

PANNON EGYETEM



**NEM-HEM VASTARTALMÚ MODELLEK
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS GYAKORLATI ALKALMAZÁSAI**

DOI:10.18136/PE.2018.691

PhD DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Lakk-Bogáth Dóra
okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Kaizer József
egyetemi tanár, az MTA doktora

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Szerves Kémia Intézeti Tanszék

Veszprém

2018

NEM-HEM VASTARTALMÚ MODELLEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS GYAKORLATI ALKALMAZÁSAI

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Lakk-Bogáth Dóra

Készült a Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája
keretében.

Témavezető: Dr. Kaizer József

Elfogadásra javaslom (igen/nem)
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: (igen/nem)
.....
(aláírás)

Bíráló neve: (igen/nem)
.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el.

Veszprém,
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése
.....
az EDHT elnöke

KIVONAT

Az etilén egy növényi hormon, amely szabályozza a növekedést, a virágzást, serkenti a csírázást, az öregedést, a gyümölcserést és egyben stresszhormon is. A növényekben a bioszintézisének utolsó lépése az 1-aminociklopropán-1-karbonsav (ACCH) átalakítása, melyet az 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz (ACCO) enzim katalizál. Az ACCO funkcionális modelljeként gyűrűs és nyíltláncú aminosavak oxidációját vizsgáltuk hem- és nem-hem vastartalmú katalizátorokkal.

Az egymagvú nem-hem vastartalmú enzimek oxigénaktivációs folyamataiban gyakran képződik reaktív oxavas(IV) intermedier. Az elmúlt évtizedben számos nem-hem oxavas(IV) komplexet állítottak elő négy-, és ötfogú ligandumok segítségével. Nagy figyelmet kapott a nitrogénben gazdag ötfogú ligandumok koordinációs kémiája, amelyek stabilizálják a magas vegyértékű fém központokat, amelyek képesek hidrogén-, és oxigén-atom transzferrel (HAT, OAT) járó reakciókra. A nem-hem monovas-tartalmú enzimek szerkezeti modelljeként új királis ötfogú ligandumokat és vaskomplexeiket állítottuk elő, amelyeket prekursoroként használtunk királis oxavas(IV) intermedierek képzéséhez. Az oxavas(IV) komplexeket jellemeztük, és reaktivitásukat tanulmányoztuk HAT és OAT reakciókban.

A széleskörű alkalmazásoknak köszönhetően (gyógyszerek, herbicidek, polimerek előállítása) a szerves kémia egyik legfontosabb reakciója a ketonok *Baeyer-Villiger* oxidációja laktonokká vagy észterekké. Az ϵ -kaprolakton egyik legfőbb ipari előállítása a ciklohexanon oxidációja *m*-klór-perbenzoesavval. Ciklohexanon-származékok *Baeyer-Villiger* oxidációjára egy új katalitikus rendszert vizsgáltunk, amelyben katalizátorként egy nem-hem Fe(II)-komplexet, oxidálószerként dioxigént és redukálószerként aldehidszármazékokat használtunk.

ZUSAMMENFASSUNG

Ethylen ist ein Pflanzenhormon, das das Wachstum reguliert, die Blüte anregt oder hemmt, die Keimung, das Altern und die Fruchtreife stimuliert und das ist gleichzeitig ein Stresshormon. Der letzte Schritt der Ethylen-Biosynthese in Pflanzen ist die Transformation von 1-Aminocyclopropan-1-Carbonsäure (ACC), die durch das ACCO Enzym katalysiert wird. Als funktionelles Modell von ACCO wurde die Oxidation von cyclischen und offenkettigen Aminosäuren mit Häm und Nicht-Häm Eisenkatalysatoren untersucht.

Reaktive Oxo-Eisen(IV)-Intermediate werden oft in den Sauerstoffaktivierungsprozessen von einkernigen Nicht-Häm Eisen Enzymen gebildet. In den letzten zehn Jahren wurden mehrere Oxo-Eisen(IV) -Komplexe aus vier- und fünfzählige Liganden hergestellt. Stickstoffreiche fünfzählige Liganden stabilisieren hochvalente Metallzentren und sie sind in der Lage, Wasserstoff-, und Sauerstoffatomübertragungsreaktion durchzuführen. Als Strukturmodell für einkernigen Nicht-Häm Eisen Enzym wurden neue chirale fünfzählige Liganden und Eisenkomplexe hergestellt, die als Vorstufen zur Bildung chiraler Oxo-Eisen(IV) Verbindungen verwendet wurden. Die Oxo-Eisen(IV)-Komplexe wurden charakterisiert und ihre Reaktivität in HAT- und OAT-Reaktionen untersucht.

Aufgrund der großen Anwendungsbreite ist eine der wichtigsten Reaktionen der organischen Chemie die *Baeyer-Villiger* Oxidation von Ketonen zu Lactonen oder Estern, wie die Herstellung von Medikamenten, Herbiziden, Polymeren. Die Oxidation von Cyclohexanon mit *m*-Chlorperbenzoesäure ist eine der wichtigsten industriellen Produktion von ϵ -Caprolacton. Ein neues katalytisches System wurde für eine *Baeyer-Villiger* Oxidation von Cyclohexanon-derivaten verwendet, bei dem ein Nicht-Häm Eisen(II) Komplex als Katalysator, Dioxid als Oxidationsmittel, und Aldehyde als Reduktant verwendet wurden.

ABSTRACT

Ethylene as a plant hormone accelerates the ripening of fruits, and affects the blooming of plants. It influences the germination of seeds and the sprouting of bulbs and tubers and it is a stress hormone. The last step in the biosynthesis of ethylene is the transformation of 1-amino-cyclopropane-1-carboxylic-acid (ACC), which is catalyzed by ACC-oxidase (ACCO). The oxidation of cyclic and open chain amino acids were investigated with heme and nonheme iron catalysts, as the functional models of ACCO.

Reactive oxoiron(IV) intermediates are often formed in the oxygen activation processes of mononuclear nonheme iron-containing enzymes. Over the past decade, many nonheme oxoiron(IV) complexes have been prepared stabilized with a wide range of tetradentate and pentadentate ligands. The coordination chemistry of nitrogen-rich pentadentate ligands has received much attention. These ligands have demonstrated the ability to stabilize high-valent metal centers, and participate in hydrogen atom transfer (HAT) and oxygen atom transfer (OAT) reactions. As a synthetic model of nonheme monoiron enzymes, a new chiral pentadentate ligand and its Fe(II) complex were synthesized, characterized and investigated in HAT and OAT reactions.

The *Baeyer-Villiger* oxidation of ketones to lactones or esters is one of the main reaction in organic chemistry owing to very wide range of possible applications, for example in the production of polymers, pharmaceuticals and herbicides. The most important industrial process for the production of ϵ -caprolactone is the oxidation of cyclohexanone with *m*-chloroperoxybenzoic acid. A novel catalytic method for the *Baeyer-Villiger* oxidation of cyclohexanone derivatives has been investigated, with nonheme iron(II) complex as catalyst, aldehydes as reductant and dioxygen as oxidant.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok témavezetőmnek, Dr. Kaizer József egyetemi tanárnak, aki mindvégig figyelemmel kísérte a munkámat és szakmai tanácsaival segítette dolgozatom elkészülését. Köszönettel tartozom Dr. Baráth Gábornak, Dr. Kripli Balázsnak, Dr. Csonka Róbernek és Szávuly Miklós PhD hallgatónak, akik tanácsaikkal hozzájárultak szakmai fejlődésemyhez és segítettek kísérleti munkám során. Köszönet illeti Dr. Michel Giorgit a röntgenkrisztallográfiai mérésekért, Dr. Lázár Károlyt a Mössbauer spektroszkópiái mérésekért és Dr. Radu Silaghi-Dumitrescut az elméleti számításokért. Köszönöm a Pannon Egyetem Szerves Kémia Intézeti Tanszéke minden dolgozójának önzetlen segítségét. Külön köszönet illeti a családomat, akik mindvégig támogatták és segítették tanulmányaimat.

1 TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS	11
2	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
2.1	Az enzimek	2
2.2	A 2-hisztidin-1-karboxilát faciális triád motívum.....	4
2.3	Az α -ketoglutarát függő enzimek	6
2.4	1-Amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz (ACCO) enzim és modellreakciói....	11
2.5	Szerkezeti modellek: S=1-es spinállapotú oxovas(IV) modellvegyületek.....	14
2.6	Szerkezeti modellek: S=2-es spinállapotú oxovas(IV) modellvegyületek.....	19
2.7	Funkcionális modellek: Oxidációs reakciók mechanizmusa oxovas(IV) komplexekkel.....	22
2.8	A nem-hem oxovas(IV) komplexek reaktivitása	26
2.9	Enantioszelektív reakciók kidolgozása és vizsgálata	27
2.10	<i>Baeyer-Villiger</i> oxidáció	27
3	CÉLKITŰZÉSEK	30
4	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉSÜK	31
4.1	Hem- és nem-hem vastartalmú 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz modellek összehasonlítása	31
4.2	Új, nem-hem oxovas(IV) komplexek előállítása ötfogú királis ligandumokkal, jellemzésük és részletes vizsgálatuk különböző szubsztrátumokkal való reakciókban	40
4.3	Ciklikus ketonok oxovas(IV)-által katalizált <i>Baeyer-Villiger</i> oxidációja	62
5	ÖSSZEFOGLALÁS	75
6	KÍSÉRLETI RÉSZ.....	77
6.1	Vastartalmú komplexek előállítása és azonosítása.....	77
6.2	Reakciókinetikai mérések	80
7	IRODALOMJEGYZÉK.....	83
8	FÜGGELÉK	91

RÖVIDÍTÉSEK

13-TMC	1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciklotridekán
2,3-DMB	2,3-dimetil-bután
ACBH	1-amino-ciklobután-1-karbonsav
ACCH	1-amino-ciklopropán-1-karbonsav
ACCO	1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz
ACHH	1-amino-ciklohexán-1-karbonsav
ACPH	1-amino-ciklopentán-1-karbonsav
AcrH2	10-metil-9,10-dihidroakridin
ACV	δ -(<i>L</i> - α -aminoadipil)- <i>L</i> -ciszteinil- <i>D</i> -valin
AIBH	2-amino-izovajsav
AscH ₂	aszorbinsav
asN2Py2Q	1,2-di-(2-piridil)- <i>N,N</i> -bisz(2-metilkinolil)-etán-1-amin
asN4Py	<i>N,N</i> -bisz(2-piridilmetil)- <i>N</i> -bisz(2-piridil)metilamin
Asp	aszparaginsav
BDE	kötésfelhasadási energia
BH ₄	tetrahydrobiopterin
BisPi2	2,4-(2-piridil)-3-metil-7-(2-piridilmetil)-3,7-diazabiciklo[3.1.1]nonanon
BisPi3	2,4-(2-piridil)-3,7-metil-3,7-diazabiciklo[3.1.1]nonanon
Bn-TPEN	<i>N</i> -benzil- <i>N,N',N'</i> -tris(2-piridilmetil)-1,2-diamino-etán
BPMCN	<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -bisz(2-piridilmetil)-transz-1,2-diamino-ciklohexán
BQCN	<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -bisz(8-kinolilmetil)transz-1,2-diaminociklohexán
C ₆ H ₁₂	ciklohexán
CarC	carbapenem szintáz
CAS	klavaminát szintáz
CHD	1,4-ciklohexadién
CHP	kumil-hidroperoxid
DHA	9,10-dihidroantracén
DHAsc	dehidro-aszorbát
DMF	<i>N,N</i> -dimetil-formamid
DOT	direkt oxigéntranszfer
<i>ee</i>	enantiomerfelesleg
ESI-MS	elektrospray ionizációs tömegspektroszkópia
ET-PT	elektron transzfer-proton transzfer
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

GC	gázkromatográfia
GC-MS	gázkromatográfia-tömegspektroszkópia
H ₂ O ₂	hidrogén-peroxid
H ₂ tpp	tetrafenil porfirin
HAT	hidrogénatom transzfer
His	hisztidin
HMS	4-hidroxi-mandelát-szintáz
HPLC	nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia
HPP	4-hidroxifenilpiruvát-dioxigenáz
IPN	izopenicillin <i>N</i>
IPNS	izopenicillin- <i>N</i> -szintáz
KIE	kinetikus izotóp effektus
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -klór-perbenzoesav
Me ₃ NTB	trisz(<i>N</i> -metil-benzimidazol-2-il)metil-amin
MeCN	acetonitril
N3S2	2,6-bisz-(2-metiltiofeniliminometil)-piridin
N4Py	<i>N,N</i> -bisz(2-piridilmetil)- <i>N</i> -di(2-piridil)metilamin
NADH	nikotinamid-adenin-dinukleotid
NDO	naftalin-1,2-dioxigenáz
NMR	mágneses magrezonancia
OAT	oxigénatom transzfer
OMO	2-oxokinolin-8-monooxigenáz
P ₄ H	prolil 4-hidroxiláz
pb	(-)-4,5-pinén-2,2'-bipiridin
Ph ₃ CH	trifenil-metán
PhCH(CH ₃) ₂	kumol
PheH	fenilalanin hidroxiláz
PhEt	etilbenzol
PhIO	jodozobenzol
PhMe	toluol
PhSMe	tioanizol
PPh ₃	trifenil-foszfán
PrnD	amino-pirrolnitrin oxigenáz
salenH ₂	<i>N, N'</i> -bisz(szalicilidén)-etilén-1,2-diamin
tauD	taurin-dioxigenáz

TBC	1,4,8,11-tetrabenzil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán
TBHP	<i>tert</i> -butil-hidroperoxid
TH	timin hidroxiláz
TMC	1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán
TMG ₃ tren	1,1,1-trisz(2-[N2-(1,1,3,3-tetrametilguanidin)]-etil)-amin
TOF	átalakítási frekvencia
TON	átalakítási szám
TPA	trisz(2-piridil-metil)-amin
tpa ^{Ph}	trisz(5-fenilpirrol-2-il-metil)-amin
TrpH	triptofán hidroxiláz
TyrH	tirozin hidroxiláz
UV-Vis	Ultraibolya-látható spektroszkópia
VRK	vékonyréteg kromatográfia
α -KGDO	α -ketoglutarát-függő oxidázok/oxigenázok

1. BEVEZETÉS

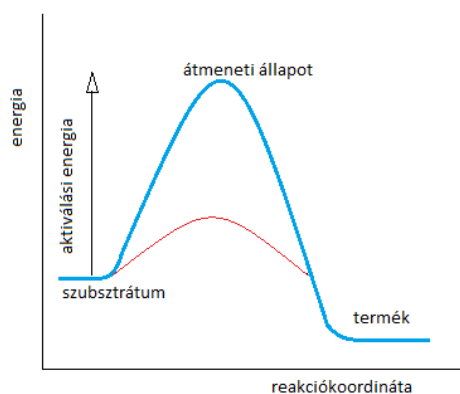
Szerves anyagok oxidációjára nagy mennyiségben kerül sor a mai vegyiparban. Sok esetben évtizedes és elavult technológiákkal dolgoznak, pedig a termékek piaci értéke magas. Fontos, hogy a várt terméket milyen kiindulási anyagokból, mekkora energiafelhasználással, mennyi hasznosíthatatlan vagy környezetszennyező melléktermék mellett tudják előállítani. A biológiai rendszerek fejlődése az enzimekhez vezetett, amelyek a biológiai, biokémiai folyamatok katalizátorai és az élővilágban mindenütt megtalálhatók. Működésüket a mérés- és műszertechnika rohamos fejlődése miatt az elmúlt évtizedek során megismerhettük közelebbről. A bioszervetlen, vagy biokoordinációs kémia egy viszonylag fiatal tudományág, amely az utóbbi években nagyarányú fejlődésen ment át. Egyszerűen előállítható szerkezeti és működési modellek vizsgálatán keresztül próbálja felderíteni az aktív centrumban, vagyis a fémion koordinációs övezetében lejátszódó folyamatokat és az aktív hely spektroszkópiai viselkedését.

A modellreakciók vizsgálata úgynevezett bioutánzó („bio-inspired”) reakciók kidolgozására ad lehetőséget, melyeknek széleskörű gyakorlati alkalmazása is lehetséges pl.: a növényvédelemben, a környezetvédelemben, a szerves vegyiparban, és a gyógyszeriparban.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Az enzimek

Az enzimek fehérjék, aminosavakból épülnek fel, molekulatömegük $1,2 \times 10^4$ - 5×10^5 Dalton között változhat [1]. Az enzimek az emberi szervezetben lejátszódó fizikai, kémiai folyamatok időbeli előrehaladását teszik lehetővé, vagy gyorsítják meg, mivel ezen folyamatok nagy hányada közönséges körülmények között nem, vagy csak nagyon kis sebességgel játszódik le. Az enzimek a kiindulási anyagok valamelyikével kölcsönhatásba lépnek és egy átmeneti enzim-szubsztrátum komplexet képeznek, amelyből később kialakul a termék. Új reakcióutat nyitnak meg, mivel kisebb aktiválási energiát igénylő úton vezetik át a folyamatot, mint amelyen természetes körülmények között menne. A reakciók sebességét sok tényező befolyásolhatja, pl.: a kiindulási anyag koncentrációja, a hőmérséklet és a nyomás (gázok esetén). Az enzimek a reakciósebességet 10^9 - 10^{12} -szeresére növelik és a kémiai anyagok átalakításához szükséges időt lecsökkentik, tehát az általuk katalizált folyamatok sebessége nagy. Az enzimkatalizált reakciók szelektívek, ugyanis a kiindulási anyagok között többféle reakció is végbemehet, de minden enzim más-más reakciót gyorsít és ennek megfelelően különböző reakcióterméket eredményeznek.



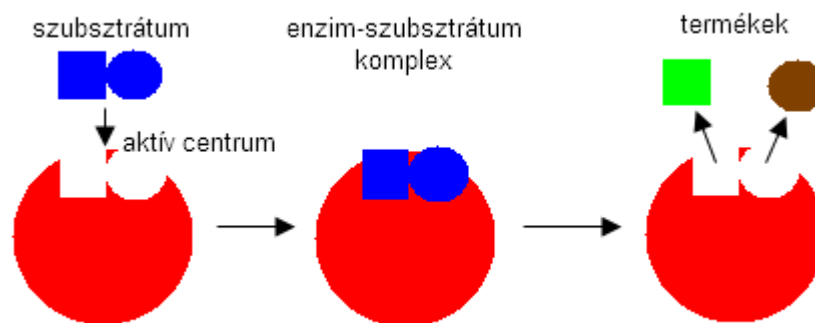
1. ábra A nem katalizált- és enzim által katalizált reakciók energiaszintjei

Az 1. ábrán a kék vonal a nem katalizált reakciók lejátszódását, a piros vonal az enzimek által katalizált reakciók lejátszódását jelöli. Az enzimek a termodinamikailag kedvező reakciók végbemenetelét segítik elő úgy, hogy

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

csökkentik az aktiválási energiát, és nem változtatják meg az egyensúly helyzetét, csak meggyorsítják annak beálltát. Előnyük a szervetlen katalizátorokkal szemben az, hogy enyhe körülmények között, vizes közegben, 20-40 °C között alkalmazhatók.

Az enzimekhez kisebb szubsztrátumok kapcsolódnak az aktív centrumon keresztül (2. ábra).



2. ábra Az enzimek aktív centrumának működése

Az eddig megismert enzimek mintegy egyharmada valamilyen fémiont tartalmaz, amelyek enzimműködésben betöltött szerepe nagyon különböző lehet. Ezek az enzimek két csoportba sorolhatók: *fémion által aktivált enzimek* és *metalloenzimek*. A fémionok által aktivált enzimek esetén egyensúly áll fenn a fémion és az enzim, továbbá a fémion aktiválta enzim között. Ennél az enzimszortnál a fémet egyszerű kémiai módszerekkel el lehet választani a fehérjétől anélkül, hogy az aktivitását teljesen elveszítené. A metalloenzimekben a fémion az enzimmolekulába beépült alkotórész, a fémion és a fehérje sztöchiometrikus aránya meghatározott érték. Ha a fémiont kiszakítjuk a metalloenzimből, az enzim elveszíti aktivitását. Néhány rendszer esetén a fémmentes fehérje (apoenzim) aktivitása az eredeti fémion hozzáadására újra visszaáll. A katalizált reakciók típusa szerint az enzimek a következő csoportokba sorolhatók (1. táblázat) [2]:

1. táblázat Enzimek csoportosítása

Enzim	Funkció
Oxidoreduktáz	redoxi reakciók katalizálása
Hidroláz	peptidkötések hasítása
Transzferáz	különböző funkciós csoportok átvitelének katalizálása egyik molekuláról a másikra
Izomeráz	molekulán belüli átrendeződések katalizálása
Liáz	kötések felhasítása nem hidrolitikus reakcióval
Ligáz	molekulák összekapcsolódásának katalizálása

Régóta kutatják már a metalloenzimek által katalizált reakciók mechanizmusát, mind a kémia, mind a biológia területén. Az enzimek kinyerése a szervezetből nehéz, bonyolult eljárás, és az enzim tisztasága sem mindig kielégítő. Az aktív centrum szerkezete a legtöbb esetben még nem ismert, ezen problémák kiküszöbölésére a szintetikus modellezés egy jól bevált módszer. Az enzimmodelleknek alapvetően két csoportját különböztetjük meg: *szerkezeti*- és *működési* (funkcionális) modellek (3. ábra) [2].



3. ábra A metalloenzimek szerkezeti és működési modelljei

2.2 A 2-hisztidin-1-karboxilát faciális triád motívum

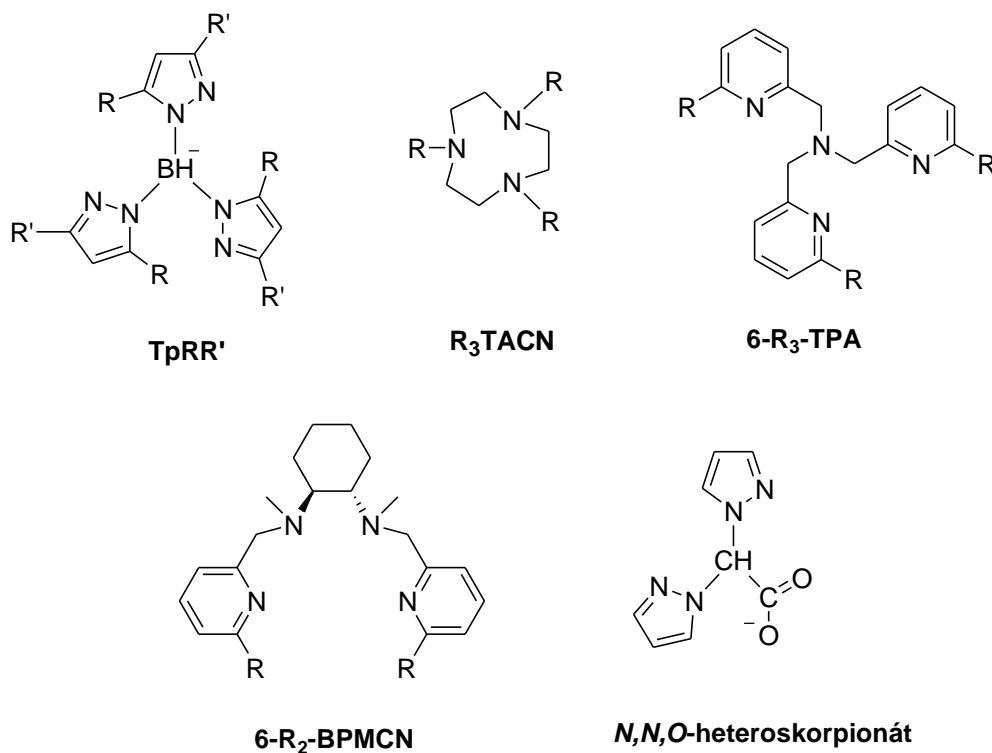
A 90-es évek végén és a 2000-es évek elején nagy lépéseket tettek afelé, hogy megértsük az egymagvú nem-hem vas(II)tartalmú enzimek szerkezetét és működését. A nagy érdeklődés az ebbe a csoportba tartozó enzimek egyre növekvő számban elérhető kristályszerkezetének tulajdonítható, amelyek egyértelműen változatos gyűjteményei a metalloenzimeknek, és egy közös

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

szerkezeti motívummal (résszel) aktiválják a dioxigént. Ezen enzimek vas(II) központjához három fehérjemaradék (aminosav) koordinálódik, két hisztidin és egy aszparaginsav vagy glutaminsav egy oktaédert alkotva [3,4] a három fennmaradó kötőhelyén az exogén ligandumokkal. Az oxidációs reakciók során pedig a dioxigén és a szubsztrátum koordinálódik az exogén ligandumok helyett. Ezen enzimek közé sorolhatóak a dioxigenázok, amelyek részt vesznek aromás molekulák biológiai lebontásában; katalizálva az oxidatív gyűrűhasítást vagy az arén *cis*-hidroxilezését. Ez az enzimeknek egy szupercsaládja, amelyek kosubsztrátumként α -ketosavat tartalmazó pterin-függő hidroxilázok. A szekvenciák összehasonlítása azt mutatja, hogy a 2-hisztidin-1-karboxilát triád minden csoporton (vagy alcsoporton) belül ugyanaz, de a motívumok sorrendje különbözik egymástól. A különböző reakciókat hasznosan előmozdíthatja ezen kedvelt fém kötőhely konvergens fejlődése. Az enzimreakciók során a dioxigén által aktivált szuperoxo-vas(III), peroxo-vas(III) és magasvegyértékű oxovas(IV) köztitermékek képződhetnek.

Az irodalomban számos olyan többfogú ligandumtartalmú rendszer ismeretes, amely a 2-hisztidin-1-karboxilát faciális triád szerkezeti és funkcionális modellezésére alkalmas (4. ábra) [5-13].

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS



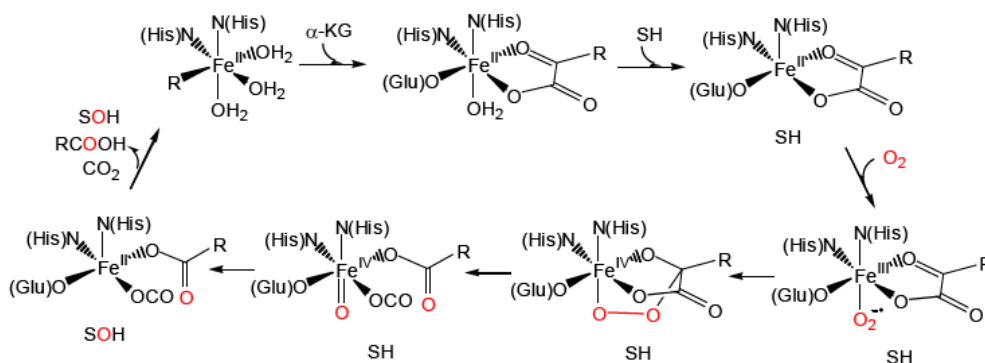
4. ábra Vas(II) enzimek modelljeihez használt ligandumok

2.3 Az α -ketoglutarát függő enzimek

Az egymagvú nem-hem vastartalmú enzimek legnagyobb és legváltozatosabb családját alkotják az α -ketosavat kosubsztrátumként tartalmazó enzimek, amelyek számos átalakítást képesek elvégezni, pl.: hidroxilezést, deszaturációt, epimerizációt, heterociklusos gyűrűképződést és gyűrűkapcsolást, epoxidációt, endoperoxid képződést, valamint halogénezést. Ezek az enzimek szerepet játszanak számos fontos biológiai folyamatban is: a sejtek oxigénérzékelésében [14], a DNS és az RNS javításában [15], epigenetikai szabályozás során a hiszton demetilációban [16], különböző fehérjék aminosav oldalláncainak poszttranszlációs módosításában [14,17,18] és antibiotikumok bioszintézisében [19]. Az 5. ábrán a vastartalmú α -KG-függő dioxigenázok reakcióira javasolt általános mechanizmus látható. A szubsztrátum oxidációja jellemzően magába foglalja egy aktiválatlan C-H kötés funkcionalizálását, ezzel egyidejűleg egy α -keto-karbonsav oxidatív dekarboxileződése történik, pl. a 2-oxoglutaráté (2-OG). A hidroxilezési reakció során a dioxigén egyik oxigénatomja

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

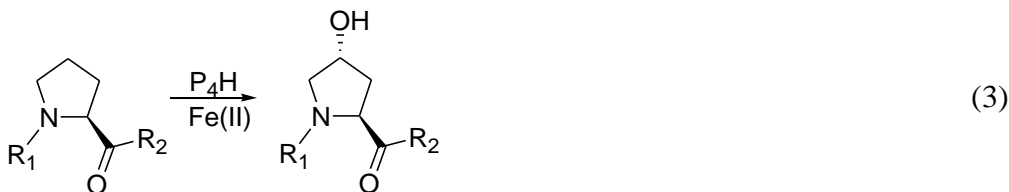
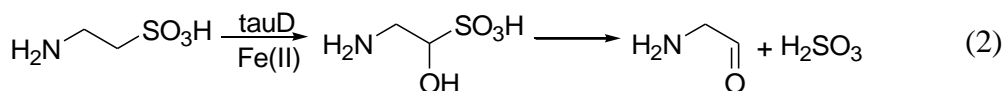
a termékbe, míg a másik oxigénatomja a ketosavból képződő karbonsavszármazékba épül be (1).



5. ábra A vastartalmú α -KG-függő dioxigenázok reakcióira javasolt általános mechanizmus [20]

A ketosavnak fontos szerepe van az oxovas(IV) vegyület kialakulásában, amely kulcsfontosságú intermedier az enzimreakciók során.

A vastartalmú α -KG-függő enzimek leggyakrabban a szubsztrátumok C-H kötésének hidroxilezését katalizálják. Ilyen enzimek a tauD (2) és a P₄H (3), amelyek intermolekuláris dioxigenázok, mivel a vizsgálatok során a jelzett ¹⁸O₂ oxigénatomjai két különböző termékben jelennek meg. A tauD a taurin szulfonátcsoport melletti szénatomjának hidroxilezési reakcióját katalizálja. A hidroxilezett termék aminoacetaldehidre és szulfitra bomlik.

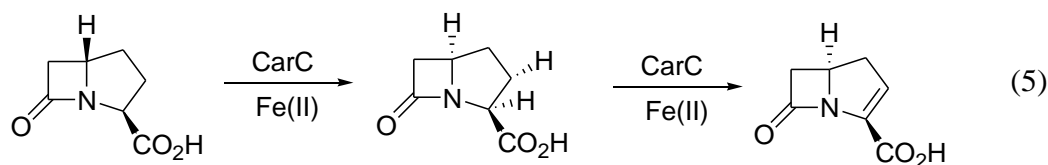
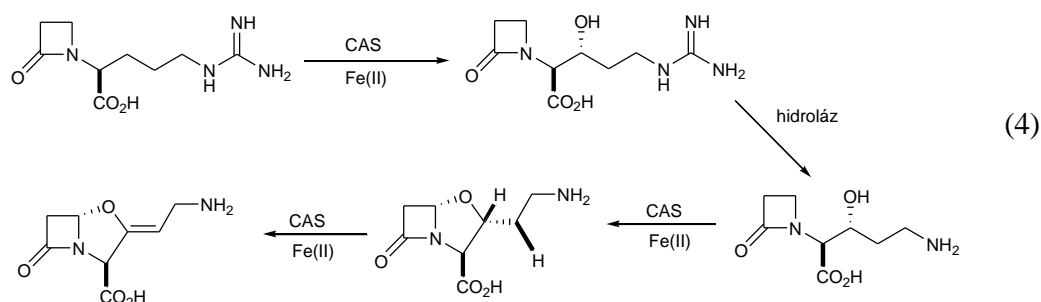


A taurin-dioxigenáz (tauD) (2) az első egymagvú, nem-hem vastartalmú enzim, amelyben azonosították az oxovas(IV) (tauD-J) intermediert [21]. Mössbauer spektroszkópiával megállapították, hogy az intermedier

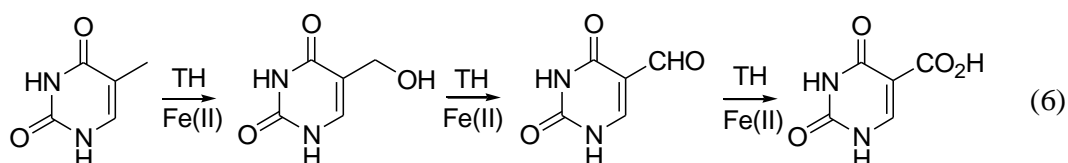
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

nagyspínszámú ($S=2$), $0,30 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ izomereltolódással és $0,90 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ kvadrupol-felhasadással rendelkezik [22]. Az EXAFS mérés alapján a Fe-O kötéstávolság $1,62 \text{ \AA}$ [23]. Deuterált taurinnal végzett vizsgálatok alapján kimutatták, hogy a taurin C1-es szénatomja felelős a H-atom eltávolításáért, a *KIE* értéke ~ 50 [22,24]. A prolil 4-hidroziláz (P_4H) (3) enzimén is kimutatták az oxovas(IV) intermediert, és meghatározták a Mössbauer paramétereit (izomereltolódás: $0,30 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$, kvadrupol-felhasadás: $0,82 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$) és a *KIE* értéket (~ 60), amelyek nagyon hasonlóak a tauD-J intermedierjére kapott értékekhez [25]. A két különböző szubsztrátummal rendelkező enzim közötti feltűnő hasonlóság azt sugallja, hogy az α -KG-függő hidrozilázokra ugyanaz a mechanizmus jellemző.

A klavaminát szintáz (CAS) (4) és a carbapenem szintáz (CarC) (5) olyan vastartalmú α -KG-függő enzimek, amelyek a szubsztrátumok deszaturációját katalizálják. Továbbá a CAS katalizál még hidrozilációt és heterociklusos gyűrűképződést, míg a CarC epimerizációt is [26].



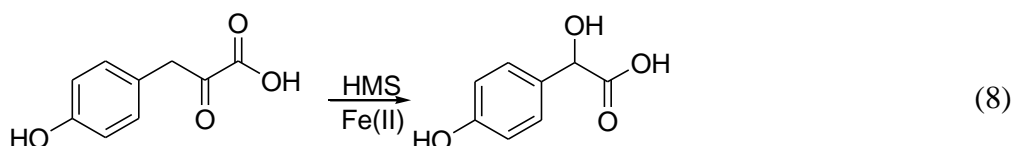
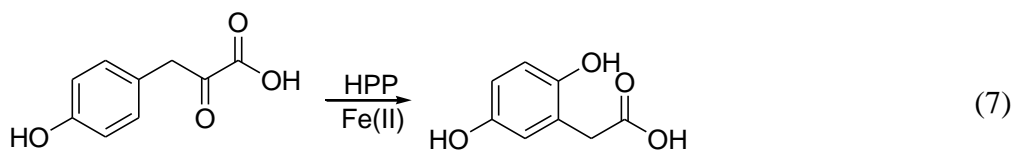
A timin hidroziláz (TH) (6) a nukleinsavak metabolizmusát katalizáló vastartalmú α -KG-függő enzim [27].



2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az α -KG-függő enzimek reaktivitása sokoldalú, ezért nagyon változatos oxidációs reakciókra képesek.

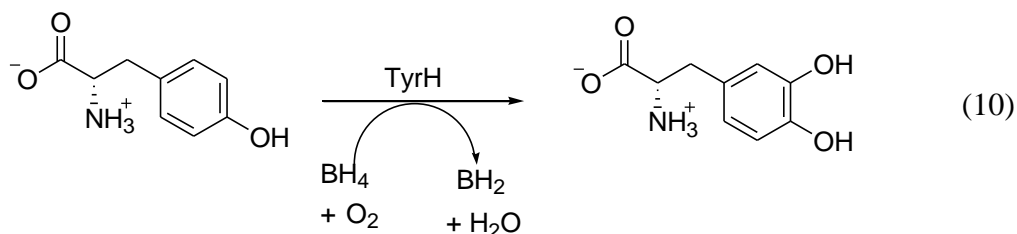
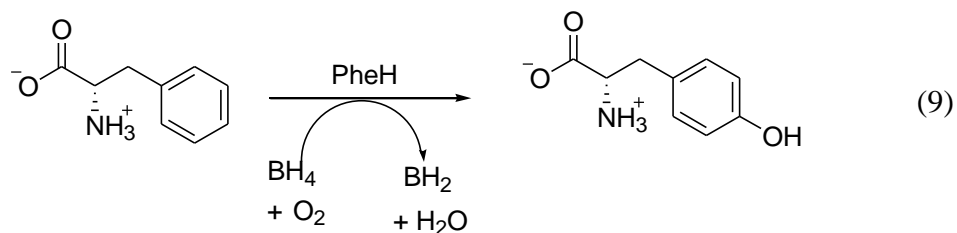
A 4-hidroxfenilpiruvát-dioxigenáz (HPP) (7) enzim által katalizált reakcióban az α -keto-karboxilát oxidatív dekarboxilezését a fenilgyűrű hidroxilációja kíséri, valamint egy 1,2-alkil-vándorlás, míg a 4-hidroximandelát-szintáz (HMS) (8) enzim által katalizált reakciókban ehelyett a benzilhelyzetű C-atom hidroxilezése játszódik le [28].



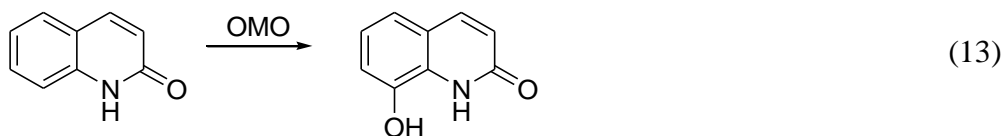
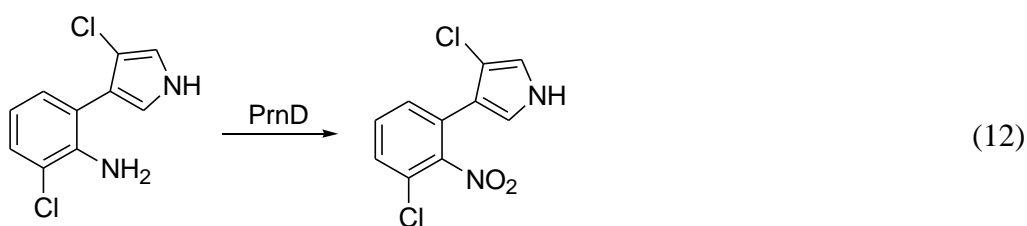
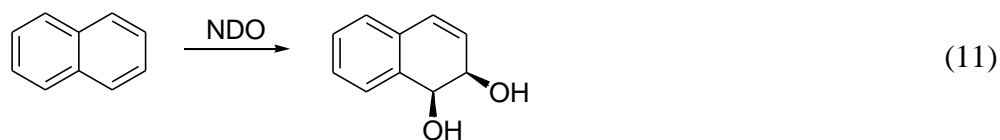
A nem-hem vastartalmú enzimek egy kisebb csoportját képezik a pterin-függő hidroxilázok [29], amelyek kofaktorként tetrahidrobiopterint (BH_4) használnak. Ezen csoport három tagjának alapvető fiziológiai funkciója van:

- a fenilalanin hidroxiláz (PheH): főként a májban található, a fenilalanint alakítja át tirozinná (9),
- a tirozin hidroxiláz (TyrH): az *L*-tirozint alakítja *L*-DOPA vegyületté (10), és nélkülözhetetlen a neurotranszmitterek (dopamin, epinefrin, norepinefrin) bioszintéziséhez,
- a triptofán hidroxiláz (TrpH): a szerotonin bioszintézisének az első lépését katalizálja.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS



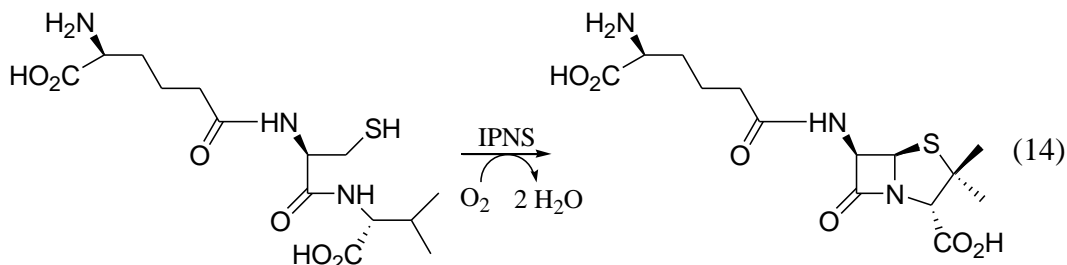
A Rieske oxigenázok az aromás szubsztrátumok biodegradációjának első lépésében vesznek részt, mégpedig az aromás vegyület *cis*-dehidroxilezésében [30]. A Rieske oxigenázok egy Fe_2S_2 részt - úgynevezett Rieske klasztert - tartalmaznak, amely együttműködik az oxigénaktiváló egymagvú nem-hem vastartalmú központtal. Ezen enzimekre példa a naftalin-1,2-dioxigenáz (NDO) (11), az amino-pirrolnitrin oxigenáz (PrnD) (12) és a 2-oxokinolin-8-monooxigenáz (OMO) (13).



Az izopenicillin-*N*-szintáz (IPNS) (14) a δ -(*L*- α -aminoadipil)-*L*-ciszteinil-*D*-valinből (ACV) izopenicillin *N*-t (IPN) állít elő, amelyet antibiotikumok

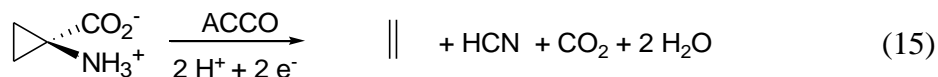
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

(penicillinek, cefalosporinok) gyártásához használják kiindulási anyagként [31]. Az IPN β -laktám és tiazolidingyűrűinek előállításához két egymást követő oxidatív ciklizációs lépésre van szükség és egy oxigénre.



