



**Peroxo-divas(III) intermedierek jellemzése és reaktivitása
oxigén atom transzfer (OAT) és hidrogén atom transzfer
(HAT) reakciókban**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

DOI:10.18136/PE.2019.719

Készítette:

Szávuly Miklós István

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Kaizer József

egyetemi tanár, az MTA doktora

PANNON EGYETEM

KÉMIAI ÉS KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

VESZPRÉM

2019

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében
Kémia tudományágban

Témavezető: Dr. Kaizer József

.....
(témavezető)

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

[illegible]

Bíráló neve: _____ igen/nem. _____

 (bíráló)

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

.....

az EDT elnöke

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Kaizer József egyetemi tanárnak az évek során nyújtott segítségéért és hasznos szakmai tanácsaiért. Köszönöm Dr. Speier Gábor professzor emeritusnak munkám során nyújtott támogatását, valamint Dr. Csonka Róbert tudományos munkatárs és Lakk-Bogáth Dóra kollégám észrevételeit és javaslatait.

Hálával tartozom családomnak az egyetemi tanulmányaim és a PhD éveim alatt nyújtott segítségükért. Köszönöm feleségemnek, Pócsik Emesének a sok támogatást és biztatást.

Szávuly Miklós István

Kivonat

Peroxo-divas(III) intermedierek jellemzése és reaktivitása oxigén atom transzfer (OAT) és hidrogén atom transzfer (HAT) reakciókban

Készítette: Szávuly Miklós István

A nemhem-típusú divastartalmú enzimek funkciójukat tekintve igen változatos kémiai reakciókért felelősek. Ezen enzimek csoportjába sorolható a ribonukleotid reduktáz (RNR R2), az oldható metán-monooxygenáz (sMMO), a humán deoxihipuszin hidroxiláz (hDOHH), az aldehid deformiláz oxigenáz (cADO), a szetaril-ACP Δ^9 deszaturáz (Δ^9D) és a hemeritrin (Hr), melyek reaktív peroxo- és oxo-intermediereken keresztül reagálnak a megfelelő szubsztrátummal.

Kutatásainkban olyan peroxo-divas(III) komplexeket állítottunk elő melyek a fent említett enzimek szerkezeti modelljeinek tekinthetők. Kutatásaink célja ezen, metastabilis peroxo-divas(III) intermedierek reaktivitásának vizsgálata OAT és HAT reakciókban, szubsztrátumokként ciklikus ketonokat, fenolokat, benzilalkoholokat, szerves szulfidokat illetve különböző szénhidrogéneket választva.

Abstract

Characterization and application of peroxo-diiron(III)-containing intermediates in oxygen atom transfer (OAT) and hydrogen atom transfer (HAT) reactions

By Miklós István Szávuly

Nonheme diiron enzymes are involved in many oxidative metabolic pathways in nature. The group of these enzymes including ribonucleotide reductase (RNR R2), soluble methane monooxygenase (sMMO), human deoxyhypusine hydroxylase (hDOHH), cyanobacterial aldehyde deformylating oxygenase (cADO), stearyl-acyl carrier protein Δ^9 desaturase (Δ^9 D), and hemeritine (Hr) are containing reactive peroxo- and oxo intermediates.

In our research peroxo-diiron(III) complexes have been prepared and characterized, which can be considered as structural models of these enzymes.

The aim of our research was to investigate the reactivity of this metastable peroxo-diiron(III) intermediates in OAT and HAT reactions using cyclic ketones, phenols, benzyl alcohols, organic sulfides and different hydrocarbons as substrates.

A DOLGOZATBAN ELŐFORDULÓ RÖVIDÍTÉSEK

2,6-DTBP	2,6-di- <i>terc</i> -butil-fenol
2,6- <i>t</i> Bu ₂ -4-MePhOH	2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metil-fenol
3,5- <i>i</i> Pr ₂ pz	3,5-bisz-(izopropil)-pirazol
4-MeO-PyO	4-metoxi-piridin- <i>N</i> -oxid
4-NO ₂ -PyO	4-nitro-piridin- <i>N</i> -oxid
6-Me ₂ -BPP	bisz-(6-metil-2-piridilmetil)-amin
6-Me ₃ -TPA	trisz-(6-metil-2-piridilmetil)-amin
ACP	Acil hordozó fehérje
APX	2-amino-3 <i>H</i> -fenoxazin-3-on
BnBQA	<i>N</i> -benzil- <i>N,N</i> -bisz-(2-kinolinmetil)-amin
BQMI	benzokinon-monoimin
BQPA	bisz-(2-kinolinmetil)(2-piridilmetil)-amin
Bu ₄ NClO ₄	tetra-butyl-ammónium-perklorát
cADO	Aldehid deformiláz oxigenáz
CV	Ciklikus voltametria
DFT	Sűrűségfüggő elmélet
Dhp-eIF-5A	Deoxihipuszin-eukarióta transzlációs iniciációs faktor 5A-1
DHS	Deoxihipuszin szintáz
DMF	<i>N,N</i> -dimetil-formamid
eIF-5A	Eukarióta transzlációs iniciációs faktor 5A-1
EPR	Elektron paramágneses rezonancia spektroszkópia
EXAFS	Kiterjesztett röntgenabszorpciós finomszerkezet spektroszkópia
H ₂ Q	hidrokinon
HAT	Hidrogén-atom transzfer
hDOHH	Humán deoxihipuszin hidroxiláz
Hpu-eIF-5A	Hipuszin-eukarióta transzlációs iniciációs faktor 5A-1
HR	Hemeritrin
IndH	1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin
KDE	Kötés disszociációs energia
KIE	Kinetikus izotópeffektus

<i>m</i> -CPBA	meta-klór-perbenzoesav
MeCN	acetonitril
MePBI	2-(2-piridil)- <i>N</i> -metil-benzimidazol
MMOB	szabályzó fehérje (sMMO enzim esetében)
MMOH	hidroxiláz fehérje (sMMO enzim esetében)
MMOR	reduktáz fehérje (sMMO enzim esetében)
NADPH	Nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszfát
<i>N</i> -Et-HPTB	<i>N,N,N',N'</i> -tetrakis-(2-(1-etil-benzi-imidazol-metil))-2-hidroxi-1,3-diaminopropán
OAP	<i>orto</i> -amino-fenol vagy 2-amino-fenol
OAT	Oxigén-atom transzfer
PBI	2-(2-piridil)-benzimidazol
Ph ₃ CH	trifenilmetán
Ph-BIMP	2,6-bisz-[2-(1-metil-4,5-difenilimidazolil)-metil]-aminometil-4-metilfenolát
PhCH ₂ OH	benzil-alkohol
PhCHO	benzaldehyd
PhIO	jodozil-benzol
PHS	Fenoxazinon szintetáz
PhS(O) ₂ Me	metil-fenil-szulfon
PhS(O)Me	metil-fenil-szulfoxid
PhSMe	tioanizol
PyO	piridin- <i>N</i> -oxid
RNR R2	Ribonukleotid-reduktáz
rRaman	Raman-spektroszkópia
sMMO	Oldható metán-monooxygenáz
TBZ	tiabendazol
TMC	1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán
TOF	átalakítási frekvencia (egységnyi katalizátorra)
TON	átalakítási szám (egységnyi katalizátorra)
TPA	trisz-(2-piridil-metil)-amin
UV-VIS	Ultraibolya-látható spektrofotometria

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1
IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
1.1 A vas biológiai szerepe	2
1.2 Vastartalmú oxidoreduktázok	2
1.3 C-H kötés hasítása (C-H aktiválás)	3
1.4 Metalloenzimek és modellvegyületeik	3
1.4.1 Ribonukleotid reduktáz (RNR R2)	4
1.4.2 Oldható metán-monooxygenáz (sMMO)	6
1.4.3 Humán deoxihipuszin hidroxiláz (hDOHH)	9
1.4.4 Sztearil-ACP Δ^9 -deszaturáz	11
1.4.5 Hemeritrin	12
1.4.6 Aldehid deformiláz oxigenáz (cADO)	13
1.4.7 A peroxo-divas(III) intermedierek reaktivitása	15
1.4.8 Peroxo-divas(III) intermedierek szintetikus modelljei	16
2. CÉLKITŰZÉSEK	22
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	23
3.1 Felhasznált ligandumok és vaskomplexek	23
3.1.1 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermedierek kataláz aktivitásának vizsgálata	25
3.1.2 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermedierek vizsgálata HAT reakciókban	31
3.1.3 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermedierek jellemzése, reaktivitásának vizsgálata Baeyer-Villiger reakcióban	49
3.1.4 A kettős (Ambiphilic) tulajdonságú $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-1,2-peroxo})$ -divas(III) intermedierek reakciói	62
3.1.5 $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-1,2-peroxo})$ -divas(III) intermedierek elektrofil és nukleofil tulajdonságának vizsgálata	63
4. Katalitikus rendszerek kidolgozása mono- és divas(III) tartalmú komplexekkel	72
4.1 Alkohokok és szulfidok katalitikus oxidációja izoindolin és ftalazin típusú divas(III) komplexekkel	72
4.2 2-amino-fenol katalitikus oxidációjának vizsgálata izoindolin vázas vas(III) komplexekkel	86
5. KÍSÉRLETI RÉSZ	106
6. ÖSSZEFOGLALÁS	122
7. FÜGGELÉK	126
8. IRODALOMJEGYZÉK	128

BEVEZETÉS

Az élő szervezetekben számos oxidációs reakció játszódik le, amelyek többsége dioxigént, peroxidokat, szuperoxidot használ oxidálószerként, ezeket a biológiai oxidációs reakciókat a metalloenzimek csoportjába tartozó oxidoreduktáz enzimek katalizálják.

A dioxigén termodinamikailag nagyon stabilis, ezért az aktiválásához egyedülállóan hatékony katalizátorokra van szükség, amelyek képesek áthatolni a termodinamikai gáteken a reakcióutak során.

A biológiai rendszerekben ezeket a reakciókat oxidáz, mono- és dioxigenáz enzimek katalizálják, amelyek aktiválják a dioxigént és ennek hatására a biológiai szubsztátumok katalitikus oxidációja igen enyhe körülmények között valósul meg.

A legtöbb ilyen metalloprotein kihasználja a dioxigén oxidatív erejét a katalízis során és széles körű oxidációs reakciókat képes megvalósítani, mint például a deszturálást, oxidatív ciklizációkat, mono- és dioxigénezést, *cis*-hidroxilezést, epoxidációkat, hidroxilezést. Ezek gyógyászati, orvosi, mezőgazdasági és kereskedelmi jelentősége számottevő.

A modell kémia nagy jelentőséggel bír, hozzájárul a metalloenzimek szerkezetének tisztázásához, mechanizmusuk feltérképezéséhez és megértéséhez. A másik nagyon fontos hozzájárulása a biotranszformációs rendszereknek az enzimatisztikus vizsgálatok fejlődéséhez, hogy információt nyújtson az aktív intermedierek szerkezetéről és reaktivitásukról. Ezen ismeretek hozzájárulnak olyan fémkomplexek kifejlesztéséhez, amelyek képesek hatékony katalizátorként működni a különböző katalitikus rendszerekben.

Előttünk álló kihívások továbbá az ipari folyamatok „zöldebbé” tétele, nagyobb gazdasági hatékonyság és a magasabb produktivitás elérése.

Az enantiomertiszta vegyületek szintézise az egyik legaktívabb területe a szerves kémiának nagyon fontos szerepet játszik, mind a gyógyszeriparban, mind a mezőgazdasági vegyszerek gyártásában. A mesterséges enzimek egy ígéretes alternatívának tűnnek a hagyományos katalizátorokkal szemben. Összehasonlítva a fémorganikus komplexekkel, a biokatalizátorok általában sztereoszélektívek, nagy hatékonyságúak és környezetbarát oldószerekben is kiválóan működnek.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

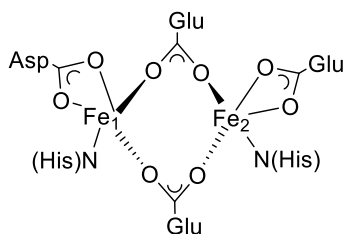
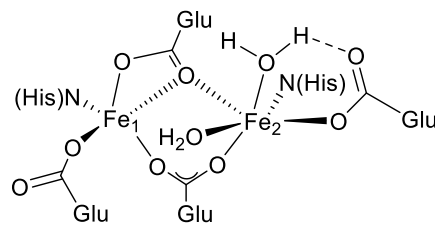
1.1 A vas biológiai szerepe

A vas egy nagyon elterjedt elem, megtalálható az élet minden formájában a baktériumoktól kezdve az emlősökig. Sokoldalúsága egyedülálló, részt vesz az oxigén szállításában, elektronátviteli reakciókban és megtalálható különböző metalloenzimek aktív centrumaiban, ilyen enzimek például az oxidázok, hidrogenázok, reduktázok, dehidrogenázok és dioxigenázok. [1]

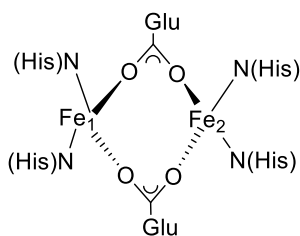
A földkéregben a vas a negyedik leggyakoribb elem az oxigén, szilícium és az alumínium után, leggyorsabban egymásba alakuló oxidációs állapota (Fe^{II} és Fe^{III}). Ezen túlmenően a természetben néhány biológiai folyamatban a vas megtalálható magasabb (pl. Fe^{IV} , Fe^{V}) és alacsonyabb (pl. Fe^{I}) oxidációs állapotban is. [2-4]

1.2 Vastartalmú oxidoreduktázok

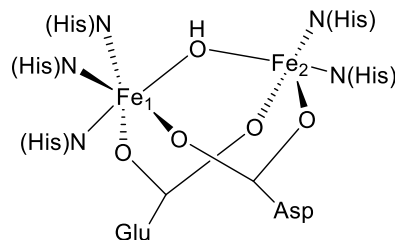
A vastartalmú fehérjék széles körben jelen vannak a természetben, az oxidációs folyamatokban a dioxigén aktiválása révén játszanak szerepet. Az aktív centrum szerkezetétől függően három különböző családba sorolhatjuk őket: hem-típusú fehérjék, mononukleáris és dinukleáris nemhemfehérje-típusú enzimek (**1. ábra**).

R2, ($\Delta^9\text{D}$)

MMO



hDOHH



HR

1. ábra Néhány divas(II)tartalmú enzim aktív centruma

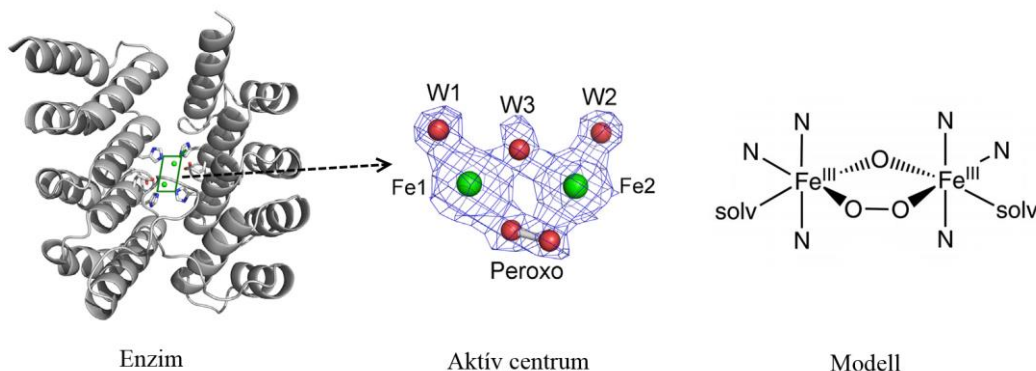
1.3 C-H kötés hasítás (C-H aktiválás)

Az alifás C-H kötés oxidációja (hasítása) nagy kihívást jelent a szintetikus kémia számára, amely többnyire átmeneti fém katalízissel valósítható meg. A vas a leggyakrabban használt fém, amely képes a C-H kötés oxidációjára. A dioxigén aktiválása magas oxidációs számú oxovas részecskéken keresztül történik, ezek felelősek a tényleges oxidációért. Ezek a magas oxidációs számú intermedierek, képesek a C-H kötés hasítására H-atom absztrakciós mechanizmuson keresztül, amely során gyökök keletkeznek, majd különféle átalakulásokon mennek keresztül, mint például hidroxiláció, halogénezés és deszaturáció. Érdekes, hogy a hem-típusú enzimekben, mint például a citokróm P450, alacsony spin ($S = 1$) állapotú oxovas(IV) alakul ki és felelős az oxidációért, míg a nemhem egymagvú rendszerekben magas spin állapotú ($S = 2$) oxovas(IV) képződik. A nemhem divastartalmú enzimekben, mint pl. a metán-monooxygenáz (sMMO) antiferromágnesesen kapcsolt magas spinszámú divas(IV) intermedier felelős a szubsztrátum C-H kötésének hasításáért. EXAFS mérések alapján az sMMO-ban az oxidációért felelős intermedier (Q intermedier) $\text{Fe}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2$ szerkezettel írható le, amit elméleti számításokkal (DFT) is igazoltak [5].

1.4 Metalloenzimek és modellvegyületeik

Az enzimek, mint „biokatalizátorok” gyorsítják az élő szervezetekben lejátszódó kémiai reakciók sebességét. A biológiai katalizátorok olyan módon csökkentik a kémiai reakció aktiválási energiáját, hogy a szubsztrátumok és termékek energiaszintjét nem befolyásolják. Működésük révén olyan reakció utat biztosítanak, amely kevesebb energiabefektetést igényel, mint a nem katalizált út, és közben a reakció sebessége nagyságrendekkel megnövekedhet. Összetételük alapján két csoportba sorolhatóak: az **egyszerű enzimek** csak fehérjéből az **összetett enzimek** fehérjéből (apoenzim) és nem fehérje részből állnak. A kofaktor az aktív centrumban található fémion, amely a fehérje kevesebb, mint 1 %-át teszi ki. Biológiai aktivitásának nagyon fontos szerepe van. Az enzimekben fellelhető fémionok segítik a bonyolult biokémiai folyamatokat, mivel nagyon speciális biológiai funkciókat látnak el, mint például a dioxigén aktiválását. Mindez annak köszönhető, hogy képesek több oxidációs állapotra és különböző geometriai szerkezettel rendelkezhetnek. Az aktív centrum reaktivitását számos tényező befolyásolja, mint például a fém és a ligandum természete, a központi fémion

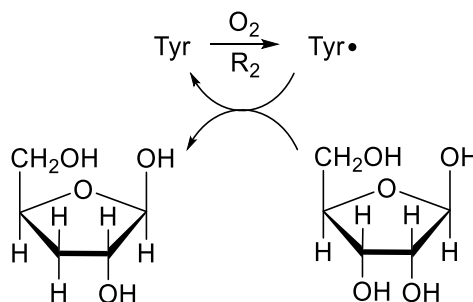
koordinációs geometriája, a polipeptid lánc háromdimenziós geometriája és sok más egyéb, amelyeket szerkezeti és funkcionális modellvegyületekkel próbáljuk feltérképezni (2. ábra).



