

Wechselwirkung des Vanadyl(IV)-Kations mit Nucleotiden in wäßriger Lösung

Interaction of the Vanadyl(IV) Cation with Nucleotides in Aqueous Solution

G. Urretavizcaya und E. J. Baran*

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **42b**, 1537–1542 (1987); eingegangen am 14. August 1987

Vanadyl(IV), Nucleotide Complexes, Electronic Spectra

The interaction of VO^{2+} with mono-, di- and trinucleotides and with some of the related nucleosides and bases, was investigated spectrophotometrically at $\text{pH} = 4.9$. The results point to a preferential interaction of the cation with the phosphate groups of all the nucleotides whereas no interaction with the nucleosides and bases was detected. The vanadyl coordination sphere shows some distortive effects in the case of mononucleotides whereas it appears more regular in the case of di- and trinucleotides. At high pH-values the cation interacts with the deprotonated OH-groups of the ribose moieties. This type of interaction was confirmed by direct measurements with pure ribose and ribose-5'-phosphate, and it was absent in the case of thymidine nucleotides, in which ribose is replaced by 2'-deoxyribose.

Vanadin ist als essentielles Spurenelement sowohl für Tiere wie auch für Pflanzen bekannt [1–4]. Es besitzt verschiedene physiologische Effekte, welche man zum größten Teil erst in den letzten Jahren näher erkannt und verstanden hat.

Anscheinend liegt das Vanadin in biologischen Systemen zum größten Teil als Vanadyl(IV)-Kation, VO^{2+} , vor. Eine Tatsache, welche in Anbetracht der außerordentlichen Stabilität dieser Spezies [5, 6] nicht ganz unerwartet erscheint. Bekanntlich beherrscht das VO^{2+} -Kation praktisch die gesamte Chemie der vierwertigen Oxidationsstufe dieses Metalls [5–7]. Andererseits können verschiedene Reduktionsmittel fünfwertiges Vanadin sehr schnell und einfach in VO^{2+} überführen (vgl. z.B. [1, 2, 8–10]). Sicherlich besitzen beide Oxidationsstufen (fünf und vier) biologische Relevanz. Als fünfwertiges Vanadat kann Vanadin mit Phosphor konkurrieren, während es als Vanadyl(IV) mit anderen Übergangsmetallen um Bindungsplätze konkurrieren kann. Auch mögliche Teilnahme an biologischen Redoxprozessen ist nicht auszuschließen. Auch soll noch betont werden, daß im Falle der *Aszidien*, welche bekanntlich größere Mengen des Metalls aufnehmen können, das Vanadin z.T. auch als komplexgebundenes V(III) vorliegt [11, 12].

Im Zusammenhang mit unseren laufenden Arbeiten über verschiedene Aspekte der bioanorganischen Chemie des Vanadins (vgl. z.B. [13–17]) und um

auch weitere Einsicht in das Verhalten des VO^{2+} -Kations gegenüber biologisch-wichtigen Systemen und Molekülen zu bekommen, haben wir jetzt die Wechselwirkung dieses Kations mit Nucleotiden in wäßriger Lösung untersucht. Dazu wurden auch noch einige Messungen mit einigen der verwandten Nucleoside und Nucleinbasen sowie auch mit D-Ribose und D-Ribose-5'-Phosphat durchgeführt.

Bekanntlich besitzen die Nucleotide drei charakteristische Komponenten: eine Stickstoffbase, eine Pentose-Zucker-Einheit und eine (mono-, di- bzw. tri-)Phosphatgruppe [4, 18]. Ein kurzer Überblick über deren Zusammensetzung sowie über die in dieser Arbeit angewandten Abkürzungen sind Tab. I zu entnehmen.

Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Nucleotiden und dem VO^{2+} -Kation wurden mittels Elektronenabsorptionsspektroskopie in wäßriger Lösung untersucht. Es wurde stets mit $ca. 5 \cdot 10^{-3}$ M Vanadyl-Lösungen und mit einem hohen Liganden-Überschuß ($L:M = 4:1$ oder höher) gearbeitet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und bei einem pH-Wert von 4,9 durchgeführt. Die Instabilität des VO^{2+} -Kations in basischen Medien und die Unlöslichkeit von $\text{VO}(\text{OH})_2$ (K_{ps} -Wert = $1,08 \cdot 10^{-22}$ M [19]) verbieten Messungen bei höheren – und physiologisch interessanteren – pH-Werten.

