen. Feste Substanzen wurden unaufbereitet eingesetzt, flüssige Ausgangsverbindungen vor dem Einsetzen destilliert.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

VOCl(OR)₂ (R = *i*-Pr, *s*-Bu, *t*-Bu, *t*-Amyl)[88]

VO(OR)₃ (R = *i*-Pr, dodecyl) [88]

VOBr₃ [113]

[VO(salen)] [114]

trans-[VCl₂(salen)] [71]

[VO(H₂O){N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-Ser-O⁻}] [115]

[VO(H₂O){N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-His-O⁻}] [115]

[VO(H₂O){N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-His-methylester-N}]⁺Cl⁻ [115]

Die Enzym-Proben wurden wie in der Literatur beschrieben [116] isoliert und aufbereitet und von Dr. Hans Vilter zur Verfügung gestellt.

3. Spezielle Darstellungsmethoden

3.1. Darstellung der organischen Verbindungen

3.1.1. Darstellung des Citronensäure-1,5-dimethylesters·H₂O

350 g (1,82 mol) Citronensäure werden mit 2000 ml Methanol und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure 1 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird mit 1000 ml dest. Wasser versetzt und mit 10 g Ca(OH)₂ neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 600 ml Aceton aufgenommen und erneut filtriert. Der Rückstand wird mit 400 ml dest. Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden bei 0 - 5 °C 200 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben und 10 min gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in 30%iger Methanollösung in dest. Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 168,43 g (38,87 % d.Th.); weißer feinkristalliner Feststoff

Elementaranalyse: C₈H₁₄O₈ M = 238,07 g/mol

Berechnet: C: 40,32 % H: 5,93 %

Gefunden: C: 41,00 % H: 5,83 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2554 ν(O-H), 1737 ν(Ester), 1716 ν(Ester), 1638 ν(COO_{as}),
1373 ν(COO_{sy})

3.1.2. Darstellung des Citronensäuredimethylesterdilithiumsalzes·H₂O

Zu einer im Ethanol/N₂fl.-Kältebad auf -78°C abgekühlten Suspension von 4,03 g (16,93 mmol) des Citronensäuredimethylesters in 100 ml eines Gemisches aus THF und Pentan 30:55 werden unter Rühren langsam 21,20 ml (33,92 mmol) einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Kühlung und 1 h unter Aufwärmen auf RT gerührt. Anschließend wird der Rückstand abfiltriert, mit kleinen Portionen n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,28 g (83,49 % d.Th. bezogen auf Citronensäuredimethylester • H₂O);
gelbes, sehr feines Pulver

Elementaranalyse: C₈H₁₂O₈Li₂ M = 232,05 g/mol

Berechnet: C: 41,41 % H: 4,34 %

Gefunden: C: 41,49 % H: 5,67 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1742 ν(Ester), 1716 ν(Ester), 1634 ν(COO_{as}), 1372 ν(COO_{sy})

3.1.3. Darstellung des Homocitronensäure-1,6-dimethylesters

250,00 mg (1,33 mmol) Homocitronensäure werden mit 10 ml Methanol und 0,05 ml konzentrierter Schwefelsäure 1 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird mit 5 ml dest. Wasser versetzt und mit 50,00 mg Ca(OH)_2 neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 1 ml Aceton aufgenommen und erneut filtriert. Der Rückstand wird mit 1 ml dest. Wasser suspensiert. Zu der Suspension werden bei 0 - 5 °C 0,2 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben und 10 min gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 193,18 g (62,02 % d.Th.); weißer feinkristalliner Feststoff

Auf eine Charakterisierung wird aufgrund der sehr geringen zur Verfügung stehenden Menge an Ausgangssubstanz bei diesem Reaktionsschritt verzichtet.

3.1.4. Darstellung des Homocitronensäuredimethylesterdilithiumsalzes

Zu einer im Ethanol/ $\text{N}_{2\text{fl}}$ -Kältebad auf -78°C abgekühlten Suspension von 193,18 mg (0,82 mmol) des Homocitronensäuredimethylesters in 20 ml eines Gemisches aus THF und Pentan 30:55 werden unter Rühren langsam 2,64 ml (1,65 mmol) einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Kühlung und 1 h unter Aufwärmen auf RT gerührt. Anschließend wird der Rückstand abfiltriert, mit kleinen Portionen n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 132,44 mg (65,64 % d.Th. bezogen auf Homocitronensäuredimethylester); gelbes, sehr feines Pulver

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1538 v(Ester), 1538v(COO_{as}), 1419 v(COO_{sy}), 1156 v(C-O)

3.1.5. Darstellung des 5-Bromsalicylaldehyden

Zu 12,22 g (0,10 mol) Salicylaldehyd und 0,20 g (8,96 mmol) Eisenpulver werden tropfenweise unter Rühren 5,10 ml (0,10 mol) Brom gegeben. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig unter Rückfluß für 10 min auf 30°C erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Das mehr oder weniger feste Reaktionsprodukt wird mit Natriumhydrogensulfit-Lösung (2 %), mit Natronlauge (10 %) und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum destilliert und der erhaltene Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,04 g (55 %) pastell lilafarbenes Pulver

Elementaranalyse: C₇H₅O₂Br (M=201.02 g/mol)

Berechnet: C: 41.83 % H: 2.28 %

Gefunden: C: 38.87 % H: 2.26 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3246 ν(O-H), 3067 ν(C=C-H), 2924 ν(C-H),
2869 ν(H-C=O), 1674 ν(CH=O), 1612, 1468 ν(C=C),
1072 ν(C-Br), 830 ν(H-C=C)

¹H NMR(CD₃OD/TMS): δ 10.04 (s, 1 H, {CHO}),

δ 7.83 (d, J_{long-range} = 0.7 Hz, 1 H, {H-C3}),

δ 7.62 (dd, J_{vicinal} = 2,46 Hz, J_{long-range} = 0.7 Hz, 1 H, {H-C4}),

δ 6.91 (d, J_{vicinal} = 2,46 Hz, 1 H, {H-C6})

3.2. Darstellung der Aquaoxovanadium-Schiffbasen-Komplexe

3.2.1. Darstellung von [VO(H₂O){N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O⁻}] **1a**

2,19 g (29,17 mmol) Glycin und 7,97 g (58,56 mmol) Natriumacetat-trihydrat werden in 70 ml N₂-gesättigtem, destilliertem Wasser gelöst. Dazu wird tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 4,99 g (28,98 mmol) Salicylaldehyd in 50 ml N₂-gesättigtem Ethanol gegeben. Die so enthaltene Lösung wird langsam mit einer Lösung aus 7,36 g (29,08 mmol) VOSO₄·5 H₂O in 20 ml N₂-gesättigtem, destilliertem Wasser versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, 2 mal mit jeweils 20 ml einer 1:1 Mischung aus N₂-gesättigtem Ethanol und destilliertem Wasser, 2 mal mit jeweils 20 ml N₂-gesättigtem, destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,25 g (58,03 % d.Th. bezogen auf Salicylaldehyd); mittelgrünes Pulver

Elementaranalyse: C₁₃H₁₁NO₅V M = 312,18 g/mol

Berechnet: C: 50,02 % H: 3,55 % N: 4,49 %

Gefunden: C: 51,76 % H: 3,66 % N: 3,88 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1615 ν(C=N), 1607 ν(COO_{as}), 1339 ν(COO_{sy}), 1000 ν(V=O),
583 ν(V-O)

3.2.2. Darstellung von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}] \mathbf{1b}$

4,55 g (34,69 mmol) L-Leucin und 9,45 g (69,43 mmol) Natriumacetat-trihydrat werden in 80 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gelöst. Dazu werden tropfenweise unter Rühren 4,24 g (34,72 mmol) Salicylaldehyd gegeben. Die so enthaltene Lösung wird langsam mit einer Lösung aus 8,79 g (34,73 mmol) $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, 4 mal mit jeweils 20 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach 10 Tagen bei RT haben sich aus der Mutterlauge blauschwarze Kristalle abgeschieden, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

Ausbeute: 6,87 g (62,43 % d.Th. bezogen auf L-Leucin); blaues Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{V}$ $M = 317,21 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 49,22 % H: 5,08 % N: 4,42 %

Gefunden: C: 48,80 % H: 5,38 % N: 4,55 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1629 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1598 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1337 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 1008 $\nu(\text{V}=\text{O})$,
628 $\nu(\text{V}-\text{O})$

μ_{eff} (Gouy'sche Waage) = 1,92 BM

3.2.3. Darstellung von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}] \mathbf{1c}$

1,04 g (13,85 mmol) Glycin und 3,77 g (27,70 mmol) Natriumacetat-trihydrat werden in 50 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gelöst. Dazu werden tropfenweise unter Rühren 1,69 g (13,83 mmol) Salicylaldehyd gegeben. Die so enthaltene Lösung wird langsam mit einer Lösung aus 3,51 g (13,87 mmol) $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, 4 mal mit jeweils 20 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,82 g (77,68 % d.Th. bezogen auf Salicylaldehyd); blaues Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5\text{V}$ $M = 232,05 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 41,24 % H: 3,46 % N: 5,34 %

Gefunden: C: 41,03 % H: 3,63 % N: 5,35 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1600 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1331 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 1006 $\nu(\text{V}=\text{O})$,
630 $\nu(\text{V}-\text{O})$

μ_{eff} (Gouy'sche Waage) = 1,89 BM

3.2.4. Darstellung von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-brom-5-chlor-salicylyden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1d**

0,33 g (4,40 mmol) Glycin und 1,21 g (8,89 mmol) Natriumacetat-trihydrat werden in 30 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gelöst. Dazu werden tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 1,03 g (4,37 mmol) 3-Brom-5-Chlor-Salicylaldehyd in 20 ml N_2 -gesättigtem Ethanol gegeben. Die so enthaltene Lösung wird langsam mit einer Lösung aus 1,11 g (4,39 mmol) $\text{VOSO}_4\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, 2 mal mit jeweils 10 ml einer 1:1 Mischung aus N_2 -gesättigtem Ethanol und destilliertem Wasser, 2 mal mit jeweils 10 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,31 g (76,19 % d.Th. bezogen auf 3-Brom-5-Chlor-Salicylaldehyd);

beige-braunes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_6\text{ClVBr}$ $M = 393,47 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 27,47 % H: 2,31 % N: 3,56 %

Gefunden: C: 27,72 % H: 2,37 % N: 3,57 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1641 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1641 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1383 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 1003 $\nu(\text{V}=\text{O})$,
606 $\nu(\text{V}-\text{O})$

3.2.5. Darstellung von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{N}-(2\text{-oxido-5-bromsalicylyden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1e**

0,39 g (5,19 mmol) Glycin und 1,42 g (10,44 mmol) Natriumacetat-trihydrat werden in 30 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gelöst. Dazu werden tropfenweise unter Rühren 1,00 g (4,97 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd gelöst in 20 ml N_2 -gesättigtem Ethanol gegeben. Die so enthaltene Lösung wird langsam mit einer Lösung aus 1,26 g (4,98 mmol) $\text{VOSO}_4\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, 4 mal mit jeweils 10 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach 3 Tagen bei RT haben sich aus der Mutterlauge grüne nadelförmige Kristalle abgeschieden, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

Ausbeute: 1,28 g (75,52 % d.Th. bezogen auf L-Leucin); mittelgrünes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{VBr}$ $M = 359,03 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 30,11 % H: 2,81 % N: 3,90 %

Gefunden: C: 30,11 % H: 2,35 % N: 4,01 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1643 v(C=N), 1575 v(COO_{as}), 1296v(COO_{sy}), 978 v(V=O), 597 v(V-O), 645 v(C-Br)

3.2.6. Darstellung von [VO(O*i*-Pr)(HO*i*-Pr){N-(2-oxido-3-brom-5-chlorsalicyliden)-Gly-O⁻}] **1f**

0,60 g (1,60 mmol) [VO(H₂O){N-(2-oxido-3-brom-5-chlorsalicyliden)-Gly-O⁻}]·H₂O werden in 25 ml *i*-Propanol und 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und für 25 h an Luft kräftig gerührt. Die jetzt rote Lsg. wird auf die Hälfte eingengt und über Nacht an Luft stehen gelassen. Aus der Lsg. haben sich am nächsten Tag sehr kleine Kristalle abgeschieden, die einer Röntgenstrukturanalyse jedoch nicht zugänglich sind. Es wird bis fast zur Trockne eingengt, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,69 g (90,48 % d.Th. bezogen auf [VO(H₂O){N-(2-oxido-3-bromo-5-chlorosalicyliden)-Gly-O⁻}]·H₂O); rotes feinkristallines Pulver

Elementaranalyse: C₁₅H₂₀NO₆ClBrV M = 476,63 g/mol

Berechnet: C: 37,80 % H: 4,23 % N: 2,94 %

Gefunden: C: 35,39 % H: 3,62 % N: 3,09 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1659 v(C=N), 1634 v(COO_{as}), 1383 v(COO_{as}), 972 v(V=O)

