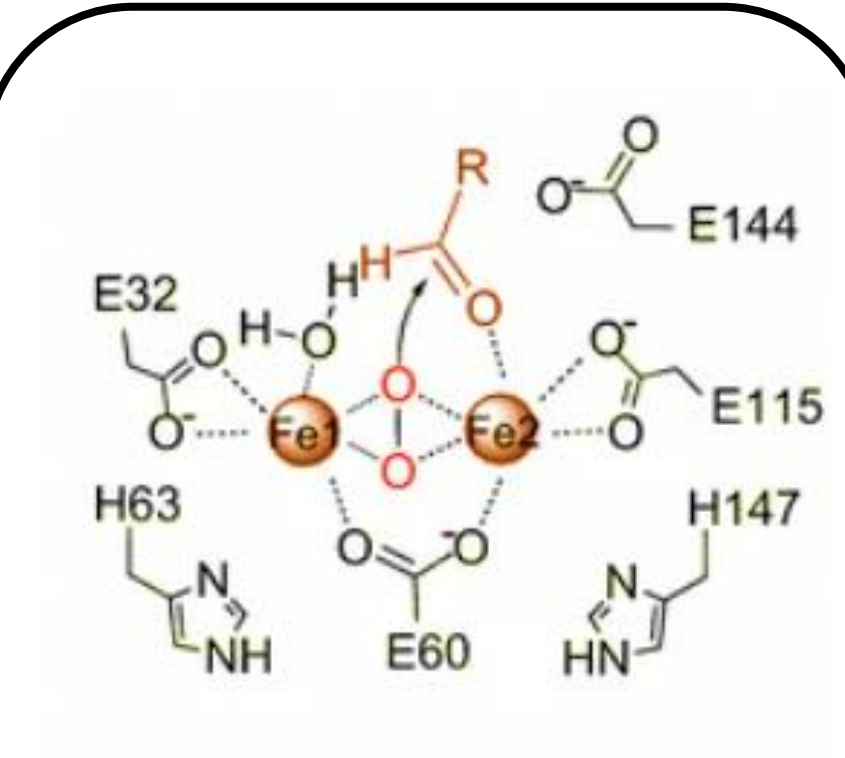
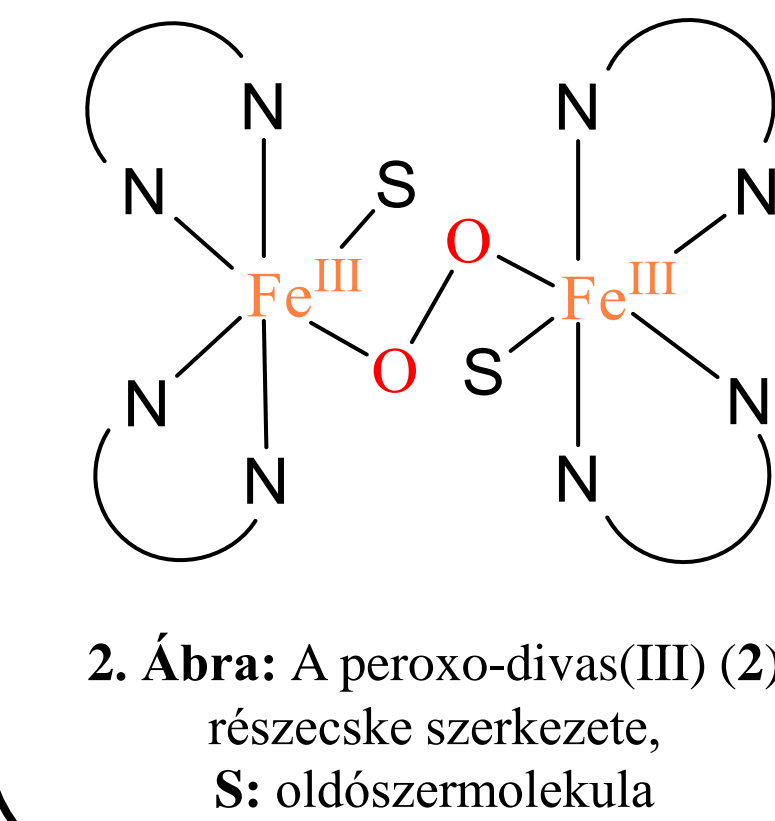