Ergebnisse und Diskussion

1. VO^{2+} -Kation in wäßriger Lösung

Das Elektronenabsorptionsspektrum des VO^{2+} -Kations in wäßriger Lösung ist sehr charakteristisch

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

| Base | Nucleosid* | Nucleotid |
|-------------|------------|---|
| Purine | | |
| Adenin | Adenosin | Adenosin-5'-monophosphat (AMP) Adenosin-5'-diphosphat (ADP) Adenosin-5'-triphosphat (ATP) |
| Guanin | Guanosin | Guanosin-5'-monophosphat (GMP) Guanosin-5'-diphosphat (GDP) Guanosin-5'-triphosphat (GTP) |
| Hypoxanthin | Inosin | Inosin-5'-monophosphat (IMP) Inosin-5'-diphosphat (IDP) Inosin-5'-triphosphat (ITP) |
| Pyrimidine | | |
| Cytosin | Cytidin | Cytidin-5'-monophosphat (CMP) Cytidin-5'-diphosphat (CDP) Cytidin-5'-triphosphat (CTP) |
| Uracil | Uridin | Uridin-5'-monophosphat (UMP) Uridin-5'-diphosphat (UDP) Uridin-5'-triphosphat (UTP) |
| Thymin | Thymidin | Thymidin-5'-monophosphat (TMP) Thymidin-5'-diphosphat (TDP) Thymidin-5'-triphosphat (TTP) |

Tab. I. Zusammenhänge zwischen den Stickstoffbasen, Nucleosiden und Nucleotiden. (Abweichend von der üblichen Nomenklatur wurden im Text die Monophosphat-, Diphosphat- bzw. Triphosphat-Nucleotide stets als Mono-, Di- bzw. Tri-Nucleotide bezeichnet.)

* Die Zucker-Einheit ist im Falle des Thymins 2'-Desoxyribose in allen anderen Nucleosiden Ribose.

und gut bekannt [5, 6, 20]. Wie aus Abb. 1A ersichtlich ist, zeigt es eine gut definierte Bande bei 763 nm ($\epsilon = 16$) und eine Schulter bei ca. 625 nm ($\epsilon \sim 8$). Diese Banden, welche man der Komplexverbindung $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ zuschreiben kann, sind gemäß dem gut bekannten Ballhausen- und Gray-Schema [21] den ${}^2E \leftarrow {}^2B_2$ - und ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ -Übergängen zuzuordnen.

2. VO^{2+} /Trinucleotid-Wechselwirkung

Es wurden Messungen mit folgenden Trinucleotiden unternommen: ATP, ITP, CTP, UTP. In allen Fällen erhält man ganz ähnliche Elektronenspektren. Die Hauptabsorptionsbande des VO^{2+} -Kations verschiebt sich geringfügig nach niedriger Energie (ca. 815–820 nm) und die Schulter tritt etwas deutlicher hervor. Die Extinktionskoeffizienten der Hauptbande steigen um etwa 15% an, während die Schulter etwas schwächer wird. Als typisches Beispiel zeigt Abb. 1B das Spektrum der VO^{2+} /ATP-Lösung.

Zur weiteren Diskussion haben wir auch das Spektrum einer VO^{2+} -Diphosphat-Lösung unter ähnlichen experimentellen Bedingungen gemessen. Auch diese Lösung zeigt ein Spektrum, welches demjenigen der Trinucleotide identisch ist (vgl. Abb. 1C). Bereits früher durchgeführte konduktometrische Messungen sowie potentiometrische Titrations ha-

ben gezeigt, daß VO^{2+} mit Diphosphat zwei Komplexionen der Zusammensetzung $[\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ und $[\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ bilden kann [22].

Die Triphosphatgruppen aller Nucleotide liegen beim Messungs-pH-Wert teilweise protoniert vor und bilden dreifach negativ geladene Einheiten (vgl. z.B. [23]).

Da das VO^{2+} -Kation bekanntlich eine besonders starke Affinität für sauerstoffhaltige Liganden aufweist [24], kann man annehmen, daß die Phosphatgruppen, welche außerdem noch negativ geladen vorliegen, in starke Wechselwirkung mit der Vanadyl-Gruppe treten können.

Zusätzliche Wechselwirkungen mit den N(7)- bzw. N(3)-Stickstoffatomen der Purin-Basen oder O(2)-Sauerstoffatomen der Pyrimidine könnten möglicherweise die Stabilität des Komplexes noch zusätzlich verstärken.