3.3. Darstellung der Dihalogeno-Vanadium(IV)-Schiffbasen-Komplexe

3.3.1. Darstellung von [VBr₂{N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O⁻}] **2a**

Zu einer Suspension von 1,90 g (6,09 mmol) [VO(H₂O){N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O⁻}] in 60 ml Dichlormethan werden tropfenweise 2,20 g (18,04 mmol) Acetylbromid gegeben und 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT werden 30 ml *n*-Pentan zu der Reaktionslösung gegeben und übers Wochenende bei -20°C aufbewahrt. Die Lösung wird filtriert, so lange mit *n*-Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,08 g (40,49 % d.Th. bezogen auf [VO(H₂O){N-(2-oxidonaphthyliden)-Gly-O⁻}}]; schwarzes Pulver

Elementaranalyse: C₁₃H₉NO₃Br₂V M = 437,97 g/mol

Berechnet: C: 35,65 % H: 2,07 % N: 3,20 %

Gefunden: C: 36,65 % H: 2,93 % N: 2,99 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1600 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1600 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1338 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 595 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 291 $\nu(\text{V}-\text{Br})$, 267 $\nu(\text{V}-\text{Br})$

3.3.2. Darstellung von $[\text{VBr}_2\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ **2b**

Zu einer Suspension von 0,57 g (1,80 mmol) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ in 50 ml Dichlormethan werden tropfenweise und unter Kühlung auf -50°C in einem Ethanol/Trockeneis-Bad 0,37 g (1,80 mmol) Thionylbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht und unter Rühren auf RT erwärmt. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand 4 mal mit jeweils 5 ml Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,63 g (79,03 % d.Th. bezogen auf) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$; schwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Br}_2\text{V}$ $M = 442,89$ g/mol

Berechnet: C: 35,22 % H: 3,64 % N: 3,16 %

Gefunden: C: 30,33 % H: 3,53 % N: 2,88 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1652 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1610 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1370 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 658 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 280 $\nu(\text{V}-\text{Br})$, 263 $\nu(\text{V}-\text{Br})$

$^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: δ 5,28 (s, 1 H, $\{\text{CH}=\text{N}\}$)

δ 3,8-4,2 (m, $\{\text{H}_{\text{arom}}\}$)

δ 2,03 (m, $\{\text{CH}_2\}$)

δ 1,23 (m, $\{\text{CH}_3/\text{CH}_2\}$)

ESR (CH_2Cl_2): $g_0=2,00$; $A_0=107$ G

3.3.3. Darstellung von $[\text{VBr}_2\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$ **2c**

Zu einer Suspension von 1,00 g (3,82 mmol) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$ in 50 ml Dichlormethan werden tropfenweise 1,50 g (12,30 mmol) Acetylbromid gegeben und 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT werden 25 ml n-Pentan zu der Reaktionslösung gegeben und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Die Lösung wird filtriert, so lange mit n-Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,99 g (66,81 % d.Th. bezogen auf $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$); schwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3\text{Br}_2\text{V}$ $M = 387,91$ g/mol

Berechnet: C: 27,87 % H: 1,82 % N: 3,61 %

Gefunden: C: 32,56 % H: 2,61 % N: 4,06 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1602 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1372 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 630 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 286 $\nu(\text{V}-\text{Br})$, 256 $\nu(\text{V}-\text{Br})$

3.3.4. Darstellung von $[\text{VBr}_2(\text{salen})]$ **2d**

Zu einer Suspension von 1,11 g (3,33 mmol) $[\text{VO}(\text{salen})]$ in 50 ml Toluol werden tropfenweise und unter Kühlung auf -20°C in einem Ethanol/Trockeneis-Bad 0,69 g (3,32 mmol) Thionylbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht und unter Rühren auf RT erwärmt. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand 4 mal mit jeweils 5 ml Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,58 g (99,91 % d.Th. bezogen auf $[\text{VO}(\text{salen})]$); schwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2\text{V}$ $M = 474,89$ g/mol

Berechnet: C: 40,43 % H: 2,97 % N: 5,90 %

Gefunden: C: 41,00 % H: 3,12 % N: 5,92 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1596 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 655 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 611 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 240 $\nu(\text{V}=\text{Br})$

^1H NMR(CD_3OD): δ 5,28 (s, 1 H, $\{\text{CH}=\text{N}\}$)

δ 3,68-3,72 (m, $\{\text{H}_{\text{arom}}\}$)

δ 1,22 (t, $\{\text{CH}_2\}$)

ESR (CH_2Cl_2): $g_0=1,99$; $A_0=77$ G

$\mu_{\text{eff}}(^1\text{H-NMR}) = 1,70$ BM

3.3.5. Darstellung von $[\text{VCl}_2\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ **2e**

Zu einer Suspension von 1,50 g (4,73 mmol) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ in 50 ml Dichlormethan werden 1,00 ml (14,01 mmol) Acetylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung filtriert, das Filtrat mit 30 ml n-Pentan versetzt und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es wird filtriert, der Rückstand so lange mit n-Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,19 g (70,65 % d.Th. bezogen auf $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$); schwarzes Pulver

Elementaranalyse: C₁₃H₁₆NO₃Cl₂V M = 356,12 g/mol

Berechnet: C: 43,85 % H: 4,53 % N: 3,93 %

Gefunden: C: 43,82 % H: 4,35 % N: 3,92 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1615 ν(C=N), 1588 ν(COO_{as}), 1317 ν(COO_{sy}), 658 ν(V-O), 386 ν(V-Cl), 372 ν(V-Cl)

¹H NMR(CD₃OD): δ 5,28 (s, 1 H, {CH=N})

δ 3,68 (m, {H_{arom}})

δ 1,22 (m, {CH₂})

ESR (CH₂Cl₂): g₀=1,97; A₀=103 G

μ_{eff}(¹H-NMR) = 1,82 BM

μ_{eff}(Gouy'sche Waage) = 1,98 BM

3.3.6. Darstellung von [VCl₂{N-(2-oxidosalicyliden)-Gly-O⁻}] **2f**

Zu einer Suspension von 1,43 g (5,46 mmol) [VO(H₂O){N-(2-oxidosalicyliden)-Gly-O⁻}] in 50 ml Dichlormethan werden 1,21 ml (16,96 mmol) Acetylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h unter Rückfluß gekocht. Unter Rühren kühlt die Lösung über Nacht auf RT ab. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat mit 30 ml n-Pentan versetzt und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es wird filtriert, der Rückstand so lange mit n-Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,01 g (61,86 % d.Th. bezogen auf [VO(H₂O){N-(2-oxidosalicyliden)-Gly-O⁻}]); blau-schwarzes Pulver

Elementaranalyse: C₉H₇NO₃Cl₂V M = 299,01 g/mol

Berechnet: C: 36,15 % H: 2,36 % N: 4,68 %

Gefunden: C: 36,92 % H: 3,15 % N: 4,51 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1609 ν(C=N), 1589 ν(COO_{as}), 1375 ν(COO_{sy}), 658 ν(V-O), 391 ν(V=Cl), 381 ν(V=Cl)

3.3.7. Darstellung von [VCl₂{N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-Ser-O⁻}] **2g**

Zu einer Suspension von 1,53 g (3,71 mmol) [VO(H₂O){N-(2-oxido-3-methoxysalicyliden)-L-Ser-O⁻}] in 50 ml Dichlormethan werden 0,80 ml (11,21 mmol) Acetylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h unter Rückfluß gekocht.

Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung filtriert, das Filtrat mit 30 ml n-Pentan versetzt und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es wird filtriert, der Rückstand so lange mit n-Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,87 g (52,20 % d.Th. bezogen auf $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Ser-O}^-\}]]$); blauschwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{Cl}_2\text{V}$ $M = 449,18 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 48,13 % H: 3,81 % N: 3,12 %

Gefunden: C: 43,68 % H: 4,23 % N: 3,66 %

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1615 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1615 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1382 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 621 $\nu(\text{V-O})$, 382 $\nu(\text{V}=\text{Cl})$, 371 $\nu(\text{V}=\text{Cl})$

3.3.8. Darstellung von $[\text{VCl}_2\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-L-His-O}^-\}] \mathbf{2h}$

Zu einer Suspension von 1,39 g (3,73 mmol) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-L-His-O}^-\}]$ in 50 ml Toluol werden 0,60 ml (8,27 mmol) Thionylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung filtriert, der Rückstand 4 mal mit jeweils 5 ml Toluol gewaschen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,17 g (11,14 % d.Th. bezogen auf $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-His-O}^-\}]]$); blauschwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}_2\text{V}$ $M = 409,12 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 42,56 % H: 3,32 % N: 7,09 %

Gefunden: C: 40,66 % H: 3,27 % N: 9,69 %

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1622 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1599 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1332 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 626 $\nu(\text{V-O})$, 387 $\nu(\text{V}=\text{Cl})$, 377 $\nu(\text{V}=\text{Cl})$

ESR (CH_2Cl_2): $g_0=1,99$; $A_0=103 \text{ G}$

3.3.9. Darstellung von $[\text{VCl}_3\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-L-His-N}\}] \mathbf{2i}$

Zu einer Suspension von 0,54 g (1,28 mmol) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-L-His-N}\}]^+\text{Cl}^-$ in 50 ml Dichlormethan werden 0,30 ml (4,20 mmol) Acetylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung filtriert, das Filtrat mit 30 ml n-Pentan versetzt und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es wird filtriert, der Rückstand

so lange mit n-Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 64,01 mg (10,88 % d.Th. bezogen auf $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicylyden)-L-His-N}\}]^+\text{Cl}^-$); blauschwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}_3\text{V}$ $M = 459,61 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 39,20 % H: 3,51 % N: 9,14 %

Gefunden: C: 41,99 % H: 4,14 % N: 10,58 %

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1669 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1444 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 628 $\nu(\text{V}-\text{O})$,
392 $\nu(\text{V}=\text{Cl})$, 380 $\nu(\text{V}=\text{Cl})$

ESR (CH_2Cl_2): $g_0=1,98$; $A_0=56 \text{ G}$

3.4. Darstellung der Citrato- und Homocitratovanadium-Komplexe

3.4.1. Darstellung von $[\text{V}_2(\text{IV})\text{O}_2\{\text{O}^- \text{-citrat-1,5-dimethylester-O}^-\}_2]$ **3a**

1,18 g (4,95 mmol) Citronensäuredimethylester werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dazu werden tropfenweise 1,21 g (4,96 mmol) $\text{VO}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ gegeben. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von orange zu braun zu violett nach 2 Tagen Rühren bei RT. Es werden 15 ml n-Pentan zugegeben und filtriert. Der blaue Niederschlag wird 3 mal mit jeweils 5 ml n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,02 g (67,84 % d.Th. bezogen auf Vanadium); blauer grobkörniger Feststoff

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{V}_2$ $M = 606,24 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 31,70 % H: 3,99 %

Gefunden: C: 33,89 % H: 4,10 %

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1740 $\nu(\text{COO}_{\text{Ester}})$, 1592 $\nu(\text{COO}_{\text{as}})$, 1346 $\nu(\text{COO}_{\text{sy}})$, 1001
 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 1149 $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{Hydroxy}})$

3.4.2. Darstellung von $[\text{V}(\text{IV})\{\text{O}^- \text{-citrat-1,5-dimethylester-O}^-\}\{\text{N}-(2\text{-oxidonaphthyliden)-Gly-O}^-\}]$ **3b**

0,74 g (2,12 mmol) $[\text{VCl}_2\{\text{N}-(2\text{-oxidonaphthyliden)-Gly-O}^-\}]$ werden in 40 ml Dichlorethan gelöst und unter Rühren zu 0,50 g (2,14 mmol)

Citronensäuredimethylesterdilithiumsalz gegeben. Es wird 10 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, bei 0°C in 10 ml kaltem THF aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,94 g (45,40 % d.Th. bezogen auf Citronensäuredimethylester); schwarzer, kristalliner Feststoff

Elementaranalyse: C₂₁H₁₉NO₁₀V M = 496,32 g/mol

Berechnet: C: 50,82 % H: 3,86 % N: 2,82 %

Gefunden: C: 48,62 % H: 4,23 % N: 2,31 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1737 ν(COO_{Ester}), 1618 ν(C=N), 1601 ν(COO_{as}), 1362, 1339 ν(COO_{as}), 1143 ν(C-O_{Hydroxy})

3.4.3. Darstellung von [V(IV){O⁻-citrat-1,5-dimethylester-O⁻}{N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O⁻}] **3c**

0,28 g (1,21 mmol) Citronensäuredimethylesterdilithiumsalz werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren zu 0,43 g (1,21 mmol) [VCl₂{N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O⁻}] gegeben. Es wird übers Wochenende bei RT gerührt, dann im Vakuum auf 10 ml eingengt und mit 20 ml n-Pentan versetzt. Der graue Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,51 g (83,95 % d.Th. bezogen auf [VCl₂{N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O⁻}}]); schwarzbraunes Pulver.

