

„Oxygen activation and transfer mediated by copper(I) complexes with polyfunctional bisguanidine ligands”

Sonja Herres-Pawlis

Im Rahmen dieser Doktorarbeit auf dem Gebiet der Bioanorganischen Chemie wurden biologisch relevante Kupferkomplexe synthetisiert, die in der Lage sind, Sauerstoff zu aktivieren und eine Oxidationsaktivität zu entfalten.

Als Ligandensysteme werden substituierte Guanidine verwendet. Die N-Donorfunktionen dieser Liganden ähneln den basischen δ -Imin-Donorfunktionen der Histidinreste, die in biologischen Systemen an der Koordination des Kupfers in den meisten kupferhaltigen Enzymen beteiligt sind. Um der Funktionalität der Tyrosinase und der Catechol-Oxidase möglichst nahe zu kommen, wurde ein Syntheseprotokoll entwickelt, das es ermöglicht, sowohl die Spacer als auch die Guanidineinheit frei zu wählen. Mit Hilfe dieses modularen Prinzips wurde eine Bibliothek aus Bisguanidinliganden aufgebaut. Diese Ligandenbibliothek enthält Vertreter mit vollständiger Flexibilität sowohl der die Guanidineinheit verbindenden Spacer als auch der Substitutionsmuster dieser Guanidineinheiten. Durch geeignete Wahl der Spacer ist es möglich, die Zähnnigkeit, den "Ligandenbiß" und die Koordinationsgeometrie zu variieren, während durch die Modifikation der Guanidineinheiten direkt die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften am N_{imin} -Atom beeinflusst werden können. Die erhaltenen Bisguanidine wurden mit Kupfer(I)salzen zu Kupfer(I)bisguanidinkomplexen umgesetzt, welche auf ihre Fähigkeit zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff hin untersucht wurden. Als Ergebnis konnte die Fähigkeit dieser Komplexe, Sauerstoff unter Bildung von Cu_2O_2 -Addukt-komplexen zu binden, mit dem Ausmaß der Konjugation innerhalb der Guanidineinheiten korreliert werden.

Die Ligandenmatrix wurde hinsichtlich der Oxidationseigenschaften ihrer Cu(II)/Cu(III)O_2 -Komplexe untersucht. Die Kontrolle über die Oxidationsselektivität der Cu(II)/Cu(III)O_2 -Komplexe durch periphere Modifikationen ist eine besonders attraktive Eigenschaft dieses Ligandendesigns.

Die im folgenden geschilderten Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis von Sauerstofftransport und -aktivierung in biologischen Systemen führen und diese Information für die gezielte Oxygenierung organischer Substrate nutzbar machen.