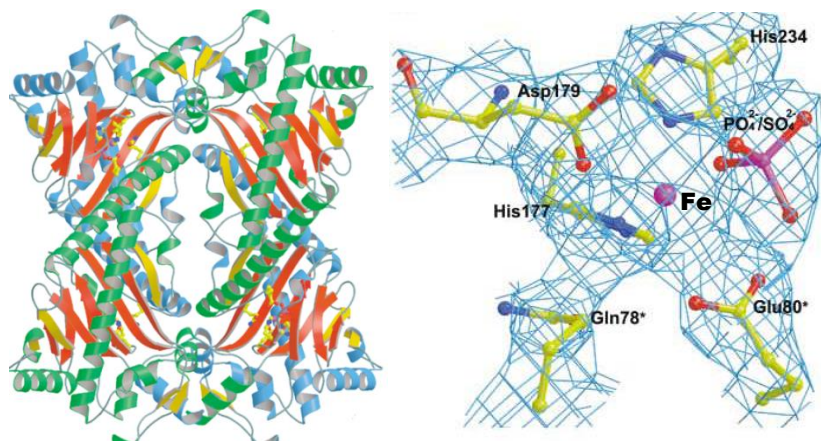
2.4 1-Amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz (ACCO) enzim és modellreakciói

Az etilén egy növényi hormon, amely szabályozza a növekedést, a virágzást, serkenti a csírázást, az öregedést, és a gyümölcsérést valamint stresszhormon is egyben. Az etilént a gyümölcsstermesztésben és a kertészetben használják fel, mert időzíthető vele bizonyos növények virágzása, és a zöldségesedő gyümölcsök utóérését is elősegíti. A növényekben az etilén bioszintézisének az utolsó lépése az 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav (ACCH) gyűrűhasítási reakciója, melyet az ACC oxidáz enzim katalizál (15) [28, 32-34].

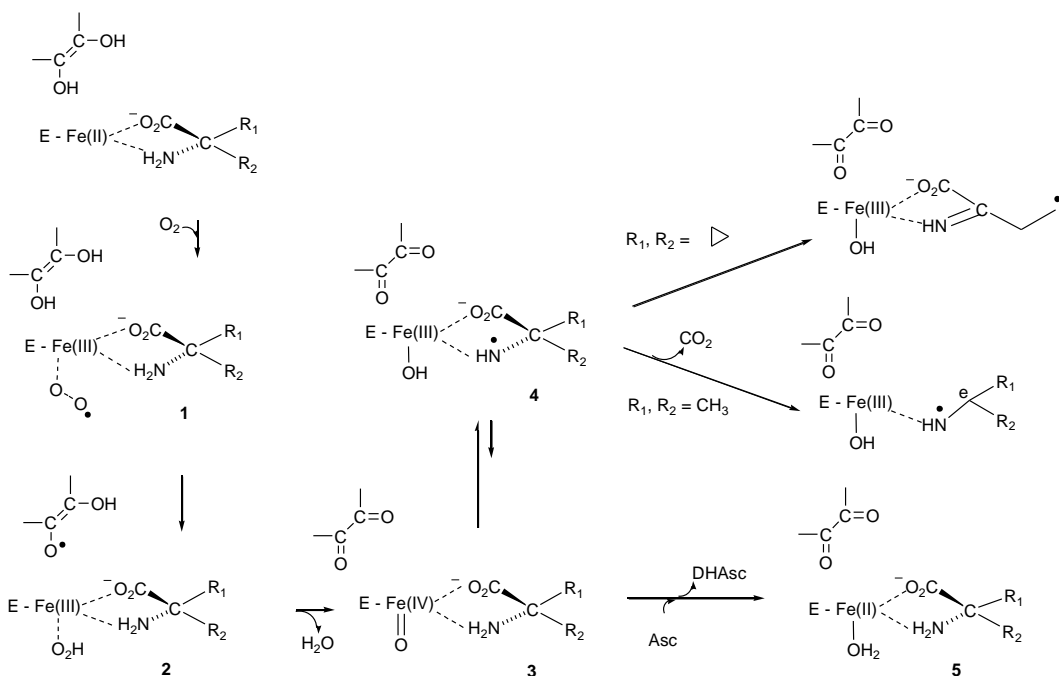


Az ACCO egy α -ketoglutarát-függő oxidáz enzim, amelyet a *Petunia hybrida*-ból izoláltak, és szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel azonosították. A központi Fe(II)-ionhoz 2 hisztidin (His177, His 234) és egy aszparaginsav (Asp179), (2N, O) koordinálódik egyfogú ligandumként [35].

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS



6. ábra Az ACCO enzim szerkezete [35]



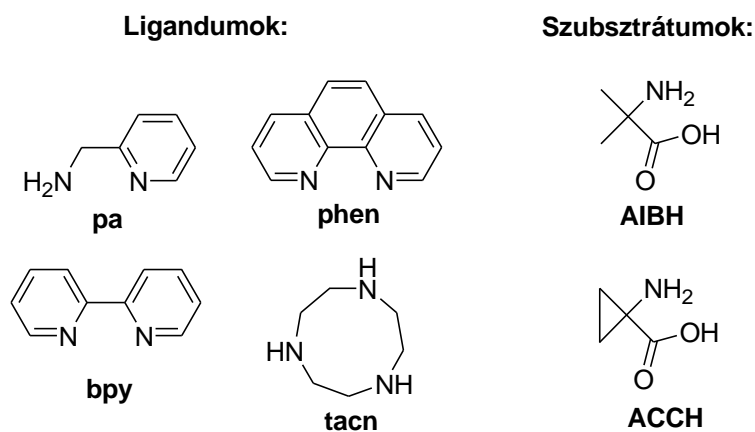
7. ábra Az ACCO enzim feltételezett működési mechanizmusa

Az ACCO enzim feltételezett működési mechanizmusát a 7. ábra szemlélteti. Az enzimfolyamat során a dioxigén és a szubsztrátum aktiválása a fémion koordinációs övezetében játszódik le. A kialakuló terner komplexben a szubsztrátum kétfogú ligandumként, stabilis öttagú kelátgyűrűt képezve koordinálódik a fémionhoz. A triplett állapotú dioxigén a vas(II)ionnal oxidatív addíciós lépésen keresztül peroxo- (1), majd az aszkorbát, mint hidrogénforrás felhasználásával hidroperoxovas(III) komplexet (2) eredményez. A szubsztrátum

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

aktiválásáért felelős oxovas(IV) intermedier (3) kialakulása az O-O kötés homolitikus hasadásán keresztül írható le. A hidrogénabsztrakció eredményeként iminoil-gyök keletkezik (4), amelyből később imino-, és amino-vegyületek keletkeznek. Aszkorbát felesleg esetén az oxovas(IV) intermedier reakciója szubsztrátummal és az aszkorbáttal kompetitív (egymással versengő) reakciót eredményez, amelynek során a kiindulási Fe(II)-komplex és víz keletkezik (5) [36].

Simaan és munkatársai az 8. ábrán látható ligandumokkal és szubsztrátumokkal réz(I)-, réz(II)- és vas(III)tartalmú szintetikus ES komplexeket állítottak elő és vizsgálták reakciójukat hidrogén-peroxid oxidálószerrel.



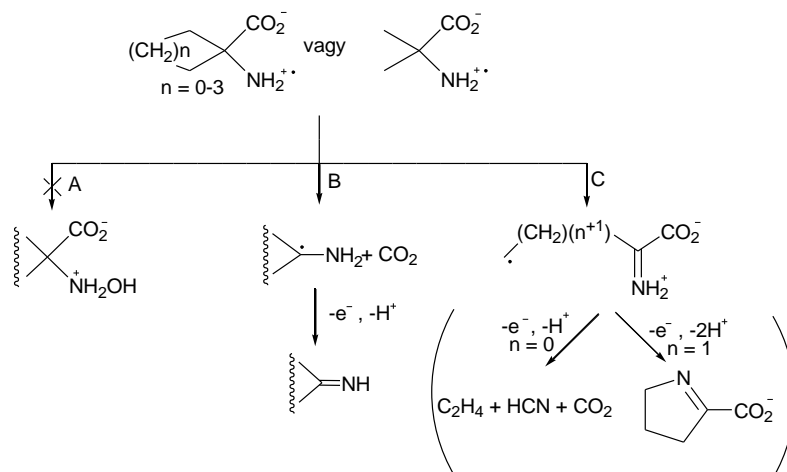
8. ábra Az ACC oxidáz modellek előállításánál használt ligandumok és szubsztrátumok

Az oxidációs reakciók során mindig az enzimátikus útnak megfelelő termék keletkezett, tehát ezek a komplexek funkcionálisan jól modellezik az ACC oxidáz enzimet. Megfigyelték továbbá, hogy bázis (NaOH) hozzáadásával a keletkező termék hozama megnőtt, mivel a bázis hatására a hidrogén-peroxid az aktívabb deprotonált formában van jelen, és így a reaktív peroxo-fém komplex könnyebben ki tud alakulni [37-40].

Korábban Pirrung és munkatársai különböző gyűrűs szubsztrátumok ACCO által katalizált reakcióját vizsgálták. Elméletileg a termékek kialakulása három reakcióút szerint képzelhető el (9. ábra): OH visszakapcsolódás (A), dekarboxileződés (B) és gyűrűnyitás (C) [41].

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A termékek azonosítása alapján arra jutottak, hogy a reakciók szelektívek; ACCH esetében csak a gyűrűnyitási (C), míg a többi szubsztrátum esetében csak a dekarboxileződési (B) reakció volt tapasztalható. Az első mechanizmus (A) szerinti reakció egyik szubsztrátum esetében sem játszódtott le.

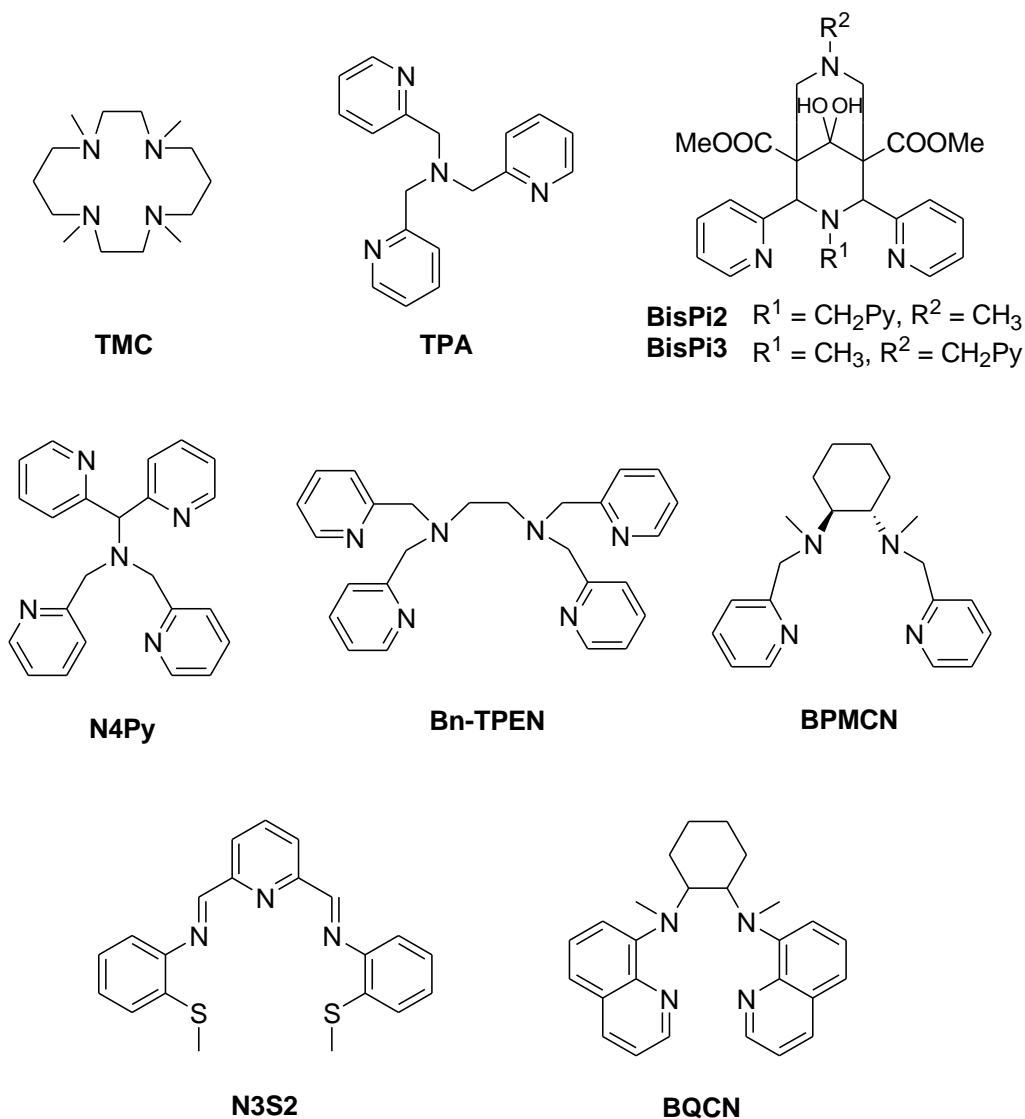


9. ábra Oxidációs reakciók során képződő termékek

2.5 Szerkezeti modellek: S=1-es spinállapotú oxovas(IV) modellvegyületek

Az első szintetikus oxovas(IV) komplexek előállításához a 10. ábrán látható *N*-donoratomot tartalmazó polipiridil-típusú ligandumokat használták fel [42-47, 68, 70, 76, 78]. Az oxovas(IV) intermediert a megfelelő Fe(II) prekursor komplex és sztöchiometrikus mennyiségű oxidálószer (PhIO, RC(O)OOH, *m*-CPBA) reakciójában képezték, a komplexek szerkezetét UV-Vis, EXAFS és ^{57}Fe -Mössbauer-spektroszkópiával írták le (2. táblázat) [48, 49]. Az alkalmazott ligandumok szerkezete meghatározza az intermedierek reaktivitását, stabilitását és spinállapotát.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS



10. ábra S=1 oxovas(IV) komplexek előállításához használt ligandumok

Az első oxovas(IV) kristályszerkezetet ($[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$) 2003-ban sikerült meghatározni, amelyet $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{OTf})_2]$ és PhIO reakciójában állítottak elő MeCN-ben -40°C -on 90%-os hozammal, $t_{1/2} = 10$ óra felezési idővel (25°C -on) [42].

További négyfogú ligandumokat használtak oxovas(IV) képzésére; a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$ [43,44] és $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BPMCN})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$ [45] vegyületeket a prekursor komplexeik és *m*-CPBA reakciójában képezték. Ezen intermedierek felezési ideje kisebb, mint 2 óra 15°C -on. Ötfogú ligandumok alkalmazásával stabilis oxovas(IV) szerkezetekhez jutottak: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

$t_{1/2} = 60$ óra 25°C -on [46], $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ $t_{1/2} = 6$ óra 25°C -on [47]. A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BisPi2})]^{2+}$ és $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BisPi3})]^{2+}$ vegyületeket a $\text{Fe}(\text{II})$ prekursor komplexeikből PhIO vagy persavak segítségével állították elő MeCN-ben [68, 78]. A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N3S2})]^{2+}$ intermediert $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N3S2})(\text{ClO}_4)_2$ és *m*-CPBA, $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ vagy H_2O_2 reakciójában állították elő MeCN-ben 25°C -on 2,3 órás felezési idővel [70]. A *cisz*- α - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BQCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ és *cisz*- β - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BQCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ komplexekből kiindulva pedig perecetsav hozzáadásával zöld színű *cisz*- α - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BQCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és sárgászöld *cisz*- β - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BQCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermediereket állítottak elő MeCN-ben 0°C -on $t_{1/2} \approx 1,5$ óra felezési idővel [76].

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2. táblázat S=1 nem-hem oxovas komplexek szerkezeti és spektroszkópai jellemzői [48]

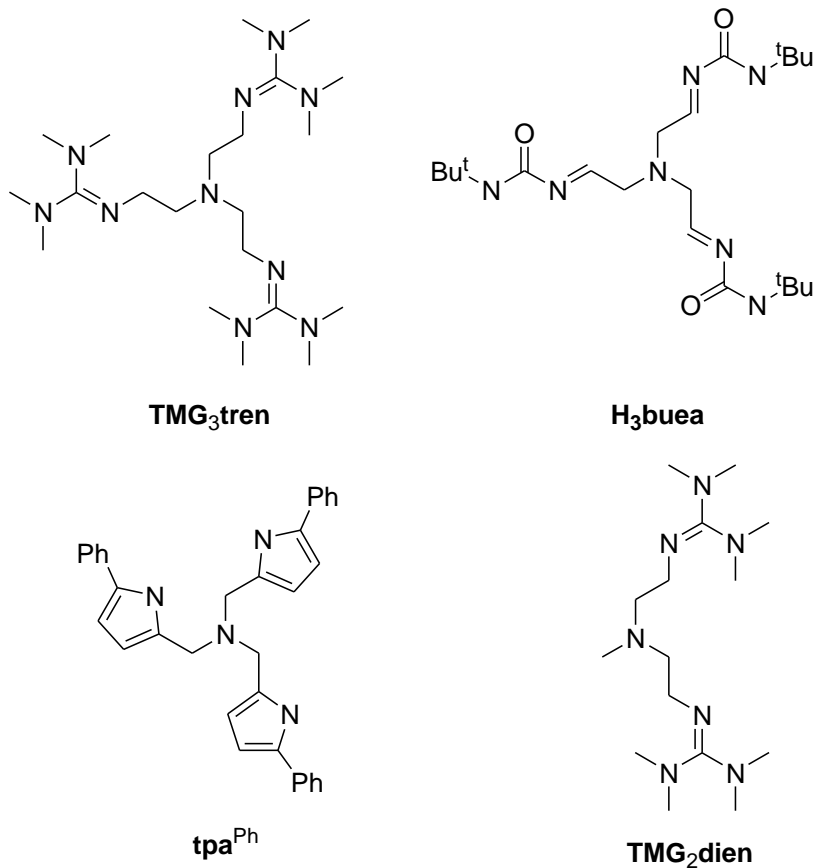
Komplexek	λ_{\max} (nm), (ε ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	D (cm^{-1})	Fe-O (Å)	$\nu_{\text{Fe-O}}$ (cm^{-1})	Ref.
S = 1 Fe^{IV} = O komplexek							
[Fe ^{IV} (O)(ciklám-CH ₂ CO ₂)] ⁺	676 (-)	0,01	1,37	23	-	-	[49]
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(X)] ^{2+/+}							
X = NCCH₃	824 (400)	0,17	1,24	29	1,646	839	[42,50-52]
-O ₂ CCF ₃	836 (250)	0,20	1,39	31	1,64	854	[50-52]
-NCO	845 (150)	0,16	0,42	31	1,67	822	[50,52]
-NCS	850 (200)	0,18	0,55	30	1,65	820	[50,52]
-N ₃	850 (130)	0,17	0,70	29	1,66	814	[50]
-CN	858 (250)	0,15	0,25	31	1,66	823	[50]
-OH	830 (100)	0,15	0,16	31	1,68	-	[50]
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(NCCH ₃)] ²⁺	806 (160)	0,14	0,78	28	1,64	-	[53]
[(HO)(OTf) ₄ Sc ^{III} -O-Fe ^{IV} (TMC)]	-	-	-	-	1,754	-	[54]
[Fe ^{IV} (O)(TMC-Py)] ²⁺	834 (260)	0,18	1,08	29	1,667	826	[55]
[Fe ^{IV} (O)(TMCS)] ⁺	850 (260)	0,19	-0,22	35	1,70	-	[56]
[Fe ^{IV} (O)(TMCSO ₂)] ⁺	830 (170)	0,19	1,29	-	-	831	[57]
[Fe ^{IV} (O)(TBC)(NCCH ₃)] ²⁺	885 (360)	0,22	0,97	29,5	1,64	842	[58,59]
[Fe ^{IV} (O)(15-ciklám)] ²⁺	750 (500)	-	-	-	-	841	[60]
[Fe ^{IV} (O)(15-TMC)] ²⁺	890 (-)	-	-	-	-	-	[60]
[Fe ^{IV} (O)(PyMAC)] ²⁺	705 (~230)	0,03	2,00	-	-	-	[61]
[Fe ^{IV} (O)(B*)] ²⁻	435 (2500)	-0,19	3,95	24	1,69	-	[62,63]
[Fe ^{IV} (O)(N4Py)] ²⁺	695 (400)	-0,04	0,93	22	1,639	824	[46,64]
[Fe ^{IV} (O)(TPEN)] ²⁺	730 (380)	0,01	0,87	-	-	818	[65]
[Fe ^{IV} (O)(Bn-TPEN)] ²⁺	740 (400)	0,01	0,87	-	1,67	-	[65]
[Fe ^{IV} (O)(Me-TPEN)] ²⁺	756 (-)	-	-	-	-	-	[66]

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Komplexek	λ_{\max} (nm), (ε ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	D (cm^{-1})	Fe-O (Å)	$\nu_{\text{Fe-O}}$ (cm^{-1})	Ref.
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Me-TPPN})]^{2+}$	742 (300)	0,03	1,21	23	-	752	[66]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BisPi1})]^{2+}$	728 (400)	0,02	0,69	23	-	-	[67,68]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BisPi2})]^{2+}$	728 (380)	-	-	-	-	-	[68]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(^n\text{Bu-P2DA})]$	770 (220)	0,04	1,13	27	1,66	-	[69]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N3S2})(\text{ClO}_4)]^+$	660 (1200)	-	-	-	-	-	[70]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{X})]^{2+/+}$							
X=NCCH ₃	724 (300)	0,01	0,92	28	1,67	-	[43,71]
-O ₂ CCF ₃	745 (300)	0,02	0,92	-	1,66	-	[71]
-Cl	778 (350)	0,04	0,95	-	1,65	-	[71]
-Br	800 (400)	0,06	0,95	-	1,66	-	[71]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(6\text{-MeTPA})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	770 (300)	-	-	-	-	-	[72]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{QBPA})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	775 (300)	-	-	-	-	-	[72]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BPMEN})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	740 (-)	-	-	-	-	-	[73]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^8\text{Py}_2)(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	790 (-)	0,08	1,79	-	-	-	[74]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\beta\text{-BPMCN})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	753 (280)	0,07	1,02	24	1,66	-	[45]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BQEN})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	740 (-)	-	-	-	1,67	-	[75]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\alpha\text{-BQCN})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	758 (-)	-	-	-	-	-	[76]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\beta\text{-BQCN})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$	770 (-)	-	-	-	-	-	[76]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(^{\text{Me,H}}\text{Pytacn})]^{2+}$	750 (200)	0,05	0,73	27	-	-	[77]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BisPi3})]^{2+}$	760 (130)	-	-	-	-	-	[78]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Me}_3\text{NTB})]^{2+}$	770 (200)	0,02	1,53	28	-	-	[79]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl})(^{\text{iPr}}\text{BIP})]^+$	690 (1200)	-	-	-	-	-	[80]

λ_{\max} hullámhossz maximum
 ε moláris abszorpciós koefficiens
 δ izomereltolódás
 ΔE_Q kvadrupol-felhasadás
 D nulltér felhasadás (EPR)

2.6 Szerkezeti modellek: S=2-es spinállapotú oxovas(IV) modellvegyületek



11. ábra S=2 oxovas(IV) komplexek előállításához használt ligandumok

Miután Bollinger és Krebs 2003-ban a tauD „J” intermedierjét S=2-es spinállapottal jellemezték [24], több kutató is megpróbált S=2-es spinállapotú oxovas(IV) vegyületet előállítani (11. ábra). Az első S=2-es oxovas(IV) komplex a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ volt, amelyet $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ és O_3 reakciójában képezték 1-es pH-n 50%-os hozammal [81]. Az intermedier élettartama nagyon rövid: 10 másodperc 25°C-on. A 2010-es években sikeresen szintetizáltak több S=2-es spinállapotú oxovas(IV) komplexet trigonális bipiramis geometriával:

- $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMG}_3\text{tren})(\text{OTf})](\text{OTf})$ és 2-*tert*-butilszulfonil-jodozobenzol reakciójában [82],
- $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{H}_3\text{buea})]^-$: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{buea})]^{2-}$ és ferrocén-tetrafluoroborát reakciójában [83],

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

- $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{tpa}^{\text{Ph}})]^-$: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa}^{\text{Ph}})]^-$ és trimetilamin-*N*-oxid reakciójában[84],
- $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_2\text{dien})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$: TMG₃tren ligandum módosításával képzett komplexből [85].

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3. táblázat S=2 nem-hem oxovas komplexek szerkezeti és spektroszkópai jellemzői [48]

Komplexek	λ_{\max} (nm), (ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	D (cm^{-1})	Fe-O (Å)	$\nu_{\text{Fe=O}}$ (cm^{-1})	Ref.
S = 2 Fe^{IV}=O komplexek							
[Fe ^{IV} (O)(H ₂ O) ₅] ²⁺	~320, (~500)	0,38	0,33	9,7	-	-	[81]
[Fe ^{IV} (O)(TMG ₃ tren)] ²⁺	400 (9800), 825 (260)	0,09	-0,29	5,0	1,661	843	[82,86]
[Fe ^{IV} (O)(H ₃ buea)] ⁻	440 (3100), 550 (1900), 808 (280)	0,02	0,43	4,0	1,680	799	[83]
[Fe ^{IV} (O)(tpa ^{Ph})] ⁻	400 (-), ~900 (-)	0,09	0,51	4,3	1,62	850	[84]
[Fe ^{IV} (O)TMG ₂ dien)(X)] ^{2+/+}							
X= NCCH ₃	380 (8200), 805 (270)	0,08	0,58	4,5	1,65	807	[85]
N ₃	412 (9700), 827 (290)	0,12	-0,30	4,6	-	833	[85]
Cl	385 (7800), 803 (290)	0,08	0,41	4,0	1,65	810	[85]

λ_{\max} hullámhossz maximum

ϵ moláris abszorpciós koefficiens

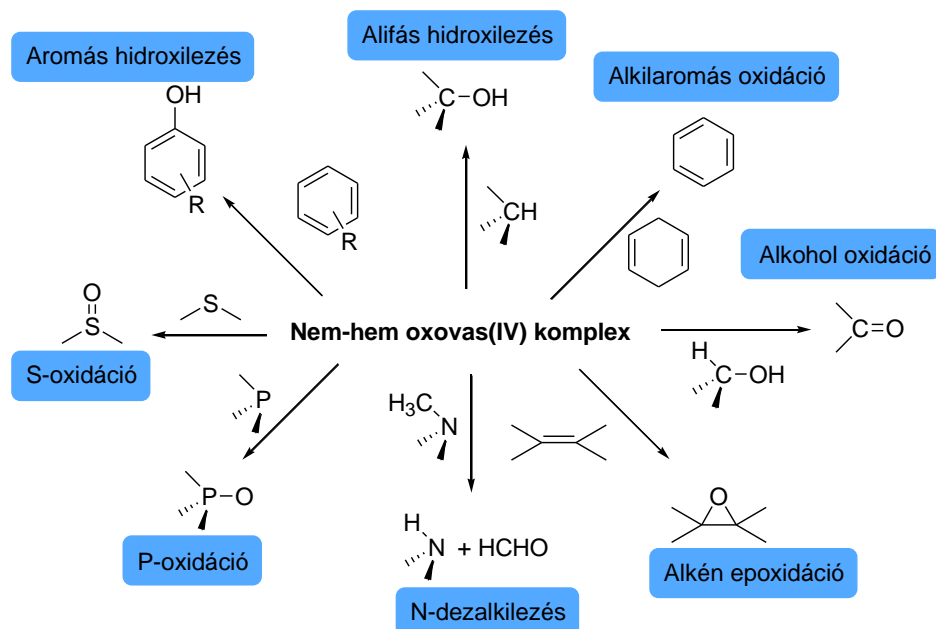
δ izomereltolódás

ΔE_Q kvadrupol-felhasadás

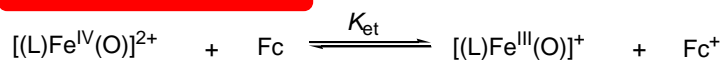
D nulltér felhasadás (EPR)

2.7 Funkcionális modellek: Oxidációs reakciók mechanizmusa oxovas(IV) komplexekkel

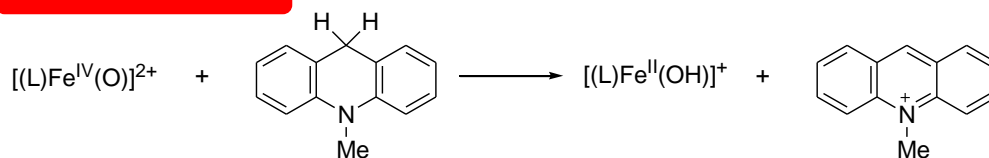
Szerves szubsztrátumok oxidációja



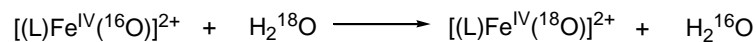
Elektrontranszfer reakció



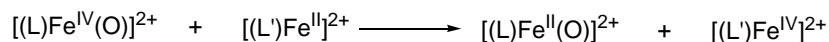
Hidrid-transzfer reakció



Oxigén kicserélése vízzel



Intermolekuláris oxigénatom-transzfer reakció

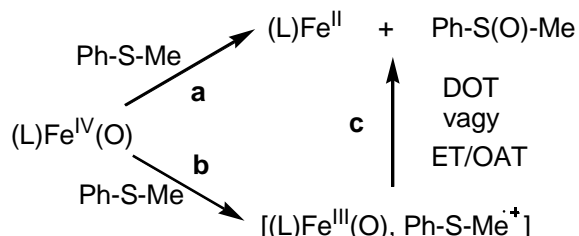


12. ábra Szintetikus egymagvú nem-hem oxovas(IV) komplexekkel vizsgált reakciók [87]

Az első példa OAT reakcióra a $[(TMC)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ reakciója volt PPh_3 -nal (P-oxidáció) [42], amely egy nagyon könnyen oxidálható szubsztrátum, ezért gyakran használják a nem-hem oxovas(IV) komplexek elektrofil karakterének

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

tesztelésére. Egy másik kedvelt szubsztrátum a tioanizol (S-oxidáció) [88], ahol a szulfoxid képződését direkt oxigéntranszferrel (DOT) (13. ábra **a** reakcióút) képzelik el, nem pedig elektrontranszferrel majd az azt követő oxigénatom transzferrel (ET/OAT) [89] (13. ábra **b** és **c** reakcióút).



13. ábra A DOT (**a**) és az ET/OAT (**b/c**) reakciók mechanizmusa

A szulfidok oxidációja során a reakciósebességi értékek jelentős mértékben függenek a *para*-szubsztituensek elektronküldő képességétől, mivel a *Hammett* ρ értékek -1,4 és -2,5 közöttinek adódtak. A negatív ρ értékek a nem-hem oxovas(IV) komplexek oxovas csoportjának elektrofil jellegére utalnak. A tioanizolok oxidációja $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ komplexszel Sc^{3+} ion jelenlétében százszor gyorsabban ment végbe, és ebben az esetben a szulfoxidáció ET/OAT mechanizmussal játszódott le.

Aromás hidroxilezésre példa az antracén oxidációja antrakinonná $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ és $[(\text{Bn-TPEN})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ komplexekkel. Az antracén és a deuterált antracén hidroxilezési reakcióiban nagyon alacsony *KIE* ($\sim 0,9$) értéket mértek és a *para*-szubsztituált antracének elektronküldő sajátsága befolyásolta a reakciósebességet, a *Hammett* ρ értéke -3,9 volt. Az ilyen nagy negatív ρ érték alacsony *KIE* értékkel azt jelenti, hogy az oxovas csoport elektrofil úton támadja az aromás gyűrűt [90].

Alkánok hidroxilezését (alifás hidroxilezés) vizsgálták $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$, $[(\text{Bn-TPEN})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ és $[(\text{Me}_3\text{NTB})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ komplexekkel [46, 79]. A szénhidrogének C-H aktiválási reakcióiban mért reakciósebességi állandó értékek arányosak voltak a szubsztrátumok CH-kötésének felhasításához szükséges energiákkal. A mérésekből kapott *KIE* > 30 azt jelenti az irodalmi adatok alapján

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

[24], hogy a nem-hem oxovas(IV) vegyületekkel lejátszódó C-H aktiválási reakciók H-atom absztrakción keresztül mennek végbe. Az elméletileg számolt értéktől (~9) való jelentős eltérés alagúteffektussal magyarázható.

Alkilaromások oxidációját a fluorén, 9,10-dihidro-antracén és 1,4-ciklohexadién oxidációján keresztül vizsgálták (C-H aktiválás) $[(N4Py)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ és $[(Bn-TPEN)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ komplexekkel. Az alkilaromás vegyületek a gyenge benzilhelyzetű C-H kötés miatt alkalmas szubsztrátumok a C-H aktiválási reakciók vizsgálatára, mivel a nem-hem oxovas(IV) komplexek közül több is kevésbé hatékony oxidáló hatású [42, 91]. A legtöbb reakcióban lineáris korrelációt fedeztek fel a másodrendű sebességi állandók és a C-H kötések felhasításához szükséges energiák között, továbbá magas *KIE* értékeket kaptak (>20) [46, 86, 91].

Benzil-alkohol és metanol oxidációjának mechanizmusát (alkohol oxidáció) $[(N4Py)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ és $[(TPA)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ komplexekkel vizsgálták és nagy *KIE* értékeket (~50) figyeltek meg a benzil-alkoholra [92]. Ezek alapján a reakció mechanizmusa hidrogén atom absztrakció (HAT) és a C-H kötés hasadása a sebességmeghatározó lépés („rebound” mechanizmus, alagúteffektus).

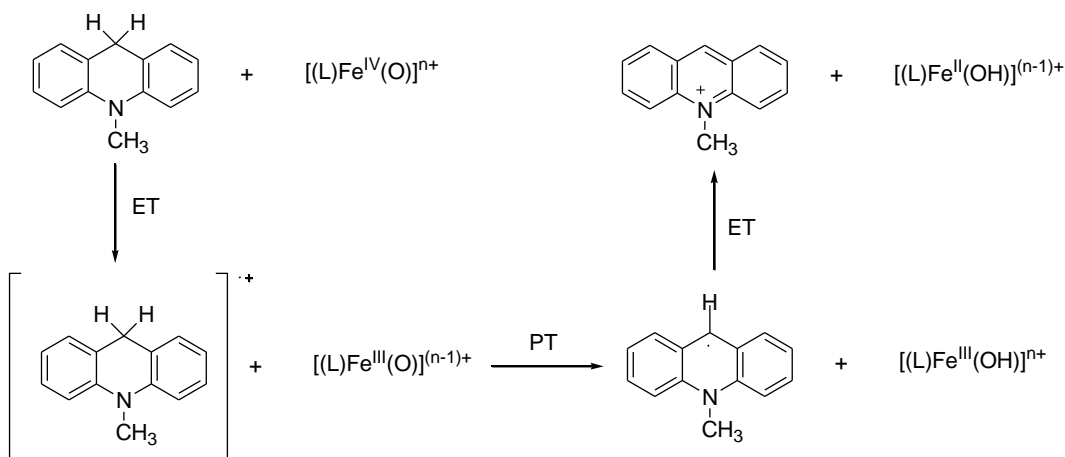
Az *N*-dezalkilezési reakciók ET-PT mechanizmusúak az *N,N*-dialkilaminok $[(N4Py)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ és $[(TMC)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ komplexekkel vizsgált reakcióik alapján [93].

A különböző redoxi reakciók között az elektrontranszfer a legfontosabb. Ez a reakció mindenütt jelen van a biológiai és kémiai rendszerekben. A nem-hem oxovas(IV) komplexek ($[(TMC)Fe^{IV}(O)]^{2+}$, $[(N4Py)Fe^{IV}(O)]^{2+}$, $[(Bn-TPEN)Fe^{IV}(O)]^{2+}$) ET reakcióit elektrondonorként ferrocénnel és származékaival hajtották végre (12. ábra, Elektrontranszfer reakció).

A biológiai redoxi reakciók legfontosabb hidridion forrása a nikotinamid-adenin-dinukleotid (NADH). A hidrid-transzfer reakciót $[(TMC)Fe^{IV}(O)]^{2+}$, $[(N4Py)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ és $[(Bn-TPEN)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ komplexek és NADH analógok (10-metil-9,10-dihidroakridin, 1-benzil-1,4-dihidronikotinamid) reakciójában vizsgálták [94]. A reakciókban termékként a megfelelő NAD^+ analógok és a nem-

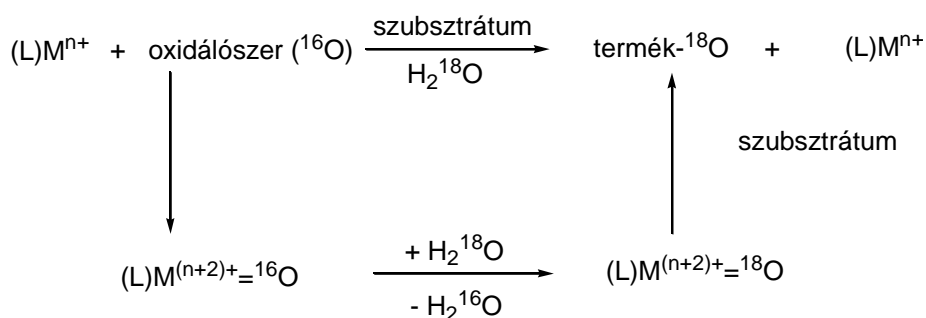
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

hem vas(II) komplexek képződnek. A nem-hem oxovas(IV) komplexek reakciója NADH analógokkal elektrontranszferen, majd protontranszferen, végül egy gyors elektrontranszferen keresztül játszódik le (14. ábra).



14. ábra Nem-hem oxovas(IV) komplexek és NADH reakcióira javasolt mechanizmus

Az oxigén kicserélésére egy közvetett módszer a katalitikus oxidáció ^{18}O -nel jelzett víz jelenlétében, mivel a fém-oxo komplex az oxigénatomját kicseréli a víz ^{18}O atomjával, amit bejuttat a szerves szubsztrátumba (15. ábra). A $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$, $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ és H_2^{18}O reakciójában találták az első bizonyítékot az oxigéncserére [95].

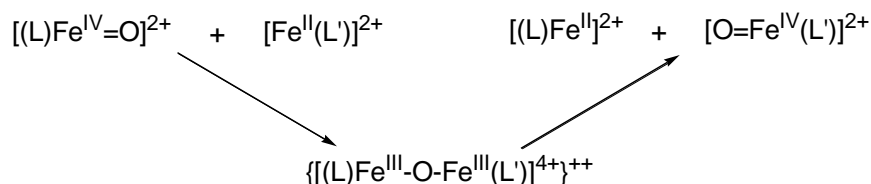


15. ábra Az oxigénatom kicserélése vízzel

A redoxi potenciál különbözősége lehetővé teszi az intermolekuláris OAT reakciót egy vas(II) $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ illetve egy oxovas(IV) $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

komplex között (16. ábra) [96, 97]. A reakcióban egy μ -oxo-hidas vas(III) intermedier képződik.



16. ábra Intermolekuláris oxigénatom-transzfer

2.8 A nem-hem oxovas(IV) komplexek reaktivitása

4. táblázat A(L)Fe^{IV}(O) komplexek reaktivitása (k_2 (M⁻¹s⁻¹)) HAT és OAT reakciókban -40°C-on.

	L= TMC	13- TMC	N4Py	TMG ₃ TREN	Me ₃ NTB	Bn- TPEN	TBC
AcrH ₂	1,0×10 ⁰	5,4×10 ⁻²					
xantén	6,6×10 ⁻²	1,8×10 ¹					
DHA	2,5×10 ⁻³	5,7×10 ⁰	8,0×10 ⁻¹		3,1×10 ³	8,8×10 ⁰	
fluorén	3,2×10 ⁻⁵						
Ph ₃ CH			3,7×10 ^{-2b}		1,0×10 ¹		
PhCH (CH ₃) ₂			2,0×10 ^{-3b}		1,0×10 ⁰		
PhEt	9,6×10 ⁻⁵		1,2×10 ⁻³		1,5×10 ⁰		1,5×10 ⁻²
PhMe			2,1×10 ^{-4b}		4,7×10 ⁻¹		
2,3- DMB			6,0×10 ^{-5b}		2,9×10 ⁻¹		
C ₆ H ₁₂			4,6×10 ^{-6b}		2,5×10 ⁻¹		
CHD	6,4×10 ⁻⁴	5,4×10 ⁰	5,0×10 ⁻¹	1,2×10 ^{0a}	9,4×10 ²	5,7×10 ⁰	
PhSMe	1,3×10 ⁻³	4,3×10 ²	2,4×10 ⁻⁴		2,1×10 ⁴	1,4×10 ⁻²	2,0×10 ¹
PPh ₃			1,5×10 ^{0a}	1,3×10 ^{0a}		1,7×10 ¹	

^a A méréseket -30°C-on végezték.

^b A méréseket 25°C-on végezték.

Az oxovas(IV) komplexek reaktivitása és stabilitása sok tényezőtől függ, mint pl. a ligandum szerkezetétől és a komplex spinállapottól. A [Fe^{IV}(O)(TMC)(CH₃CN)]²⁺ alacsony reaktivitást mutatott a HAT és OAT reakciókban, ezért egy kis módosítással előállították a

$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(13\text{-TMC})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ komplexet, amely ugyan kevésbé volt stabilis, de sokkal reaktívabbnak bizonyult az említett reakciókban (4. táblázat, [98]). Az N4Py és Bn-TPEN ötfogú ligandumokból képzett komplexek nagyon reaktívak voltak az oxidációs reakciókban, de a Me_3NTB négyfogú ligandumból képzett komplexszel több nagyságrenddel nagyobb reakciósebességeket értek el (4. táblázat, [79]). Az etilbenzol oxidációja során a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TBC})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ komplex 10-szer reaktívabb a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ komplexnél (4. táblázat [58]).

2.9 Enantioszelektív reakciók kidolgozása és vizsgálata

A királis szulfoxidok számos biológiailag aktív vegyületben megtalálhatók. Megpróbáltak hatékony katalitikus rendszereket kidolgozni szulfidok aszimmetrikus oxidációjára szulfoxidokká. Jó lehetőségnek mutatkoztak a királis vas-porfirinek PhIO vagy hidroperoxidok, mint terminális oxidálószer jelenlétében. Ezen rendszerekkel magas hozam (67-84 %), de alacsonyabb enantioszelektivitás (<55 %) értékeket értek el [99, 100] (5. táblázat).