Elementaranalyse: C₂₁H₂₅O₁₀NV M = 502,09 g/mol

Berechnet: C: 50,19 % H: 5,02 % N: 2,79 %

Gefunden: C: 48,26% H: 5,04% N: 3,23 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1735 ν(COO_{Ester}), 1629 ν(C=N), 1629 ν(COO_{as}), 1384 ν(COO_{as}), 1153 ν(C-O_{Hydroxy})

¹H NMR(CD₃OD): δ 5,30 (s, 1 H, {CH=N})

δ 3,80 (m, {H_{arom}})

δ 1,80 (m, {CH₂})

δ 1,20 (m, {CH₃})

ESR (CH₂Cl₂): g₀=2,002; A₀=87,65 G

μ_{eff}(Gouy'sche Waage) = 1,77 BM

3.4.4. Darstellung von $[V(IV)\{O^- \text{-citrat-1,5-dimethylester-O}^-\}\{N-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$ **3d**

1,39 g (4,65 mmol) $[VCl_2\{N-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]$ werden in 50 ml Dichlorethan gelöst und unter Rühren zu 1,08 g (4,64 mmol) Citronensäuredimethylesterdilithiumsalz gegeben. 4,5 h wird unter Rückfluß gekocht. Zu der Reaktionslösung werden 15 ml n-Pentan gegeben und dann filtriert. Der Rückstand wird 3 mal mit jeweils 5 ml n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,94 g (45,40 % d.Th. bezogen auf Citronensäuredimethylester); schwarzer, kristalliner Feststoff

Elementaranalyse: $C_{17}H_{17}NO_{10}V$ $M = 446,26$ g/mol

Berechnet: C: 45,76 % H: 3,84 % N: 3,14 %

Gefunden: C: 37,07 % H: 4,03 % N: 3,44 %

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1729 $\nu(COO_{\text{Ester}})$, 1634 $\nu(C=N)$, 1610 $\nu(COO_{\text{as}})$, 1395, 1371 $\nu(COO_{\text{as}})$, 1126 $\nu(C-O_{\text{Hydroxy}})$

1H NMR(CD_3OD): δ 3,80 (m, $\{H_{\text{arom}}\}$)

δ 1,80 (m, $\{CH_2\}$)

δ 1,20 (m, $\{CH_3\}$)

3.4.5. Darstellung von $[V(IV)\{O^- \text{-homocitrat-1,6-dimethylester-O}^-\}\{N-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ **3e**

192,14 mg (0,78 mmol) Homocitronensäuredimethylesterdilithiumsalz werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren zu 275,69 mg (0,77 mmol) $[VO(H_2O)\{N-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$ gegeben. Es wird übers Wochenende bei RT gerührt, dann mit 20 ml n-Pentan versetzt. Der graue Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 371,79 mg (93,50 % d.Th. bezogen auf $[VO(H_2O)\{N-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-L-Leu-O}^-\}]$); schwarzes Pulver.

Elementaranalyse: $C_{22}H_{27}O_{10}NV$ $M = 516,40$ g/mol

Berechnet: C: 51,17 % H: 5,27 % N: 2,71 %

Gefunden: C: 51,64 % H: 5,48% N: 2,92 %

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1724 $\nu(COO_{\text{Ester}})$, 1626 $\nu(C=N)$, 1601 $\nu(COO_{\text{as}})$, 1369, 1336 $\nu(COO_{\text{as}})$, 1151 $\nu(C-O_{\text{Hydroxy}})$

1H NMR(CD_3OD): δ 5,30 (s, 1 H, $\{CH=N\}$)

δ 3,80 (m, {H_{arom}})
 δ 1,80 (m, {CH₂})
 δ 1,20 (m, {CH₃})
 ESR (CH₂Cl₂): $g_0=2,003$; $A_0=89,74$ G
 μ_{eff} (Gouy'sche Waage) = 1,80 BM

3.5. Darstellung der Monohalogeno-oxovanadium(V)-Komplexe

3.5.1. Darstellung von [VOBr(dibromophenyl-salen)] **4a**

2,06 g (7,68 mmol) SalenH₂ werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 2,50 g (8,15 mmol) VOBr₃ versetzt. Um HBr zu vertreiben wird für 1 h unter Rückfluß gekocht und dann für 1,5 h bei RT gerührt. Es wird filtriert, das Filtrat auf 50 ml im Ölpumpenvakuum eingeengt und mit 50 ml n-Pentan versetzt. Über Nacht wird bei -20 °C aufbewahrt und erneut filtriert. Der Rückstand wird 4 mal mit jeweils 5 ml n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,68 g (21,43 % d.Th. bezogen auf SalenH₂); schwarzblaues Pulver

Elementaranalyse: C₁₆H₁₄N₂O₃Br₃V $M = 572,96$ g/mol

Berechnet: C: 33,42 % H: 2,80 % N: 4,87 %

Gefunden: C: 32,29 % H: 2,89 % N: 4,60 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1651 ν (C=N), 1031 ν (C_{arom}-Br), 986 ν (V=O), 655 ν (V-O), 286 ν (V-Br)

3.5.2. Darstellung von [VOBr{N-(2-oxidosalicyliden)-phenylamin-2-O⁻}]·HBr **4b**

3,07 g (14,45 mmol) N-(2-Hydroxyphenyl)salicylidenamin werden in 300 ml Dichlormethan gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 4,14 g (13,50 mmol) VOBr₃ versetzt. Um HBr zu vertreiben wird für 30 min unter Rückfluß gekocht und dann für 1,5 h bei RT gerührt. Es wird filtriert, das Filtrat auf 100 ml im Ölpumpenvakuum eingeengt und mit 100 ml n-Pentan versetzt. Über Nacht wird bei -20 °C aufbewahrt und erneut filtriert. Der Rückstand wird 4 mal mit jeweils 10 ml n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,01 g (33,92 % d.Th. bezogen auf VOBr₃); schwarzes Pulver

Elementaranalyse: C₁₄H₁₀NO₃Br₂V $M = 450,99$ g/mol

Berechnet: C: 37,29 % H: 2,24 % N: 3,11 %

Gefunden: C: 35,67 % H: 2,47 % N: 3,19 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1607 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 997 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 664, 644 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 280 $\nu(\text{V}-\text{Br})$

3.5.3. Darstellung von $[\text{VOCl}_2\{\text{N}-(2\text{-oxido-3-methoxysalicyliden})\text{-L-His-N}\}] \cdot \text{HCl}$ **4c**

2,57 g (8,47 mmol) *N*-(2-Hydroxyphenyl)salicylidenamin werden in 150 ml Dichlormethan suspensiert und tropfenweise unter Rühren mit 1,61 g (9,29 mmol) VOCl_3 versetzt. Um HCl zu vertreiben wird für 30 min unter Rückfluß gekocht und dann für 1,5 h bei RT gerührt. Es wird filtriert, das Filtrat auf 70 ml im Ölpumpenvakuum eingengt und mit 70 ml n-Pentan versetzt. Über Nacht wird bei -20°C aufbewahrt und erneut filtriert. Der Rückstand wird 4 mal mit jeweils 10 ml n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,63 g (43,72 % d.Th. bezogen auf *N*-(2-Hydroxyphenyl)salicylidenamin); schwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}_2\text{V}$ $M = 440,16 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 37,80 % H: 3,60 % N: 8,82 %

Gefunden: C: 37,29 % H: 3,79 % N: 8,68 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1734 $\nu(\text{COO}_{\text{Ester}})$, 1642 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 999 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 623 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 431 $\nu(\text{V}-\text{Cl})$

3.5.4. Darstellung von $[\text{VOBr}\{\text{N}-(2\text{-oxidosalicyliden})\text{-phenylamin-2-O}^-\}] \cdot \text{HBr}$ **4d**

106,50 mg (0,42 mmol) *N*-(2-Hydroxyphenyl)salicylidenamindilithiumsalz werden in 30 ml Dichlormethan gelöst, im Ethanol/ $\text{N}_{2\text{fl}}$ auf -78°C heruntergekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 130,00 mg (0,42 mmol) VOBr_3 gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Für 1 h wird in der Kälte gerührt, dann das Kältebad entfernt und für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingengt, filtriert und mit 20 ml n-Pentan versetzt. Übers Wochenende wird bei -20°C aufbewahrt und erneut filtriert. Der Rückstand wird 4 mal mit jeweils 5 ml n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 34,40 mg (22,13 % d.Th. bezogen auf VOBr_3); braunschwarzes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{LiNO}_3\text{Br}_2\text{V}$ $M = 370,08 \text{ g/mol}$

Berechnet: C: 36,64 % H: 2,42 % N: 3,05 %

Gefunden: C: 37,62 % H: 2,80 % N: 3,13 %

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 996 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 664, 621 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 292 $\nu(\text{V}-\text{Br})$

3.6. Darstellung der Oxovanadium(V)diesterhalogenide und - σ -Alkylverbindungen

3.6.1. Darstellung von $[\text{VOCl}(\text{O}t\text{-Bu})_2]$

27,00 g (155,80 mmol) VOCl_3 gelöst in 30 ml Dichlormethan werden unter Kühlung im Eisbad auf 0 °C tropfenweise mit 23,47 g (316,65 mmol) *t*-Butanol versetzt. Es wird sehr langsam unter Rühren erhitzt bis die Reaktion bei 40 °C für 20 min unter Rückfluß läuft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei RT stehen gelassen, vorsichtig abdekantiert und der Überstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine destillative Aufbereitung ist nicht möglich, da bei Erhitzen auf über 50 °C Zersetzung eintritt.

Ausbeute: 34,49g (89,04 % d.Th. bezogen auf VOCl_3); gelbes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 1010 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 953 $\delta(\text{CH}_3)$, 623 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 430 $\nu(\text{V}-\text{Cl})$

^{51}V -NMR (CDCl_3) [ppm]: -482,52

3.6.2. Darstellung von $[\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2]$ und $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentanyl})_2$

3,57 g (20,60 mmol) VOCl_3 gelöst in 30 ml Dichlormethan werden tropfenweise mit 3,55 g (41,22 mmol) Cyclopentanol versetzt. Es wird für 50 min unter Rückfluß gekocht bis sich die Farbe der Lösung schlagartig von rot zu gelb ändert. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei RT stehen gelassen, vorsichtig abdekantiert und der Überstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei -20 °C aufbewahrt. Nach etwa 3 Monaten haben sich aus der orangegelben Flüssigkeit blaue dünne Nadeln abgeschieden die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten und sich als $\text{V}(\text{IV})\text{Cl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$ erwiesen.

$[\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2]$:

Ausbeute: 4,75 g (84,57 % d.Th. bezogen auf VOCl_3); orangegelbes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 1013 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 620 $\nu(\text{V}-\text{O})$, 407 $\nu(\text{V}-\text{Cl})$

^{51}V -NMR (CDCl_3) [ppm]: -482,63

$\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$:

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 3435 $\nu(\text{OH})$, 411 $\nu(\text{V}-\text{Cl})$

$^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: δ 4,36 (s, {O-CH})
 δ 1,60 (m, {CH₂})
ESR (CH_2Cl_2): $g_0=1,99$; $A_0=112,90$ G

3.6.3. Darstellung von $[\text{VOCl}(\text{O-dodecyl})_2]$

741,04 mg (1,19 mmol) $\text{VO}(\text{O-dodecyl})_3$ werden in 25 ml n-Pentan gelöst. Dazu werden tropfenweise unter Rühren 140,02 mg (0,81 mmol) VOCl_3 in 5 ml n-Pentan gegeben. Für 24 h wird bei RT gerührt, dann filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 837,26 mg (88,50 % d.Th. bezogen auf 2,00 mmol Vanadium); orangegelbes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2924, 2853 $\nu(\text{C-H})$, 1014 $\nu(\text{V=O})$, 425 $\nu(\text{V-Cl})$

3.6.4. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CBr}_3)(\text{O}i\text{-Pr})_2]$ **5a**

Eine Lösung von 15,81 g (47,67 mmol) Tetrabromkohlenstoff in 100 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf -110 °C heruntergekühlt. Innerhalb von 30 min werden tropfenweise unter Rühren 30 ml (48,00 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 45 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 11,70 g (53,04 mmol) $\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$ gelöst in 20 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 30 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb einer Stunde auf RT erwärmen und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingeengt, mit 25 ml n-Pentan versetzt und erneut filtriert. Das Filtrat wird wiederum im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei -78 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 13,52 g (64,92 % d.Th. bezogen auf Tetrabromkohlenstoff); braunes, zähflüssiges Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2976, 2930 $\nu(\text{C-H})$, 1012 $\nu(\text{V=O})$, 966 $\delta(\text{CH}_3)$,
669 $\nu(\text{C-Br})$, 618 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -425,71

3.6.5. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CBr}_3)(\text{Os-Bu})_2]$ **5b**

Eine Lösung von 15,75 g (47,49 mmol) Tetrabromkohlenstoff in 100 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf -110 °C heruntergekühlt. Innerhalb von 30 min werden tropfenweise unter Rühren 30 ml (48,00 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 45 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 9,39 g (47,50 mmol) $\text{VOCl}(\text{Os-Bu})_2$ gelöst in 20 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 30 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb einer Stunde auf RT erwärmen und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, mit 25 ml n-Pentan versetzt und erneut filtriert. Das Filtrat wird wiederum im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei -78 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 19,23 g (87,10 % d.Th. bezogen auf Tetrabromkohlenstoff); braunes, zähflüssiges Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2957, 2925 $\nu(\text{C-H})$, 1013 $\nu(\text{V=O})$, 953 $\delta(\text{CH}_3)$,
672 $\nu(\text{C-Br})$, 622 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -424,13

3.6.6. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CBr}_3)(\text{Ot-Bu})_2]$ **5c**

Eine Lösung von 5,36 g (16,16 mmol) Tetrabromkohlenstoff in 30 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf -110 °C heruntergekühlt. Innerhalb von 20 min werden tropfenweise unter Rühren 9,9 ml (15,84 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 35 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 3,95 g (15,89 mmol) $\text{VOCl}(\text{Ot-Bu})_2$ gelöst in 5 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 30 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb einer Stunde auf RT erwärmen und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, mit 25 ml n-Pentan versetzt und erneut filtriert. Das Filtrat wird wiederum im Ölpumpenvakuum getrocknet, was in diesem Falle ungewöhnlich lange dauert (2,5 h) und zu einem festen Produkt führt. Das Produkt wird bei -78 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 6,87 g (93,00 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{Ot-Bu})_2$); dunkelbraunes, feinkristallines Pulver.

