

„Biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden“

Adam Neuba

Im Rahmen dieser Doktorarbeit auf dem Gebiet der Bioanorganischen Chemie wurden biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden synthetisiert. Charakteristisches Merkmal der eingesetzten Schwefel-Guanidinliganden ist die Kombination aus einer Thioether- oder Thiolat- sowie der basischen N_{Imin} -Donorfunktion der CN_3 -Guanidineinheit.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung neuartiger Schwefel-Guanidine im Vordergrund. Synthetisiert wurden mehrzählige (NS - bzw. N_2S_2 -Donorsatz) und tripodale (N_3S -Donorsatz) Thioether-Guanidine sowie Verbindungen mit einer redoxaktiven Disulfid-Einheit ($NSSN$ -Donorsatz). Im zweiten Teil der Arbeit folgten Untersuchungen zu den Koordinationseigenschaften der dargestellten Guanidine. Die Umsetzung der Thioether-Guanidine mit Kupfer(I)-Salzen führte zu einer breiten Palette von Thioether-Kupfer(I)-Komplexen mit zum Teil neuartigen und ungewöhnlichen Strukturmotiven. Ausgehend von Trityl-Thioether- sowie Disulfid-Guanidinen konnten zahlreiche neue Synthesewege zur Darstellung von thiolatverbrückten zweikernigen Kupfer(II)-, drei- und sechskernigen gemischtvalenten Kupfer(I/II)- sowie dreikernigen Kupfer(I)-Komplexen mit dem Thiolat-Guanidinliganden 2-(Guanidino)benzothiolat ($Gua_{ph}S^-$) etabliert werden. Daneben führte die Umsetzung von Kupfer(I)-Salzen mit Disulfid-Guanidinen zu zwei-, vier- und achtkernigen Disulfid-Komplexen. Weiterführende spektroskopische, elektrochemische und magnetochemische Untersuchungen an ausgewählten Komplexen zeigten, dass zahlreiche Systeme strukturelle und/oder funktionelle Modellverbindungen für das Typ 1-Kupferzentrum ('Blaue' Kupferproteine) oder das Cu_A -Zentrum darstellen.

Neben einer Vielzahl von neuartigen Komplexen wurde auch eine einzigartige reversible 'Disulfid-Thiolat-Disulfid'-Austauschreaktion identifiziert und weitgehend charakterisiert. Die beobachtete Austauschreaktion stellt einen sehr seltenen Reaktionstyp in der Kupfer-Schwefel-Chemie dar und kann als Modellsystem für die reversible Disulfid-Spaltung in biologischen Systemen angesehen werden (z.B. die Reaktion von Glutathion zu Glutathion-Disulfid).

Die im Folgenden geschilderten Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis von Struktur, Funktion und Wirkungsweise der modellierten Kupfer-Schwefel-Metalloproteine beitragen.