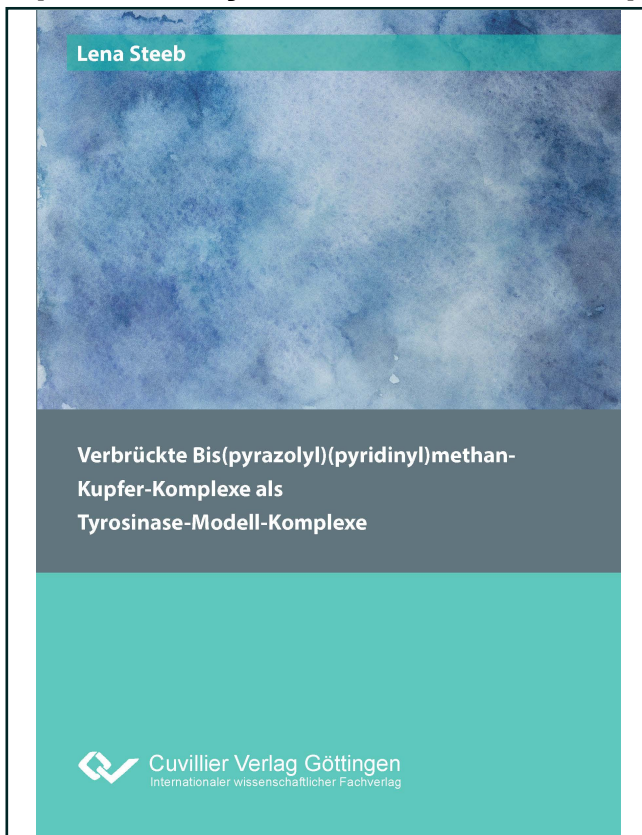




Lena Steeb (Autor)

Verbrückte Bis(pyrazolyl)(pyridinyl)methan-Kupfer-Komplexe als Tyrosinase-Modell-Komplexe



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8503>

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

Kurzzusammenfassung	5
Abstract.....	7
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
Schemataverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Kupferenzyme in der Natur	1
1.2 Typ III Kupferenzym Tyrosinase	2
1.3 Mögliche Kupfer-Sauerstoff-Spezies	5
1.4 Tyrosinase-Modell-Komplexe	6
1.4.1 Katalytisch aktive Tyrosinase-Modell-Komplexe	6
1.4.2 Hydroxylierungsreaktionen	8
1.4.2.1 Stöchiometrische Substratreaktionen	9
1.4.2.2 Katalytische Hydroxylierung phenolischer Substrate	10
1.4.3 Raumtemperaturstabile Peroxo-Komplexe	11
1.5 Bis(pyrazolyl)methan-Liganden	12
2 Zielsetzung und Gliederung.....	15
2.1 Zielsetzung.....	15
2.2 Gliederung.....	16
3 Ergebnisse und Diskussion.....	19
3.1 Ligandensynthese des Bis(pyrazolyl)(pyridinyl)methan-Liganden L1	19
3.1.1 Optimierung der Synthesebedingungen des 6,6'-Dibromo-2,2'-[ethan-1,2-diyl]dipyridins.....	20
3.1.2 Optimierung der Synthesebedingungen für die Darstellung von 1,2-Bis-(2-formyl-6-pyridinyl)ethan.....	23
3.1.3 Synthese von 1,2-Bis(6-(bis(3- <i>tert</i> -butyl)-1- <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)-pyridin-2-yl)ethan (Ligand L1)	25
3.1.4 Charakterisierung von L1	26
3.2 Komplexsynthese und Charakterisierung mit Kupfer(I)jodid und Ligand L1	26
3.3 Synthese und Charakterisierung des Peroxo-Komplexes P1	29
3.3.1 Synthese des Precursor-Komplexes.....	29