## Bevezetés

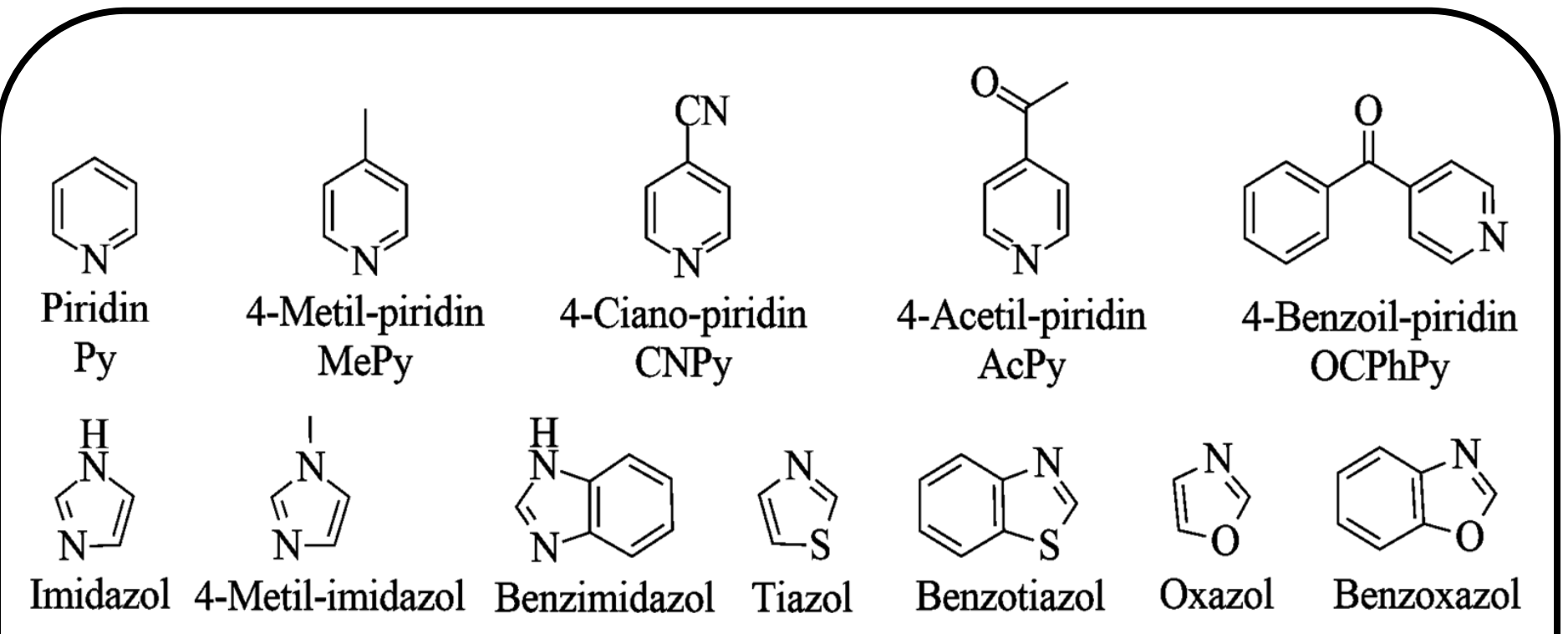
Az enzimek olyan fehérjék, amelyek a szervezetben úgynevezett biokatalizátorként funkcionálnak. Az enzimek ipari folyamatokban történő felhasználása, napjainkban igen intenzíven kutatott terület. A cianobaktériumok által is használt aldehyd-deformilező-oxigenáz enzim (cADO) a hosszú szénláncú aldehydek alkánokká történő átalakítását végzi. A bogarak például a szárnyaikra a vízszítító waxanyagot szintén ezen enzim segítségével választják ki [1]. Az iparban, pedig bioüzemanyag gyártására tudnánk hasznosítani. Mivel szerkezetüket és az általuk katalizált folyamatokat a jelenlegi technikákkal nehézkesen tudjuk csak vizsgálni, ezért a kevésbé bonyolult szerkezeti és működési modelljeiken keresztül próbálunk róluk hasznos információt nyerni [2]. Az irodalomban azt feltételezik, hogy az enzimreakció fő lépése a reaktív  $\mu$ -1,2-peroxo-divas(III) intermedien keresztül játszódik le, ennek érdekében a kutatócsoportunkban egy hasonló intermediert próbáltunk generálni. A munkám során egy vas(II)-központi atommal rendelkező prekursor komplexet használtam, a  $[(Fe^{II}(2^-(2\text{-piridil})\text{-benzimidazol})_3)(CF_3SO_3)_2]$ -t (1), amelyben a központi fémiont három kétfogú nitrogén donoratommal rendelkező ligandum vesz körül. Ebből a komplexből H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> segítségével generáltam a  $\mu$ -1,2-peroxo-divas(III) intermediert (2) szintetikus szerkezeti modellként. A részecske szerkezetét több módszerrel is azonosítottuk, többek között Rezonancia-Raman, UV-Vis, valamint ESI-MS mérésekkel [3]. A prekursor komplex, mint katalizátor és a generált peroxo-intermedier segítségével katalitikus és sztöchiometrikus reakciókat dolgoztunk ki az aldehydek deformilezésére, amelyek összevetésével javaslatot tettünk az enzimreakció mechanizmusára.



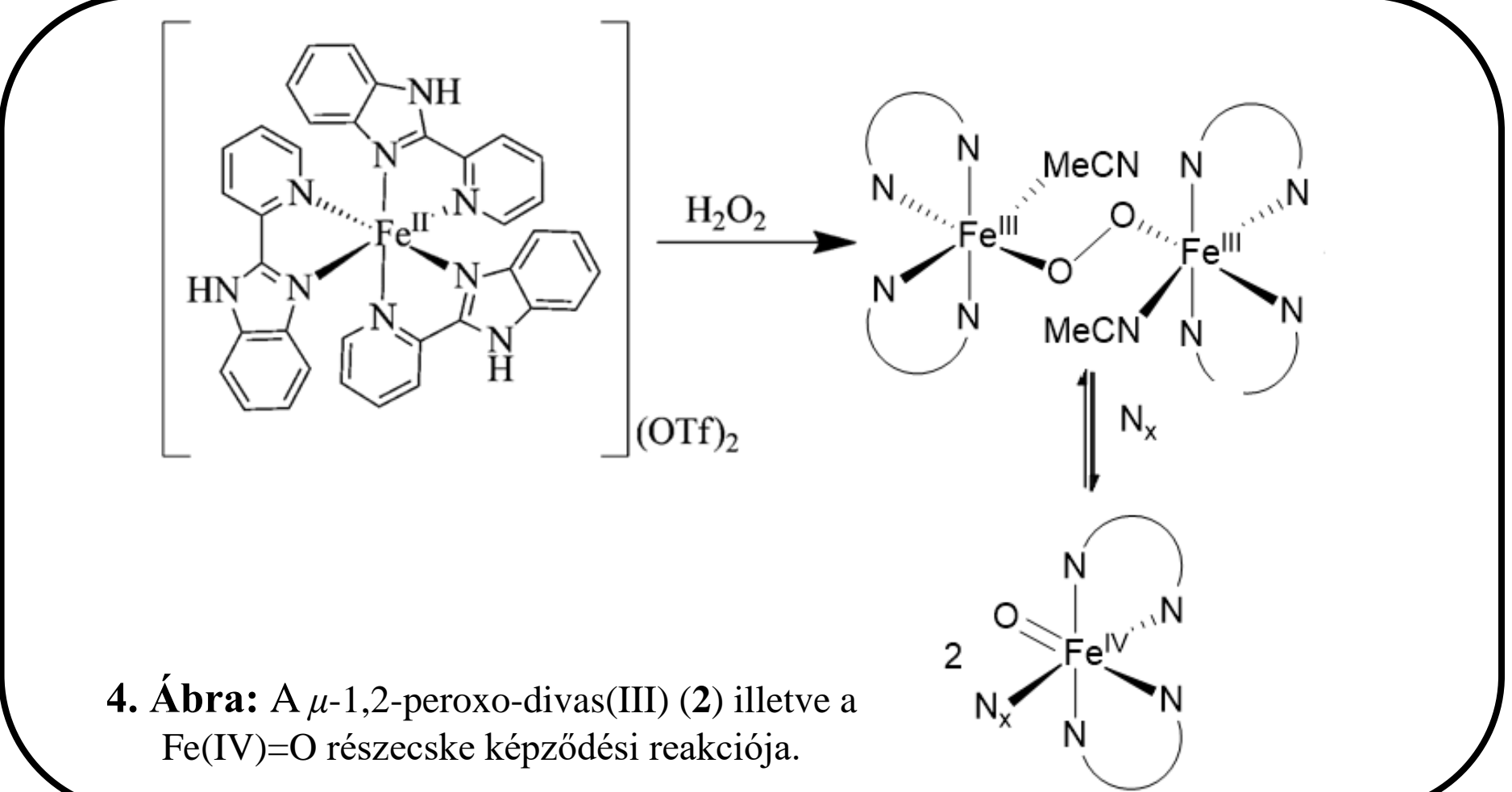
1. Ábra: A cADO aktív centruma [1].