Elementaranalyse: C₉H₁₈O₃VBr₃ M = 464,89 g/mol

Berechnet: C: 23,25 % H: 3,90 %

Gefunden: C: 22,01% H: 2,99 %

IR (KBr-Platten) [cm⁻¹]: 2977, 2929 ν(C-H), 1010 ν(V=O), 953 δ(CH₃),
671 ν(C-Br), 623 ν(V-O)

⁵¹V-NMR (CDCl₃) [ppm]: -431,68

3.6.7. Darstellung von [VO(CHBr(Phenyl))(Os-Bu)₂] **5d**

Eine Lösung von 5,6 g (22,41 mmol) α,α-Dibromtoluol in 25 ml THF wird in einem Ethanol/N₂ fl.-Eisbad auf -110 °C heruntergekühlt. Innerhalb von 10 min werden tropfenweise unter Rühren 14 ml (22,40 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 30 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 4,2 g (21,25 mmol) VOCl(Os-Bu)₂ gelöst in 5 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 45 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb von 45 min auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 10 ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei -78 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 6,37 g (78,23 % d.Th. bezogen auf VOCl(Os-Bu)₂); braunes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm⁻¹]: 3028, 2960, 2928 ν(C-H), 1013 ν(V=O), 953 δ(CH₃),
699 ν(C-Br), 607 ν(V-O)

⁵¹V-NMR (CDCl₃) [ppm]: -419,77

3.6.8. Darstellung von [VO(CBr(Phenyl))(Ot-amyl)₂] **5e**

Eine Lösung von 3,50 g (14,00 mmol) α,α-Dibromtoluol in 20 ml THF wird in einem Ethanol/N₂ fl.-Eisbad auf -110 °C heruntergekühlt. Innerhalb von 10 min werden tropfenweise unter Rühren 8,7 ml (13,92 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 1,5 h bei tiefer Temperatur gerührt. Das leicht erwärmte Kühlbad wird wieder auf -110 °C heruntergekühlt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 3,12 g (12,75 mmol) VOCl(Ot-Amyl)₂ gelöst in 5 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 45 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb von 45 min auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 10

ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 3,92 g (74,76 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{O}t\text{-Amyl})_2$); orangerotes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 3029, 2974, 2930 $\nu(\text{C-H})$, 1010 $\nu(\text{V=O})$, 955 $\delta(\text{CH}_3)$,
694 $\nu(\text{C-Br})$, 607 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -427,21

3.6.9. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CBr}(\text{Phenyl}))(\text{O-dodecyl})_2]$ **5f**

Eine Lösung von 0,99 g (3,96 mmol) α,α -Dibromtoluol in 20 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Innerhalb von 10 min werden tropfenweise unter Rühren 2,4 ml (3,84 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 45 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 1,64 g (3,47 mmol) $\text{VOCl}(\text{O-Dodecyl})_2$ gelöst in 40 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 45 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb von 1,5 h auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 20 ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 2,09 g (98,96 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{O-Dodecyl})_2$); braunes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 3028, 2924, 2853 $\nu(\text{C-H})$, 1013 $\nu(\text{V=O})$, 952 $\delta(\text{CH}_3)$,
662 $\nu(\text{C-Br})$, 608 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -423,03

3.6.10. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CBr}(\text{CH}_3)_2)(\text{O}i\text{-Pr})_2]$ **5g**

Eine Lösung von 1,25 g (6,19 mmol) 2,2-Dibrompropan in 20 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Innerhalb von 10 min werden tropfenweise unter Rühren 3,85 ml (6,16 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 30 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 1,33 g (6,03 mmol) $\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$ gelöst in 5 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 1,5 h in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb einer Stunde auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird

mit 15 ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 1,17 g (63,18 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$); orangebraunes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2977, 2930 $\nu(\text{C-H})$, 1013 $\nu(\text{V=O})$, 964 $\delta(\text{CH}_3)$,
670 $\nu(\text{C-Br})$, 616 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -450,52

3.6.11. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CBr}(\text{CH}_3)_2)(\text{O-dodecyl})_2]$ **5h**

Eine Lösung von 0,20 g (0,99 mmol) 2,2-Dibrompropan in 20 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Innerhalb von 10 min werden tropfenweise unter Rühren 0,6 ml (0,96 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 30 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 0,45 g (0,95 mmol) $\text{VOCl}(\text{O-dodecyl})_2$ gelöst in 10 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 45 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb von 45 min auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 10 ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 0,37 g (69,60 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{O-Dodecyl})_2$); orangebraunes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2925, 2854 $\nu(\text{C-H})$, 1014 $\nu(\text{V=O})$, 954 $\delta(\text{CH}_3)$,
671 $\nu(\text{C-Br})$, 639 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -425,31

3.6.12. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})(\text{O}i\text{-Pr})_2]$ **5i**

Eine Lösung von 1,31 g (6,49 mmol) 1,3-Dibrompropan in 20 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Innerhalb von 20 min werden tropfenweise unter Rühren 4,0 ml (6,40 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 45 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 1,33 g (6,03 mmol) $\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$ gelöst in 20 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 45 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb von 1 h auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird

mit 15 ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 1,61 g (86,94 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{O}i\text{-Pr})_2$); braunes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2977, 2931 $\nu(\text{C-H})$, 1013 $\nu(\text{V=O})$, 965 $\delta(\text{CH}_3)$,
669 $\nu(\text{C-Br})$, 616 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -424,89

3.6.13. Darstellung von $[\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})(\text{O-cyclopentyl})_2]$ **5j**

Eine Lösung von 2,50 g (12,38 mmol) 1,3-Dibrompropan in 30 ml THF wird in einem Ethanol/ N_2 fl.-Eisbad auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Innerhalb von 15 min werden tropfenweise unter Rühren 7,7 ml (12,32 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Pentan zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere 45 min bei tiefer Temperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden nun tropfenweise unter Rühren 3,32 g (12,18 mmol) $\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2$ gelöst in 20 ml n-Pentan gegeben. Es wird für weitere 45 min in der Kälte gerührt, dann läßt man langsam innerhalb von 1 h auf RT erwärmen und engt im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 15 ml n-Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 3,41 g (77,95 % d.Th. bezogen auf $\text{VOCl}(\text{O-cyclopentyl})_2$); rotbraunes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 2961, 2873 $\nu(\text{C-H})$, 1014 $\nu(\text{V=O})$, 954 $\delta(\text{CH}_3)$,
651 $\nu(\text{C-Br})$, 604 $\nu(\text{V-O})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -420,42

3.6.14. Darstellung von $\text{VOBr}(\text{O-octyl})_2$ **5k**

4,78 g (15,59 mmol) VOBr_3 gelöst in 30 ml Dichlormethan werden tropfenweise mit 4,13 g (31,71 mmol) Octanol versetzt. Es wird für 50 min unter Rückfluß gekocht bis sich die Farbe der Lösung von rot zu orange ändert. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen, vorsichtig abdekantiert und der Überstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 5,62 g (88,95 % d.Th. bezogen auf VOBr_3); orangegelbes Öl.

IR (KBr-Platten) [cm^{-1}]: 1015 $\nu(\text{V=O})$, 637 $\nu(\text{V-O})$, 265 $\nu(\text{V-Br})$

$^{51}\text{V-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -483,71

3.7. Bromierungsversuche

3.7.1. Bromierung von L-His mit [VOBr(dibromo_{phenyl}salen)] **4a**

Zu 80,24 mg (0,14 mmol) [VOBr(dibromo_{phenyl}salen)] werden unter Rühren 11,3 mg (0,12 mmol) L-Histidin gelöst in 20 ml CH₃CN gegeben. Es wird übers Wochenende bei RT gerührt und von der getrockneten Reaktionsmischung ein ¹H-NMR in CD₃CN aufgenommen.

3.7.2. Bromierung von L-Ser mit [VOBr(dibromo_{phenyl}salen)] **4a**

Zu 77,74 mg (0,14 mmol) [VOBr(dibromo_{phenyl}salen)] werden unter Rühren 17,2 mg (0,11 mmol) L-Serin gelöst in 20 ml CH₃CN gegeben. Es wird übers Wochenende bei RT gerührt und von der getrockneten Reaktionsmischung ein ¹H-NMR in CD₃CN aufgenommen.

3.7.3. Bromierung von L-Ser mit VOBr₃

106,35 mg (0,35 mmol) VOBr₃ werden in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und langsam unter Rühren zu 92,00 mg (0,88 mmol) ungelöstem L-Serin gegeben. Es wird über Nacht bei RT gerührt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 15 ml CH₃CN gelöst. Von der getrockneten Reaktionsmischung wird ein ¹H-NMR in CD₃CN aufgenommen.

3.7.4. Bromierung von L-Ser mit PBr₃

Zu 960,65 mg (9,14 mmol) ungelöstem L-Serin werden tropfenweise unter Rühren und Kühlung im Eis-Kochsalz-Bad auf -5 °C 913,60 mg (3,38 mmol) PBr₃ und 10 ml n-Pentan gegeben. Nach dem Ende des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml CH₃CN gelöst. Von der getrockneten Reaktionsmischung wird ein ¹H-NMR in CD₃CN aufgenommen.

4. Kristallographische Daten

4.1. [VO(H₂O){N-(2-oxidosalicyliden)-L-Leu-O⁻}

Summenformel	C ₁₃ H ₁₇ NO ₅ V
Molare Masse	318.22
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
Zelldimensionen	a = 9.1940(10) Å α = 90° b = 7.3710(10) Å β = 99.360(10)° c = 11.101(3) Å γ = 90°
Zellvolumen	742.3(2) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.424 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5.759 mm ⁻¹
F(000)	330
Kristallgröße	1.10 x 0.50 x 0.30 mm
Gemessener θ-Bereich	4.04 bis 76.37°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 9, -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	1794
Unabhängige Reflexe	1678 [R _{int} = 0.0352]
Vollständigkeit bis 2θ = 76.37	100.0%
Max. und min. Transmission	0.2769 und 0.0612
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1678 / 4 / 193
Goodness-of-fit oan F ²	1.119
Endültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0852

R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0855
Absolutstrukturparameter	0.012(7)
Extinktionskoeffizient	0.0006(5)
Größte Differenz Peak : Loch	0.330 und -0.398 e. Å ⁻³

Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm PLATON95 (DIFABS) [110] durchgeführt.

Tabelle der Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für VO(H₂O)(sal-L-leu).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	7887(1)	1860(1)	6440(1)	19(1)
O(1)	7699(2)	2472(3)	7778(2)	26(1)
O(2)	9462(2)	3244(3)	5949(2)	24(1)
O(3)	6130(2)	-3108(4)	5729(2)	26(1)
O(4)	6505(2)	-156(3)	5937(2)	23(1)
O(5)	6509(2)	3329(2)	5228(2)	25(1)
N(1)	9279(3)	-319(4)	6660(2)	20(1)
C(1)	10890(3)	3081(5)	6427(3)	22(1)
C(2)	11802(3)	4607(5)	6471(3)	26(1)
C(3)	13290(4)	4508(5)	6956(3)	31(1)
C(4)	13926(4)	2864(6)	7369(3)	34(1)
C(5)	13064(4)	1336(5)	7295(3)	30(1)
C(6)	11537(3)	1402(4)	6835(3)	23(1)
C(7)	10707(3)	-238(5)	6813(3)	24(1)
C(8)	8558(3)	-2106(4)	6624(3)	22(1)
C(9)	8745(3)	-3005(5)	7887(2)	25(1)
C(10)	8207(4)	-1941(5)	8914(3)	31(1)

C(11)	8955(5)	-2674(7)	10137(3)	50(1)
C(12)	6544(4)	-2000(9)	8848(4)	53(1)
C(13)	6949(3)	-1797(4)	6057(2)	21(1)

Tabelle der Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für VO(H₂O)(sal-L-leu).