3.3.2	Synthese des Peroxo-Komplexes P1	30
3.3.3	Synthese des Peroxo-Komplexes P1 bei unterschiedlichen Temperaturen.....	30
3.3.4	Theoretische Betrachtungen.....	35
3.3.4.1	Geometrieoptimierung des Peroxo-Komplexes P1 mit DFT	35
3.3.4.2	Simuliertes UV/Vis-Spektrum und Natural Transition Orbital-Analyse.....	37
3.3.5	Synthese des Peroxo-Komplexes P1 in unterschiedlichen Lösungsmitteln	38
3.3.6	Charakterisierung des Peroxo-Komplexes P1	39
3.3.6.1	Massenspektrometrie	39
3.3.6.2	Resonanz-Raman-Spektroskopie	41
3.4	Stabilität des Peroxo-Komplexes P1	43
3.4.1	Stabilität bei Raumtemperatur	43
3.4.2	Stabilität des Peroxo-Komplexes P1 gegenüber verschiedenen Basen	44
3.5	Katalytische Hydroxylierung von phenolischen Substraten mit dem Peroxo-Komplex P1	47
3.5.1	Hydroxylierung von 8-Hydroxychinolin.....	49
3.5.1.1	Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln zur Hydroxylierung von 8-Hydroxychinolin mit dem Peroxo-Komplex P1	51
3.5.1.2	Einfluss von Licht auf die katalytische Hydroxylierung von 8-Hydroxychinolin	52
3.5.1.3	Hydroxylierung von 8-Hydroxychinolin unter Einfluss von Wasser	54
3.5.2	Hydroxylierung von 2-Hydroxychinolin.....	55
3.5.3	Hydroxylierung von 3-Hydroxychinolin.....	56
3.5.4	Hydroxylierung von 4-Hydroxychinolin.....	57
3.5.5	Hydroxylierung von 6-Hydroxychinolin.....	58
3.5.6	Hydroxylierung von 2-Methyl-8-hydroxychinolin.....	59
3.5.7	Hydroxylierung von 2,8-Dihydroxychinolin	61
3.5.8	Hydroxylierung von <i>N</i> -Acetyltyrosinethylester-Monohydrat	62
3.5.9	Hydroxylierung von Phenol.....	64
3.5.10	Hydroxylierung von <i>para</i> -Fluorophenol	65
3.5.11	Hydroxylierung von Methyl-4-hydroxybenzoat	66
3.5.12	Hydroxylierung von <i>para</i> -Methoxyphenol.....	67
3.5.13	Hydroxylierung von <i>para</i> -Nitrophenol.....	68
3.5.14	Hydroxylierung von 1-Naphthol.....	69
3.5.15	Hydroxylierung von 2-Naphthol.....	70
3.6	Abfangreaktionen	73
3.6.1	Kupplungsreaktionen mit 2-Acetylcyclopentanon	73
3.6.2	Zugabe von <i>ortho</i> -Phenylendiamin-Lösung	74
3.6.3	Theoretische Betrachtungen.....	75



3.7	Stöchiometrische Umsetzung von Phenolaten mit dem Peroxo-Komplex P1	77
3.8	Synthese des Bispyrazolymethan-Liganden L2 und Synthese des Peroxo-Komplexes P2	85
3.9	Synthesestrategien für den mittels einer 1,3-Propandiyl-Brücke verbrückten Liganden L3	87
3.9.1	Variante 1: Tosylat-Ansatz.....	87
3.9.2	Variante 2: 2,6-Dibromopyridin-Ansatz.....	89
4	Zusammenfassung und Ausblick	91
4.1	Zusammenfassung.....	91
4.2	Ausblick.....	93
5	Experimenteller Teil	95
5.1	Allgemeines.....	95
5.2	Instrumentelle Analytik.....	95
5.3	Quantenchemische Berechnungen.....	97
5.4	Verwendete Chemikalien.....	99
5.5	Eduktsynthesen.....	103
5.5.1	Resynthese von 3(5)- <i>tert</i> -Butylpyrazol.....	103
5.5.2	Resynthese von 2-Bromo-6-methylpyridin.....	103
5.5.3	Resynthese von 6,6'-Dibromo-2,2'-[ethan-1,2-diyl]dipyridin.....	104
5.5.4	Resynthese von 1,2-Bis(2-formyl-6-pyridinyl)ethan.....	105
5.5.5	Resynthese von 2-(6-Bromopyridinyl)ethanol.....	107
5.5.6	Synthese von 2-(6-Bromopyridin-2-yl)ethyl-4-methylbenzolsulfonat.....	108
5.5.7	Resynthese von 1-(6-Bromopyridin-2-yl)ethanol.....	109
5.5.8	Resynthese von 2-Bromo-6-vinylpyridin.....	110
5.5.9	Synthese von 1,3-Bis(6-bromopyridin-2-yl)propan.....	110
5.6	Ligandensynthesen.....	113
5.6.1	Synthese von 1,2-Bis(6-(bis(3- <i>tert</i> -butyl)-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)-pyridin-2-yl)ethan (L1).....	113
5.6.2	Synthese von 1,2-Bis(6-(di(1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)pyridin-2-yl)ethan (L2).....	114
5.7	Peroxosynthese und katalytische Studien.....	117
5.7.1	Synthese des Precursor-Komplexes.....	117
5.7.2	Synthese des Peroxo-Komplexes P1	117
5.7.3	Umsetzung des Peroxo-Komplexes P1 mit Me ₆ Tren.....	118
5.7.4	Stabilität des Peroxo-Komplexes P1 gegenüber Basen.....	118
5.7.5	Synthese Precursor-Komplex für P2	118
5.7.6	Synthese des Peroxo-Komplexes P2	119
5.7.7	Katalytische Hydroxylierung von phenolischen Substraten mit Peroxo-Komplex P1 (50 eq. Phenol, 100 eq. NEt ₃).....	119



5.7.7.1 Weiterreaktion mit <i>ortho</i> -Phenylendiamin	121
5.7.7.2 Kupplungsreaktionen mit 2-Acetylcyclopentanon	122
5.7.8 Stöchiometrische Phenolatumsatzung	123
5.8 Synthese von $[\text{Cu}_2\{\text{HC}(3\text{-'BuPz})_2(\text{CH}_2\text{Py})\}_2]_2$ (K1)	125
6 Literaturverzeichnis	127
7 Anhang	135
7.1 Kalibriergeraden des Peroxo-Komplexes P1	135
7.2 Kristallstrukturdaten	136