Da aber auch das $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion ein den Trinucleotiden ganz ähnliches Spektrum liefert, sollte man annehmen, daß bei der VO^{2+} /Trinucleotid-Wechselwirkung bloß die Phosphat-Reste beansprucht werden. Die restlichen Plätze der Vanadylkoordinations-sphäre werden natürlich durch Wasser besetzt.

3. VO^{2+} /Dinucleotid-Wechselwirkung

Die Elektronenabsorptionsspektren von VO^{2+} -Lösungen, welche einen Überschuß von ADP, IDP,

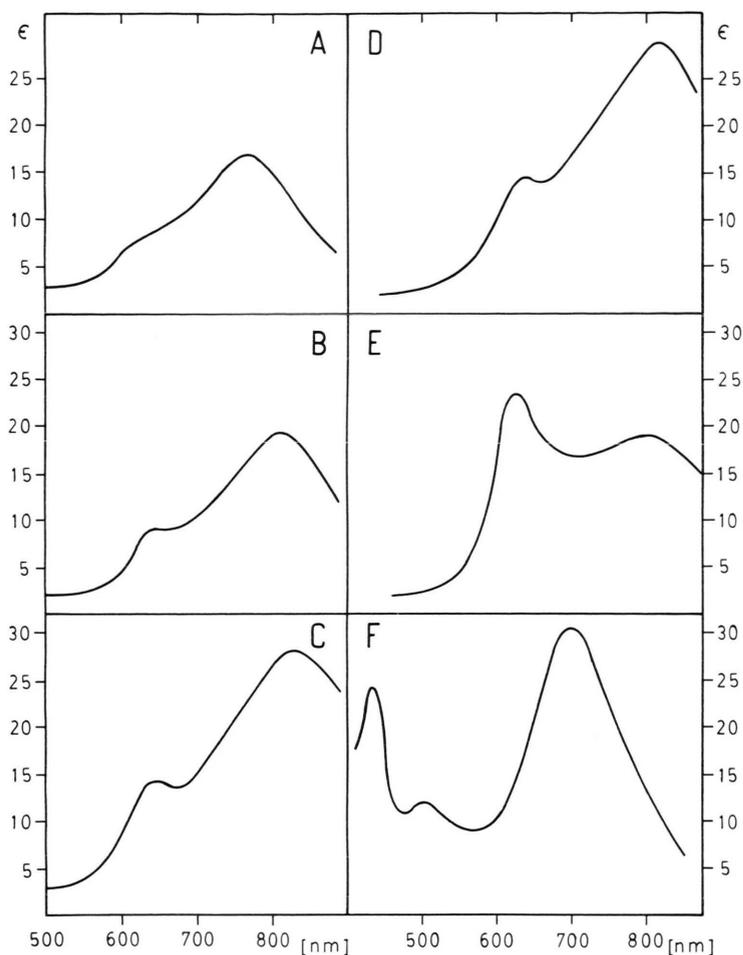


Abb. 1. Einige typische Beispiele der unter den im Text angegebenen experimentellen Bedingungen erhaltenen Elektronenabsorptionsspektren (ϵ -Werte in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
A: $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;
B: $\text{VO}^{2+}/\text{ATP}$;
C: $\text{VO}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$;
D: $\text{VO}^{2+}/\text{UDP}$;
E: $\text{VO}^{2+}/\text{CMP}$;
F: $\text{VO}^{2+}/\text{CMP}$ (bei $\text{pH} = 11,50$).

CDP, UDP oder TDP enthielten, sind den vorher besprochenen ganz ähnlich, nur die Werte der Extinktionskoeffizienten beider Banden erscheinen geringfügig höher (bis zu etwa 10% gegenüber den Trinucleotid-Werten).

Abb. 1 D zeigt, als typisches Beispiel, das Spektrum einer $\text{VO}^{2+}/\text{UDP}$ -Lösung.

Diese Ergebnisse beweisen, daß auch im Falle der Dinucleotide bloße Wechselwirkung über die Phosphat-Gruppen erfolgt, welche unter den angegebenen Meßbedingungen zweifach negativ geladen vorliegen [23].