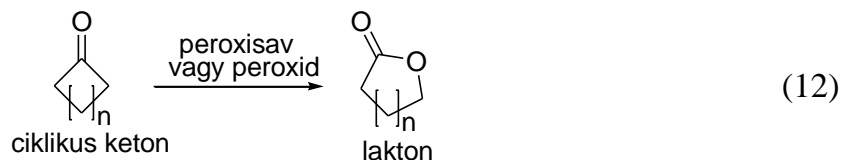
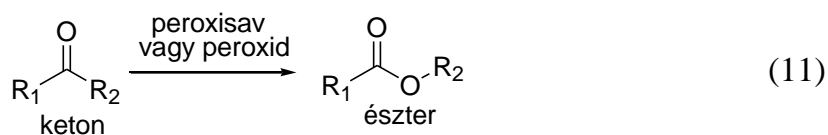
5. táblázat Enantioszelektív reakciók során elért *ee* értékek

Rendszerek	<i>ee</i> (%)	Ref.
Halterman vas porfirin/ H_2O_2	90	[101]
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{pb})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	~ 40	[102]
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})/\text{PhIO}$	84	[103]
$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Schiff bázis}/\text{H}_2\text{O}_2$	96	[104]
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})/\text{H}_2\text{O}_2$	81-96	[105]

2.10 Baeyer-Villiger oxidáció

A Baeyer-Villiger oxidáció egy olyan szerves kémiai reakció, amelynek során ketonból észter képződik vagy ciklikus ketonból lakton (16, 17) [106]. Oxidálószerként peroxisavakat vagy peroxidokat használnak. A laktonok és az észterek fontos köztitermékek a polimerek, gyógyszerek és gyomirtók ipari előállítása során.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

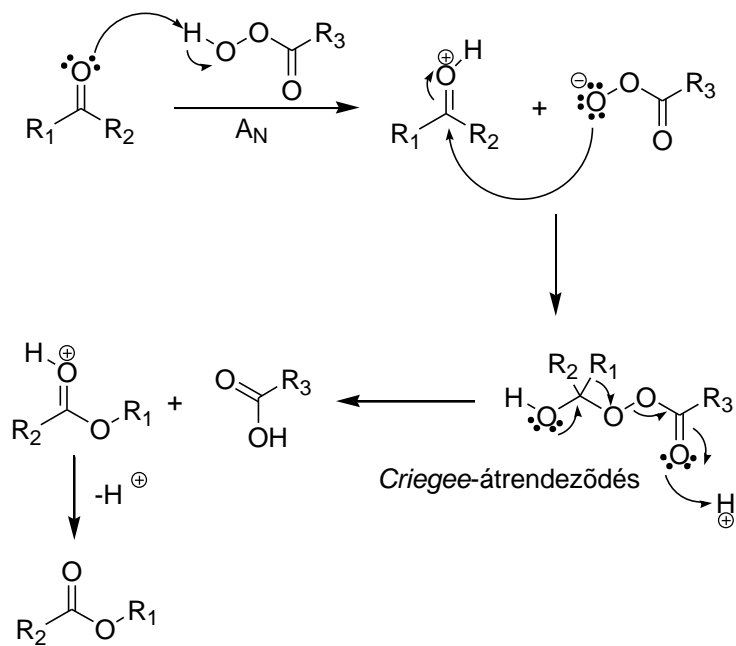


Különböző ligandumok, mint pl. Schiff bázisok, porfirinek, polipiridinek, izoindolinok átmenetifém komplexeit használták aktív katalizátorként katalitikus oxigéntranszfer reakciókban [107, 108]. A katalitikus ciklusok során gyakran képződött oxovas(IV) intermedier, ami aktív oxidálószernek bizonyult [109, 28]. Oxovas(IV) komplexek generálásához különböző oxigénatom donorokat használtak, mint pl. PhIO, *m*-CPBA, kálium-monoperszulfát, hidroperoxidok, H₂O₂, TBHP és O₂ [110].

Az irodalomban leírták már korábban a ketonok *Baeyer-Villiger* oxidációját vas katalizátorral és aldehiddel, mint redukálószerrel [111], de eddig nem találtak közvetlen bizonyítékot arra, hogy a reakció során magas vegyértékű vas intermedier keletkezik.

A reakciómechanizmus (17. ábra) első lépéseként a peroxisav protonálja a karbonilcsoport oxigénatomját, így a karbonilcsoport könnyebben támadhatóvá válik. Majd a peroxisav megtámadja a karbonilcsoport szénatomját, és az úgynevezett *Criegee* közbenső termék képződik nukleofil addíciós reakcióban. Egy összehangolt mechanizmuson keresztül a keton egyik szubsztituense a peroxidcsoport oxigénjéhez vándorol, miközben a karbonsav leválik. Ezt a migrációs lépést a sebesség meghatározó lépésnek tekintjük. Végül a karbonilcsoport oxigénjének deprotonálása eredményezi az észtert.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS



17. ábra A Baeyer-Villiger reakció mechanizmusa [106]

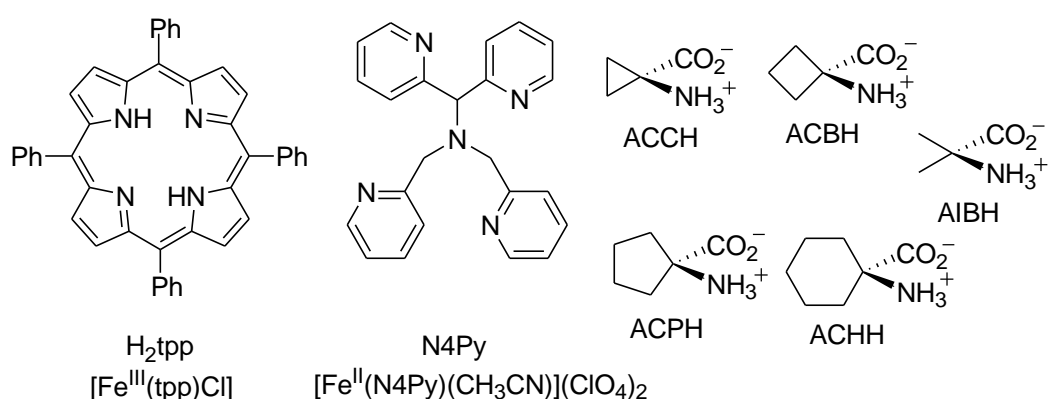
3 CÉLKITŰZÉSEK

- funkcionális ACCO enzimmodellek kidolgozása hem és nem-hem vastartalmú katalizátorokkal
- új királis nem-hem komplexek előállítása és reaktivitásának vizsgálata HAT és OAT reakciókban
- ciklohexanonok *Baeyer-Villiger* reakciójának kidolgozása a nem-hem $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ komplexszel

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

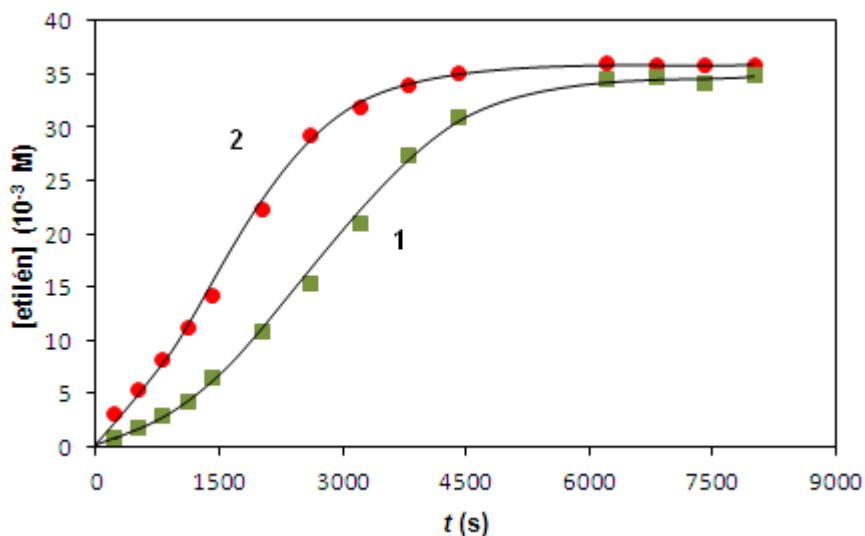
4.1 Hem- és nem-hem vastartalmú 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz modellek összehasonlítása

Korábbi munkám folytatásaként további ACCO modellek előállítását és vizsgálatát tűztük ki célul, mivel ezen enzim által katalizált folyamat megértése fontos lehet mezőgazdasági és kereskedelmi szempontból is. Az ACCO funkcionális modelljeként hem- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpp})\text{Cl}]$ (**2**), és nem-hem $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) vastartalmú komplexek reaktivitását vizsgáltuk (18. ábra), amelyek szelektíven és hatékonyan katalizálják az ACCH oxidációját etilénné hidrogén-peroxiddal DMF/víz (3/1) elegyben 35°C-on (19. ábra, Függelék 1. táblázat). Vizsgálatainkat kiterjesztettük további gyűrűs és nyíltláncú aminosavakra is (Függelék 3. táblázat).

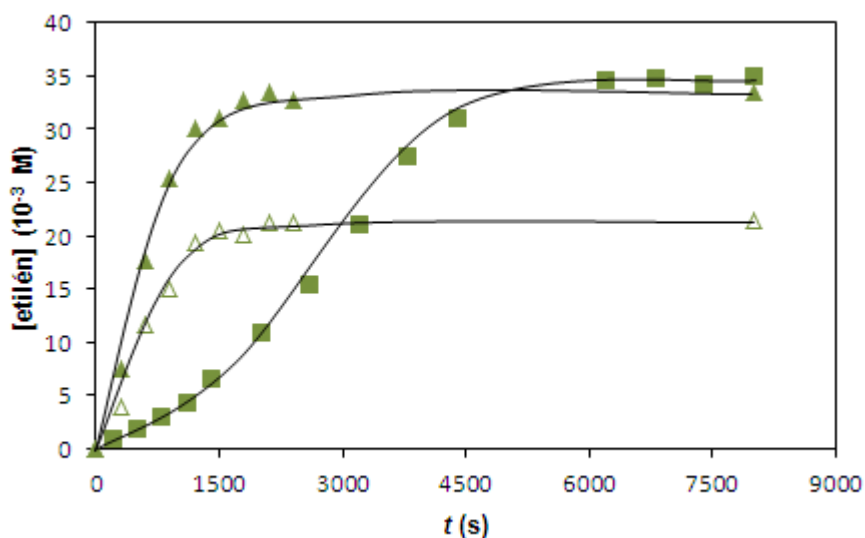


18. ábra A vizsgált komplexek előállításához használt ligandumok és a szubsztrátumok

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK



19. ábra Az etilén képződése ACCH-ból az idő függvényében az **1** (■) és **2** (●) által katalizált reakciók során DMF/víz (3/1) elegyében 35 °C-on.
 $[\text{ACCH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\mathbf{1}, \mathbf{2}]_0 = 7,20 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,60 \times 10^{-2} \text{ M}$;
 $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2} \text{ M}$.



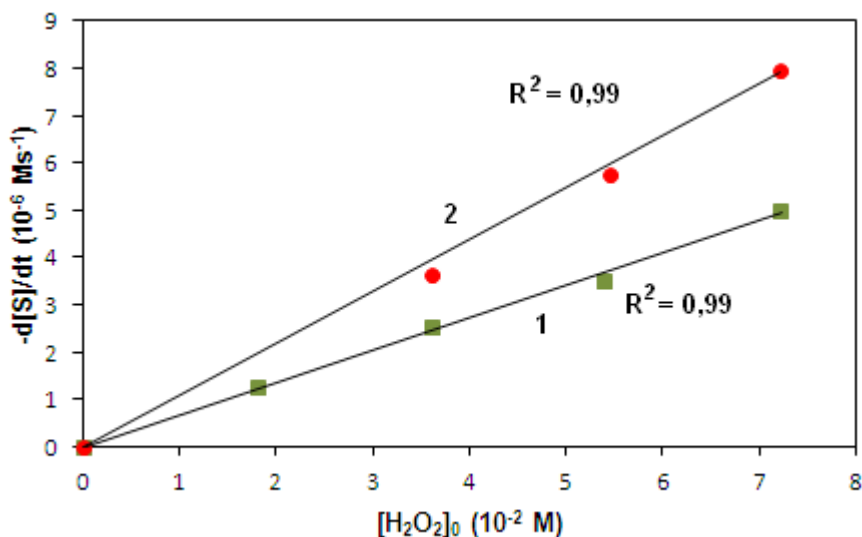
20. ábra Etilén képződése az idő függvényében ACCH és **1** reakciója során (■), ACCH és **1** reakciója során NaHCO₃ és NH₄OH jelenlétében (▲), ACCH és **1** reakciója során NaHCO₃ jelenlétében (△) DMF/víz (3/1) elegyében 35 °C-on.
 $[\text{ACCH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\mathbf{1}]_0 = 7,20 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2} \text{ M}$;
 $[\text{NaHCO}_3]_0 = 3,60 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Mivel az ACCH inert H₂O₂-dal szemben, ezért ekvimoláris mennyiségű NH₄OH hozzáadásával vizsgáltuk az oxidációs reakciókat, így a szubsztrátum aktív anionos formába került. A reakciósebesség növekedett NaHCO₃ hatására,

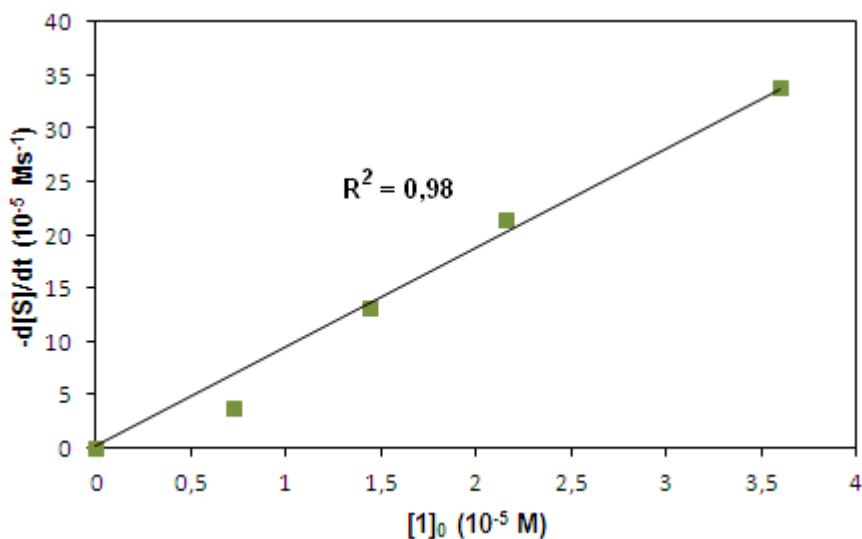
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

amely arra utal, hogy a reakció mechanizmusa a Klinman által javasoltak (ET-PT) alapján játszódik le (20. ábra) [112].

A komplexekre és a H_2O_2 -ra nézve is meghatároztuk az oxidációs reakciók részrendjét, amely mindkét esetben elsőrendnek adódott (21., 22. ábra, Függelék 1. táblázat).



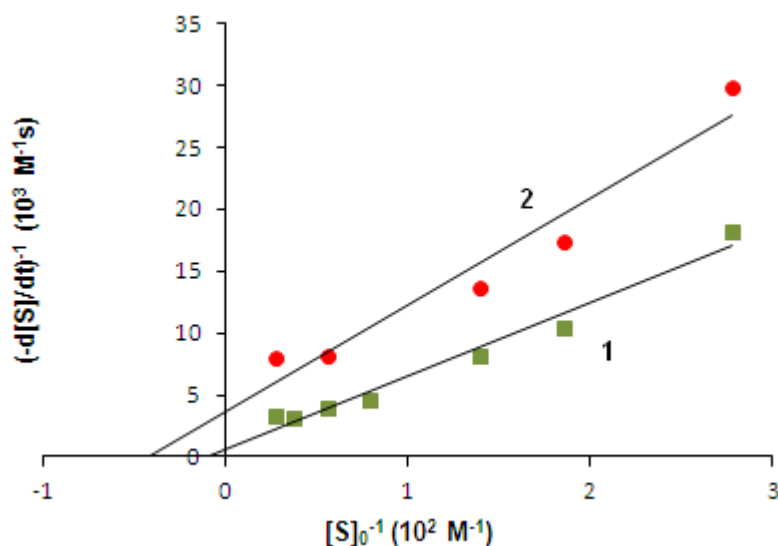
21. ábra ACCH oxidációs reakciója során elért hidrogén-peroxid DMF/víz (3/1) elegyében 35 °C-on. $[\text{ACCH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2}$; $[\mathbf{1},\mathbf{2}]_0 = 7,20 \times 10^{-6}$ M; $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2}$ M.



22. ábra ACCH oxidációs reakciója során mért fémfüggés DMF/víz (3/1) elegyében 35 °C-on. $[\text{ACCH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,60 \times 10^{-2}$ M; $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 3,60 \times 10^{-2}$ M.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

A szubsztrátum koncentrációját változtatva telítési görbét kaptunk mindkét komplexre és meghatároztuk a *Michaelis-Menten* paramétereket (23. ábra, 6. táblázat). Az alacsonyabb K_M érték (2) egy erősebb kötést jelez a szubsztrátum és az oxidálószer között. A katalitikus hatékonyság becült értéke (k_{cat}/K_M) 42 (1) és 116 $M^{-1}s^{-1}$ -nek (2) adódott, amely a két katalitikus rendszerben képződő oxidálószer hasonlóságára utal. A 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol hozzáadására nem következett be gátlás a reakcióban, ami tiszta vas alapú katalízisre utal és nem hidroxilgyök intermedieren keresztül lejátszódó reakcióra.



23. ábra *Lineweaver-Burk* ábra

$[1,2]_0 = 7,20 \times 10^{-6} M$; $[H_2O_2]_0 = 3,60 \times 10^{-2} M$; $[NH_4OH]_0 = 3,60 \times 10^{-2} M$;
DMF/víz (3/1); T = 35°C.

6. táblázat A számított K_M , k_{cat} , k_{cat}/K_M és v_{max} értékek

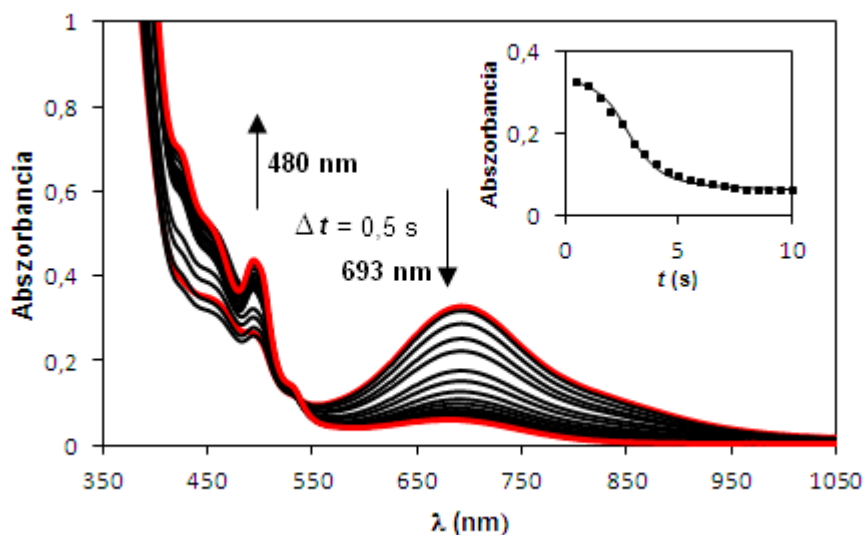
	K_M ($10^{-3} M$)	k_{cat} (s^{-1})	k_{cat}/K_M ($M^{-1} s^{-1}$)	v_{max} ($10^{-3} Ms^{-1}$)
ACCH + 1	13,66	0,58	42,46	0,58
ACCH + 2	2,41	0,28	116,01	27,93

A mechanizmus további feltérképezése érdekében vizsgáltuk a reakciókat DMF/víz (3/1) és DMF/D₂O (3/1) elegyében is. Mivel kis kinetikus izotóp effektus értékeket kaptunk (1,9 az 1-re és 2,2 a 2-re) a sebességmeghatározó lépés protontranszfer és/vagy hidrogénkötés felszakadása (Függelék 2. táblázat).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

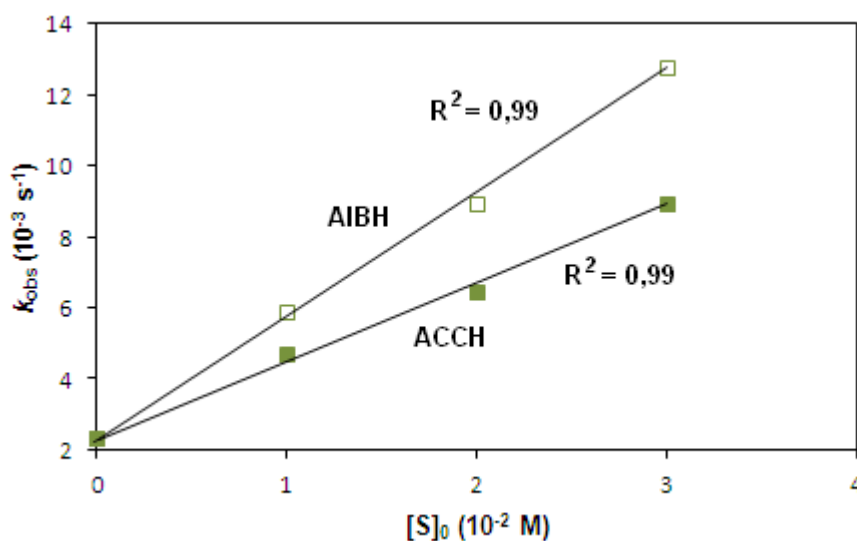
A C-H aktiválási reakciók esetén a *KIE* H-atom absztrakcióra számolt elméleti értéke ~9. H-atom absztrakcióval lejátszódó reakciók esetén a mérések során *KIE* > 30 értékeket kaptak, amely eltérést alagúteffektussal magyaráztak [24]. A komplex módon hidrogén átmenettel ET-PT mechanizmus szerint lejátszódó reakciók esetén *KIE* < 5 értéket kaptak mérések alapján [93]. A csak ET-rel végbemenő reakciók esetén 0,9-es *KIE* értéket mértek és a Hammett összefüggésből kapott ρ értéke -3,9-nek adódott [90].

Ezután vizsgáltuk az ACCH reakcióját az **1**-es komplexből 10 ekvivalens H_2O_2 hozzáadásával képzett oxovas(IV) komplexszel (24. ábra). A hozzáadott szubsztrátum koncentrációjának függvényében mértük az oxovas(IV) bomlásának sebességét 693 nm-en (25. ábra). A 2-amino-izovajsav - mint alternatív szubsztrátum - reakcióját is vizsgáltuk az oxovas (IV) komplexszel. A részletes vizsgálatokból számított k_{obs} értékeket a Függelék 3. táblázatában tüntettem fel. A *KIE* értéke 1,8-nak adódott, amely azt bizonyítja, hogy a sebességhatározó lépés elektrontranszfer, amelyet protontranszfer követ (ET-PT). Sokkal nagyobb *KIE* értékeket mértek, ha a reakció hidrogénatom transzferrel és/vagy visszacsatolással játszódott le [93].



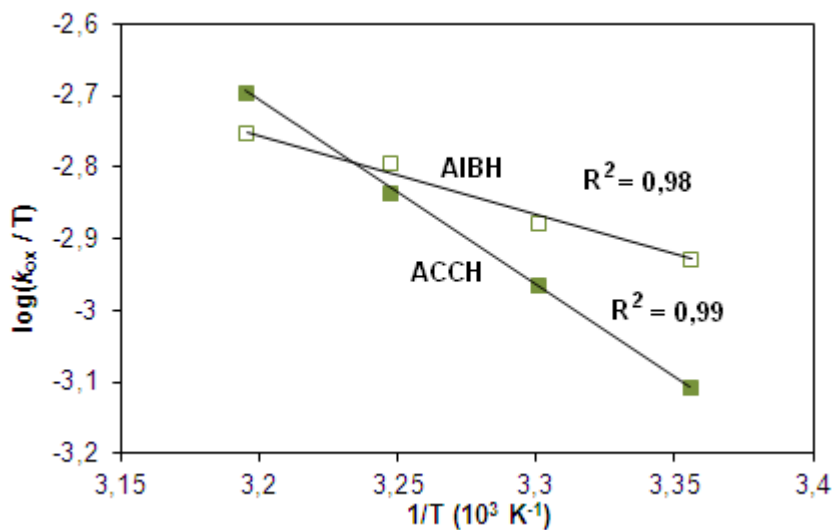
24. ábra Oxovas(IV) intermedier bomlása ACCH oxidációja során
[[Fe^{II}(N4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂]₀ = 1,00 × 10⁻³ M; [ACCH]₀ = 1,00 × 10⁻² M;
[H₂O₂]₀ = 1,00 × 10⁻² M; DMF/H₂O: (3/1); T = 25 °C
Beékelve: az abszorbancia változása az idő függvényében.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK



25. ábra A számított k_{obs} értékek különböző AIBH és ACCH koncentrációknál. $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$; DMF/víz (3/1); $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Az ACCH és AIBH oxidációját négy különböző hőmérsékleten vizsgáltuk, az Arrhenius-, és Eyring-összefüggésekből kiszámoltuk az aktiválási paraméterek (E_A , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) értékét (26. ábra, 7. táblázat). Az alacsony aktiválási entalpia és a nagy negatív aktiválási entrópia értéke jellemző az asszociatív folyamatokra.



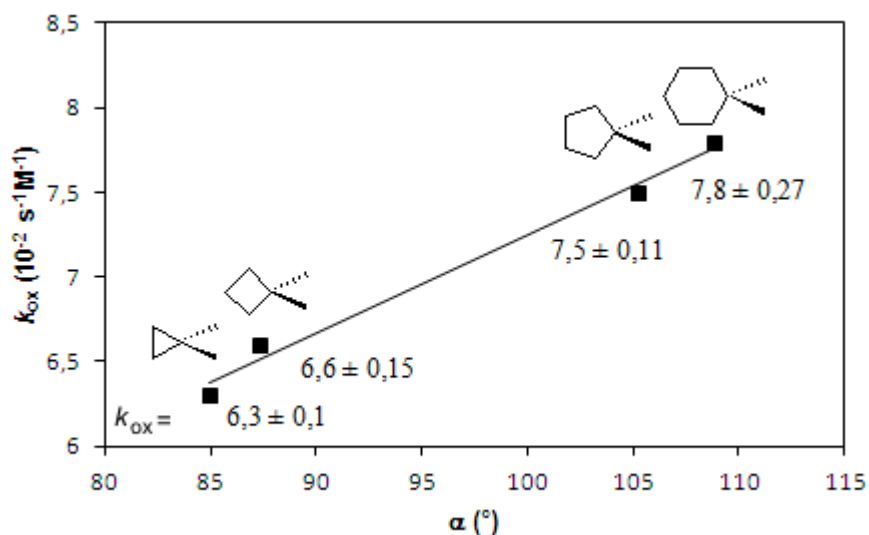
26. ábra Eyring ábrázolás $[S]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$, 30°C , 35°C , 40°C .

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

7. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger értékek AIBH, ACCH és **1** oxidációs reakciója során DMF/víz (3/1) elegyben 25 °C-on. $[S]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M; $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ M; $[H_2O_2]_0 = 3,6 \times 10^{-2}$ M.

	E_A (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ACCH	$51 \pm 0,51$	$48 \pm 0,08$	-112 ± 2
AIBH	$25 \pm 0,27$	$22 \pm 0,44$	-89 ± 1

A gyűrűs szubsztátumok relatív reaktivitása a gyűrűtagszám növekedésével nő: ACHH > ACPH > ACBH > ACCH (Függelék 3. táblázat). A reakciók minden esetben szelektívnek bizonyultak, kivételt képez ez alól az 1-amino-ciklobután-1-karbonsav (ACBH), ahol az oxidációs reakció során három termék keletkezett: ciklobutanon, *n*-butironitril és dehidroprolin, amelyek dekarboxileződéssel és gyűrűnyitással írhatók le. A termékeket gázkromatográfias módszerrel azonosítottuk. Ezen tapasztalatok összhangban vannak a Pirrung és munkatársai által végzett enzimatis vizsgálatok eredményeivel [113]. A gyűrűs szubsztátumok oxidációja során kapott reakciósebességi együttható értékeket az endociklusos kötésszög (α) függvényében ábrázolva egy egyenest kaptunk (27. ábra).



27. ábra A reakciósebességi együttható (k_{ox}) az endociklusos kötésszög (α) függvényében az oxovas(IV) és gyűrűs aminosavak reakciója során. $[S]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M; $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ M; DMF/víz (3/1), T= 40°C.

A különböző lehetséges reakcióútvonalak (18. egyenlet) megértéséhez DFT számításokat végeztünk UM06L funkcionál használatával (28. ábra).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

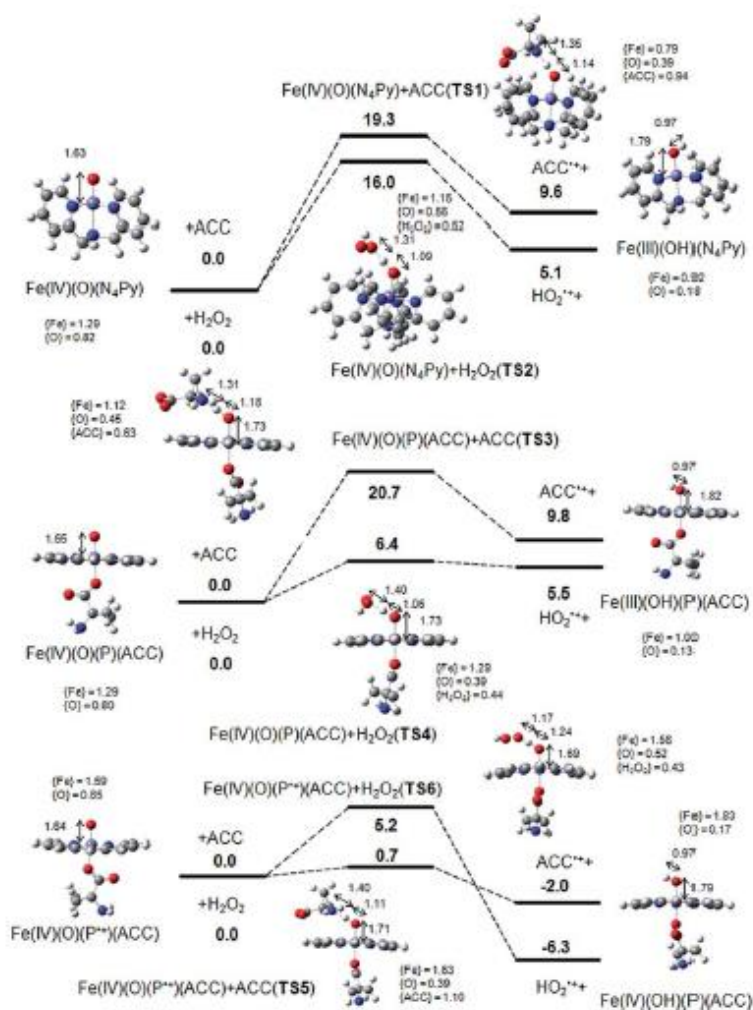


Az $S = 1$ $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ és a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})(\text{ACC})]$ is könnyen reagál az ACCH-val az aminocsoport hidrogénatomjának elvonásával 13,4 és 20,5 kcal/mol energiákkal, és a reakciók hasonló szabadenergiája endoterm folyamatra utal (11,4 és 11,7 kcal/mol). Energetikai szempontból mindkét reakció nagyobb gáttal rendelkezik, mint az ACCO enzim (~7 kcal/mol), amelynél egy nem-hem szuperoxo Fe(II) vegyület képződését javasolták az oxidáció során [114]. A spin-sűrűség értékek alapján látható, hogy az **1**-es komplex és ACCH reakciójában az ACCH oxidációja már az átmeneti állapotban megtörténik, tehát az energia nagy része az oxidációra fordítódik (spin-sűrűség 0,94), míg a **2**-es komplexre a spin-sűrűség 0,68 az átmeneti állapotban.

A versengő kataláz típusú reakciót is megvizsgáltuk. A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ rendszer esetében a gát hasonló, mint a megfelelő reakcióban ACCH-val (16 és 19,3 kcal/mol). A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})(\text{ACC})]$ rendszer esetén a kataláz reakció szabadenergiája csak egy kicsit nagyobb az átmeneti állapot szabadenergiájánál (6,4 és 5,5 kcal/mol), ami az aminosav oxidáció dominanciáját sugallja. A folyamatok ET-PT mechanizmussal írhatók le, az O-H kötés képződésével, N-H kötés bomlásával és egy elektrontranszferrel egyidőben.

A porfirin modellek esetében az $S = 3/2$ $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P}^{*+})$ esetén az átmeneti állapot és a termékek energiája csökkent, ami az ACCH azonnali oxidációját mutatja, kizárva ezzel a $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P}^{*+})$ -n keresztüli reakcióutat. A kataláz reakció hasonlóan történik az előző modellekhez, de exoterm ($\Delta G = -6,6$ kcal / mol) és alacsony az energiagátja (5,2 kcal/mol). A 28. ábrán az aminosavak bomlási útvonala látható a számítások alapján.

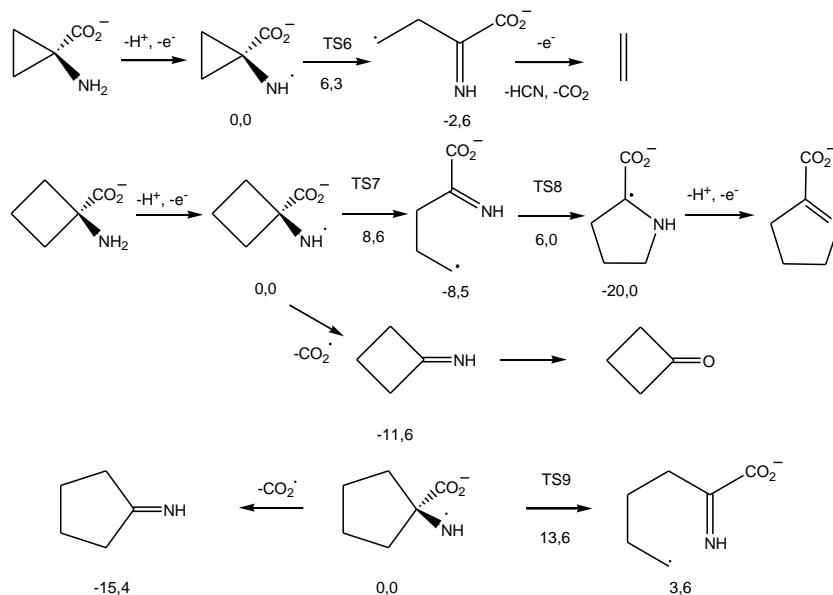
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK



28. ábra A (13) egyenletben leírt folyamatra számított gátak és szabadenergiák. A geometriai optimalizációkat UM06l/6-31G(d,p)-vel végezték el és az energiákat UM06l/6-311++G(d,p) bázissal számították, kivétel a Fe (6-311++G(2df,p)). A végső energiák korrekciót tartalmaznak (DFT-D3). A kötések hossza Å-ben van megadva.

Az ACCH, ACBH és ACPH szubsztrátumok gyűrűnyitási reakcióját is modelleztük (29. ábra). A reakciók szabadenergiájából arra lehet következtetni, hogy termoneutrális (-2,6 kcal/mol), exergonikus (-8,5 kcal/mol) és endergonikus (3,6 kcal/mol) folyamatokról van szó. A dekarboxilezési reakciók átmeneti állapot nélkül a megfelelő cikloimineket és karboxilgyököket adják. Ezek az eredmények megerősítik azt a megfigyelést, hogy a termékek bomlása függ a gyűrűfeszültségtől. Az ACCH-ből keletkező termékek gyűrűnyitással, az ACPH-ből dekarboxileződéssel, az ACBH-ből képződő termékek pedig mindkét reakció szerint lejátszódhatnak.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKESELÉSÜK



29. ábra Az aminosavak DFT (UM06L/6-31G**) által tanulmányozott bomlási útvonala, a termékek és átmeneti állapotok által adott ΔG és ΔG^\ddagger értékekkel.

Az elvégzett részletes reakciókinetikai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ és a $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ komplexek a gyűrűs aminosavak és AIBH oxidációja során aktív és szelektív katalizátorok. A magas vegyértékű oxavas(IV) vegyületek képesek hatékonyan oxidálni az ACCH-t etilénné. Az ACCH-ra és AIBH-ra meghatározott kinetikus izotóp effektus értékek alapján (~ 2) a reakció ET-PT mechanizmussal játszódik le, amely a katalitikus folyamat sebességmeghatározó lépése.

4.2 Új, nem-hem oxavas(IV) komplexek előállítása ötfogú királis ligandumokkal, jellemzésük és részletes vizsgálatuk különböző szubsztrátumokkal való reakciókban

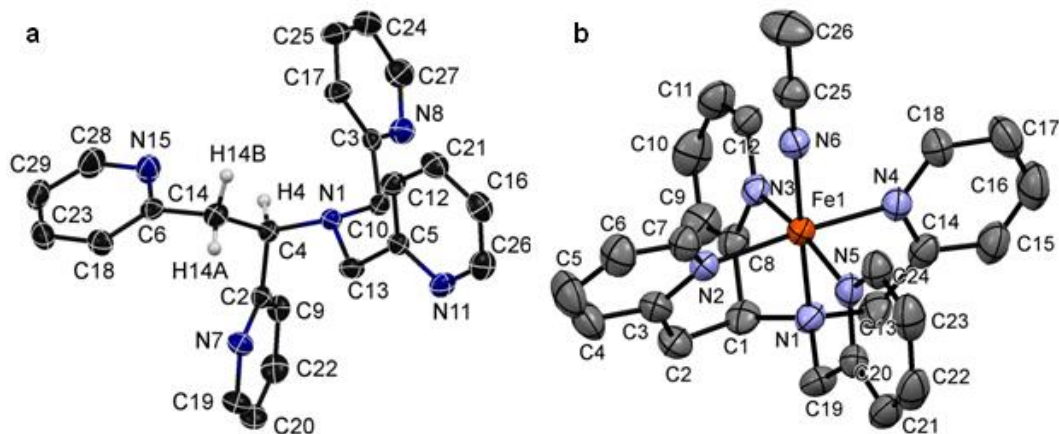
Manapság csupán néhány példát találhatunk királis, *N*-donoratomban gazdag ötfogú ligandumra [115]. Sikerült előállítanunk két új királis ötfogú ligandumot és azoknak vas(II) komplexeit $[Fe^{II}(asN4Py)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ (**3**) és $[Fe^{II}(asN2Py2Q)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ (**4**), amelyek a nem-hem monovastartalmú enzimek szintetikus modelljeinek tekinthetők. A ligandumok és a komplexek szerkezetének felderítésére NMR spektroszkópiás, elektropray ionizációs tömegspektroszkópiás (ESI-MS) (Függelék 1., 2., 3. ábra) és röntgendiffrakciós méréseket végeztünk (30., 31. ábra, 8., 9., 10. táblázat).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉSÜK

8. táblázat Az asN4Py, a **3** és a **4** kristallográfiai adatai

Komponens	asN4Py	3	4
Összegképlet	C ₂₄ H ₂₃ N ₅	C ₃₂ H ₃₅ Cl ₂ FeN ₉ O ₈	C ₃₉ H _{40,5} Cl ₂ FeN ₅ O _{7,5}
Molekulatömeg	381,47	800,44	826,01
Kristályszerkezet	triklin	monoklin	triklin
Térce csoport	P-1	P 2 ₁ /C	P-1
<i>a</i> (Å)	8,6788(6)	12,9962(6)	12,3536(3)
<i>b</i> (Å)	8,8994(4)	23,5193(11)	12,7733(4)
<i>c</i> (Å)	13,9946(9)	17,3109(8)	15,3745(3)
α (°)	102,349(5)	90,0	68,454(3)
β (°)	104,313(6)	135,6985(41)	75,982(2)
γ (°)	95,215(5)	90,0	61,907(3)
Elemi cella térfogata (Å ³)	1011,24(11)	3695,61(3)	1983,54(12)
<i>Z</i>	2	4	2
Számított sűrűség (g cm ⁻³)	1,253	1,439	1,383
Hőmérséklet (K)	293	293(2)	173
Abszorpciós koeff. (mm ⁻¹)	0,077	0,614	4,755
<i>F</i> (0 0 0)	404,12	1656	859
Gyűjtött reflexiók	4686	5859	7432
Illeszkedés jósága	1,088	1,046	1,063
<i>R</i> ₁ ^a	0,0582	0,0816	0,0556
<i>wR</i> ₂	0,1281	0,2055	0,1593

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ és $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$
 $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma(F_o)$ és $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)]\}^{1/2}$.



30. ábra Az asN4Py ligandum (a) és a **3** (b) röntgenszerkezete

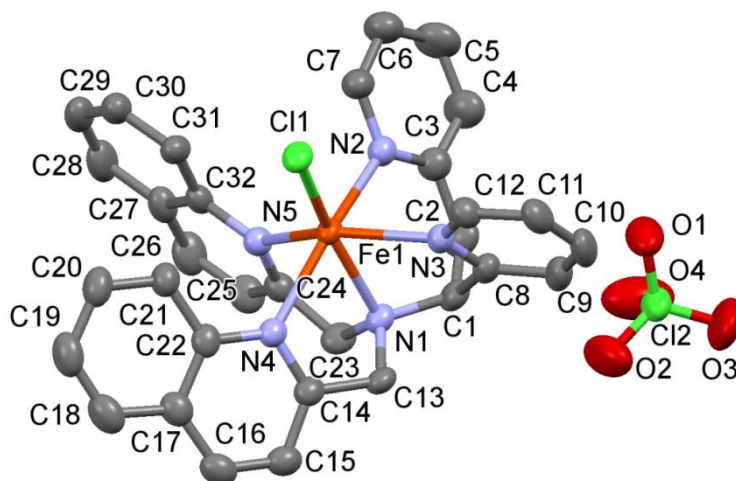
9. táblázat A **3** fontosabb geometriai jellemzői

kötéshosszak		kötésszögek	
Fe(1) – N(6)	1,944(4)	N(1)-Fe(1)-N(2)	91,0(2)
Fe(1) – N(2) (as)	2,037(3)	N(2)-Fe(1)-N(6)	91,3(2)
Fe(1) – N(5)	1,965(7)	N(2)-Fe(1)-N(5)	89,0(2)
Fe(1) – N(4)	1,974(3)	N(5)-Fe(1)-N(4)	88,8(2)
Fe(1) – N(3)	1,964(7)	N(4)-Fe(1)-N(3)	90,0(2)
Fe(1) – N(1)	1,972(4)	N(1)-Fe(1)-N(5)	84,7(2)

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKESELÉSÜK

10. táblázat A 4 fontosabb geometriai jellemzői

kötéshosszak		kötésszögek	
Fe(1) – Cl(1)	2,321(1)	N(1)-Fe(1)-N(2)	90,0(1)
Fe(1) – N(2)	2,254(2)	N(1)-Fe(1)-N(4)	75,34(9)
Fe(1) – N(3)	2,230(2)	N(2)-Fe(1)-N(3)	80,63(9)
Fe(1) – N(4)	2,292(2)	N(4)-Fe(1)-N(5)	84,38(9)
Fe(1) – N(5)	2,220(3)	N(2)-Fe(1)-N(5)	81,07(9)
Fe(1) – N(1)	2,203(3)	N(1)-Fe(1)-Cl(1)	160,77(7)



31. ábra A 4-es komplex röntgenszerkezete.

