

Neue ternäre Vanadyl(IV) Komplexe mit ADP und AMP

New Ternary Vanadyl(IV) Complexes with ADP and AMP

E. G. Ferrer, E. J. Baran*

Química Inorgánica (QUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900-La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **50b**, 851–853 (1995);
eingegangen am 13. September 1994

Vanadyl(IV), Adenosine Diphosphate, Adenosine Monophosphate, Mixed Complexes, IR Spectra, Electronic Spectra

Four new ternary VO^{2+} complexes, [VO HADP-dipy], $6\text{H}_2\text{O}$, [VO HADP-ophen], $6\text{H}_2\text{O}$, [VO AMP-dipy], $6\text{H}_2\text{O}$ and [VO AMP-ophen], $6\text{H}_2\text{O}$ (dipy: α, α' -dipyridyl; ophen: *o*-phenanthroline) were prepared and characterized by chemical analyses, electronic and vibrational spectra. Their bonding peculiarities are briefly discussed.

Ternäre Komplexe, bestehend aus einem Metallkation, ein Nucleotid und einem zweiten (gewöhnlich organischen) Liganden, wurden in den letzten Jahren sehr häufig untersucht [1–5]. Diese Spezies sind von Interesse, da zweiwertige Kationen gewöhnlich die Dephosphorierung von Di- und Tri-phosphatnucleoside katalysieren, während ternäre Komplexe gewöhnlich außerordentlich Hydrolysenstabil sind [3, 6–8].

Über derartige ternäre Vanadyl(IV)-Komplexe ist noch verhältnismäßig wenig bekannt [9], obwohl die Wechselwirkung dieses Kations mit Nucleotide und verwandte Systeme, wahrscheinlich eine bedeutende Rolle in der Biochemie des Vanadins spielt [9–11].

Vor kurzem gelang uns die Darstellung und Charakterisierung zwei solcher VO^{2+} -Komplexe, welche neben Adenosintriphosphat (ATP), *o*-Phenanthrolin bzw. α, α' -Dipyridyl enthalten [12]. In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir jetzt entsprechende Verbindungen mit Adenosin-mono (AMP) und -diphosphat (ADP) dargestellt und eingehend untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Microkristalline Proben der vier Komplexverbindungen konnten ganz einfach aus Lösung gefällt werden, wie im experimentellen Teil ausführlicher beschrieben wird. Die chemischen Analysen bestätigten für diese neuen Verbindungen die Stöchiometrien [VO HADP-L]. $6\text{H}_2\text{O}$ bzw. [VO AMP-L]. $6\text{H}_2\text{O}$ (L = α, α' -Dipyridyl oder *o*-Phenanthrolin).

Obwohl alle Komplexe in Wasser und in anderen üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind, konnten wir aus stark verdünnten wäßrigen Lösungen Elektronenabsorptionsspektren vermessen. Diese Spektren zeigen im sichtbaren Bereich, wie aus Tab. I ersichtlich ist, die zwei typischen Banden, welche man gemäß den bekannten M.O.-Schemen von Ballhausen and Gray [13] zuordnen kann. Die Lage dieser Banden beweist außerdem, gleichzeitige Koordination des Kations durch N- und O-Donoren [14].

Weitere Einsicht in die Bindungsverhältnisse wurde durch Untersuchung der Infrarotspektren erhalten. Obwohl diese in manchen Spektralbereichen sehr schlecht ausgeprägt erscheinen oder ziemlich breite Banden liefern, ist es dennoch möglich, durch genaue Analyse einiger ausgewählter Bereiche nützliche Strukturinformation zu bekommen.

