

Biomimetische Vanadium-Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

von

Mahin Farahbakhsh

aus Teheran

Hamburg 1999

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden von April 1995 bis April 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. D. Rehder durchgeführt. Sie wurde im Rahmen eines DFG-Projekts (Re 431/9-3, 13-2) und durch ein Stipendium der Freien und Hansestadt Hamburg (HmbNFG) gefördert.

Erster Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. Klar

Mündliche Prüfung: 03.08.1999

Berichte aus der Chemie

Mahin Farahbakhsh

Biomimetische Vanadium-Verbindungen

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Farahbakhsh, Mahin:

Biomimetische Vanadium-Verbindungen/Mahin Farahbakhsh.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 2000

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6935-0

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6935-0

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Rehder gilt mein besonderer Dank, sowohl für die Überlassung des Themas, als auch für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit und sein stetes Interesse an Fortgang und Ergebnissen derselben. Ich bedanke mich bei ihm auch für die Sicherstellung meiner Finanzierung während der Forschungsarbeiten, die stetige Offenheit gegenüber Fragestellung und vor allem das in mich gesetzte Vertrauen.

Des weiteren möchte ich meinem Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme und die gute Arbeitsatmosphäre danken. Christian, D2, Hauke, Jens, Jörg und Mandana danke ich ganz besonders für die fachliche und freundschaftliche Unterstützung, sowie für die vielen schönen außeruniversitären Aktivitäten, an die ich mich immer wieder gerne erinnern werde.

Hauke danke ich auch besonders für das Lösen und Verfeinern der Röntgenstrukturanalysen, die Durchführung der elektrochemischen Messungen und für die ständige Hilfsbereitschaft.

Meinem Lebensgefährten Jens danke ich nochmalig ganz herzlich für seinen unermüdlichen Einsatz bei allen EDV-Problemen, für die Diskussionsbereitschaft, für die moralische Unterstützung sowie für seine Liebe.

Ferner bin ich den Damen und Herren der Serviceabteilungen zu Dank verpflichtet, die das Entstehen dieser Arbeit ermöglicht haben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freien und Hansestadt Hamburg bin ich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

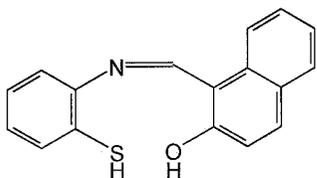
Schließlich danke ich ganz herzlich meiner Mutter für die Unterstützung während meines Studiums und für die Liebe und Bestätigung, die sie mir zukommen ließ.

Abkürzungsverzeichnis

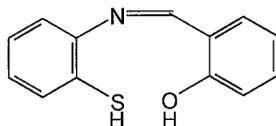
acac	Acetylacetonat
aliph.	aliphatisch
Ar, ar.	aromatisch
Asp	Asparaginsäure
Bu ^t	<i>tert</i> -Butyl
C221	4,7,11,16,21,-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo-(8,8,5)tricosan
C222	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8,8,8)hexacosan
Cys	Cystein
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E ⁺	Elektrophil
Et	Ethyl
FIR	Fernes Infrarot
Glu	Glutaminsäure
Gly	Glycin
Goof	Goodness of Fit
h	Stunde(n)
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
Met	Methionin
min.	Minute(n)
■	Wellenzahl
Nu ⁻	Nukleophil
ONN	Dreizählige monoacide Schiffbase-Liganden mit einem Sauerstoff- und zwei Stickstoff-Donorsätzen

ONO	Dreizählige diacide Schiffbase-Liganden mit zwei Sauerstoff- und einem Stickstoff-Donorsätzen
ONS	Dreizählige diacide Schiffbase-Liganden mit einem Sauerstoff-, einem Stickstoff- und einem Schwefel-Donorsätzen
ONSSNO	Zweizählige diacide Schiffbase-Liganden mit zwei Sauerstoff-, zwei Stickstoff- und zwei Schwefel-Donorsätzen
Ph	Phenyl
Pr ⁱ	<i>iso</i> -Propyl
R, R'	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
SCE	Gesättigte Kalomelektrode
Ser	Serin
SNNS	Vierzählige diacide Schiffbase-Liganden mit zwei Schwefel- und zwei Stickstoff-Donorsätzen
TBAP	Tetra- <i>n</i> -buthylammoniumperchlorat
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
THF	Tetrahydrofuran als Lösungsmittel
TMS	Tetramethylsilan
Tyr	Tyrosin

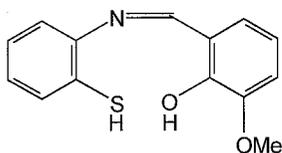
Verwendete Liganden



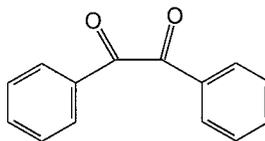
N-(2-Sulfidophenyl)-5,6-dibenzo-salicylidenamin