A 3-as komplex vas(II) központjában mért kötéshosszak és kötésszögek nagyon hasonlóak a korábban előállított N4Py típusú ligandumokból képzett komplexek adataihoz (11. táblázat) [116]. Az irodalomban már leírt komplexek kis spinszámúak, és a hasonló eredményekből arra következtettünk, hogy a 3-as komplex is kis spinszámú. A 4-es komplex pedig nagy spinszámú lehet a nagyobb kötéshossz értékek alapján (Fe-N: 2,2-2,25 Å).

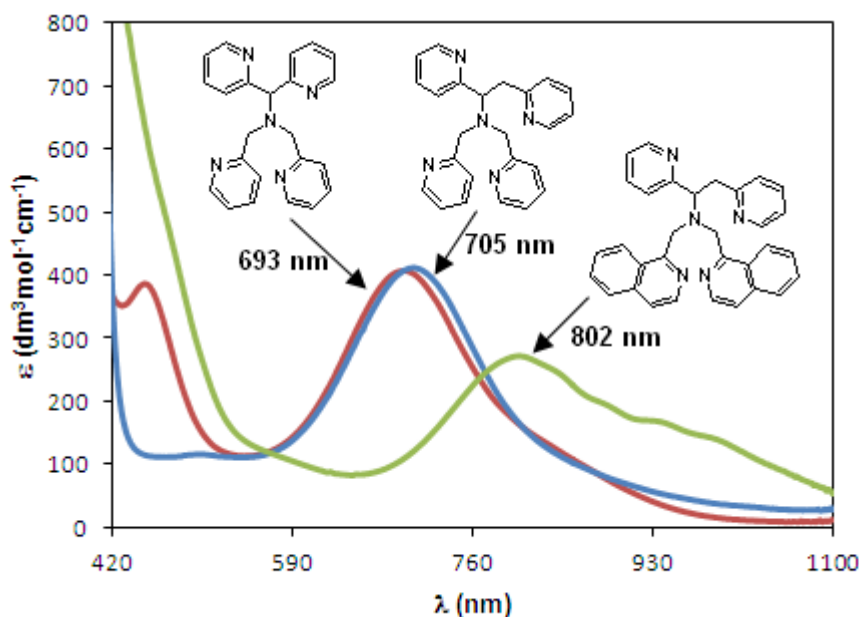
11. táblázat Vas(II) komplexek kötéshosszai [117]

komplex	Fe–N _{py} (<i>av</i>)	Fe–N _{div} (<i>av</i>)	Fe–N _{MeCN}	Fe–N _{amin}
[Fe ^{II} (asN4Py)(MeCN)](ClO ₄) ₂	1,968	2,037(3)	1,944(4)	1,972(4)
[Fe ^{II} (N3PyBzIM)(MeCN)](ClO ₄) ₂	1,953	1,977	1,909(6)	1,980(6)
[Fe ^{II} (N2Py2BzIM)(MeCN)](ClO ₄) ₂	1,974	1,981	1,901(3)	2,028(2)
[Fe ^{II} (N4Py)(MeCN)](ClO ₄) ₂	1,972	-	1,915(3)	1,961(3)
[Fe ^{II} (asN2Py2Q)Cl](ClO ₄)	2,242	2,256	-	2,203(3)

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

Ennek további igazolására a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ komplexet vizsgáltuk Mössbauer spektroszkópiával (Függelék 4. ábra) is, amely egy dublett jelet adott $0,43 \text{ mms}^{-1}$ izomereltolódással és $0,39 \text{ mms}^{-1}$ kvadrupol-felhasadással. Ezek az értékek is egy kis spinszámú Fe(II) komplexre jellemzőek. A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN2Py2Q})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ komplex Mössbauer spektroszkópiás vizsgálata szintén egy dublett jelet adott $1,08 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ izomereltolódással és $2,42 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ kvadrupol-felhasadással. Ezek az értékek nagy spinszámú Fe(II) komplexre jellemzőek.

UV-Vis vizsgálatok (Függelék 5. ábra) alapján a **3**-as komplexnek a látható tartományban két töltésátviteli sávja van, $398 \text{ (}\epsilon = 8700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, és $409 \text{ nm-en (}\epsilon = 8100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, amelyeket fém-ligandum töltésátviteli sávokhoz (MLCT) rendelhetünk (a kis spinszámú Fe(II) t_{2g} pályájáról a ligandum π^* pályájára történő elektrontranszfer), míg a **4**-es komplexnek nincs sávja ebben a tartományban. Az MLCT sávok hiánya a **4**-es komplex esetén szintén nagy spinszámú állapotra utal.

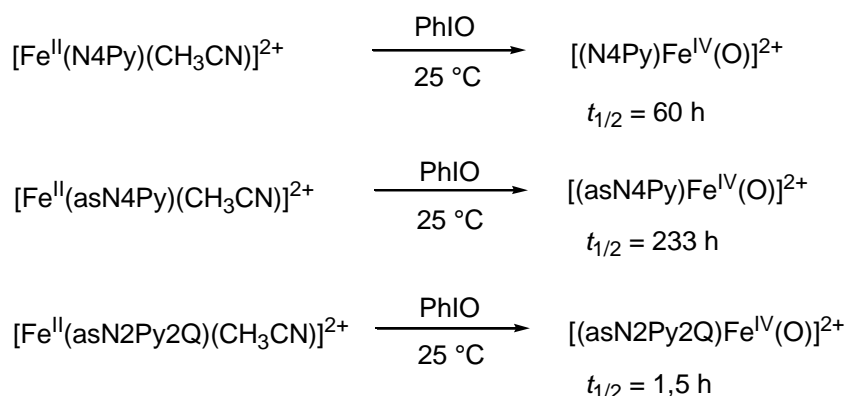


32. ábra A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, és a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN2Py2Q})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ UV-Vis spektruma. $[\mathbf{1},\mathbf{3},\mathbf{4}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{PhIO}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$, MeCN , $T = 25^\circ\text{C}$.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

Mindkét királis Fe(II) komplexből képezhető oxovas(IV) intermedier szobahőmérsékleten MeCN-ben PhIO vagy *m*-CPBA hozzáadásával 50 (3), illetve 3,5 perc (4) alatt (32. ábra).

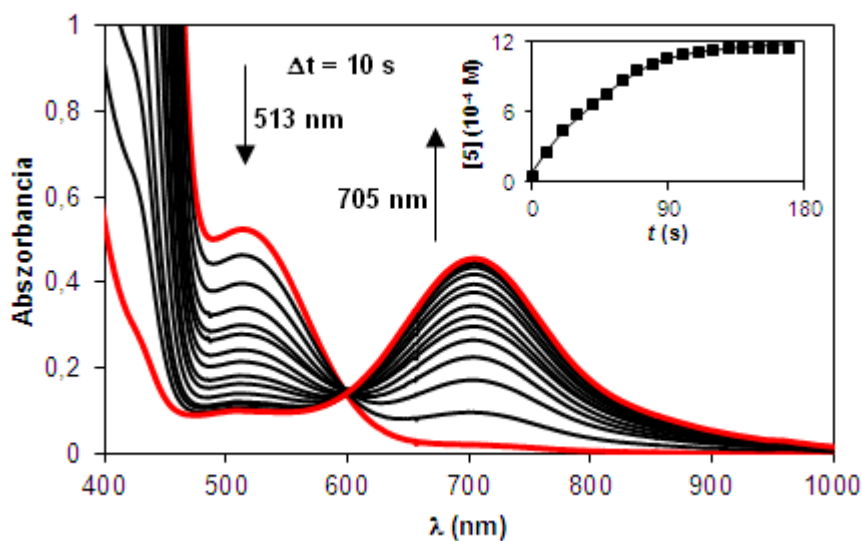
A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (5) abszorpciós sávja 705 nm-nél van ($\epsilon=400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), és ez az egyik legstabilabb oxovas(IV) ($t_{1/2} = 233$ óra 25 °C-on). A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN2Py2Q})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (6) abszorpciós sávja 802 nm-nél van ($\epsilon=295 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), és a felezési ideje $t_{1/2} = 1,5$ óra 25°C-on (33. ábra).



33. ábra Az oxovas(IV) komplexek képzése és felezési ideje. (Felezési idő: az oxovas(IV) komplex koncentrációja a felére csökken)

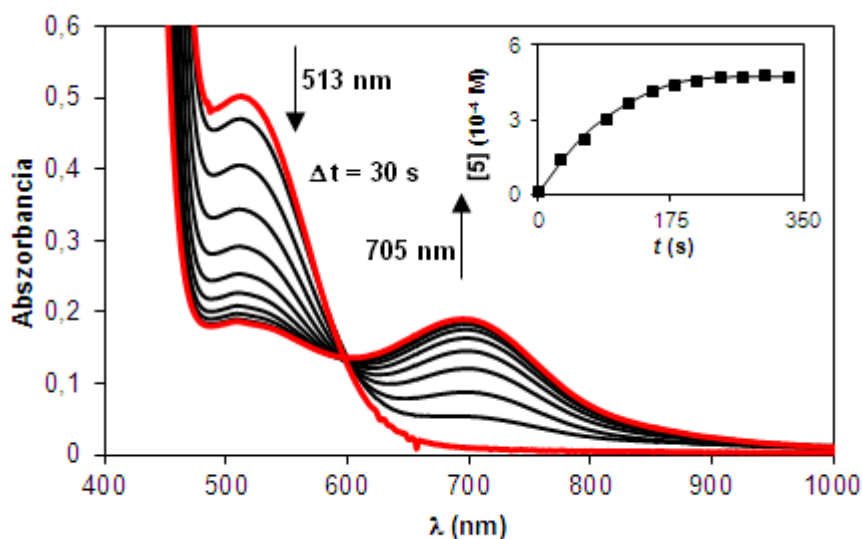
Az oxovas(IV) komplexek szerkezetét igazoltuk ESI-MS mérésekkel is (Függelék 6., 7. ábra). Az oxovas(IV) komplexek spinállapotának megállapítására pedig Mössbauer spektroszkópiát alkalmaztunk. Az eredmények alapján elmondható, hogy mindkét oxovas(IV) kis spinszámú. Az izomer eltolódás mértéke $-0,02 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ (5) és $0,06 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ (6), a kvadrupol-felhasadás mértéke pedig $0,83 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ (5).

A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ -val ellentétben az 5 képezhető *terc*-butil-hidroperoxiddal (TBHP) (hozam = 60 %) és kumil-hidroperoxiddal (CHP) is (hozam = 23%) (34. és 35. ábra).



34. ábra Oxovas(IV) intermedier képződése **3** és TBHP reakciója során 705 nm-en MeCN-ben 25°C-on. Beékelve: **5** koncentrációjának növekedése az idő függvényében. $[3]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[TBHP]_0 = 2,00 \times 10^{-2}$ M.

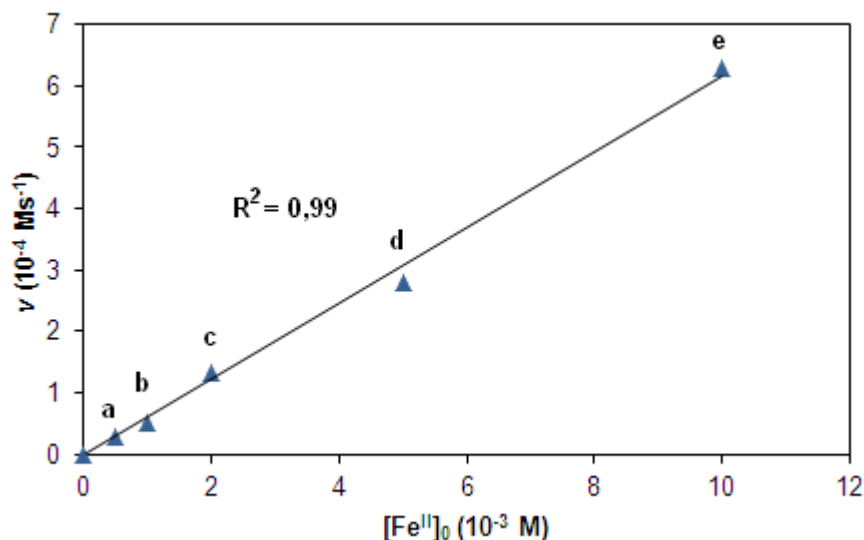
A 398, 409 és 513 nm-en levő abszorpciós sávok helyett megjelenik egy új sáv 705 nm-en egy jól definiálható izobesztikus ponttal 595 nm-en, amely a prekursor Fe(II) komplex és az oxidálószer közötti direkt OAT reakcióra utal.



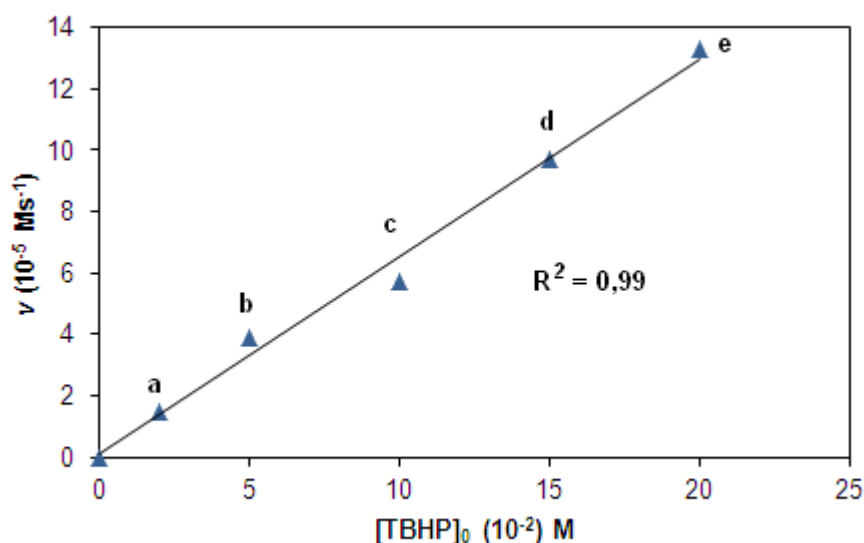
35. ábra Oxovas(IV) intermedier képződése **3** és CHP reakciója során 705 nm-en MeCN-ben 25°C-on. Beékelve: az **5**-ös komplex koncentrációjának növekedése az idő függvényében. $[3]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[CHP]_0 = 2,00 \times 10^{-2}$ M.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A részletes reakciókinetikai vizsgálatok (Függelék 5. táblázat) alapján a reakció elsődrendű a Fe(II)-re és a TBHP-ra (36. és 37. ábra) $k_2 = 0,32 \pm 0,04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ reakciósebességi állandó értékkel.



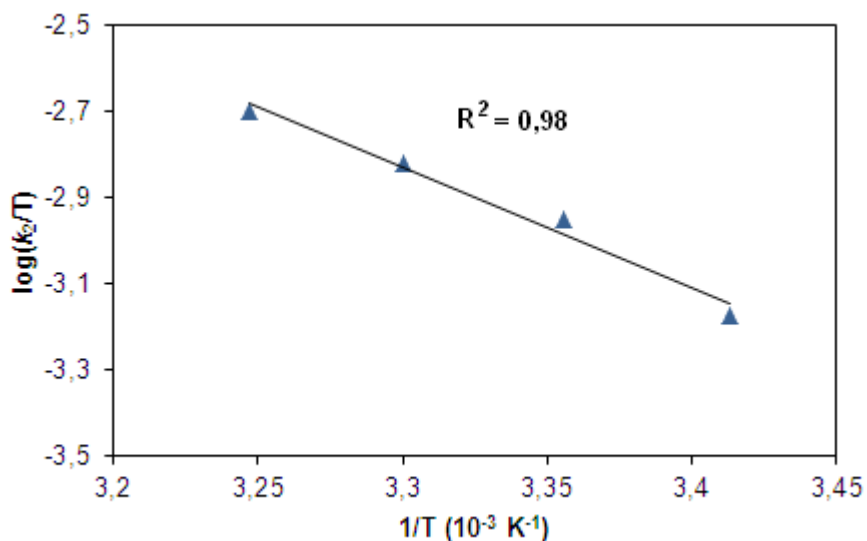
36. ábra A reakciósebesség értékek a fémkoncentráció függvényében MeCN-ben 25 °C-on. $[\text{TBHP}]_0 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ M}$, $[\mathbf{3}]_0 = 5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (a); $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ (b); $2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ (c); $5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ (d); $1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (e).



37. ábra A reakciósebesség értékek a TBHP koncentráció függvényében MeCN-ben 25 °C-on. $[\mathbf{3}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{TBHP}]_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (a); $5,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (b); $1,00 \times 10^{-1} \text{ M}$ (c); $1,50 \times 10^{-1} \text{ M}$ (d); $2,00 \times 10^{-1} \text{ M}$ (e).

A különböző hőmérsékleteken elvégzett vizsgálatokból megkapott alacsony aktiválási entalpia és nagy negatív aktiválási entrópia értékek asszociatív folyamatra utalnak (38. ábra és 12. táblázat).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

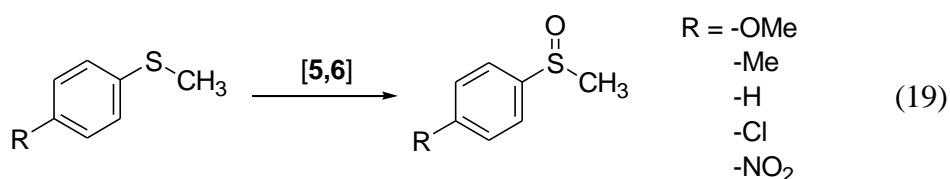


38. ábra Az Eyring ábrázolás a **3** és TBHP reakciója során MeCN-ben.
 $[3]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[TBHP]_0 = 2,00 \times 10^{-1}$ M.

12. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger értékek a **3** és TBHP reakciója során MeCN-ben.

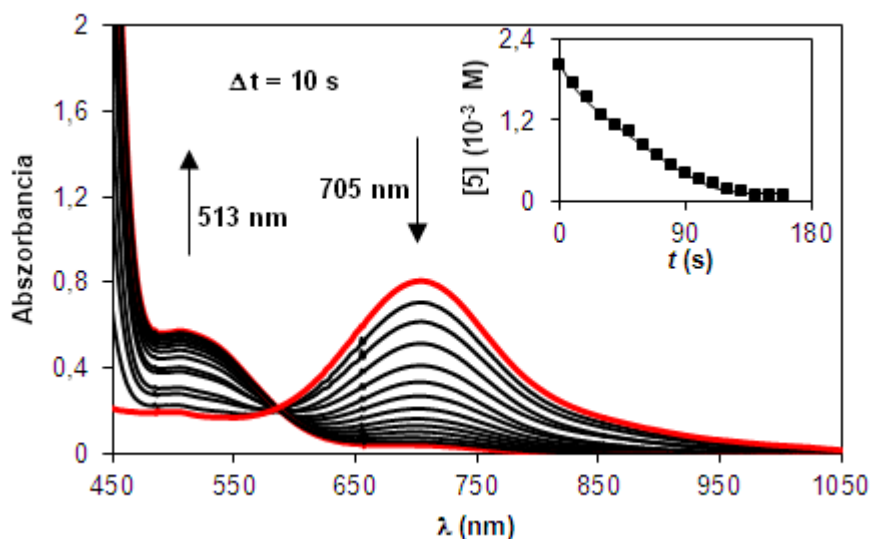
E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on
57 ± 0,35	54 ± 0,31	-108 ± 2

Az **5**-ös és **6**-os vegyületeket vizsgáltuk OAT reakcióban (39. és 40. ábra) különböző *para*-szubsztituált tioanizol származékokkal (19). A hozzáadott szubsztrátum koncentrációjának függvényében figyeltük az oxovas(IV) gyors bomlását; minden esetben észlelhetjük a Fe(II) újraképződését (398, 409 és 513 nm-en (**3**)).

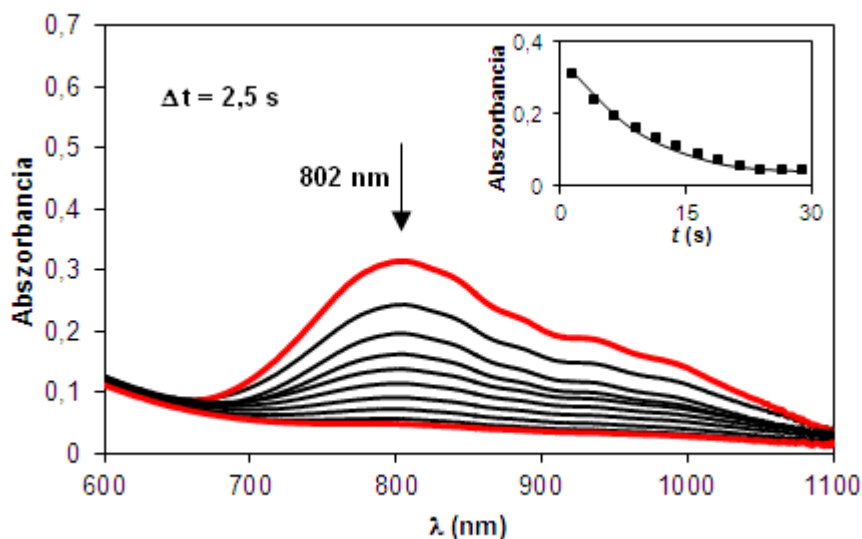


Az UV-Vis spektrális változások OAT folyamathoz tartoznak, mivel a termék (szulfoxid) hozama ~90%. Egy izobesztikus pont jelenléte 595 nm-en (**5**) és 510 (**6**) nm-en arra enged következtetni, hogy nem jelenik meg hosszú életű intermedier, tehát az oxovas(IV) gyorsan visszaalakul Fe(II) vegyületté.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKESELÉSÜK



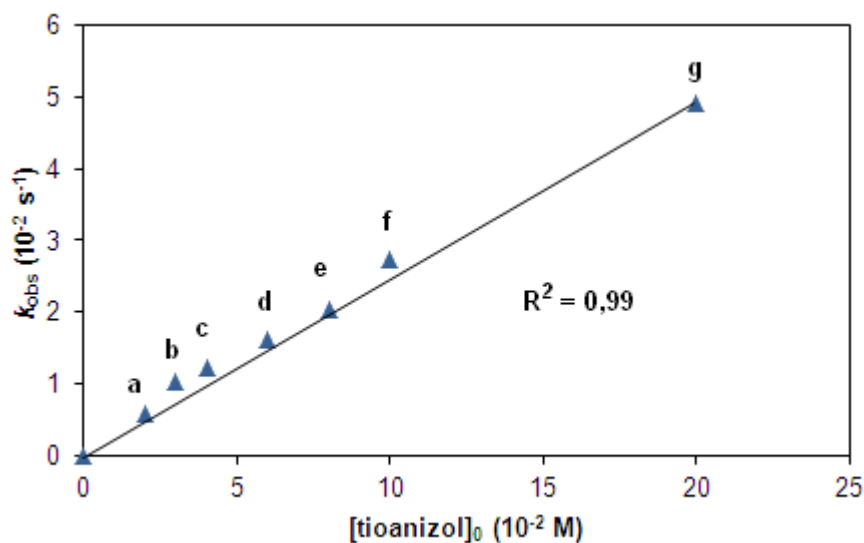
39. ábra Az **5-ös** komplex UV-Vis spektrális változása tioanizol hozzáadására MeCN-ben 25 °C-on. Beékelve: az **5-ös** komplex koncentrációjának változása az idő függvényében 705 nm-en. $[5]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{tioanizol}]_0 = 4,00 \times 10^{-2}$ M.



40. ábra A **6-os** komplex UV-Vis spektrális változása tioanizol hozzáadására MeCN-ben 25 °C-on. Beékelve: az abszorbancia változása az idő függvényében 802 nm-en. $[6]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{tioanizol}]_0 = 4,00 \times 10^{-2}$ M.

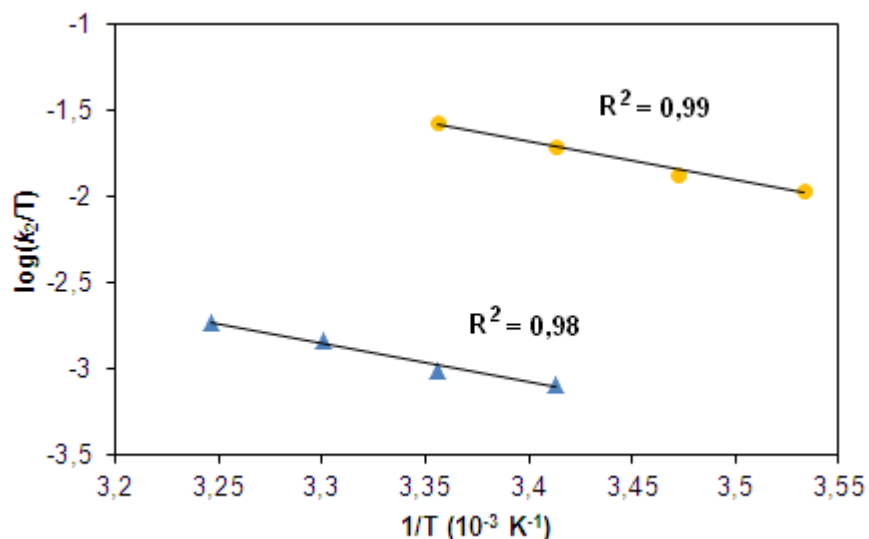
A különböző tioanizol koncentrációkkal elvégzett reakciók esetén a reakciósebességi állandókat ábrázoltuk a kezdeti szubsztrátum koncentrációk függvényében (41. ábra). Lineáris összefüggéshez jutottunk, tehát a reakció a szubsztrátumra nézve elsőrendű. Ebből az ábrázolásból meghatározott másodrendű sebességi állandó $2,56 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, amely kétszer lassabb, mint az **1-es** komplexre mért adat ($6,16 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK



41. ábra A megfigyelt reakciósebesség értékek (k_{obs}) a tioanizol koncentráció függvényében MeCN-ben 25 °C-on. $[\mathbf{5}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{tioanizol}]_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (a); $3,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (b); $4,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (c); $6,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (d); $8,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (e); $1,00 \times 10^{-1} \text{ M}$ (f); $2,00 \times 10^{-1} \text{ M}$ (g).

A különböző hőmérsékleteken elvégzett vizsgálatokból kapott reakciósebességi állandó értékekből az *Arrhenius*- és *Eyring* diagramok lineárisnak adódtak (42. ábra), amelyekből meghatároztuk az aktiválási paramétereket (13. táblázat). Ezek az értékek jól egyeznek az asszociatív bimolekulás reakciók mechanizmusával.



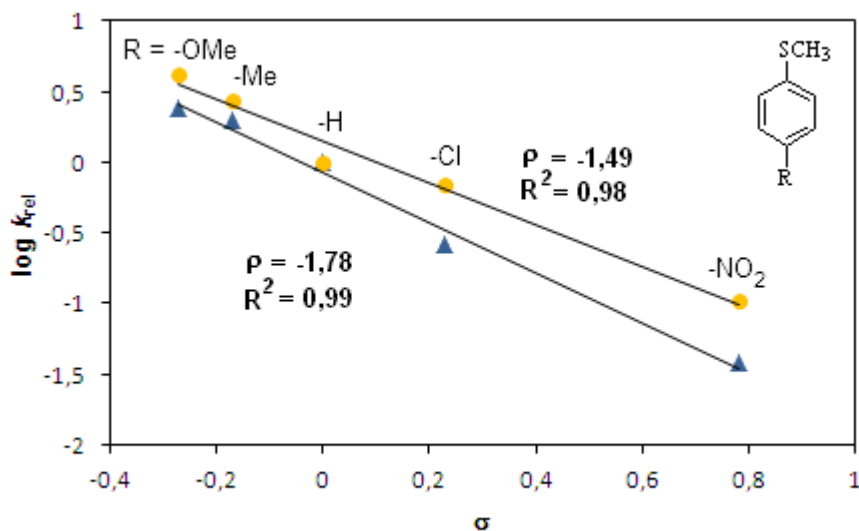
42. ábra Az *Eyring* ábrázolás tioanizol és **5** vagy **6** reakciójában MeCN-ben. $[\mathbf{5}, \mathbf{6}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{tioanizol}]_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

13. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger értékek a **5**, **6** és tioanizol reakciója során MeCN-ben.

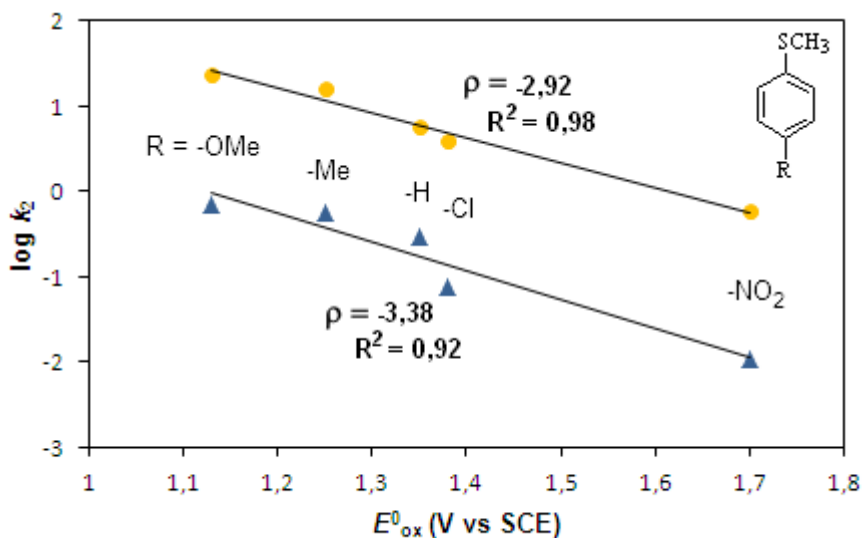
	E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on
5	46 ± 0,98	44 ± 0,92	-99 ± 2
6	45 ± 0,50	43 ± 0,65	-84 ± 2

A reakció mechanizmusának tisztázása érdekében vizsgáltuk a *para* helyzetben szubsztituált tioanizolok hatását. A kérdés az volt, hogy OAT-ról vagy ET-ről van szó. A *Hammett*-ábrázolásból (43. ábra) kapott ρ reakcióállandók értéke -1,78 (**5**) és -1,49 (**6**), melyekből a fém-alapú oxidálószer elektrofil jellegére lehet következtetni. A $\log k_2$ értékeket a szulfidok oxidációs potenciáljának (E^0_{ox}) függvényében ábrázolva (44. ábra) egyenesekhez jutottunk -3,38 (**5**) és -2,92 (**6**) meredekségekkel, amelyek irodalmi adatok alapján direkt OAT mechanizmusra utalnak [117]. Az elektrontranszferrel lejárású reakciók esetén az ábrázolásból kapott meredekség értékek jóval nagyobbak: -8,5 és -10,5 [118].



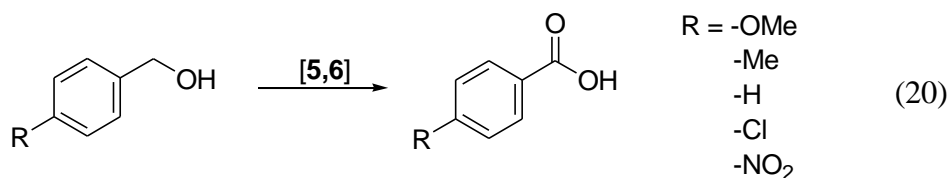
43. ábra Tioanizolok oxidációs reakciójának *Hammett*-diagramja MeCN-ben 25°C-on. [szubsztrátum]₀ = 2,00 × 10⁻² M, [**5**, **6**]₀ = 2,00 × 10⁻³ M.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK



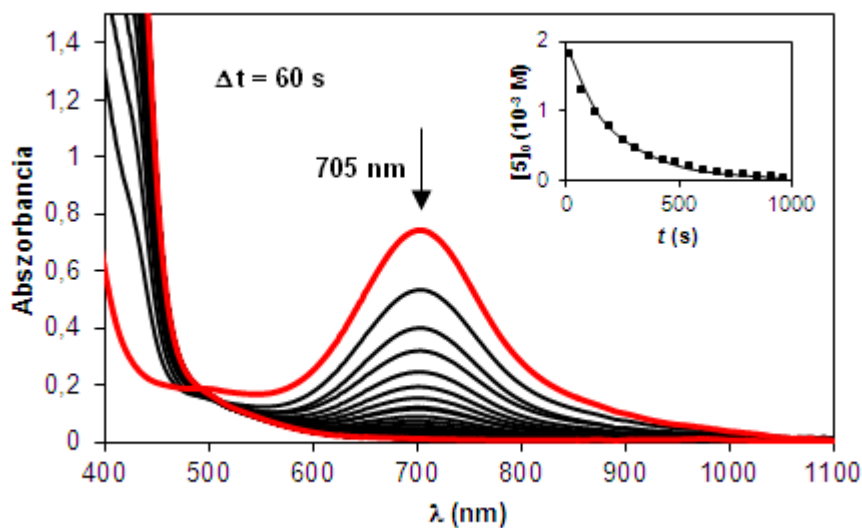
44. ábra A $\log k_2$ értékek a tioanizolok oxidációs elektródpotenciálja (E^0_{ox}) függvényében MeCN-ben 25°C-on.
 [szubsztrátum] $_0 = 2,00 \times 10^{-2}$ M, [5, 6] $_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M.

Az 5-ös és 6-os vegyületek aktivitását vizsgáltuk CH-aktiválási reakcióban is különböző *para*-szubsztituált benzil-alkohol származékokat választva (hozam = 90 %) (20).

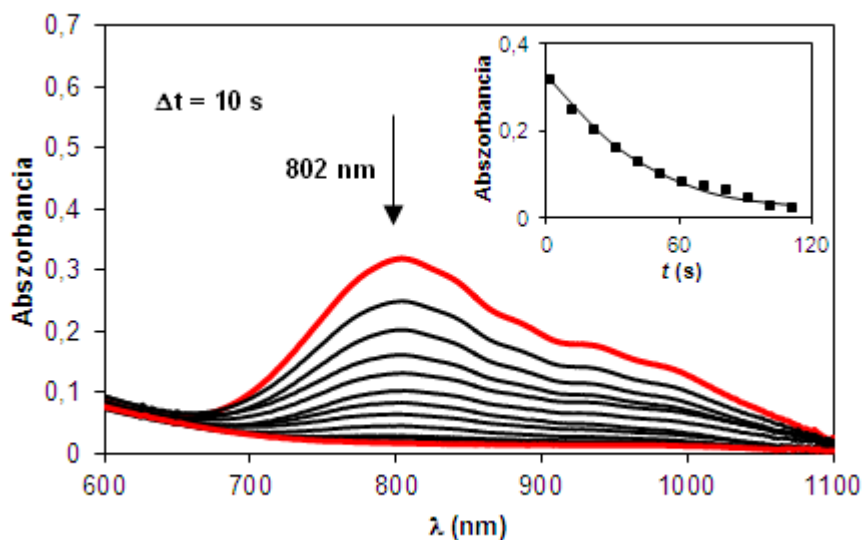


A 45. és 46. ábrákon az 5-ös és 6-os komplexek abszorpciós sávjának csökkenése látható 705 ill. 802 nm-en, miközben pedig minden esetben megfigyelhető volt a Fe(II) komplex újraképződése (344 és 414 nm (3), 354 és 400 nm (4)).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK



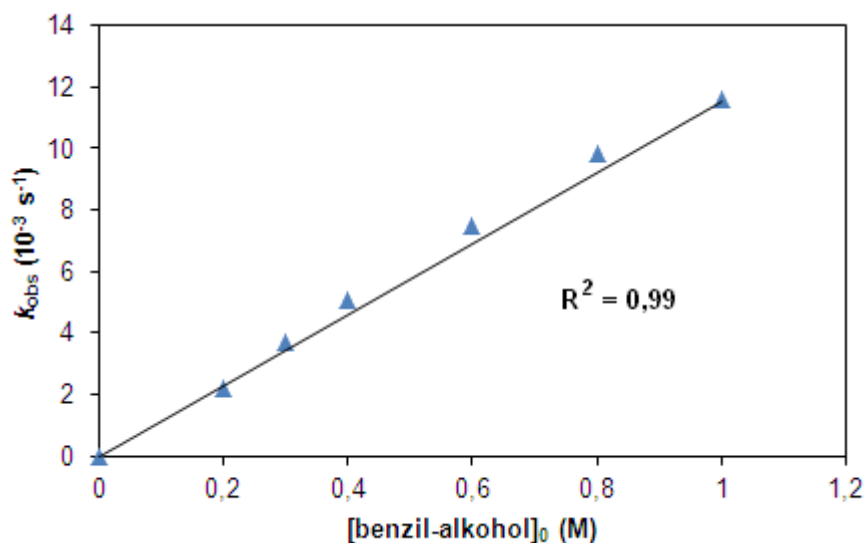
45. ábra Az **5-ös** komplex UV-Vis spektrális változása benzil-alkohol hozzáadására MeCN-ben 25 °C-on. Beékelve: az **5-ös** komplex koncentrációjának változása az idő függvényében 705 nm-en.
 $[5]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{benzil-alkohol}]_0 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ M}$.



46. ábra A **6-os** komplex UV-Vis spektrális változása benzil-alkohol hozzáadására MeCN-ben 25 °C-on. Beékelve: az abszorbancia változása az idő függvényében 802 nm-en. $[6]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{benzil-alkohol}]_0 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ M}$.

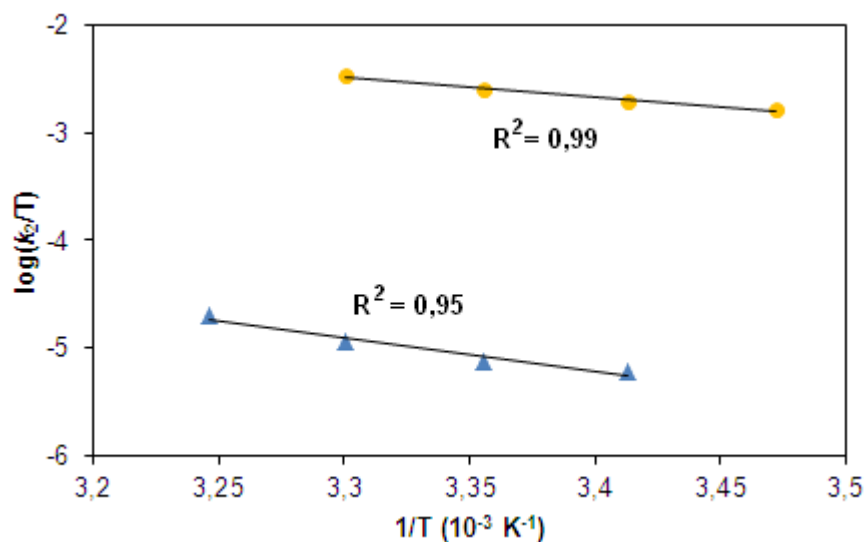
A különböző benzil-alkohol koncentrációkkal elvégzett vizsgálatokból megállapítottuk, hogy a reakció elsőrendű a szubsztrátumra nézve (47. ábra), $k_2 = 1,08 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ másodrendű reakciósebességi állandó értékkel.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK



47. ábra A megfigyelt reakciósebesség értékek (k_{obs}) a benzil-alkohol koncentráció függvényében MeCN-ben 25 °C-on. $[\mathbf{5}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$,

A benzil-alkohol oxidációját több különböző hőmérsékleten elvégzett vizsgálatból kapott reakciósebességi állandók segítségével az *Arrhenius*-, és *Eyring* ábrázolásokból (48. ábra) megkaptuk az asszociatív folyamatokra utaló aktiválási paramétereket (14. táblázat).

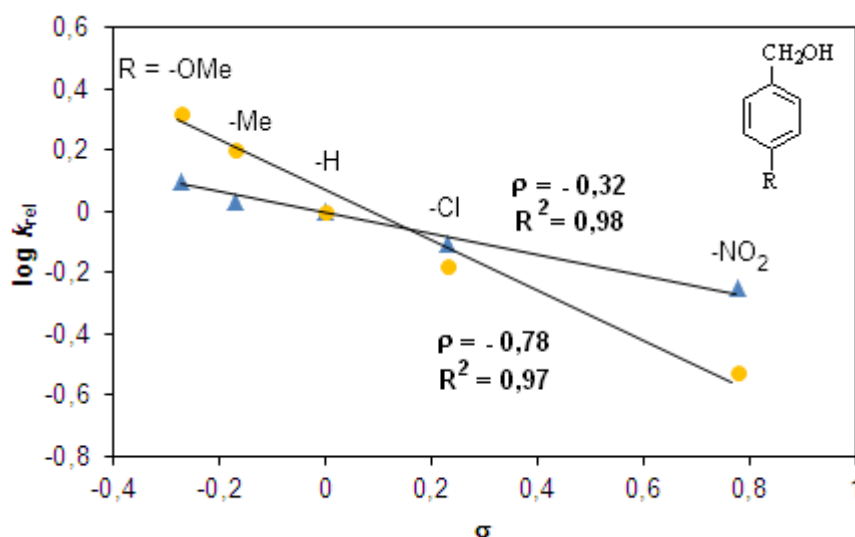


48. ábra Az *Eyring* ábrázolás benzil-alkohol és **5** vagy **6** reakciójában MeCN-ben. $[\mathbf{5}, \mathbf{6}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{benzil-alkohol}]_0 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ M}$.

14. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger értékek a **5**, **6** és benzil-alkohol reakciója során MeCN-ben.

	E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on
5	63 ± 2,2	60 ± 2,9	-123 ± 1,3
6	38 ± 0,36	35 ± 0,38	-91 ± 1,5

Ahhoz, hogy bepillantást nyerjünk a reakció mechanizmusába, különböző *para*-szubsztituált benzil-alkoholok oxidációját is tanulmányoztuk. A *Hammett* diagramból (49. ábra) látható, hogy a reakciósebességi állandó csökkent a szubsztituens elektronszívó tulajdonságának növekedésével. A ρ reakcióállandók értékei -0,32 (**5**) és -0,78 (**6**) voltak. Mindkét komplexszel elvégeztük a reakciót deuterált benzil-alkohollal is, a kinetikus izotóp effektus értéke a **3**-ra 31-nek, a **4**-re pedig 10-nek adódott. Ezekből az értékekből arra lehet következtetni, hogy a reakciók a két komplexszel ugyanolyan módon játszódnak le, mégpedig H atom absztrakcióval, majd visszacsatolással. Ha a kinetikus izotóp effektus értéke kisebb, mint 5, akkor ET-PT mechanizmussal játszódik le a reakció, ha 8 körüli, akkor HAT mechanizmussal, ha pedig 10 körüli vagy afeletti, akkor H atom absztrakcióval és utána visszacsatolással („rebound mechanizmus”) [93].