2. ábra Metaloenzimek szerkezeti illetve funkcionális modellvegyületei

1.4.1 Ribonukleotid reduktáz (RNR R2)

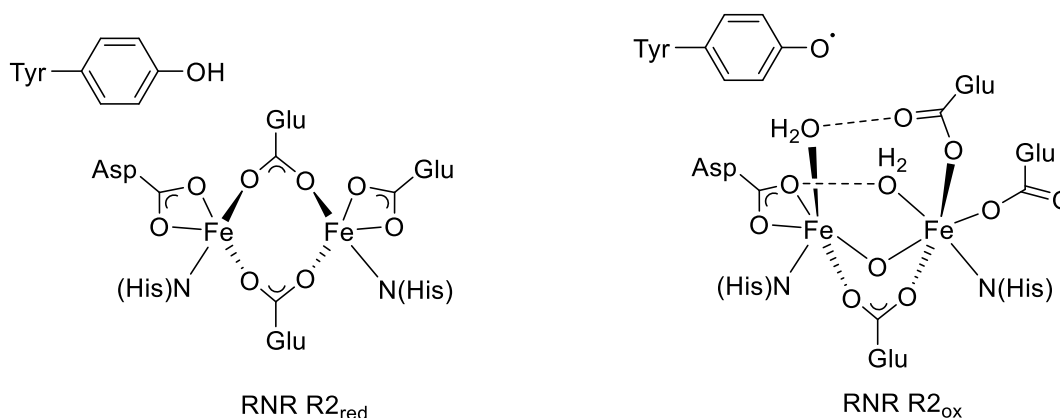
A ribonukleotid-reduktáz (RNR) enzim katalizálja a ribonukleotidok dezoxiribonukleotidokká való átalakulását (3. ábra), ami a DNS bioszintézisének sebességmeghatározó lépését képezi. [5]



3. ábra A DNS bioszintézisének sebességmeghatározó lépése

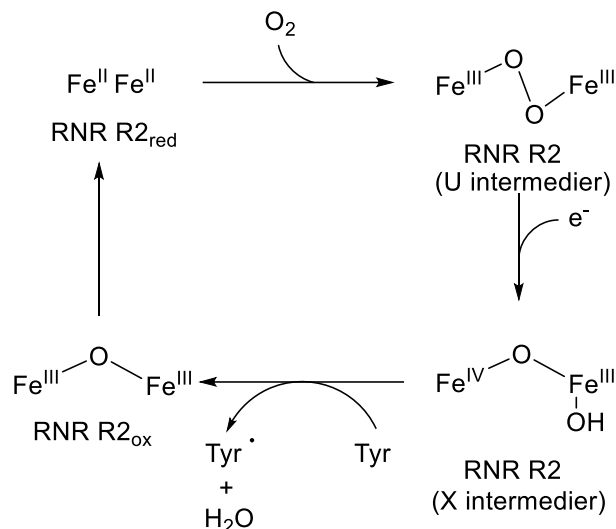
Három különböző osztályba tartozó RNR létezik, mindegyik tartalmaz fémes aktív részt, de csak az I. osztályú RNR-ben található divastartalmú aktív centrum [6]. Az I. osztályú RNR-nek $\alpha_2\beta_2$ típusú homodimerjei léteznek, az α_2 monomert nevezzük R1-nek és a β_2 monomert pedig R2-nek. [7] Az R1 komponens tartalmaz egy szubsztátum-megkötő helyet, egy allosztérikus szabályozó részt, valamint egy cisztein csoportot, amely részt vesz a ribonukleotidok redukciójában [8]. Az R2 résznek minden egyes β

komponense magába foglal egy divastartalmú aktív részt, amely a dioxigén aktiválásáért felel. Ezen keresztül történik a tirozil gyök kialakítása [9-10] (**4. ábra**).



4. ábra Az RNR R2 aktív centrumának redukált és oxidált formája

Az R2_{red} részecskét elektron paramágneses rezonancia (EPR) spektroszkópiával (EPR jel $g = 17$) [11] és Mössbauer spektroszkópiával (két kvadrupol dublett $\delta = 1,26 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_Q = 3,13 \text{ mm s}^{-1}$) [12] azonosították. Ez a forma gyengén antiferromágnesesen kapcsolt $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ részt tartalmaz [13], amely dioxigénnel reagálva két egymást követő intermedierré alakul, az úgynevezett U és az X formává (**5. ábra**). Kevés információ áll rendelkezésünkre az U intermedierről, mivel az nagyon gyorsan átalakul az X intermedierré. Azonban UV-VIS abszorpciós sávot figyelhetünk meg 565 nm-en és nincs abszorpciós sáv 412 nm-en, ami arra utal, hogy itt nincs jelen a tirozin 122 gyök [14]. Az X intermedier relatíve stabilisabb és ismertebb, 360 nm-en van abszorpciós maximuma, viszont itt sem jelenik meg abszorpciós sáv 412 nm-en (a tirozin gyök karakterisztikus sávja)[14]. További EPR spektroszkópiás tanulmányok [15] és Mössbauer vizsgálatok azt mutatták ki, hogy a teljes rendszer egy $S = 1/2$ spin állapotú antiferromágnesesen kapcsolt Fe^{III} részből ($\delta = 0,56 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_Q = 0,90 \text{ mm s}^{-1}$) és egy Fe^{IV} -ionból ($\delta = 0,26 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_Q = 0,60 \text{ mm s}^{-1}$) tevődik össze, amely tengelyirányban anizotrop, amint a hiperfinom paraméterek mutatják ($A = + [27,5; 36,8; 36,8] \text{ MHz}$). [16] Ezen megfigyelések alapján azt javasolták, hogy az X intermedier egy vegyes vegyértékű $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ részecske, amely ^{17}O -ENDOR spektroszkópiás analízis alapján három exogén oxigénatomot tartalmaz, kettő a dioxigénből a harmadik egy vízmolekulából származik.

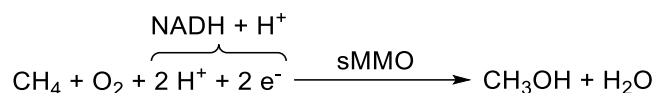


5. ábra A dioxidgén aktiválásának mechanizmusa az RNR R2-ben

Tehát az X intermedier nem közvetlenül a $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ részecskéből képződik. ASP84Glu mutáns alkalmazásával újabb spektroszkópiás vizsgálatokat végeztek, melyek kimutatták, hogy egy μ -1,2-peroxo-intermedier (hasonló peroxo-intermedier, mint amit az sMMO-ban megfigyelhetünk) képződik az X intermedier kialakulása előtt [17]. Számos, mostanában elvégzett EPR és Mössbauer kísérletekkel sikerült jellemezni a (μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermediert (U intermedier). Az RNR-t az *Escherichia coli* baktériumból izolálták [18].

1.4.2 Oldható metán-monooxygenáz (sMMO)

A *metanotróf* baktériumok olyan többkomponensű fehérjéket tartalmaznak, amelyek a metán metanollá történő szelektív oxidációját katalizálják (6. ábra), ez egy lényeges lépés ezen organizmusok metabolikus ciklusában.



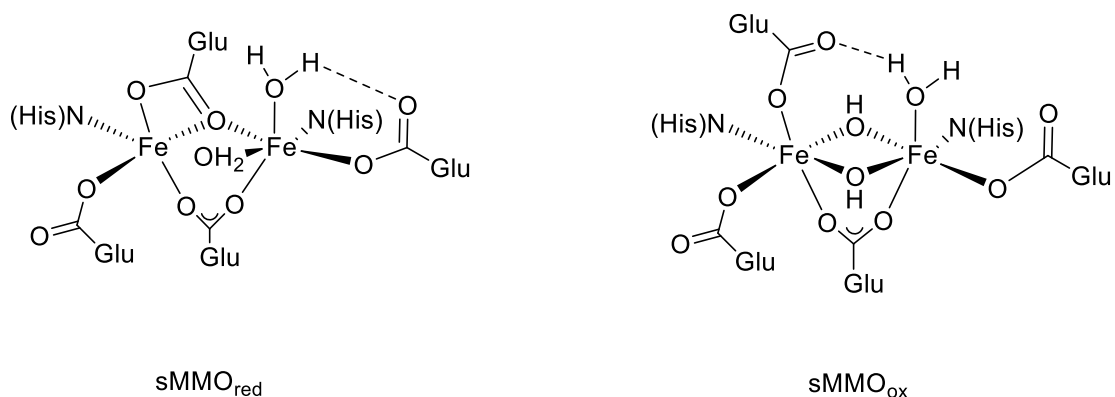
6. ábra A metán oxidációja sMMO által

Két különböző formában fordul elő: szemeses formában (pMMO), amelynek aktív centrumában rézion található, valamint létezik az enzim oldható formája az sMMO, amelynek aktív centrumában két vasion található [19-20]. Az sMMO fehérjét először két

baktériumtörzsből izolálták a *Methylococcus capsulatus*-ból (Bath) és a *Methylosinus trichosporium*-ból (OB3b). Bár vannak különbségek a két organizmus által termelt sMMO között, aktív centrumuknak szerkezete sok közös jellemzőt mutat, valamint az azokban végbemenő oxidációs reakciók mechanizmusa is analóg.

Az oldható metán-monooxygenáz enzim három részből tevődik össze. A hidroxiláz rész (MMOH) egy 251 kDa tömegű homodimer. Mindegyik monomer rész három úgynevezett α , β , γ alegységet tartalmaz, amik jelen esetben 60,6; 45 és 19,5 kDa tömegűek. A metán hidroxilezéséért felelős divastartalmú aktív rész a hidroxiláz monomer α alegységében található. A második rész egy reduktáz (MMOR), ami egy 38,5 kDa tömegű flavoprotein, ez felelős az elektronok szállításáért [20-22]. Ez az egyedüli sMMO komponens, amit még idáig nem sikerült kristályosítani. A harmadik komponens MMOB (15,9 kDa) szabályozza az sMMO specifikus aktivitásait. A közelmúltban megállapították, hogy a MMOB a fehérje konformációs változásainak indukálásával modulálja az sMMO aktivitását, így teszi lehetővé a dioxigén hozzáférését a divastartalmú aktív centrumhoz. Továbbá gátolja a nem kívánatos elektron transzfert a Fe_2O_2 -re a dioxigén aktiválása alatt [23-24].

Az sMMO-ban található divastartalmú aktív centrumot számos spektroszkópiás technikával tanulmányozták, jellemezték [28-35]. Az aktív centrum három különböző stabilis redoxállapotban létezik: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (MMOH_{ox}), $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (MMOH_{mv}) és $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (MMOH_{red}). Számos szerkezetet sikerült azonosítani röntgendiffrakciós analízissel (7. **ábra**), különböző hőmérsékleten, különböző redox és koordinációs állapotban, a fentiekben már említett *Methylococcus capsulatus* (Bath) törzsből, valamint a *M. trichosporium* (OB3b) törzsből.

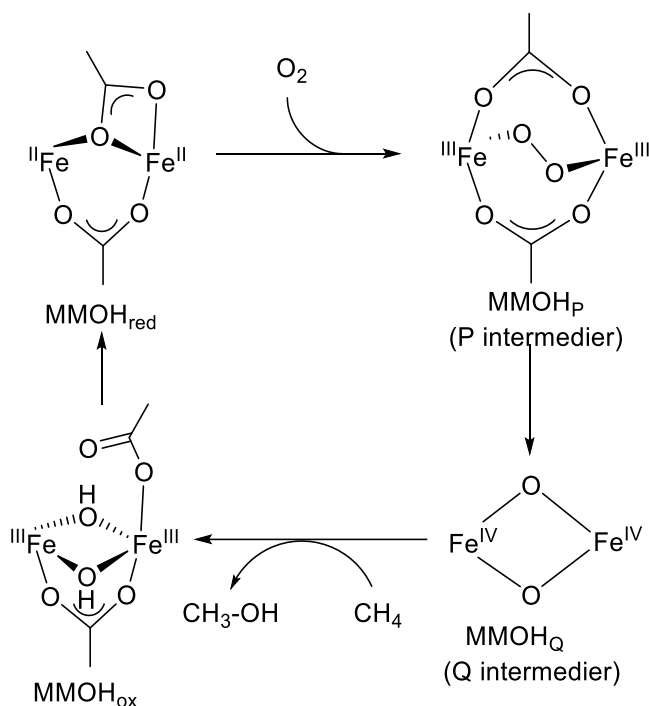


7. **ábra** Az sMMO aktív centrumának redukált és oxidált formája

Az oxidált MMOH_{ox} állapotban a magas spinszámú Fe^{III} -ionok antiferromágnesesen kapcsolódnak össze, diamágneses részecskét alkotva [25]. A redukált MMOH_{red} állapotban, a Mössbauer spektroszkópiás adatok azt jelzik, hogy a két Fe^{II} -ion gyengén ferromágneses kapcsolatban van, ezt megerősíti az EPR spektrum karakterisztikus jele is; $g = 16$ [26]. A vegyes vegyérték állapotban levő MMOH_{mv} -ban a két vas atom között antiferromágneses kapcsolat van, így ez a részecske globálisan $S = 1/2$ spin állapottal jellemezhető [27].

Az MMOH -ban található α alegységben (MMOH_{red}) a Fe(1) atomhoz koordinálódik egy karboxilát csoportot tartalmazó Glu-114 és egy His-147, a másik Fe(2) atomhoz pedig egy His-246 és két Glu-243, Glu-209 koordinálódik. A két vas atomot egy Glu-144 hídligandumként köti össze, a Fe(1) atomhoz még két vízmolekula is koordinálódik [28].

Az első spektroszkópikus technikákkal azonosított intermedier a **P** intermedier (MMOH_{P}) volt. A *M. capsulatus* (Bath) esetében két abszorpciós sáv látható 420 nm ($\epsilon = 4000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és 725 nm-en ($\epsilon = 1800 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [29], a *M. trichosporium* (OB3b) esetében pedig egy 700 nm-en ($\epsilon = 2500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [30]. Az MMOH_{P} Mössbauer spektrumában két kvadrupol dublett látható ($\delta = 0,66 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_{\text{Q}} = 1,51 \text{ mm s}^{-1}$), amely összhangban van a magas spinszámú divas(III) részecskével, mindkét vas atomnak hasonló koordinációs geometriája van. Ez az intermedier diamágneses 4 K-en, a vas atomjai pedig antiferromágneses kapcsolásban vannak. Különböző tanulmányokban számos lehetséges szerkezetet javasolnak erre az intermedierre, de a legvalószínűbb a μ -1,2-peroxo szerkezet [31-32]. A MMOH_{P} intermedier képes oxidálni elektronban gazdag szubsztrátumokat, mint például étereket [33-34]. Ezen szubsztrátumok hiányában a MMOH_{P} intermedier az O-O kötés homolitikus hasítása során gyorsan átalakul egy úgynevezett **Q** intermedierré (MMOH_{Q}) [35-36]. Ez az intermedier két antiferromágnesesen csatolt Fe^{IV} -ionnal rendelkezik (**8. ábra**).

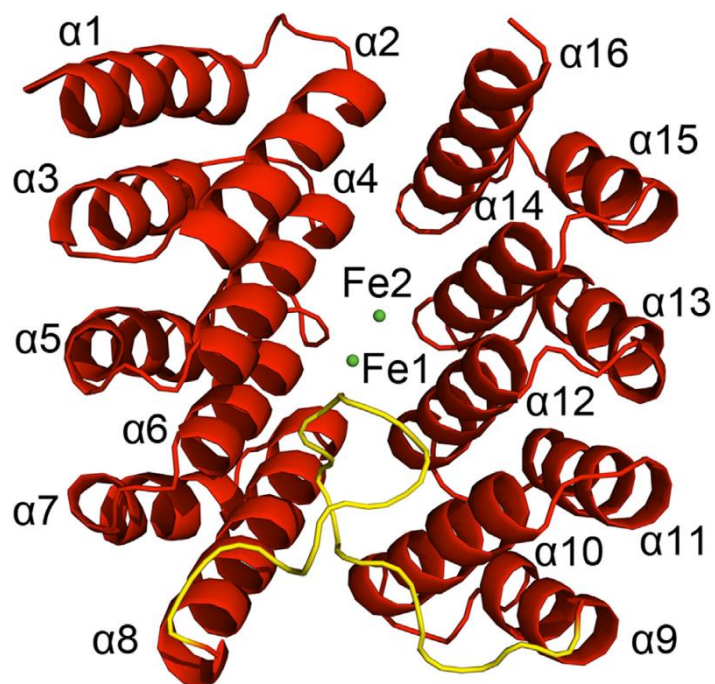


8. ábra A dioxigén aktiválásának mechanizmusa az sMMO-ban

A *M. capsulatus* (Bath) UV-VIS spektrumában abszorpciós sáv látható 420 nm-en ($\epsilon = 8415 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Mössbauer spektrumában két kvadrupol dublett található ($\delta = 0,21 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_Q = 0,68 \text{ mm s}^{-1}$; $\delta = 0,14 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_Q = 0,55 \text{ mm s}^{-1}$), ami a két Fe^{IV}-ion kissé eltérő kémiai környezetére utal. [37] A *M. trichosporium* OB3b törzsben megtalálható MMOH_Q intermedier abszorpciós sávjai jelennek meg 330 nm-en ($\epsilon = 7500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és 430 nm-en ($\epsilon = 7500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Mössbauer spektrumában egyetlen kvadrupol dublett található ($\delta = 0,17 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta E_Q = 0,53 \text{ mm s}^{-1}$). Ezen intermediernek a legutóbbi Raman spektroszkópiás vizsgálatai megerősítették a di- μ -oxo-Fe^{IV}Fe^{IV} szerkezetét, a két vas(IV)iont karboxilát-tartalmú Glu-243 hídligandumként köti össze [38].