V(1)-O(1)	1.589(2)
V(1)-O(2)	1.921(2)
V(1)-O(4)	1.975(2)
V(1)-O(5)	2.008(2)
V(1)-N(1)	2.043(3)
O(2)-C(1)	1.339(3)
O(3)-C(13)	1.242(4)
O(4)-C(13)	1.277(4)
O(5)-H(51)	0.9600(11)
O(5)-H(52)	0.9600(11)
N(1)-C(7)	1.298(4)
N(1)-C(8)	1.472(4)
C(1)-C(2)	1.399(4)
C(1)-C(6)	1.416(4)
C(2)-C(3)	1.388(4)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.390(6)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.372(5)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.414(4)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.428(5)
C(7)-H(7)	0.9500

C(8)-C(13)	1.528(4)
C(8)-C(9)	1.535(4)
C(8)-H(8)	1.0000
C(9)-C(10)	1.531(4)
C(9)-H(9A)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.517(5)
C(10)-C(12)	1.519(5)
C(10)-H(10)	1.0000
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
O(1)-V(1)-O(2)	108.42(11)
O(1)-V(1)-O(4)	108.36(10)
O(2)-V(1)-O(4)	143.04(9)
O(1)-V(1)-O(5)	108.68(11)
O(2)-V(1)-O(5)	86.91(9)
O(4)-V(1)-O(5)	84.83(9)
O(1)-V(1)-N(1)	105.83(10)
O(2)-V(1)-N(1)	87.99(10)
O(4)-V(1)-N(1)	78.70(10)
O(5)-V(1)-N(1)	144.95(10)
C(1)-O(2)-V(1)	125.18(19)
C(13)-O(4)-V(1)	120.26(18)
V(1)-O(5)-H(51)	121(2)
V(1)-O(5)-H(52)	122(3)
H(51)-O(5)-H(52)	104.69(16)
C(7)-N(1)-C(8)	119.1(3)
C(7)-N(1)-V(1)	125.4(2)
C(8)-N(1)-V(1)	115.45(17)

O(2)-C(1)-C(2)	119.1(3)
O(2)-C(1)-C(6)	122.6(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.2(3)
C(3)-C(2)-H(2)	119.4
C(1)-C(2)-H(2)	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	120.6(3)
C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(4)-C(3)-H(3)	119.7
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)
C(5)-C(4)-H(4)	120.4
C(3)-C(4)-H(4)	120.4
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.2
C(6)-C(5)-H(5)	119.2
C(5)-C(6)-C(1)	119.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	118.3(3)
C(1)-C(6)-C(7)	122.6(3)
N(1)-C(7)-C(6)	124.6(3)
N(1)-C(7)-H(7)	117.7
C(6)-C(7)-H(7)	117.7
N(1)-C(8)-C(13)	106.2(2)
N(1)-C(8)-C(9)	112.2(2)
C(13)-C(8)-C(9)	113.4(2)
N(1)-C(8)-H(8)	108.3
C(13)-C(8)-H(8)	108.3
C(9)-C(8)-H(8)	108.3
C(10)-C(9)-C(8)	117.2(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.0
C(8)-C(9)-H(9A)	108.0
C(10)-C(9)-H(9B)	108.0
C(8)-C(9)-H(9B)	108.0
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.2
C(11)-C(10)-C(12)	109.8(3)

C(11)-C(10)-C(9)	109.2(3)
C(12)-C(10)-C(9)	113.2(3)
C(11)-C(10)-H(10)	108.2
C(12)-C(10)-H(10)	108.2
C(9)-C(10)-H(10)	108.2
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
O(3)-C(13)-O(4)	122.6(3)
O(3)-C(13)-C(8)	120.3(3)
O(4)-C(13)-C(8)	117.1(3)

4.2. $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{N}-(2\text{-oxido-5-bromosalicyliden})\text{-Gly-O}^-\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{11.90}\text{NO}_7\text{VBr}_{1.10}$
Molare Masse	385,04
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen	$a = 8.6695(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.8593(11) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 31.275(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2673.3(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte	1.913 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	4.057 mm^{-1}
F(000)	1524
Kristallgröße	0.40 x 0.06 x 0.02 mm
Gemessener θ -Bereich	1.30 bis 27.01°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 12, -38 \leq l \leq 39$
Zahl der gemessenen Reflexe	14494
Unabhängige Reflexe	2913 [$R_{\text{int}} = 0.0947$]
Vollständigkeit bis $2\theta = 27.01$	87.3 %
Max. und min. Transmission	0.9233 und 0.2937
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2913 / 0 / 190
Goodness-of-fit oan F^2	1.077
Endültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0834, wR2 = 0.2335$

R-Werte (sämtliche Daten) R1 = 0.1282, wR2 = 0.2544

Größte Differenz Peak : Loch 1.056 und -1.860 e. Å⁻³

Eine automatische empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS bei der Messung durchgeführt.

Tabelle der Atomkoordinaten (x 10⁴) und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [VO(H₂O)₂{N-(2-oxido-5-bromosalicyliden)-Gly-O⁻}]·H₂O.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	927(2)	8357(1)	4140(1)	23(1)
Br(1)	-494(2)	13617(2)	2476(1)	49(1)
O(1)	5315(7)	7927(6)	4538(2)	33(1)
O(2)	2854(6)	7480(5)	4392(2)	30(1)
O(3)	-494(6)	9810(6)	3979(2)	30(1)
O(4)	440(7)	7220(6)	3802(2)	37(2)
O(5)	1506(7)	9831(5)	4653(2)	31(1)
O(6)	-484(6)	7631(6)	4625(2)	31(1)
O(8)	2832(6)	9707(5)	5442(2)	29(1)
N(1)	2594(7)	9346(6)	3804(2)	22(1)
C(1)	-459(9)	10552(8)	3627(2)	27(2)
C(2)	-1803(12)	11253(9)	3507(3)	39(2)
C(3)	-1821(11)	12131(10)	3162(3)	39(2)
C(4)	-489(11)	12329(9)	2932(3)	39(2)
C(5)	870(11)	11679(8)	3037(3)	33(2)
C(6)	910(10)	10769(8)	3388(2)	27(2)
C(7)	2395(11)	10205(8)	3502(2)	29(2)
C(8)	4205(10)	9008(8)	3938(3)	33(2)
C(9)	4151(10)	8082(7)	4325(3)	26(2)

Br(2)	334(16)	13967(11)	2489(4)	53(4)
Br(3)	-3297(17)	11080(2)	3538(5)	100(6)

Tabelle der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [VO (H₂O)₂{N-(2-oxido-5-bromosalicyliden)-Gly-O⁻}]·H₂O.

V(1)-O(4)	1.600(6)
V(1)-O(3)	1.955(6)
V(1)-N(1)	2.037(6)
V(1)-O(2)	2.040(6)
V(1)-O(6)	2.074(5)
V(1)-O(5)	2.222(5)
Br(1)-C(4)	1.909(8)
O(1)-C(9)	1.218(10)
O(2)-C(9)	1.289(9)
O(3)-C(1)	1.322(9)
N(1)-C(7)	1.279(9)
N(1)-C(8)	1.495(11)
C(1)-C(2)	1.406(12)
C(1)-C(6)	1.419(12)
C(2)-C(3)	1.384(13)
C(3)-C(4)	1.374(13)
C(4)-C(5)	1.381(12)
C(5)-C(6)	1.418(11)
C(6)-C(7)	1.447(12)
C(8)-C(9)	1.517(11)
O(4)-V(1)-O(3)	100.1(3)
O(4)-V(1)-N(1)	100.4(3)
O(3)-V(1)-N(1)	87.9(2)
O(4)-V(1)-O(2)	100.1(3)

O(3)-V(1)-O(2)	157.9(2)
N(1)-V(1)-O(2)	79.7(2)
O(4)-V(1)-O(6)	94.9(3)
O(3)-V(1)-O(6)	94.0(2)
N(1)-V(1)-O(6)	164.0(2)
O(2)-V(1)-O(6)	93.1(2)
O(4)-V(1)-O(5)	175.1(3)
O(3)-V(1)-O(5)	81.4(2)
N(1)-V(1)-O(5)	84.3(2)
O(2)-V(1)-O(5)	79.3(2)
O(6)-V(1)-O(5)	80.3(2)
C(9)-O(2)-V(1)	117.1(5)
C(1)-O(3)-V(1)	127.3(5)
C(7)-N(1)-C(8)	118.7(7)
C(7)-N(1)-V(1)	127.0(6)
C(8)-N(1)-V(1)	114.3(4)
O(3)-C(1)-C(2)	118.4(8)
O(3)-C(1)-C(6)	122.8(7)
C(2)-C(1)-C(6)	118.6(7)
C(3)-C(2)-C(1)	121.7(9)
C(4)-C(3)-C(2)	119.2(9)
C(3)-C(4)-C(5)	121.9(8)
C(3)-C(4)-Br(1)	118.9(7)
C(5)-C(4)-Br(1)	119.1(7)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(8)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)	117.1(8)
C(1)-C(6)-C(7)	123.7(7)
N(1)-C(7)-C(6)	123.9(8)
N(1)-C(8)-C(9)	109.2(7)
O(1)-C(9)-O(2)	125.1(7)
O(1)-C(9)-C(8)	119.1(8)
O(2)-C(9)-C(8)	115.8(7)

4.3. [VO(salen)]·CH₃CN

Summenformel	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₃ V
Molare Masse	374.29
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
Zelldimensionen	a = 12.695(4) Å α = 90° b = 12.083(4) Å β = 111.401(18)° c = 11.9414(10) Å γ = 90°
Zellvolumen	1705.5(8) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.458 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.604 mm ⁻¹
F(000)	772
Kristallgröße	0.50 x 0.45 x 0.33 mm
Gemessener θ-Bereich	1.72 bis 26.62°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 0, -15 ≤ l ≤ 0
Zahl der gemessenen Reflexe	3797
Unabhängige Reflexe	3577 [R _{int} = 0.0475]
Vollständigkeit bis 2θ = 26.62	95.3 %
Max. und min. Transmission	0.8165 und 0.7523
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3577 / 0 / 248
Goodness-of-fit oan F ²	1.095
Endültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1679

R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1753
Absolutstrukturparameter	0.012(7)
Extinktionskoeffizient	0.0006(5)
Größte Differenz Peak : Loch	0.922 und -0.807 e. Å ⁻³

Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm PLATON95 (DIFABS) [110] durchgeführt.

Tabelle der Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für [VO(salen)]·CH₃CN.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	182(1)	1175(1)	7356(1)	26(1)
O(1)	1215(2)	4(2)	7359(2)	33(1)
O(2)	-528(2)	157(2)	8095(2)	33(1)
O(3)	953(2)	2085(2)	8249(2)	34(1)
N(1)	104(2)	1565(2)	5649(2)	27(1)
N(2)	-1370(2)	1944(2)	6638(2)	28(1)
C(1)	2984(3)	-578(3)	7370(4)	36(1)
C(2)	3759(3)	-667(4)	6804(4)	46(1)
C(3)	3553(3)	-148(4)	5698(4)	48(1)
C(4)	2583(3)	460(4)	5178(4)	42(1)
C(5)	1784(3)	574(3)	5742(3)	31(1)
C(6)	1969(3)	19(3)	6840(3)	30(1)
C(7)	82(3)	926(3)	7664(3)	31(1)
C(12)	-1490(3)	200(3)	8286(3)	30(1)
C(13)	-1633(3)	-509(3)	9157(3)	34(1)
C(14)	-2624(3)	-506(3)	9386(3)	38(1)

C(15)	-3515(3)	196(3)	8752(3)	41(1)
C(16)	-3399(3)	894(3)	7891(3)	36(1)
C(17)	-2285(3)	1734(3)	6818(3)	31(1)
C(18)	-1347(3)	2808(3)	5780(3)	32(1)
N(3)	-5031(4)	2786(4)	5279(4)	71(1)
C(21)	-5639(3)	2651(4)	4323(4)	48(1)
C(22)	-6424(4)	2478(4)	3104(4)	54(1)

Tabelle der Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $[\text{VO}(\text{salen})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

V(1)-O(3)	1.595(2)
V(1)-O(2)	1.919(2)
V(1)-O(1)	1.928(2)
V(1)-N(1)	2.059(3)
V(1)-N(2)	2.061(3)
O(1)-C(6)	1.316(4)
O(2)-C(12)	1.323(4)
N(1)-C(7)	1.290(4)
N(1)-C(8)	1.477(4)
N(2)-C(17)	1.282(4)
N(2)-C(18)	1.470(4)
C(1)-C(2)	1.387(5)
C(1)-C(6)	1.408(5)
C(2)-C(3)	1.398(7)
C(3)-C(4)	1.373(6)
C(4)-C(5)	1.414(5)
C(5)-C(6)	1.414(5)
C(5)-C(7)	1.434(5)
C(8)-C(18)	1.517(5)
C(11)-C(12)	1.411(5)
C(11)-C(16)	1.413(5)
C(11)-C(17)	1.442(5)

C(12)-C(13)	1.409(5)
C(13)-C(14)	1.382(5)
C(14)-C(15)	1.396(6)
C(15)-C(16)	1.379(6)
N(3)-C(21)	1.132(6)
C(21)-C(22)	1.448(6)
O(3)-V(1)-O(2)	114.26(12)
O(3)-V(1)-O(1)	104.68(12)
O(2)-V(1)-O(1)	87.84(11)
O(3)-V(1)-N(1)	107.45(12)
O(2)-V(1)-N(1)	137.84(11)
O(1)-V(1)-N(1)	87.51(11)
O(3)-V(1)-N(2)	103.15(12)
O(2)-V(1)-N(2)	86.72(11)
O(1)-V(1)-N(2)	151.41(11)
N(1)-V(1)-N(2)	77.97(11)
C(6)-O(1)-V(1)	126.9(2)
C(12)-O(2)-V(1)	132.2(2)
C(7)-N(1)-C(8)	118.0(3)
C(7)-N(1)-V(1)	126.1(2)
C(8)-N(1)-V(1)	115.9(2)
C(17)-N(2)-C(18)	120.4(3)
C(17)-N(2)-V(1)	128.9(2)
C(18)-N(2)-V(1)	110.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	121.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(3)
C(4)-C(5)-C(7)	118.0(3)
C(6)-C(5)-C(7)	122.7(3)
O(1)-C(6)-C(1)	119.0(3)
O(1)-C(6)-C(5)	122.6(3)