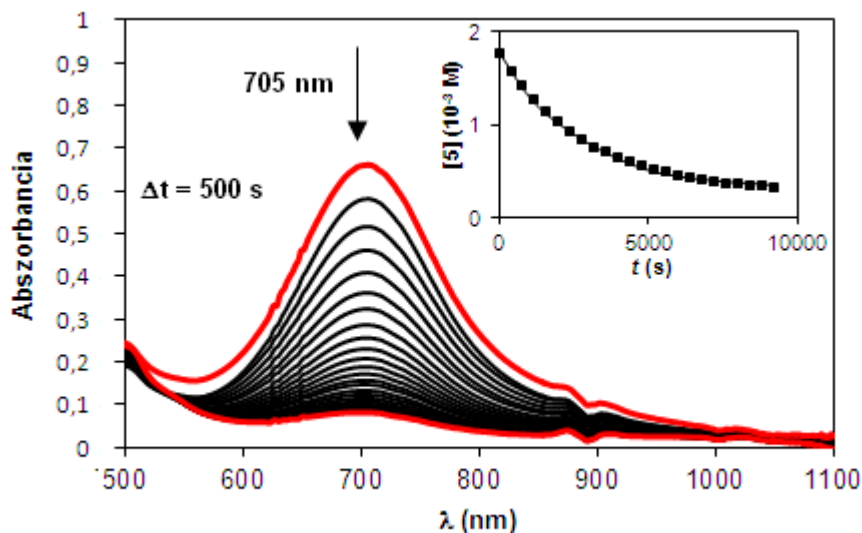


49. ábra Benzil-alkoholok oxidációs reakciójának *Hammett*-diagramja MeCN-ben 25°C-on. [szubsztrátum]₀ = 2,00 × 10⁻¹ M, [**5**, **6**]₀ = 2,00 × 10⁻³ M.

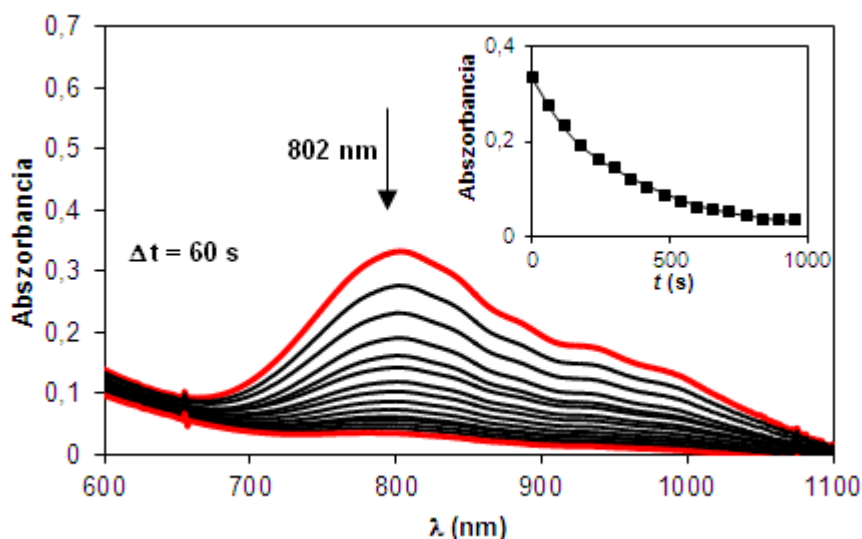
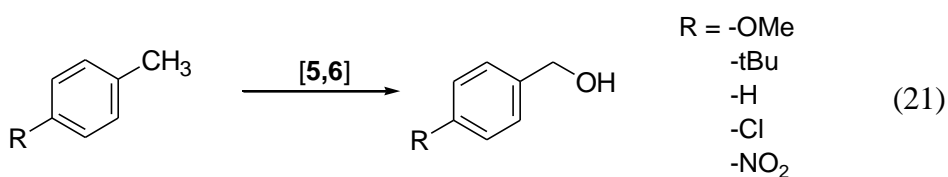
A *para* helyzetben szubsztituált toluolok CH-aktiválási reakcióját is vizsgáltuk az **5**-ös és **6**-os intermedierekkel (hozam = 81 %) (50. és 51. ábrák)

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

(21). A reakció elsőrendűnek bizonyult a szubsztrátumra nézve (52. ábra). Az ábrázolásból kapott másodrendű reakciósebességi állandó $k_2 = 2,1 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

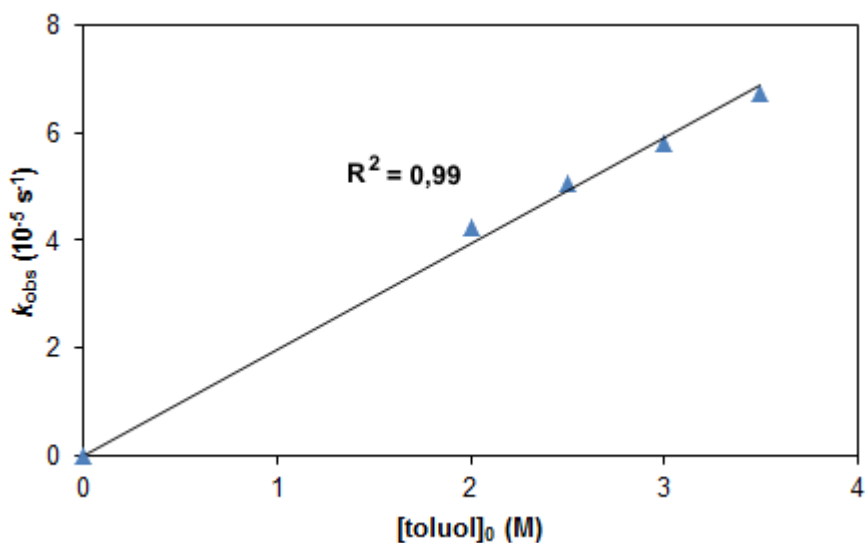


50. ábra Az **5**-ös komplex UV-Vis spektrális változása toluol hozzáadására MeCN-ben 25 °C-on. Beékelve: az **5**-ös komplex koncentrációjának változása az idő függvényében 705 nm-en. $[\mathbf{5}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{toluol}]_0 = 3,50 \times 10^0 \text{ M}$.



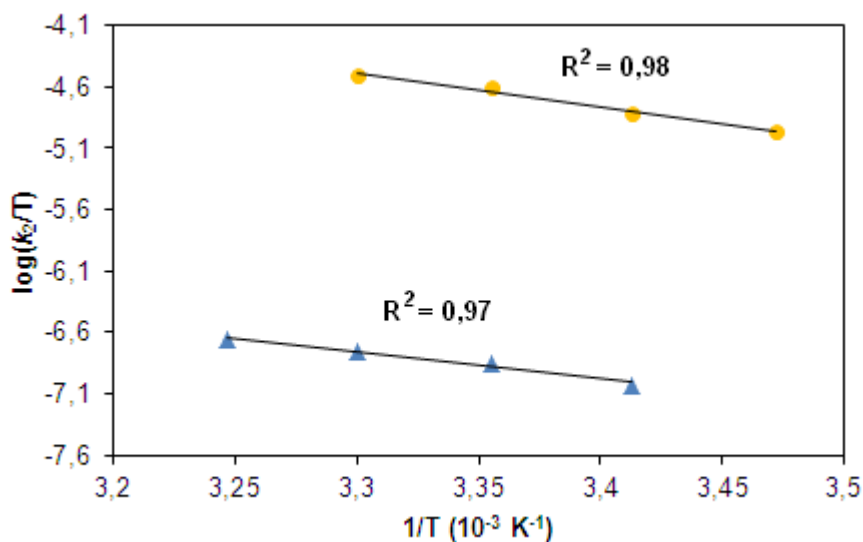
51. ábra A **6**-os komplex UV-Vis spektrális változása toluol hozzáadására MeCN-ben 25 °C-on. Beékelve: az abszorbancia változása az idő függvényében 802 nm-en. $[\mathbf{6}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{toluol}]_0 = 2,00 \times 10^0 \text{ M}$.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK



52. ábra A megfigyelt reakciósebesség értékek (k_{obs}) a toluol koncentráció függvényében MeCN-ben 25 °C-on. $[\mathbf{5}]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M.

Az aktiválási paraméterek (15. táblázat), amelyeket a különböző hőmérsékleteken elvégzett reakciókból kaptunk meg az *Arrhenius*-, és *Eyring* ábrázolások (53. ábra) segítségével, asszociatív folyamatra utalnak a mechanizmus során.

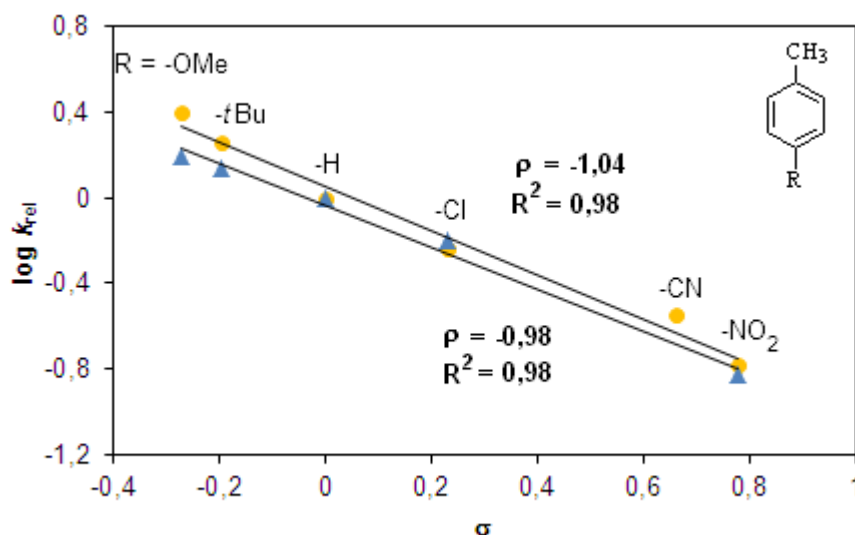


53. ábra Az *Eyring* ábrázolás toluol és **5** vagy **6** reakciójában MeCN-ben. $[\mathbf{5}, \mathbf{6}]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{toluol}]_0 = 2,00 \times 10^1$ M.

15. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger értékek a **5**, **6** és toluol reakciója során MeCN-ben.

	E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on
5	43 ± 1,15	41 ± 1,12	-115 ± 1,7
6	56 ± 0,64	54 ± 0,67	-115 ± 2,3

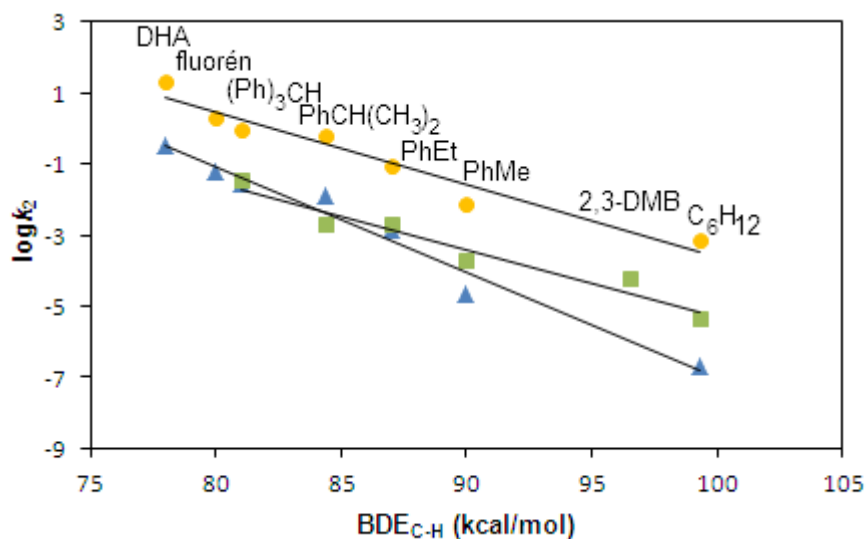
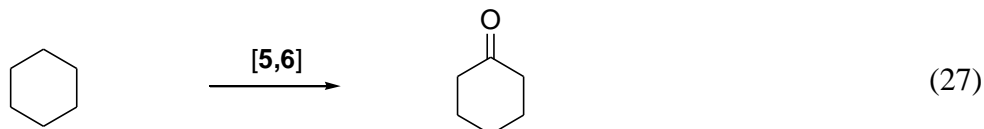
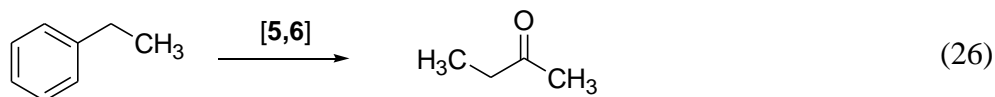
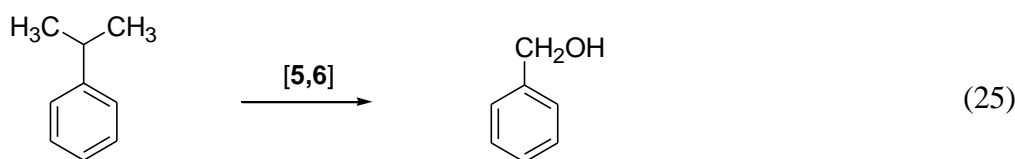
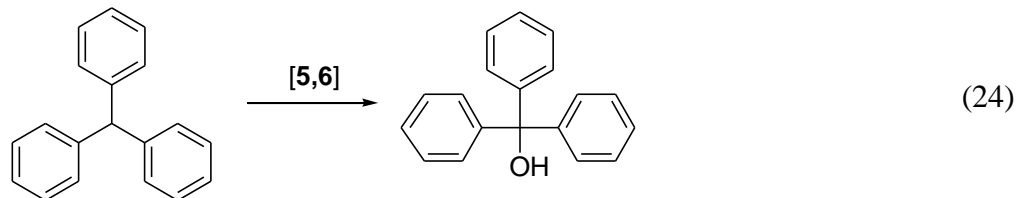
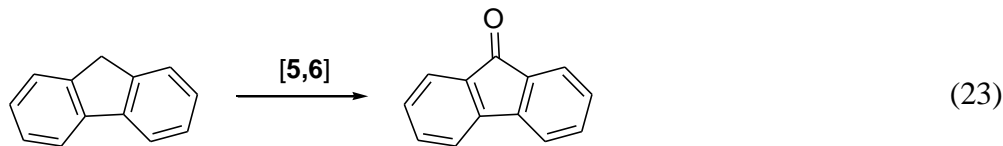
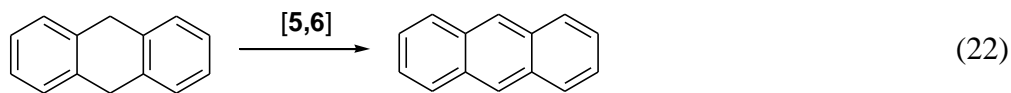
A reakció mechanizmusának megismerése érdekében a *Hammett* diagram (54. ábra) alapján meghatároztuk a reakciósebességi állandót, amely csökkent a szubsztituens elektronszívó tulajdonságának növekedésével. A ρ reakcióállandó értékek hasonlóak a két komplexre: -0,98 (**5**) és -1,04 (**6**). A deuterált toluollal elvégzett mérésekből a *KIE* értéke a **3**-ra 40-nek, a **4**-re pedig 14-nek adódott, amely azt mutatja, hogy a toluol oxidációja a két komplexszel H atom absztrakcióval, majd visszacsatolással játszódik le.



54. ábra Toluolok oxidációs reakciójának *Hammett*-diagramja MeCN-ben 25°C-on. [szubsztrátum]₀ = 2,00 × 10¹ M, [**5**, **6**]₀ = 2,00 × 10⁻³ M.

Különböző szénhidrogének (9,10-dihidro-antracén (**22**), fluorén (**23**), trifenil-metán (**24**), kumol (**25**), etilbenzol (**26**), ciklohexán (**27**)) aktiválását is vizsgáltuk a komplexeinkkel (**1**, **3**, **4**). A C-H kötések felhasításához szükséges energiák függvényében ábrázoltuk a reakciósebességi állandó értékek logaritmusát (55. ábra), és mindhárom esetben egyenest illesztettünk a pontokra [46].

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKESELÉSÜK

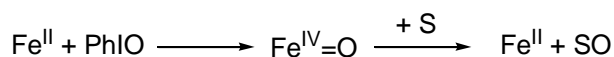


55. ábra A $\log k_2$ értékek a BDE_{C-H} értékek függvényében MeCN-ben 25°C-on.
 [szubsztrátum]₀ = 2,00 × 10¹ M, [5, 6]₀ = 2,00 × 10⁻³ M.

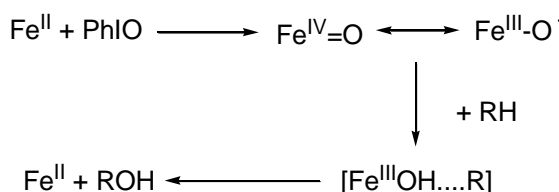
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

A CH-aktiválási reakciók elvégzése után kapott eredményekből az általunk elképzelt reakciómechanizmust az 56. ábra szemlélteti. Első lépésben a Fe^{II} komplexből oxovas(IV) és Fe^{III}-oxo gyök képződik, ezt követi egy H atom absztrakciós lépés, majd egy visszacsatolási lépés.

OAT



HAT



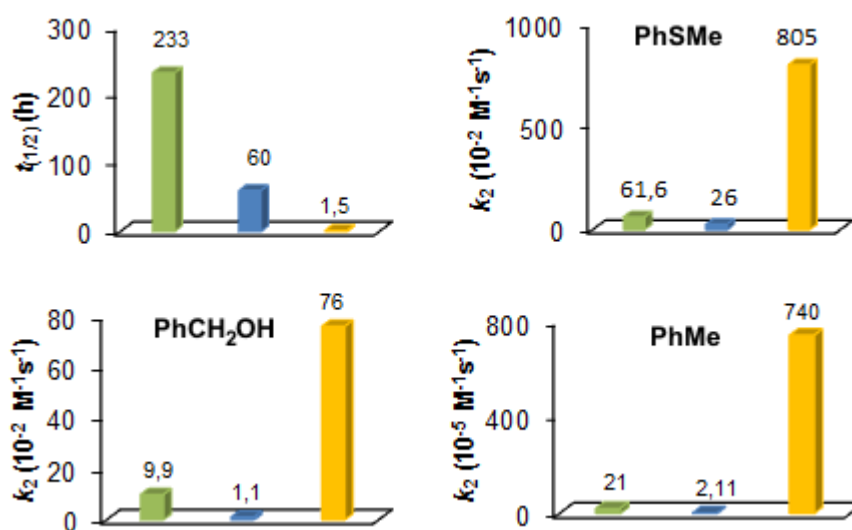
56. ábra A javasolt reakciómechanizmus

16. táblázat Az 5-ös és 6-os komplexekkel OAT és HAT reakciók során kapott reakciósebességi állandó értékek, aktiválási paraméterek, ρ és KIE értékek.

	5	6
tioanizol		
k_2 (M ⁻¹ s ⁻¹)	$(2,56 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$8,05 \pm 0,04$
E_A (kJ mol ⁻¹)	$46 \pm 0,98$	$45 \pm 0,5$
ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	$44 \pm 0,92$	$43 \pm 0,65$
ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on	-99 ± 2	-84 ± 2
ρ	$-1,78 \pm 0,02$	$-1,49 \pm 0,03$
KIE		
benzil-alkohol		
k_2 (M ⁻¹ s ⁻¹)	$(1,08 \pm 0,15) \times 10^{-2}$	$(7,57 \pm 0,12) \times 10^{-1}$
E_A (kJ mol ⁻¹)	$63 \pm 2,2$	$38 \pm 0,36$
ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	$60 \pm 2,9$	$35 \pm 0,38$
ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on	$-123 \pm 1,3$	$-91 \pm 1,5$
ρ	$-0,32 \pm 0,05$	$-0,78 \pm 0,02$
KIE	31	10
toluol		
k_2 (M ⁻¹ s ⁻¹)	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(7,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
E_A (kJ mol ⁻¹)	$43 \pm 1,15$	$56 \pm 0,64$
ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	$41 \pm 1,12$	$54 \pm 0,67$
ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on	$-115 \pm 1,17$	$-115 \pm 2,3$
ρ	$-0,98 \pm 0,01$	$-1,04 \pm 0,02$
KIE	40	14

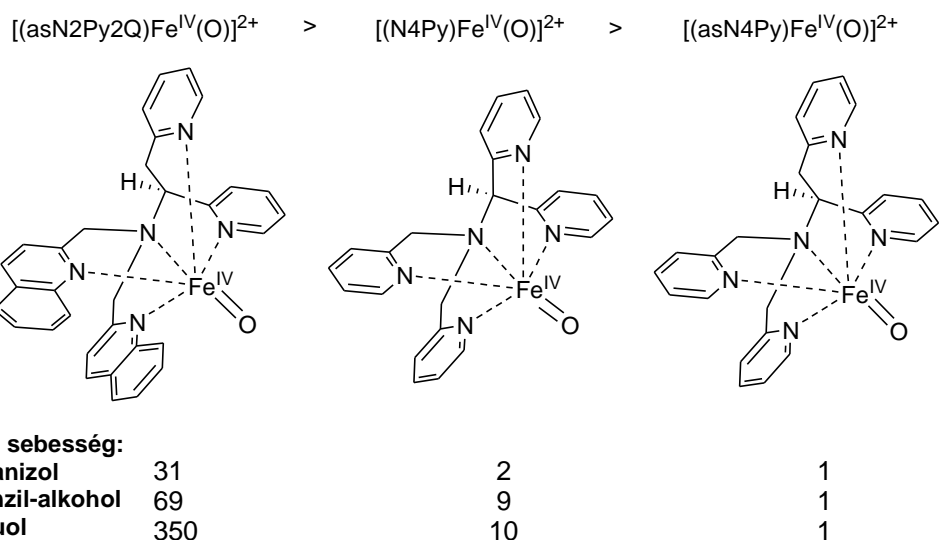
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

Az N4Py ligandumból kiindulva az egyik piridilkar megváltoztatásával, a vegyületet királissá téve sokkal stabilabb komplexet kaptunk: a felezési idő a négyszeresére nőtt. Ezzel a komplexszel OAT reakció esetén felére, míg HAT esetén benzil-alkoholra kilencedére, toluolra nézve tizedére csökkent a reakciósebesség. A két piridilt kinolinra cserélve kevésbé stabil komplexhez jutottunk: a felezési idő a negyvened részére csökkent. Ezzel a komplexszel nagy sebességnövekedést értünk el: OAT esetén 16-szoros, HAT esetén benzil-alkoholra 8-szoros, toluolra 35-szörös (16. táblázat, 57., 58. ábra).



57. ábra A ■ [Fe^{IV}(O)(N4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂, ■ [Fe^{IV}(O)(asN4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂ és ■ [Fe^{IV}(O)(asN2Py2Q)(CH₃CN)](ClO₄)₂ intermedierekre mért felezési idő és az általuk elért k_2 értékek OAT és HAT reakciókban.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKESELÉSÜK



58. ábra Az oxovas(IV) intermedierekre számított relatív sebesség értékek OAT és HAT reakciókban.

Az asN4Py ligandumból sikerült elválasztanunk a két enantiomert HPLC-vel heptán/etanol (50/50) elegyben (Függelék 8. ábra). Az enantiomerek abszolút konfigurációját elektronikus cirkuláris dikroizmus mérésekkel határozták meg Marseilleben.

A királis központ kialakítása lehetővé tesz nagyon szelektív, magas vegyértékű fémkomplexen keresztül lejátszódó oxidatív katalízist. Mindkét enantiomer katalizálja a 4-metoxi-tioanizol oxidációját PhIO, TBHP és CHP oxidálószerekkel, a fém/oxidálószer/szubsztrátum aránya 1/10/100 (17. táblázat, Függelék 9., 10., 11. ábra). A reakciók során 4-metoxi-szulfoxid képződik 13, 94, 96 %-os hozamokkal és magas *ee* értékekkel (93-98 %). A hozamokból látható, hogy kevés szulfon keletkezik, amely azt jelzi, hogy a szulfon *ee* értékei a szulfid enantioszelektív oxidációjából származnak, nem pedig a kapott királis szulfoxid kinetikus rezolválásából.

A 4-metoxi-tioanizol oxidációját vizsgáltuk az 5-ös komplexszel különböző hőmérsékleteken, hogy közvetlen bizonyítékot nyerjünk a magas vegyértékű oxovas(IV) jelenlétére az enantioszelektív lépésben (Függelék 12. és 13. ábra). A katalitikus reakciókhoz hasonlóan a sztöchiometrikus reakciókban is magas *ee* értékeket (64-87 %) sikerült kimutatnunk. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a királis oxovas(IV) komplex jelentősen befolyásolja az

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉSÜK

enantioszelektivitást, tehát az oxidáció a fém-alapú oxidálószeren keresztül megy végbe.

17. táblázat (*S*)-(+)-1·(ClO₄)₂, (*S*)-(+)-2·(ClO₄)₂, (*R*)-(-)-1·(ClO₄)₂, (*R*)-(-)-2·(ClO₄)₂ és 4-metoxi-tioanizol reakciójában számított *ee* értékek MeCN-ben 35°C-on. [katalizátor]₀ = 6,45 × 10⁻³ M, [szubsztrátum]₀ = 6,45 × 10⁻¹ M.

N ₀	katalizátor	oxidálószer	<i>ee</i> (%)	hozamok ^c	TOF (h ⁻¹)
1	(<i>R</i>)-(-)- 3	CHP	97 (<i>R</i>)	13/2.5	157
2	(<i>S</i>)-(+)- 3	TBHP	93 (<i>S</i>)	96/2	1152
3	(<i>R</i>)-(-)- 3	TBHP	98 (<i>R</i>)	96/2	1152
4	(<i>S</i>)-(+)- 3	PhIO	95 (<i>S</i>)	94/3	113
5	(<i>R</i>)-(-)- 3	PhIO	96 (<i>R</i>)	94/3	113
6	-	(<i>S</i>)-(+)- 5	84 (<i>S</i>)	91/4.5	-
7 ^a	-	(<i>S</i>)-(+)- 5	71 (<i>S</i>)	93/3.4	-
8 ^b	-	(<i>S</i>)-(+)- 5	64 (<i>S</i>)	94/3	-
9	-	(<i>R</i>)-(-)- 5	87 (<i>R</i>)	88/6	-

^a 45°C-on vizsgált reakció.

^b 55°C-on vizsgált reakció.

^c hozam (%) = szulfoxid/ szulfon.

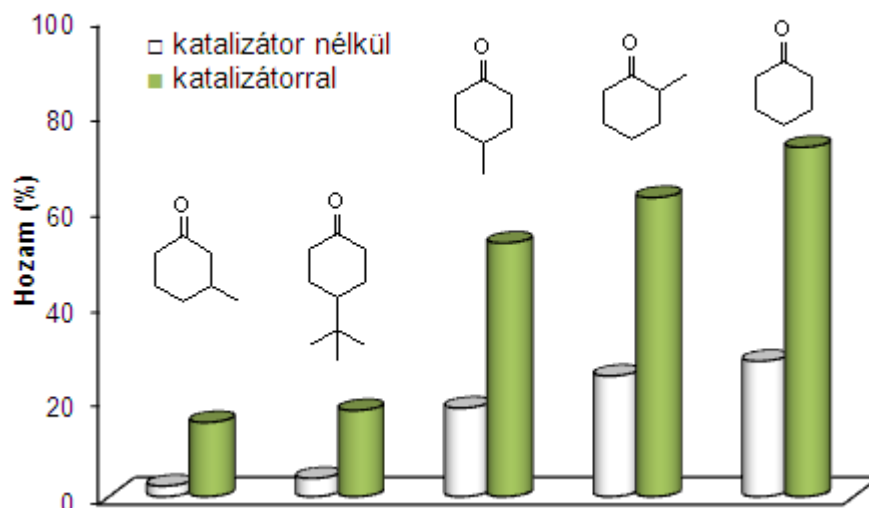
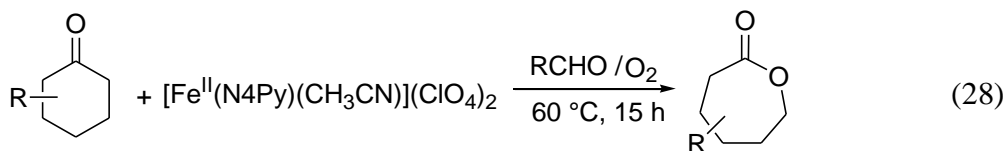
N-donoratomot tartalmazó ötfogú ligandumokból előállítottunk két új, királis Fe(II) komplexet: [Fe^{II}(asN4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂ és [Fe^{II}(asN2Py2Q)(CH₃CN)](ClO₄)₂, amelyeknek szerkezetét azonosítottuk NMR spektroszkópiával, elektropray ionizációs tömegspektroszkópiával és röntgendiffrakcióval. A két komplexből képzett oxovas(IV) intermedier reaktivitását vizsgáltuk tioanizol, benzil-alkohol, toluol oxidációja során és különböző szénhidrogének reakciójában, majd a részletes reakciókinetikai mérések figyelembevételével javaslatot tettünk a reakciók mechanizmusára. Az asN4Py ligandum esetén elválasztottunk két enantiomert, amelyekkel a 4-metoxi-tioanizol oxidációja során magas enantioszelektivitás értékeket értünk el.

4.3 Ciklikus ketonok oxovas(IV)-által katalizált Baeyer-Villiger oxidációja

Egy új katalitikus rendszert (28) sikerült kidolgoznunk ciklohexanon származékok (ciklohexanon, 2-metil-ciklohexanon, 3-metil-ciklohexanon, 4-metil-ciklohexanon, 4-*terc*-butil-ciklohexanon) Baeyer-Villiger oxidációjára egy nem-hem Fe(II) ([Fe^{II}(N4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂) komplexszel, mint katalizátorral, aldehidekkel, mint redukálószerrel és oxigénnel, mint oxidálószerrel (59. ábra,

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

Függelék 8. táblázat). A Fe/*m*-CPBA tartalmú rendszerrel sokkal nagyobb hozamokat értünk el, mint katalizátor nélkül.



59. ábra Hozamok a ciklohexanonok **1**-es komplex által katalizált *Baeyer-Villiger* oxidációja során benzaldehid jelenlétében MeCN-ben 60°C-on.

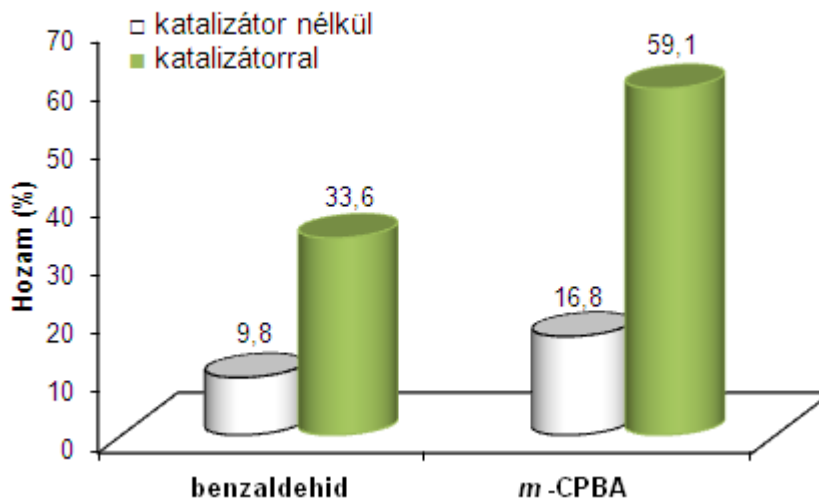
$$\begin{aligned}
 [\mathbf{1}]_0 &= 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{szubsztrátum}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}, \\
 [\text{benzaldehyd}]_0 &= 1,50 \times 10^{-1} \text{ M}, t = 15 \text{ óra.}
 \end{aligned}$$

A reakciókat 25, 50, 60 és 70°C-okon vizsgáltuk MeCN-ben katalizátor/szubsztrátum/aldehyd: 1/1000/15000 mólarányok mellett. A kiindulási ketonok fogyását és az oxidált termékek képződését GC-vel és GC-MS-sel követtük nyomon (Függelék 14-19. ábra). Az izobutiraldehyddel lejátszódó oxidációban alacsony hozam értékeket értünk el (5 óra: 6,2%, 15 óra: 16,4%), míg benzaldehiddel jóval magasabbakat (5 óra: 34%, 15 óra: 73%).

A legmagasabb hozam értékeket a Fe/*m*-CPBA tartalmú rendszernél (5 óra: 59,1%, 15 óra: 100%) kaptuk meg (60. ábra, Függelék 8. táblázat). Katalizátor nélkül a hozamok alacsonyabbak voltak, amiből az következik, hogy az **1**-es komplexnek kettős hatása lehet, egyrészt iniciátorként szolgálhat, másrészt katalizátorként. A szubsztrátumok relatív reaktivitása: ciklohexanon (73%) > 2-metil-ciklohexanon (62,5%) > 4-metil-ciklohexanon (53%) > 4-*terc*-butil-

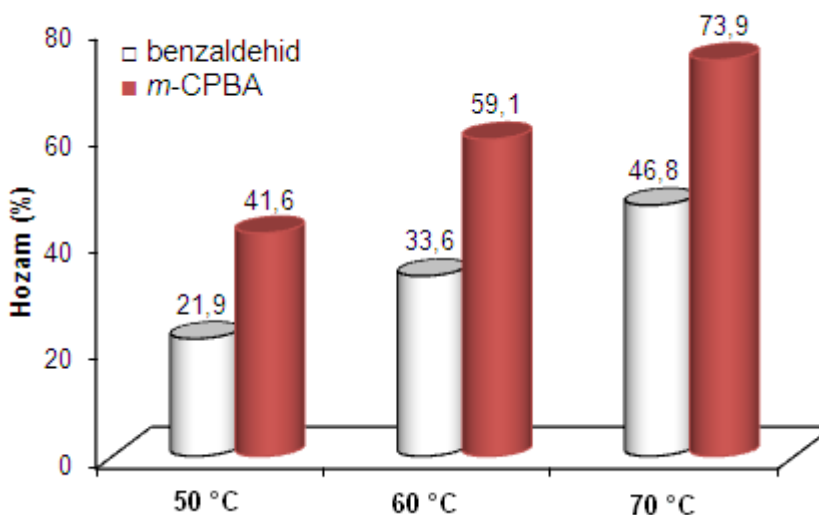
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉSÜK

ciklohexanon (18%) > 3-metil-ciklohexanon (15,5%- 3-, és 5-metil-kaprolakton 1/1 arányban [119]).



60. ábra Ciklohexanon *Baeyer-Villiger* oxidációja során elért hozamok ■ katalizátorral vagy □ katalizátor nélkül benzaldehyddel és *m*-CPBA-val MeCN-ben 60 °C-on. $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-5}$ M, $[\text{ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M, $[\text{m-CPBA}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M, $t = 5$ óra.

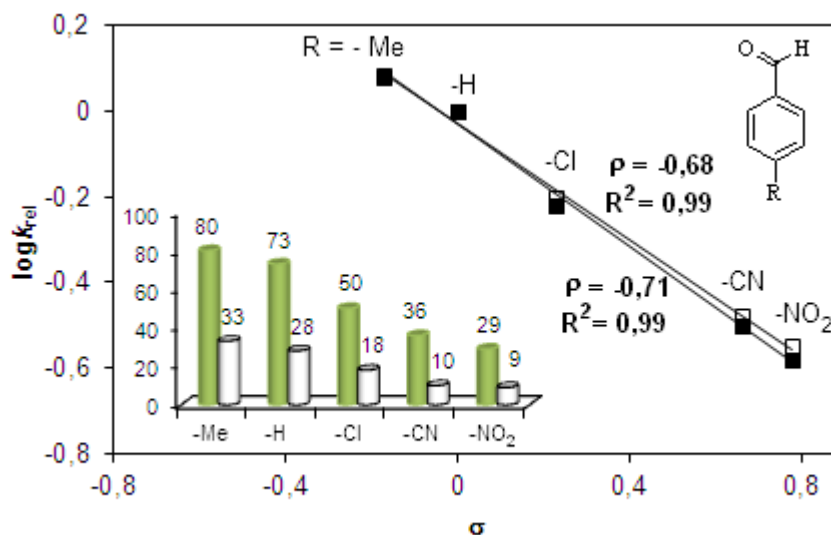
A hőmérséklet növelésével is emelkedtek a hozamok, amelyet az 61. ábra szemléltet az 5 órás reakciók esetén.



61. ábra Ciklohexanon **1**-es komplex által katalizált *Baeyer-Villiger* oxidációja során elért hozamok □ benzaldehyddel és ■ *m*-CPBA-val MeCN-ben 50, 60 és 70 °C-on. $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-5}$ M, $[\text{ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M, $[\text{m-CPBA}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M, $t = 5$ óra.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

A reakció mechanizmusának feltérképezése miatt a *para*-szubsztituált benzaldehydelek reaktivitását összehasonlítottuk fém jelenlétében és fém nélkül. A *Hammett* ábrázolásból (62. ábra) megkaptuk a ρ értékeket (-0,68 és -0,71), amelyek közel azonosnak adódtak (Függelék 9. táblázat). Ez az eredmény arra utal, hogy a fémmel és fém nélkül lejátszódó reakció során is a perbenzooesav képződése a kulcslépés.



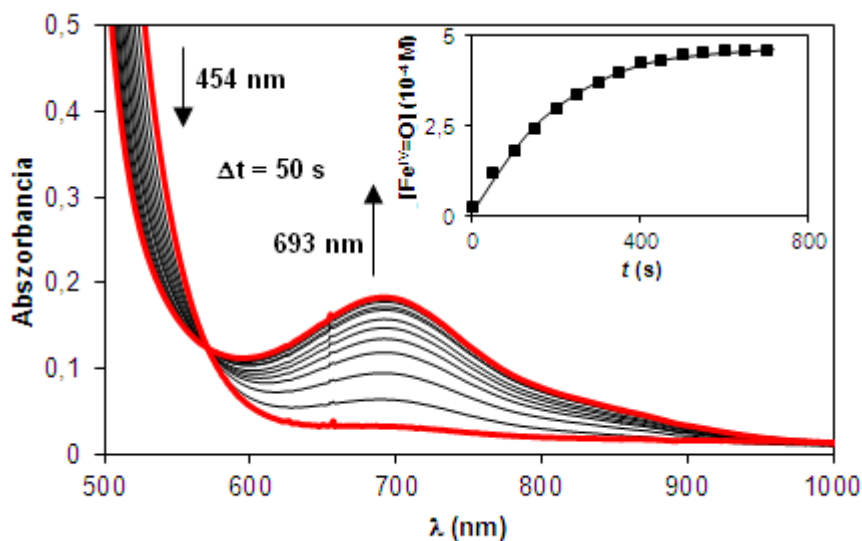
62. ábra *Para*-szubsztituált benzaldehyd származékok *Hammett* ábrázolása *Baeyer-Villiger* reakcióban az **1**-es komplexszel (■) vagy anélkül (□) MeCN-ben 60°C-on. Beékelve: a reakciók számított hozam értékei komplexszel (zöld) és anélkül (fehér). $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-5}$ M, $[\text{ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M, $[\text{aldehid}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M.

A 4-hidroxi-, és 4-metilamino-benzaldehyd blokkolták mindkét reakciót, valószínűleg hidrogén absztrakciós és elektrontranszfer folyamatok révén.

A ciklohexanon oxigénezésének bizonyítására a reakciót $^{18}\text{O}_2$ és $^{16}\text{O}_2$ (60/40%) keverékével is megvizsgáltuk. A reaktánsokat 24 órán át kevertettük 25 °C-on és a GC-MS kromatogramon (Függelék 15. ábra, 8. táblázat) láthatjuk a várt arányban az ^{18}O - és ^{16}O - ϵ -kapolaktont: m/z 116 (M^+ , 7,7) és 114 (M^+ , 4,8). Tehát az $^{18}\text{O}_2$ egyik oxigénatomja a ciklohexanonba épült be, míg a másik a benzooesavba: m/z 124 (M^+ , 64,6), 122 (M^+ , 54,7), itt nem 60/40 % az arány, amely a vízzel való kicserélődési reakcióval magyarázható.

Spektrális vizsgálattal kimutattuk az oxovas(IV) képződését a katalitikus reakció során, amely a 63. ábrán látható. A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{N4Py}]^{2+}$ koncentrációja

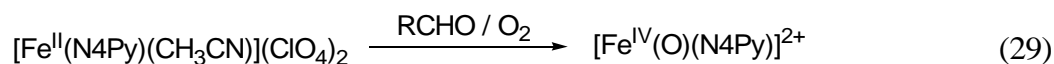
~20%, amelyet a korábban meghatározott ε érték segítségével számoltunk ki [46, 47].



63. ábra Oxovas(IV) intermedier képződése ciklohexanon *Baeyer-Villiger* oxidációja során az **1**-es komplexszel 693 nm-en MeCN-ben 25°C-on. Beékelve: az oxovas(IV) koncentrációjának növekedése az idő függvényében.

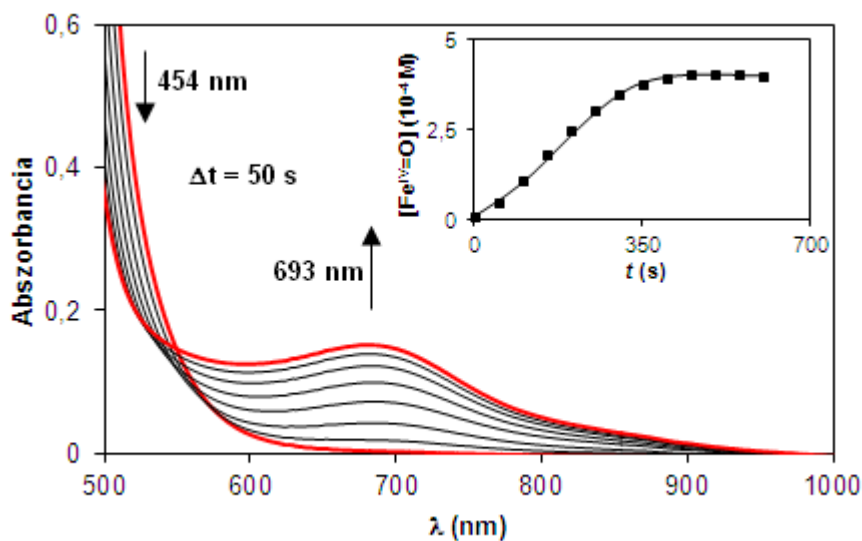
$$[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}, [\text{ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ M}, \\ [\text{benzaldehyd}]_0 = 8,00 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Részletes kinetikai vizsgálatokat végeztünk 25°C-on, MeCN-ben ciklohexanonok nélkül annak érdekében, hogy betekintést nyerjünk az oxovas(IV) képződésébe O₂-nel és benzaldehydekkal (29). A reakció kinetikai profilját a 64. ábra mutatja. Az **1**-es komplex acetonitriles oldatában benzaldehyd hozzáadására gyors színváltozást tapasztaltunk (barnáról zöldre) szobahőmérsékleten. Hasonló spektrális viselkedés figyelhető meg *m*-CPBA és **1** reakciójában is (Függelék 20. ábra).



Az aldehidek szerkezetének és elektronikus tulajdonságainak hatását is tanulmányoztuk az oxovas(IV) képződési reakciójában. Izobutiraldehyddel ~10%-os hozamot értünk el. A *para*-szubsztituált benzaldehydelek elektronküldő tulajdonságainak növekedésével jelentősen megemelkedtek a hozam értékek (Függelék 21. ábra). A *Hammett*-ábrázolásból (Függelék 22. ábra) kapott ρ reakcióállandó értéke -1,61.

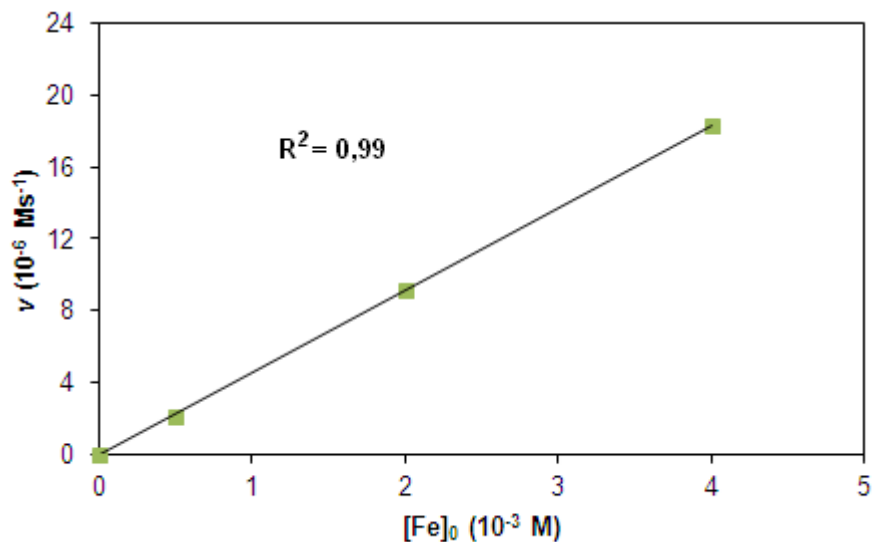
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK



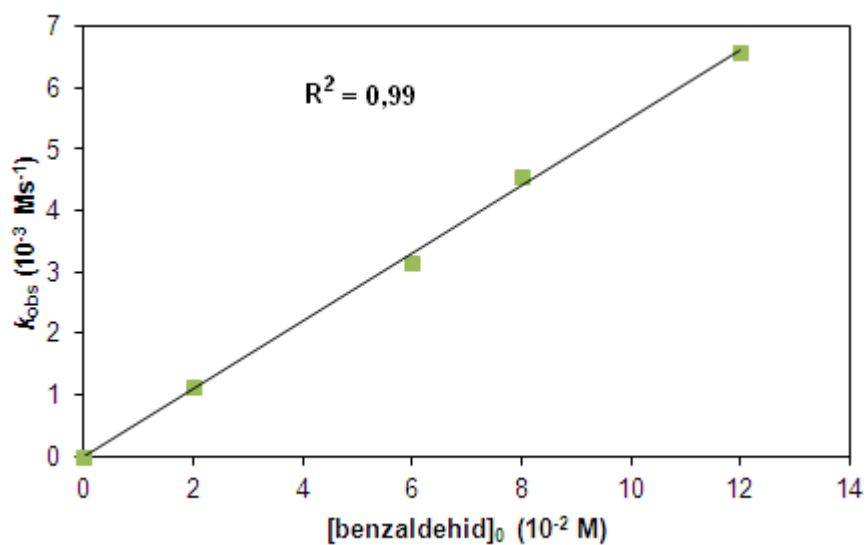
64. ábra Oxovas(IV) képződése **1**-es és benzaldehid reakciója közben 693 nm-en (hozam: ~45%) MeCN-ben 25°C-on. Beékelve: az oxovas(IV) koncentrációjának növekedése az idő függvényében. $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 8,00 \times 10^{-2}$ M.

A reakciók időbeli lefutása indukciós periódussal indul (melynek hossza függ az O_2 , benzaldehid és a komplex koncentrációjától) és azután elsőrend figyelhető meg. A reakció részrendjeit is meghatároztuk, a kiindulási fém- (65. ábra), benzaldehid- (66. ábra) és oxigén koncentrációk (67. ábra) függvényében ábrázoltuk a sebességi állandókat. Minden esetben egyenest tudtunk illeszteni a pontokra.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK

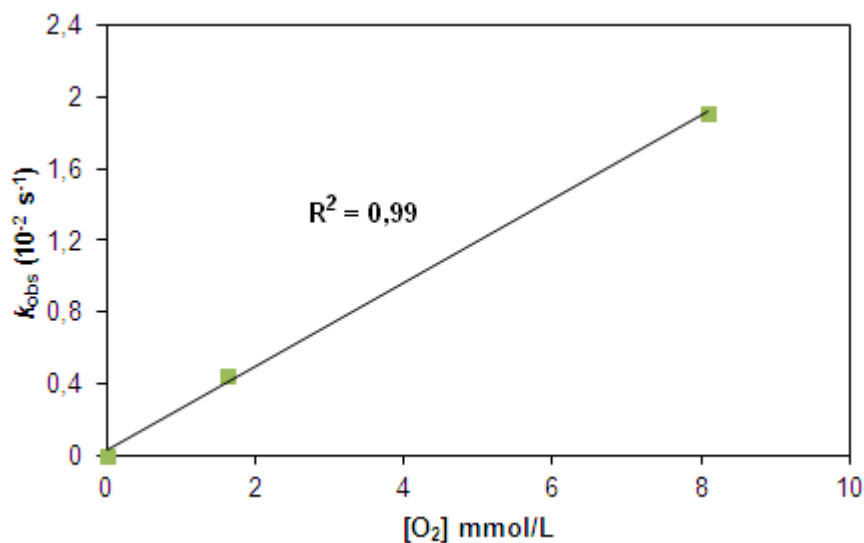


65. ábra Oxovas képződésének v értékei a kiindulási fémkoncentrációk függvényében benzaldehiddel MeCN-ben 25°C-on.
[benzaldehyd] $_0 = 8,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.



66. ábra Oxovas képződésének k_{obs} értékei a kiindulási szubsztrátum függvényében MeCN-ben 25°C-on. $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$.

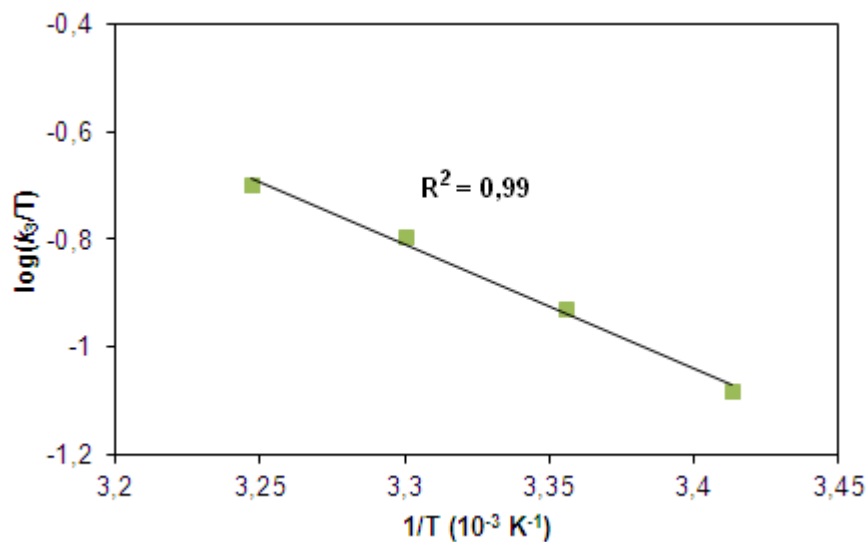
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK



67. ábra Oxovas(IV) képződésének k_{obs} értékei az oxigén koncentrációjának függvényében MeCN-ben 25°C-on. $[\mathbf{1}]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 8,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Összességében egy harmadrendű sebességi egyenletet kaptunk: $d[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{N4Py}]/dt = k_3[\text{aldehyd}][\mathbf{1}][\text{O}_2]$, $k_3 = 34 \pm 2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sebességi állandó értékkel 25°C-on MeCN-ben.

A reakciót különböző hőmérsékleteken elvégezve megkapott k_3 értékek alapján meghatároztuk az aktiválási paramétereket is (68. ábra, 18. táblázat).

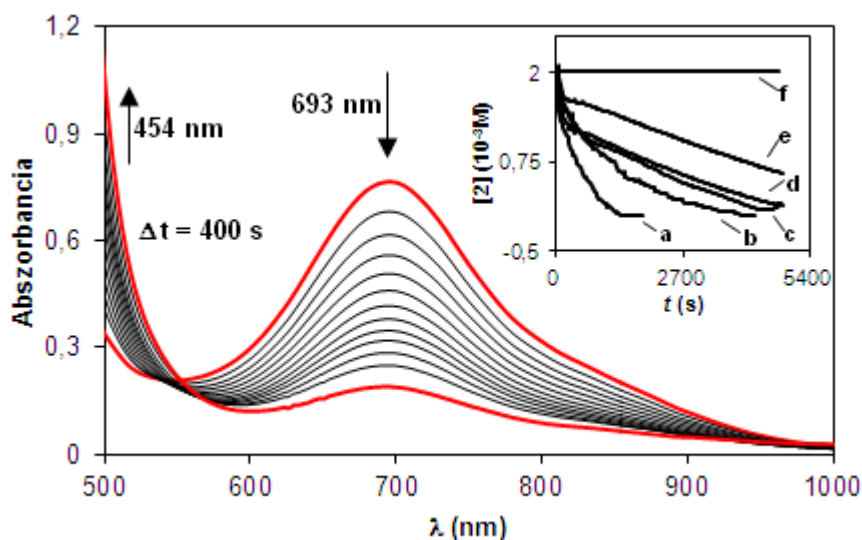
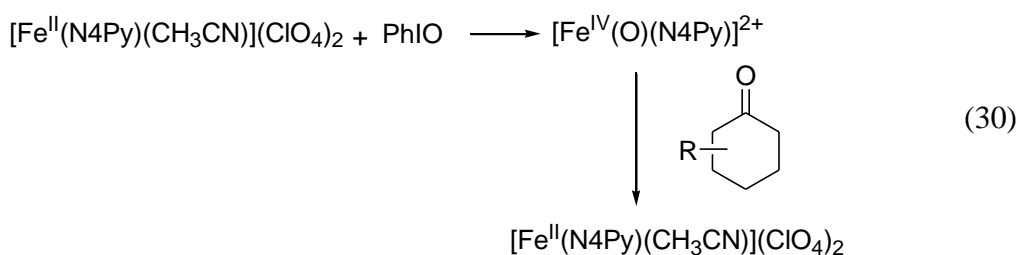


68. ábra Eyring ábrázolás az **1**-es és benzaldehyd reakciójában MeCN-ben. $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 1,20 \times 10^{-1} \text{ M}$.

18. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger értékek az **1** és benzaldehid reakciója során MeCN-ben.

E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on
47 ± 0,33	44 ± 0,31	-108 ± 2,1

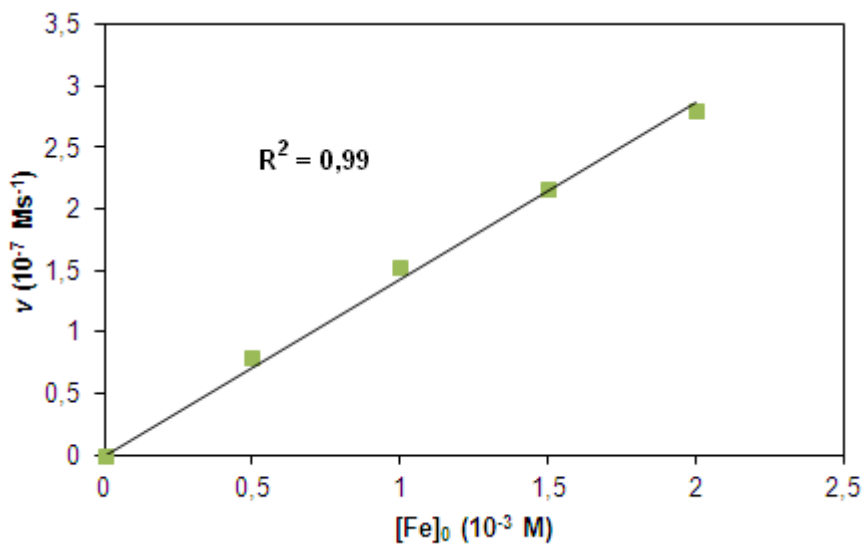
Végül, hogy közvetlen bizonyítékot szerezzünk a magas vegyértékű oxovas(IV) jelenlétére a *Baeyer-Villiger* reakcióban megvizsgáltuk az oxovas(IV) reakcióját különböző ciklohexanon származékokkal (30). Az elektrofil oxovas(IV) a megfelelő ε -kapolaktonokká oxidálja a ciklohexanon származékokat, kizárva ezzel a karbonilcsoport nukleofil támadását. A 69. ábra a 2-metil-ciklohexanon oxidációja során végbemenő spektrális változásokat mutatja. Acetofenonnal és benzofenonnal sem tapasztaltunk reakciót, tehát a karbonilcsoport konjugációja csökkenti a keton reaktivitását [120].



69. ábra Spektrális változások az oxovas(IV) és 2-metil-ciklohexanon reakciója során MeCN-ben 25°C-on. Beékelve: az oxovas(IV) koncentrációjának változása az idő függvényében az oxovas(IV) és ciklohexanon (a), 2-metil-ciklohexanon (b), 4-metil-ciklohexanon (c), 4-*terc*-butil-ciklohexanon (d), 3-metil-ciklohexanon (e) reakciójában és szubsztrátum nélkül (f). $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}]_0 = 4,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{ciklohexanon}]_0 = 2,50 \times 10^{-1}$ M.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

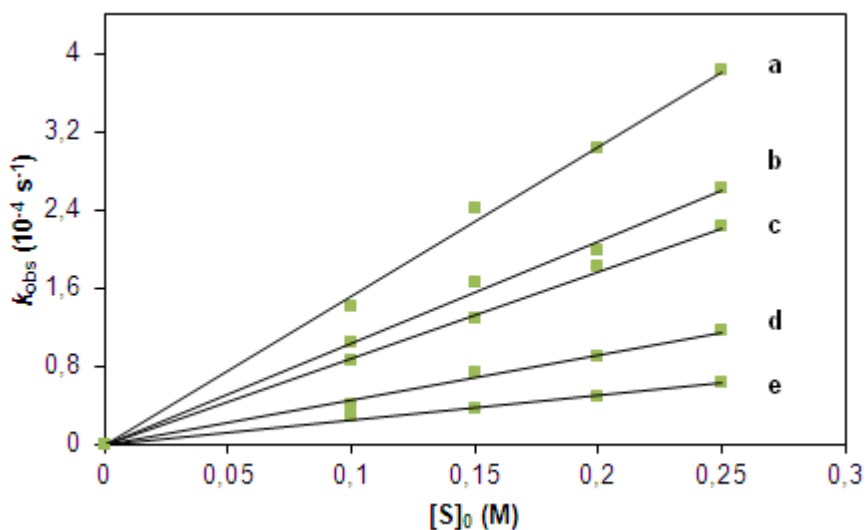
A reakciókat különböző fém- (70. ábra), illetve szubsztrátum koncentrációknál (71. ábra) is elvégeztük (Függelék 11. táblázat). Minden esetben egyenest tudunk illeszteni a kiindulási koncentrációk függvényében ábrázolt v illetve k_{obs} értékekre, tehát a reakció elsőrendű a fémmre és szubsztrátumra nézve $k_2 = 1,48 \pm 0,04 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reakciósebességi állandó értékkel.



70. ábra Oxovas(IV) és ciklohexanon reakciója során kapott v értékek ábrázolva a kezdeti fémkoncentráció függvényében MeCN-ben 25°C-on.
[PhIO]₀ = $4,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, [ciklohexanon]₀ = $1,00 \times 10^{-1} \text{ M}$.

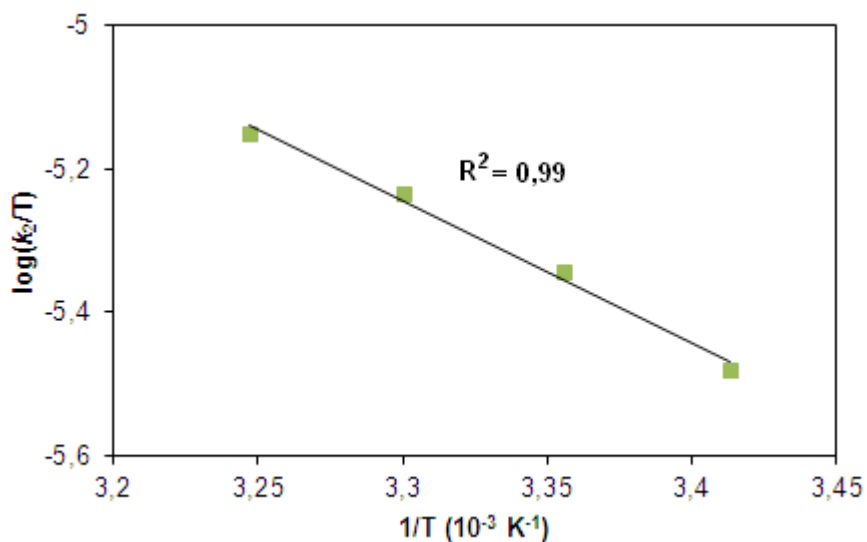
A szubsztrátumok relatív reaktivitása ugyanaz, mint a katalízisnél: ciklohexanon > 2-metil-ciklohexanon > 4-metil-ciklohexanon > 4-*terc*-butil-ciklohexanon > 3-metil-ciklohexanon (71. ábra).

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK



71. ábra Oxovas(IV) és ciklohexanonok reakciója során kapott k_{obs} értékek ábrázolva a kezdeti ciklohexanonok koncentrációjának függvényében MeCN-ben 25°C-on. $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}]_0 = 4,00 \times 10^{-3}$ M, ciklohexanon (a), 2-metil-ciklohexanon (b), 4-metil-ciklohexanon (c), 4-*terc*-butil-ciklohexanon (d), 3-metil-ciklohexanon (e).

Ciklohexanonnal a különböző hőmérsékleteken elvégzett reakciókból (72. ábra, 19. táblázat) pedig meg tudtuk határozni az aktiválási paramétereket, amelyekből asszociatív mechanizmusra következtethetünk.



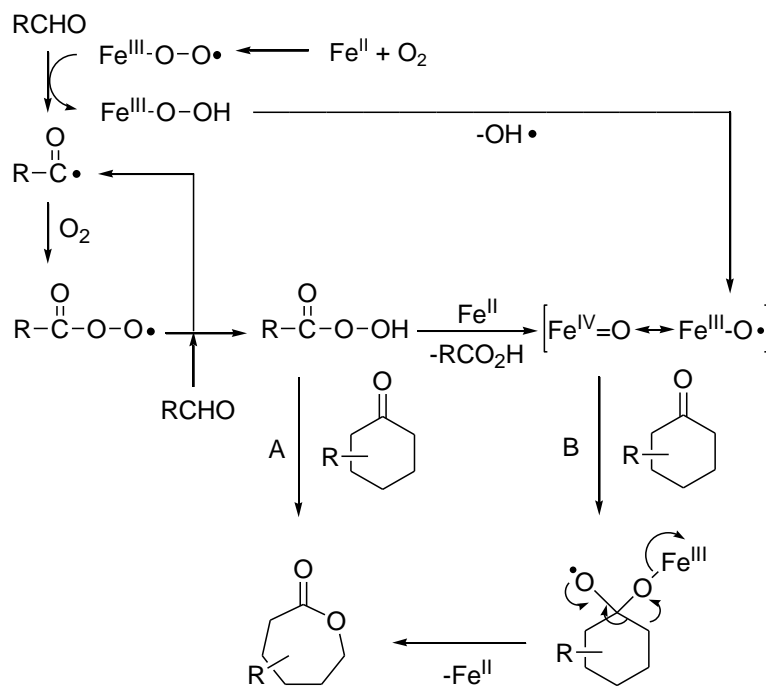
72. ábra Eyring ábrázolás az oxovas(IV) és ciklohexanon reakciójában MeCN-ben. $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}]_0 = 4,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-1}$ M.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉSÜK

19. táblázat A számított E_A , ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger értékek oxovas(IV) és ciklohexanon reakciójában MeCN-ben.

E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C-on
41 ± 0,28	38 ± 0,29	-111 ± 2,3

A 73. ábrán az általunk javasolt reakciómechanizmust tüntettük fel a ciklohexanonok *Baeyer-Villiger* oxidációjára az **1**-es komplex és aldehidek jelenlétében. Az aldehidek autooxidációjának sebessége nagyon magas szobahőmérsékleten. Komplex jelenléte nélkül az ε -kaprolaktonok képződése peroxi-benzoészav és ciklohexanon reakciójában egy *Criegee* intermedieren keresztül írható le (73. ábra **A** reakcióút). Az **1**-es komplex nagy katalitikus hatást fejt ki a reakció során, tehát a vas kulcsfontosságú a ciklohexanonok aerob oxidációjában. Kettős hatással rendelkezik a komplex a katalitikus ciklusban, elősegíti a peroxi-karbonsav keletkezését, és közvetíti az oxigén átadását a keton és az elektrofil oxovas(IV) vagy vas(III)-oxil gyök intermedierek között elektrontranszfer mechanizmussal (73. ábra **B** reakcióút) [121]. A sebességmeghatározó lépés az oxovas(IV) intermedier reakciója a karbonilvegyülettel, mivel a peroxi-benzoészav és az oxovas(IV) képződése nagyon gyors.



73. ábra A javasolt reakciómechanizmus

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Egy új katalitikus rendszert dolgoztunk ki ciklohexanon Baeyer-Villiger oxidációjára $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ komplexszel, mint katalizátorral, aldehidekkel, mint redukálószerekkel és oxigénnel, mint oxidálószerrel. A detektált intermedier ($Fe^{IV}(O)$) és a részletes reakciókinetikai mérések alapján javaslatot tettünk a rendszer lehetséges mechanizmusára.

5 ÖSSZEFOGLALÁS

Az eredmények figyelembevételével megállapíthatjuk, hogy a hem: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpp})\text{Cl}]$ és nem-hem: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ komplexek aktív és szelektív katalizátornak bizonyultak az AIBH és gyűrűs aminosavak (ACCH, ACBH, ACPH, ACHH) oxidációs reakciójában. Majdnem mindig az enzimatiskus útnak megfelelő termék keletkezett, tehát ezek a rendszerek funkcionális ACC oxidáz modelleknek tekinthetők. A mérések alapján meghatározott *KIE* értékek azt bizonyítják, hogy a katalízis során a sebességmeghatározó lépés PT-ET folyamat.

Két új királis komplexet állítottunk elő: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ és $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN2Py2Q})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, amelyeknek szerkezetét azonosítottuk. A komplexekből képzett oxovas(IV) intermedierek reaktivitását vizsgáltuk OAT és HAT reakciókban. A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN2Py2Q})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ komplex kevésbé volt stabilis és gyorsabban játszódott le a reakciók a jelenlétében. Az asN4Py ligandum esetén sikerült elválasztani a két enantiomert, és nagy enantioszelektivitás értékeket elérni 4-metoxi-tioanizol sztöchiometrikus és katalitikus oxidációs reakciójában. Az eredmények figyelembevételével javaslatot tettünk a reakciók mechanizmusára.

Egy új katalitikus rendszert sikerült kidolgoznunk ciklohexanon származékok (ciklohexanon, 2-metil-ciklohexanon, 3-metil-ciklohexanon, 4-metil-ciklohexanon, 4-*terc*-butil-ciklohexanon) *Baeyer-Villiger* oxidációjára egy nem-hem Fe(II) ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$) komplexszel, mint katalizátorral, aldehidekkel, mint redukálószerekkel és oxigénnel, mint oxidálószerrel. A kísérleti eredmények egyértelműen jelezték a magas vegyértékű fém-oxo intermedier ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$) kialakulását, és szerepét az oxidációs folyamatok során. A lejátszódó reakció mechanizmusára javaslatot tettünk.

A bemutatott funkcionális modellek egyrészt közelebb vihetnek az enzimek hatásmechanizmusának megértéséhez, másrészt alapul szolgálhatnak olyan bioutánzó reakciók kidolgozához, amelyek az ipar számára is fontos átalakításokat tehetnek lehetővé, pl.: környezetre káros aromás vegyületek

5 ÖSSZEFOGLALÁS

detoxifikációja C=C kötések hasításán keresztül, aminosavak dekarboxilezésével, végül karbonil vegyületek *Baeyer-Villiger* oxidációjára, amely a műanyag-, és gyógyszeripar számára nyújthat értékes alapanyagokat.

6 KÍSÉRLETI RÉSZ

Kísérleteinket levegő és nedvesség gondos kizárásával, inert technika alkalmazásával végeztük. Az alkalmazott Ar gázt szárítottuk (P_2O_5 , blaugél), szén-dioxid- és oxigénmentesítettük KOH illetve DEOXO katalizátorral töltött oszlopokkal. A használt oldószereket standard módszerekkel tisztítottuk, szárítottuk és argon alatt tároltuk.

A műszeres vizsgálatokat az alábbi készülékeken végeztük:

- spektrofotométer: Agilent 8453,
- gázkromatográf (GC): HP 5890A (lángionizációs detektor), Super Cowax 10 kolonna,
- gázkromatográf (GC): Agilent 6850 (lángionizációs detektor), 30 m SUPELCO BETA DEX 225 kolonna vagy 30 m SUPELCO GAMMA DEX 120 kolonna,
- gázkromatográf (GC): Agilent 7820A (lángionizációs detektor), 30 m HP-5 kolonna,
- Gázkromatográfia-tömegspektroszkópia (GC-MS): Shimadzu QP2010SE (elektronsokszorozó detektor), 30 m HP-5MS kolonna,
- infravörös spektrofotométer: Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR.

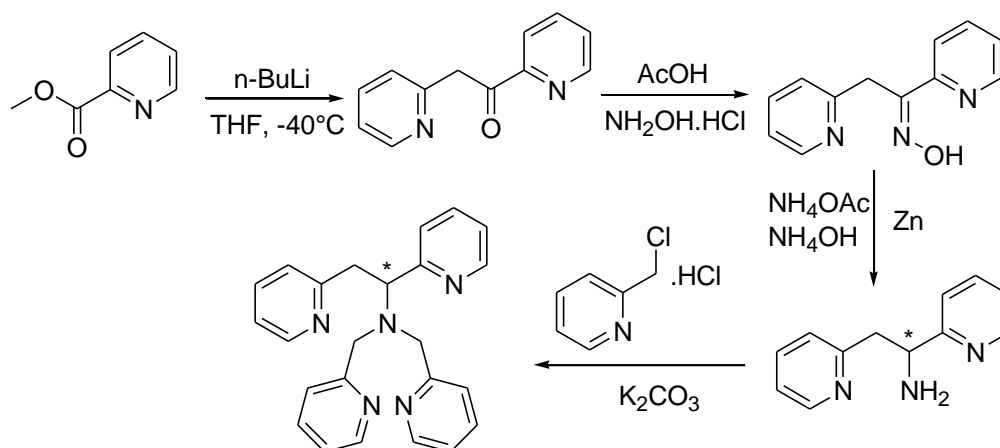
6.1 Vastartalmú komplexek előállítása és azonosítása

A felhasznált $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ komplex kereskedelmi forgalomból származik. A $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ [46] komplexet irodalmi leírás alapján állítottuk elő, szerkezetét UV és IR spektroszkópiával azonosítottunk, és jó egyezést kaptunk az irodalmi adatokkal.

Az *N,N*-bisz(2-piridilmetil)-*N*-bisz(2-piridil)metilamin (asN4Py) ligandumot az irodalmi leírás [122] alapján állítottuk elő. Az irodalomban leírt oximból képeztük az amint (74. ábra). Ezután az amint (2,8 g; 14,07 mmol) reagáltattuk 2,2 ekvivalens pikolil-hidrokloriddal (5,07 g; 30,95 mmol) és 10 ekvivalens K_2CO_3 -tal (19,44 g; 140,7 mmol) 200 cm³ MeCN és 10 cm³ víz elegyében. Az oldatot 20

6 KÍSÉRLETI RÉSZ

órán keresztül refluxáltattuk, és lehűlés után leszűrtük a felesleges karbonát eltávolítása érdekében. A tiszta piros oldatot csökkentett nyomáson szárítottuk. 15 cm³ vizet adtunk a nyers termékhez és diklórmetánnal extraháltuk. A szerves fázist Na₂SO₄-tal szárítottuk, majd az oldatot bepároltuk. A nyers barna olajat 10 ml hűtött acetonnal mostuk és fehér port nyertünk ezután. A racém elegyet királis oszlopon HPLC-vel választottuk el heptán/etanol (50/50) elegyében. Mindkét termék narancsszínű olajszerű folyadék és oldható éterben.



74. ábra Az asN4Py szintézise

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,66-8,61(m, 1H), 8,49-8,43(m, 3H), 7,63(dt, *J* = 2, 8, 1 H), 7,75-7,46 (m, 3 H), 7,26-7,23(m, 1 H), 7,19-7,04 (m, 7 H), 4,38(dd, *J* = 6, 9, 1 H), 4,14(d, *J* = 15,2 H), 3,71(dd, *J* = 9,15,1 H), 3,56 (d, *J* = 15,2 H), 3,40 (dd, *J* = 6,15, 1 H);

A [Fe^{II}(asN4Py)(MeCN)](ClO₄)₂ komplex előállítása:

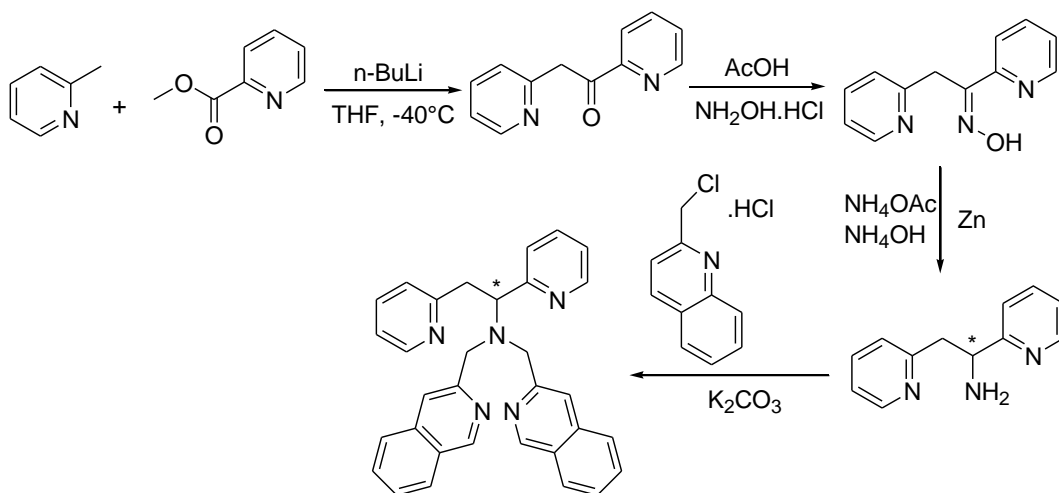
0,3 g (0,786 mmol) ligandumot és 0,285 g (0,786 mmol) vas(II)-perklorátot (Fe^{II}(ClO₄)₂ × 6H₂O) oldottunk MeCN-MeOH 1:1 arányú elegyében (2 cm³), és szobahőmérsékleten 1 órán át kevertettük argon alatt. 0,5 cm³ EtOAc-ot rétegeztünk az oldat tetejére és -40°C-os fagyasztóba helyeztük. Egy éjszaka alatt vöröses barna színű kristályok váltak ki.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3433 k, 1604 k, 1480 gy, 1439 k, 1287 gy, 1341 gy, 1090 e, 912 gy, 766 k, 625 k. UV-Vis (MeCN) λ_{max}(log ε, dm³mol⁻¹cm⁻¹): 398 (3,94),

6 KÍSÉRLETI RÉSZ

409 (3,91), 514 (1,14). Elemanalízis: ($C_{26}H_{26}Cl_2FeN_6O_8$ - 677,27): számított C: 46,11; H: 3,87; N: 12,41. kapott: C: 46,13; H: 3,87; N: 12,37.

Az 1,2-di-(2-piridil)-*N,N*-bisz(2-metilkinolil)-etán-1-amin (asN2Py2Q) ligandumot az előbbihez hasonlóan állítottuk elő. A különbség csupán annyi, hogy az amint 2,2 ekvivalens 2-klórmetyl-kinolinnal reagáltattuk (75. ábra).



75. ábra Az asN2Py2Q ligandum előállítása

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3445 gy, 3051 gy, 3006 gy, 2823 gy, 1588 e, 1567 k, 1472 e, 1431 e, 1368 gy, 1354 gy, 1285 gy, 1244 gy, 1138 gy, 1120 gy, 1049 k, 995 k, 959 gy, 893 gy, 835 gy, 772 k, 761 e, 668 gy, 630 gy, 566 gy, 519 gy, 496 gy.

A $[Fe^{II}(asN2Py2Q)(MeCN)](ClO_4)_2$ komplex előállítása:

0,385 g (0,786 mmol) ligandumot és 0,285 g (0,786 mmol) vas(II)-perklorátot ($Fe^{II}(ClO_4)_2 \times 6H_2O$) oldottunk MeCN-MeOH 1:1 arányú elegyében (2 cm^3), és szobahőmérsékleten 1 órán át kevertettük argon alatt. 0,5 cm^3 EtOAc-ot rétegeztünk az oldat tetejére és $-40^\circ C$ -os fagyasztóba helyeztük. Egy éjszaka alatt barna színű kristályok váltak ki.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3441 k, 3066 gy, 1622 gy, 1602 k, 1513 gy, 1377 gy, 1341 gy, 1295 gy, 1091 e, 829 gy, 779 k, 625 k. Elemanalízis: ($C_{42}H_{46}Cl_2FeN_6O_{10}$ -921,61 g/ml) számított: C 54,74, N 9,12, H 5,03 kapott: C 54,99, N 8,36, H 4,96.

6.2 Reakciókinetikai mérések

Az aminosavak komplexek által katalizált reakcióit 35 °C-on végeztük. Először kalibrálósort készítettünk: a termékből 20, 30, 40 és 50 mmol-t feloldottunk DMF/víz: (3/1) arányú elegyében egy 20 cm³ -es üvegedényben, és hozzáadtunk acetonnitrilt (kivéve ACCH esetében) belső standardként.

Oxidációs reakciók vizsgálata: Egy gumiszeptummal zárható 20 cm³ térfogatú üvegedényben, DMF/víz: (3/1) arányú keverékében feloldottuk a szubsztrátumot, majd hozzáadtuk a komplexet. Az edényt lezártuk a szeptummal, ezt követően a hidrogén-peroxidot a szeptumon keresztül óvatosan a reakcióelegyhez csepegtettük. Ezután 5 percenként történő mintavétellel gázkromatográfias módszer segítségével követtük nyomon az oxidációs reakciókat. A mintavételezés a gáztérből történt.

UV-Vis kísérletek: A katalizátort feloldottuk 3 cm³ DMF-ben, majd a szubsztrátumot feloldottuk 1 cm³ vízben/D₂O-ban. Beleöntöttük egy 1 cm-es úthosszú küvettába mindkét oldatot, és hozzáadtuk a hidrogén-peroxidot, majd 0,5 percenként mintát vettünk.

ACBH oxidációs reakciója során keletkezett termékek azonosítása: Ciklobutanonra jellemző csúcs mellett még két másik csúcs jelent meg a kromatogramon. Ezen további két termék azonosítása irodalmi leírás alapján történt [34] az alábbiak szerint. Egy zárható 20 cm³ -es üvegedényben ACBH (41,5 mg) vizes oldatához (10 cm³) adtunk tömény NH₄OH-t (0,54 ml, 25%) és 89,7 mg KMnO₄-ot. A reakció előrehaladását gázkromatográfias módszerrel követtük nyomon, a mintát egy 0,25 cm³ -es gáztömör fecskendővel vettük a gáztérből. A megfigyelt csúcs azonos volt az egyik termékével, amely az ACBH oxidációs reakciója során keletkezett a katalizátorokkal és H₂O₂ oxidálószerrel bázis jelenlétében (retenciós idő: 0,935). Majd a reakció előrehaladását vizsgáltuk vékonyréteg kromatográfiával (VRK), ahol eluensként n-butanol:jégecet:víz (4:1:1) elegyet, előhívóként ninhidrint alkalmaztunk. A VRK lemezen egy barna folt jelent meg, míg a kiindulási anyag (ACBH) foltja rózsaszín volt. A barna folt megegyezett a dehidroprolin foltjával.

6 KÍSÉRLETI RÉSZ

Az oxovas(IV) intermedier képzése TBHP-dal és CHP-dal:

A **3**-as komplexet (2 mmol) feloldottuk MeCN-ben (1,5 cm³) és TBHP-t vagy CHP-t (20 mmol) adtunk az oldathoz, és a reakciót UV-Vis spektrofotométerrel követtük nyomon.

Az oxovas(IV) intermedier képzése PhIO-lal:

A **3**-as, **4**-es komplexet (2 mmol) feloldottuk MeCN-ben (1,5 cm³) és PhIO-t (4 mmol) adtunk az oldathoz, majd 50, ill. 3,5 percig kevertettük, és a felesleges PhIO-t szűrővel eltávolítottuk.

Oxidáció a különböző szubsztrátumokkal:

Képeztük az **5**-ös és **6**-os intermediereket a fent említett módon, és hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű szubsztrátumot (tioanizol 20 mmol; benzil-alkohol 200 mmol; toluol 2 mol; dihidro-antracén 20 mmol; fluorén 40 mmol; trifenil-metán 60 mmol; kumol 80 mmol; etil-benzol 80 mmol; ciklohexán 3 mol) és a reakciót UV-Vis spektrofotométerrel követtük nyomon (705 és 802 nm-en).

Az aszimmetrikus katalitikus oxidáció:

(*S*)-(+)-**3** vagy (*R*)-(-)-**3** komplexet, (6,45 mmol), 4-metoxi-tioanizolt (645 mmol) és PhIO-t, CHP-t vagy TBHP-t (64,5 mmol) feloldottunk acetonitrilben (5 ml), és az elegyet 35°C-on 5 (CHP, TBHP), illetve 50 percig (PhIO) kevertettük. A termékeket gázkromatográfon β -dex és γ -dex kolonnán azonosítottuk. A 4'-MeOPhS(O)Me és 4'-MeOPhSO₂Me hozamát brómbenzol belső standard segítségével határoztuk meg az oxidálószer mennyiségekre. Az *ee* értéket GC analízissel határoztuk meg királis kolonnán (β -dex, γ -dex): $([R] - [S])/([R] + [S])$.

Az aszimmetrikus sztöchiometrikus oxidáció:

(*S*)-(+)-**3** és (*R*)-(-)-**3** komplexet (6,45 mmol) feloldottuk acetonitrilben (1 cm³), majd PhIO-t (12,9 mmol) adtunk hozzá és kevertettük 50 percig az elegyet és a felesleges PhIO eltávolítása miatt leszűrtük. 4-metoxi-tioanizolt (645 mmol) adtunk a leszűrt elegyhez és kevertettük 5 percig 35°C-on. A termékeket

6 KÍSÉRLETI RÉSZ

gázkromatográfon β -dex és γ -dex kolonnán azonosítottuk. A 4'-MeOPhS(O)Me és 4'-MeOPhSO₂Me hozamát brómbenzol belső standard segítségével határoztuk meg az oxovas(IV) mennyiségekre. Az *ee* értéket GC analízissel határoztuk meg királis kolonnán (β -dex, γ -dex): $([R] - [S]) / ([R] + [S])$.

A *Baeyer-Villiger* reakció:

A termékek azonosítása:

Minden reakciót egy 20 cm³-es Schlenk edényben végeztünk. A ciklohexanont ($1,00 \times 10^{-2}$ M), a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ -t ($1,00 \times 10^{-5}$ M), és az izobutiraldehidet vagy benzaldehid származékokat ($1,50 \times 10^{-1}$ M) acetonitrilben (5 ml) kevertettük 25°C-on vagy 60°C-on O₂ atmoszféra alatt 2-24 óráig. A termékeket GC és GC-MS készülékekkel azonosítottuk, és a hozamokat a reakcióban képződő ciklohexanon mennyiségéből számoltuk (belső standardként naftalint használtunk).

A katalitikus oxidáció:

A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ komplexet ($2,00 \times 10^{-3}$ M) feloldottunk acetonitrilben (1,5 cm³), majd hozzáadtuk a benzaldehidet az oldathoz és a reakciót UV-Vis spektrofotométerrel követtük nyomon 693 nm-en ($\varepsilon = 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A sztöchiometrikus oxidáció:

A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ komplexet ($2,00 \times 10^{-3}$ M) feloldottuk acetonitrilben (1,5 cm³), majd PhIO-t ($4,00 \times 10^{-3}$ M) adtunk az oldathoz és kevertettük egy órán át és a végén leszűrtük az elegyet a felesleges PhIO eltávolítása miatt. Ciklohexanont ($1,00 \times 10^{-1}$ M) adtunk az elegyhez és a reakciót UV-Vis spektrofotométerrel követtük nyomon 693 nm-en ($\varepsilon = 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

7 IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R. W. Hay, *Bio-Inorganic Chemistry*, Ellis Harwood Ltd., Chicester (1984).
- [2] Körös E., *Bioszervetlen kémia*, Gondolat Kiadó, Budapest (1980).
- [3] E. L. Hegg, L. Que Jr., *Eur. J. Biochem.*, **250**, 625 (1997).
- [4] L. Que Jr., *Nat. Struct. Biol.*, **7**, 182 (2000).
- [5] N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.*, **43**, 419 (1995).
- [6] N. Kitajima, N. Tamura, H. Amagai, H. Fukui, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, R. Mathur, K. Heerwegh, C. A. Reed, C. R. Randall, L. Que Jr., K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9071 (1994).
- [7] T. Ogihara, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, **37**, 2614 (1998).
- [8] E. L. Hegg, R. Y. N. Ho, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1972 (1999).
- [9] R. Y. N. Ho, M. P. Mehn, E. L. Hegg, A. Liu, M. J. Ryle, R. P. Hausinger, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5022 (2001).
- [10] M. P. Mehn, K. Fujisawa, E. L. Hegg, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7828 (2003).
- [11] M. Ito, L. Que Jr., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1342 (1997).
- [12] G. Lin, G. Reid, T. D. H. Bugg, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5030 (2001).
- [13] Y.-M. Chiou, L. Que Jr., *Inorg. Chem.*, **34**, 3577 (1995).
- [14] C. Y. Taabazuing, J. A. Hangsky, M. J. Knapp, *J. Inorg. Biochem.*, **133**, 63 (2014).
- [15] L. Shen, C.-X. Song, C. He, Y. Zhang, *Annu. Rev. Biochem.*, **83**, 585 (2014).
- [16] N. Mosammaparast, Y. Shi, *Annu. Rev. Biochem.*, **79**, 155 (2010).
- [17] K. L. Gorres, R. T. Raines, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **45**, 106 (2010).
- [18] R. P. Hausinger, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **39**, 21 (2004).

