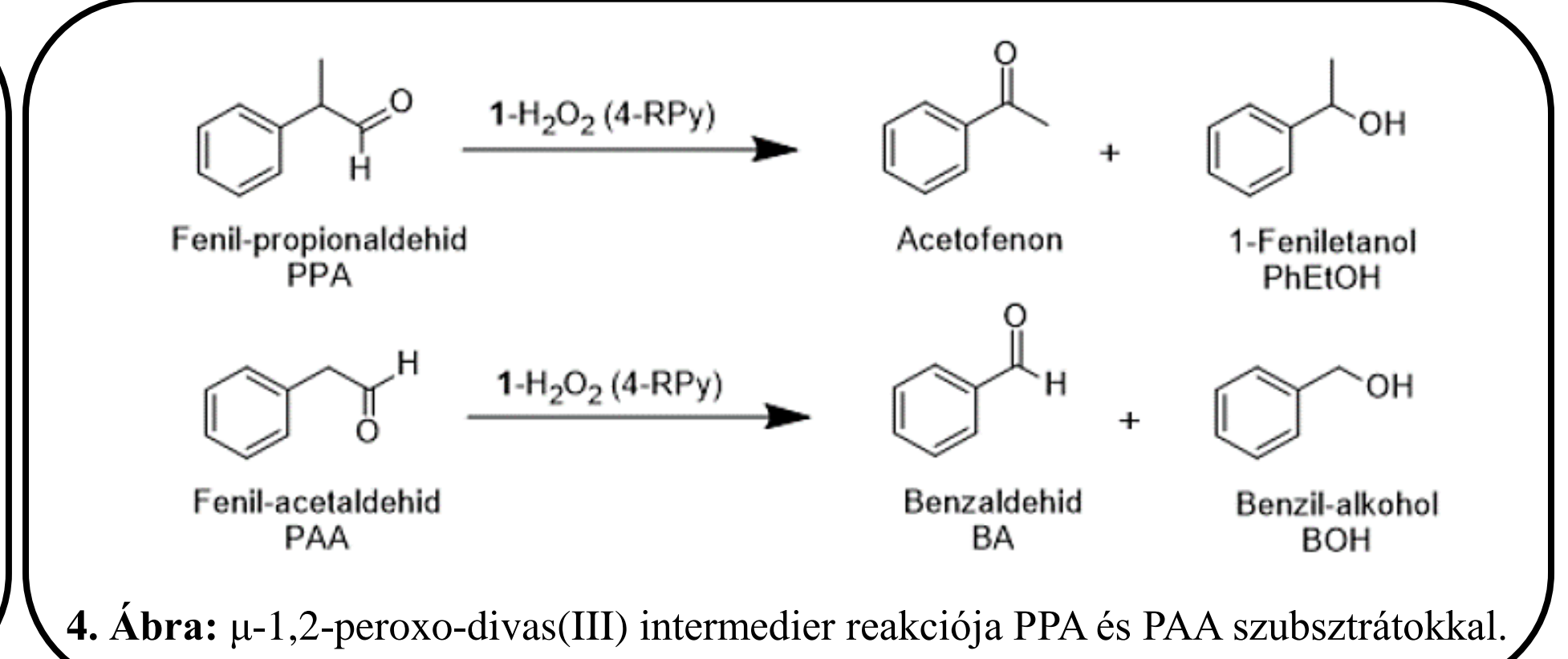
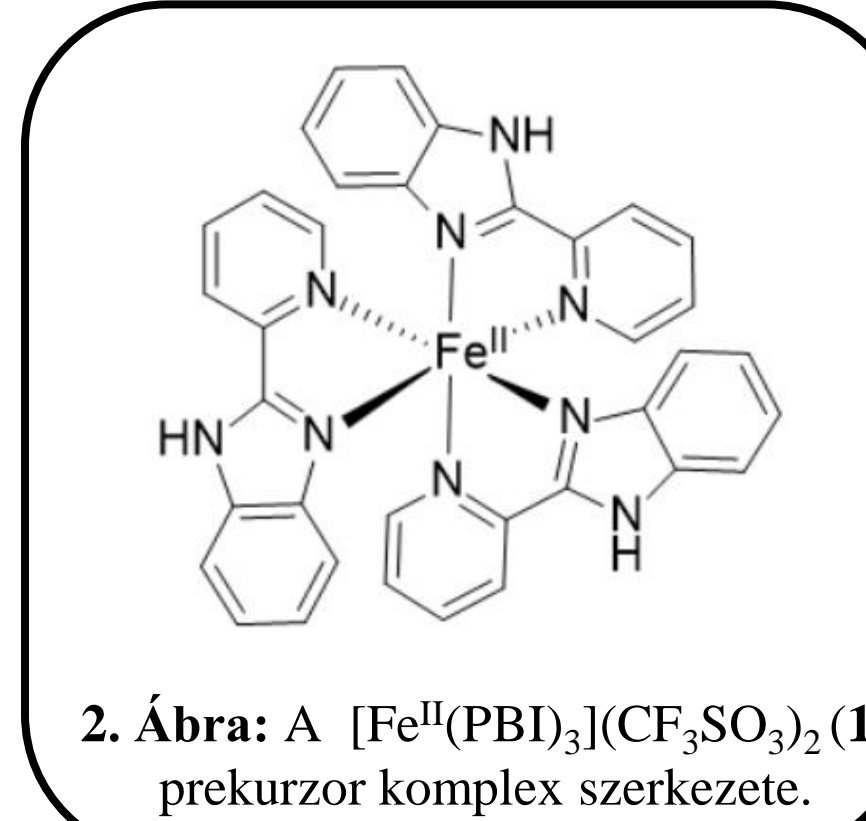
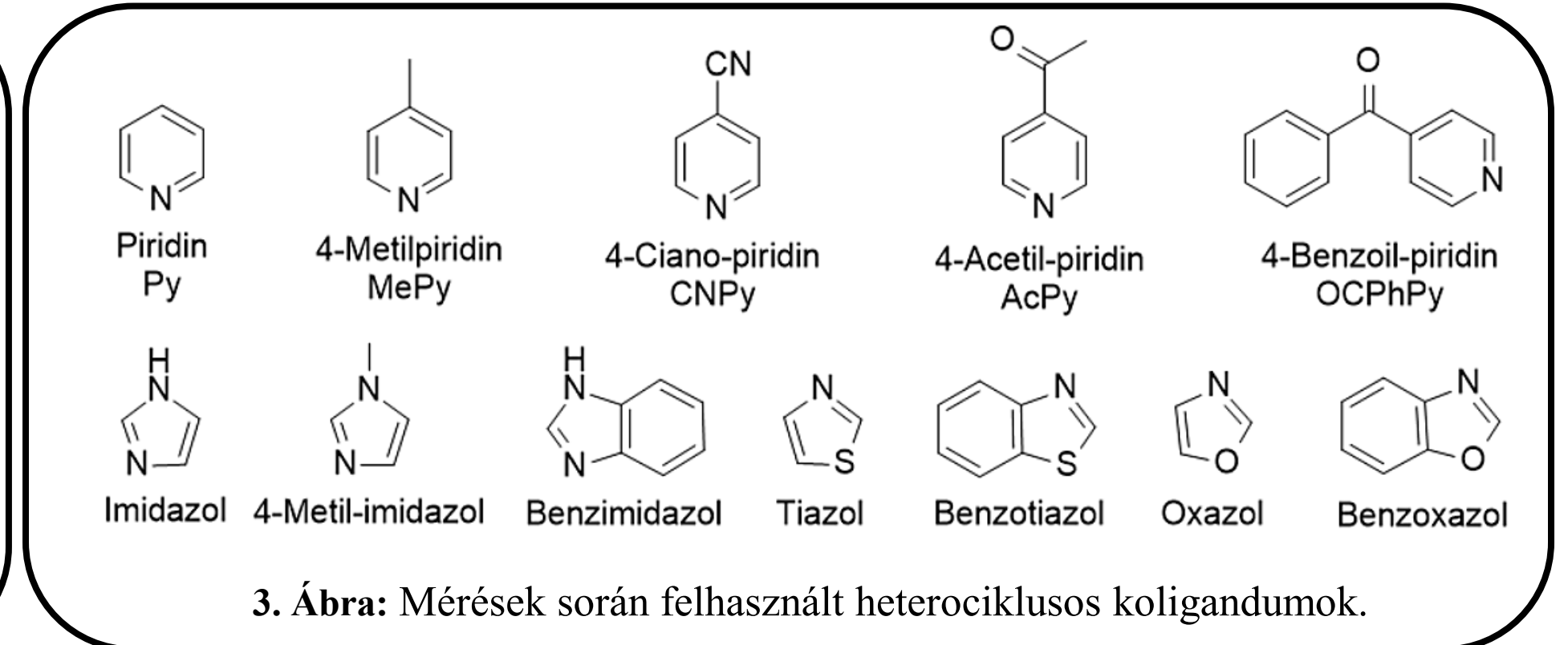
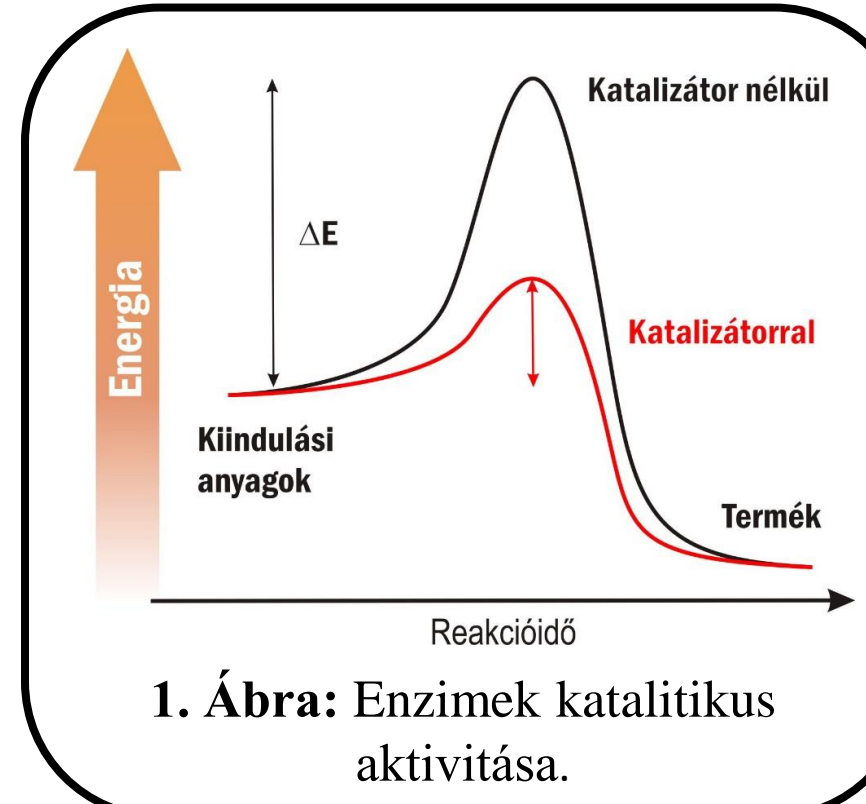
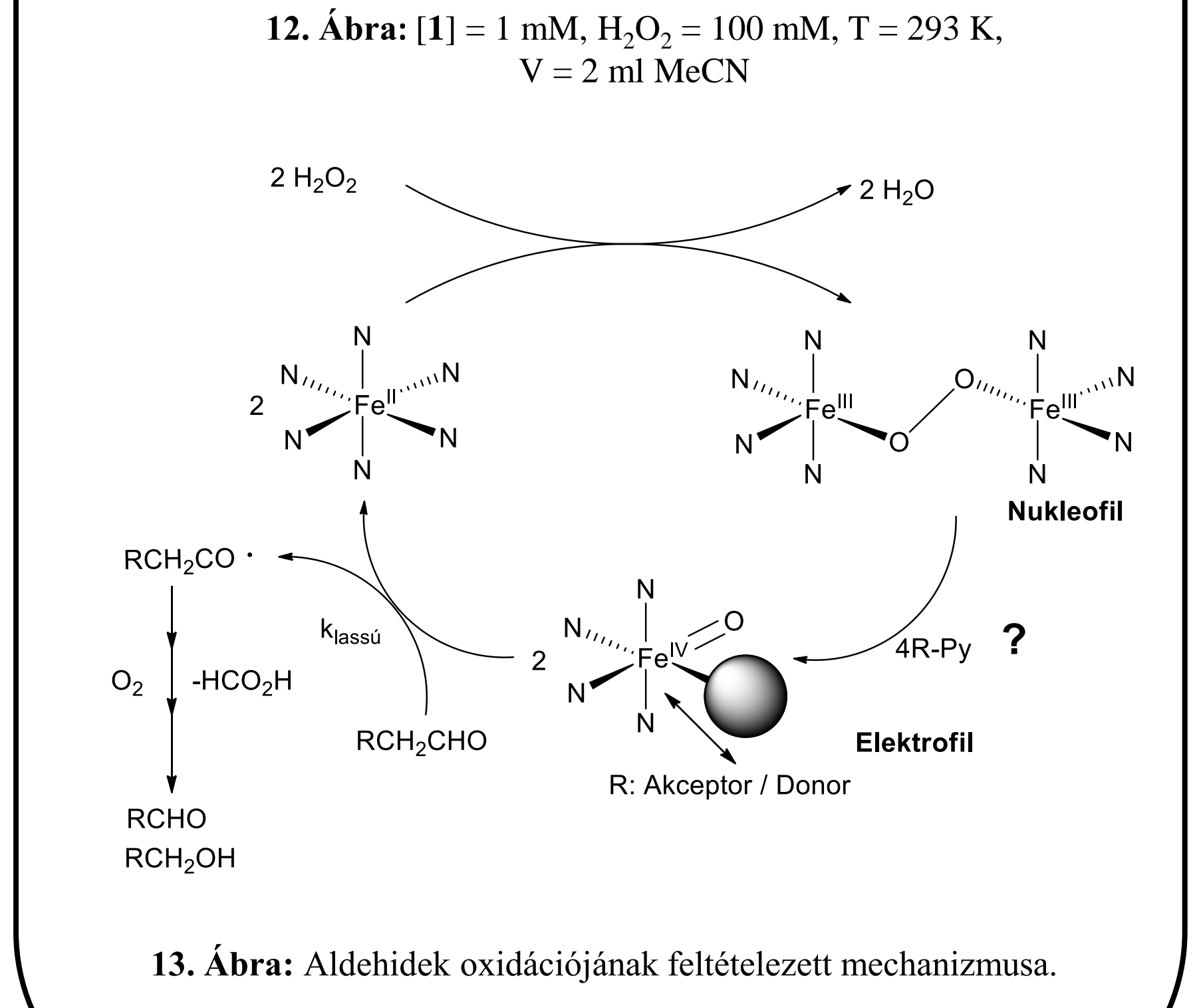
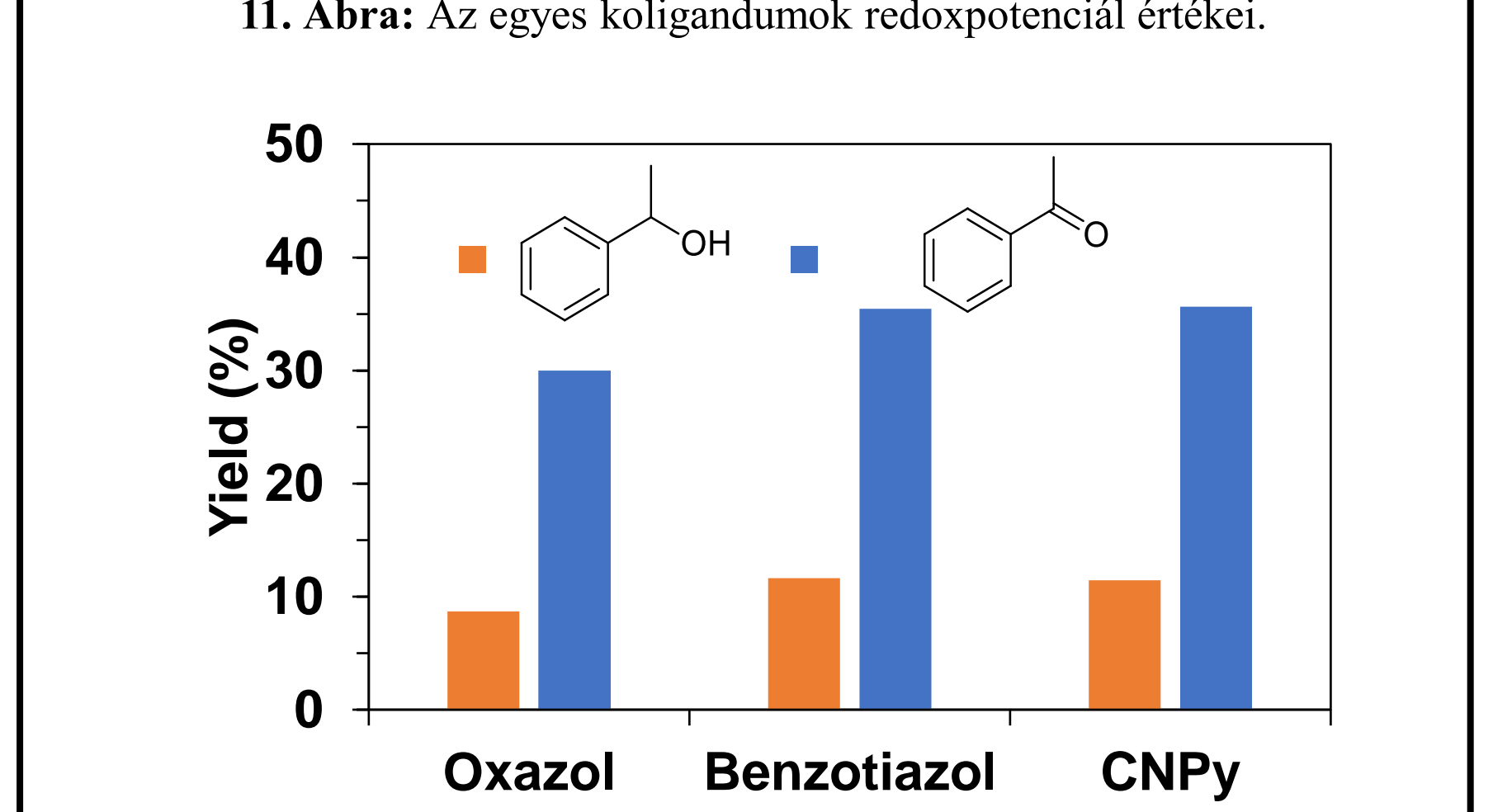
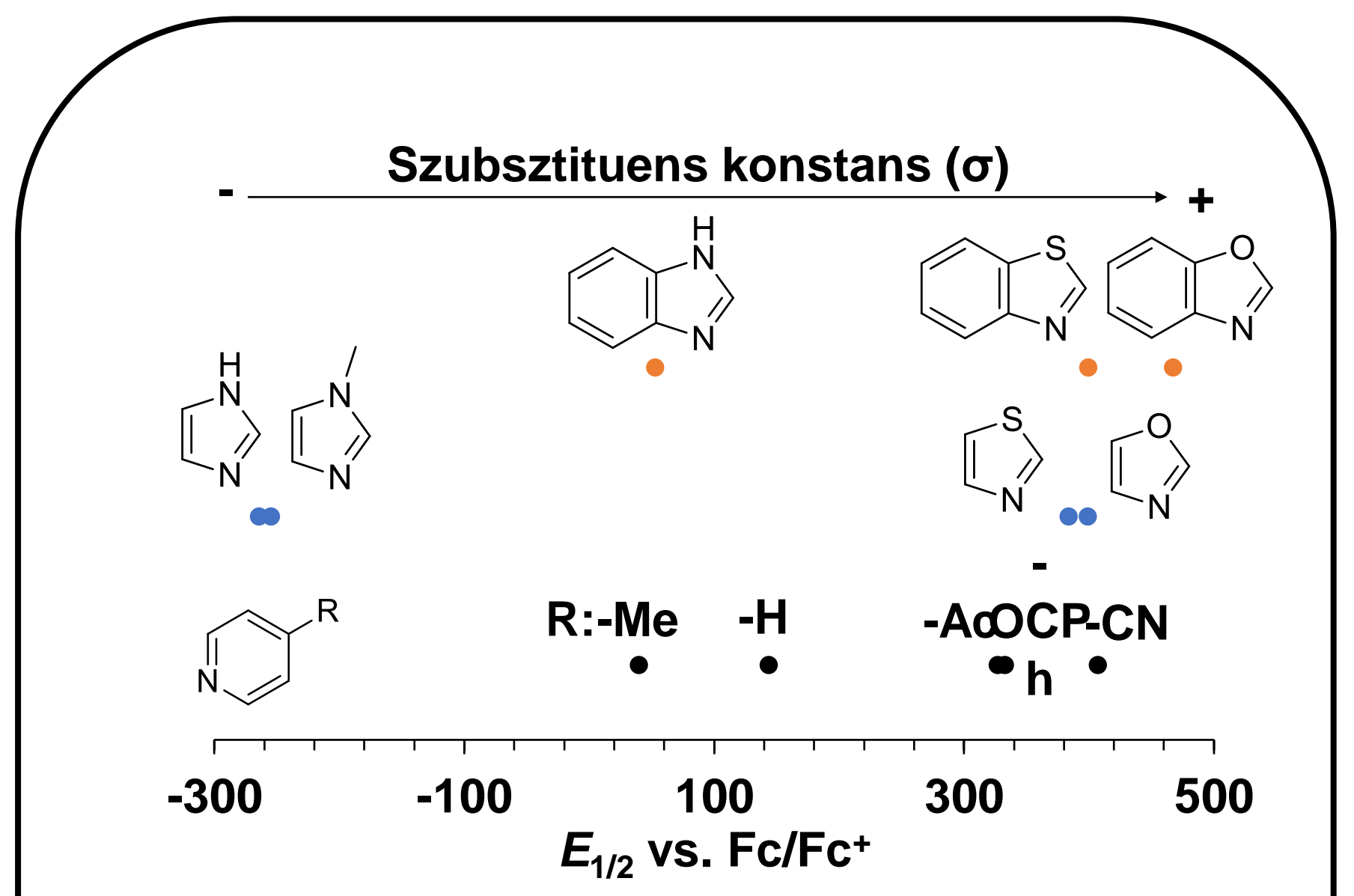
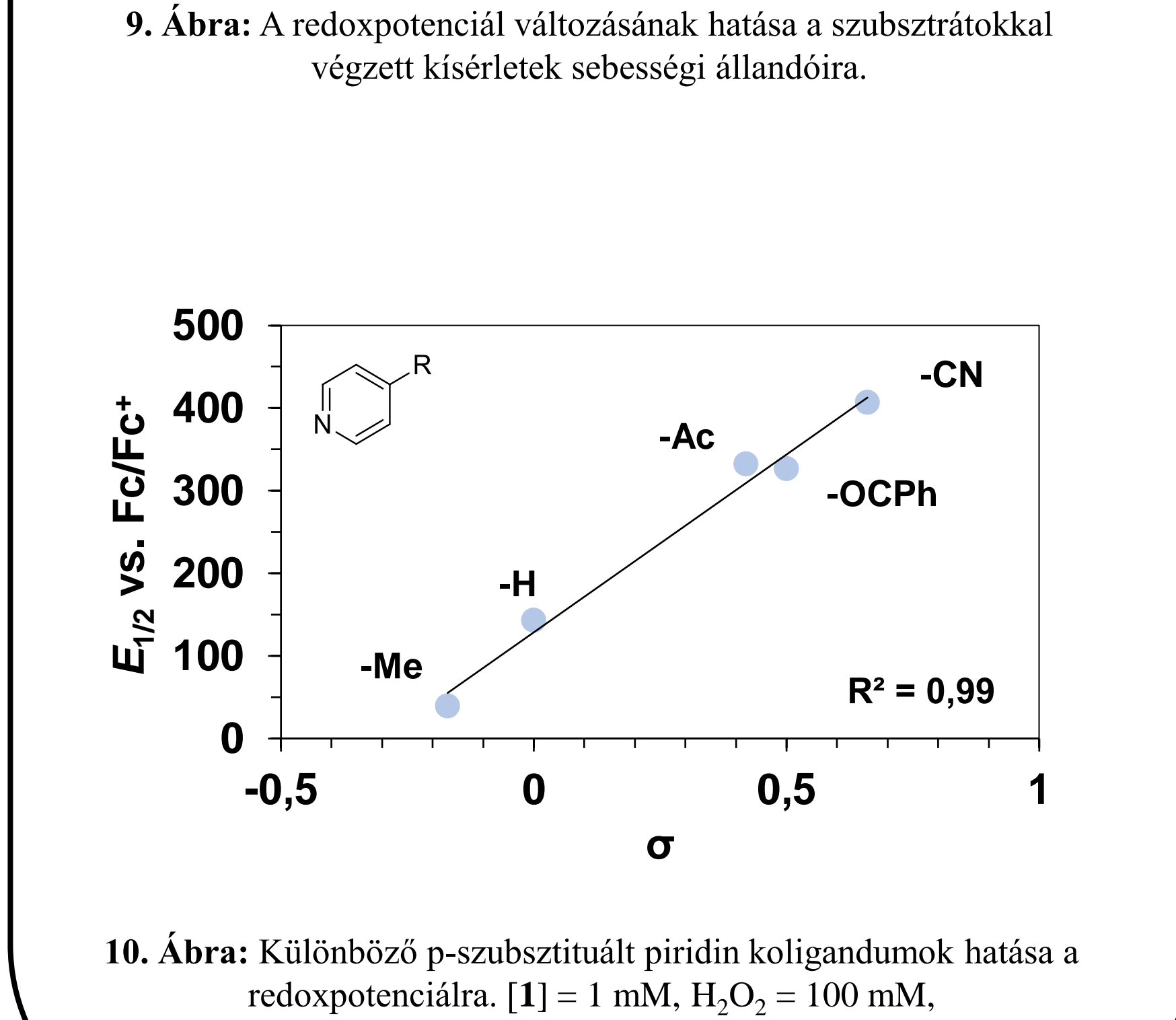
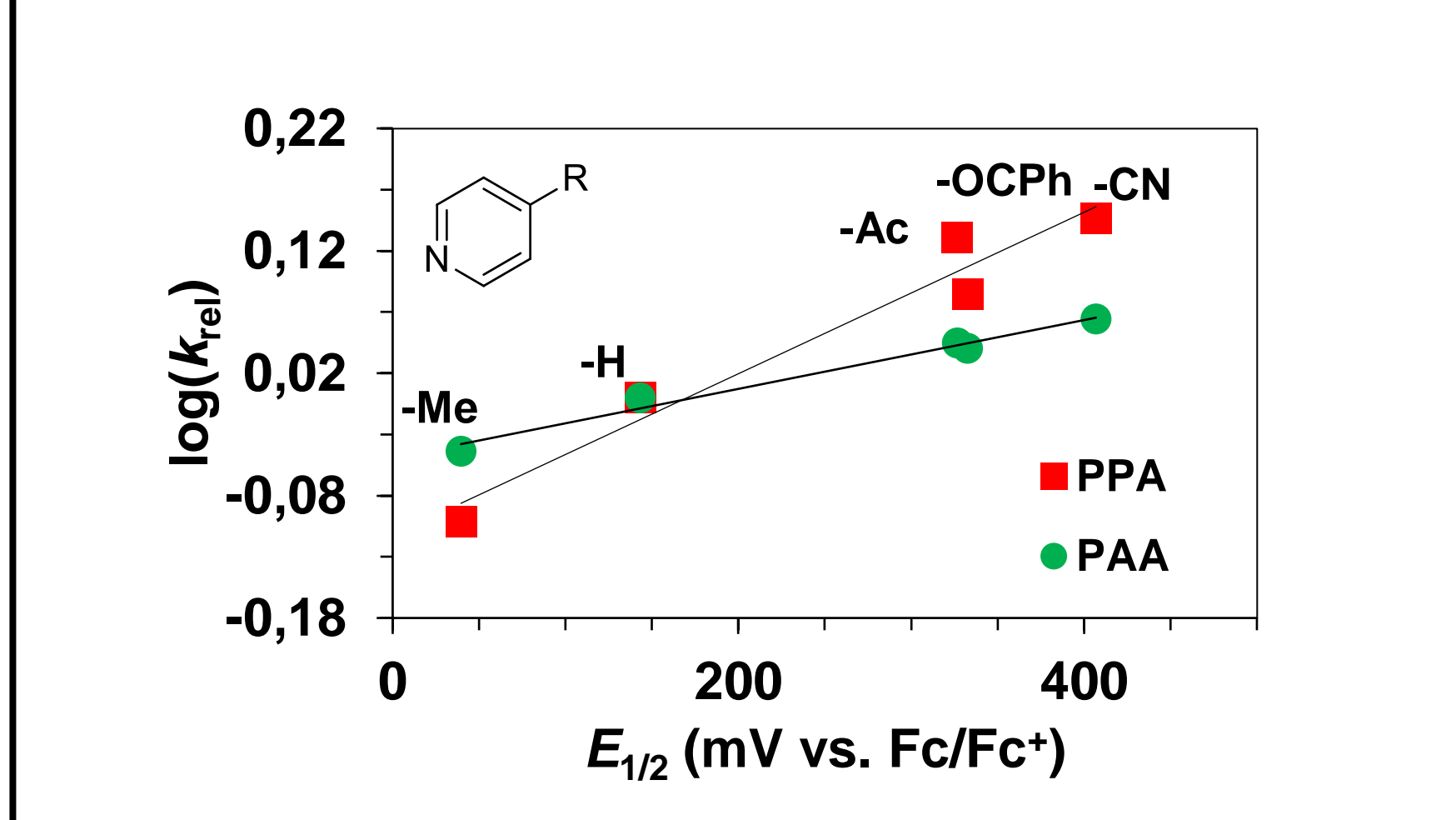
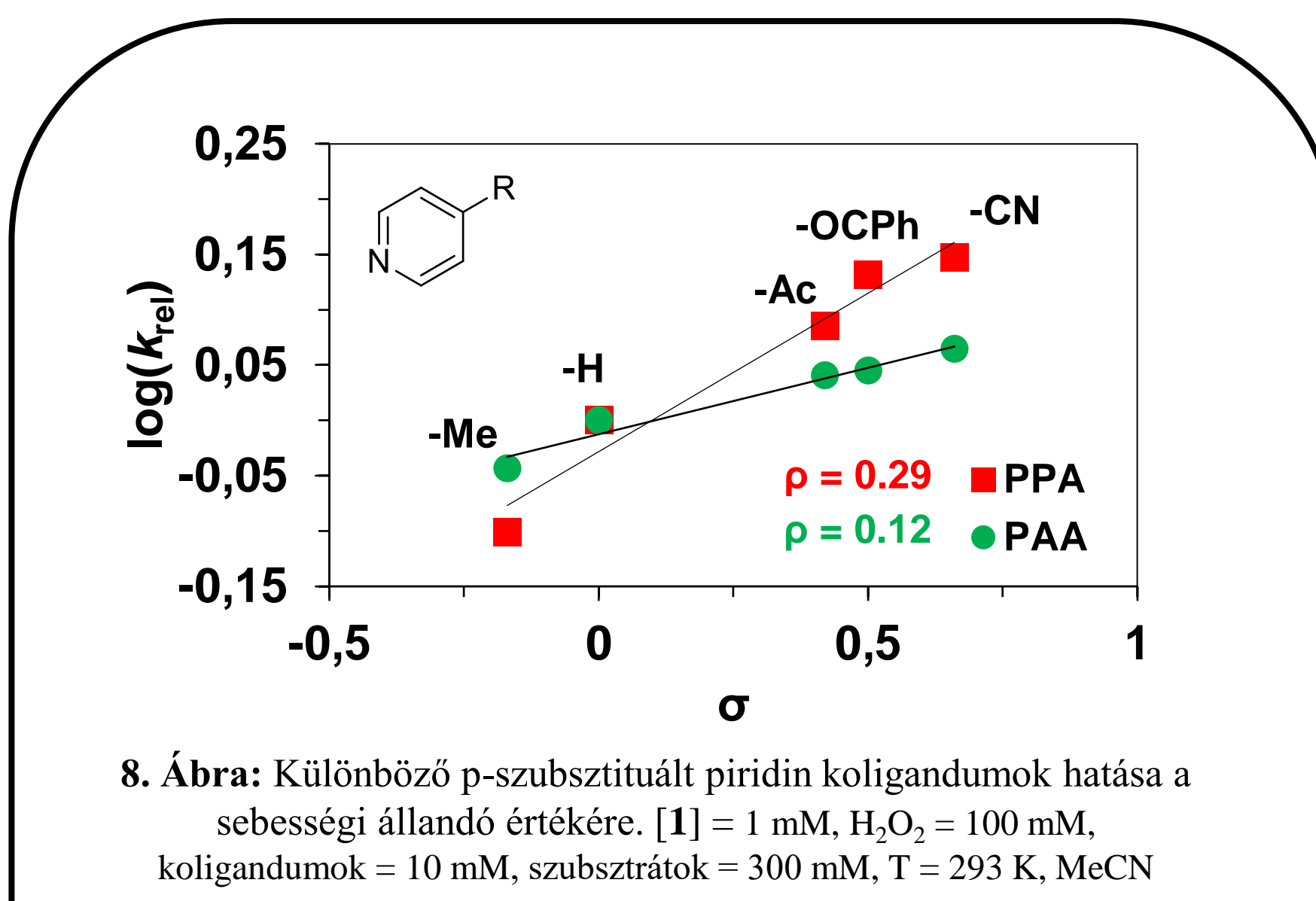
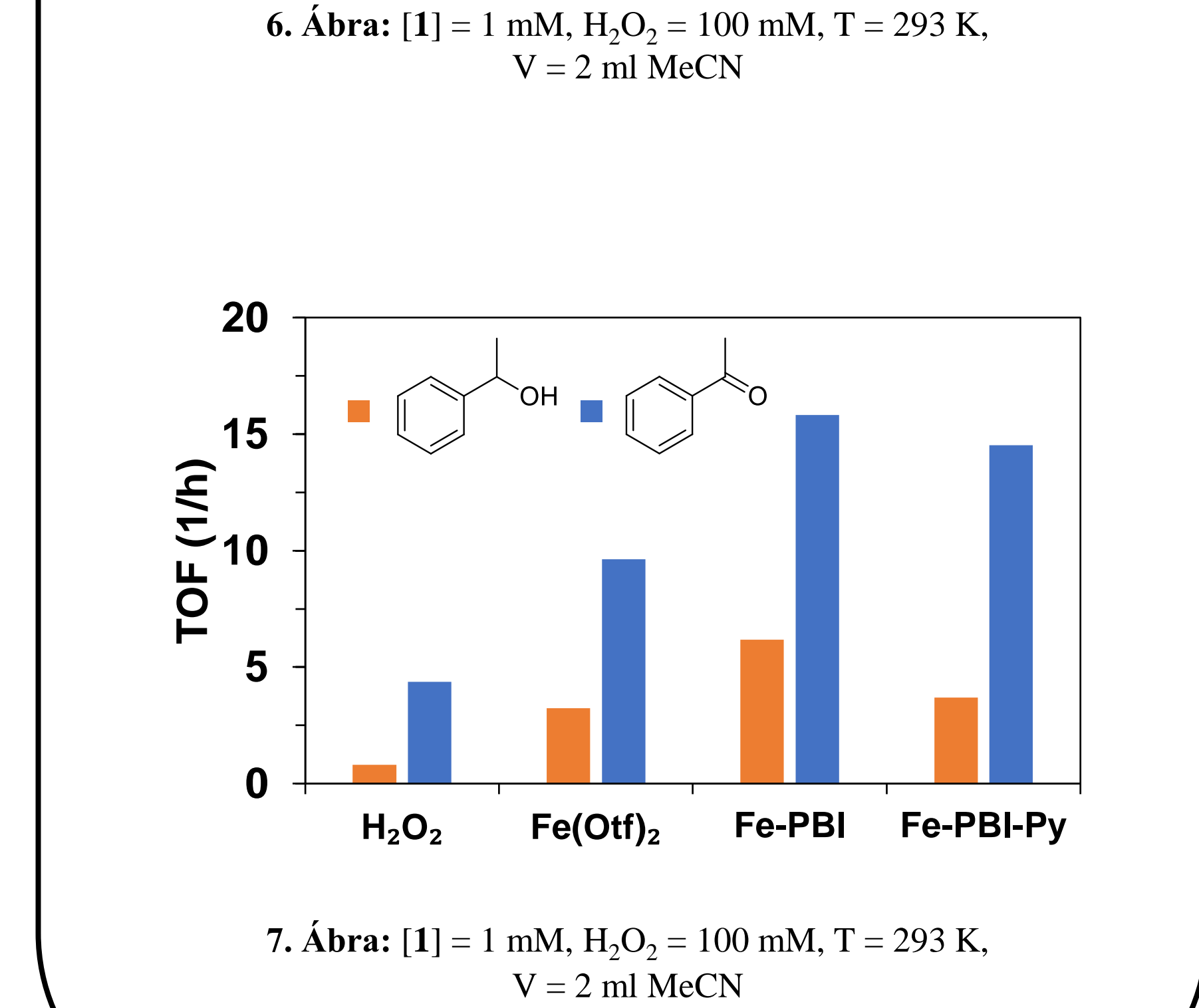
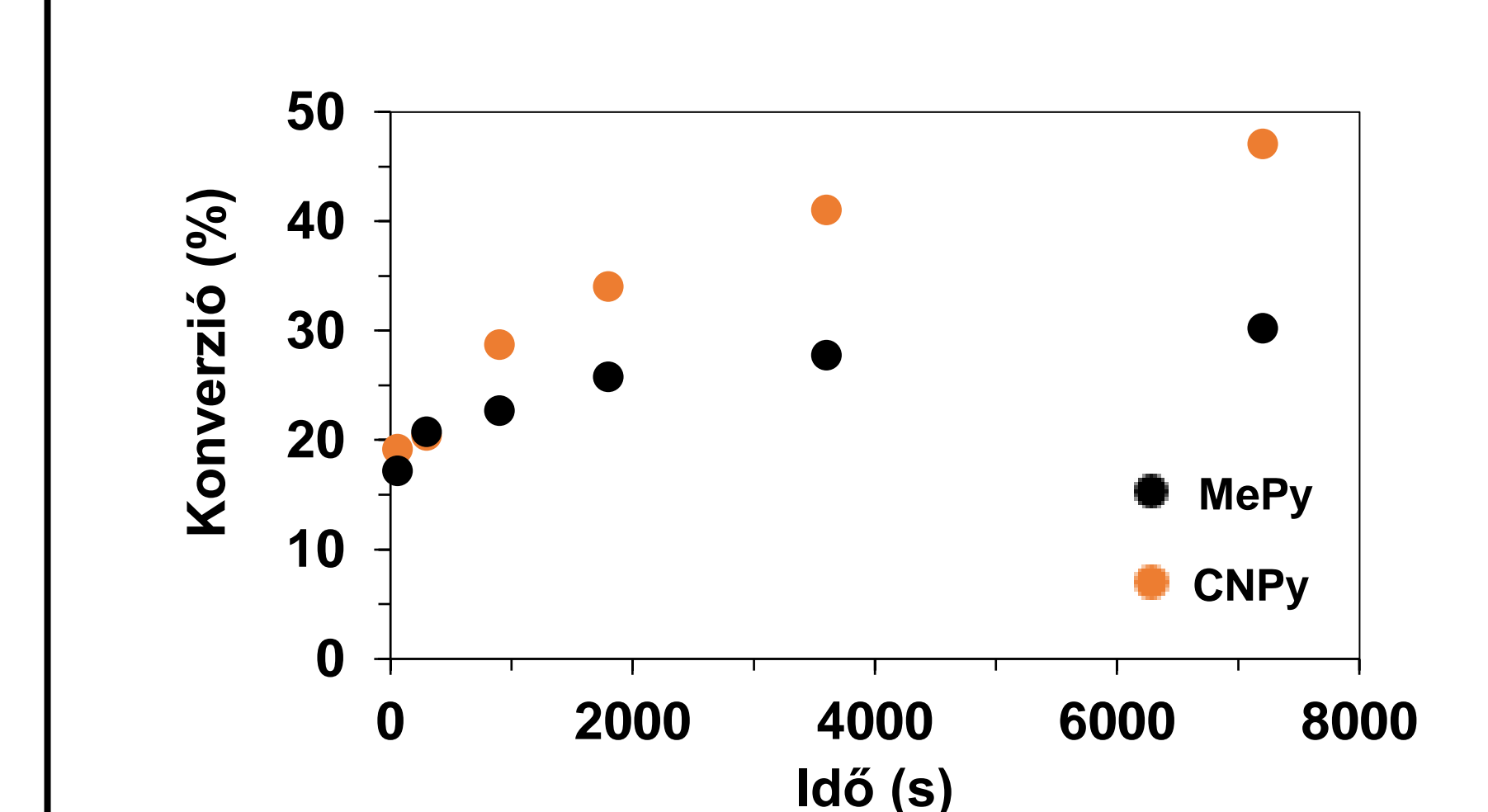
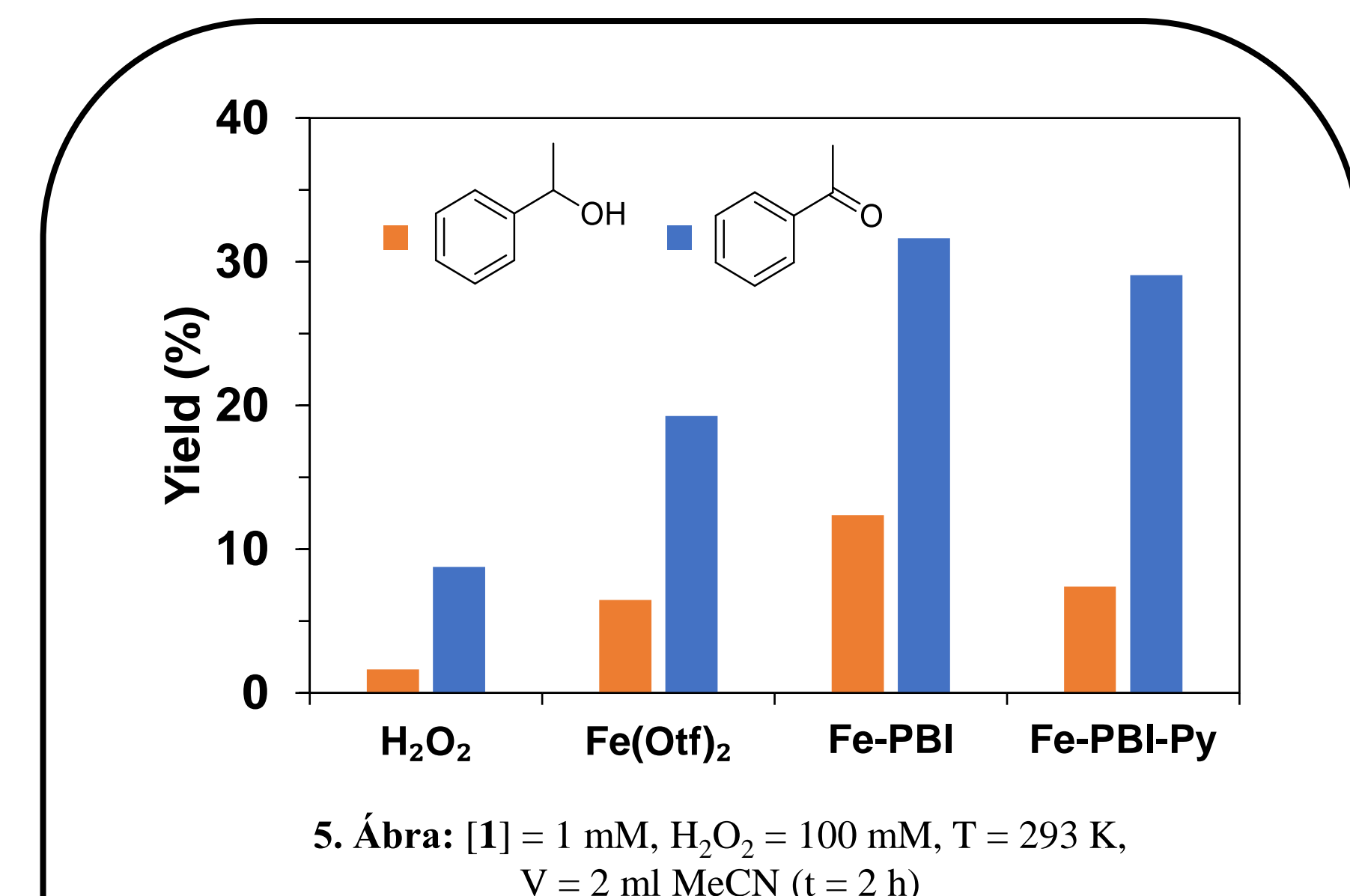


Bevezetés

Az enzimek olyan fehérjék, amelyek a szervezetben úgynevezett biokatalizátorként funkcionálnak, vagyis a lejátszódó kémiai reakciók sebességét gyorsítják azáltal, hogy jelentős mértékben csökkentik az aktiválási energiát. Az enzimfolyamatok roppant szelektívek, csak egy adott molekulatípussal reagálnak. Az enzimek ipari folyamatokban történő felhasználása, napjainkban igen intenzíven kutatott terület, de felépítésüket és általuk katalizált folyamatokat a jelenlegi technológiáinkkal nehézkesen tudjuk csak vizsgálni, viszont kevésbé bonyolult szerkezeti és működési modelleken keresztül sokkal egyszerűbben vizsgálhatjuk őket. [1] A különböző funkcionális enzimmodellek feltérképezésével van lehetőségünk, úgynevezett bioutánzó reakciókat kidolgozni, amelyek az enzimkatalizált folyamatok tulajdonságainak vizsgálatára alkalmasak. Az oxidoreduktázok, olyan enzimek, amelyek oxidálják a szubsztrátumot. [2] Az átmeneti fémeket tartalmazó oxidoreduktázok közös tulajdonsága, hogy reakciójuk során dioxigén használnak fel. A dioxigén aktiválását legegyszerűbben úgy fogalmazhatjuk meg, mint egy többlépéses elektronátadásos folyamat összesége. Így alakulhat ki a μ -1,2-peroxo-(Fe^{III})₂ intermedier, amelynek katalitikus tulajdonságát tudtam vizsgálni aldehidek oxidációs reakcióiban. [3]



Eredmények és értékelésük



Összefoglaló

Szakmai munkám során sikeresen előállítottam az (1) prekurzor komplexet, mint szintetikus enzimmodell. A komplexből *in situ* hoztam létre oxidálószerrel (H₂O₂) a katalízis során jelentős szerepet játszó reaktív intermediert, ekkor egy reaktív μ -1,2-peroxo-divas(III) részecske alakult ki, amelynek feltételezéseink alapján van egy szabad koordinációs helye. Ezt a koordinációs helyet igyekeztünk betölteni különböző szerkezetű és tulajdonságú koligandumokkal. Vizsgáltuk, hogy a koligandumok hogyan, miként befolyásolják az intermedier reaktivitását. A mérések során koligandumokként többféle para-szubsztituált piridint, eltérő gyűrűtárgyszámú és különböző heteroatommal rendelkező szerves molekulákat alkalmaztunk. Katalitikus vizsgálatokat hajtottunk végre, amelyeknél a kiindulási koncentrációk fém-komplex esetén 500 μ l 1 mM, oxidálószerrel 100 μ l 100 mM, szubsztrátnál PPA esetében 121 μ l 300 mM, PAA pedig 200 μ l 300 mM illetve koligandumnál 100 μ l 10 mM volt. A méréseket két órán át, 20 °C-on intenzív kevertetés mellett végeztem el, a termékeket GC-MS technikával azonosítottam és meghatározásra kerültek a konverzió értékek. A kapott hozamok alapján reaktivitási sorrendet állítottunk fel. A Hammett összefüggések alapján pedig reaktív elektrofil intermedier (Fe(IV)=O) kialakulását feltételeztük (13. Ábra).

Hivatkozások

- [1] Á. Kupán, J. Kaizer, G. Speier, M. Giorgi, M. Réglief, F. Pollreisz, J. Inorg. Biochem., 103, 389, (2009)
- [2] Kőrös, E., Bioszervetlen kémia, Gondolat Kiadó, Budapest 1980.
- [3] Kaizer, J.; Klinker, E. J.; Oh, N. Y.; Rohde, J.-U.; Song, W. J.; Stubna, A.; Kim, J.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., Jr. Nonheme Fe^{IV} O Complexes That Can Oxidize the C-H Bonds of Cyclohexane at Room Temperature. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 472–473.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük a támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak. (OTKA K142212, TKP-2021-NKTA-21)