Im Falle der beiden ADP-Komplexe bleibt die Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ -Schwingung, mit 1225 cm^{-1} , gegenüber derjenigen im freien Nucleotid praktisch unverändert, obwohl sie nach der Komplexbildung stark an Intensität verliert. Die etwas verbreitete Bande, mit Komponenten bei 1110 und 1080 cm^{-1} , welche beim freien Nucleotid der antisymmetrischen Valenzschwingung der endständigen PO_3 -Gruppe zuzuordnen ist [3, 12, 15, 16], erscheint nach Komplexbildung besser definiert und als Einzelbande bei 1103 cm^{-1} . Die entsprechende symmetrische Schwingung, welche beim ADP bei 970 cm^{-1} liegt, erscheint im dipy-Komplex bei 967 und im ophen-Komplex bei 968 cm^{-1} . Eine weitere

Tab. I. Elektronenabsorptionsspektrum der neuen VO^{2+} -Komplexe in wässr. Lösung. Zuordnung nach Ballhausen und Gray [13].

Komplex	$b_2 \rightarrow e$	$b_2 \rightarrow b_1$	10 Dq
[VO HADP-dipy], $6\text{H}_2\text{O}$	766 nm	526 nm	19011 cm^{-1}
[VO HADP-ophen], $6\text{H}_2\text{O}$	758 nm	524 nm	19083 cm^{-1}
[VO AMP-dipy], $6\text{H}_2\text{O}$	776 nm	588 nm	17007 cm^{-1}
[VO AMP-ophen], $6\text{H}_2\text{O}$	758 nm	540 nm	18518 cm^{-1}

* Sonderdruckanforderungen and Prof. Dr. E. J. Baran.

Bande in diesem Bereich, welche beim ADP bei 920 cm^{-1} liegt, und möglicherweise durch gemischte -P-O-P- und -O-P-C- Schwingungen hervorgerufen wird [15, 16], verschiebt sich in den Komplexen geringfügig nach höheren Frequenzen. Das Verhalten in diesem Bereich läßt also vermuten, daß beim ADP, beide Phosphatgruppen des Diphosphatrestes mit dem Kation in Wechselwirkung treten. Nun ist es nicht einfach festzustellen, ob sich auch in diesen Fällen, und genau wie beim ATP [12], durch Verbrückung über die endständigen PO_3 -Gruppen, polymere Spezies bilden oder ob diese PO_3 -Gruppen einfach als zweizählige Liganden fungieren. An Hand der weiter unten besprochenen Ergebnisse für den AMP-Komplex, bevorzugen wir diese zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher.

Obwohl auch mehrere der charakteristischen Schwingungen des Adeninrings nach Komplexbildung geringe Verschiebungen bzw. Intensitätsänderungen aufweisen, kann man die Anwesenheit von N-Atomen der Nucleobase an der Koordinationssphäre praktisch ausschließen. Einerseits bleibt die Lage der charakteristischen $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung praktisch erhalten (1695 cm^{-1} beim ADP; 1693 cm^{-1} in den Komplexen) und andererseits tritt in diesem Bereich auch keine neue Bande auf, welche gewöhnlich als Kriterium der Beteiligung von Ringatomen an der Komplexbildung bewertet wird [17]. Auch die typischen C=C- und C=N- Ringschwingungen verändern sich nur ganz wenig.

Natürlich zeigen auch mehrere der charakteristischen Dipyridyl- und Phenanthrolin-Schwingungen wichtige Änderungen nach der Komplexbildung. Beim Dipyridyl-Komplex beobachtet man auch bei 1318 cm^{-1} eine Bande, die typisch für die Bildung von Chelatkomplexen mit diesem Liganden ist [19]. Diese Bande wurde auch im Falle des entsprechenden AMP-Komplexes, bei 1320 cm^{-1} , vermessen.