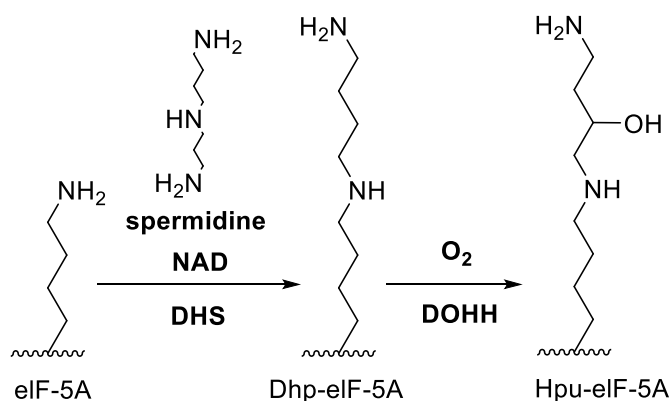
1.4.3 Humán deoxihipuszin hidroxiláz (hDOHH)

A deoxihipuszin hidroxiláz (hDOHH) egy nemhem divastartalmú enzim, amely a hipuszin bioszintéziséért felel (**9. ábra**) és fontos szerepet játszik a sejtosztódás szabályozásában [39].



9. ábra A hDOOH szerkezete

A hipuszin szintézise kétlépéses folyamat, amely a deoxihipuszin szintáz (DHS) és a deoxihipuszin hidroxiláz (hDOHH) segítségével valósul meg. A transzlációs szakaszban a prekursor iniciációs faktor 5A-ból (eIF-5A) a DHS szintetizálja a deoxihipuszin-eIF-5A-t (Dhp-eIF-5A), majd a DOHH kialakítja a hipuszin-eIF-5A-t (Hpu-eIF-5A) [40].



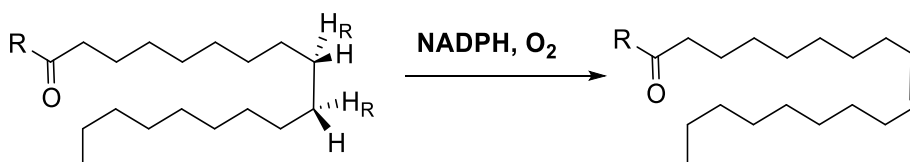
10. ábra A hDOHH enzim által katalizált hipuszin bioszintézise

Szerkezetét tekintve aktív centrumában divas(II)-t tartalmazó hDOHH, peroxo-divas(III) intermedierré (hDOHH_{peroxo}) alakul O₂ jelenlétében. Ez a kékes hDOHH_{peroxo} két összekapcsolt antiferromágneses magas spinszámú Fe^{III}-iont tartalmaz, amit

Mössbauer spektroszkópiával bizonyítottak [39-40] (**10. ábra**). Jellegzetes UV-VIS abszorpciós sávjai vannak 320 és 630 nm-en [39-40]. A töltésátviteli sávok valamint a Mössbauer értékek a DOHH_{peroxo}-ban hasonlóak, az eddig ismert peroxo-intermediert tartalmazó egyéb enzimekéhez, mint például sMMO, RNR R2, sztearoil-acil hordozó fehérje (ACP) Δ^9 -deszaturáz. A nemhem divastartalmú enzimekben és a peroxo-divas(III) intermedierek többsége nagyon rövid élettartamú, ezért szerkezetének vizsgálata nagy kihívást jelent a tudomány számára. A hDOHH_{peroxo}, szokatlanul hosszú élettartammal rendelkezik még szobahőmérsékleten is [41]. Ezért a hDOHH egy kiváló rendszer, amely lehetővé teszi a peroxo-divas(III) intermediér szerkezeti vizsgálatát, ezáltal kulcsfontosságú információt kapunk a dioxigén aktiválásának mechanizmusáról a nemhem divastartalmú enzimekben.

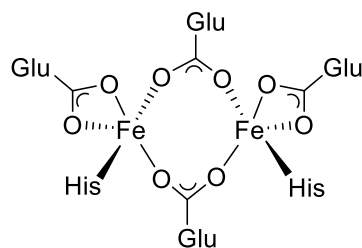
1.4.4 Sztearil-ACP Δ^9 -deszaturáz

A zsírsav deszaturázok katalizálják a *cisz* kettős kötés regio- és sztereospecifikus kialakulását az alkil láncban. Ezen enzimek közül kiemelhető a sztearil-acil hordozó fehérje (ACP) Δ^9 -deszaturáz (Δ^9 D) melyet ricinusmagokból izoláltak. A sztearil-acil hordozó fehérje (ACP) Δ^9 -deszaturáz egy *cisz* kettős kötet alakít ki a sztearil-ACP 9-es és 10-es szénatomja között (**11. ábra**), ezzel oleoil-ACP-t eredményezve [42].



11. ábra (ACP) Δ^9 -deszaturáz által katalizált reakció

A Δ^9 -deszaturáz hasonlóan az RNR-hez vagy a sMMO-hoz aktív centrumában divas klasztert tartalmaz. A fehérje redukált formáját krisztallográfiai szempontokból jellemezték [43] (**12. ábra**). Aktív centrumának szerkezete azt mutatja, hogy két Fe^{II} iont tartalmaz erősen szimmetrikus környezetben hasonlóan a kétmagvú RNR-hez. Két μ -1,3-glutamát híd köti össze a két vas centrumot, amelyek 4,2 Å távolságra van egymástól [44].

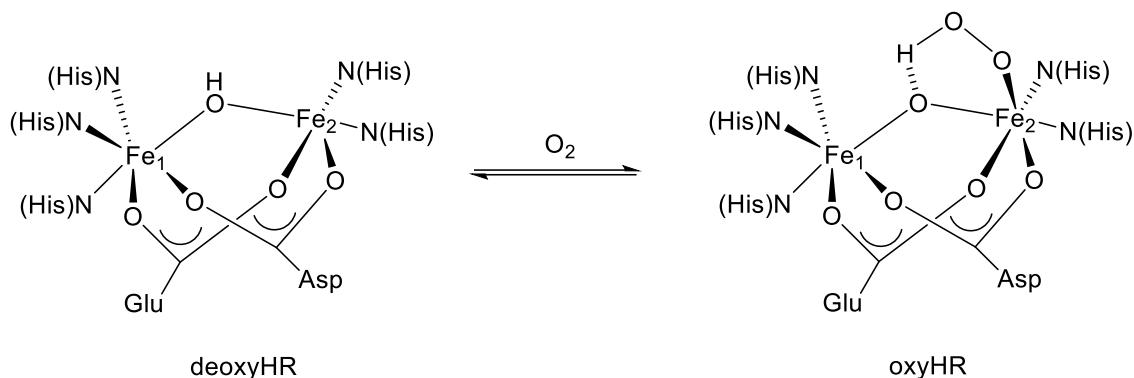


12. ábra (ACP) Δ^9 -deszaturáz aktív centruma

A divas(III)intermediert különböző spektroszkópia módszerekkel vizsgálták és arra az eredményre jutottak, hogy szerkezetileg megegyeznek a ribonukleotid reduktázban található divastartalmú rendszerrel.

1.4.5 Hemeritrin

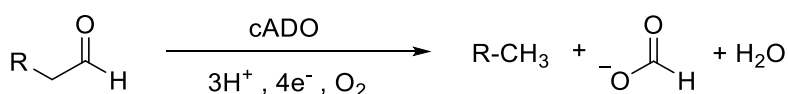
A hemeritrin egy nemhem vastartalmú fehérje, amely az O_2 felvételéért és szállításáért felelős. Ellentétben a hemoglobinnal és hemocianinnal melyek számos élő szervezetben jelen vannak, a hemeritrin csak korlátozott számban található meg főként tengeri élőlényekben (tengeri gerinctelenekben, mint például a fecskendőférgékben és gyűrűsférgékben) [45]. Ez a fehérje két vastartalmú aktív centrummal rendelkezik. Nevével ellentétben nem tartalmaz vas-porfirint, úgynevezett hem csoportot. 8 alegységből felépülő ($8 \times 13,5$ kDa) 108 kDa molekulatömegű fehérje, mely alegységenként 2 vasat tartalmaz és 1 molekula O_2 megkötésére alkalmas [46]. Ez a centrum négy hélix kötegbe van beágyazva. A fehérjéhez való kötődésben hisztidin (His), aszparaginsav (Asp) és glutaminsav (Glu) aminosavak vesznek részt. A két vas(II) centrumot egy hidroxid anion, valamint az Asp és a Glu karboxilát hídligandumként kötik össze (**13. ábra**). Az O_2 csak az egyik Fe^{III} -hoz kötődik, a másik végével, hidrogénhíddal kapcsolódik a hidroxidhídhoz. A két nagy spinszámú Fe^{III} erős antiferromágneses csatolásban van egymással ($S = 1/2$) [47].



13. ábra A dioxigén megkötése a heme b₅ aktív centrumában

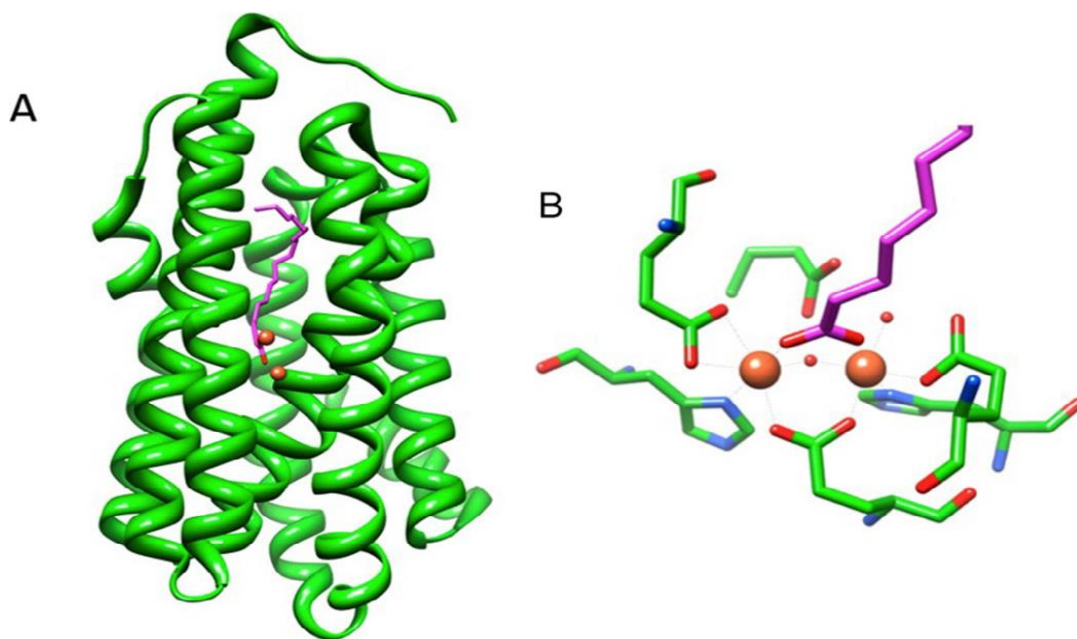
1.4.6 Aldehyd deformiláz oxigenáz (cADO)

Növényekben, baktériumokban és rovarokban egyaránt lejátszódnak hosszú alifás szénláncok bioszintézise (**14. ábra**) [48]. A cianobaktérium aldehyd deformiláz oxigenáz (cADO) az egyetlen dekarboniláz, amelynek háromdimenziós szerkezetét sikerült meghatározni röntgendiffrakciós analízissel [48-50].



14. ábra A cADO által katalizált reakció

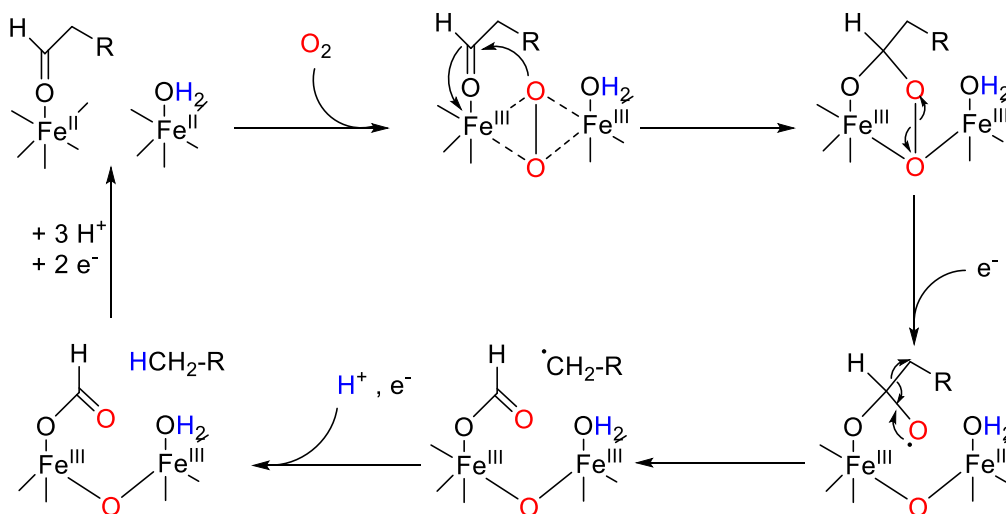
A cADO-ban található, két vasiont tartalmazó aktív centrumot négy hélix veszi körbe, mindkét vas atomhoz egy hisztidin és két karboxilát csoportot tartalmazó aminosav koordinálódik (két aszparaginsav az egyik vashoz, egy aszparaginsav és egy glutaminsav a másik vashoz) (**15. ábra**). A 4 α -hélix hosszú hidrofób üreget alkot a végén található a divastartalmú centrum, itt történik a szubsztrátum megkötése. Összehasonlítva más nemhem divastartalmú enzimekkel a cADO meglehetősen kicsi méretű, mindössze 29 kDa.



15. ábra (A) a cADO kristályszerkezete, (B) a cADO-ban található divas tartalmú aktív centrum

A cADO enzimben azt igazolták, hogy a szubsztrátumként használt aldehidből az alkán mellett formiát-ion képződik a CO vagy CO₂ helyett [51-52]. Deutérium és O¹⁸-as jelzett kísérletek során kiderült, hogy az aldehid funkciós csoporton található hidrogén atom a képződő formiát molekulán marad, és hogy a másik oxigénatom a dioxigénből származik. A keletkező alkán hidrogén atomja az oldószer molekulából származik.

Ezen megfigyelések és más divastartalmú oxigenáz tanulmányok eredményei alapján a következő mechanizmus feltételezhető [53-54]. (**16. ábra**)



16. ábra A cADO enzim által katalizált reakció feltételezett mechanizmusa

A reakciómechanizmus a következőképpen írható le, a dioxigén aktiválása során peroxo-intermedier alakul ki, amely az aldehiddel nukleofil addíció során egy peroxi-hemiacetál részecskét alakít ki. Ezután az elektronban gazdag aktív centrumban lehetővé válik egy acetál-csoport kialakulása, ami képes a szubsztrátum molekula C—C kötésének hasítására így egy primer alkil gyök keletkezik. A következő lépésben leválik a formiát molekula és egy elektron transzfer proton transzfer mechanizmuson keresztül kialakul az alkán.

UV-VIS csatolt „stopped flow” és Mössbauer spektroszkópiás technikákkal végzett vizsgálatok eredményei alátámasztják a peroxi-hemiacetál részecske kialakulását [54-55]. Ezekben a kísérletekben nem alakult ki a peroxo-divas(III) intermedier, viszont megjelent egy abszorpciós sáv 450 nm-en, amelyet befolyásolt a szubsztrátum jelenléte. A Mössbauer kísérletek alapján két kvadrupol dublettet látunk $\delta = 0,48 \text{ mm s}^{-1}$ ($\Delta E_Q = 0,49 \text{ mm s}^{-1}$) és $\delta = 0,55 \text{ mm s}^{-1}$ ($\Delta E_Q = 1,23 \text{ mm s}^{-1}$), amely a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -ra jellemző, ez evidencia a peroxi-hemiacetál részecske kialakulására. Külső redukálószer hiányában ez a részecske meglehetősen stabil ($t_{1/2} = 400 \text{ s}$) [56-57].

1.4.7 A peroxo-divas(III) intermedierek reaktivitása

Ha alaposan megvizsgáljuk az előző fejezetekben leírtakat, azt figyelhetjük meg, hogy a peroxo-divas(III) részecskék a divastartalmú enzimek katalitikus ciklusainak kulcsfontosságú intermedierei. Az oxidációs reakciók mechanizmusában a peroxo-divas(III) intermedierek két különböző szerepet tölthetnek be.

A sMMO, RNR, sztearil-ACP Δ^9 -deszaturáz esetében a peroxo-intermedierek a katalitikus ciklusban található aktív részecskék prekursoraiként működnek, mint például a sMMO-ban a Q intermedier. Ezeknek a prekursor peroxo-intermediereknek a szerkezete μ -1,1-peroxo kötésmódban írható le. Azonban cADO, hDOHH esetében kimutatták, hogy a peroxo-divas(III)-intermedierek az aktív részecskék melyek különböző kötésmóddal írhatóak le. A cADO esetében a nukleofil karakterű (μ -2,2-peroxo)-divas(III) reagál a szubsztrátummal, míg a hDOHH esetében (μ -1,2-peroxo)-divas(III)ként írható fel az aktív intermedier. Bár még nincs közvetlen bizonyíték, mégis úgy tűnik, hogy a peroxo-divas(III) intermedierek szerkezete meghatározza, hogy prekuzorként vagy aktív részecskeként van jelen a peroxo-divas(III) intermedier a katalitikus ciklusban [58]. Kiemelkedően fontos ezen intermedierek mind

spektroszkópiás tulajdonságainak, mind reaktivitásának a tanulmányozása, a természetes enzim összehasonlítása a szintetikus modellekkel, hogy jobban megértsük az aktív centrumban lejátszódó oxidációs reakciók mechanizmusát, részlépéseit ezekben a biológiai rendszerekben.

1.4.8 Peroxo-divas(III) intermedierek szintetikus modelljei

A divastartalú enzimekben található kulcsfontosságú intermedierek kristályszerkezetének a meghatározása, egyéb spektroszkópiai paraméterének a vizsgálata az egyik legnagyobb kihívás ezen a területen, ugyanis ezek az adatok segítenek igazán megérteni az elemi lépéseket, a lejátszódó reakciók mechanizmusát. Ezen okok miatt számos szintetikus divastartalmú enzimmodelt fejlesztettek ki az elmúlt években. Bár az első bioutánzó divastartalmú komplexet 1983-ban publikálták [59-60] a legelső μ -peroxo-divas(III) komplex kristályszerkezetét Suzuki és társai publikálták 1996-ban [61].

A $[(\text{Ph-BIMP})\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]_2$ divas(II) perkurzor komplexből dioxigén hatására μ -peroxo-divas(III) komplex $[(\text{Ph-BIMP})\text{Fe}_2(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]_2$ alakult ki olvasható a tanulmányban.