2. Ábra: A peroxo-divas(III) (2) részecske szerkezete, S: oldószermolekula

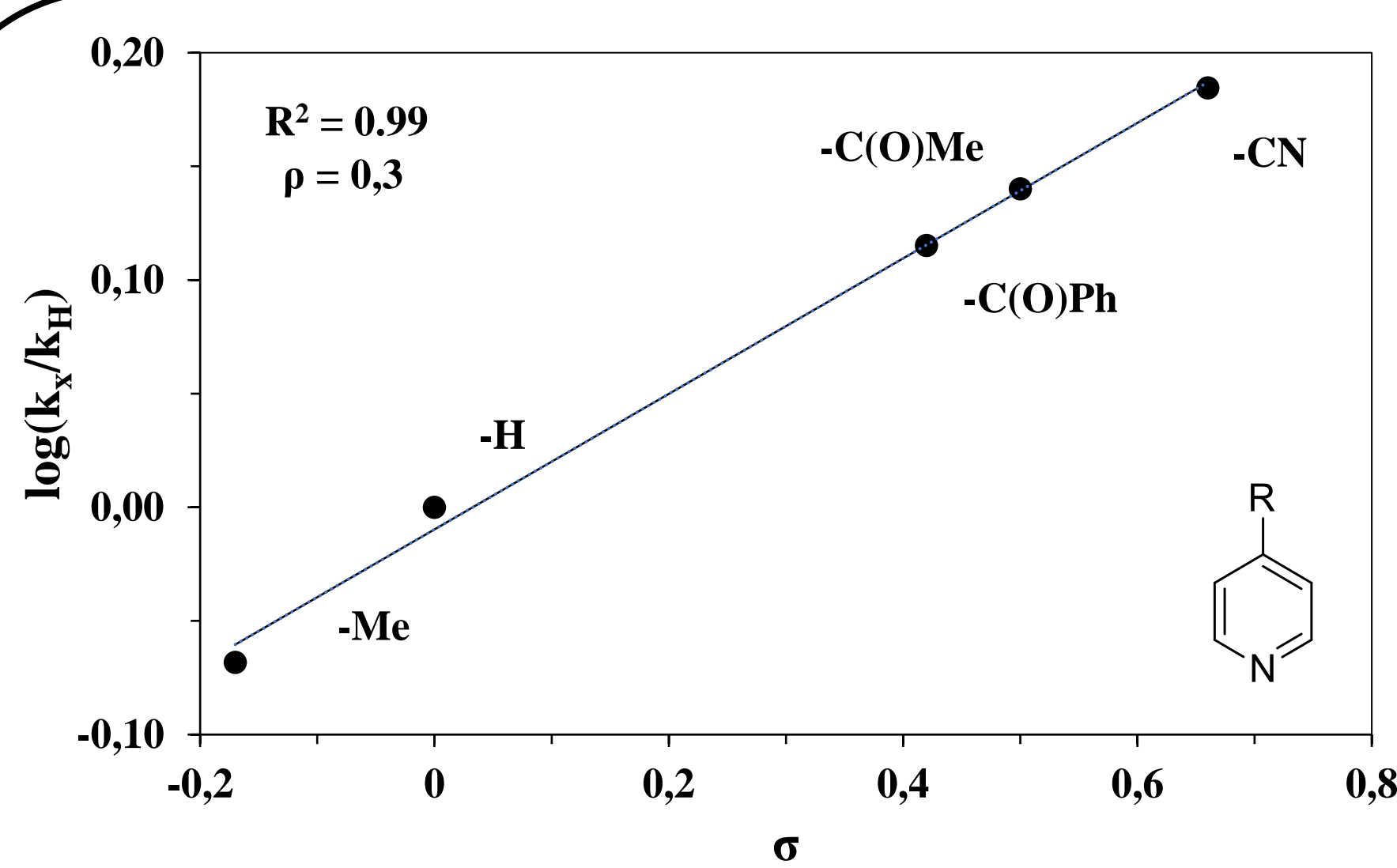


3. Ábra: A mérések során felhasznált heterociklusos koligandumok.

