



Nicolai Burzlaff (Autor)

Modell-Komplexe für Metalloenzyme mit einem 2-His-1-Carboxylat-Motiv



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2133>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Kenntnisstand	5
II. 1.	Eisen-Oxygenasen mit facialer 2-His-1-Carboxylat-Triade.....	5
II. 1. 1.	Isopenicillin N-Synthase (IPNS).....	8
II. 1. 2.	1-Amino-1-cyclopropancarboxylat-Oxidase (ACCO).....	12
II. 1. 3.	Die 2-Oxoglutarat-abhängigen Eisen(II)-Enzyme.....	14
II. 1. 3. 1.	Deacetoxycephalosporin C-Synthase (DAOCS).....	16
II. 1. 3. 2.	Clavaminsäure-Synthase (CAS).....	18
II. 1. 3. 3.	Carbapenem-Synthase (CarC).....	20
II. 1. 3. 4.	Anthocyanidin-Synthase (ANS).....	22
II. 1. 3. 5.	Phythanoyl-Coenzym A-Hydroxylase (PAHX) und die Refsum Krankheit	24
II. 1. 3. 6.	Taurin-Dioxygenase (TauD), Alkylsulfatase (AtsK) und 2,4-Dichlor-..... phenoxyessigsäure-Dioxygenase (<i>TfdA</i>).....	25
II. 1. 3. 7.	Prolin-, Prolyl- und Lysyl-Hydroxylasen.....	27
II. 1. 3. 8.	"Sauerstoff-Sensing" durch Prolyl- und Asparaginy-Hydroxylasen.....	29
II. 1. 3. 9.	Weitere 2-OG-abhängige Eisen-Oxygenasen.....	31
II. 1. 4.	4-Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase (4-HPPD).....	32
II. 1. 5.	Pterin-abhängige Dioxygenasen.....	35
II. 1. 6.	Gentisat-1,2-Dioxygenase (GO) und Homogentisat-..... 1,2-Dioxygenase (HGO).....	38
II. 1. 7.	Extradiol-spaltende Catechol-Dioxygenasen.....	39
II. 1. 8.	Rieske-Aren-Dioxygenasen.....	41
II. 2.	Zink-Enzyme mit dem 2-His-1-Carboxylat-Motiv.....	45
II. 2. 1.	Einteilung der mononuklearen Zink-Peptidasen.....	47
II. 2. 2.	Die Metzinkine.....	49
II. 2. 3.	Die Gluzinkine.....	51
II. 2. 4.	Die Aspzinkine.....	56
II. 2. 5.	Carboxypeptidasen.....	57
II. 2. 6.	Carboanhydrase.....	60
II. 3.	Eisen-Modell-Komplexe.....	61
II. 3. 1.	Modelle für die Isopenicillin N-Synthase (IPNS).....	61

II. 3. 2.	Modelle für 2-OG-abhängige Eisen-Oxygenasen.....	64
II. 3. 3.	Bio-inspirierte Oxidations-Katalysen – <i>cis</i> -Dihydroxylierung,.....	
	Epoxidierung und Hydroxylierung mit Eisen-Katalysatoren.....	66
II. 3. 4.	Hochvalente Eisen-Komplexe.....	67
II. 3. 5.	Modelle für Catechol-spaltende Dioxygenasen.....	69
II. 4.	Ruthenium-Komplexe in der Oxidationskatalyse und als.....	
	Modell-Komplexe.....	71
II. 5.	Zink-Modell-Komplexe.....	72
II. 5. 1.	Zink-Komplexe mit Hydridotris(pyrazol-1-yl)borato-Liganden.....	72
II. 5. 2.	Zink-Komplexe mit neutralen <i>N,N,N</i> -Liganden.....	75
II. 5. 3.	Zink-Komplexe mit <i>N,N,O</i> -Liganden.....	76
III.	Ergebnisse und Diskussion.....	79
III. 1.	Synthese der Liganden.....	79
III. 1. 1.	Bindungseigenschaften der Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren.....	79
III. 1. 2.	Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren aus Dibrom- und Dichloressigsäure.....	82
III. 1. 3.	Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren aus Bis(pyrazol-1-yl)methan.....	85
III. 1. 4.	Der amphotere Charakter der Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren.....	87
III. 1. 5.	Chirale Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren.....	90
III. 1. 5. 1.	Eine racemische chirale Bis(pyrazol-1-yl)essigsäure.....	90
III. 1. 5. 2.	Homochirale Tripod-Liganden aus C_2 -symmetrischen Liganden.....	92
III. 1. 6.	Ein Bis(pyrazol-1-yl)essigsäure-Ligand für die Festphase.....	102
III. 2.	Zink-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	105
III. 2. 1.	Zink-Chloro-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	105
III. 2. 2.	Alkyl-Zink-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	111
III. 2. 3.	Modell-Komplexe mit Protease-Inhibitoren.....	117
III. 3.	Eisen-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	123
III. 3. 1.	Eisen(II)-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	123
III. 3. 2.	Eisen(III)-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	134
III. 4.	Ruthenium-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	138
III. 4. 1.	Ruthenium-Chloro-Komplexe mit Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	138
III. 4. 2.	Enantiomerenreine Ruthenium(II)-Chloro-Komplexe mit homochiralen.....	
	Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden.....	147