C(1)-C(6)-C(5)	118.3(3)
N(1)-C(7)-C(5)	124.6(3)
N(1)-C(8)-C(18)	108.2(3)
C(12)-C(11)-C(16)	119.7(3)
C(12)-C(11)-C(17)	122.2(3)
C(16)-C(11)-C(17)	118.1(3)
O(2)-C(12)-C(13)	118.6(3)
O(2)-C(12)-C(11)	123.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.7(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.3(3)
C(15)-C(16)-C(11)	120.9(3)
N(2)-C(17)-C(11)	124.4(3)
N(2)-C(18)-C(8)	106.2(3)
N(3)-C(21)-C(22)	179.4(5)

4.4. $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{V}$	
Molare Masse	414.65	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	rhomboedrisch	
Raumgruppe	R3m	
Zelldimensionen	$a = 17.40(2)$ Å $b = 17.40(2)$ Å $c = 5.418(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	1420(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle	3	
Berechnete Dichte	1.447 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	8.343 mm ⁻¹	
F(000)	645	
Kristallgröße	1.00 x 0.10 x 0.10 mm	
Gemessener θ -Bereich	5.08 bis 76.31°	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 0, -5 \leq k \leq 21, -6 \leq l \leq 6$	
Zahl der gemessenen Reflexe	723	
Unabhängige Reflexe	708 [$R_{\text{int}} = 0.0203$]	
Vollständigkeit bis $2\theta = 76.37$	33.6 %	
Max. und min. Transmission	0.4892 und 0.0439	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	708 / 1 / 42	
Goodness-of-fit oan F^2	1.056	
Endültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0735, wR2 = 0.1938$	

R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0882, wR2 = 0.2157
Absolutstrukturparameter	0.01(4)
Extinktionskoeffizient	0.0006(5)
Größte Differenz Peak : Loch	0.606 und -0.500 e. Å ⁻³

Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm PLATON95 (DIFABS) [110] durchgeführt.

Tabelle der Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentanyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	0	0	4924(5)	73(1)
Cl(2)	1214(2)	607(1)	2641(5)	89(1)
O(1)	532(2)	-532(2)	7467(10)	61(2)
C(1)	990(3)	-990(3)	6900(2)	83(3)
C(2)	1889(7)	-562(8)	7660(2)	117(4)
C(3)	1891(7)	-1060(8)	10040(2)	112(3)

Tabelle der Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] für $\text{VCl}_3(\text{O-cyclopentyl})(\text{HO-cyclopentyl})_2$.

V(1)-O(1)#1	2.114(6)
V(1)-O(1)	2.114(6)
V(1)-O(1)#2	2.114(6)
V(1)-Cl(2)#1	2.208(4)

V(1)-Cl(2)	2.208(4)
V(1)-Cl(2)#2	2.208(4)
O(1)-C(1)	1.413(11)
C(1)-C(2)	1.417(12)
C(1)-C(2)#3	1.417(12)
C(2)-C(3)	1.553(13)
C(3)-C(3)#3	1.45(2)
O(1)#1-V(1)-O(1)	82.1(3)
O(1)#1-V(1)-O(1)#2	82.1(3)
O(1)-V(1)-O(1)#2	82.1(3)
O(1)#1-V(1)-Cl(2)#1	92.93(13)
O(1)-V(1)-Cl(2)#1	173.4(2)
O(1)#2-V(1)-Cl(2)#1	92.91(13)
O(1)#1-V(1)-Cl(2)	92.91(13)
O(1)-V(1)-Cl(2)	92.93(13)
O(1)#2-V(1)-Cl(2)	173.4(2)
Cl(2)#1-V(1)-Cl(2)	91.68(14)
O(1)#1-V(1)-Cl(2)#2	173.4(2)
O(1)-V(1)-Cl(2)#2	92.91(13)
O(1)#2-V(1)-Cl(2)#2	92.93(13)
Cl(2)#1-V(1)-Cl(2)#2	91.68(14)
Cl(2)-V(1)-Cl(2)#2	91.68(14)
C(1)-O(1)-V(1)	126.7(6)
O(1)-C(1)-C(2)	115.2(7)
O(1)-C(1)-C(2)#3	115.2(7)
C(2)-C(1)-C(2)#3	109.0(11)
C(1)-C(2)-C(3)	105.1(9)
C(3)#3-C(3)-C(2)	106.1(6)

Symmetrieoperationen um äquivalente Atome zu generieren:

#1 -y,x-y,z #2 -x+y,-x,z #3 -y,-x,z

5. Toxizität von Vanadiumverbindungen

Über die Toxizität von Vanadiumverbindungen existieren bis heute relativ wenige Daten, wobei die Auswirkungen von toxischen Effekten auf den Menschen nur einen kleinen Teil der bisher durchgeführten Untersuchungen ausmachen.

Da angenommen wird, daß von Verbindungen in höheren Oxidationsstufen ein größeres Gefährdungspotential ausgeht, sind in erster Linie vier- und fünfwertige Vanadiumverbindungen untersucht worden. Pentavalentes Vanadium kann auf verschiedenste Weise in körpereigene Prozesse eingreifen und besitzt damit eine beträchtliche Toxizität:

So wurde festgestellt, daß fünfwertiges Vanadium, z.B. in Form von V_2O_5 oder Vanadat, über Phosphat-Ionenkanäle oder durch einfache Endocytose ins Zellinnere gelangen kann [117].

Hier kann das V(V) dann mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Glutathion oder NAD(P)H reagieren, wodurch die Zelle gegenüber anderen toxischen Substanzen, für deren Bekämpfung die Reduktionsmittel jetzt nur begrenzt zur Verfügung stehen, anfälliger wird. Überdies kann das nun vierwertige Vanadium unter Verbrauch von elementarem Sauerstoff wieder zurückoxidiert werden und erneut mit den zelleigenen Reduktionsmitteln reagieren.

Pentavalentes Vanadium kann reaktive und damit hochtoxische Sauerstoff-Spezies erzeugen, aufgrund der Vanadium-Phosphor-Ähnlichkeit Enzyme, die in cytoplasmische und Prozesse des Zellkerns eingebunden sind, inhibieren und in Phosphorylierungsmechanismen eingreifen. Auch auf immunologische Prozesse hat V(V) Einfluß, indem es die Immunantwort auf bestimmte Bakterien und Viren drastisch abschwächt. Bei längerer Kontamination mit Vanadumpentoxid in erhöhten Dosen traten verstärkt Krankheiten wie Bronchitis, Rhinitis, Pharyngitis und sogar Asthma auf. Auch eine Häufung von Lungenkrebserkrankungen konnte beobachtet werden, was auf Sekundäreffekte zurückgeführt wurde. Bestimmte Rezeptorproteine werden gegebenenfalls von Vanadium modifiziert, wodurch sich deren Bindungsaffinitäten und damit auch regulatorischen Eigenschaften verändern.

Mutagene, teratogene und carcinogene Wirkungen des Vanadiums sind bisher kaum erforscht [118, 119]. Es wird vermutet, daß Vanadium in seinen Verbindungen in bestimmten biologischen Systemen schwach mutagen wirken kann, was auf die Bildung von DNA-Querverbindungen durch in erster Linie pentavalentes Vanadium zurückgeführt wird. Darüberhinaus kann es in hohen Konzentrationen cytotoxisch wirken, d.h. es verändert Zellfunktionen in der Mitosephase. Vanadylsulfat bewirkt in bestimmten Organismengruppen die Stimulierung des Thymidin-Einbaus in die DNA; somit besitzt vierwertiges Vanadium Einfluß auf die DNA-Synthese und –Reparatur. Vanadat kann überdies DNA-Strangbrüche in

menschlichen Leukocyten hervorrufen. Auch verschiedene Vanadiumkomplexe, z.B. oxo-verbrückte Vanadium(III)-Dimere wie $[(VL_2Cl)_2O]^{2+}$ mit L = Bipyridin oder o-Phenanthrolin, bewirken derartige Brüche [120].

Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Stimulierung der Phosphorylierung der Tyrosin-Kinase durch Vanadat und der Bedeutung dieses Enzyms für Onkogene, so daß eine carcinogene Wirkung unter Umständen nicht ausgeschlossen werden kann.

Über teratogene Eigenschaften des Vanadiums sind zur Zeit noch keine profunden Aussagen möglich.

Das Metall Vanadium selbst reizt als Staub die Augen und die oberen Atemwege [121]. Längere Einwirkungen rufen Lungenerkrankungen und Lungenentzündungen hervor. Chronische Vergiftungen scheinen nicht einzutreten. Bei übermäßiger Inhalation vanadiumhaltiger Stäube zeigen sich Vergiftungserscheinungen, die den Symptomen grippaler Infekte ähneln. Als empfindlicher Nachweis für eine Vanadiumvergiftung gilt das Absinken des Cystingehaltes in Haaren und Fingernägeln. Dieses Absinken des Cystingehaltes setzt bereits vor Auftreten der Krankheitssymptome ein. Erkrankungen durch Vanadium oder seine Verbindungen gehören zu den meldepflichtigen Berufskrankheiten.

6. Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes

6.1. Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers [122]

Immer weitere Lebensbereiche werden von Rechtsvorschriften erfaßt. Auch Naturwissenschaften und Technik befinden sich zunehmend in Wechselwirkung mit dem Recht. Die Vorschriften des Chemikalienrechts, insbesondere über Gefahrstoffe bilden einen Teil der Rechtsordnung, welcher einerseits die Tätigkeit von Chemikern regelt, andererseits von deren Erkenntnissen und Erfahrungen beeinflußt wird und insbesondere dem Schutze von Mensch und Umwelt dient.

Als Gefahrstoffe sind im Chemikaliengesetz (ChemG) 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 haben über die wesentlichen Eigenschaften der gefährlichen Stoffe oder Zubereitungen, über die mit ihrer Verwendung verbundenen Gefahren sowie über die einschlägigen Vorschriften, wie dies nach § 5 der ChemverbotsV definiert ist.

Was die Kenntnis der einschlägigen Vorschriften betrifft, so erstreckt sich diese unter anderem auf die rechtlichen Definitionen der Gefährlichkeitsmerkmale, auf 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 in der Liste nicht erfaßt sind nach Maßgabe der Operationalisierung der Gefährlichkeitsmerkmale). Auch ist die Kenntnis der Tatbestände der fahrlässigen Tötung, der fahrlässigen Körperverletzung und der Vergiftung (§§ 222, 230 und 229 Strafgesetzbuch (StGB)), des strafbaren Inverkehrbringens von Giften und die Ordnungswidrigkeiten beim Inverkehrbringen von und beim Umgang mit Giften von Bedeutung. Der Chemiker sollte weiterhin vertraut sein mit dem Gefahrguttransportrecht, dem Abfallrecht, dem Lebensmittelgesetz, dem Bundesimmissionsschutzgesetz, dem Wasserhaushaltsgesetz sowie den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), die teilweise die geltenden Regeln und Erkenntnisse inhaltlich näher bestimmen. So ist insbesondere die TRGS 451 zu nennen, welche den Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich näher bestimmt. Die TRGS 555 definiert das Aussehen und den Inhalt von Betriebsanweisungen, welche in chemischen Laboratorien, in denen sich Gefahrstoffe befinden, vorhanden sein und auf sämtliche Gefahren der betreffenden Stoffe hinweisen müssen, eingehender als es die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) tut. Allgemein dient die TRGS dazu, Gefahrstoffe unter sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen sowie arbeitswissenschaftlichen Aspekten eindeutig zu definieren und dadurch ein Maximum an Sicherheit zu gewährleisten. Zuletzt werden nun noch exemplarisch die Betriebsanweisungen für zwei in dieser Arbeit häufiger verwendete Gefahrstoffe sowie für das am häufigsten verwendete Lösungsmittel aufgeführt:

Vanadylsulfat

1. Arbeitsplatz: Raum 522, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
2. Gefahrstoffbezeichnung: Vanadylsulfat, VO_2SO_4
3. Gefahren für Mensch und Umwelt: Gesundheitsschädlich beim Einatmen
4. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln: Staub nicht einatmen. Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
5. Verhalten im Gefahrfall: Trocken aufnehmen. Der Entsorgung zuführen. Nachreinigen.
6. Erste-Hilfe-Maßnahmen: Nach Einatmen: Frischluftzufuhr. Arzt hinzuziehen. Nach Hautkontakt: Mit reichlich Wasser abwaschen. Kontaminierte Kleidung entfernen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser und mind. 5 min lang bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Viel Wasser trinken. Arzt hinzuziehen.
7. Sachgerechte Entsorgung: Als angesäuerte wäßrige Lösung dem Behälter für saure schwermetallhaltige Abfälle zuführen.

Vanadium(V)-oxytrichlorid

1. Arbeitsplatz: Raum 522, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
2. Gefahrstoffbezeichnung: Vanadium(V)-oxytrichlorid, VOCl_3
3. Gefahren für Mensch und Umwelt: Giftig, Ätzend; Reagiert heftig mit Wasser; Giftig beim Verschlucken; Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
4. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln: Berührung mit den Augen und der Haut Vermeiden. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe, Schutzbrille und Schutzkleidung tragen.
5. Verhalten im Gefahrfall: Verschüttete Mengen mit Universalbinder aufnehmen und als Sondermüll beseitigen.
6. Erste-Hilfe-Maßnahmen: Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser mind. 5 min lang bei geöffnetem Lidspalt ausspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
7. Sachgerechte Entsorgung: Unter dem Abzug vorsichtig mit viel Wasser hydrolysieren. Die entstandene Lösung den sauren metallsalzhaltigen Lösungen zuführen.