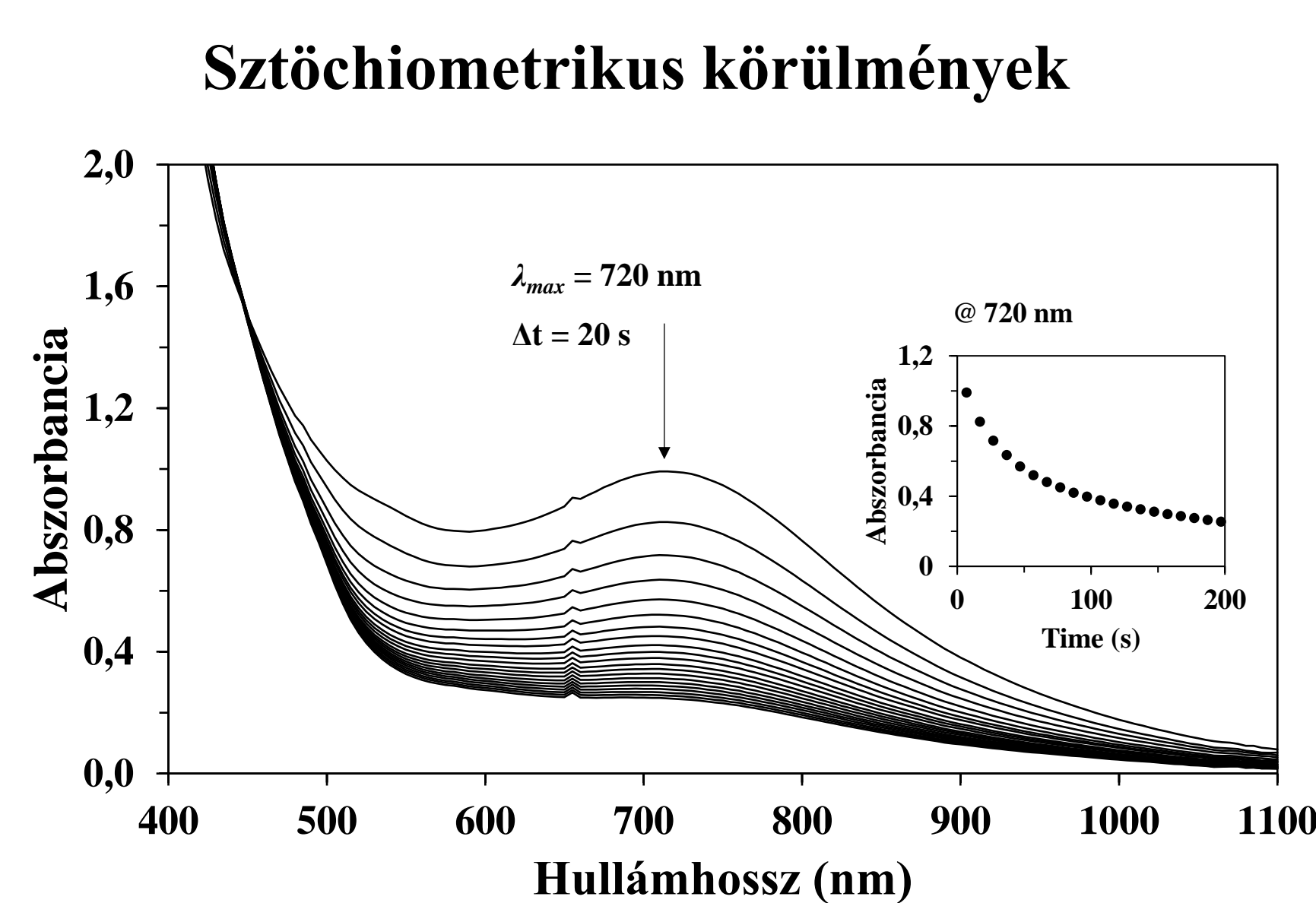


4. Ábra: A  $\mu$ -1,2-peroxo-divas(III) (2) illetve a Fe(IV)=O részecske képződési reakciója.