Auch die zwei AMP-Komplexe zeigen im Bereich der Phosphatschwingungen bedeutende Unterschiede im Vergleich zum Nucleotid. Neben wichtigen Intensitätsänderungen zeigen sich auch einige Verschiebungen der Bandenlagen. Das Bandenmultiplet, welches im freien Liganden der antisymmetrischen PO_3 -Valenzschwingung zugeschrieben wird, mit Komponenten bei 1100 , 1070 , 1060 und 1030 cm^{-1} , zeigt nach Komplexbildung bloß eine breite Bande bei *ca.* 1110 cm^{-1} neben einer zweiten, mittlerer Intensität, bei etwa 1030 cm^{-1} . Die entsprechende $\nu_3(\text{PO}_3)$ -Schwingung behält auch nach der Komplexbildung ihre Lage (985 cm^{-1}), während die P-O-C -Schwingung, die

beim freien AMP bei 925 cm^{-1} liegt, in den Komplexen geringfügig niedriger auftritt. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß der PO_3 -Rest als zweizähliger Ligand an das Kation gebunden vorliegt.

Bei diesen AMP-Komplexen ist aber auch noch die Beteiligung von N-Atomen des Adeninrings deutlich festzustellen. Einerseits beobachtet man eine bedeutende Erniedrigung der Lage der $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung (von 1660 auf etwa 1640 cm^{-1}) neben der Entstehung einer neuen Bande, bei 1690 cm^{-1} , welche für die Beteiligung von Ringatomen an der Komplexbildung spricht [17]. Andererseits erfahren auch die charakteristischen Ringschwingungen im Bereich zwischen 1560 und 1610 cm^{-1} , wichtige Verschiebungen. Somit wäre in diesen AMP-Komplexen die Koordinationssphäre des VO^+ -Kations durch zwei O-Atome der Monophosphat-Gruppe, zwei N-Atome der organischen Liganden (dipy bzw. ophen) und ein N-Atom des Adenins, aufgebaut. Dagegen wäre bei den ADP-Komplexen anstatt des letztgenannten N-Atoms, ein drittes Sauerstoffatom (vom PO_2 -Rest der Diphosphat-Einheit) beteiligt.

Die Tatsache, daß die 10Dq -Werte dennoch bei den ADP-Komplexen geringfügig höher liegen (vgl. Tab. I) ist wahrscheinlich vor allem auf die Stabilität des gebildeten Trichelats zurückzuführen, welche den Austausch eines N-Atoms deutlich kompensiert.

Schließlich sei noch zu erwähnen, daß es in keinem Fall möglich war, die typische $\nu(\text{V=O})$ -Schwingung auf den IR-Spektren festzustellen. Diese Bande liegt nämlich im gleichen Bereich als die stärksten Phosphatschwingungen. Auf alle Spektren konnten wir aber immer, bei niederen Wellenzahlen, einige Metall-Liganden-Schwingungen feststellen. Diese zeigten sich gewöhnlich als eine, oder zwei schwache Banden, im Bereich zwischen 330 und 350 cm^{-1} .

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß sich bei diesen ternären Komplexen ein anderes Verhalten als bei den einfachen VO^{2+} /Nucleotid-Komplexen, in Lösung, zeigt. In diesen letztgenannten Fällen tritt das Kation im sauren pH-Bereich, sowohl mit Phosphatresten wie auch mit N-Atomen des ATP und ADP in Wechselwirkung, während im Falle von AMP nur der Phosphatrest und einige der Ribose-OH-Gruppen beansprucht werden [19, 20].

Experimentelles

Die Natriumsalze der beiden Phosphatnucleoside waren kommerzielle Produkte der Fa. Sigma. $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie α, α' -Dipyridyl, wurden von Merck und *o*-Phenanthrolin von Aldrich bezogen.

Tab. II. Elementaranalysen der neuen ternären-Komplexe.