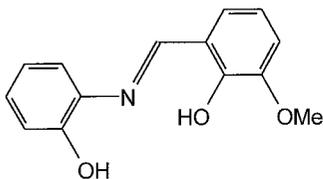
N-(2-Sulfidophenyl)-salicylidenamin



N-(2-sulfidophenyl)-3-methoxy-salicylidenamin

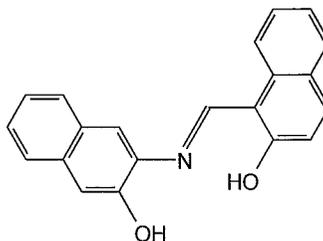


Benzil



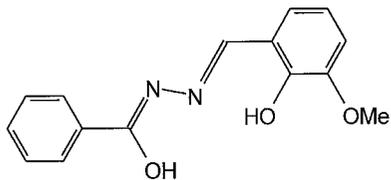
L₇

N-(2-Hydroxyphenyl)-3-methoxy-salicylidenamin



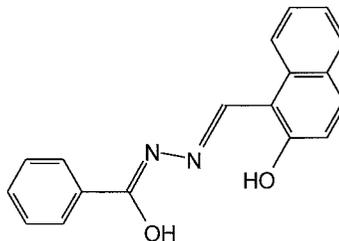
L₈

N-(2-Naphthyl)-5,6-dibenzo-salicylidenamin



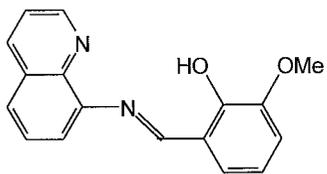
L₉

3-Methoxy-salicyliden-benzoylhydrazon



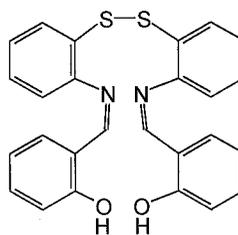
L₁₀

5,6-Dibenzo-salicyliden-benzoylhydrazon



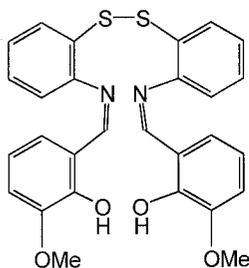
L₁₁

N-(8-Chinolin)-3-methoxy-salicylidenamin



L₁₂

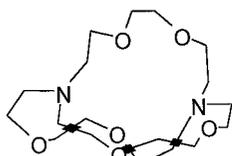
N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenylen)]bis(salicylidenimin)



L₁₃

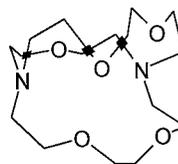
N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenylen)]bis(3-methoxysalicylidenimin)

Verwendete Kryptanden



C222

4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8,8,8)hexacosan



C221

4,7,11,16,21,-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo-(8,8,5)tricosan

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Stand der Forschung	6
2.1. Non-oxo-Komplexe des Vanadiums	6
2.1.1. Komplexe mit thio-funktionellen Schiffbaseliganden	6
2.1.1.1. ONS-Schiffbase-Komplexe	7
2.1.1.2. Disulfid-Schiffbase-Komplexe	10
2.1.2. ONO-Schiffbase-Komplexe	14
2.1.3. Endiolat-Komplexe	15
2.2. Dekavanadat-Ionophor-Systeme	18
3. Ergebnisse und Diskussion	21
3.1. Komplexe vom Typ V^{IV}(ONS)₂	21
3.1.1. Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von	22
[V{N-(2-Sulfidophenyl)-5,6-dibenzo-salicylidenaminat} ₂] (1)	
3.1.1.1. Röntgenstrukturanalyse von 1.Me ₂ CO	24
3.1.2. Darstellung und Charakterisierung von [V{N-(2-Sulfidophenyl)-salicyliden-	27
aminat} ₂] (2) und [V{N-(2-sulfidophenyl)-3-methoxy-salicylidenaminat} ₂] (3)	
3.1.3. Identifizierung vom Nebenprodukt 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid (<i>S</i> ₂ -amin)	28
3.2. Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von	30
[V(<i>tmeda</i>)(Ph(O-)C=C(O)Ph) ₂] (4)	
3.2.1. Röntgenstrukturanalyse von [V(<i>tmeda</i>)(Ph(O)C=C(O)Ph) ₂].THF (4.THF)	32
3.3. Verbindungen vom Typ Dekavanadat-Kryptand-Sandwich	35
3.3.1. Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von	37
[C222(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] (5) und [C221(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] (6)	
3.3.1.1. Röntgenstrukturanalyse von [C222(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈].2,8H ₂ O (5.2,8H ₂ O)	37
3.3.1.2. Röntgenstrukturanalyse von [C221(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈].4H ₂ O (6.4H ₂ O)	42