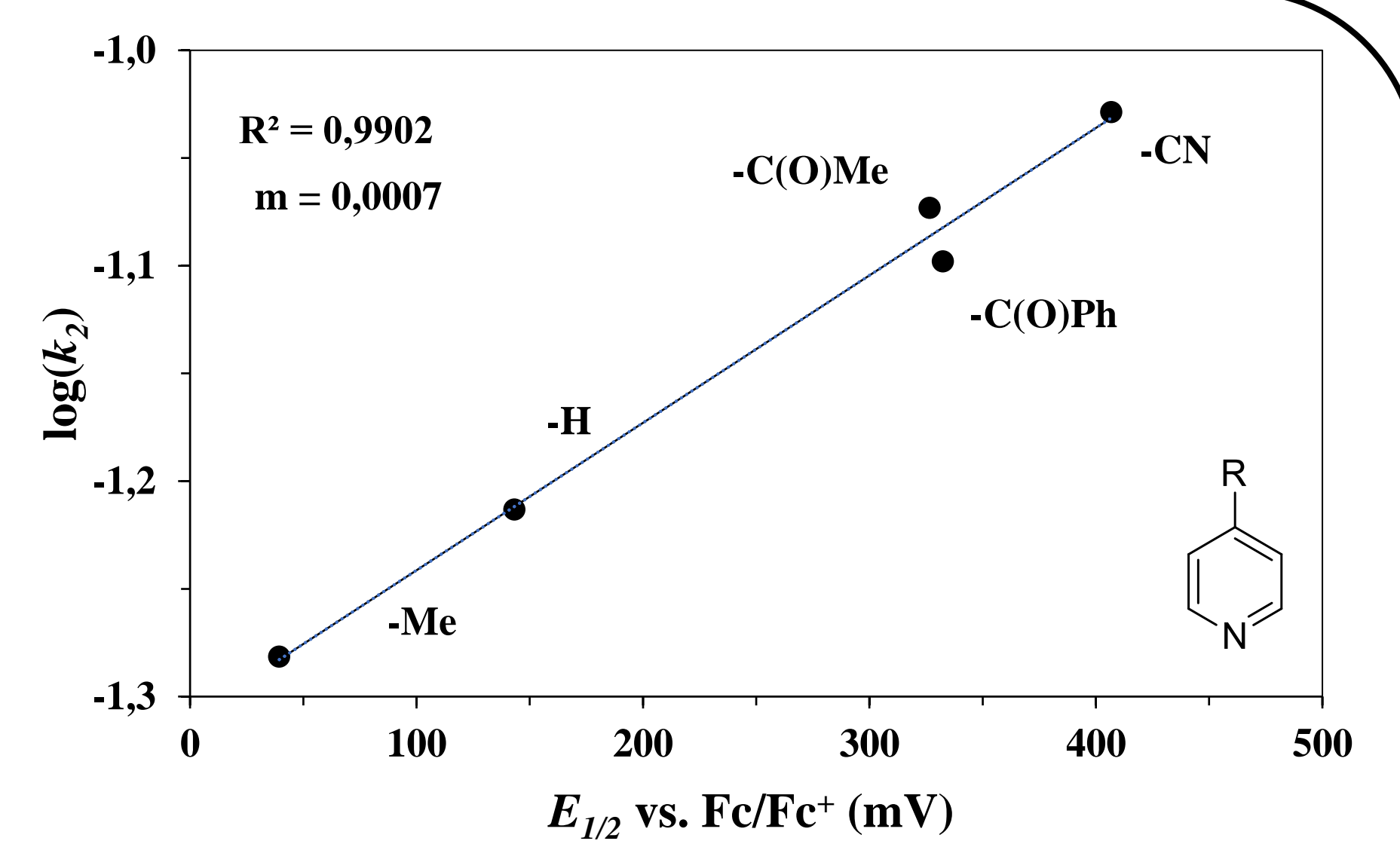
## Eredmények és értékelésük



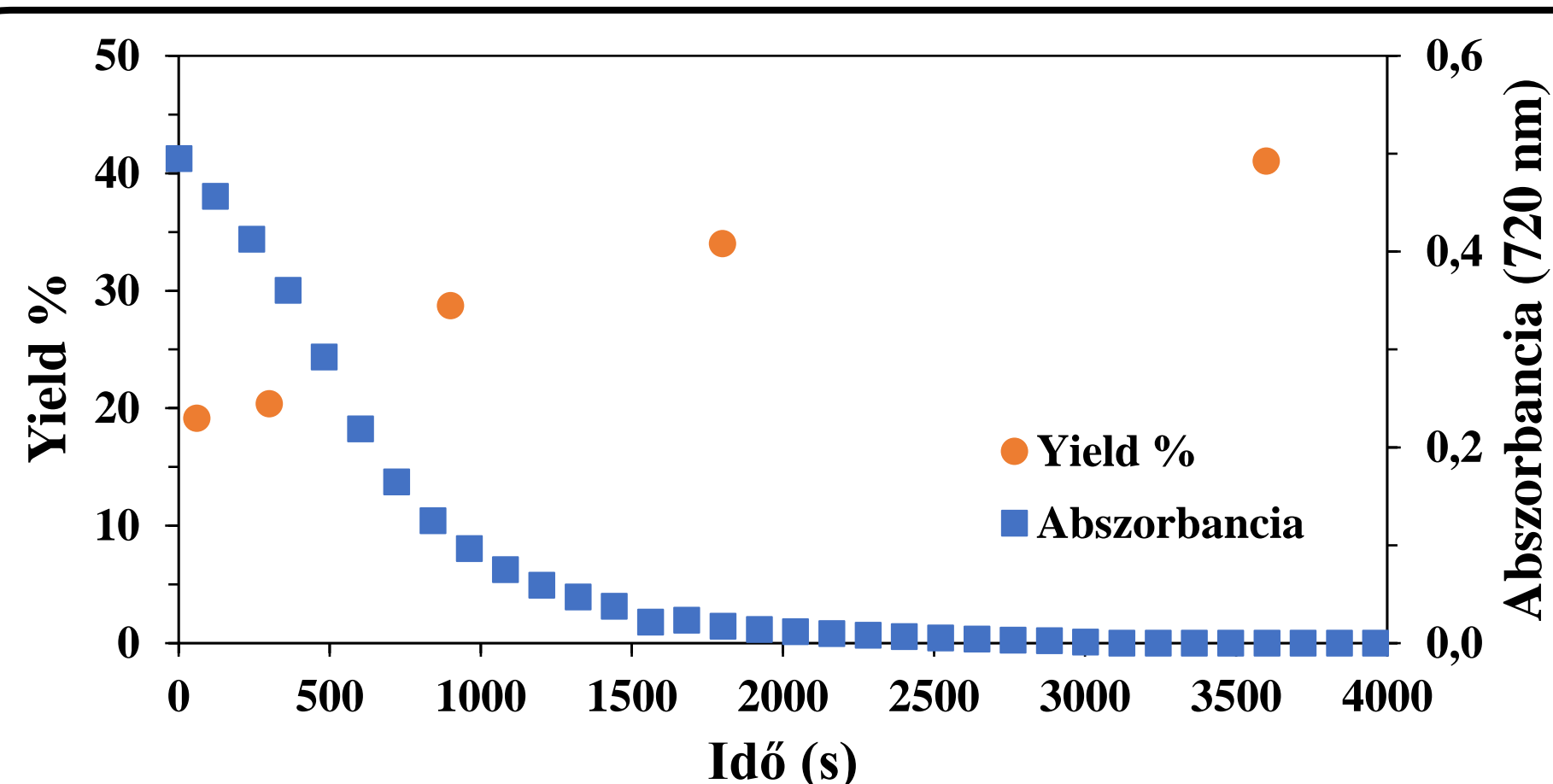
5. Ábra: (2) = 0.5 mM, [koligandum] = 10 mM, [PPA] = 50-200 mM, T = 293 K, MeCN