4. $\text{VO}^{2+}/\text{Mononucleotid-Wechselwirkung}$

Unter den angewandten Meßbedingungen liegen die Monophosphatgruppen einfach negativ geladen

vor [23]. Lösungen des VO^{2+} -Kations mit den sechs Monophosphat-Nucleotiden wurden vermessen. Sie ergaben unter sich praktisch identische Spektren, welche aber grundsätzlich verschieden von denjenigen der eben besprochenen Di- und Trinucleotid-Systeme sind. Dies geht deutlich aus Abb. 1 E hervor, welche das Spektrum des $\text{VO}^{2+}/\text{CMP}$ -Systems wiedergibt.

Beide Absorptionsbanden liegen zwar noch im gleichen Bereich wie bei den anderen Nucleotiden, aber das Intensitätsverhältnis ist umgekehrt.

Mit GMP ergab sich noch ein weiterer, interessanter Unterschied, indem die intensivste Bande bei ca. 570 nm liegt; d.h. ca. 50 nm zu höheren Energien verschoben als bei den anderen Nucleotiden. Dies deutet vielleicht in diesem Fall auf eine direkte Bindung des Vanadyl-Kations zum N(7)-Stickstoff der

Base. Warum sich aber gerade Guanin anders als die restlichen Purine verhält, können wir z.Zt. noch nicht erklären.

Im Falle der Purin-Mononucleotide wird gewöhnlich angenommen, daß Komplexbildung über den N(7)-Stickstoff der Basen erfolgen könnte, während eine zweite Bindung entweder zu einem Phosphat-Sauerstoffatom stattfinden kann oder eventuell zu einem oder zwei Wassermolekülen, welche durch die Phosphatgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen orientiert werden [23, 25].

Da in den vorliegenden Fällen sowohl die Purin- als auch die Pyrimidin-Derivate ein ganz ähnliches spektroskopisches Verhalten aufweisen, sollte man jedoch annehmen, daß auch hier nur eine Bindung über den Phosphatrest stattfindet und die restlichen Koordinationsplätze durch stark orientierte (Purin-Stickstoffe oder Pyrimidin-Sauerstoffe) Wassermoleküle besetzt werden.

Das auffallende und ungewöhnliche spektroskopische Verhalten könnte also in erster Linie auf eine starke Verzerrung der VO^{2+} -Koordinationsphäre zurückzuführen sein. Diese Verzerrung ist sicherlich durch spezielle sterische Gegebenheiten der Mononucleotidkoordination verursacht.

Ähnliche Elektronenspektren zeigen auch einige Vanadylkomplexe mit Tartrat, Mandelat und ähnlichen Liganden, bei welchen eine sehr niedrige Symmetrie am VO^{2+} -Kation angenommen wurde [26]. Diese Symmetrierniedrigung wurde im Falle von $(NH_4)_4[VO(d\text{-tartrat})]_2 \cdot 2H_2O$ auch direkt durch eine Kristallstrukturanalyse [27] bewiesen. Das Vanadiumatom liegt in dieser Verbindung in einer stark gestörten trigonal-bipyramidalen Koordination vor, und der Vanadyl-Sauerstoff liegt auf der äquatorialen Ebene der Bipyramide. Diese Befunde stützen also die Annahme, daß die VO^{2+} /Mononucleotid-Wechselwirkungen eine große lokale Verzerrung in der Umgebung des Metallatoms verursachen.

5. Messungen an Nucleosiden und Basen

Einige Messungen wurden auch direkt an Nucleosiden (Adenosin, Uridin, Cytidin und Thymidin) und an den freien Basen Uracyl und Thymin durchgeführt. In all diesen Fällen konnte man keine Wechselwirkung des Kations mit den Liganden feststellen; es blieb immer das typische $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ -Spektrum (Abb. 1A) erhalten. Dieses Verhalten beweist deutlich, daß, wenigstens unter den hier vorliegenden

Bedingungen, das VO^{2+} -Kation keine Tendenz zur Wechselwirkung mit den Basen-Liganden besitzt und daß die in den vorangehenden Abschnitten diskutierte Koordination an die Phosphatreste maßgebend für die Vanadyl-Nucleotid-Wechselwirkung sein muß.

6. Messungen bei höheren pH-Werten

Nach Bildung der in den Abschnitten 2. bis 5. besprochenen Komplexe wurden die entsprechenden Lösungen mit 2 N NaOH bis auf pH-Werte zwischen 11 und 12 eingestellt.