Dichlormethan

1. Arbeitsplatz: Raum 522, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
2. Gefahrstoffbezeichnung: Dichlormethan, CH₂Cl₂
3. Gefahren für Mensch und Umwelt: Gesundheitsschädlich. Irreversibler Schaden möglich
4. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln: Dampf nicht einatmen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
5. Verhalten im Gefahrfall: Verschüttete Mengen mit Universalbinder aufnehmen und als Sondermüll beseitigen.
6. Erste-Hilfe-Maßnahmen: Nach Einatmen: Frischluft. Nach Hautkontakt: betroffene Hautpartien mit viel Wasser abspülen und mit Seife abwaschen, benetzte Kleidung entfernen. Nach Verschlucken: Mund ausspülen, kein Erbrechen auslösen.
7. Sachgerechte Entsorgung: Die Sammlung erfolgt in einem entsprechend gekennzeichneten Behälter (halogenierte Lösungsmittel).

Für viele in dieser Arbeit verwendeten oder hergestellten Substanzen existieren bisher keine Betriebsanweisungen gemäß der TRGS 555. In diesem Falle ist der Chemiker verpflichtet anhand aller zur Verfügung stehenden Daten das Gefährdungspotential solcher Stoffe selbst abzuschätzen.

6.2. Entsorgung

Nach dem Abfallgesetz ist jeder Labor- oder Industriebetrieb dazu verpflichtet, Abfälle zu vermeiden bzw. zu minimieren und dennoch anfallende Abfälle nach Sammlung und Umwandlung gefährlicher in weniger gefährliche Stoffe einer fachgerechten Entsorgung zuzuführen. Eine Minimierung der Abfallmenge kann z.B. durch Durchführung entsprechend klein dimensionierter Forschungsansätze oder durch die Wiedergewinnung der verwendeten Lösungsmittel durch Destillation erreicht werden. Darüber hinaus ist der Ersatz sehr gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche Stoffe zu prüfen und gegebenenfalls auch vorzunehmen. Nachstehend sind die wichtigsten Entsorgungsarten der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe aufgeführt.

Flüssigkeiten:

Halogenierte und nicht halogenierte organische Lösungsmittel werden getrennt in bruchsicheren PE-Behältern gesammelt. Eventuelle metallorganische Verunreinigungen der Lösungsmittel sind durch Destillation vor der Entsorgung zu entfernen.

Wäßrige, schwermetallhaltige Lösungen werden angesäuert und in einem Kanister für saure Schwermetallabfälle gesammelt, wenn eine Aufbereitung der Lösung nicht möglich oder nicht sinnvoll ist.

Mit Vanadium verunreinigte Stickstoff-Fritten werden mit einer 1:1-Mischung aus konz. Schwefelsäure und 30%iger H_2O_2 -Lösung behandelt. Die anfallende Lösung wird anschließend eingedampft, mit etwas Natronlauge abgestumpft und ebenfalls dem Kanister für saure Schwermetall-Lösungen zugeführt.

Verunreinigte Heizbäder und Öl aus Vakuumpumpen gelten als stark kontaminiertes Altöl und müssen als Sondermüll zur Entsorgung gegeben werden.

Feststoffe:

Mit Chemikalien kontaminierte Papierfilter und Absaugmassen werden in einem derartig gekennzeichneten Feststoffbehälter gesammelt. Mit Chemikalien kontaminierte Papiertücher, Butylschläuche, Bürsten u.a. werden in dem Feststoffbehälter für kontaminierte Betriebsmittel gesammelt.

Glasgefäße und -geräte können nach sorgfältiger Reinigung und Entfernung jeglicher Etiketten zum normalen fürs Recycling bestimmten Glasmüll gegeben werden.

Alle metallhaltigen Rückstände werden mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und H_2O_2 oxidativ aufgeschlossen und nach Verkochen des überschüssigen Peroxids und Abstumpfung mit Soda oder Natronlauge dem Abfallbehälter für metallhaltige anorganische Säuren zugeführt.

6.3. Stoffbilanz

Es folgt nun ein grober Überblick über den Stoffumsatz in etwa 140 Forschungsansätzen unter Berücksichtigung derjenigen Substanzen, welche den größten Teil an der Gesamtmenge ausmachen:

- An Metallkomponenten wurden 50 g $VOSO_4 \cdot 5 H_2O$ und 60 g $VOCl_3$ eingesetzt.
- Daraus wurden 130 g vanadiumhaltige Zielverbindungen erhalten.

- Insgesamt wurden etwa 40 l Lösungsmittel verbraucht. Im wesentlichen waren dies 12 l CH_2Cl_2 , 10 l Ethanol, 9 l n-Pentan, 2 l Methanol, 1 l THF, 1 l Aceton sowie kleinere Mengen an Dichlorethan, Toluol und deuterierten Lösungsmitteln wie CD_2Cl_2 , CDCl_3 , CD_3OD .
- Für die Reinigung von Glasgeräten und die Entsorgung von Vanadiumverbindungen wurden 7 l konz. Schwefelsäure und 10 l Wasserstoffperoxid verbraucht.

F. Literaturverzeichnis

- [1] M. J. Smith, *Experientia*, **45**, 1989, 452
- [2] a) I. G. Macara, *Biochem J.*, **181**, 1979, 457
b) I. G. Macara, *Comments Inorg. Chem.*, **2**, 1982, 1
c) M. J. Smith, *Experientia*, **45**, 1989, 452
- [3] R. R. Nechay, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **24**, 1984, 501
- [4] N. D. Chasteen (Hrsg.), „Vanadium in Biological systems“, Kluwer Academic Publishers, dordrecht, 1990
- [5] L. C. Cantley Jr., L. Josephson, R. Warner, M. Yanagisawa, C. Lechene, G. Gnidotti, *J. Biol. Chem.*, **252**, 1977, 7421
- [6] R. R. Nechay, J. P. Saunders, *J. Env. Path. Toxicol.*, **2**, 1978, 247
- [7] a) B. Leighton, G. J. S. Cooper, C. CaCosta, E. A. Foot, *Biochem J.*, **276**, 1991, 289
b) H. Sakurai, K. Tsuchiya, M. Nakatsuka, J. Kawada, S. Ishikawa, H. Yoshida, M. Komatsu, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, **8**, 1990, 193
c) J. H. McNeill, V. G. Yuen, H. R. Hoveyda, C. J. Orvig, *J. Med. Chem.*, **35**, 1992, 1489
d) A. Shaver, J. B. Ng, D. A. Hall, B. Soo Lum, B. I. Posner, *Inorg. Chem.*, **32**, 1993, 3109
e) A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.*, **94**, 1994, 625
- [8] G. R. Hanson, Y. Sun, C. Orving, *Inorg. Chem.*, **35**, 1996, 6507
- [9] P. J. Stankiewicz, M. J. Gresser, A. S. Tracey, L. F. Hass, *Biochemistry*, **26**, 1987, 1264
C. Djordjevic, G. L. Wampler, *Inorg. Biochem.*, **25**, 1985, 51
- [11] a) J. S. Jaswal, A. S. Tracey, *Can. J. Chem.*, **69**, 1991, 1600
b) D. Rehder, H. Holst, W. Pribsch, H. Vilter, *J. Inorg. Biochem.*, **41**, 1991, 171
- [12] D. Costrewa, H. W. Choe, U. Heinemann, W. Saenger, *Biochemistry*, **28**, 1989, 7592
- [13] S. W. Taylor, B. Kammerer, E. Bayer, *Chem Rev.*, **97**, 1997, 333
- [14] a) D. Rehder, *Angew. Chem.*, **103**, 1991, 152
b) A. Butler, C. J. Carrano, *Coord. Chem. Rev.*, **109**, 1991, 61
c) R. Wever, K. Kustin, *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 1990, 81
- [15] a) J. Chen, J. Christiansen, R. C. Tittsworth, B. J. Hales, S. J. George, D. Coucouvanis, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1993, 5509
b) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science*, **260**, 1993, 792

- [16] a) H. Vilter, *Bot. Mar.*, **26**, 1983, 429
 b) H. Vilter, *Bot. Mar.*, **26**, 1983, 451
- [17] a) H. Vilter, *Phytochem.*, **23**, 1984, 1387
 b) E. de Boer, Y. van Kooyk, M. G. M. Tromp, H. Plat, R. Wever, *Biochem. Biophys. Acta*, **869**, 1986, 48
 c) H. Plat, B. E. Krenn, R. Wever, *Biochem. J.*, **248**, 1987, 277
- [18] a) A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93**, 1996, 392
 b) A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.*, **378**, 1997, 309
- [19] M Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.*, **00**, 1999, 1
- [20] R. Bogumil, J. Hüttermann, R. Kappl, R. Stabler, C. Sudfeldt, H. Witzel, *Eur. J. Biochem.*, **196**, 1991, 305
- [21] L. Xiaoping, Z. Kangjing, *J. Cryst. Spectr. Res.*, **Vol 16 Nr. 5**, 1986, 681
- [22] a) K. Kanamori, M. Teraoka, H. Maeda, K. Okamoto, *Chem. Lett.*, 1993, 1731
 b) R. S. Czeruszewicz, Q. Yan, M. R. Bond, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.*, **33**, 1994, 6116
- [23] V. Vergopoulos, W. Pribsch, M. Fritzsche, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **32**, 1993, 1844
- [24] D. Kostrewa, H. W. Choe, U. Heinemann, W. Saenger, *Biochemistry*, **28**, 1989, 7592
- [25] a) L. J. Theriot, G. O. Carlisle, H. J. Hu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1969, 2841
 b) A. A. Diamantis, J. M. Frederiksen, M. A. Salam, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, **39**, 1986, 1081
 c) J. J. R. F. da Silva, R. Wootton, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 3369
 d) R. Fulwood, H. Schmidt, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1443
- [26] Shu-Lan Li et.al., *Huaxue Xuebao*, **53(5)**, 1995, 455
- [27] S. P. Rath, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys. Theor. Anal. Chem.*, **35A(6)**, 1996, 527
- [28] T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *Angew. Chem.*, **104**, 1992, 486
- [29] T. B. Karpishin, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1993, 17
- [30] V. Vergopoulos, S. Jantzen, N. Julien, E. Rose, D. Rehder, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 1994, 1127
- [31] V. Vergopoulos, S. Jantzen, D. Rodewald, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 377
- [32] a) A. A. Diamantis, M. R. Snow, J. A. Vanzo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 264

- b) A. A. Diamantis, M. Manikas, M. A. Salam, M. R. Snow, E. R. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, **41**, 1988, 453
- [33] W. Banske, E. Ludwig, E. Uhlmann, F. Weller, K. Dehnicke, W. Herrman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **613**, 1992, 36
- [34] E. Ludwig, H. Hefele, E. Uhlemann, F. Weller, W. Kläui, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1995, 23
- [35] R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 1972/73, 171
- [36] a) R. Hoffman, J. M. Howell, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1976, 2484
 b) D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1982
 c) R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, **12**, 1970, 295
- [37] J. P. Glusker, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 1980, 345
- [38] K. L. C. Grönberg, C. A. Gormal, M. C. Durrant, B. E. Smith, R. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1998, 10613
- [39] D. W. Wright, R. T. Chang, S. K. Mandal, W. H. Armstrong, W. H. Orme-Johnson, *JBIC*, **1**, 1996, 143
- [40] C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **28**, 1989, 719
- [41] T. Kiss, P. Buglyó, D. Sanna, G. Micera, P. Decock, D. Dewaele, *Inorg. Chim. Acta*, **239**, 1995, 145
- [42] Zhao-Hui Zhou, Hui-Lin Wan, Khi-Rui Tsai, *Polyhedron*, **Vol 16**, No. **1**, 1997, 75
- [43] G. Barr-David, T. W. Hambley, J. A. Irwin, R. J. Judd, P. A. Lay, B. D. Martin, R. Bramley, N. E. Dixon, P. Hendry, Ji-Ying Ji, R. S. U. Baker, A. M. Bonin, *Inorg. Chem.*, **31**, 1992, 4906
- [44] H. Vilter, in: H. Sigel, A. Sigel (Eds.), „Metal ions in biological systems, **Vol. 31**, Marcel Dekker, New York, 1995, Ch. 10
- [45] R.R. Everett, J. R. Kanofsky, A. Butler, *J. Biol. Chem.*, **265**, 1990, 4980
- [46] G. J. Colpas, B. H. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1996, 3469
- [47] V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1996, 8609
- [48] B: H. Hamstra, G. J. Colpas, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **37**, 1998, 949
- [49] J. Hormes, U. Kuetgens, R. Chauviste, W. Schreiber, N. Anders, H. Vilter, D. Rehder, C. Weidemann, *Biochim. Biophys. Acta*, **956**, 1988, 293
- [50] J. M. Arber, E. de Boer, C. D. Garner, S. S. Hasnain, R. Wever, *Biochemistry*, **28**, 1989, 7968
- [51] H. Vilter, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta*, **136**, 1987, L7

