

Radikal-Komplexe der Übergangsmetalle und ihre katalytische Reaktivität

Auszug:

Galactose Oxidase (GOase), Aminoxidasen (AOs) und Phenoxazinone Synthase (PHS) sind Metallenzyme, die Kupfer enthalten. Die mononuklearen, Cu(II) enthaltenden Enzyme GOase und AOs katalysieren die Oxidation primärer Alkohole zu ihren korrespondierenden Aldehyden mit Luftsauerstoff bzw. die oxidative Desaminierung von Aminen zu Aldehyden. PHS ist ein fünfkerniges, Cu(II)-Ionen enthaltendes Metallenzym, das eine oxidative 6-Elektronen-Kupplung zweier 2-Aminophenolbausteine zu einem Phenoxazinonchromophor bewirkt. Das aktive Zentrum der GOase enthält ein Cu(II)-Ion mit einem Tyr 272 Radikal. Cu(II)-Ionen mit einem organischen Kofaktor wie Topachinon oder Lysiltyrosylchinon, je nach Klasse der AOs, sind als aktive Zentren für AOs bekannt. Das aktive Zentrum der PHS enthält vier Cu(II)-Ionen. Man geht davon aus, dass (all) diese enzymatischen Reaktionen über radikalische Zwischenstufen im katalytischen Zyklus laufen.

Biradikalische mononukleare Kupferkomplexe, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\bullet\bullet})]^0$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\bullet\bullet})_2]^0$, sind in der Lage primäre Alkohole wie Benzylalkohol, Ethanol, Methanol, an Luftsauerstoff zu dem korrespondierenden Aldehyd oxidieren. Man kann diese Komplexe als funktionale Modelle der GOase auffassen.

Der kubanförmige vierkern-vierradikal Cu(II)-Komplex, $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{L}^{\text{CH}_2\text{OH}\bullet})_4]^0$, katalysiert die Oxidation an Luftsauerstoff von 2-Aminophenol zu Phenoxazinonchromophor. Infolgedessen wurde die Funktionsweise der PHS nachgeahmt.

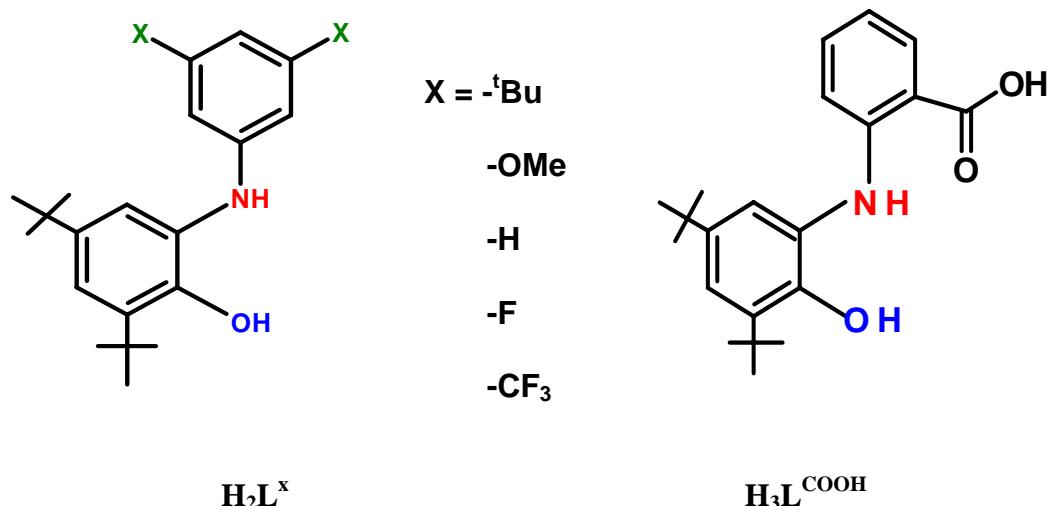
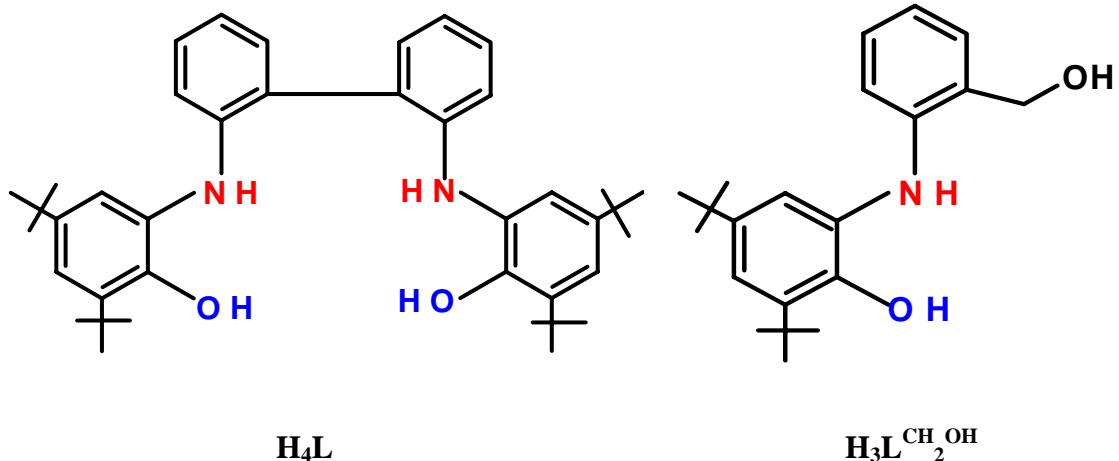
Um die Funktionsweisen der AOs und der PHS nachzuahmen fand man heraus, dass ein einkern-einradikal Mn(IV)-Komplex, $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^{\text{COOH}\bullet})(\text{L}^{\text{COOH}})]\text{NHEt}_3$, die oxidative Desaminierung von primären Aminen wie Benzylamin, Ethylendiam, 2-Aminoethanol zu der korrespondierenden Schiff-Base oder Aldehyd katalysiert. 2-Aminophenol wurde in Anwesenheit von Luft durch die katalytische Wirkung des Komplexes in Phenoxazinonchromophor umgewandelt.

Untersuchungen, die die Kinetik und die Mechanismen betreffen bewiesen zweifelsfrei, dass die Radikale an dem katalytischen Prozess beteiligt sind.

Die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen, die Radikale beinhalten versprechen nicht nur weitere Untersuchungen die aktiven Zentren von Metallenzymen

betreffend sondern untermauern auch biokatalytische Prozesse, die von großem Nutzen für industrielle Anwendungen sind.

Die ligands, die in dieser These benutzt werden, sind;



Zusätzlich werden einige andere radikal-enthaltene Komplexe beschrieben.