6. Ábra: (2) = 0.5 mM, [CN-Py] = 10 mM, [PPA] = 200 mM, T = 293 K, MeCN



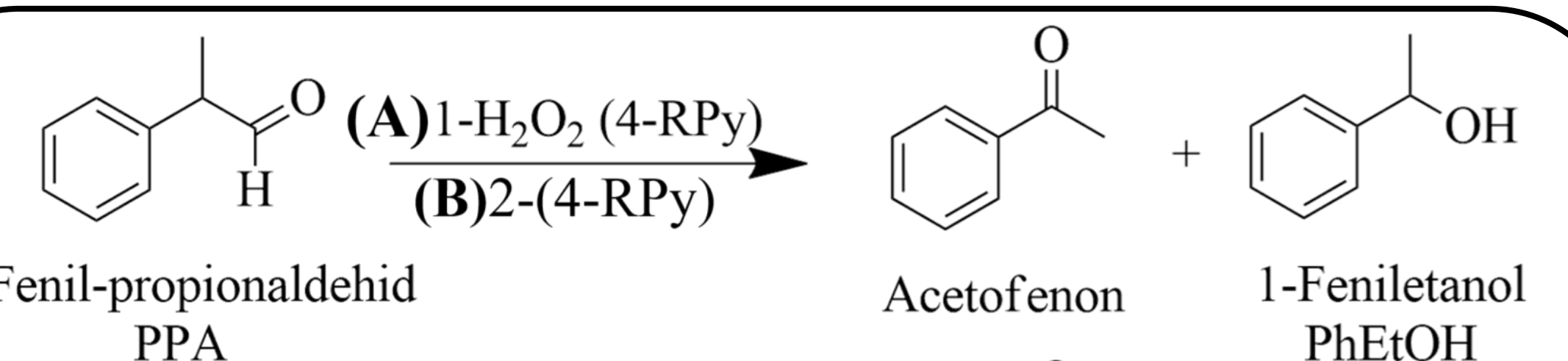
7. Ábra: (2) = 1 mM, [koligandum] = 10 mM, [PPA] = 100 mM, T = 293 K, MeCN



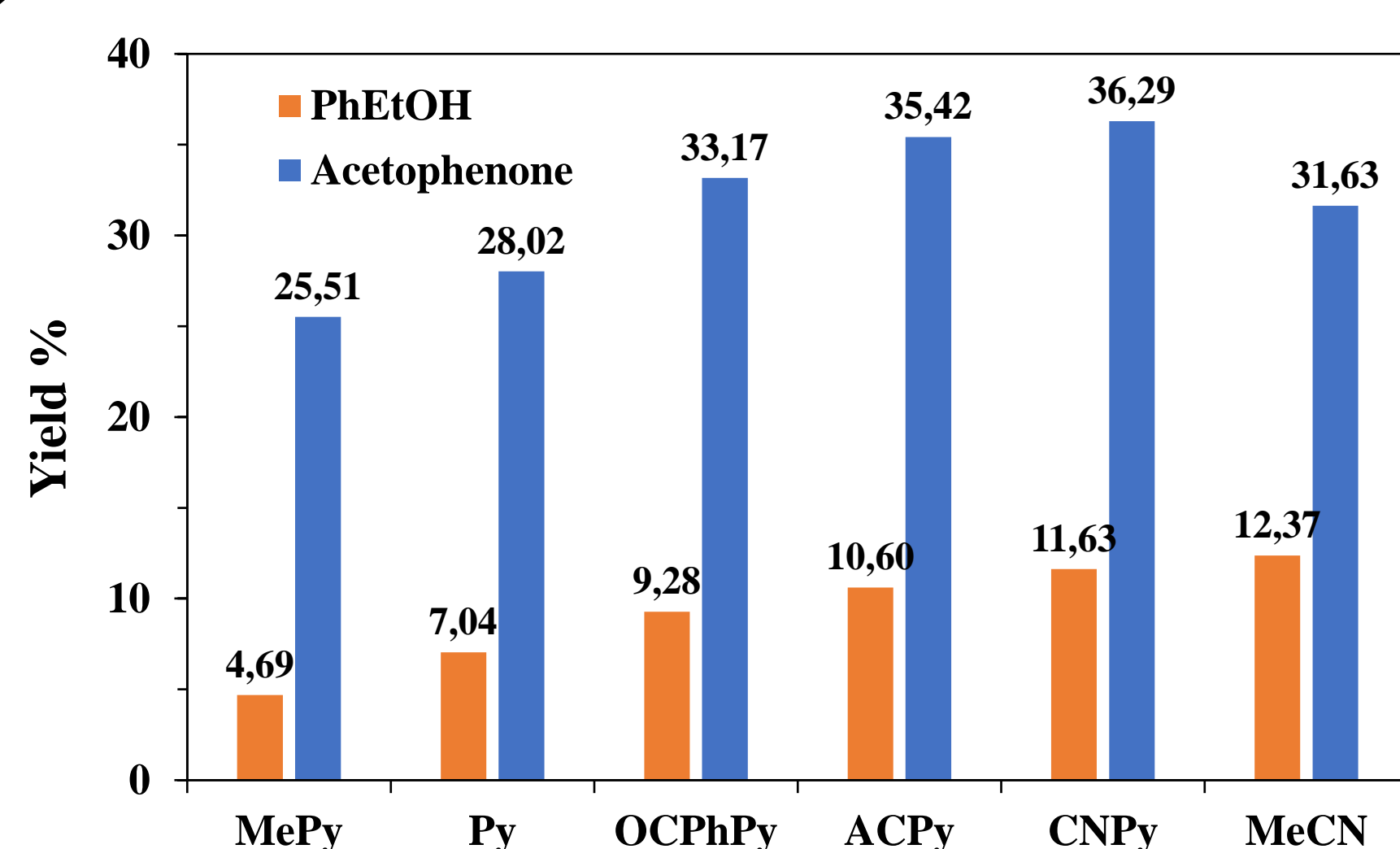
8. Ábra: (1) = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mM, [PPA] = 300 mM, [koligandum] = 10 mM, T = 293 K, V = 2 ml MeCN.