- [19] R. B. Hamed, J. R. Gomez-Castellanos, L. Henry, C. Ducho, M. A. McDonough, C. J. Schofield, *Nat. Prod. Rep.*, **30**, 21 (2013).
- [20] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.*, **100**, 235 (2000).
- [21] J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Bollinger, C. Krebs, *Biochemistry*, **42**, 7497 (2003).
- [22] S. Sinnecker, N. Svensen, E. W. Barr, S. Ye, J. M. Bollinger, F. Neese, C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6168 (2007).
- [23] P. J. Riggs-Gelasco, J. C. Price, R. B. Guyer, J. H. Brehm, E. W. Barr, J. M. Bollinger, C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8108 (2004).
- [24] J. C. Price, E. W. Barr, T. E. Glass, C. Krebs, J. M. Bollinger Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13008 (2003).
- [25] L. M. Hoffart, E. W. Barr, R. B. Guyer, J. M. Bollinger, C. Krebs, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 14738 (2006).
- [26] W. Chang, Y. Guo, C. Wang, S. E. Butch, A. C. Rosenzweig, A. K. Boal, C. Krebs, J. M. Bollinger, *Science*, **343**, 1140 (2014).
- [27] M. J. Ryle, R. Padamkumar, R. P. Hausinger, *Biochemistry*, **38**, 15278 (1999).
- [28] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.*, **104**, 939 (2004).
- [29] J. A. Pavon, P. F. Fitzpatrick, *Biochemistry*, **45**, 11030 (2006).
- [30] D. J. Ferraro, L. Gakhar, S. Ramaswamy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **338**, 175 (2005).
- [31] J. E. Baldwin, M. Bradley, *Chem. Rev.*, **90**, 1079 (1990).
- [32] D. O. Adam, S. F. Yang, *PNAS*, **76**, 170 (1979).
- [33] J. G. Dong, J. C. Fernandez-Maculet, S. F. Yang, *PNAS*, **89**, 9789 (1992).

- [34] G. D. Peiser, T. T. Wang, N. E. Hoffman, S. F. Yang, H. W. Liu, C. T. Walsh, *PNAS*, **81**, 3059 (1984).
- [35] Z. Zhang, J. S. Ren, I. J. Clifton, C. J. Schofield, *Chem. Biol.*, **11**, 1383 (2004).
- [36] J. Zhou, A. M. Rocklin, J. D. Lipscomb, L. Que Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4602 (2002).
- [37] W. Ghattas, C. Gaudin, M. Giorgi, A. Rockenbauer, A. J. Simaan, M. Réglie, *Chem. Commun.*, 1027 (2006).
- [38] W. Ghattas, M. Giorgi, C. Gaudin, A. Rockenbauer, M. Réglie, A. J. Simaan, *Biinorg. Chem. Appl.*, 43424 (2007).
- [39] W. Ghattas, M. Giorgi, Y. Mekmouche, T. Tanaka, A. Rockenbauer, M. Réglie, Y. Hitomi, A. J. Simaan, *Inorg. Chem.*, **47**, 4627 (2008).
- [40] W. Ghattas, Z. Serhan, N. El Bakkali-Taheri, M. Réglie, M. Kodera, Y. Hitomi, A. J. Simaan, *Inorg. Chem.*, **48**, 3910 (2009).
- [41] M. C. Pirrung, J. Cao, J. Chen, *Chem. Biol.*, **5**, 49 (1998).
- [42] J.-U. Rohde, J. H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Science*, **299**, 1037 (2003).
- [43] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **100**, 3665 (2003).
- [44] J. Kaizer, M. Costas, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3671 (2003).
- [45] M. P. Jensen, M. Costas, R. Y. N. Ho, J. Kaizer, A. Mairata y Payeras, E. Münck, L. Que Jr., J.-U. Rohde, A. Stubna, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10512 (2005).
- [46] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. J. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 472 (2004).
- [47] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3690 (2005).

- [48] A. R. McDonald, L. Que Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 414 (2013).
- [49] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **39**, 5306 (2000).
- [50] T. A. Jackson, J.-U. Rohde, M.S. Seo, C.V. Sastri, R. DeHont, T. Ohta, T. Kitagawa, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12394 (2008).
- [51] J.-U. Rohde, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2255 (2005).
- [52] C.V. Sastri, M.J. Park, T. Ohta, T. A. Jackson, A. Stubna, M.S. Seo, J. Lee, J. Kim, T. Kitagawa, E. Münck, L. Que Jr., W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12494 (2005).
- [53] K. Ray, J. England, A. T. Fiedler, M. Martinho, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8068 (2008).
- [54] S. Fukuzumi, Y. Morimoto, H. Kotani, P. Naumov, Y.-M. Lee, W. Nam, *Nat. Chem.*, **2**, 756 (2010).
- [55] A. Thibon, J. England, M. Martinho, V.G. Young Jr., J.R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Münck, L. Que Jr., F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **47**, 7064 (2008).
- [56] M. R. Bukowski, K. D. Koehntop, A. Stubna, E. L. Bominaar, J. A. Halfen, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Science*, **310**, 1000 (2005).
- [57] A. R. McDonald, M. R. Bukowski, E. R. Farquhar, T. A. Jackson, K. D. Koehntop, M. S. Seo, H. R. F. De, A. Stubna, J. A. Halfen, E. Münck, W. Nam, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17118 (2010).
- [58] S. A. Wilson, J. Chen, S. Hong, Y.- M. Lee, M. Clémancey, R. Garcia-Serres, T. Nomura, T. Ogura, J.- M. Latour, B. Hedman, K. O. Hodgson, W. Nam, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11791 (2012).
- [59] M. S. Seo, H. G. Jang, J. Kim, W. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26**, 971 (2005).
- [60] Y. Suh, M.S. Seo, K. M. Kim, Y.S. Kim, H. G. Jang, T. Tosha, T. Kitagawa, J. Kim, W. Nam, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 627 (2006).
- [61] W. Ye, D.M. Ho, S. Friedle, T. D. Palluccio, E. V. Rybak-Akimova, *Inorg. Chem.*, **51**, 5006 (2012).

- [62] A. Chanda, X. Shan, M. Chakrabarti, W. C. Ellis, D.L. Popescu, F. Tiago de Oliveira, D.Wang, L. Que Jr., T.J. Collins, E. Münck, E. L. Bominaar, *Inorg. Chem.*, **47**, 3669 (2008).
- [63] D.-L. Popescu, M. Vrabel, A. Brausam, P. Madsen, G. Lente, I. Fabian, A. D. Ryabov, R. van Eldik, T. J. Collins, *Inorg. Chem.*, **49**, 11439 (2010).
- [64] C. B. Bell, S. D. Wong, Y. Xiao, E. J. Klinker, A. L. Tenderholt, M. C. Smith, J.-U. Rohde, L. Que Jr., S. P. Cramer, E. I. Solomon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9071 (2008).
- [65] M. Martinho, F. Banse, J.-F. Bartoli, T. A. Mattioli, P. Battioni, O. Horner, S. Bourcier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.*, **44**, 9592 (2005).
- [66] V. Balland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 301 (2004).
- [67] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5681 (2006).
- [68] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. MasBallesté, M. Merz, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3446 (2006).
- [69] A. R. McDonald, Y. Guo, V. V. Vu, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *Chem. Sci.*, **3**, 1680 (2012).
- [70] J. Annaraj, S. Kim, M. S. Seo, Y.-M. Lee, Y. Kim, S.-J. Kim, Y. S. Choi, W. Nam, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 1031 (2009).
- [71] J.-U. Rohde, A. Stubna, E. L. Bominaar, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Inorg. Chem.*, **45**, 6435 (2006).
- [72] T. K. Paine, M. Costas, J. Kaizer, L. Que Jr., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **11**, 272 (2006).
- [73] O. V. Makhlynets, E. V. Rybak-Akimova, *Chem. Eur. J.*, **16**, 13995 (2010).
- [74] Y. Zhou, X. Shan, R. Mas-Ballesté, M. R. Bukowski, A. Stubna, M. Chakrabarti, L. Slominski, J. A. Halfen, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1896 (2008).

- [75] J. Yoon, S. A. Wilson, Y. K. Jang, M. S. Seo, K. Nehru, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. Bill, E. I. Solomon, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1257 (2009).
- [76] S. Hong, Y.-M. Lee, K.-B. Cho, K. Sundaravel, J. Cho, M. J. Kim, W. Shin, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11876 (2011).
- [77] A. Company, I. Prat, J. R. Frisch, R. Mas-Balleste, M. Gueell, G. Juhasz, X. Ribas, E. Münck, J. M. Luis, L. Que Jr., M. Costas, *Chem. Eur. J.*, **17**, 1622 (2011).
- [78] P. Comba, S. Fukuzumi, H. Kotani, S. Wunderlich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2622 (2010).
- [79] M. S. Seo, N. H. Kim, K.-B. Cho, J. E. So, S. K. Park, M. Clemancey, R. Garcia-Serres, J.-M. Latour, S. Shaik, W. Nam, *Chem. Sci.*, **2**, 1039 (2011).
- [80] Y. M. Badiei, M. A. Siegler, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1274 (2011).
- [81] O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que Jr., A. Bakac, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6871 (2005).
- [82] J. England, Y. Guo, E. R. Farquhar, V. G. Young Jr., E. Münck, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8635 (2010).
- [83] D. C. Lacy, R. Gupta, K. L. Stone, J. Greaves, J. W. Ziller, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12188 (2010).
- [84] J. P. Bigi, W. H. Harman, B. Lassalle-Kaiser, D. M. Robles, T. A. Stich, J. Yano, R. D. Britt, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1536 (2012).
- [85] J. England, Y. Guo, H. K. M. Van, M. A. Cranswick, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11880 (2011).
- [86] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3622 (2009).
- [87] W. Nam, Y.-M. Lee, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1146 (2014).
- [88] M. J. Park, J. Lee, Y. Suh, J. Kim, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2630 (2006).

- [89] J. Park, Y. Morimoto, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5236 (2011).
- [90] S. P. Visser, K. Oh, A.-R. Han, W. Nam, *Inorg. Chem.*, **46**, 4632 (2007).
- [91] C. V. Sastri, J. Lee, K. Oh, Y. J. Lee, T. A. Jackson, K. Ray, H. Hirao, W. Shin, J. A. Halfen, J. Kim, L. Que Jr., S. Shaik, W. Nam, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **104**, 19181 (2007).
- [92] N. Y. Oh, Y. Suh, M. J. Park, M. S. Seo, J. Kim, W. Nam, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4235 (2005).
- [93] K. Nehru, M. S. Seo, J. Kim, W. Nam, *Inorg. Chem.*, **46**, 293 (2007).
- [94] S. Fukuzumi, H. Kotani, Y.-M. Lee, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15134 (2008).
- [95] M. S. Seo, J.-H. In, S. O. Kim, N. Y. Oh, J. Hong, J. Kim, L. Que Jr., W. Nam, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2417 (2004).
- [96] C. V. Sastri, K. Oh, Y. J. Lee, M. S. Seo, W. Shin, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3992 (2006).
- [97] S. P. Visser, Y.-M. Lee, W. Nam, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1027 (2008).
- [98] S. Hong, H. So, H. Yoon, K.-B. Cho, Y.-M. Lee, S. Fukuzumi, W. Nam, *Dalton Trans.*, **42**, 7842 (2013).
- [99] K. Gopalaiah, *Chem. Rev.*, **113**, 3248 (2013).
- [100] J. T. Groves, P. Viski, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8537 (1989).
- [101] P. Le Maux, G. Simonneaux, *Chem. Commun.*, **47**, 6957 (2011).
- [102] C. Duboc-Toia, S. Ménage, C. Lambeaux, M. Fontecave, *Tetrahedron. Lett.*, **38**, 3727 (1997).
- [103] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5228 (2004).
- [104] J. Legros, C. Bol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5487 (2003).
- [105] H. Egami, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8940 (2007).
- [106] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **32**, 3625 (1899).

- [107] J. T. Groves, W. J. Kruper, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7613 (1979).
- [108] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 189 (1995).
- [109] L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **40**, 493 (2007).
- [110] W. Nam, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 522 (2007).
- [111] S. O. Kim, C. V. Sastri, M. S. Seo, J. Kim, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4178 (2005).
- [112] L. M. Mirica, J. P. Klinman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105**, 1814 (2008).
- [113] M. C. Pirrung, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 711 (1999).
- [114] A. Bassan, T. Borowski, C. J. Schofield, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8835 (2006).
- [115] A. I. Abouelatta, J. A. Sonk, M. M. Hammoud, D. M. Zurcher, J. J. McKamie, H. B. Schlegel, J. J. Kodanko, *Inorg. Chem.*, **49**, 5202 (2010).
- [116] M. Mitra, H. Nimir, S. Demeshko, S. S. Bhat, S. O. Malinkin, M. Haukka, J. Lloret-Fillol, G. C. Lisensky, F. Meyer, A. A. Shteinman, W. R. Browne, D. A. Hrovat, M. G. Richmond, M. Costas, E. Nordlander, *Inorg. Chem.*, **54**, 7152 (2015).
- [117] V. K. Sivasubramanian, M. Ganesan, S. Rajagopal, R. Ramaraj, *J. Org. Chem.*, **67**, 1506 (2002).
- [118] M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 998 (2002).
- [119] T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsuku, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, *J. Mol. Cat. A.: Chem.*, **236**, 99 (2005).
- [120] M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.*, 737 (1999).
- [121] W. Nam, H. J. Kim, S. H. Kim, R. Y. N. Ho, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.*, **35**, 1045 (1996).
- [122] S. Negi, M. Matsukura, M. Mizuno, K. Miyake, N. Minami, *Synthesis*, **8**, 991 (1996).

8 FÜGGELÉK

1. táblázat Kinetikai adatok az ACCH [Fe^{II}(N4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂ és [Fe^{III}(tpp)Cl] által katalizált oxidációjára H₂O₂-dal DMF/víz (3/1) elegyében 35°C-on. [S]₀ = 3,60 × 10⁻² M; [1,2]₀ = 7,20 × 10⁻⁶ M; [NH₄OH]₀ = 3,60 × 10⁻² M.

N ₀	S	Fe	[S] ₀ (10 ⁻² M)	[Fe] ₀ (10 ⁻⁶ M)	[H ₂ O ₂] ₀ (10 ⁻² M)	v (10 ⁻⁵ M s ⁻¹)
1	ACCH	1	3,60	7,20	1,80	1,28
2	ACCH	1	3,60	7,20	3,60	2,52
3	ACCH	1	3,60	7,20	5,40	3,51
4	ACCH	1	3,60	7,20	7,20	4,99
5	ACCH	1	3,60	14,40	3,60	13,20
6	ACCH	1	3,60	21,60	3,60	21,50
7	ACCH	1	3,60	36	3,60	33,90
8	ACCH	1	0,36	7,20	3,60	0,34
9	ACCH	1	0,54	7,20	3,60	0,58
10	ACCH	1	0,72	7,20	3,60	0,74
11	ACCH	1	1,80	7,20	3,60	1,23
12	ACCH	1	3,60	7,20	3,60	2,60 ^A
13	ACCH	1	3,60	7,20	3,60	1,66 ^B
14	ACCH	2	3,60	7,20	3,60	3,63
15	ACCH	2	3,60	7,20	5,40	5,73
16	ACCH	2	3,60	7,20	7,20	7,94
17	ACCH	2	0,36	7,20	3,60	0,55
18	ACCH	2	0,54	7,20	3,60	0,95
19	ACCH	2	0,72	7,20	3,60	1,22
20	ACCH	2	1,26	7,20	3,60	2,19
21	ACCH	2	1,80	7,20	3,60	2,48
22	ACCH	2	2,70	7,20	3,60	3,19

^A 3,60 × 10⁻² M NaHCO₃ hozzáadása a reakcióelegyhez bázis jelenlétében.

^B 3,60 × 10⁻² M NaHCO₃ hozzáadása a reakcióelegyhez bázis nélkül.

2. táblázat Kinetikai adatok az ACCH [Fe^{II}(N4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂ és [Fe^{III}(tpp)Cl] által katalizált oxidációjára H₂O₂-dal DMF/pH=7,5 puffer vízben vagy DMF/pH=7,5 puffer D₂O-ban 35°C-on. [S]₀ = 3,60 × 10⁻² M; [1,2]₀ = 7,20 × 10⁻⁶ M; [H₂O₂]₀ = 3,60 × 10⁻² M; [NH₄OH]₀ = 3,60 × 10⁻² M.

N ₀	S	Fe	Oldószer	v (10 ⁻⁸ M s ⁻¹)	KIE
1	ACCH	1	DMF/pH=7,5 puffer H ₂ O-ban	2,03	
2	ACCH	1	DMF/pH=7,5 puffer D ₂ O-ban	1,10	1,85
3	ACCH	2	DMF/pH=7,5 puffer H ₂ O-ban	2,71	
4	ACCH	2	DMF/pH=7,5 puffer D ₂ O-ban	1,26	2,15

8 FÜGGELÉK

3. táblázat Kinetikai adatok az ACCH, ACBH, ACPH, ACHH és AIBH $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ által katalizált oxidációjára H_2O_2 -dal DMF/víz (3/1) elegyben 25°C-on. $[\mathbf{1}]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

N_0	S	T (K)	Oldószer	$[\text{S}]_0$ (10^{-2} M)	k_{ox} ($10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{obs}}^{\text{A}}$ (10^{-3} s^{-1})	KIE^{B}
1	-	298	DMF/H ₂ O	0	0	2,35	
2	ACCH	298	DMF/H ₂ O	1	0,23	4,68	
3	ACCH	298	DMF/H ₂ O	2	0,21	6,45	
4	ACCH	298	DMF/H ₂ O	3	0,22	8,95	
5	ACCH	303	DMF/H ₂ O	1	0,33	5,63	
6	ACCH	308	DMF/H ₂ O	1	0,45	6,86	
7	ACCH	313	DMF/H ₂ O	1	0,63	8,64	
8	-	298	DMF/D ₂ O	0	0	1,32	
9	ACCH	298	DMF/D ₂ O	1	0,14	2,71	1,68
10	ACCH	298	DMF/D ₂ O	2	0,12	3,69	1,73
11	ACCH	298	DMF/D ₂ O	3	0,13	5,17	1,71
12	AIBH	298	DMF/H ₂ O	1	0,35	5,86	
13	AIBH	298	DMF/H ₂ O	2	0,33	8,94	
14	AIBH	298	DMF/H ₂ O	3	0,35	12,75	
15	AIBH	303	DMF/H ₂ O	1	0,50	7,32	
16	AIBH	308	DMF/H ₂ O	1	0,71	9,48	
17	AIBH	313	DMF/H ₂ O	1	0,92	11,52	
18	ACBH	313	DMF/H ₂ O	1	0,66	8,95	
15	ACPH	313	DMF/H ₂ O	1	0,75	9,87	
16	ACHH	313	DMF/H ₂ O	1	0,78	10,14	
17	ACCH	298	DMF/pH=7,5 puffer H ₂ O	0	0	3,49	
18	ACCH	298	DMF/pH=7,5 puffer H ₂ O	1	0,90	12,50	
19	ACCH	298	DMF/pH=7,5 puffer D ₂ O	0	0	0,56	
20	ACCH	298	DMF/pH=7,5 puffer D ₂ O	1	0,49	5,49	1,83

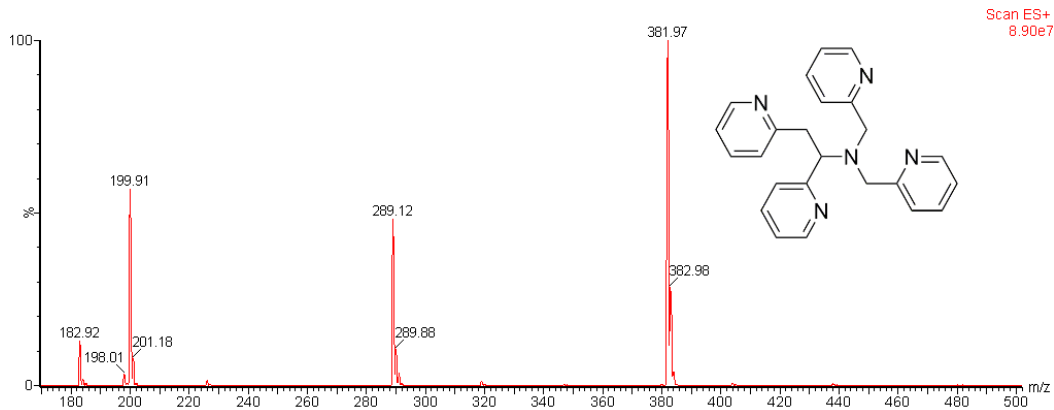
$$^{\text{A}} k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{ox}} [\text{S}]$$

$$^{\text{B}} KIE = k_{\text{ox}}(\text{H}) / k_{\text{ox}}(\text{D})$$

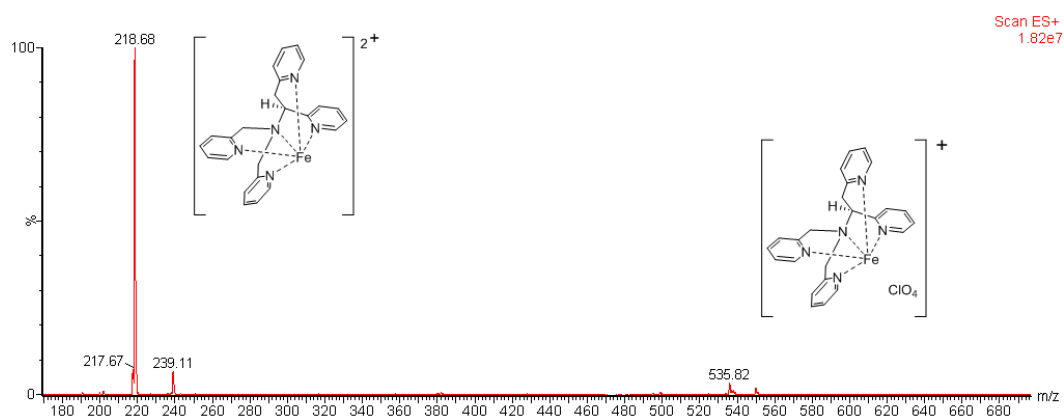
4. táblázat A számított hozam és átalakulási szám (TON) értékek AIBH, ACCH, ACBH, ACPH és ACHH $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ által katalizált oxidációja során DMF/víz (3/1) elegyben 35 °C-on. $[\text{S}]_0 = 1,80 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\mathbf{1}]_0 = 1,80 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,80 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 1,80 \times 10^{-2} \text{ M}$.

	TON	hozam(%)
AIBH	0,866111	42
ACCH	0,285	15
ACBH (ciklobutanon)	0,1896	7
ACBH (butironitril)	0,1896	7
ACBH (dehidroprolin)	0,0542	2
ACPH	0,122778	15
ACHH	0,62	35

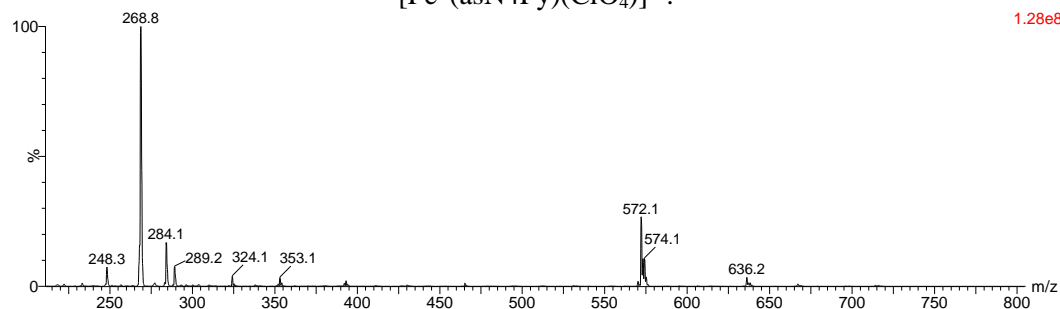
8 FÜGGELÉK



1. ábra Az asN4Py elektro spray ionizációs tömegspektruma. (Számított m/z 381,2)

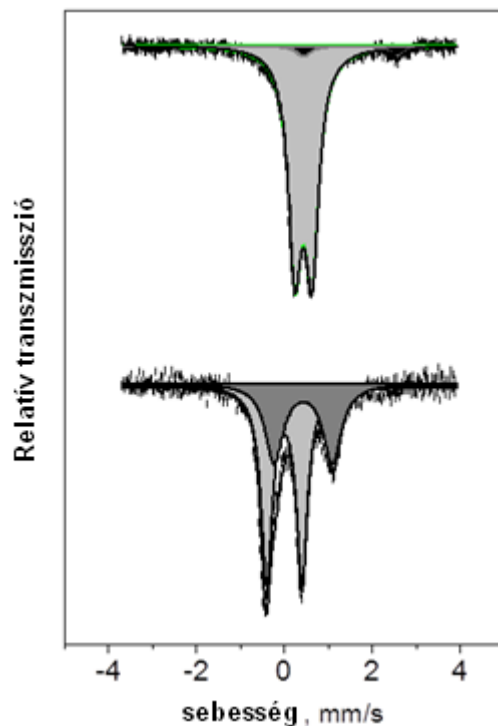


2. ábra A 3 elektro spray ionizációs tömegspektruma. A 218,68, 239,11 és 535,82 m/z értékek a következő formákhoz tartoznak: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN4Py})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ és $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN4Py})(\text{ClO}_4)]^{+}$.

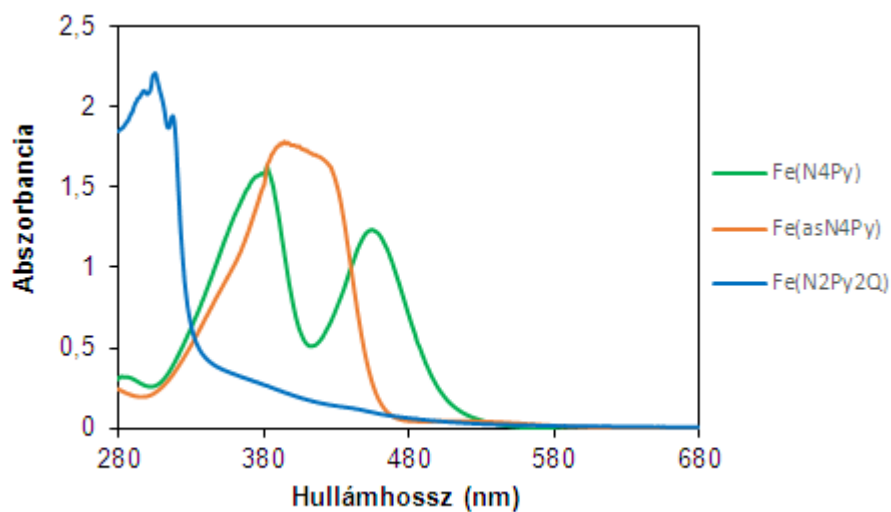


3. ábra A 4 elektro spray ionizációs tömegspektruma. A 268,6 és 572,1 m/z értékek a következő formákhoz tartoznak: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN2Py2Q})]^{2+}$ és $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN2Py2Q})(\text{Cl})]^{+}$.

8 FÜGGELÉK

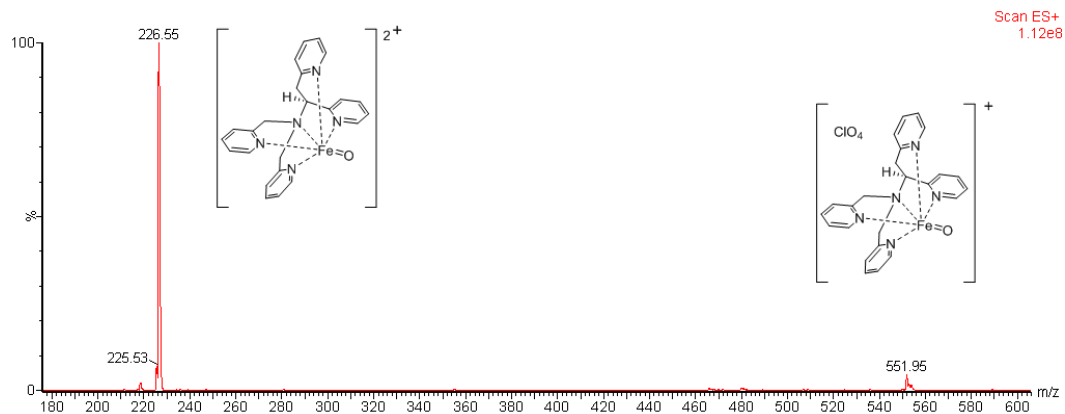


4. ábra A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ por ^{57}Fe Mössbauer spektruma 77 K-en (felső). A $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^{57}Fe Mössbauer spektruma 77 K-en acetonitrilben (148 mM) (alsó, világosszürke). A sötétszürke spektrum egy kétmagvú komplexhez tartozik, amely oxohídon keresztül kapcsolódik össze $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{asN4Py})\}_2(\mu\text{-O})]4^+$ (37 %).

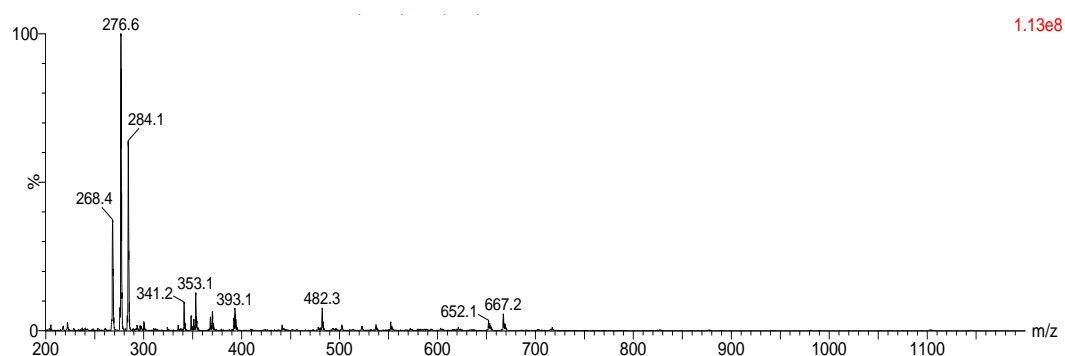


5. ábra Az 1, 3 és 4 komplexek UV-Vis spektruma ($2,00 \times 10^{-3}$ M) MeCN-ben.

8 FÜGGELÉK



6. ábra Az **5** elektropray ionizációs tömegspektruma. A 226,55 és 551,95 m/z értékek a következő formákhoz tartoznak: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN4Py})]^{2+}$ és $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN4Py})(\text{ClO}_4)]^+$.



7. ábra A **4** elektropray ionizációs tömegspektruma. A 276,6 és 667,2 m/z értékek a következő formákhoz tartoznak: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN2Py2Q})]^{2+}$ és $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{asN2Py2Q})(\text{ClO}_4)]^+$.

5. táblázat A **3** és TBHP reakciójának kinetikai adatai MeCN-ben különböző hőmérsékleteken.

N_0	T (K)	$[\text{Fe}]_0$ (10^{-3}M)	$[\text{TBHP}]_0$ (10^{-1}M)	ν (10^{-4}Ms^{-1})	k_{obs} (10^{-2}s^{-1})	k_2 ($10^{-1}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
1	298	0,5	2	0,28	5,59	2,79
2	298	1	2	0,49	4,96	2,48
3	298	2	2	1,32	6,64	3,32
4	298	5	2	2,79	5,59	2,79
5	298	10	2	6,30	6,30	3,15
6	298	2	0,2	0,15	0,74	3,72
7	298	2	0,5	0,39	1,94	3,88
8	298	2	1	0,57	2,85	2,85
9	298	2	1,5	0,97	4,84	3,23
10	293	2	2	0,78	3,91	1,95
11	303	2	2	1,83	9,16	4,58
12	308	2	2	2,47	12,4	6,18
13	298	2	0,2 ^A	0,03	0,15	0,74

^A CHP volt az oxidálószer.

8 FÜGGELÉK

6. táblázat A számított ν , k_{obs} , k_2 és KIE értékek a **3**-as komplex különböző szubsztrátumokkal való reakciójában.

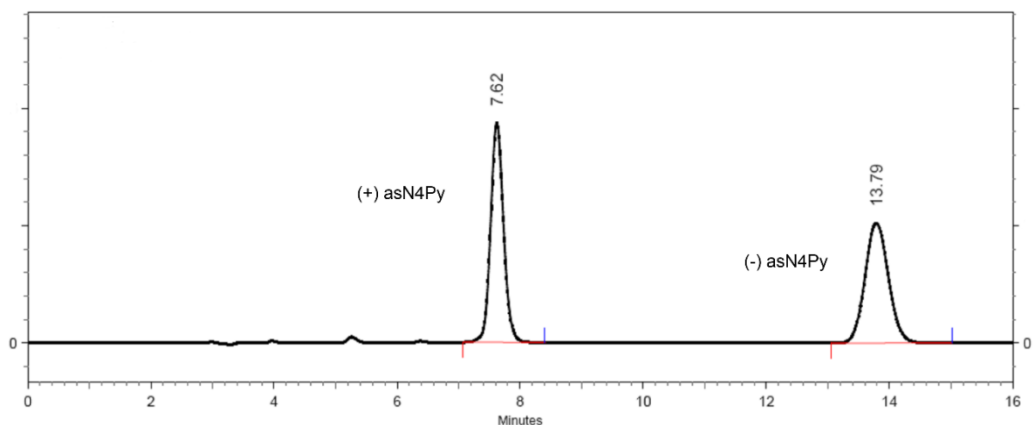
N_0	T (K)	szubsztrátum	$[S]_0$ (M)	ν (10^{-8}M s^{-1})	k_{obs} (10^{-6}s^{-1})	k_2 ($10^{-5} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	KIE
1	298	tioanizol	0,02	1152	5759	28794	
2	298	tioanizol	0,03	2039	10195	33983	
3	298	tioanizol	0,04	2459	12296	30740	
4	298	tioanizol	0,06	3219	16095	26826	
5	298	tioanizol	0,08	4080	20405	25506	
6	298	tioanizol	0,1	5478	27392	27392	
7	298	tioanizol	0,2	9834	49168	24584	
8	293	tioanizol	0,02	937	4687	23435	
9	303	tioanizol	0,02	1766	8832	44158	
10	308	tioanizol	0,02	2260	11301	56507	
11	298	4-metoxi-tioanizol	0,02	2721	13604	68020	
12	298	4-metil-tioanizol	0,02	2257	11283	56416	
13	298	4-klór-tioanizol	0,02	296	1478	7390	
14	298	4-nitro-tioanizol	0,02	43	216	1080	
15	298	benzil-alkohol	0,2	438	2190	1095	
16	298	benzil-alkohol	0,3	738	3692	1231	
17	298	benzil-alkohol	0,4	1010	5052	1263	
18	298	benzil-alkohol	0,6	1500	7501	1250	
19	298	benzil-alkohol	0,8	1971	9853	1232	
20	298	benzil-alkohol	1	2319	11593	1159	
21	293	benzil-alkohol	0,2	352	1761	881	
22	303	benzil-alkohol	0,2	674	3370	1685	
23	308	benzil-alkohol	0,2	1229	6143	3071	
24	298	4-metoxi-benzil-alkohol	0,2	542	2712	1356	
25	298	4-metil-benzil-alkohol	0,2	472	2362	1181	
26	298	4-klór-benzil-alkohol	0,2	341	1705	853	
27	298	4-nitro-benzil-alkohol	0,2	244	1221	611	
28	298	d_7 -benzil-alkohol	0,2	14	71	35	31
29	298	toluol	2	25	42	2	
30	298	toluol	2,5	30	51	2	
31	298	toluol	3	35	58	1,9	
32	298	toluol	3,5	40	67	1,9	
33	293	toluol	2	16	27	1,4	
34	303	toluol	2	31	52	2,6	
35	308	toluol	2	40	66	3,3	
36	298	4-metoxi-toluol	2	39	66	3,3	
37	298	4- <i>terc</i> -butil-toluol	2	35	57	2,9	
38	298	4-klór-toluol	2	16	27	1,3	
39	298	4-nitro-toluol	2	4	6	0,3	
40	298	d_8 -toluol	2	0,63	1	0,05	40
41	298	9,10-dihidro-antracén	0,02	5247	6559	32794	
42	298	fluorén	0,04	1009	2523	6308	
43	298	trifenil-metán	0,06	686	1716	2859	
44	298	kumol	0,08	209	1043	1304	
45	298	etilbenzol	0,08	22	110	137	
46	298	ciklohexán	3	1,46	0,6	0,02	

8 FÜGGELÉK

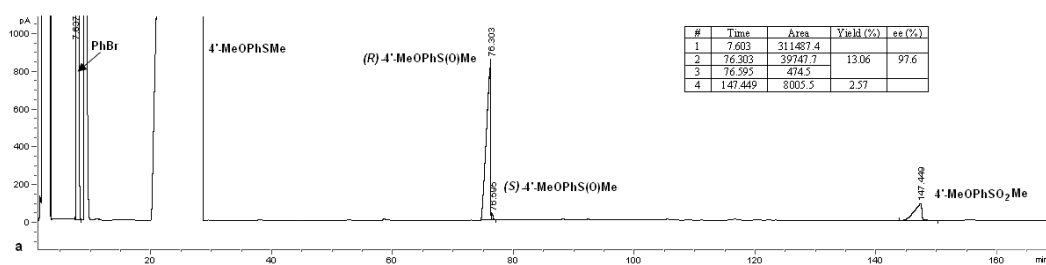
7. táblázat A számított ν , k_{obs} , k_2 és KIE értékek a 4-es komplex különböző szubsztrátumokkal való reakciójában.

N_0	T (K)	szubsztrátum	$[S]_0$ (M)	ν (10^{-5}Ms^{-1})	k_{obs} (10^{-3}s^{-1})	k_2 ($10^{-2} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	KIE
1	283	tioanizol	0,02	12	62	309	
2	288	tioanizol	0,02	16	78	390	
3	293	tioanizol	0,02	23	116	580	
4	298	tioanizol	0,02	32	161	805	
5	298	4-metoxi-tioanizol	0,02	96	478	2389	
6	298	4-metil-tioanizol	0,02	64	318	1592	
7	298	4-klór-tioanizol	0,02	16	79	396	
8	298	4-nitro-tioanizol	0,02	2,9	12	60	
9	288	benzil-alkohol	0,02	1,9	9	47	
10	293	benzil-alkohol	0,02	2,3	12	58	
11	298	benzil-alkohol	0,02	3	15	76	
12	303	benzil-alkohol	0,02	4,1	21	103	
13	298	4-metoxi-benzil-alkohol	0,02	6,3	32	158	
14	298	4-metil-benzil-alkohol	0,02	4,8	24	121	
15	298	4-klór-benzil-alkohol	0,02	2	10	50	
16	298	4-nitro-benzil-alkohol	0,02	0,9	4,5	22	
17	298	d_7 -benzil-alkohol	0,02	0,3	1,6	7,9	10
18	288	toluol	0,1	0,19	0,31	0,31	
19	293	toluol	0,1	0,27	0,45	0,45	
20	298	toluol	0,1	0,44	0,74	0,74	
21	303	toluol	0,1	0,58	0,96	0,96	
22	298	4-metoxi-toluol	0,1	1,12	1,86	1,86	
23	298	4- <i>terc</i> -butil-toluol	0,1	0,80	1,33	1,33	
24	298	4-klór-toluol	0,1	0,26	0,43	0,43	
25	298	4-ciano-toluol	0,1	0,12	0,21	0,21	
26	298	4-nitro-toluol	0,1	0,07	0,12	0,12	
27	298	d_8 -toluol	0,1	0,03	0,05	0,05	14
28	298	9,10-dihidro-antracén	0,001	8,85	22	2209	
29	298	fluorén	0,002	1,67	4,16	208	
30	298	trifenil-metán	0,006	1,19	5,87	98	
31	298	kumol	0,004	0,51	2,46	62	
32	298	etilbenzol	0,004	0,15	0,33	8	
33	298	ciklohexán	0,15	0,28	0,11	0,07	

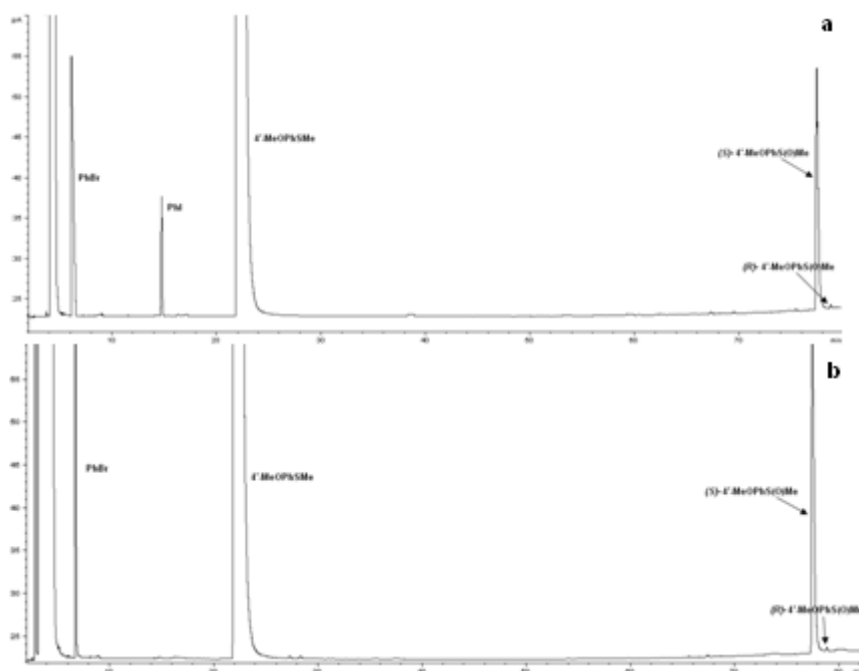
8 FÜGGELÉK



8. ábra Az asN4Py ligandum elválasztása HPLC-vel.

