

Abstract

Die Nutzung von molekularem Sauerstoff als umweltfreundliches und leicht verfügbares Oxidationsmittel ist in der Industrie von großer Bedeutung. Da dieser jedoch gegenüber organischen Substraten wenig reaktiv ist, werden Aktivatoren benötigt. Die Natur hat für die Sauerstoffaktivierung und -übertragung eine effiziente Lösung in Form eines kupferhaltigen Enzyms, der Tyrosinase, gefunden. Durch die Entwicklung von funktionalen Modellsystemen für das aktive Zentrum der Tyrosinase soll das Funktionsprinzip des biologischen Vorbildes auf technische Prozesse übertragen werden.

Die in Rahmen dieser Arbeit verwendeten biomimetischen Hybridguanidinliganden haben sich für die komplexchemische Modellierung der Tyrosinase als besonders geeignet erwiesen. Der Grund hierfür ist nicht nur in den guten Donoreigenschaften der Guanidinfunktion zu sehen, sondern vor allem in dem freien Koordinationsraum, der durch die kleinere Amin-Funktion geschaffen wird und den Zutritt eines Substrates zum Cu₂O₂-Zentrum erleichtert. Die außergewöhnliche Hydroxylierungsaktivität dieser hybridguanidinstabilisierten Cu₂O₂-Komplexe konnte in Studien zum Sauerstofftransfer auf phenolische Substrate belegt werden. Besonders die Überlegenheit der Bis(μ-oxo)-Spezies [Cu₂(TMGdmap)₂(μ-O)₂][CF₃SO₃]₂ gegenüber den analogen Bisguanidin- und Bisamin-Systemen [Cu₂(btmgp)₂(μ-O)₂][CF₃SO₃]₂ und [Cu₂(TMPDA)₂(μ-O)₂][CF₃SO₃]₂ wurde intensiv untersucht. Durch zahlreiche experimentelle und theoretische Studien konnte gezeigt werden, dass die anfänglich aufgestellte Arbeitshypothese, bei der eine bessere Zugänglichkeit des aktiven Cu₂O₂-Zentrums mit einer Zunahme der Hydroxylierungsaktivität einhergeht, zutreffend war, wodurch der Kupfer-Sauerstoff-Hydroxylierungschemie neue Perspektiven eröffnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ligandenbibliothek aufgebaut und der Einfluss der Substituenten auf die Bildung und Stabilität der Cu₂O₂-Spezies und die resultierende Hydroxylierungsaktivität eingehend untersucht.

Des Weiteren konnte mittels kombinierter EXAFS- und Raman-Spektroskopie erstmals ein Bis(μ-oxo)-dikupferkomplex bei Raumtemperatur in einem optisch angeregten Zustand untersucht werden, wodurch neue Erkenntnisse über die Stabilität und Reaktivität dieses Systems erhalten wurden.

Außerdem konnte ein Cu(I)-Hybridguanidin-Komplex identifiziert werden, der aufgrund seiner hervorragenden elektronischen und sterischen Eigenschaften ein funktionales Modellsystem für Typ 1-Kupferzentren darstellt sowie als Kupferkatalysator in der Styrol-ATRP verwendet werden kann.