### Katalitikus körülmények

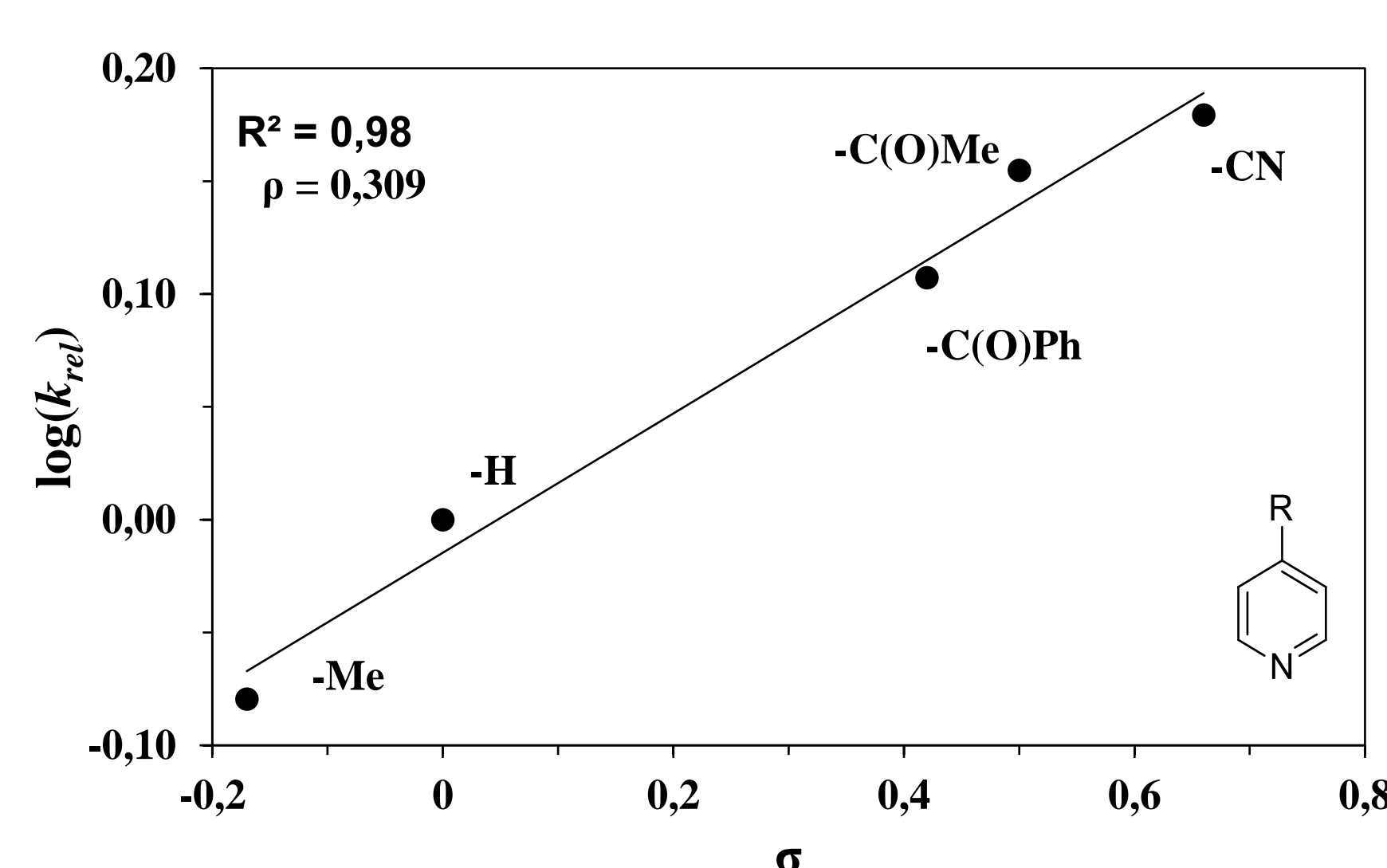
$$k_{ret} = \frac{\log\left(\frac{c_v}{c_k}\right)}{\log\left(\frac{c_{vH}}{c_{kH}}\right)}$$