Néhány héttel később Que és társai egy újabb μ -peroxo-divas(III) intermediér szerkezetet publikáltak [62]. A kristályosítás során trifenil-foszfín oxidot adtak a komplex oldatához $[(\text{N-Et-hptb})\text{Fe}_2(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{OPPh}_3)_2][\text{BF}_4]_3$, így sikerült megnövelni a peroxo-intermediér élettartamát, trifenil-foszfín oxid hiányában a peroxo-intermediér kevésbé stabilis a divas komplex szimmetriája miatt, ezért azt feltételezik, hogy a homolitikus O-O kötés hasadása után divas(IV) egység képződik.

Még ugyanebben az évben Kim és Lippard is közétett egy másik μ -peroxo-divas(III) intermediér kristályszerkezetet [63] (az általuk leírt komplex $[(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-1,2-O}_2)(\mu\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$) az előző két rendszerhez hasonló szintetikus peroxo-intermediér. Az intermediért Tp^{iPr_2} ligandummal stabilizálták. Mössbauer adatok alapján egy izomer eltolódás ($\delta = 0,66 \text{ mm s}^{-1}$) volt megfigyelhető, ami azonos az sMMO enzimben mért P intermediér izomer eltolódásával.

A közelmúltban, 2005-ben Suzuki és társai egy újabb peroxo-divas(III) részecskét tettek közzé [64], ezúttal hidrogén peroxidot adott a komplexhez -80°C fokon, metanolban, így egy $[\text{Fe}_2(6\text{-Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{O})]\text{B}(3\text{-ClPh})_4$ komplex keletkezett. Ez a szerkezet az első példa egy $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-peroxo})$ divas(III) komplexre, O1-O2 kötés

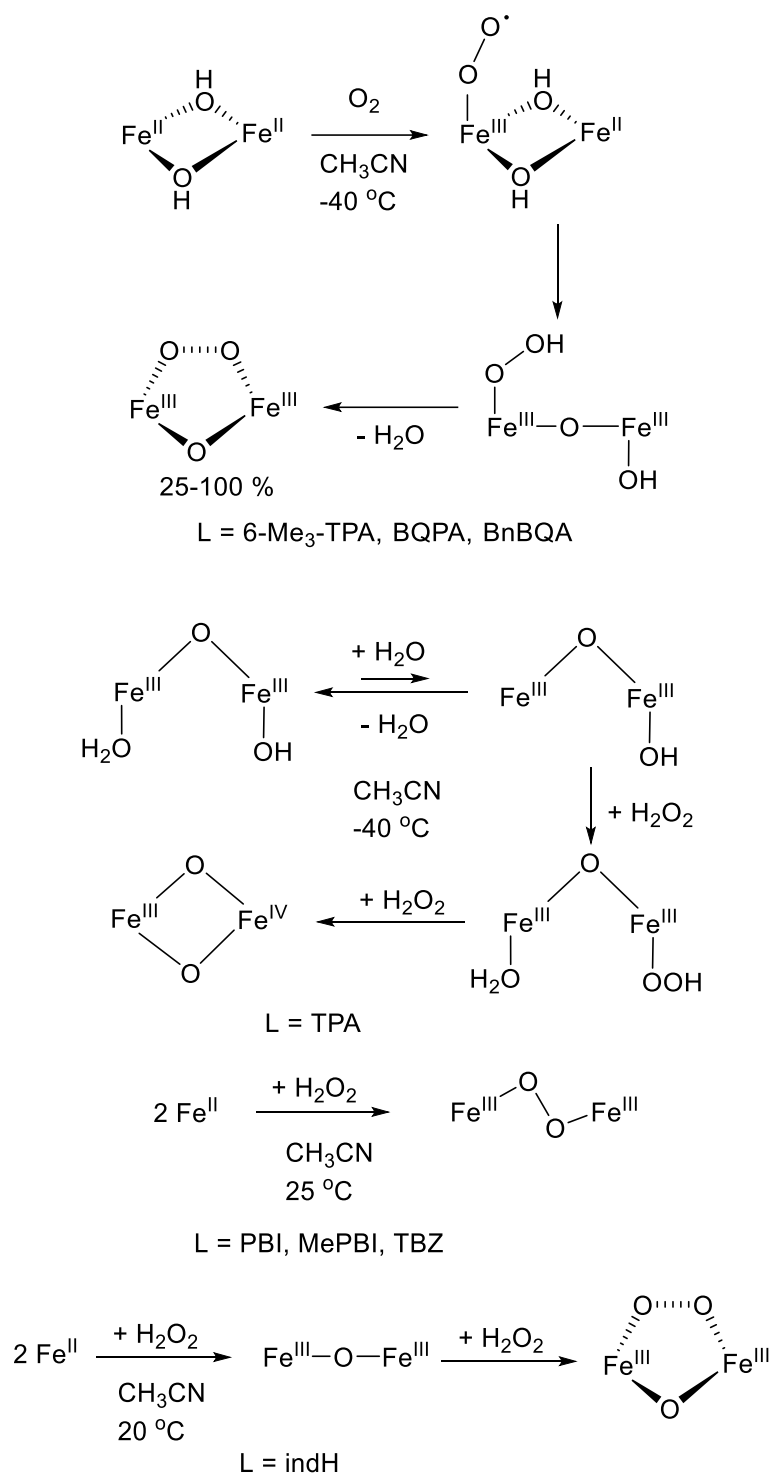
hossza 1,3965(5) Å, ami egy kicsit rövidebb a másik három peroxo-intermedierek szerkezetben leírtaknál (1,406(8) és 1,426(6) Å) [65]. Ezen felül a két vasközpont nem egyenértékű.

A mai napig csak ennek a négy szintetikus μ -peroxo-divas(III) intermedierek a kristályszerkezetét sikerült röntgendiffrakciós analízissel meghatározni. Érdekes, hogy az összes szerkezet (kivéve az utolsót) nagymértékben szimmetrikus, ez egy kulcsfontosságú jellemző lehet a stabilitás szempontjából.

Ezekről a kristályosított intermedierektől eltekintve számos divastartalmú komplexet szintetizáltak és nagymennyiségű spektroszkópiai adatot sikerült gyűjteni ezen peroxo-divas(III) intermedierekről.

Az eddig ismert peroxo-divas(III) komplexek igen változatos szerkezetekkel írhatóak le: $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$; $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})(\mu\text{-O}_2\text{CR}')(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$. A legelterjedtebbek a $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ szerkezetek, melyek $\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}^{\text{II}}$ - dioxigén, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Fe}^{\text{III}}$ - H_2O_2 , valamint Fe^{II} - H_2O_2 reakciójával képezhető (17. ábra). Ezek többsége csak alacsony hőmérsékleten ($-40^\circ\text{C}/\text{CH}_3\text{CN}$, $-60^\circ\text{C}/\text{CH}_3\text{CN}$) generálható, izolálható. Kivételt képez az IndH ligandummal képzett peroxid, amely szobahőmérsékleten is képezhető.

$\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ összetételű szerkezethez juthatunk Fe^{II} prekursor hidrogénperoxiddal történő reakciójával PBI és MePBI ligandumok esetében. Stabilitásuk segédligandumok alkalmazásával (szubsztituált piridinek) tovább növelhető.

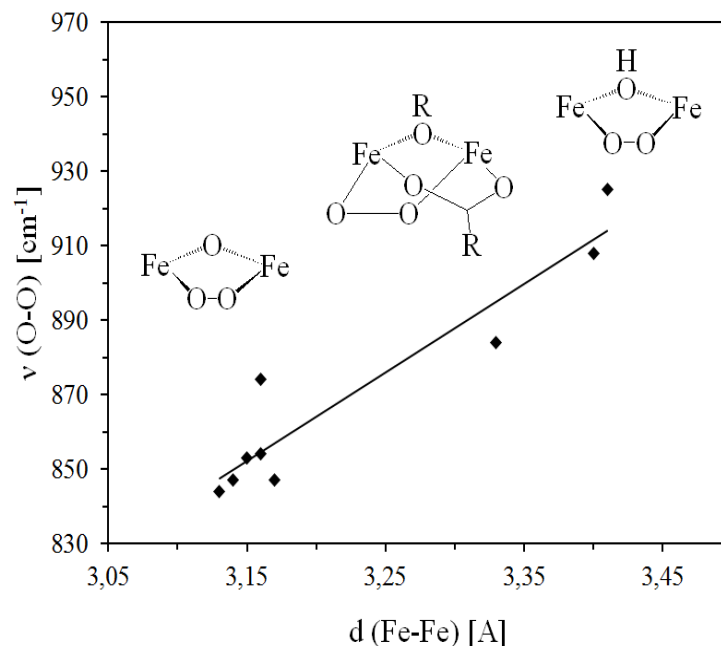


17. ábra Néhány példa peroxo-divas(III) komplexek előállítására, L - a komplex előállításánál felhasznált ligandum

Az alábbi táblázatban (**1. táblázat**) az eddig tanulmányozott komplexek, UV-VIS, rezonancia Raman paramétereit foglaltam össze.

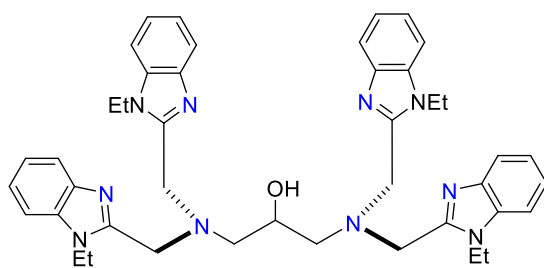
1. Táblázat. Peroxo-divas(III)-tartalmú enzimek és modellvegyületek spektroszkópai és röntgendiffrakciós adatai

Peroxo-vegyületek	UV-VIS, $\lambda_{\max}$, nm (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	rRaman $\nu(\text{O-O})/$ cm^{-1}	r(Fe-Fe) Å	Hiv.
hDOHH _{peroxo}	630 (2800)	855	3,44	[39]
sMMO	725 (1800)	-	-	[29]
$\Delta^9\text{D}$	700 (1100)	898	-	[66]
RNR R2	700 (1800)	868	3,68	[18]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(6\text{-Me}_3\text{-TPA})]^{2+}$	490 (1100), 640 (1100)	847	3,14	[67]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(\text{BQPA})]^{2+}$	480 (1000), 620 (1000)	844	3,13	[68]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(6\text{-Me-BQPA})]^{2+}$	480 (1000), 620 (1000)	853	3,15	[68]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(\text{BnBQA})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	505 (1300), 650 (1300)	854	3,16	[68], [69]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)(\text{BnBQA})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	730 (2400)	925	3,41	[70]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(\text{IndH})]^{2+}$	690 (1500)	874	3,16	[72]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	720 (1360)	876	-	[74]
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	685 (1400)	876	-	[74]
$[\text{Fe}_2(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	694 (1725)	885	4,01	[63], [76]
$[\text{Fe}_2(\text{N-Et-HPTB})(\mu\text{-O}_2)(\text{OPPh}_3)_2]$	588 (1500)	900	3,46	[62], [77]
$[\text{Fe}_2(6\text{-Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})]^+$	644 (3000)	908	3,40	[64]
$[\text{Fe}_2(6\text{-Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-O})]$	577 (1500)	847	3,17	[64]
$[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)]^{2+}$	700 (1700)	884	3,33	[61]

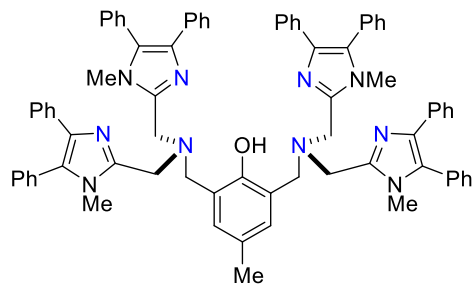


18. ábra Összefüggés a szerkezet (EXAFS) és a spektroszkópiai jellemzők (rRaman) között peroxo-divas(III) intermedierekre

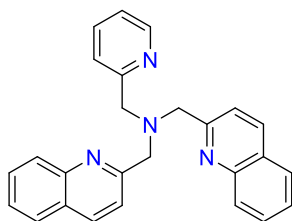
Az irodalomban fellelhető adatokat elemezve megállapítható, hogy a peroxo-divas(III) komplexekben a vasionok közötti távolságot nagymértékben meghatározza, hogy az ionok között milyen hídligandum foglal helyet. A legnagyobb Fe—Fe távolság (4,01 Å) a $[\text{Fe}_2(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)_2](\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ komplex esetében figyelhető meg, ahol a Fe-O-O-Fe egységet két hídhelyzetű karboxilátcsoport egészíti ki. A legkisebb Fe—Fe távolság (~3,15 Å) pedig az oxohidas szerkezeteknél található. Általánosságban kijelenthető, hogy az oxohidak protonálása, illetve alkilezése a Fe—Fe távolságok megnövekedésével jár együtt. A szerkezeteket tekintve tehát a kötéstávolság a következő sorrendben növekszik: $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}} < \text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})(\mu\text{-O}_2\text{CR}')(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}} < \text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$. A Fe-Fe kötéshosszakban megmutatkozó különbségek a $\nu(\text{O-O})$ értékekben is megmutatkoznak, értékük lineárisan változik a kötéstávolság értékével (**18. ábra**), amit elméleti számításokkal is alátámasztottak. Ezen összefüggés alapján a rezonancia Raman adatok birtokában megbecsülhetjük a fémek közötti távolságot, ami nyilván kihatással van mind az intermedier stabilitására, mind a reaktivitására [71]. A komplexek képzéséhez felhasznált ligandumok az alábbiakban láthatóak (**19. ábra**).



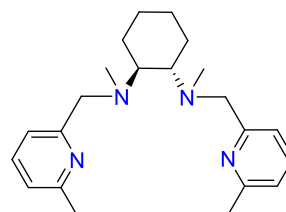
N-Et-HPTB



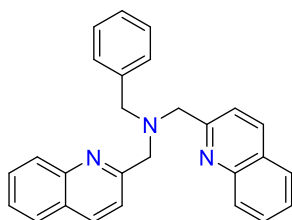
Ph-BIMP



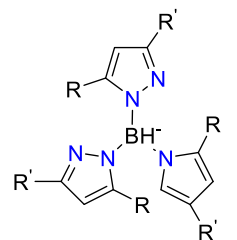
BQPA



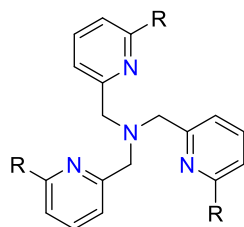
6-Me₂-BPP



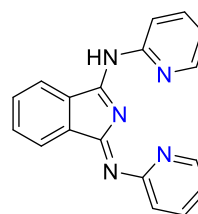
BnBQA



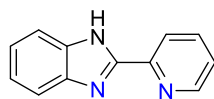
HB(3,5-iPr₂pz)₃



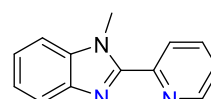
TPA: R=H
6-Me₃-TPA: R=Me



indH



PBI



MePBI

19. ábra Az 1. táblázatban feltüntetett komplexek képzéséhez felhasznált ligandumok

2. CÉLKITŰZÉSEK

Az eddigi ismeretek alapján elmondható, hogy a nemhem divastartalmú enzimekben a dioxigén aktiválása reaktív, instabilis peroxo-divas(III) intermediereken keresztül értelmezhető. Ezen részecskéknek kettős szerepe van, egyrészt az oxidációért felelős intermedierek prekursoraként szerepelhet, másrészt önmaga is részt vehet az oxidációs reakciókban:

- az RNR R2 esetében a peroxo-divas(III) komplex szerepe a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ kialakításában van, amely a tirozil gyök kialakulásáért felel a DNS bioszintézisének kulcsfontosságú lépésében.

Ezen rendszer funkcionális modelljeként vizsgálni kívánjuk a peroxo-divas(III) intermediér szerepét fenolok oxidációs reakciójában részletes reakciókinetikai mérések kidolgozásán keresztül.

- A sMMO esetében a peroxo-divas(III) komplex szerepe a katalitikusan aktív elektrofil sajátságú divas(IV) kialakításában van, amely részecske az alkánok hidroxilezésért felelős.

Funkcionális modellek előállításához izoindolin és ftalazin tartalmú vas komplexekkel katalitikus rendszereket kívánunk kidolgozni modellszubsztrátumként különböző kötéseerősségű szénhidrogén vegyületeket, benzilalkoholokat és szerves szulfidokat választva a HAT és OAT reakciók tanulmányozása céljából.

- a természetben az elektrofil jellegű enzimreakciók mellett nukleofil típusú folyamatokkal is találkozhatunk lsd. (cADO enzim) ezekről azonban kevés ismeret áll rendelkezésünkre. A peroxo-divas(III) intermediér, mint lehetséges nukleofil reaktáns szerepét kívánjuk vizsgálni karbonil-vegyületek oxidációs reakciójában, valamint javaslatot tenni a reakció mechanizmusára részletes reakciókinetikai mérések alapján.
- további célunk elektrofil és nukleofil szubsztrátumokat választva kompetitív reakciókon keresztül vizsgálni a peroxo-divas(III) intermedierek szerepét.
- a funkcionális modellek eredményeit felhasználva további „bioutánzó” rendszereket kívánunk kidolgozni

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Felhasznált ligandumok és vaskomplexek

A kutatásaim során a felhasznált ligandumok és vaskomplexek egy részét újonnan állítottam elő ezekről részletes információk találhatóak a megfelelő részeknél illetve a kísérleti részben megtalálható a szintézis út, a többi ligandumot illetve komplexet kutatócsoportunk korábban már előállította és részletesen közölte különböző publikációkban.

Munkám során sikerült relatíve stabilis peroxo-divas(III) komplexeket előállítani és jellemezni, ami lehetővé tette az enzimreakciókban feltételezett intermedierek szerepének tisztázását.