- [52] D. Rehder, H. Holst, W. Priebisch, H. Vilter, *J. Inorg. Biochem.*, **41**, 1991, 171
- [53] E. de Boer, K. Boon, R. Wever, *Biochemistry*, **27**, 1988, 1629
- [54] E. de Boer, C. P. Keijzers, A. A. K. Klaassen, E. J. Reijerse, D. Collison, C. D. Garner, R. Wever, *FEBS Lett.*, **302**, 1992, 93
- [55] K. Knüttel, A. Müller, D. Rehder, H. Vilter, V. Wittneben, *FEBS Lett.*, **235**, 1988, 11
- [56] E. de Boer, R. Wever, *Biochemistry*, **27**, 1988, 1629
- [57] H. Vilter in: *Methods in Enzymology* (H. Walter, G. Johannsson, Eds.), Academic Press, **Vol. 228**, 1994, 665
- [58] H. S. Soedjak, A. Butler, *Inorg. Chem.*, **29**, 1990, 5015
- [59] M. Bashirpoor, C. Schulzke, H. Schmidt, D. Rehder, *Chem Ber.*, **130**, 1997, 651
- [60] M. J. Clague, N. L. Keder, A. Butler, *Inorg. Chem.*, **32**, 1993, 4754
- [61] H. Dau, J. Dittmer, M. Epple, J. Hanss, E. Kiss, D. Rehder, C. Schulzke, H. Vilter, *FEBS Lett.*, **457**, 1999, 237
- [62] A. Streitwieser Jr., C. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1. Auflage. 1980, 457
- [63] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinative Compounds*, Wiley, New York, 1986
- [64] C. R. Cornman, E. P. Zovinka, Y. D. Boyajian, K. M. Geiser-Bush, P. D. Boyle, P. Singh, *Inorg Chem.*, **34**, 1995, 4213
- [65] K. Nakajima, M. Kojima, K. Totiumi, K. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1989, 760
- [66] A. Hills, D. L. Hughes, G. J. Leight, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 325
- [67] S. Holmes, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.*, **30**, 1991, 1231
- [68] W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **12**, 1973, 1758
- [69] V. Casselato, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, **61**, 1982, 121
- [70] J. C. Pessoa, J. A. L. Silva, A. L. Vieira, L. V. Boas, P. O'Brien, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1745
- [71] M. Pasquali, F. Marchetti, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **18**, 1979, 2401
- [72] E. L. Jones, J. C. Huffman, J. G. Reynolds, G. Christou, *Polyhedron*, **10**, 1817
- [73] E. L. Jones, J. C. Huffman, J. G. Reynolds, G. Christou, *Polyhedron*, **12**, 407
- [74] M Pasquali, F. Marchetti, C. Floriani, M. Cesari, *Inorg. Chem.*, **19**, 1980, 1198
- [75] a) A. Jezierski, J. B. Raynor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1
 b) G. A. Kolawole, K. S. Patel, A. Earnshaw, *J. Coord. Chem.*, **14**, 1985, 57

- c) G. R. Hanson, Yan Sun, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **35**, 1996, 6507
- d) S. S. Dodward, R. S. Dhamnaskar, P. S. Prabhu, *Polyhedron*, **8**, 1989, 1748
- e) N. D. Chasteen, *Biol. Magn. Reson.*, **3**, 1981, 53
- [76] a) E. I. Stiefel, D. Coucouvanis, W. E. Newton, eds., ACS Symposium Series 535, American Chemical Society: Washington DC, 1993, Chapters 10-23
- b) M. J. Dilworth, A. P. Glenn, *Biology and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, Elsevier, 1991
- c) G. Stacey, R. H. Burris, H. J. Evans, *Biological Nitrogen Fixation*, Chapman and Hall, New York, 1992
- [77] P. W. Ludden, V. K. Shah, G. P. Roberts, M. Homer, R. Allen, T. Paustian, J. Roll, R. Chatterjee, M. Madden, J. Allen in E. I. Stiefel, D. Coucouvanis, W. E. Newton, eds., ACS Symposium Series 535, American Chemical Society: Washington DC, 1993, 196
- [78] T. R. Hoover, J. Imperial, P. W. Ludden, V. K. Shah, *Biofactors*, **1**, 1988, 199
- [79] F. Preuss, W. Towae, J. Woitschach, *Z. Naturforschung*. **35b**, 1980, 817
- [80] a) N. D. Chasteen, M. W. Hanna, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1972, 3951
- b) R. R. Reeder, P. H. Rieger, *Inorg. Chem.*, **10**, 1971, 1258
- [81] H. Toftlund, S. Larsen, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **30**, 1991, 3964
- [82] a) H. P. Fritz, K.-E. Schwarzahns, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 1964, 208
- b) D. F. Evans, T. A. James, *J. C. S. Dalton*, 1979, 723
- [83] a) G. A. Kolawole, K. S. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 1241
- b) K. S. Patel, G. A. Kolawole, A. Earnshaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1981, 3107
- c) K. S. Patel, G. A. Kolawole, *J. Coord. Chem.*, **11**, 1982, 231
- d) G. A. Kolawole, K. S. Patel, *J. Coord. Chem.*, **12**, 1982, 121
- e) R. L. Farmer, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.*, **13**, 1974, 587
- f) M. Pasquali, F. Marchetti, S. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 139
- [84] P. E. Riley, V. L. Pecoraro, C. J. Carrano, J. A. Bonadies, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **25**, 1986, 154
- [85] H. Schmidt, D. Rehder, *Inorg. Chim. acta*, **267**, 1998, 229
- [86] a) W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **4**, 1972, 533
- b) K. H. Thiele, W. Schumann, S. Wagner, W. Büser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **390**, 1972, 280
- c) K. H. Thiele, B. Adler, H. Grahlert, A. Lachowicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **403**, 1974, 279

- d) A. Lachowicz, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **431**, 1977, 88
- e) R. Choukroun, S. Sabo, *J. Organomet. Chem.*, **182**, 1979, 221
- f) W. Seidel, G. Kreisel, *Z. Chem.*, **22**, 1982, 113
- g) F. Preuss, L. Ogger, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1982, 957
- h) F. Preuss, H. Becker, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 1986, 185
- i) F. Preuss, G. Overhoff, H. Becker, H. J. Häusler, W. Frank, G. Reiß, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1993, 1827
- [87] H. Funk, W. Weiss, M. Zeising, *Z. Anorg. Chem.*, **296**, 1958, 36
- [88] F. Hillerns, D. Rehder, *Chem. Ber.*, **124**, 1991, 2249
- [89] a) G. Köbrich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.*, **99**, 1966, 1782
 b) G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.*, **99**, 1966, 1793
 c) G. Köbrich, W. E. Breckoff, H. Heinemann, A. Akhtar, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 1965, 489
 d) G. Köbrich, *Bull. Soc. Chim. France*, **8**, 1969, 2712
 e) G. Köbrich, R. H. Fischer, *Tetrahedron*, **24**, 1968, 4343
 f) D. F. Hoeg, D. I. Lusk, A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1965, 4147
- [90] B. Hessen, T. H. Lemmen, H. J. G. Luttikhedde, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics*, **9**, 1990, 1925
- [91] A. Zuschke, „Molekülstruktur“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993
- [92] a) D. Rehder, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 1977, 771
 b) W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **24**, 1985, 3058
- [93] F. Hillerns, Dissertation, Universität Hamburg, 1991
- [94] a) W. Plass, *Inorg. Chim. Acta.*, **244**, 1996, 221
 b) D. C. Fisher, S. J. Barclay-Peet, C. A. Balfe, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **28**, 1989, 4399
 c) W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **29**, 1990, 3013
 d) S. C. Chandha, K. Uppal, *Indian J. Chem. Sect.*, **A29**, 1990, 80
 e) F. Hillerns, F. Olbrich, U. Behrens, D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1992, 447
- [95] a) L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond“, Ithaca, New York, 1960
 b) F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.*, **24**, 1985, 913
 c) F. A. Cotton, S. A. Duraj, M. W. Extine, G. E. Lewis, W. J. Roth, C. D. Schmulbach, W. Schwotzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23**, 1983, 1377
 d) G. Pampaloni, U. Englert, *Inorg. Chim. Acta*, **231**, 1995, 167

- e) L. D. Silverman, J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **19**, 1980, 3379
- f) W. F. Donovan, L. P. Podmore, P. W. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1741
- [96] W. W. Simons (Ed.), *The Sadtler handbook of proton-NMR spectra*, spectrocopist Sadtler Research Laboratories, London, 1978, S. 760
- [97] J. E. Huheey, „Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1988, 975
- [98] E. Burattini, P. D. Angelo, A. Di Cicco, A. filipponi, N. V. Pavel, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1993, 5486
- [99] zur Verfügung gestellt von Priv. Doz. Matthias Eppple, erhalten aus den Experimenten, die zu folgender Veröffentlichung führten M. Eppple, L. Tröger, N. Hilbrandt, *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*, **93**, 1997, 3035
- [100] A.F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, „Heterocycles in Life and Society“, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1997
- [101] L. Stryer, "Biochemie", Spektrum der Wissenschaften Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, 1990, S. 235
- [102] G. Fendesak, *Analyse*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, 1988
- [103] J. Kopf, D. Abeln, *Express, Programm zur Steuerung des Enraf-Nonius CAD 4*, Universität Hamburg, 1992
- [104] J. Kopf, H.-C. Ruebcke, *CADSHL*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, 1997
- [105] J. Kopf, D. Abeln, *Y290, Programm zur Steuerung des Hilger & Watts Y290*, Universität Hamburg, 1992
- [106] J. Kopf, H.-C. Ruebcke, *WATSHL*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, 1997
- [107] G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS-Release 4.21/V*, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., 1990
- [108] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986
- [109] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, 1993
- [110] A. L. Spek, *PLATON95, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, University of Utrecht, 1995

- [111] E. Keller, *SCHAKAL-88A, ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülen*, Universität Freiburg, 1988
- [112] G. M. Sheldrick, *XPW (Interactive Molecular Graphics), SHELXTL PLUS-Release 4.21/V*, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., 1990
- [113] A. Anagnostopoulos, D. Nicholls, M. E. Pettifer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 569
- [114] M. Mazzanti, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **25**, 1986, 2308
- [115] C. Schulzke, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1996
- [116] H. Vilter in „Methods in Enzymology“, H. Walter, G. Johansson Eds., Academic Press, Vol **228**, 1994, 665
- [117] M. D. Cohen, *Toxicol. Ecotoxicol. News*, Vol. **3**, Nr. 5, 1996, 132
- [118] A. Leonard, G. B. Gerber, *Mutat. Res.*, **317**, 1994, 81
- [119] J. Leuschner, H. Haschke, G. Slum, *Monatsh. Chem.*, **125**, 1994, 623
- [120] T. Otieno, M. R. Bond, L. M. Mokry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 37
- [121] Sorbe, *Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe, Gefahrenindex (5)*, 3. Auflage, 1991, V10-V17
- [122] G. Borchert, „*Recht für Chemiker*“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1994

Veröffentlichungen

(Stand Januar 2000)

- [1] D. Rodewald, C. Schulzke, D. Rehder, "Alkyne-niobium (I) complexes with functionalized alkynes: synthesis, structure and reactivity", *J.Organomet.Chem.*, **498**(1995), 29-35

- [2] M. Bashirpoor, H. Schmidt, C. Schulzke, D. Rehder, "Models for Vanadate-Dependent Haloperoxidases: Vanadium Complexes with O₄N-Donor Sets", *Chem.Ber./Recueil*, **130**(1997), 651-657

- [3] H. Dau, J. Dittmer, M. Epple, J. Hanss, E. Kiss, D. Rehder, C. Schulzke, H. Vilter, "Bromine K-edge EXAFS studies of bromide binding to bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*", *FEBS. Lett.*, **457**(1999), 237-240

- [4] D. Rehder, C. Schulzke, H. Dau, M. Epple, J. Hanss, "Modelling Structural and Functional Aspects of Vanadate-Dependent Bromoperoxidase", *J.Inorg.Biochem.*, im Druck

Lebenslauf

NAME

Carola Schulzke

GEBURTSDATUM

30/09/1969

GEBURTSORT

Hamburg/Deutschland

NATIONALITÄT

deutsch

STATUS

ledig

AUSBILDUNG

08/76-07/80 Grundschule Vizelinstraße, Hamburg

08/80-06/89 Helene-Lange-Gymnasium, Hamburg

06/89 Allgemeine Hochschulreife

10/89-08/96 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg

08/96 Zuerkennung des Diploms

Thema der Diplomarbeit: Schiff base Komplexe des Vanadiums als Modelle für biogene Vanadiumverbindungen

11/96 Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. D. Rehder am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

PROFESSIONELLE ARBEIT

02/88-03/90 Angestellte in einem fast food Restaurant

03/90-05/95 Angestellte in der Auslandsauskunft der Deutschen Telekom

03/96-12/96 Angestellte bei der Fahrgasterhebung des Hamburger Verkehrs Verbundes (Öffentlicher Personennahverkehr)

04/96-01/97 studentische Hilfskraft im freien Praktikum der Anorganischen Chemie

01/97-03/98 Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei Prof. Dr. D. Rehder in einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekt

seit 04/98 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg