

Szelektív metalloenzim-inspirált oxidációk

Selective metalloenzyme-inspired oxidations

TÖRÖK Patrik¹, Dr. KAIZER József¹

PANNON EGYETEM, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Bioszerves és
Biokoordinációs Kémia Kutatócsoport,
8200 Veszprém Egyetem u. 10,
e-mail: torok.patrik@phd.uni-pannon.hu

ABSTRACT

Most of the metalloenzymes containing a transition metal in their active center contain the peroxo-diiiron(III) intermediate, which is responsible for the catalysis of many important biochemical processes. An example is the cyanobacterial aldehyde deformylase oxygenase enzyme, which catalyzes the deformylation of long-chain fatty aldehydes. The reactivity of these intermediates is still poorly investigated. The activity of the essentially nucleophilic particle is influenced in many ways, for example by modifying its structure, using coligands with different electronic sending or withdrawing properties, or by changing the oxidation state of the central metal atoms. In our work, we used the previously detailed $[(PBI)_2(CH_3CN)Fe^{III}(\mu-O_2)Fe^{III}(CH_3CN)(PBI)_2]^{4+}$ as a model compound. We investigated the substitution of the readily replaceable CH_3CN ligand and its effect on reactivity with different coligands with monodentate N-donor atoms. The effect of equatorial ligands on the structure was investigated through changes in spectral and redox properties. The relationship between structure and reactivity was investigated through the stoichiometric deforming reaction of 2-phenyl-propionaldehyde. Based on the results of the reaction kinetic measurements, the used coligands influence the reactivity of the peroxo-diiiron(III) intermediate through the electron availability of the central metal atom. This is also supported by the linear relationship between the redox potential and reaction rate values.

Keywords: enzyme, oxidation, redox potential, intermediate

ÖSSZEFOGLALÓ

Az aktív centrumukban átmentifémet tartalmazó metalloenzimek nagyrészt fordul elő a peroxo-divas(III)-intermedier, amely számos fontos biokémiai folyamat katalíziséért felel. Ilyen például a cianobakteriális aldehyd deformiláz oxigenáz enzim, amely a hosszúszenlancú zsíraldehydek deformilázását katalizálja. Ezen intermedierek reaktivitása még kevésbé vizsgált. Az alapvetően nukleofil karakterű részecske aktivitását számos módon befolyásolhatjuk, például a szerkezetének módosításával, különböző elektronküldő vagy -szívó tulajdonságú koligandumok segítségével, vagy a központi fématomok oxidációs állapotának megváltoztatásával. Munkánk során a már korábban részletesen karakterizált $[(PBI)_2(CH_3CN)Fe^{III}(\mu-O_2)Fe^{III}(CH_3CN)(PBI)_2]^{4+}$ -t használtuk modellvegyületként. Vizsgáltuk a könnyen lecserélhető CH_3CN ligandum helyettesítését és annak reaktivásra gyakorolt hatását, különböző egyfogú N-donoratommal rendelkező koligandumokkal. Az ekvatoriális ligandumok szerkezetre gyakorolt hatását a spektrális és redoxi sajátságok megváltozásán keresztül vizsgáltuk. A szerkezet és a reaktivitás közötti kapcsolatot a 2-fenil-propionaldehyd sztöchiometrikus deformilázási reakcióján keresztül vizsgáltuk. A reakciókinetikai mérések eredményei alapján az alkalmazott koligandumok a központi fématom elektronellátottságán keresztül befolyásolják a peroxo-divas(III)-intermedier reaktivitását. Ezt a redoxpotenciál és a reakciósebesség értékek közti lineáris összefüggés is alátámasztja.

Kulcsszavak: enzim, oxidáció, redoxpotenciál, intermedier

Köszönetnyilvánítás: Köszönjük a támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (OTKA K142212, TKP-2021-NKTA-21). A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-2 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.