

## Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung von CO-freisetzenden Molekülen (CORMs) ist eine vielversprechende Strategie zur gezielten Applikation kontrollierbarer Dosen des Signalmoleküls CO an biologische Wirkorte. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verwendung von Acyloxydien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexen als enzymatisch aktivierbare CORMs untersucht. Der entscheidende Schritt dieses Konzeptes ist die enzymatische Umwandlung von stabilen Dienylesterkomplexen zu labilen Dienolkomplexen, deren oxidativer Zerfall zu einer Freisetzung von einem Eisen(III)-Ion, der Enonform des Liganden und bis zu drei Äquivalenten CO führt. Zur Überprüfung des Konzeptes wurden verschiedene racemische Acyloxydien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexe synthetisiert und die enzymatisch aktivierte CO-Freisetzung wurde nachgewiesen. Die biologische Aktivität der Komplexe wurde evaluiert und der Mechanismus der enzymatisch aktivierten CO-Freisetzung untersucht. Um überprüfen zu können, ob die verschiedenen Enantiomere der Komplexe eine unterschiedliche biologische Aktivität besitzen, wurden beide Enantiomere von Carvon-abgeleiteten Komplexen in enantiomerenreiner Form synthetisiert. Es wurden azid- und alkinfunktionalisierte Komplexe synthetisiert, um spezielle Derivatisierungen der Komplexe (z. B. eine Anbindung an Fluoreszenzmarker oder Antikörper) durch kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloadditionen zu ermöglichen. Zusätzlich wurden zwei wasserlösliche Phosphoryloxydien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexe synthetisiert und deren CO-Freisetzung und biologische Aktivität evaluiert.

## Abstract

The development of CO-releasing molecules (CORMs) is a promising strategy for the selective application of controlled CO-doses to a biological target. In this work the use of acyloxydiene-Fe(CO)<sub>3</sub>-complexes as enzymatically triggered CORMs was probed. The essential step of this concept is the enzymatic transformation of stable dienylester complexes into labile dienol complexes. The oxidative decomposition of these compounds results in the release of an iron(III)-ion, the enone form of the ligand and up to three equivalents of CO. To probe this concept different racemic acyloxydiene-Fe(CO)<sub>3</sub>-complexes were synthesized and the enzymatically triggered CO-release was demonstrated. The biological activity of the complexes was evaluated and the mechanism of the enzymatically induced CO-release was studied. To be able to examine whether the enantiomers of the complexes differ in their biological activity, both enantiomers of carvone-derived complexes were synthesized in enantiomerically pure form. Some azide and alkyne functionalized complexes were synthesized to enable special derivatizations (e.g. coupling to fluorescence markers or antibodies) via copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions. Additionally, two water soluble phosphoryloxydiene-Fe(CO)<sub>3</sub>-complexes were synthesized and their CO-release and biological activity were evaluated.