3.4. Komplexe des Typs V(ONO)₂	45
3.4.1. Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von Komplexen des Typs V(ONO) ₂	46
3.5. Versuche zur Darstellung der Komplexe des Vanadiums mit ONSSNO-Schiffbase-Liganden	50
3.5.1. Umsetzung von Disulfid-Schiffbase-Liganden (L₁₂ , L₁₃) mit VCl ₂ (tmeda) ₂	53
4. Zusammenfassung	56
5. Experimenteller Teil	62
5.1. Physikalische Untersuchungsmethoden	62
5.1.1. Elementaranalysen	62
5.1.2. IR-Spektroskopie	62
5.1.3. NMR-Spektroskopie	62
5.1.4. EPR-Spektroskopie	62
5.1.5. UV\VIS-Spektroskopie	63
5.1.6. Cyclovoltammetrie	63
5.1.7. Röntgenstrukturanalysen	63
5.2. Allgemeine Arbeitstechnik, Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen	65
5.2.1. Allgemeine Arbeitstechnik	65
5.2.2. Lösungsmittel	65
5.2.3. Ausgangssubstanzen	66
5.3. Spezielle Darstellungsmethoden	66
5.3.1. Ligandensynthesen	66
5.3.1.1. Darstellung der Schiffbase N-(2-Hydroxyphenyl)-3-methoxy- salicylidenamin (L₇)	66
5.3.1.2. Darstellung der Schiffbase N-(2-Naphtyl)-5,6-dibenzo-salicylidenamin (L₈)	67
5.3.1.3. Darstellung des Hydrazon-Liganden 3-Methoxy-salicyliden- benzoylhydrazon (L₉)	67

5.3.1.4. Darstellung des Hydrazon-Liganden 5,6-Dibenzo-salicyliden-Benzoylhydrazon (L₁₀)	68
5.3.1.5. Darstellung des Azomethin-Liganden N-(8-Chinolin)-3-methoxy-Salicylidenamin (L₁₁)	68
5.3.1.6. Darstellung des Disulfid-Schiffbase-Liganden N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenylen)]bis(salicylidenimin) (L₁₂)	69
5.3.1.7. Darstellung des Disulfid-Schiffbase-Liganden N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenylen)]bis(3-methoxysalicylidenimin) (L₁₃)	69
5.3.2. Synthese der Komplexe des Typs V ^{IV} (ONS) ₂	70
5.3.2.1. Synthese von [V{N-(2-Sulfidophenyl)-5,6-dibenzo-salicylidenaminat} ₂] (1)	70
5.3.2.2. Synthese von [V{N-(2-Sulfidophenyl)salicylidenaminat} ₂] (2)	71
5.3.2.3. Synthese von [V{N-(2-Sulfidophenyl)-3-methoxy-salicylidenaminat} ₂] (3)	72
5.3.3. Synthese des Endiolat-Komplexes, [V(tmeda)(Ph(O)-C=C(O)Ph) ₂] (4)	72
5.3.4. Synthese der Verbindungen vom Typ Dekavanadat-Kryptand-Sandwich	73
5.3.4.1. Synthese der Verbindung [C222(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈].2,8H ₂ O (5 , 2,8H ₂ O)	73
5.3.4.2. Synthese der Verbindung [C221(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈].4H ₂ O (6 , 4H ₂ O)	74
5.3.5. Synthese der Komplexe des Typs V ^{IV} (ONO) ₂	74
5.3.5.1. Synthese von [V{N-(2-Hydroxyphenyl)-3-methoxy-salicylidenaminat} ₂] (7)	74
5.3.5.2. Synthese von [V{N-(2-Naphtyl)-5,6-dibenzo-salicylidenaminat} ₂] (8)	74
5.3.5.3. Synthese von [V{3-Methoxy-salicyliden-benzoylhydrazonat} ₂] (9)	75
5.3.5.4. Synthese von [V{5,6-Dibenzo-salicyliden-benzoylhydrazonat} ₂] (10)	75
5.3.5.5. Umsetzung von N-(8-Chinolin)-3-methoxy-salicylidenamin (L₁₁) mit V(acac) ₃	76
5.3.6. Reaktion von Disulfid-Schiffbase-Liganden mit Vanadium	77
5.3.6.1. Synthese von {N-[(1-Thiophenyl)-salicylideniminato]-tetramethylethylendiamin-chloro}vanadium(IV) (12)	77
5.3.6.2. Synthese von {N-[(1-Thiophenyl)-3-methoxy-salicylideniminato]-tetramethylethylendiamin-chloro}vanadium(IV) (13)	77

5.4. Kristallographische Daten	78
5.4.1. [V{N-(2-Sulfidophenyl)-5,6-dibenzo-salicylidenaminat} ₂]. Me ₂ CO (1.Me ₂ CO)	78
5.4.2. [V(tmeda){Ph(O)C=C(O)Ph} ₂].THF (4.THF)	81
5.4.3. [C222(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈].2,8H ₂ O (5. 2,8H ₂ O)	83
5.4.4. [C221(H ⁺) ₂] ₂ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈].4H ₂ O (6.4H ₂ O)	86
5.4.5. N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenylen)]bis(salicylidenimin) (L ₁₂)	89
5.4.6. N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenylen)]bis(3-methoxysalicylidenimin) (L ₁₃)	92
5.4.7. 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid (<i>S</i> ₂ -amin)	96
5.4. Toxizität von Vanadiumverbindungen	98
5.5. Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes	99
5.5.1. Rechtliches Umfeld und Reglementierung des Chemikers	99
5.5.2. Entsorgung	103
5.5.3. Stoffbilanz	104
6. Literaturverzeichnis	105