III

III. 4. 3.	Ruthenium(II)-Carboxylato- und Ruthenium(II)-2-Oxocarboxylato-..... Komplexe.....	149
III. 4. 4.	Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) in Ruthenium(II)-..... 2-Oxocarboxylato-Komplexen.....	156
III. 4. 5.	Reaktivität der Ruthenium(II)-Carboxylato- und Ruthenium(II)-..... 2-Oxocarboxylato-Komplexe gegenüber NO und NO[BF ₄].....	159
III. 4. 6.	Oxidationskatalyse mit Ruthenium-Carboxylato- und Ruthenium-2-Oxo-.. carboxylato-Komplexen.....	163
III. 4. 7.	Ein Ruthenium(II)-Komplex mit dem Inhibitor <i>N</i> -Oxalylglycin.....	168
III. 4. 8.	Ein Ruthenium(II)-Thiolato-Komplex.....	171
III. 4. 9.	Ein Ruthenium(II)-Thioaldehyd-Komplex.....	174
III. 5.	Ein Ruthenium(II)-Thioaldehyd-Komplex.....	177
IV.	Experimenteller Teil.....	179
IV. 1.	Materialien.....	179
IV. 2.	Instrumente.....	180
IV. 3.	Synthesen.....	181
IV. 3. 1.	Synthese der Liganden.....	181
IV. 3. 1. 1.	Synthese der Bis(pyrazol-1-yl)essigsäure (bpzaH) (16) aus Dibrom- oder.. Dichloressigsäure.....	181
IV. 3. 1. 2.	Synthese der Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)essigsäure (bdmpzaH) (17)..... aus Dibrom- oder Dichloressigsäure.....	182
IV. 3. 1. 3.	Synthese der Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylpyrazol-1-yl)essigsäure (bd t bpzaH) (18)	183
IV. 3. 1. 4.	Synthese einer chiralen Bis(pyrazol-1-yl)essigsäure als racemisches..... Gemisch.....	185
IV. 3. 1. 5.	Synthese chiraler, enantiomerenreiner Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren.....	187
IV. 3. 1. 6.	Synthese eines Bis(pyrazol-1-yl)essigsäure-Liganden für die Festphase.....	190
IV. 3. 2.	Synthese der Zink-Komplexe.....	192
IV. 3. 3.	Synthese der Eisen-Komplexe.....	203
IV. 3. 4.	Synthese von Thalliumcarboxylaten.....	208
IV. 3. 5.	Synthese der Ruthenium-Komplexe.....	210
IV. 3. 6.	Katalyseversuche zur Oxidation von Diphenylsulfid und Cyclohexen.....	231
IV. 3. 7.	Messungen der Magnetischen Suszeptibilität.....	233
IV. 3. 8.	Quantenmechanische Rechnungen.....	236

IV. 3. 9.	Röntgenstrukturanalysen.....	237
V.	Zusammenfassung.....	245
VI.	Verzeichnis der Verbindungen.....	255
VII.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	259
VII. 1.	Abkürzungen für Bis(pyrazol-1-yl)essigsäuren und ihre Vorstufen.....	259
VII. 2.	Sonstige Abkürzungen.....	260
VIII.	Verzeichnis der verwendeten Symbole.....	264
IX.	Literaturverzeichnis.....	265
	Verbindungsübersichten.....	289