In allen Fällen, mit Ausnahme der Lösungen mit Diphosphat, Thymidin, TMP und TDP, wurden ganz ähnliche Spektren erhalten. In Abb. 1F ist, als typisches Beispiel für diese Spektren-Gruppe, dasjenige der VO^{2+} /CMP-Lösung bei $pH = 11,5$ wiedergegeben.

Bei diesen pH-Werten können eventuell die 2'-(OH)- und 3'-(OH)-Gruppen der Ribose-Einheit deprotoniert werden, und somit kann Komplexbildung über diese beiden Ligandengruppen stattfinden [23]. Ein ähnliches Verhalten wurde vor einiger Zeit, z. B. im System Cu^{2+} /ATP, mittels ^{31}P - und 1H -NMR-Messungen festgestellt [28]. Die Metall-Nucleotid-Wechselwirkung erwies sich auch in diesem Fall stark pH-abhängig, und in stark basischen Lösungen ist nur die Ribose-Einheit direkt an Kupfer gebunden.

Um festzustellen, ob während der pH-Erhöhung keine Denaturierung der verschiedenen Nucleotide stattgefunden hat, wurden die Lösungen erneut bis auf $pH = 4,9$ angesäuert. Dabei wurden immer wieder die ursprünglichen charakteristischen Spektren erhalten.

Die Tatsache, daß sowohl Thymidin als auch die verwandten Mono- und Dinucleotide ein anderes Verhalten zeigen, bekräftigt unsere Annahme zusätzlich. Wie nämlich oben gesagt wurde, ist in diesen Fällen 2'-Desoxyribose und nicht Ribose an die Base gebunden; bisher wurde niemals Metallkoordination an diesem Zucker beobachtet [23]. In all diesen Fällen beobachtet man nach der Alkalinisierung eine langsam eintretende Gelb- bis Braun-Färbung der Lösung, welche charakteristisch für die Hydrolyse des Kations ist.

Schließlich haben wir auch noch VO^{2+} -Lösungen mit D-Ribose und D-Ribose-5'-Phosphat bei pH-Werten zwischen 11 und 12 in Wechselwirkung ge-

bracht. Auch in diesen Fällen konnte man Spektren erhalten, welche demjenigen von Abb. 1F identisch sind. Somit erhält die Annahme einer Koordination des VO^{2+} -Kations an die Ribose-Einheit der Nucleoside, bei hohen pH-Werten, eine direkte Bestätigung.

Zusammenfassender Überblick

Diese Untersuchung hat erneut die starke Affinität von VO^{2+} für sauerstoffhaltige Liganden bewiesen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß im untersuchten pH-Bereich das Kation bevorzugt mit den Phosphatresten der Nucleotide in Wechselwirkung tritt. Die Affinität für die Phosphatreste ist auch noch durch die Tatsache bewiesen, daß keine Wechselwirkung mit den freien Basen bzw. Nucleosiden festzustellen ist.

Die Phosphatgruppen der Nucleotide fungieren im allgemeinen als sehr gute Liganden zur Komplexbildung zahlreicher Metalle [23, 25]. Meistens entstehen aber polymere Komplexe, welche sowohl Metall-Phosphat- wie auch Metall-Base-Bindungen aufweisen, während z. Zt. nur wenige Beispiele bekannt sind, in welchen, wie hier, bloß Metall-Phosphat-Bindungen vorliegen [25].

Bei den Wechselwirkungen von VO^{2+} mit Di- und Trinucleotiden könnten sowohl monomere wie auch polymere Komplexe entstehen, während sich im Fall der Mononucleotide nur monomere Verbindungen bilden könnten. Die Ausnahme wäre vielleicht der VO^{2+} /GMP-Komplex, der, wie gesagt, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigt.

Auf alle Fälle aber zeigen die Elektronenabsorptionsspektren, daß im Falle der Di- und Trinucleotid-

komplexe eine ausgeglichene und wahrscheinlich reguläre Geometrie in der Umgebung des Vanadyl-Kations entsteht, während im Falle der Mononucleotide eine größere Verzerrung auftritt. Diese Verzerrung entsteht möglicherweise durch die Tatsache, daß in diesen letzten Komplexen der bindende Phosphatrest nahe der Base liegt, welche wahrscheinlich eine solche Koordination durch präzise Orientierung von Wassermolekülen erzwingen kann.

Interessant ist auch noch der Beweis einer direkten Wechselwirkung des VO^{2+} -Kations mit den zwei deprotonierten Ribose-OH-Gruppen bei hohen pH-Werten, sowie die hohe Stabilität des Vanadyl/Ribose-Komplexes, welcher sogar die Fällung des schwerlöslichen $\text{VO}(\text{OH})_2$ verhindert.