A vaskomplexek és ligandumok jelölései:

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(1)** komplex

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MePBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)** komplex

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ **(3)** intermediér

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ **(4)** intermediér

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ **(5)** komplex

$[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **(6)** intermediér

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$ **(7)** komplex

$[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{HL}^1)_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ **(8)** intermediér

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$ **(9)** komplex

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ **(10)** komplex

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^7)_2\text{Cl}_2]$ **(11)** komplex

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cl}_4]$ **(12)** komplex

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ **(13)** komplex

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Cl}_4]$ **(14)** komplex

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)$ **(15)** komplex

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2)$ **(16)** komplex

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^3)$ **(17)** komplex

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$ **(18)** komplex

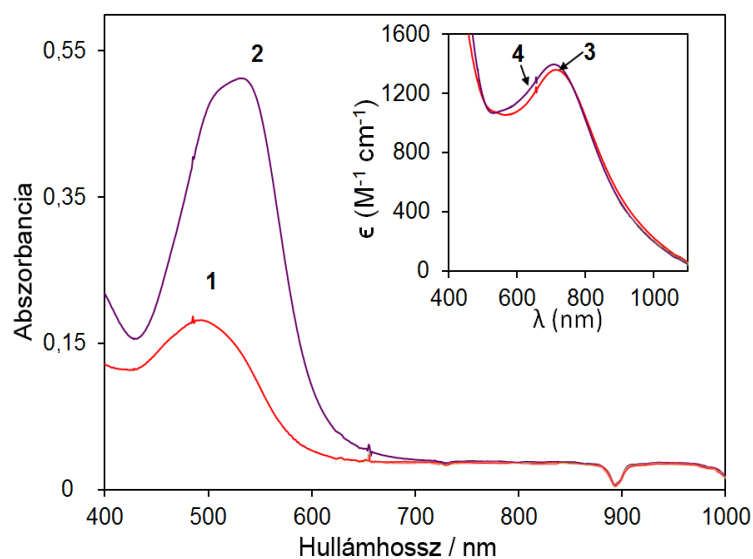
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^7)$ **(19)** komplex

$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ **(20)** komplex

PBI	2-(2-piridil)-benzimidazol
MePBI	2-(2-piridil)- <i>N</i> -metil-benzimidazol
TBZ	tiabendazol
HL ¹	1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin
HL ²	1,3-bisz-(2'-tiazolil-imino)-izoindolin
HL ³	1,3-bisz-(2'-(4'-metil-piridil)-imino)-izoindolin
HL ⁵	1,3-bisz-(2'-(5'-metil-tiazolil)-imino)-izoindolin
HL ⁶	O-fenilén-bisz-[6-oxil-1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolin]
HL ⁷	1,3-bisz-(2'-benztiazolil-imino)-izoindolin
H ₂ L ²	1,4-di-(2'-piridil)-aminofthalazin
H ₂ L ⁴	1,4-di-(4'-metil-2'-piridil)-aminofthalazin
H ₂ L ⁶	1,4-di-(5'-metil-2'-tiazolil)-aminofthalazin
H ₂ L ⁸	1,4-di-(2'-benztiazolil)-aminofthalazin

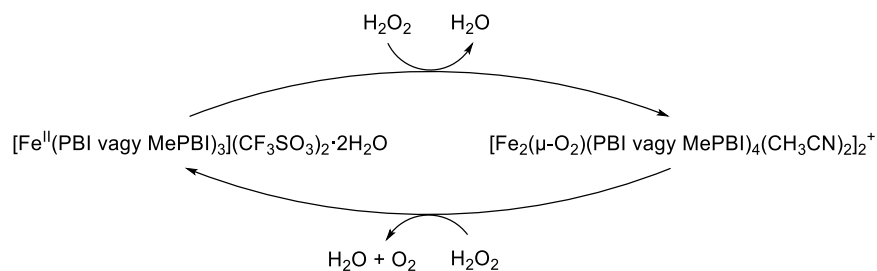
3.1.1 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermedier kataláz aktivitásának vizsgálata

A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) és a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MePBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) komplexekből hidrogén-peroxiddal *in situ* képezhető a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) (μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermedier. A kísérleteket MeCN-ben végeztük és UV-VIS spektroszkópiás módszerrel követtük a reakciókat (20. ábra)

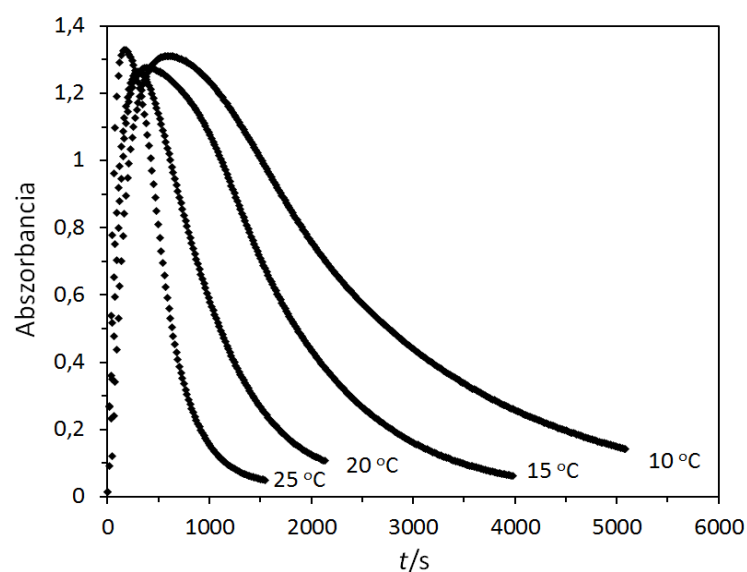


20. ábra A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MePBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), komplexekből generált peroxo-intermedierek $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) UV-VIS abszorpciós spektrumai. [**1** vagy **2**] = 10^{-3} M, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 4×10^{-3} M, T = 25°C, MeCN-ben.

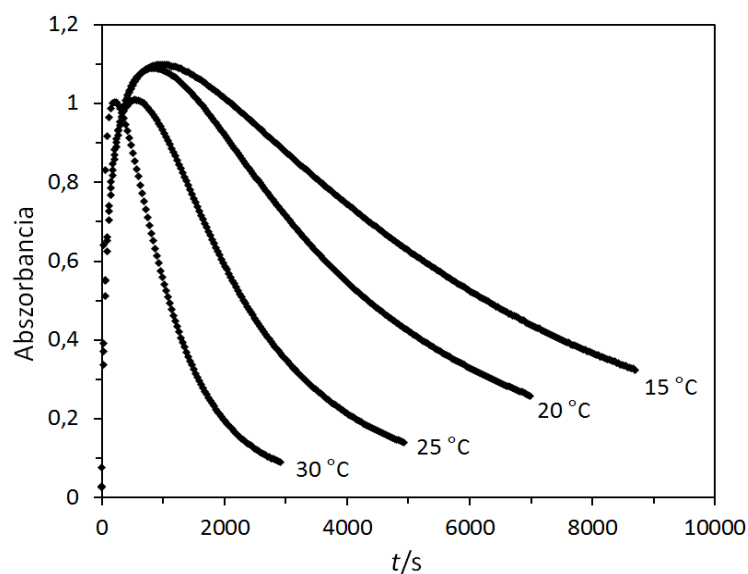
Nagyobb mennyiségű hidrogén-peroxid esetében dioxigén fejlődése volt megfigyelhető, ami a komplexek kataláz-aktivitására utalt. A mérések során arra a következtetésre jutottunk, hogy a gyorsan képződő peroxo-divas(III) komplexek $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) szétesnek és visszaalakulnak a perkurzor vas(II) komplexekké miközben dioxigén fejlődik a rendszerben [73].



21. ábra $\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (3) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (4) komplexek reakciója hidrogén-peroxiddal



22. ábra A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (3) komplex abszorbancia időbeni változása különböző hőmérsékleteken, MeCN-ben, $\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm}$.



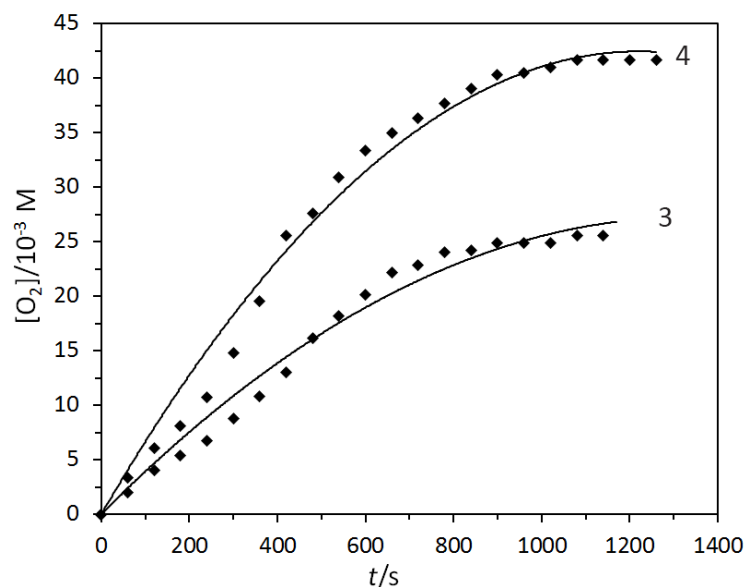
23. ábra A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (4) komplex abszorbancia időbeni változása különböző hőmérsékleteken, MeCN-ben, $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$.

A μ -peroxo-hidas komplex termikus stabilitása nagyban függ a ligandum szubsztituáltságától és a hőmérséklettől (22. ábra, 23. ábra). A felezési idő ($t_{1/2}$) 20 °C-on a **3** komplex esetében 11 perc, míg a **4** komplex esetében 54 perc, ez arra utal, hogy a **3** komplex termikus stabilitása jóval kisebb (2. táblázat).

2. táblázat A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexek felezési ideje különböző hőmérsékleteken.

T (°C)	3 $t_{1/2}$ (s)	4 $t_{1/2}$ (s)
10	1650	-
15	1200	4740
20	645	3210
25	390	1770
30	n.a.	870

A kataláz aktivitást acetonitrilben, 25 °C-on végeztük. A reakciókinetikai méréseket gázvolumetriás módszerrel, a keletkező dioxidigén térfogatának mérésén keresztül végeztük. A 24. ábrán a dioxidigén képződését láthatjuk a reakcióidő előrehaladtával. Ezen megfigyelések alapján elmondható, hogy a **4**-es komplex jóval reaktívabb, mint a **3**.



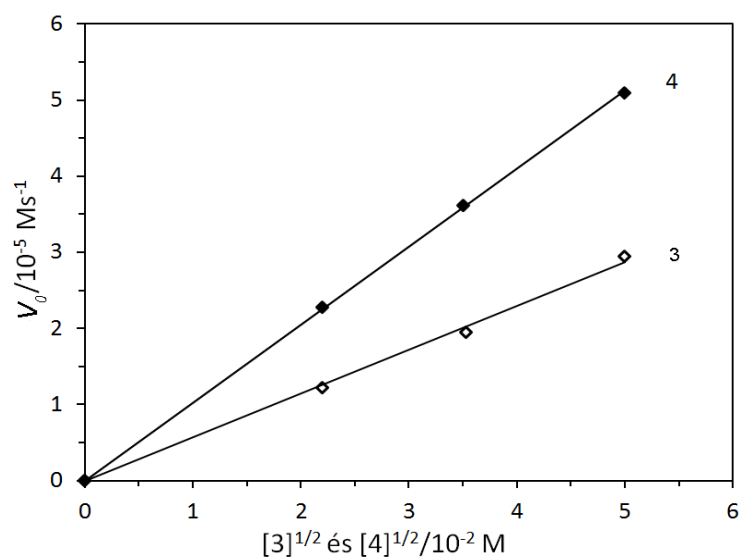
24. ábra A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexek által katalizált H_2O_2 bomlása során képződő dioxidigén mennyiségének időbeni változása. $[\mathbf{1} \text{ vagy } \mathbf{2}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$; MeCN.

A kezdeti sebesség értékei (azonos körülmények között) $V_0 = 2,95 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ (TOF = $0,65 \text{ min}^{-1}$) a **3** komplex esetében, míg $V_0 = 5,10 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ (TOF = $1,43 \text{ min}^{-1}$) a **4** esetében 25°C -on. Annak érdekében, hogy meghatározzuk a reakció rendűségét különböző szubsztrátum és katalizátor koncentráció mellett végeztük el a kísérleteket.

3. táblázat A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexek által katalizált hidrogén-peroxid bomlásának kinetikai adatai.

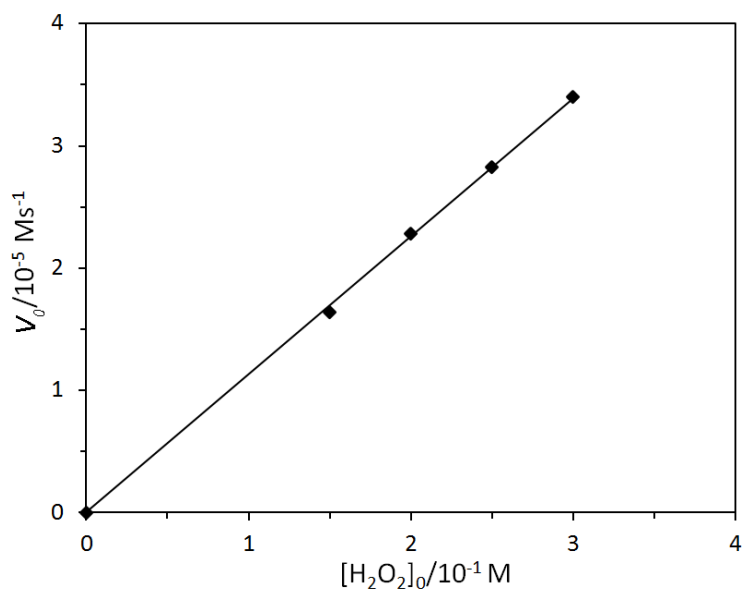
[1] 10^{-3} M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ M	T $^\circ\text{C}$	V_0 10^{-5} M s^{-1}	k_{cat} $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	0,2	25	1,22	2,73
2,5	0,2	25	1,95	2,76
5	0,2	25	2,95	2,95
[2] 10^{-3} M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ M	T $^\circ\text{C}$	V_0 10^{-5} M s^{-1}	k_{cat} $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	0,2	25	2,28	5,09
2,5	0,2	25	3,62	5,12
5	0,2	25	5,10	5,10
1	0,15	25	1,64	4,89
1	0,2	25	2,28	5,09
1	0,25	25	2,83	5,06
1	0,3	25	3,40	5,07

A szubsztrátum (H_2O_2) mennyiségét állandó értéken tartva a kezdeti sebesség lineárisan változik a katalizátor koncentráció négyzetgyökének függvényében [**3** vagy **4**] 0,5 ami mindkét komplex esetében $\frac{1}{2}$ -ed rendre utal, és arra enged következtetni, hogy az O-O kötés homolitikus hasadása során játszódik le reakció. (**25. ábra**)



25. ábra A kezdeti reakciósebesség értéke a komplexkoncentráció négyzetgyökének függvényében. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; MeCN.

A különböző hidrogén-peroxid koncentrációkkal elvégzett vizsgálatokból megállapítottuk, hogy a reakció elsőrendű a szubsztátumra nézve (**26. ábra**)



26. ábra A kezdeti reakciósebesség értéke a H_2O_2 koncentrációjának függvényében. $[\text{2}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; MeCN.

A részletes kinetikai mérések alapján a reakciósebesség a következőképpen írható fel:

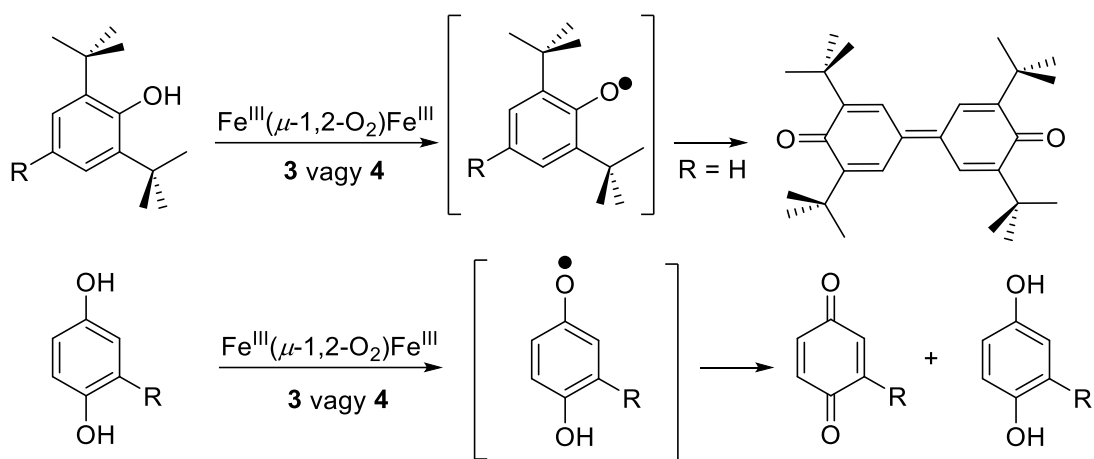
$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_{\text{cat}} \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\mathbf{3} \text{ vagy } \mathbf{4}]^{1/2} \quad (1)$$

ahol: k_{cat} – sebességi állandó

Az eredményekből meghatározhatjuk a katalízis sebességi állandóját k_{cat} ami a két komplex esetében a következőnek adódott $k_{\text{cat}} = 2,81 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ a **3** komplexre, valamint $k_{\text{cat}} = 5,06 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ a **4**-es komplex esetében.

3.1.2 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermedier vizsgálata HAT reakciókban

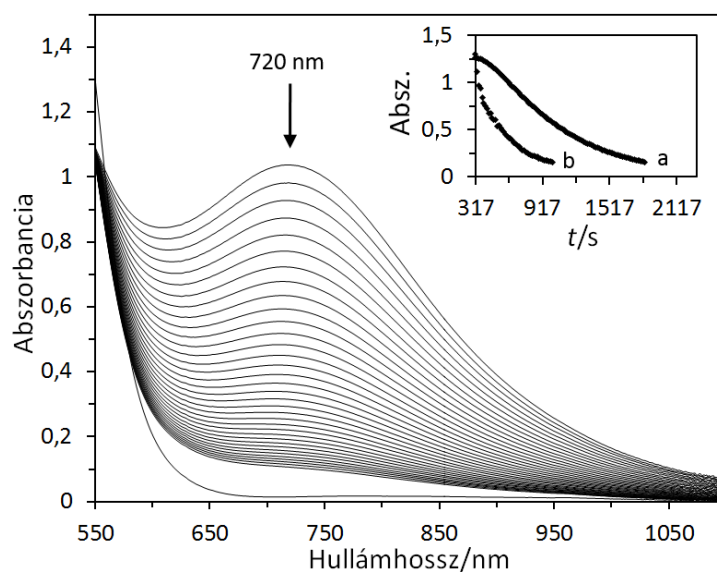
Kutatásunk során megvizsgáltuk a 2,6-di-*terc*-butil-fenol sztöchiometrikus O-H aktiválását a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexekkel. Ahhoz hogy direkt bizonyítékot találjunk a $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-1,2-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ részecske által történő O-H aktiválás folyamatára, a reakciókat különböző 2,6-di-*terc*-butil-fenol és 1,4-hidrokinon származékokkal végeztük el. A peroxo O-O kötés hasadása oxovas(IV) intermedierre enged következtetni, ami a hidrogén-atom transzfer reakciómechanizmust feltételez. A **3** és **4**-es komplex képes oxidálni a 2,6-di-*terc*-butil-fenolt amiből fenoxi intermedieren keresztül 3,3',5,5'-tetra-*terc*-butil-4,4'-difenokinon képződik, az 1,4-hidrokinon esetében pedig szemikininon intermedieren keresztül 1,4-benzokinon keletkezik (**27. ábra**) [73]. Ezen eredmények alapján megfogalmazódik a kérdés, hogy melyik aktív részecske vesz részt a mechanizmusban?