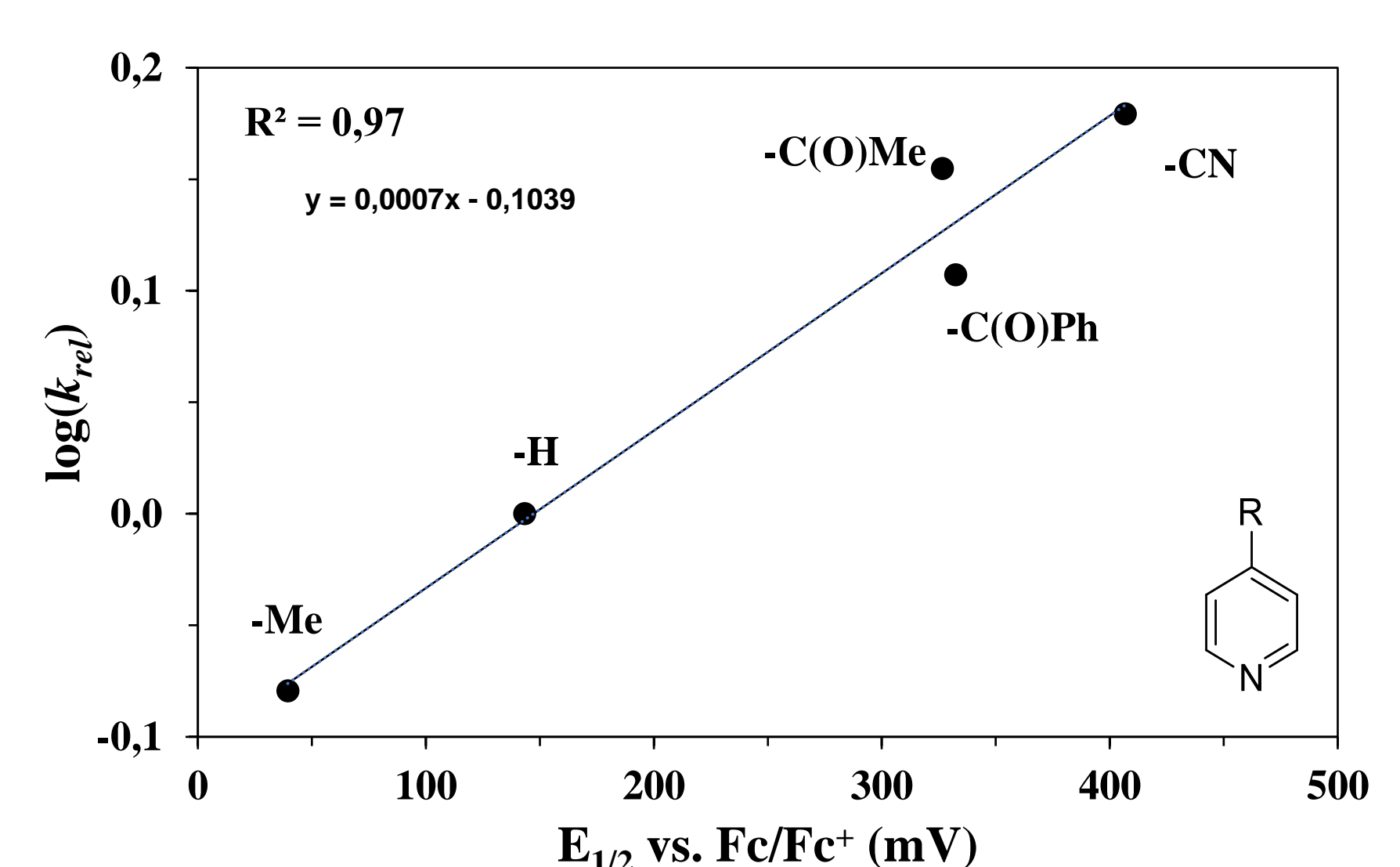
	$\rho$	$\log(k)$ vs. $E_{1/2}$
Katalitikus (A)	0,309	0,00071
Sztöchiometrikus (B)	0,3	0,00068



10. Ábra: (1) = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mM, [koligandum] = 10 mM, [PPA] = 300 mM, T = 293 K, MeCN.



11. Ábra: (1) = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mM, [koligandum] = 10 mM, [szubsztrát] = 300 mM, T = 293 K, MeCN



12. Ábra: (1) = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mM, [koligandum] = 10 mM, [szubsztrát] = 300 mM, T = 293 K, MeCN

## Összefoglaló

Az előállított prekursor komplexből (1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> felhasználásával *in situ* generáltuk a peroxo-divas(III) (2) intermediert, majd a két komplex felhasználásával sztöchiometrikus és katalitikus oxidációs reakciókat dolgoztunk ki modellszubsztrátként 2-fenil-propionaldehydet választva. Párhuzamos UV-Vis és GC mérésekkel igazoltuk, hogy a sztöchiometrikus reakcióhoz hasonlóan a  $\mu$ -1,2-peroxo-divas(III) intermedier a katalitikus reakcióban is jelen van, illetve annak kulcsfontosságú szerepe van. Mivel az intermedier szabad koordinációs hellyel rendelkezik [4], ezt a koordinációs helyet igyekeztünk betölteni különböző szerkezetű és tulajdonságú koligandumokkal (para-szubsztituált piridinek és eltérő gyűrűtágszámú és különböző heteroatommal rendelkező heteroaromások), hogy vizsgáljuk azok reaktivitására gyakorolt hatását. A kapott hozamok alapján reaktivitási sorrendet állítottunk fel. A Hammett összefüggések alapján reaktív elektrofil Fe(IV)=O intermedier kialakulását feltételeztük, amely a képződő peroxo-intermedier homolitikus hasadásán keresztül értelmezhető. A sztöchiometrikus és katalitikus rendszerek összevetése alapján elmondható, hogy a 2 rendszer azonos intermedieren és azonos mechanizmuson keresztül vezethető le.

## Hivatkozások

- [1] Basri, R. S., Abd Rahman, R. N. Z. R., Kamarudin, N. H. A., & Ali, M. S. M. (2020). International Journal of Biological Macromolecules, 164, 3155-3162, (Jia, C., Li, M., Li, J., Zhang, J., Zhang, H., Cao, P., ... & Chang, W. (2015). Protein & cell, 6(1), 55-67.)
- [2] Kripli, B., Csendes, F. V., Török, P., Speier, G., & Kaizer, J. (2019). Chemistry—A European Journal, 25(63), 14290-14294.
- [3] Török, P., Lakk-Bogáth, D., Unjaroen, D., Browne, W. R., & Kaizer, J. (2024). Journal of Inorganic Biochemistry, 112620.

## Köszönetnyilvánítás

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