Experimentelles

Die Nucleotide, Nucleoside und Basen waren kommerzielle Produkte der Fa. Sigma, $\text{VO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ von Merck. Frische Vanadyl-Lösungen wurden vor jeder Messung hergestellt und ihre Konzentration spektrophotometrisch ermittelt [8]. Alle Messungen wurden bei einem pH-Wert von 4,9 in einem 0,01 M 2,4-Lutidin/HCl-Puffer durchgeführt, da dieser keine Komplexe mit VO^{2+} bildet [8, 29]. Die Messungen wurden in 10-mm-Küvetten mit einem Shimadzu-UV-600-Spektrophotometer durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Programa QUINOR) und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. Diese Untersuchungen sind auch Teil eines Forschungsprogramms über die Chemie und Biochemie des Vanadins, welches mit Unterstützung der Stiftung „Volkswagenwerk“ entwickelt wird.

-
- [1] K. Kustin und J. G. Macara, *Comm. Inorg. Chem.* **2**, 1 (1982).
 [2] N. D. Chasteen, *Struct. Bonding* **53**, 105 (1983).
 [3] B. J. Stoecker und L. L. Hopkins, in E. Frieden (Herausg.): *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Plenum Press, New York – London (1984).
 [4] E. J. Baran, *Química Bio Inorgánica*, Ed. Faba, La Plata (1984).
 [5] J. Selbin, *Chem. Rev.* **65**, 153 (1965).
 [6] J. Selbin, *Coord. Chem. Rev.* **1**, 293 (1966).
 [7] F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Edition, J. Wiley, New York (1980).
 [8] I. G. Macara, K. Kustin und L. C. Cantley (Jr.), *Biochim. Biophys. Acta* **629**, 95 (1980).
 [9] M. Degani, M. Gockin, S. J. D. Karlish und Y. Schechter, *Biochemistry* **20**, 5795 (1981).
 [10] H. Sakurai, S. Shimonura und K. Ishizu, *Inorg. Chim. Acta* **55**, L67 (1981).
 [11] W. R. Biggs und J. H. Swinehart, in H. Sigel (Herausg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Bd. 6, Kap. 2, Marcel Dekker, New York (1976).
 [12] K. Kustin, G. C. McLeod, T. R. Gilbert und Le B. R. Briggs, *Struct. Bonding* **53**, 139 (1983).
 [13] E. J. Baran, S. B. Etcheverry, E. Diemann und R. Jostes, *An. Asoc. Quím. Argent.* **72**, 27 (1984).
 [14] S. B. Etcheverry, M. C. Apella und E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* **20**, 269 (1984).
 [15] E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* **23**, 73 (1985).
 [16] E. J. Baran, S. B. Etcheverry und D. S. M. Haiek, *Polyhedron* **6**, 841 (1987).
 [17] M. C. Apella, S. N. González und E. J. Baran, in Vorbereitung.

- [18] A. L. Lehninger, *Principles of Biochemistry*, Worth Publish. Inc., New York (1982).
- [19] J. Francavilla und N. D. Chasteen, *Inorg. Chem.* **14**, 2860 (1975).
- [20] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Edit., Amsterdam (1984).
- [21] C. J. Ballhausen und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962).
- [22] L. I. Muschietti, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **113**, 1399 (1982).
- [23] R. B. Martin und Y. H. Mariam, in H. Sigel (Herausg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Bd. 8, Kap. 2, Marcel Dekker, New York (1979).
- [24] N. D. Chasteen, in L. E. Berliner und J. Reuben (Herausg.): *Biological Magnetic Resonance*, Bd. 3, S. 53ff., Plenum Press, New York (1981).
- [25] R. W. Gellert und R. Bau, in H. Sigel (Herausg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Bd. 8, Kap. 1, Marcel Dekker, New York (1979).
- [26] J. Selbin und L. Morpurgo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 673 (1965).
- [27] J. G. Forrest und C. K. Prout, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1312.
- [28] M. Gabriel, D. Larcher, J. C. Baubel, A. A. Peguy und J. Torreilles, *Inorg. Chim. Acta* **26**, 77 (1978).
- [29] N. D. Chasteen und J. Francavilla, *J. Phys. Chem.* **80**, 867 (1976).