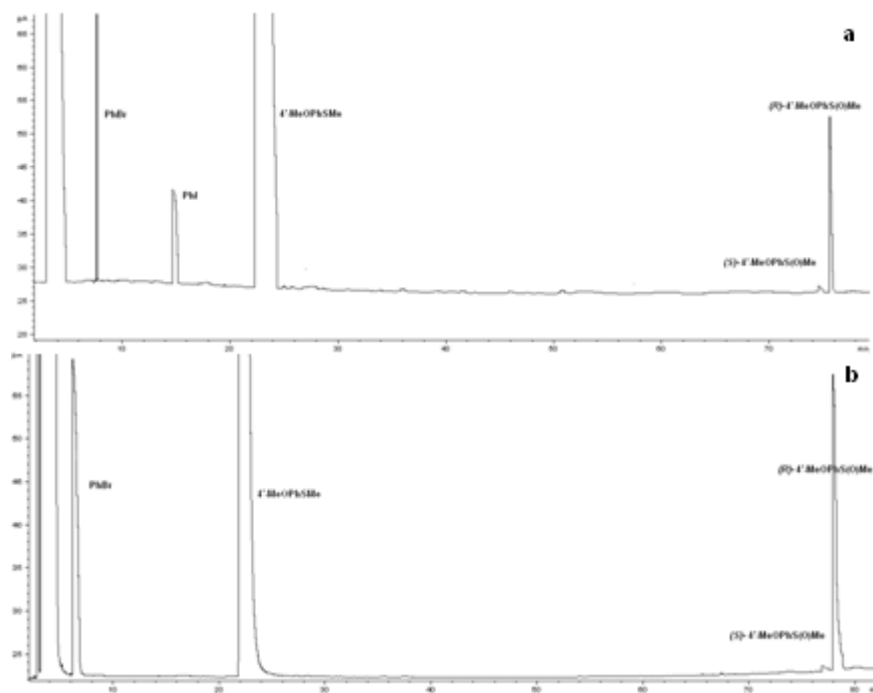


9. ábra 4-metoxi-tioanizol **3**, és CHP reakciójának a GC kromatogramja γ -dex királis kolonnán acetonitrilben 35°C-on. $[3]_0 = 6,45 \times 10^{-3}$ M, $[CHP]_0 = 6,45 \times 10^{-2}$ M, $[4\text{-metoxi-tioanizol}]_0 = 6,45 \times 10^{-1}$ M.



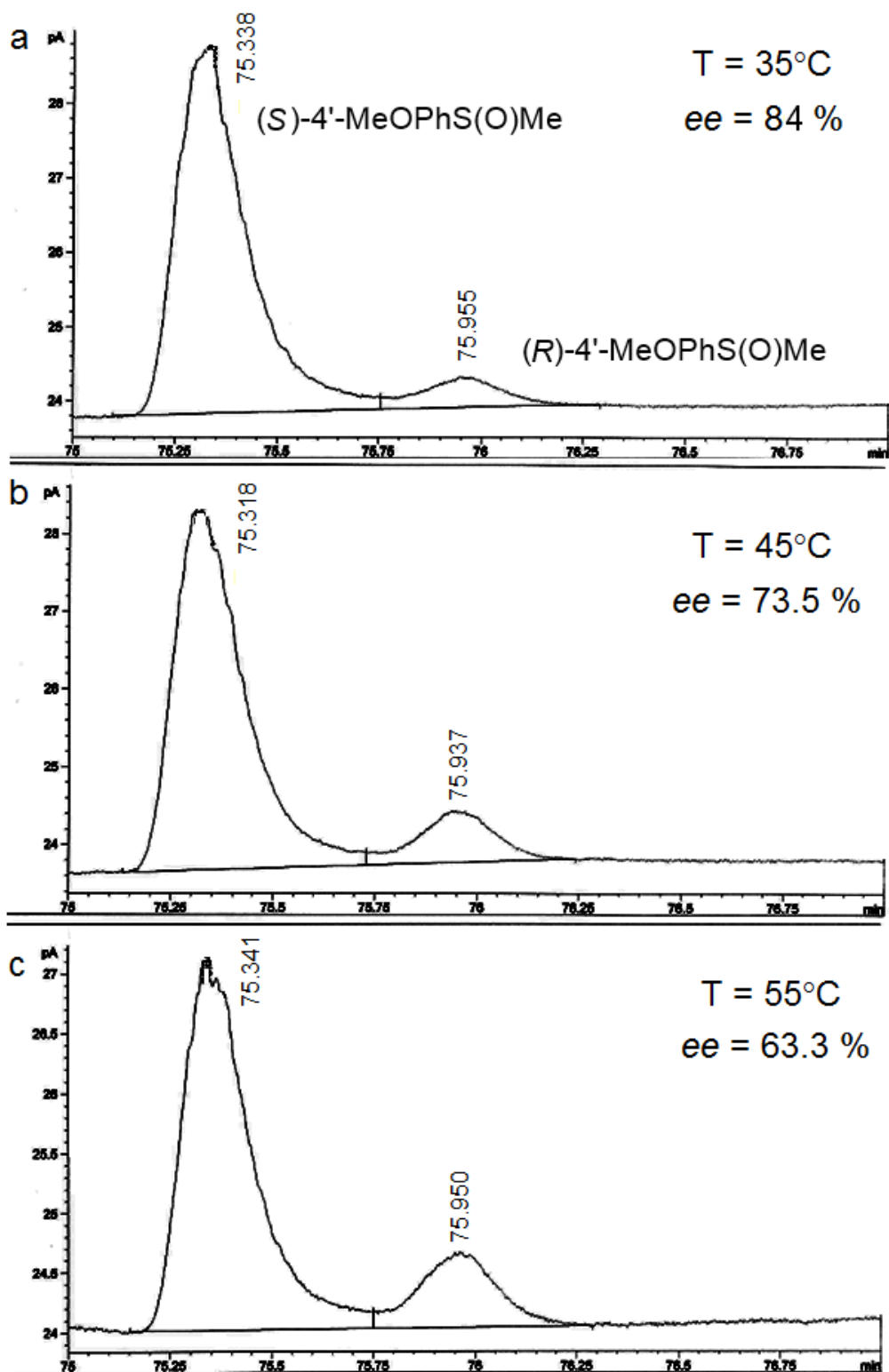
10. ábra 4-metoxi-tioanizol (S)-(+)-**5**, és PhIO (a), 4-metoxi-tioanizol (S)-(+)-**5**, és TBHP (b) reakciójának a GC kromatogramja acetonitrilben 35°C-on. $[(S)\text{-}(+)\text{-}5]_0 = 6,45 \times 10^{-3}$ M, $[TBHP, PhIO]_0 = 6,45 \times 10^{-2}$ M, $[4\text{-metoxi-tioanizol}]_0 = 6,45 \times 10^{-1}$ M.

8 FÜGGELÉK



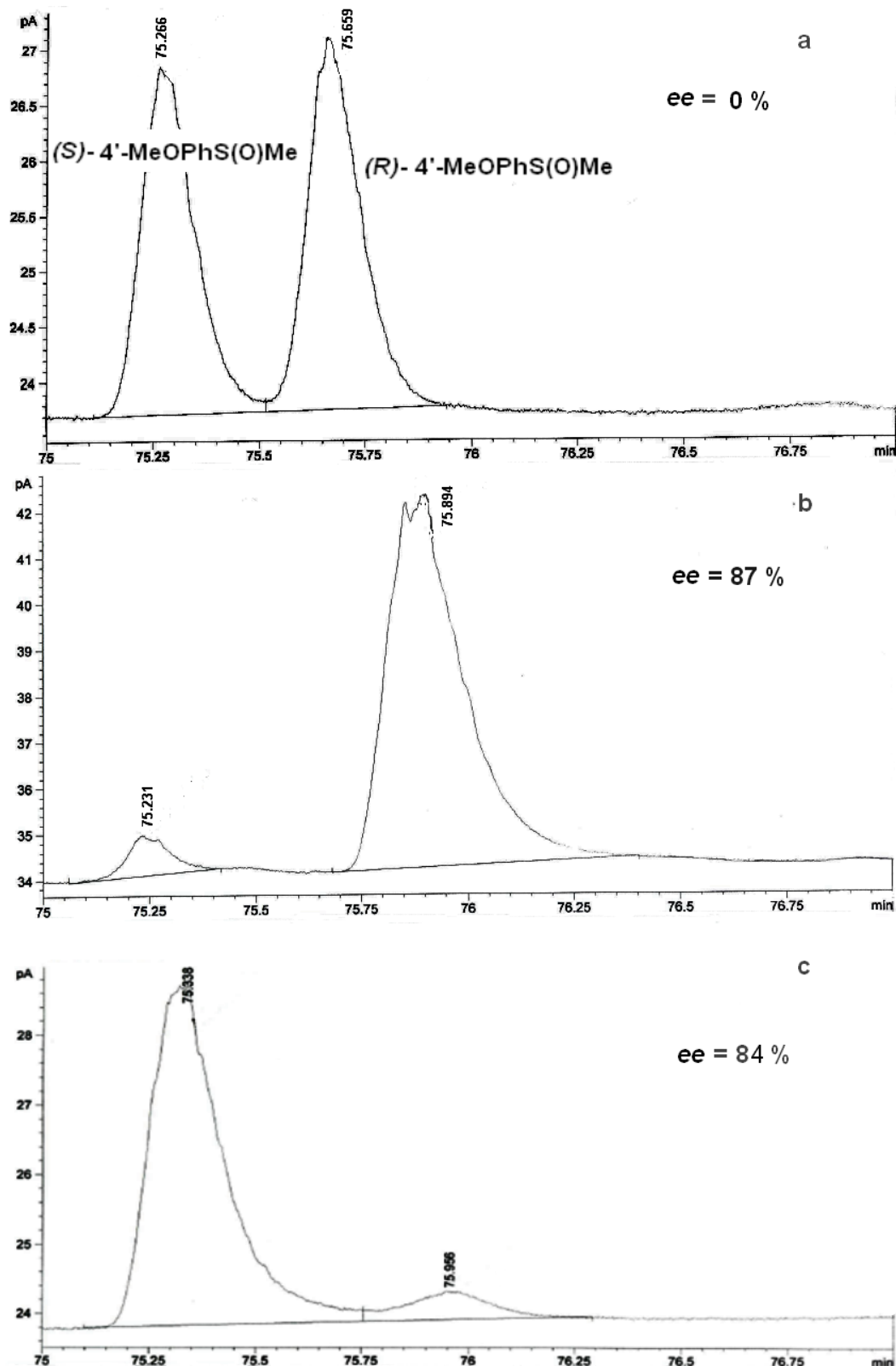
11. ábra 4-metoxi-tioanizol (*R*)-(-)-**5**, és PhIO (**a**), 4-metoxi-tioanizol (*S*)-(+)-**5**, és TBHP (**b**) reakciójának a GC kromatogramja acetonitrilben 35°C-on.
 $[(S)\text{-}(+)\text{-}5]_0 = 6,45 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{TBHP, PhIO}]_0 = 6,45 \times 10^{-2} \text{ M}$,
 $[4\text{-metoxi-tioanizol}]_0 = 6,45 \times 10^{-1} \text{ M}$.

8 FÜGGELÉK



12. ábra 4-metoxi-tioanizol és (S)-(+)-5 reakciójának a GC kromatogramja acetonnitrilben 35°C-on (a), 45°C-on (b) és 55°C-on (c). $[(S)\text{-}(+)\text{-}5]_0 = 6,45 \times 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}]_0 = 1,29 \times 10^{-2}$ M, $[4\text{-metoxi-tioanizol}]_0 = 6,45 \times 10^{-1}$ M.

8 FÜGGELÉK



13. ábra 4-metoxi-tioanizol és **5** (a), 4-metoxi-tioanizol és (*R*)-(-)-**5** (b), 4-metoxi-tioanizol és (*S*)-(+)-**5** (c) reakciójának a GC kromatogramja acetonitrilben 35°C-on. $[5]_0 = 6,45 \times 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}]_0 = 1,29 \times 10^{-2}$ M, $[4\text{-metoxi-tioanizol}]_0 = 6,45 \times 10^{-1}$ M.

8 FÜGGELÉK

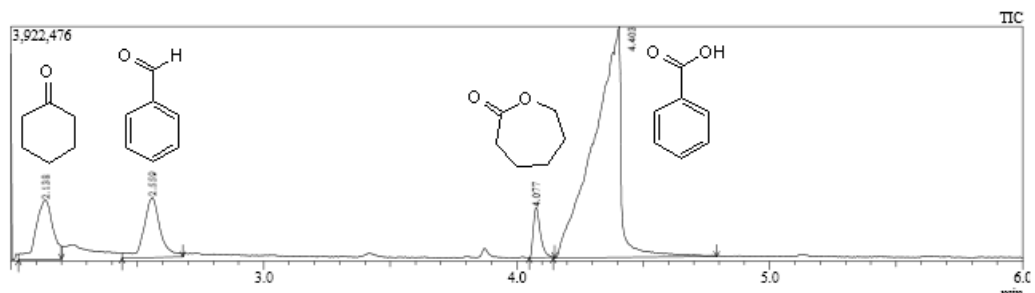
8. táblázat A számított hozam, TON és TOF értékek **1** reakciójában különböző ciklohexanon és benzaldehyd származékokkal MeCN-ben O₂ atmoszférában. [szubsztrátum]₀ = 1,00 × 10⁻² M, [benzaldehyd]₀ = 1,50 × 10⁻¹ M.

N ₀	t (h)	T (K)	szubsztrátum	[Fe] ₀ (10 ⁻³ M)	koreduktáns	hozam (%)	TON	TOF (1/h)
1	17	298	ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	21,5	215	12,65
2	5	333	ciklohexanon	-	benzaldehyd	9,8	-	-
2	5	333	ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	33,6	336	67,2
3	5	333	ciklohexanon	0,01	izobutiraldehyd	6,2	62	12,4
4	15	333	ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	73,0	730	48,7
5	15	333	ciklohexanon	0,01	izobutiraldehyd	16,4	164	10,9
6	15	333	ciklohexanon	0,01	4-metilbenzaldehyd	79,5	795	53,0
7	15	333	ciklohexanon	0,01	4-klórbenzaldehyd	54,7	547	36,5
8	15	333	ciklohexanon	0,01	4-cianobenzaldehyd	36,4	364	24,3
9	15	333	ciklohexanon	0,01	4-nitrobenzaldehyd	29,4	294	19,6
10	15	333	ciklohexanon	-	benzaldehyd	28,3	-	-
11	15	333	ciklohexanon	-	4-metilbenzaldehyd	32,9	-	-
12	15	333	ciklohexanon	-	4-klórbenzaldehyd	18,2	-	-
13	15	333	ciklohexanon	-	4-cianobenzaldehyd	10,3	-	-
14	15	333	ciklohexanon	-	4-nitrobenzaldehyd	8,9	-	-
15	15	333	2-metil-ciklohexanon	-	benzaldehyd	25,2	-	-
16	15	333	3-metil-ciklohexanon	-	benzaldehyd	2,2	-	-
17	15	333	4-metil-ciklohexanon	-	benzaldehyd	18,5	-	-
18	15	333	4- <i>terc</i> -butil-ciklohexanon	-	benzaldehyd	3,8	-	-
19	24	298	ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	33,1	331	13,8
20	15	333	2-metil-ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	62,5	625	41,7
21	15	333	3-metil-ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	15,5	155	10,3
22	15	333	4-metil-ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	53,0	530	35,3
23	15	333	4- <i>terc</i> -butil-ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	18,0	180	12,0
24	15	333	ciklohexanon	-	<i>m</i> -CPBA	92,6	-	-

8 FÜGGELÉK

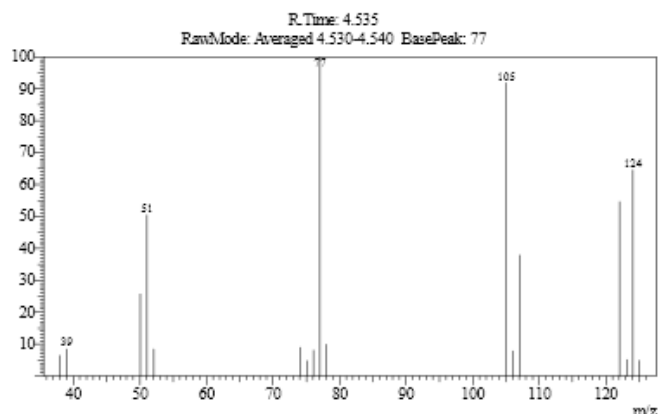
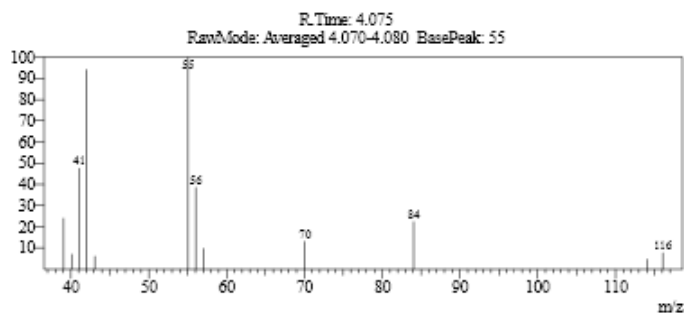
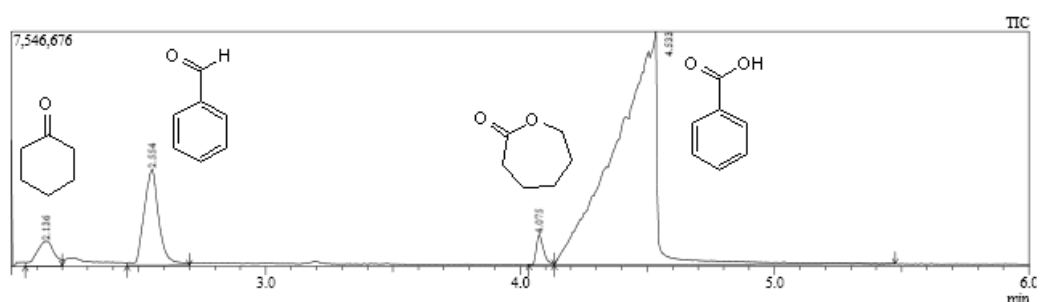
25	15	333	ciklohexanon	0,01	<i>m</i> -CPBA	100	1000	66,7
26	5	333	ciklohexanon	-	<i>m</i> -CPBA	16,8	-	-
27	5	333	ciklohexanon	0,01	<i>m</i> -CPBA	59,1	591	118,2
28	5	323	ciklohexanon	0,01	<i>m</i> -CPBA	41,6	416	83,2
29	5	343	ciklohexanon	0,01	<i>m</i> -CPBA	73,9	739	147,8
30	5	323	ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	21,9	219	43,8
31	5	343	ciklohexanon	0,01	benzaldehyd	46,8	468	93,6

8 FÜGGELÉK



14. ábra. Ciklohexanon, **1** és benzaldehid reakciójának kromatogramja MeCN-ben 60°C-on O₂ atmoszférában. [1]₀ = 1,00 × 10⁻⁵ M, [ciklohexanon]₀ = 1,00 × 10⁻² M, [benzaldehyd]₀ = 1,50 × 10⁻¹ M.

ε-kaprolakton: *m/z* (relatív intenzitás) 114 (M⁺; 12,6); 84 (24,1); 70 (15,3); 56 (39,6); 55 (100); 42 (99,8); 41 (49,6); 39 (23,5).



15. ábra. Ciklohexanon, **1** és benzaldehid reakciójának kromatogramja MeCN-ben 25°C-on ¹⁸O atmoszférában. [1]₀ = 1,00 × 10⁻⁵ M, [ciklohexanon]₀ = 1,00 × 10⁻² M, [benzaldehyd]₀ = 1,50 × 10⁻¹ M.

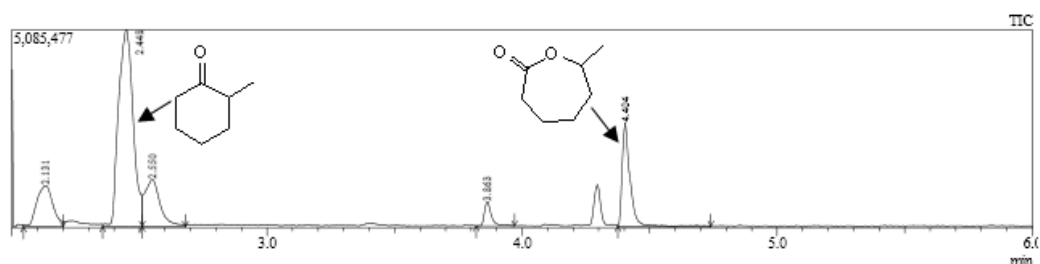
8 FÜGGELÉK

ciklohexanon: m/z (relatív intenzitás) 98 (M^+ ; 39,4); 83 (9,2); 70 (22,8); 69 (30,9); 57 (12); 56 (10,2); 55 (100); 43 (11,7); 42 (77,9); 41 (36); 39 (27,4).

benzaldehyd: m/z (relatív intenzitás) 107 (13,6); 106 (M^+ ; 86,7); 105 (80,3); 94 (7,7); 78 (17,2); 77 (100); 74 (8,7); 66 (5,3); 52 (12,4); 51 (51,1); 50 (27,5); 39 (9,9).

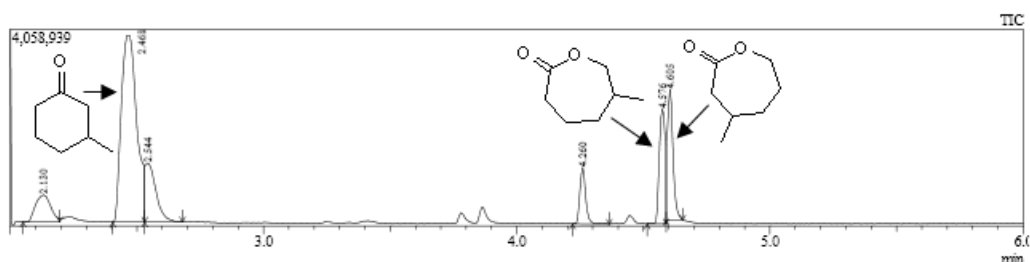
ϵ -kaprolakton: m/z (relatív intenzitás) 116 (7,7); 114 (M^+ ; 4,8); 84 (22,4); 70 (13,1); 57 (9,7); 56 (38,7); 55 (100); 42 (94,3); 41 (47,7); 39 (24).

benzoeszav: m/z (relatív intenzitás) 124 (64,6); 122 (M^+ ; 54,7); 107 (37,9); 105 (91,9); 78 (10); 77 (100); 51 (50,5); 50 (25,7).



16. ábra. 2-metil-ciklohexanon, **1** és benzaldehyd reakciójának kromatogramja MeCN-ben 60°C-on O_2 atmoszférában. $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-5}$ M, $[2\text{-metil-ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M.

6-metil- ϵ -kaprolakton: m/z (relatív intenzitás) 128 (M^+ ; 10,1); 98 (16,5); 96 (54,4); 83 (26,3); 82 (16,2); 70 (25,2); 69 (28,3); 56 (100); 55 (54,2); 54 (34,7); 43 (16,3); 42 (29,5); 41 (56,2); 39 (24,8).

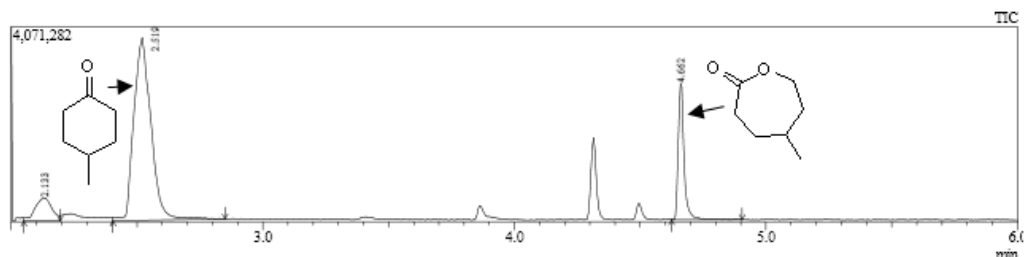


17. ábra. 3-metil-ciklohexanon, **1** és benzaldehyd reakciójának kromatogramja MeCN-ben 60°C-on O_2 atmoszférában. $[1]_0 = 1,00 \times 10^{-5}$ M, $[3\text{-metil-ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$ M, $[\text{benzaldehyd}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$ M.

5-metil- ϵ -kaprolakton: m/z (relatív intenzitás) 128 (M^+ ; 7); 100 (13); 98 (31,9); 72 (16,5); 70 (18); 69 (100); 57 (11,3); 56 (61,7); 55 (72,6); 43 (23,4); 42 (90); 41 (59,3); 39 (27,7).

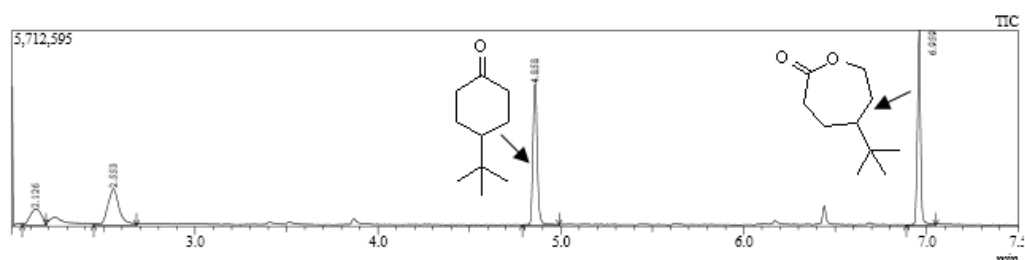
3-metil- ϵ -kaprolakton: m/z (relatív intenzitás) 128 (M^+ ; 12,1); 98 (100); 83 (18,6); 80 (73,9); 70 (11,1); 69 (25,2); 56 (47,5); 55 (52,2); 42 (24,7); 41 (59,6); 39 (25,8).

8 FÜGGELÉK



18. ábra. 4-metil-ciklohexanon, **1** és benzaldehid reakciójának kromatogramja MeCN-ben 60°C-on O₂ atmoszférában. [1]₀ = 1,00 × 10⁻⁵ M, [4-metil-ciklohexanon]₀ = 1,00 × 10⁻² M, [benzaldehyd]₀ = 1,50 × 10⁻¹ M.

4-metil-ε-kaprolakton: *m/z* (relatív intenzitás) 128 (M⁺; 8,1); 98 (13,2); 70 (9,5); 69 (51,3); 57 (6); 56 (100); 55 (51,4); 43 (11,3); 42 (20,7); 41 (41,4); 39 (14,4).



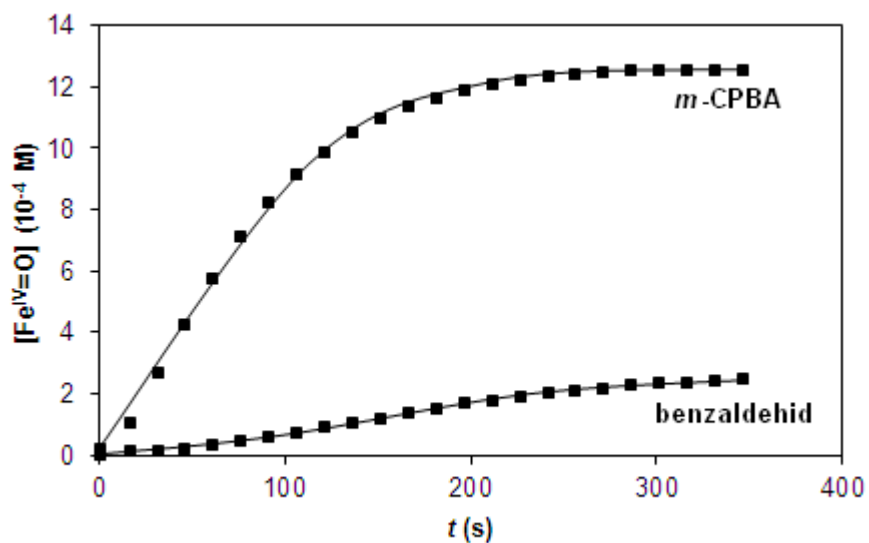
19. ábra. 4-*tert*-butil-ciklohexanon, **1** és benzaldehid reakciójának kromatogramja MeCN-ben 60°C-on O₂ atmoszférában. [1]₀ = 1,00 × 10⁻⁵ M, [4-*tert*-butil-ciklohexanon]₀ = 1,00 × 10⁻² M, [benzaldehyd]₀ = 1,50 × 10⁻¹ M.

4-*tert*-butil-ε-kaprolakton: *m/z* (relatív intenzitás) 170 (M⁺; 4,1); 114 (69,2); 86 (79,6); 83 (12,7); 69 (12,5); 68 (16,8); 57 (100); 56 (12,1); 55 (75,8); 54 (12,8); 43 (9,5); 42 (6,8); 41 (46,8); 39 (14,0).

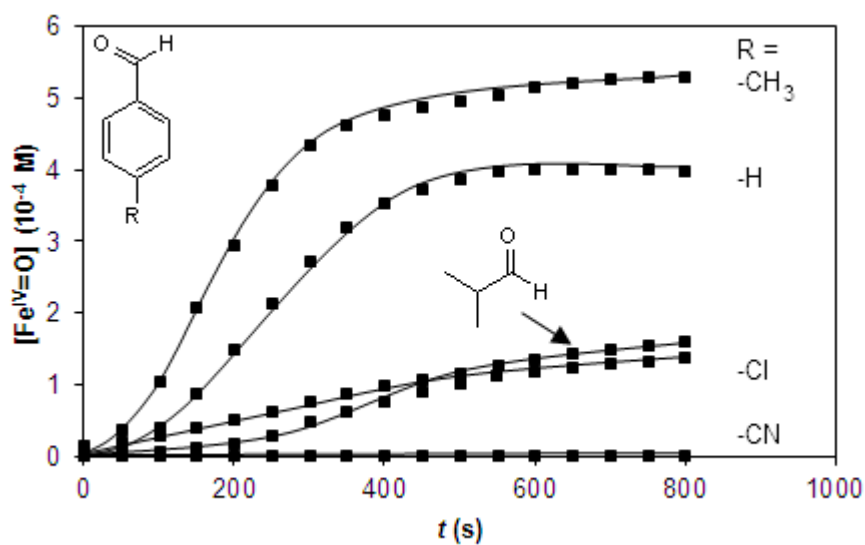
9. táblázat A számított hozam, TON és relatív reakciósebesség értékek az **1**-es komplex reakciójában különböző benzaldehidekkel és ciklohexanonnal MeCN-ben O₂ atmoszférában 15 óráig 60°C-on kevertetve. [ciklohexanon]₀ = 1,00 × 10⁻² M, [aldehid]₀ = 1,50 × 10⁻¹ M.

N ₀	aldehid	[Fe] ₀ (10 ⁻³ M)	hozam (%)	TON	k _{rel}
1	benzaldehyd	-	28,3	-	1
2	benzaldehyd	0,01	73	730	1
3	4-metilbenzaldehyd	-	32,9	-	1,2
4	4-metilbenzaldehyd	0,01	79,5	795	1,21
5	4-klórbenzaldehid	-	18,2	-	0,63
6	4-klórbenzaldehid	0,01	54,7	547	0,60
7	4-cianobenzaldehid	-	10,3	-	0,33
8	4-cianobenzaldehid	0,01	36,4	364	0,32
9	4-nitrobenzaldehyd	-	8,9	-	0,28
10	4-nitrobenzaldehyd	0,01	29,4	294	0,27

8 FÜGGELÉK

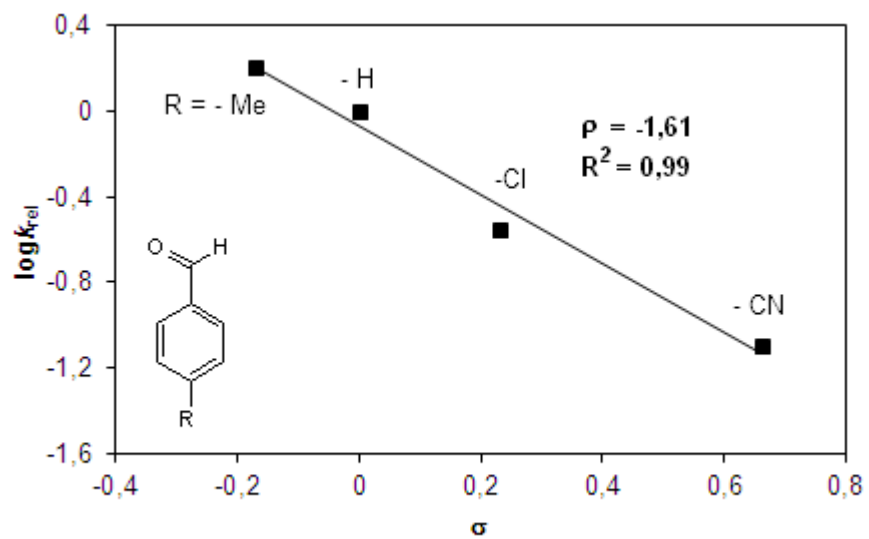


20. ábra Oxovas(IV) képződése **1**-es és benzaldehyd vagy *m*-CPBA reakciója során 693 nm-en MeCN-ben 25°C-on. $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{benzaldehyd}, m\text{-CPBA}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.



21. ábra Oxovas(IV) képződése **1**-es és aldehydek reakciójában 693 nm-en MeCN-ben 25°C-on. $[\mathbf{1}]_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{aldehyd}]_0 = 4,00 \times 10^{-2} \text{ M}$.

8 FÜGGELÉK



22. ábra Hammett ábrázolás a *para*-szubsztituált benzaldehidek és **1** reakciójában MeCN-ben 25°C-on. $[1]_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{aldehyd}]_0 = 4,00 \times 10^{-2}$ M.

8 FÜGGELÉK

10. táblázat A számított k_{obs} , k_3 és ν értékek különböző benzaldehidek és az **1-es** komplex reakciójában MeCN-ben levegőn.

N_0	T (K)	aldehid	$[\text{Fe}]_0$ (10^{-3} M)	$[\text{aldehid}]_0$ (10^{-2} M)	k_{obs} (10^{-3} s $^{-1}$)	k_3 (M $^{-2}$ s $^{-1}$)	ν (10^{-6} Ms $^{-1}$)
1	298	benzaldehyd	0,5	8	4,2	32,5	2,1
2	298	benzaldehyd	1	8	4,4	33,9	4,4
3	298	benzaldehyd	2	8	4,6	35,2	9,1
4	298	benzaldehyd	4	8	4,6	35,3	18,3
5	293	benzaldehyd	2	8	3,1	24,2	6,3
6	303	benzaldehyd	2	8	6,3	48,5	12,6
7	308	benzaldehyd	2	8	7,9	61,7	15,9
8*	298	benzaldehyd	1	8	19,1	29,5	19,1
9	298	benzaldehyd	2	2	1,1	34,6	2,2
10	298	benzaldehyd	2	6	3,2	32,4	6,3
11	298	benzaldehyd	2	12	6,6	33,9	13,2
12	298	izobutiraldehyd	2	4	0,9	14,9	1,9
13	298	4-metilbenzaldehyd	2	4	5,2	80,7	10,5
14	298	4-klórbenzaldehyd	2	4	0,6	8,5	1,1
15	298	4-cianobenzaldehyd	2	4	0,05	0,69	0,093

*O $_2$ atmoszférában

8 FÜGGELÉK

11. táblázat A számított k_{obs} , k_2 és ν értékek különböző ciklohexanonok és az **1**-es komplex reakciójában MeCN-ben levegőn.

N_0	T (K)	szubsztrátum	$[\text{Fe}]_0$ (10^{-3} M)	$[\text{S}]_0$ (M)	k_{obs} (10^{-4} s $^{-1}$)	k_2 (10^{-3} M $^{-1}$ s $^{-1}$)	ν (10^{-7} Ms $^{-1}$)
1	298	ciklohexanon	0,5	0,1	1,6	1,6	0,8
2	298	ciklohexanon	1	0,1	1,5	1,5	1,5
3	298	ciklohexanon	1,5	0,1	1,4	1,4	2,2
4	298	ciklohexanon	2	0,1	1,4	1,4	2,7
5	293	ciklohexanon	2	0,1	0,9	0,9	1,9
6	303	ciklohexanon	2	0,1	1,8	1,8	3,5
7	308	ciklohexanon	2	0,1	2,2	2,2	4,4
8	298	ciklohexanon	2	0,15	2,4	1,6	4,8
9	298	ciklohexanon	2	0,20	3,0	1,5	6,0
10	298	ciklohexanon	2	0,25	3,8	1,5	7,6
11	298	2-metil-ciklohexanon	2	0,1	1,0	1,0	2,1
12	298	2-metil-ciklohexanon	2	0,15	1,7	1,1	3,3
13	298	2-metil-ciklohexanon	2	0,2	1,9	1,0	3,9
14	298	2-metil-ciklohexanon	2	0,25	2,6	1,1	5,2
15	298	3-metil-ciklohexanon	2	0,1	0,3	0,3	0,6
16	298	3-metil-ciklohexanon	2	0,15	0,4	0,3	0,7
17	298	3-metil-ciklohexanon	2	0,2	0,5	0,3	1,0
18	298	3-metil-ciklohexanon	2	0,25	0,6	0,3	1,3
15	298	4-metil-ciklohexanon	2	0,1	0,9	0,9	1,7
16	298	4-metil-ciklohexanon	2	0,15	1,3	0,9	2,6
17	298	4-metil-ciklohexanon	2	0,2	1,8	0,9	3,6
18	298	4-metil-ciklohexanon	2	0,25	2,2	0,9	4,5
19	298	4- <i>terc</i> -butil-ciklohexanon	2	0,1	0,0	0,4	0,8
20	298	4- <i>terc</i> -butil-ciklohexanon	2	0,15	0,7	0,5	1,5
21	298	4- <i>terc</i> -butil-ciklohexanon	2	0,2	0,9	0,5	1,8
22	298	4- <i>terc</i> -butil-ciklohexanon	2	0,25	1,2	0,5	2,3

A doktori értekezés alapját képező publikációk:

- **D. Lakk-Bogáth**, G. Speier, M. Surducun, R. Silaghi-Dumitrescu, A. J. Simaan, B. Faure, J. Kaizer
Comparison of heme and nonheme iron-based 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase mimics: kinetic, mechanistic and computational studies, *RSC Advances*, **5**, 2075 (2015).
- **D. Lakk-Bogáth**, G. Speier, J. Kaizer
Oxoiron(IV)-mediated Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanones generated by dioxygen with co-oxidation of aldehydes. *NJC*, **39**, 8245 (2015).
- **Lakk-Bogáth D.**, Szávuly M. I., Speier G., Kaizer J.
Nem-hem típusú oxidáz és oxigenáz enzimek szintetikus modelljei: szerkezet, reaktivitás, katalízis. *Magyar Kémikusok Lapja*, **4**, 122 (2016).
- **D. Lakk-Bogáth**, R. Csonka, G. Speier, M. Réglie, A. J. Simaan, J.-V. Naubron, M. Giorgi, K. Lázár, J. Kaizer
Formation, Characterization, and Reactivity of Nonheme Iron(IV)—Oxo Complex Derived from the Chiral Pentadentate Ligand asN4Py. *Inorg. Chem.*, **55**, 10090 (2016).

További publikációk:

- Sz. Góger, **D. Bogáth**, G. Baráth, A. J. Simaan, G. Speier, J. Kaizer
Bio-inspired Amino Acid Oxidation by a Non-heme Iron Catalyst. *J. Inorg. Biochem.*, **123**, 46 (2013).
- Sz. Góger, J. S. Pap, **D. Bogáth**, A. J. Simaan, G. Speier, M. Giorgi, J. Kaizer
Copper catalyzed oxidation of amino acids. *Polyhedron*, **73**, 37 (2014).
- J. S. Pap, N. El Bakkali-Tahéri, A. Fadel, Sz. Góger, **D. Bogáth**, M. Molnár, M. Giorgi, G. Speier, A. J. Simaan, J. Kaizer
Oxidative Degradation of Amino Acids and Aminophosphonic Acids by 2,2'-Bipyridine Complexes of Copper(II). *EJIC*, **17**, 2829 (2014).
- **D. Lakk-Bogáth**, M. Harasztia, R. Csonka, G. Speier and J. Kaizer
H₂O₂-oxidation of α -aminoisobutyric and cyclic amino acids catalyzed by iron(III) isoindoline complexes. *Polyhedron*, **89**, 91 (2015).
- **D. Lakk-Bogáth**, M. Molnár, G. Speier, M. Giorgi, J. Kaizer
Ligand dependent oxidation of copper bound α -amino-isobutyric acid as 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase mimics. *Polyhedron*, **98**, 12 (2015).

- **D. Lakk-Bogáth**, R. Csonka, N. Lorencz, M. Giorgi, G. Speier, J. Kaizer
Oxidant dependent oxidation of copper bound catecholate: catecholase vs. catechol dioxygenase activity. *Polyhedron*, **102**, 185 (2015).
- R. Csonka, **D. Lakk-Bogáth**, Á. Gömör, L. Drahos, M. Giorgi, G. Speier, R. K. Szilágyi, J. Kaizer
Non-innocent ground state electronic structure of a polynuclear copper complex with picolinate bridges. *Inorg. Chim. Acta*, **472**, 307 (2018).
- R. Turcas, **D. Lakk-Bogáth**, G. Speier, J. Kaizer
Steric Control and Mechanism of Benzaldehyde Oxidation by Polypyridyl Oxoiron(IV) Complexes: Aromatic versus Benzylic Hydroxylation of Aromatic Aldehydes, *Dalton Trans.*, **10**, 47 (2018).
- R. Turcas, **D. Lakk-Bogáth**, G. Speier, J. Kaizer
Kinetics and enantioselectivity of the Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanones by chiral tetrapyrrolyl oxoiron(IV) complex, *Inorg. Chem. Comm.*, **92**, 141 (2018).
- **D. Lakk-Bogáth**, G. Speier, J. Kaizer
Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by tetrapyrrolyl oxoiron(IV) complex, *Polyhedron*, **145**, 227 (2018).
- B. I. Meena, **D. Lakk-Bogáth**, B. Kripli, G. Speier, J. Kaizer
Kinetics and mechanism of epoxidation of olefins by chiral tetrapyrrolyl oxoiron(IV) complex, *Polyhedron*, **151**, 141 (2018).