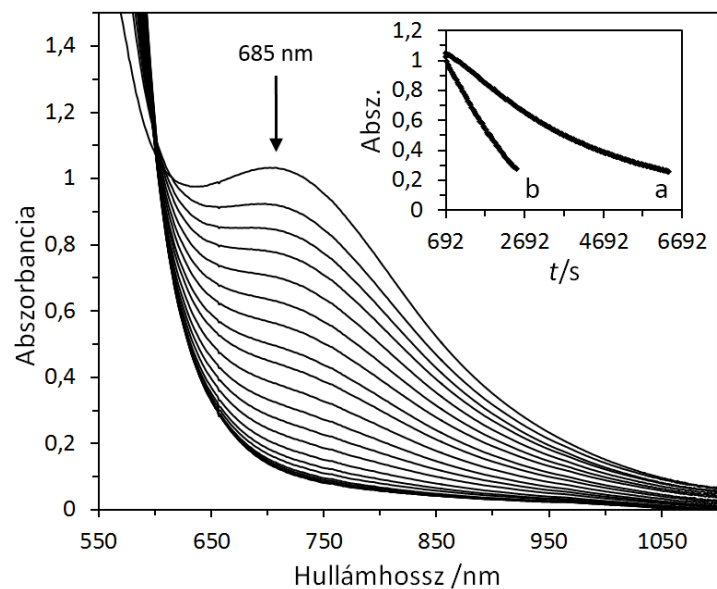
27. ábra Fenolok és hidrokinonok oxidációja ($\mu\text{-1,2-peroxo}$)-divas(III) komplexekkel.

A mechanizmus tisztázása érdekében részletes kinetikai vizsgálatokat végeztünk el mindkét szubsztrátum esetében, majd az eredményeket elméleti számításokkal is összevetettük. A felhasznált ($\mu\text{-1,2-peroxo}$)-divas(III) komplexek, vagyis a **3**, **4** spektroszkópiailag jól karakterizált intermedierek, abszorpciós sávjuk van a látható tartományban ($\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$ ($1360 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és $\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm}$ ($1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)). Az **1**-es és **2**-es prekursor komplexből *in situ* generálhatóak H_2O_2 -al acetonitrilben [74].

E tulajdonságnak köszönhetően az általunk végzett reakciók nagyon jól nyomon követhetők UV- VIS spektroszkópiás módszerrel. (28. ábra)



28. ábra A **3** intermedier UV- VIS abszorpciós sávjainak csökkenése 2,6-DTBPh oxidációja során. Beékelve: Az abszorbancia változása az idő függvényében 720 nm-en, (a) szubsztrátum nélkül (önbomlás), (b) 2,6-DTBPh szubsztrátum hozzáadása után. [3] = $0,5 \times 10^{-3}$ M; [2,6-DTBPh] = 0,1 M; T = 20 °C; MeCN; Δt = 45 s.



29. ábra A **4** intermedier UV- VIS abszorpciós sávjainak csökkenése 2,6-DTBPh oxidációja során. Beékelve: Az abszorbancia változása az idő függvényében, (a)

szubsztrátum nélkül (önbomlás), (b) 2,6-DTBPh szubsztrátum hozzáadása után. $[4] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[2,6\text{-DTBPh}] = 0,06 \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; MeCN ; $\Delta t = 150 \text{ s}$.

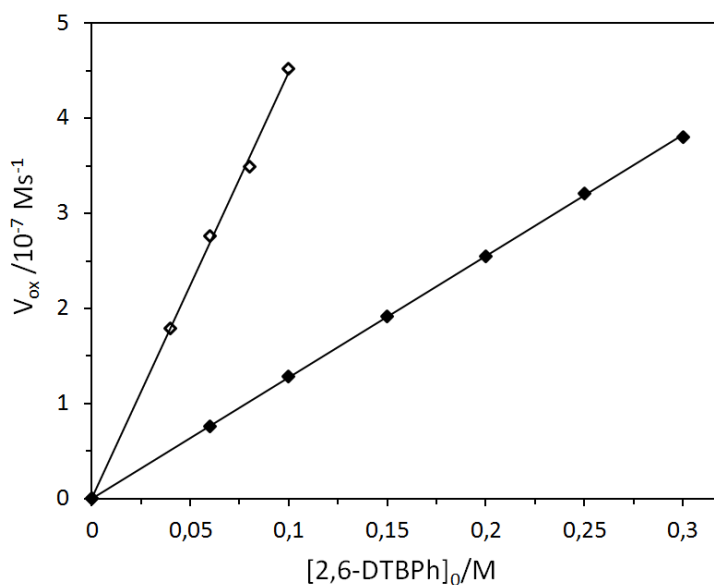
Mint ahogyan az előző két ábrán láthattuk, az oxidációs reakciót indirekt módon követtük a peroxo-divas(III) intermediereken keresztül. A méréseket MeCN -ben végeztük 10, 15, 20, 25 $^\circ\text{C}$ -on dioxidigén atmoszférában. A számolások során tekintettel kell lennünk a képződő peroxo-divas(III) intermedierek önbomlására (V_0), amit figyelembe véve a reakció sebességi egyenlete a következőképpen írható fel :

$$V_i = V_0 + V_{ox} \quad (2)$$

$$V_{ox} = k_{ox}[3 \text{ vagy } 4]^x [2,6\text{-DTBPh}]^y \quad (3)$$

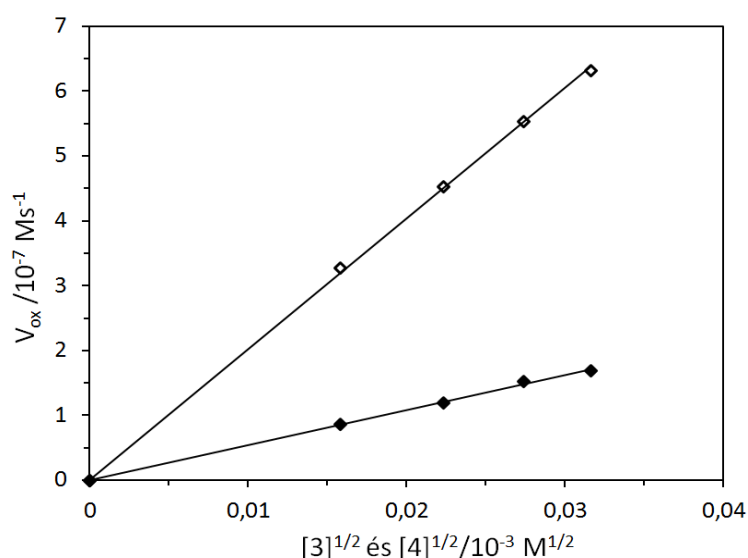
ahol: V_i – kezdeti sebesség, V_0 – önbomlás, V_{ox} – reakció sebesség, k_{ox} –sebességi állandó

Az egyes reaktánsok részrendjének megállapításához pszeudo-elsőrendű körülményeket alkalmazva, különböző szubsztrátum és komplex koncentrációk mellett végeztük el a reakciót. A kezdeti sebesség módszerét alkalmaztuk, a szubsztrátum részrendjének meghatározásához. A szubsztrátum koncentráció függvényében ábrázolva a reakciósebességet, a kapott pontokra egy egyenes illeszthető, ez arra utal, hogy a szubsztrátumra nézve első rendű a reakció ($y = 1$). (30. ábra).



30. ábra A reakciósebesség (V_{ox}) változása a 2,6-DTBPh kiindulási koncentrációjának függvényében MeCN-ben, a **3** ($\square$) vagy **4** ($\blacksquare$) komplex esetében. $[3 \text{ vagy } 4] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $T = 20^\circ \text{C}$; MeCN.

A komplexek részrendjének meghatározásához a méréseket különböző fém koncentrációk mellett végeztük el. Ábrázolva a reakciósebességet a komplexek koncentrációjának függvényében egy telítési görbét kapunk. Ha ábrázoljuk a reakciósebességet a komplex koncentrációk négyzetgyökének a függvényében a kapott pontokra egyenes illeszthető, ez arra utal, hogy a komplexekre nézve a reakció részrendje $\frac{1}{2}$ ($x = 1/2$). A komplex részrendje a (μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermedier disszociációjára utal, ami az O-O kötés homolitikus hasadása során játszódik le. (**31. ábra**).



31. ábra A reakciósebesség (V_{ox}) változása a **3** ($\square$) vagy **4** ($\blacksquare$) komplex koncentráció négyzetgyökének függvényében MeCN-ben. $[2,6\text{-DTBPh}]_0 = 0,1 \text{ M}$; $T = 20^\circ \text{C}$.

Miután meghatároztuk az egyes részrendeket kiszámoltuk a reakciósebességi állandó értékét. A **4. táblázat**ban láthatóak a reakciókinetikai adatok. Összehasonlítva a sebességi állandókat elmondható, hogy a 2,6-DTBPh oxidációjában a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) komplex 4-szer reaktívabb, mint a $\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**).

4. táblázat $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**)

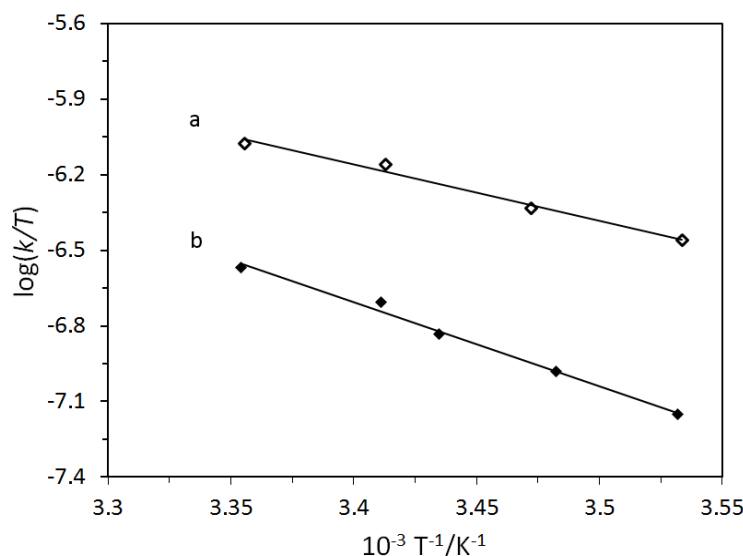
komplexszel történő 2,6-DTBPh oxidációs reakciójának kinetikai adatai.

[1] 10^{-3} M	[3] 10^{-3} M	[2,6-DTBPh] M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ 10^{-3} M	T (°C)	V_0 10^{-7} M s^{-1}	V_i 10^{-7} M s^{-1}	V_{ox} 10^{-7} M s^{-1}	k_{ox} $10^{-4} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$
1	0,5	0,1	4	20	6,61	11,13	4,52	2,02
1	0,5	0,08	4	20	6,61	10,1	3,49	1,95
1	0,5	0,06	4	20	6,61	9,37	2,77	2,06
1	0,5	0,04	4	20	6,61	8,40	1,79	2,01
0,5	0,25	0,1	2	20	4,11	7,38	3,27	2,07
1	0,5	0,1	4	20	6,61	11,13	4,52	2,02
1,5	0,75	0,1	6	20	11,62	17,14	5,52	2,02
2	1	0,1	8	20	14,04	20,37	6,32	2,00
1	0,5	0,1	4	10	0,90	3,10	2,20	0,98
1	0,5	0,1	4	15	1,80	4,80	3,00	1,34
1	0,5	0,1	4	20	6,61	11,13	4,52	2,02
1	0,5	0,1	4	25	11,30	16,90	5,60	2,50

[2] 10^{-3} M	[4] 10^{-3} M	[2,6-DTBPh] M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ 10^{-3} M	T (°C)	V_0 10^{-7} M s^{-1}	V_i 10^{-7} M s^{-1}	V_{ox} 10^{-7} M s^{-1}	k_{ox} $10^{-5} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$
1	0,5	0,06	4	20	1,39	2,15	0,76	5,68
1	0,5	0,1	4	20	1,39	2,67	1,29	5,75
1	0,5	0,15	4	20	1,39	3,30	1,92	5,71
1	0,5	0,2	4	20	1,39	3,93	2,55	5,69
1	0,5	0,25	4	20	1,39	4,59	3,21	5,73
1	0,5	0,3	4	20	1,39	5,19	3,81	5,67
0,5	0,25	0,1	2	20	0,47	1,33	0,86	5,42
1	0,5	0,1	4	20	1,39	2,58	1,19	5,31
1,5	0,75	0,1	6	20	2,34	3,87	1,53	5,57
2	1	0,1	8	20	2,81	4,50	1,69	5,33
1	0,5	0,1	4	10	0,29	0,74	0,45	1,99
1	0,5	0,1	4	14	0,47	1,14	0,67	3,00
1	0,5	0,1	4	18	1,25	2,21	0,96	4,28
1	0,5	0,1	4	20	1,39	2,67	1,29	5,75
1	0,5	0,1	4	25	2,13	3,93	1,79	8,02

Az aktiválási paraméterek meghatározásához különböző hőmérsékleteken végeztük el a reakciókat, a k_{ox} értékeket az előzőekben leírt módon határoztuk meg. Az Arrhenius és

Eyring összefüggés lineárisnak adódott (32. ábra). Ezek alapján az aktiválási paramétereket az alábbi egyenletek felhasználásával határoztuk meg.



32. ábra A 2,6-DTBPh oxidációs reakciójának *Eyring* diagramja; 3 (□) vagy 4 (■).

$$E_A = 2,303 R \frac{d \lg k}{d (T^{-1})} \quad (4)$$

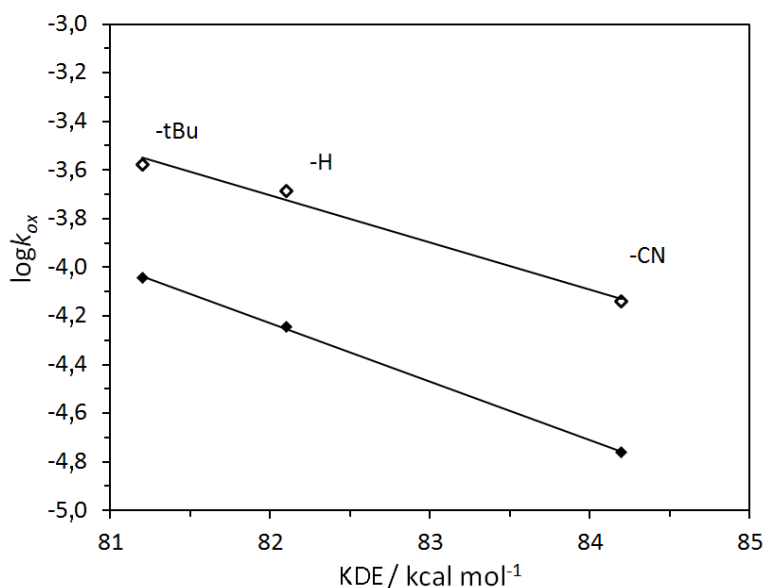
$$\Delta H^\ddagger = 2,303 R \frac{d \lg(k T^{-1})}{d (T^{-1})} \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = 4,573 \lg(k T^{-1}) - 49,17 + E_A T^{-1} \quad (6)$$

ahol: E_A – aktiválási energia, R – egyetemes gázállandó, k – reakciósebességi állandó, $\Delta H^\ddagger$ - aktiválási entalpia, T – hőmérséklet, $\Delta S^\ddagger$ - aktiválási entrópia

A reakciókinetikai paraméterek a 3 és 4-es komplexre a 20 °C-on a következők: $k_{\text{ox}} = 20,2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 43 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -171 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, és $k_{\text{ox}} = 5,75 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 64 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -108 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A számolt értékek alapján megállapítható, hogy az aktiválási entrópia ($\Delta S^\ddagger$) nagy negatív értéke asszociatív mechanizmusra utal.

Ábrázolva a $\log k_{\text{ox}}$ értékeket az O-H kötés erősségének függvényében (KDE) lineáris összefüggést kapunk, amely arra utal, hogy H-atom transzfer játszódik le és ez a sebesség meghatározó lépés a reakció során (33. ábra, 5. táblázat). Ez az összefüggés is a HAT mechanizmust erősíti meg.



33. ábra A logaritmus k_{ox} az O-H kötés erősségének (KDE) függvényében különböző *para*-szubsztituált 2,6-DTBPh származékok esetében (0,06 M); **3** (□) vagy **4** (■);
T = 20 °C; MeCN.

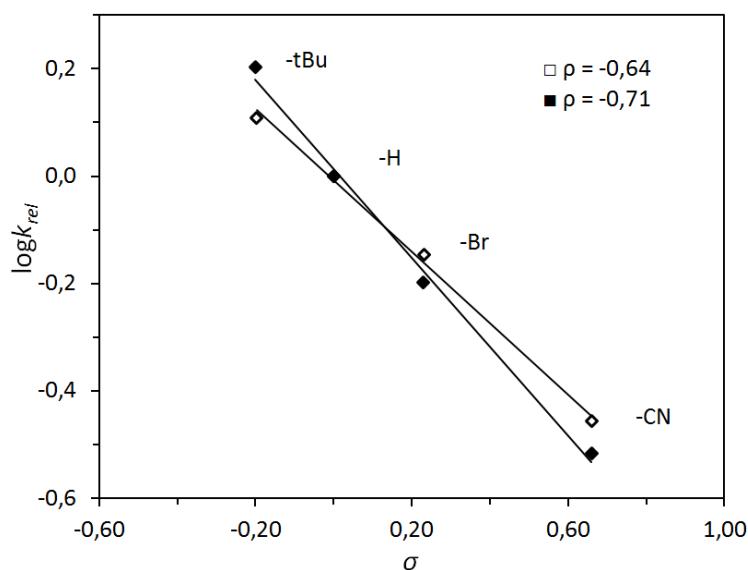
5. táblázat A sebességi állandók (k_{ox}) különböző *para*-szubsztituált 2,6-DTBPh származékokra, valamint a hozzá tartózó szubsztituens állandók (σ), illetve KDE értékek [84].

