

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Biowissenschaften Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: PD Dr. habil. Olga S. Bokareva and PD Dr. habil. Osama El-Sepelgy

Ihr Name: Kosala Amarasinghe Mudiyansele

e-mail: kosala.amarasinghe@catalysis.de

Computational Insights into Radical C-H Functionalization: Cobalt and Iron Catalysis in Biological and Bioinspired Systems

Deutsche Zusammenfassung

Die Studie untersucht die C–H-Funktionalisierung, die durch Übergangsmetalle der ersten Reihe sowohl in synthetischen Katalysatoren als auch in biologischen Enzymen vermittelt wird. Mithilfe theoretischer Methoden wird analysiert, wie Kobalt- und Eisenkomplexe Reaktivität und Selektivität steuern. In Kobalt–Salen-Systemen durchlaufen von Alkoholen abgeleitete Substrate eine selektive C(sp³)–H-Funktionalisierung über einen Metal-Hydrid-Atomtransfer (MHAT)- und Wasserstoffatomtransfer (HAT)-basierten Radikal-Relay-Mechanismus. In biomimetischen Cobaloxim-Katalysatoren bestimmen Co–C-Bindungsspaltung, Lichtaktivierung und elektronische Substrateffekte konkurrierende Reaktionswege. In biologischen Nicht-Häm-Eisenzymen vermitteln hochvalente Fe(IV)=O-Intermediate Hydroxylierungs- und Epoxidierungsreaktionen, wobei die Proteinumgebung die Reaktivität und Selektivität kontrolliert. Insgesamt etablieren die Ergebnisse mechanistische Prinzipien, die Radikalstabilität, elektronische Struktur und Umwelteinflüsse in der durch Kobalt- und Eisenkomplexe vermittelten C–H-Funktionalisierung verknüpfen und eine Grundlage für die Entwicklung selektiver und nachhaltiger katalytischer Systeme liefern.

Englisch Zusammenfassung

The study investigates C–H functionalization mediated by first-row transition metals in both synthetic catalysts and biological enzymes. Using theoretical methodologies, it explores how cobalt and iron complexes control reactivity and selectivity. In cobalt–salen systems, alcohol-derived substrates undergo selective C(sp³)–H functionalization via a metal hydride atom transfer (MHAT) and hydrogen atom transfer (HAT) radical relay mechanism. In biomimetic cobaloxime catalysts, Co–C bond cleavage, light activation, and substrate electronic effects govern competing reaction pathways. In biological non-heme iron enzymes, high-valent Fe(IV)=O intermediates mediate hydroxylation and epoxidation reactions, with the protein environment controlling reactivity and selectivity. Overall, the results establish mechanistic principles linking radical stability, electronic structure, and environmental effects in cobalt- and iron-mediated functionalization, providing guidance for the design of selective and sustainable catalytic systems.