Komplex	Berechnet [%]				Gefunden [%]			
	C	H	N	V	C	H	N	V
[VO HADP-dipy]. 6H ₂ O	31,73	4,36	12,95	6,74	31,3	4,5	13,2	6,9
[VO HADP-ophen]. 6H ₂ O	33,82	4,22	12,55	6,53	33,4	4,1	12,7	6,3
[VP AMP-dipy]. 6H ₂ O	35,48	4,73	14,48	7,54	35,7	4,8	14,3	7,4
[VO AMP-ophen]. 6H ₂ O	37,69	4,57	13,99	7,28	37,3	4,6	14,0	7,3

Das allgemeine präparative Verfahren, welches zur Darstellung der vier neuen Komplexe diente, läßt sich wie folgt zusammenfassen: 10 ml einer wäßrigen 0,05 M-Lösung des Natriumsalzes des jeweiligen Phosphatnucleosid werden mit 10 ml einer ethanolischen 0,05 M-Lösung des organischen Liganden gemischt. Unter ständigem Rühren werden ganz langsam 10 ml einer wäßrigen 0,05 M VOSO₄·5H₂O-Lösung zugetropft, wobei, in allen Fällen, sehr rasch ein licht-grüner Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird mittels einer G4-Glasfritte abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser und Ethanol ausgewaschen und anschließend bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Zusammensetzung der vier Komplexe wurde durch chemische Analyse gesichert. Vanadin wurde spektrophotometrisch, durch Bildung

von Tungstophosphovanadinsäure, bestimmt [21]. Die restlichen Elemente wurden durch Elementaranalyse (UMYMFOR, Buenos Aires) ermittelt. Die Ergebnisse sind auf Tab. II zusammengestellt. Wie hieraus zu ersehen ist, zeigen die erhaltenen Werte eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten.

Die Elektronenabsorptionsspektren wurden mit einem Shimadzu UV-300 Spektrophotometer erhalten. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 580 B Spektrometer, an KBr-Preßlinge der feingepulverten Festkörper, aufgenommen.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET und der CIC-Provincia de Buenos Aires, durchgeführt.

- [1] H. Sigel, in H. Sigel (Herausg.): Metal Ions in Biological Systems, Bd. 2, M. Dekker, New York (1979).
- [2] M. S. Mohan, M. M. Taqui Khan, J. Coord. Chem. **8**, 207 (1979).
- [3] R. Cini, P. Orioli, J. Inorg. Biochem. **14**, 95 (1981).
- [4] H. Sigel, Coord. Chem. Rev. **100**, 453 (1990).
- [5] H. A. Azab, A. Hassan, A. M. El-Nady, R. S. A. Azkal, Monatsh. Chem. **124**, 267 (1993).
- [6] H. Sigel, K. Becker, D. B. McCormick, Biochim. Biophys. Acta **148**, 655 (1967).
- [7] H. Sigel, D. Buisson, P. Prijs, Bioinorg. Chem. **5**, 1 (1975).
- [8] H. Sigel, P. E. Amsler, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7390 (1976).
- [9] E. J. Baran, in H. Sigel (Herausg.): Metal Ions in Biological Systems, Bd. 31, M. Dekker, New York (1995).
- [10] N. D. Chasteen (Herausg.): Vanadium in Biological Systems, Kluwer, Dordrecht (1990).
- [11] D. Rehder, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30**, 148 (1991).
- [12] E. G. Ferrer, E. J. Baran, Trans. Met. Chem. **16**, 599 (1991).
- [13] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, Inorg. Chem. **1**, 111 (1972).
- [14] C. R. Johnson, R. E. Shepherd, Bioinorg. Chem. **8**, 115 (1978).
- [15] H. Brintzinger, Helv. Chim. Acta **48**, 47 (1965).
- [16] H. Brintzinger, Biochim. Biophys. Acta **77**, 343 (1963).
- [17] A. Epp, T. Ramasarma, L. R. Wetter, J. Am. Chem. Soc. **80**, 724 (1958).
- [18] E. König, E. Linder, Spectrochim. Acta **28A**, 1303 (1972).
- [19] P. A. M. Williams, E. J. Baran, J. Inorg. Biochem. **48**, 15 (1992).
- [20] P. A. M. Williams, E. J. Baran, J. Inorg. Biochem. **50**, 101 (1993).
- [21] H. Onishi, Photometric Determination of Traces of Metals, 4th. Edit., part II, Wiley, New York (1989).