Szubsztrátum	[3]	[4]	σ	KDE kcal mol ⁻¹
	k_{ox} 10 ⁻⁴ M ^{-1/2} s ⁻¹	k_{ox} 10 ⁻⁴ M ^{-1/2} s ⁻¹		
2,4,6-tri- <i>terc</i> -butil-fenol	2,65	0,90	-0,23	81,2
2,6-di- <i>terc</i> -butil-fenol	2,06	0,57	0	82,3
4-bromo-2,6-di- <i>terc</i> -butil-fenol	1,47	0,36	0,23	
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxi-benzonitril	0,72	0,17	0,78	84,2

Ezt támasztja alá a kinetikus izotóp effektus (*KIE*) értéke is, ami a 2,6-DTBPh **3** komplexszel történő oxidációja során 1,78-nak adódott.

A *Hammett* összefüggést úgy kaptuk meg, hogy különböző *para*-szubsztituált elektronszívó, elektronküldő csoportot tartalmazó 2,6-DTBPh származékokkal végeztük az oxidációs reakciókat, ahol a relatív reakciósebesség (k_{rel}) logaritmusát ábrázoltuk a

szubsztituens állandók (σ) függvényében. Ábrázolva ezeket a pontokat egy lineáris összefüggést kapunk. (34. ábra, 5. táblázat)



34. ábra Hammett összefüggések a *para*-szubsztituált 2,6-DTBPh származékok esetében; **3** (□) vagy **4** (■).

A *para*-szubsztituált 2,6-DTBPh származékok esetében az elektronküldő csoportok növelik a reakció sebességét, ami arra utal, hogy az oxidálószer elektrofil jellegű mind a két komplex esetben ($\rho = -0,67$ és $-0,71$ a **3** és **4**-es komplex esetében).

A következőkben vizsgáltuk az 1,4-hidrokinon és különböző meta-szubsztituált származékainak oxidációs reakcióját a fent említett **3** és **4** komplexekkel. A részletes reakciókinetikai vizsgálatokban szubsztrátumként 2-klór-1,4-hidrokinont használtunk. A reakciókat indirekt módon UV-VIS spektroszkópiás módszerrel követtük nyomon, hasonlóan, mint a 2,6-DTBPh vizsgálata során. Ebben az esetben az oldószer acetonitril, a hőmérséket pedig 0, 5, 10, 15 °C volt. Az alacsonyabb hőmérséklettartományra azért volt szükség, mert a reaktívabb hidrokinon esetében sokkal gyorsabban megy végbe az oxidációs reakció, ez indokolta a 2-klór-1,4-hidrokinon választását is.

Az egyes reaktánsok részrendjének megállapításához pszeudo-elsőrendű körülmények között, különböző szubsztrátum és komplex (**6. táblázat**) koncentrációk mellett végeztük el a reakciót.

6. táblázat $\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexszel történő $\text{H}_2\text{Q-Cl}$ oxidációs reakciójának kinetikai adatai.

[1] 10^{-3} M	[3] 10^{-3} M	[H ₂ Q-Cl] 10^{-2} M	T °C	V _i 10^{-4} M s^{-1}	k _{ox} $\text{M}^{-1/2}\text{s}^{-1}$
1	0,5	1	5	0,85	0,38
1	0,5	1,5	5	1,21	0,36
1	0,5	2	5	1,80	0,40
1	0,5	2,5	5	2,31	0,41
0,75	0,375	1	5	0,70	0,36
1	0,5	1	5	0,85	0,38
1,5	0,75	1	5	1,06	0,39
2	1	1	5	1,19	0,38
1	0,5	1	0	0,57	0,26
1	0,5	1	5	0,85	0,38
1	0,5	1	10	1,10	0,49
1	0,5	1	15	1,41	0,63

[2] 10^{-3} M	[4] 10^{-3} M	[H ₂ Q-Cl] 10^{-2} M	T °C	V _i 10^{-4} M s^{-1}	k _{ox} $\text{M}^{-1/2}\text{s}^{-1}$
0,75	0,375	1	5	0,11	0,06
1	0,5	1	5	0,13	0,06
1,5	0,75	1	5	0,17	0,06
2	1	1	5	0,19	0,06
1	0,5	1	5	0,13	0,06
1	0,5	1,5	5	0,19	0,06
1	0,5	2,0	5	0,24	0,05
1	0,5	2,5	5	0,31	0,06
1	0,5	1	0	0,09	0,04
1	0,5	1	5	0,13	0,06
2	0,5	1	10	0,22	0,10
3	0,5	1	15	0,31	0,14

A reakciósebesség egyenlete hasonlóan írható fel, mint a 2,6-DTBPh esetében. Ebben az esetben a képződő peroxo-divas(III) intermedierek termikus stabilitása nagy ezért az önbomlás (V_0) elhanyagolható mértékű. Ezt figyelembe véve az egyenlet így egyszerűsödik.

$$V_i = V_0 + V_{ox} \quad (7)$$

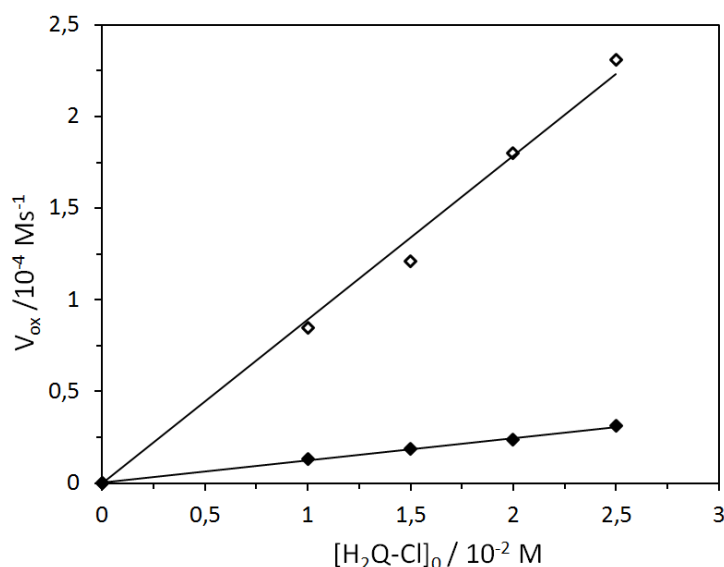
$$V_0 \sim 0$$

$$V_i \sim V_{ox}$$

$$V_{ox} = k_{ox}[\mathbf{3} \text{ vagy } \mathbf{4}]^x [H_2Q - Cl]^y \quad (8)$$

ahol: V_i – kezdeti sebesség, V_0 – önbomlás, V_{ox} – reakció sebesség, k_{ox} – sebességi állandó

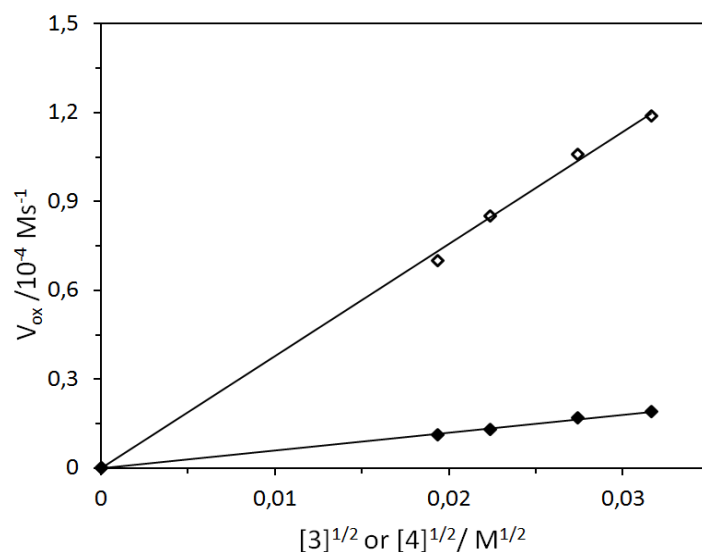
A kezdeti sebesség módszerét alkalmaztuk a szubsztrátum részrendjének meghatározásához. A szubsztrátum koncentráció függvényében ábrázolva a reakciósebességet, a kapott pontokra egy egyenes illeszthető, ez arra utal, hogy a szubsztrátumra nézve első rendű a reakció ($y = 1$). (35. ábra)



35. ábra A reakciósebesség (V_{ox}) változása a H_2Q-Cl kiindulási koncentrációjának függvényében MeCN-ben, a **3** (□) vagy **4** (■) komplex esetében. [**3** vagy **4**] = $0,5 \times 10^{-3}$ M; $T = 5^\circ C$; MeCN.

A komplex részrendjének meghatározásához a méréseket különböző fém koncentráció mellett végeztük el. Ábrázolva a reakciósebességet a komplex koncentrációjának függvényében egy telítési görbét kapunk. Ha ábrázoljuk a reakciósebességet a komplex

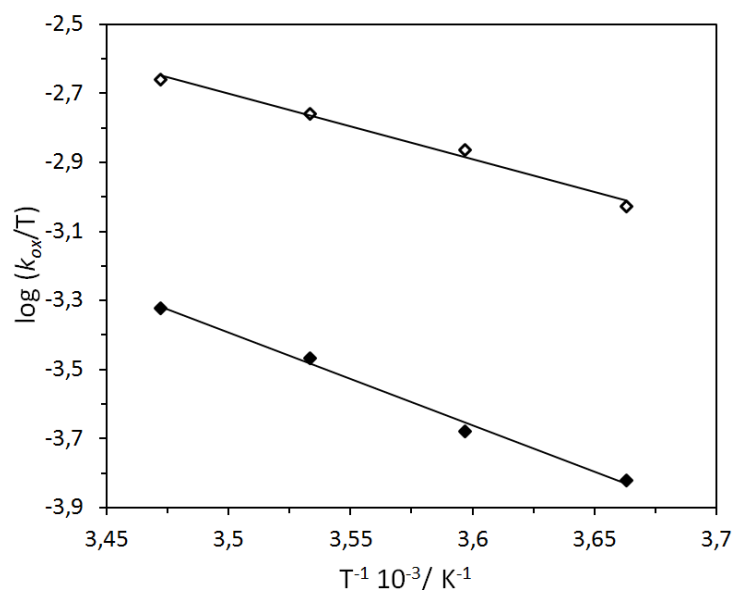
koncentráció négyzetgyökének a függvényében a kapott pontokra egyenes illeszthető, ez arra utal, hogy a komplexre nézve a reakciórend $\frac{1}{2}$ ($x = 1/2$). (36. ábra)



36. ábra A reakciósebesség (V_{ox}) változása a **3** (□) vagy **4** (■) komplex koncentráció négyzetgyökének függvényében MeCN-ben. $[H_2Q-Cl]_0 = 1 \times 10^{-2}$ M; $T = 5$ °C.

Miután meghatároztuk az egyes részrendeket kiszámoltuk a reakciósebességi állandókat. A **6. táblázatban** láthatóak a teljes reakciókinetikai adatok. Összehasonlítva a sebességi állandókat a klór-hidrokinon esetében elmondható, hogy a **3** peroxo-divas(III) intermedier 6-szor reaktívabb, mint a **4**-es intermedier.

Az aktiválási paraméterek meghatározásához különböző hőmérsékleteken végeztük el a reakciókat, a k_{ox} értékeket az előzőekben leírt módon határoztuk meg. Az *Arrhenius* és *Eyring* összefüggés ebben az esetben is lineárisnak adódott (**37. ábra**). Ezek alapján az aktiválási paramétereket a fenti egyenletek felhasználásával határoztuk meg.



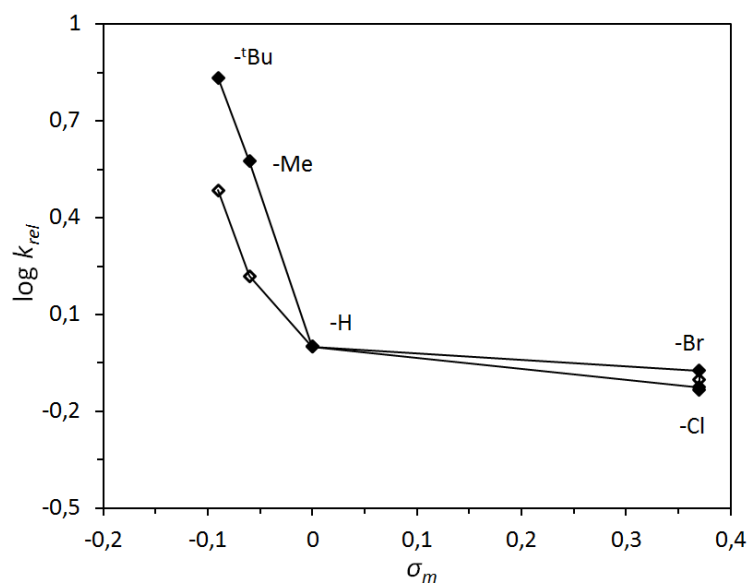
37. ábra A H_2Q-Cl oxidációs reakciójának *Eyring* diagramja; **3** (□) vagy **4** (■).

[**3** vagy **4**] = $0,5 \times 10^{-3}$ M; [H_2Q-Cl] $_0$ = 1×10^{-2} M; MeCN.

A reakciókinetikai paraméterek a **3** és **4**-es komplexre 5 °C-on a következők:

$k_{ox} = 0,38 \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -121 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, és $k_{ox} = 0,06 \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Az aktiválási entrópia ($\Delta S^\ddagger$) nagy negatív értéke asszociatív mechanizmusra utal. A reaktivitásbeli különbség a ligandumon található metil csoporttal magyarázható, amely növeli az elektronsűrűséget a vas centrumon, ezáltal csökkentve a **4**-es komplex elektrofil karakterét.

Ezek után különböző elektronszívó, elektronszállító csoportot tartalmazó hidrokinon származékokkal végeztük az oxidációs reakciókat, ahol a relatív reakciósebesség (k_{rel}) logaritmusát ábrázoltuk a szubsztituens állandók (σ) függvényében. Megfigyelhető volt, hogy az elektronszállító csoportok jócskán megnövelik a reakció sebességét, ami az oxidálószer elektrofil jellegére utal. A *Hammett* összefüggés nemlineáris jellege a két O-H csoportnak a szubsztituenshez viszonyított különböző pozíciójával magyarázható (**38. ábra**). Hasonló összefüggés látható a $[(TMC)Fe^{IV}=O]^{2+}$ (TMC = 1,4,8,11-tetrametill-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán) által katalizált hidrokinon oxidációs reakciójában, melyet Wonwoo és társai írtak le 2008-ban [78].

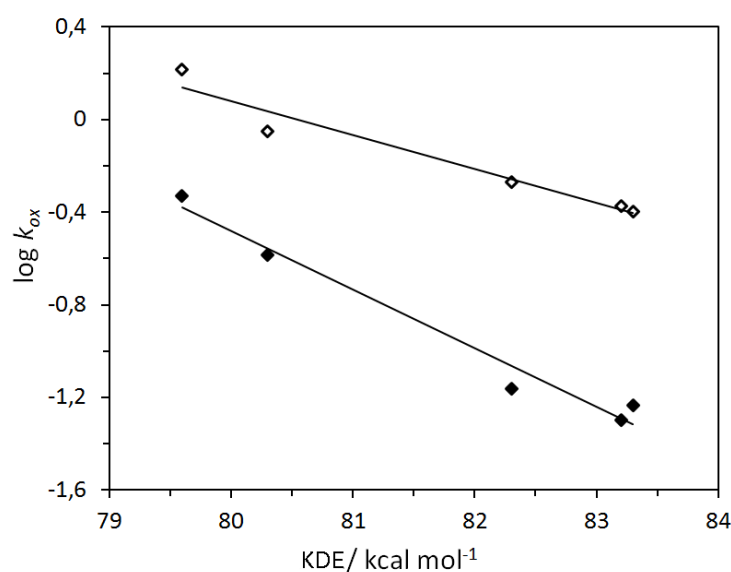


38. ábra Hammett összefüggések a szubsztituált H₂Q származékok esetében;
3 (□) vagy 4 (■).

Ábrázolva a $\log k_{ox}$ értékét a különböző O-H kötés erősség függvényében (KDE) a hidrokinonok esetében egy lineáris összefüggést kapunk, amelyben a relatív sebesség csökken az O-H kötés erősségének növekedésével. Az általunk kapott egyenesek meredeksége -0,15 és -0,25 a **3** és **4**-es komplexre, ez arra utal, hogy hidrogén atom absztrakciós mechanizmus szerint játszódik le a reakció (**39. ábra**, **6. táblázat**).

7. táblázat A sebességi állandók (k_{ox}) különböző szubsztituált H₂Q származékokra, valamint a hozzá tartozó szubsztituens állandók (σ), illetve KDE értékek [78].

H ₂ Q-X	[3]	[4]	σ	KDE kcal mol ⁻¹
	k_{ox} M ^{-1/2} s ⁻¹	k_{ox} M ^{-1/2} s ⁻¹		
^t Bu	1,16	0,33	-0,09	79,6
Me	0,63	0,18	-0,06	80,3
H	0,38	0,05	0	82,3
Cl	0,28	0,04	0,37	83,3
Br	0,30	0,04	0,37	83,2



39. ábra A logaritmus k_{ox} az O-H kötés erősségének (KDE) függvényében különböző szubsztituált H₂Q származékok esetében (0,01 M); **3** (□) vagy **4** (■);
T = 5 °C; MeCN.

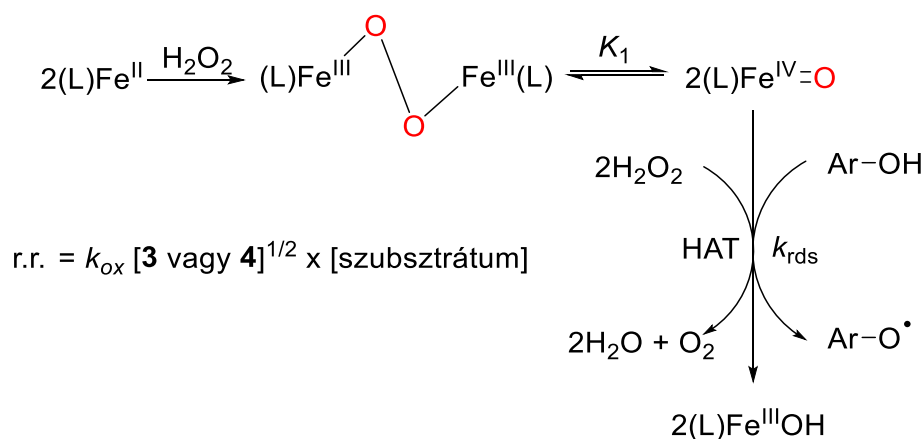
A KDE összefüggéseket vizsgálva hasonló eredményt kaptak Wonwoo és társai 2008-ban [(TMC)Fe^{IV}=O]²⁺ katalizált hidrokinonok oxidációs reakcióiban, az általuk kapott érték -0,26 volt [78]. Lau és társa transz-[(TMC)Ru^{VI}(O)₂]²⁺ komplex reaktivitását vizsgálták hidrokinonok oxidációs reakcióiban az általuk kapott érték -0,27 [79]. Goldberg és társai [(Cz)Mn^V(O)] (-0,39) és [(TMC)Fe^{IV}=O(X)]ⁿ⁺ (-0,36 és -0,55 az X függvényében) komplexeket vizsgálták fenolok oxidációs reakcióiban [80].

