

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>17</b>
1.1	Molybdopterinhaltige Oxidasen . . . . .	17
1.1.1	Molybdopterin-Cofaktor . . . . .	18
1.1.1.1	Dithiolen-Einheit . . . . .	18
1.1.1.2	Offene und geschlossene Form . . . . .	20
1.2	Sulfitoxidase . . . . .	21
1.2.1	Struktur der Sulfitoxidase . . . . .	21
1.3	Molybdän, Wolfram oder Vanadium – Wahl des Metalls . . . . .	22
1.4	Vanadiumhaltigen Enzyme in der Natur . . . . .	24
1.4.1	Peroxidasen . . . . .	24
1.4.2	Vanadiumhaltige Nitrogenase . . . . .	25
1.5	Vanadium-Komplexe als Insulinmimetika . . . . .	27
1.6	Stand der Forschung . . . . .	27
1.7	Aufgabenstellung . . . . .	27
<b>2</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Vanadium-Komplexen</b>	<b>31</b>
2.1	Umsetzungen von $\text{VO}(\text{L}^{\text{ONO}})$ . . . . .	32

2.2	Umsetzungen mit $H_2L^{SNO}$ . . . . .	35
2.3	Umsetzungen mit $1,2-C_6H_4(SSiMe_3)_2$ . . . . .	37
2.3.1	Dioxo-Vanadium-Komplexe mit Schiffschen Basen $H_2L^{SNO}$ und $H_2(L^{ONO^*})$ . . . . .	38
2.4	Umsetzungen mit $H_2L^{SOS}$ . . . . .	39
2.4.1	OPPh <sub>3</sub> als zusätzlicher Ligand . . . . .	41
2.5	Umsetzungen mit $H_2bdt$ . . . . .	41
2.5.1	Unterschiedliche Oxidationstufen der Monooxo-Vanadium- Bis(dithiolen)-Komplexe . . . . .	44
2.5.2	Wege zu Mono(dithiolen)-Vanadium-Komplexen . . . . .	47
2.6	Synthese von $[Et_3H][VO(L^{OSO})(bdt)]$ 14 . . . . .	49
2.7	Kristallstruktur von $[Et_3H][VO(L^{OSO})(bdt)]$ <b>14</b> . . . . .	50
2.7.1	Vergleich des synthetischen Modells mit den aktiven Zentren der Oxidasen . . . . .	51
2.8	Umsetzungen mit $H_2L^{SSS}$ . . . . .	53
2.9	Erweitertes Ligandensystem $L^{Het}$ . . . . .	54
2.10	<sup>51</sup> V-NMR-Spektroskopie . . . . .	56
2.10.1	Diskussion der NMR-Daten . . . . .	59
2.11	Sauerstofftransfer – Katalytische Eigenschaften von 14 . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Einbau von Vanadium in die Sulfitoxidase von <i>E. coli</i>: <i>in vi-</i> <i>vo</i>-Untersuchungen</b> . . . . .	<b>65</b>
3.1	Materialien und Methoden . . . . .	65
3.1.1	Stamm . . . . .	65
3.1.2	Anzuchtbedingungen . . . . .	65

3.1.3	Vorkultur . . . . .	66
3.1.4	Vanadiumkomplexe . . . . .	66
3.1.5	Ernte und Aufschluss der Zellen . . . . .	66
3.1.6	Reinigung der Sulfitoxidase . . . . .	68
3.1.7	Bestimmung der Konzentration der Sulfitoxidase . . . . .	68
3.1.8	Vorbereitung der Proben für ICP-OES . . . . .	68
3.1.9	ICP-OES Optima 2100 . . . . .	69
3.1.9.1	Messparameter . . . . .	69
3.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	69
3.2.1	Einfluss der Liganden auf das Zellwachstum . . . . .	69
3.2.2	Vanadiumgehalt im Protein und Zellen . . . . .	70
3.2.3	Schicksal des Vanadiums in der Zelle . . . . .	70
3.2.3.1	Wahl des zu untersuchenden Systems . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>73</b>
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	73
4.2	Verwendete Geräte . . . . .	73
4.2.1	NMR-Spektroskopie . . . . .	73
4.2.2	Massenspektrometrie . . . . .	74
4.2.3	Elementaranalyse . . . . .	74
4.2.4	IR-Spektroskopie . . . . .	74
4.2.5	UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	74
4.2.6	Röntgenstrukturanalyse . . . . .	75
4.3	Verwendete Chemikalien . . . . .	75
4.4	Synthesen und Umsetzungen von Vanadium-Komplexen . . . . .	75

4.4.1	Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{VO}(\text{L}^{\text{OSO}})(\text{bdt})]$ 14	75
4.4.2	Synthese von $[\text{VO}(\text{L}^{\text{OSO}})]_2\text{-}\mu\text{-(OH)}$	76
4.4.3	Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{VO}(\text{bdt})_2]$	76
4.4.4	Synthese von $\text{VO}(\text{L}^{\text{SO}_2\text{S}}\text{OSiPh}_2\text{tBu})$	77
4.4.5	Synthese von $\text{VO}(\text{L}^{\text{SO}_2\text{S}})\text{OSiPh}_3$	77
4.4.6	Synthese von $\text{VL}_2^{\text{SSS}}$	78
4.4.7	Umsetzung mit $\text{OPPh}_3$	78
4.4.8	Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{V}(\text{bdt})_3]$	79
4.4.9	Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{VO}(\text{bdt})_2]$	79
4.4.10	Umsetzung von $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SSiMe}_3)_2$ mit $\text{NaVO}_3$	79
4.4.11	Umsetzung von $\text{H}_2\text{L}^{\text{Het}}$ mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{VO}_2\text{Cl}_2]$	80
4.4.12	Umsetzung von $[\text{VO}(\text{L}_{1,5}^{\text{SO}_2\text{S}}\text{O})]_2$ mit $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SSiMe}_3)_2$	80
4.4.13	Umsetzung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{VO}_2\text{Cl}_2]$ mit $\text{H}_2\text{bdt}$	81
4.4.14	Umsetzung von $[\text{HNEt}_3]_2[\text{VO}(\text{bdt})_2]$ mit $\text{PhSeCl}$	81
4.4.15	Umsetzung von $[\text{HNEt}_3]_2[\text{VO}(\text{bdt})_2]$ mit ${}^t\text{BuPh}_2\text{SiCl}$	82
4.4.16	Synthese von $(\text{VOCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{HOMe})$	82
4.4.17	Umsetzung von $\text{VO}(\text{OEt})_3$ mit $\text{H}_2\text{L}^{\text{ONO}^*}$	83
4.5	Spektroskopische Untersuchungen	83
4.5.1	UV-Vis-Spektroskopie-Experiment 1 (Abb.2.11)	83
4.5.2	UV-Vis-Spektroskopie-Experiment 2 (Abb.2.10)	83
4.5.3	${}^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment	84
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
<b>A</b>	<b>Kristallographische Daten</b>	<b>89</b>

B verwendete Abkürzungen	95
Literaturverzeichnis	97
Lebenslauf	107