További bizonyíték a H-atom absztrakciós mechanizmusra a kinetikus izotóp effektus (KIE) értéke. A fentiekben vizsgált reakcióban a KIE értéke 2,9 és 2,3-nak adódott a **3** és **4**-es komplex esetében, ezek az értékek megerősítik, hogy az O-H kötés hasítása a sebesség-meghatározó lépésben történik hidrogén atom absztrakciós mechanizmuson keresztül. Összehasonlítva a 2,6-DTBPh és a H₂Q-Cl [Fe₂(μ-O₂)(PBI)₄(CH₃CN)₂]²⁺ (**3a**) és [Fe₂(μ-O₂)(MePBI)₄(CH₃CN)₂]²⁺ (**4**) komplexekkel történő oxidációs reakcióit elmondhatjuk, hogy mindkét reakció HAT mechanizmuson keresztül játszódik le. Alapvető különbségként a **3**-as komplex nagyobb reaktivitása figyelhető meg mind két reakció esetén, ami a ligandum szubsztituáltságától függ (**8. táblázat**). A reakciókinetikai paramétereket figyelembe véve a **40. ábrán** látható mechanizmust feltételezzük. A prekursor vas(II) komplexből H₂O₂-al gyorsan képezhető a Fe^{III}(μ-1,2-O₂)Fe^{III}

intermedier, amelyből az O-O homolitikus hasadása során $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ képződik, erre bizonyíték a komplexfüggés során kapott részrend ami $\frac{1}{2}$ -nek adódott. A következő lépésben történik az O-H kötés aktiválása, ami HAT mechanizmuson keresztül valósul meg, ez a sebesség-meghatározó lépés a reakció során.

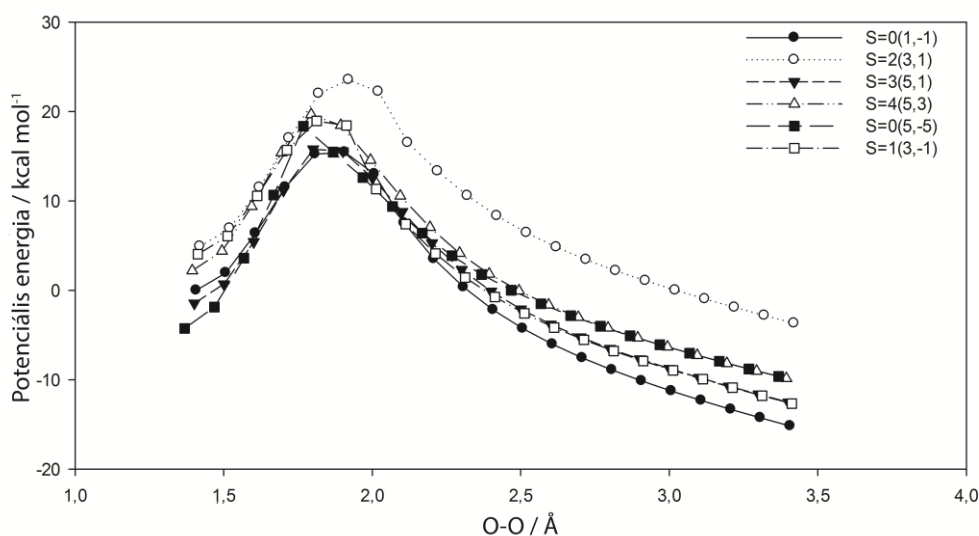
8. táblázat A **3** és **4**-es komplexre kapott kinetikai adatok összehasonlítása [73].

szubsztrátum	komplex	
-	3	4
$t_{1/2}$ (s)	645	3210
2,6-DTBPh		
k_{ox} ($10^{-5} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$)	20,22	5,75
$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol $^{-1}$)	43	64
$\Delta S^\ddagger$ (J mol $^{-1} \text{ K}^{-1}$), T = 20 °C	-171	-108
ρ	-0,67	-0,71
<i>KIE</i>	1,78	
H₂Q-Cl		
k_{ox} ($\text{M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$)	0,62	0,059
$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol $^{-1}$)	36	51
$\Delta S^\ddagger$ (J mol $^{-1} \text{ K}^{-1}$), T = 5 °C	-121	-83
<i>KIE</i>	2,9	2,3



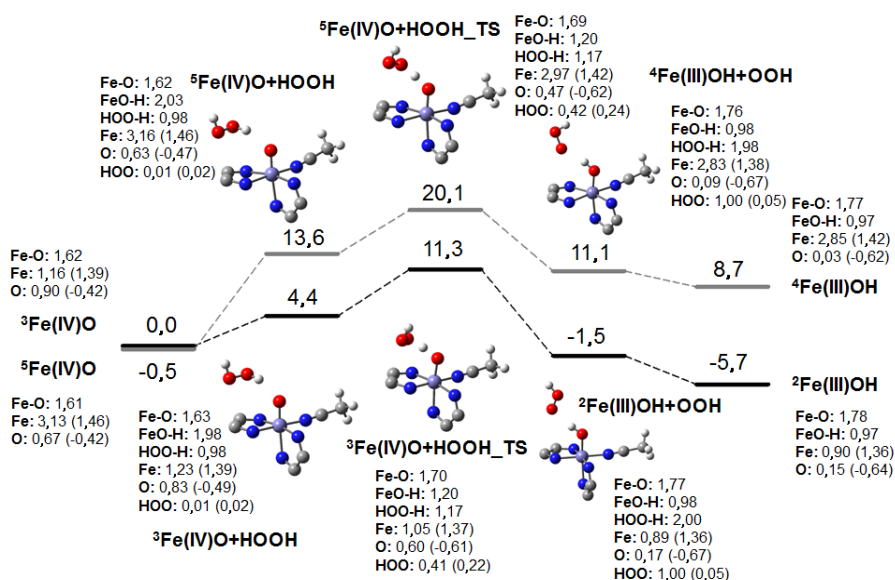
40. ábra A kataláz reakció, valamint a 2,6-DTBPh és a H₂Q-X oxidációs reakciójának javasolt reakciómechanizmusa a Fe₂(μ-O₂)(PBI)₄(CH₃CN)₂²⁺ (**3**) és [Fe₂(μ-O₂)(MePBI)₄(CH₃CN)₂]²⁺ (**4**) komplexek jelenlétében.

A továbbiakban elméleti számításokkal próbáltuk megerősíteni a reakciókinetikai mérések alapján kapott eredményeinket. Az első lépés a geometria optimalizálása volt, ami 12 lehetséges szimmetrikus hasadást tesz lehetővé a Fe^{III}(μ-1,2-O₂)Fe^{III} komplex részére. Ezen optimalizált energiaértékek az F1. táblázatban (**F1. táblázat, Függelék**) vannak összefoglalva. A DFT számításokat Gaussian 09 softwer csomaggal végezték. A geometriai optimalizálást B3LYP-D3/6-31G(d,p) metóddal számolták a Fe ionok esetében B3LYP-D3/6-311++G(2df,p) metódot használtak. A végső energiák korrekciókat tartalmaznak melyeket B3LYP-D3(BJ) metóddal számoltak ki.

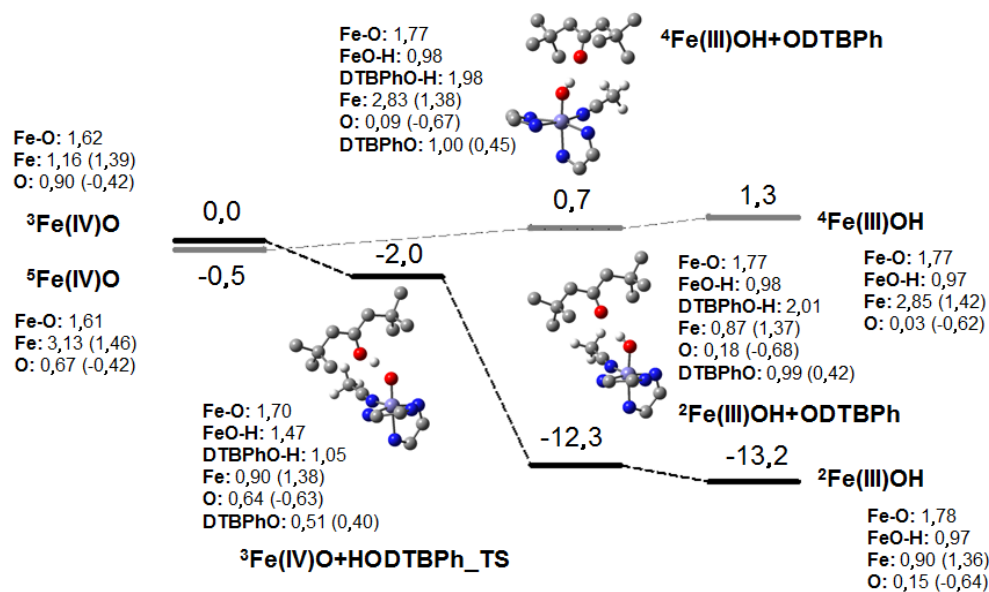


41. ábra A potenciális energia értéke az O-O kötőhossz függvényében

A következő lépésben DFT számításokat végeztünk el mind a kataláz reakcióra, mind a HAT mechanizmuson keresztül végbemenő 2,6-DTBPh reakcióra, amelyek értékei a **F2. táblázatban** láthatóak (**F2. táblázat, Függelék**). Mindkét esetben $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ -n keresztül történik az oxidációs reakció és az alacsony spin állapot kedvezményezett mindkét esetben. A kataláz reakció esetében az $S = 2$ átmeneti állapot potenciális energiája közel 9 kcal mol⁻¹ értékkel nagyobb, mint az $S = 1$ átmeneti állapoté, ami azt jelenti, hogy a kedvezményezett reakcióút az $S = 1$ átmeneti állapoton keresztül valósul meg (**42. ábra**). Ez jó egyezést mutat a geometriai paraméterekkel. A 2,6-DTBPh esetében is a $S = 1$ spin állapot a kedvezményezett a reakció szempontjából (**43. ábra**).



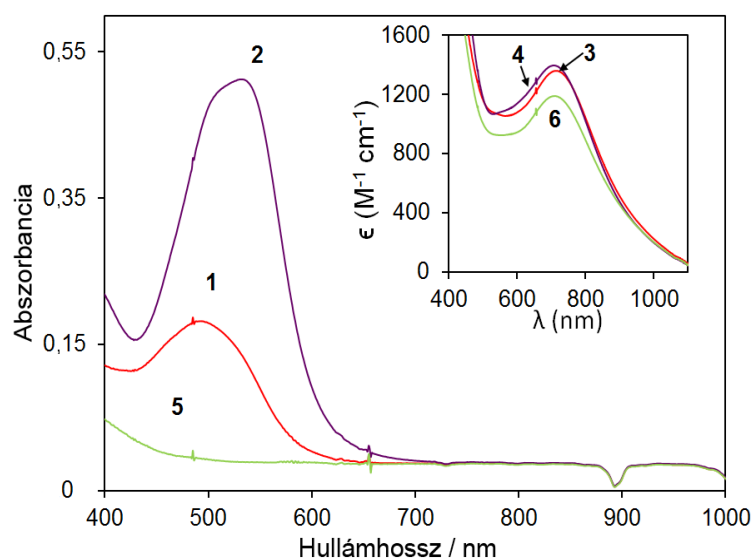
42. ábra A kataláz folyamatra számolt gátak és szabadenergia értékek (kcal/mol). A kötések hossza Å-ben van megadva



43. ábra A 2,6-DTBPh oxidációs reakciójára számolt gátak és szabadenergia értékek (kcal/mol). A kötések hossza Å-ben van megadva

3.1.3 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ intermedierek jellemzése, reaktivitásának vizsgálata *Baeyer-Villiger* reakcióban

A ciklikus ketonok *Baeyer-Villiger* típusú oxidációs reakciói előtt vizsgáltuk a $(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo})\text{-divas(III)}$ intermedierek spektrális tulajdonságait és stabilitását. Az **1** és **2**-es komplexet feloldva MeCN-ben, az oldathoz H_2O_2 adunk szobahőmérsékleten, egy gyors színváltozást figyelhetünk meg vörösből zöldre ($\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1360 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és $\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Hasonló spektrális jellemzők figyelhetők meg a **6** intermedier esetében is ($\lambda_{\text{max}} = 705 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), amit szintén H_2O_2 -al képezünk az **5**-ös komplexből (**44. ábra**).



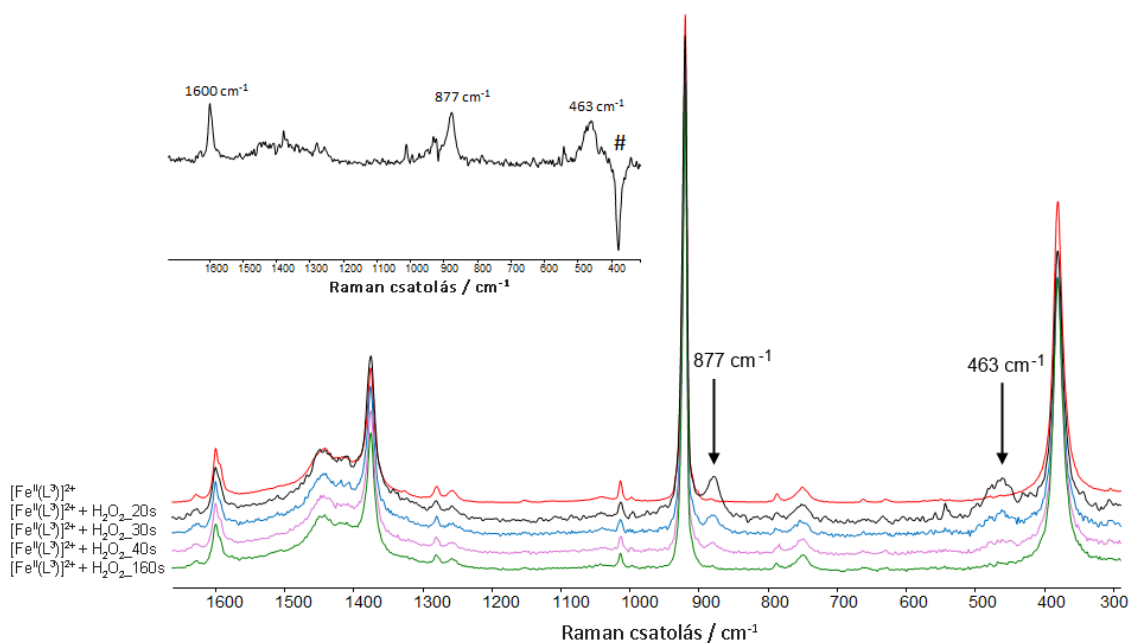
44. ábra A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MePBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**5**) komplexekből generált peroxo-intermedierek $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**6**) UV-VIS abszorpciós spektrumai. [**1** vagy **2** vagy **5**] = 10^{-3} M , [H_2O_2] = $4 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, MeCN-ben.

A **6**-os intermedier képződési kinetikájából meghatározott sebességi állandó $k = 6,54 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**9. táblázat**) hasonló értéket mutat a másik két intermedier **3**, **4** ($5,38 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $6,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). A rezonancia Raman mérések a **6** intermedier esetében $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ -en történtek. A 877 cm^{-1} a $\nu(\text{O-O})$ és 463 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-O})$ kötéshez rendelhetőek (**45. ábra**).

9. táblázat A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ (5) kinetikai adatai

Kísérletek száma	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (10^{-3} M)	[5] (10^{-3} M)	T ($^{\circ}\text{C}$)	V_i (10^{-6} M s $^{-1}$)	k (M $^{-1}$ s $^{-1}$)
1	1,5	0,50	20	4,75	6,33
2	2	0,50	20	6,81	6,81
3	3	0,50	20	9,80	6,53
4	4	0,50	20	13,7	6,85
5	5	0,50	20	17,0	6,80
6	10	0,50	20	29,3	5,86
7	10	0,33	20	23,1	7,00
8	10	0,75	20	53,3	7,11
9	10	1,00	20	55,8	5,58

átlag, 6,54

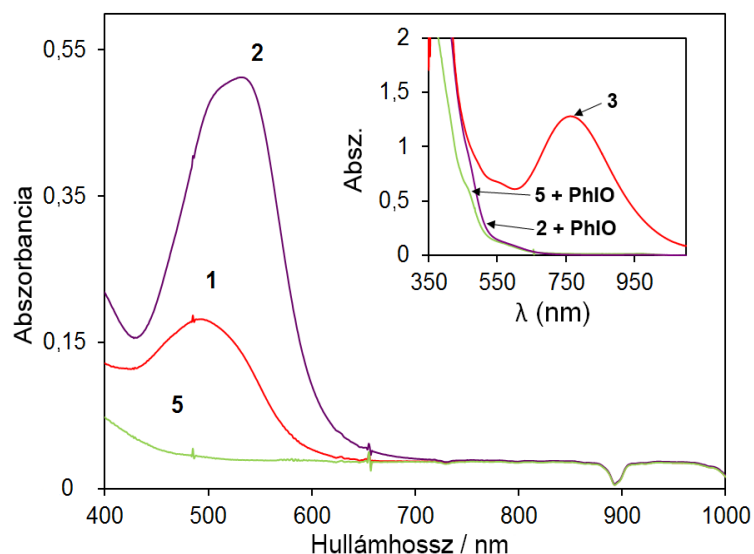
**45. ábra** A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ rezonancia Raman spektruma MeCN-ben

A **3** (**1**/H₂O₂), **4** és **6**-os komplexek felezési ideje ($t_{1/2}$) 1200 s, 4740 s és 400 s 15 °C-on, ami azt mutatja, hogy a **6**-os komplex termikus stabilitása sokkal kisebb a **3** (**1**/H₂O₂) és **4**-es komplexekhez képest (**10. táblázat**).

10. táblázat A peroxo-intermedierek felezési ideje:

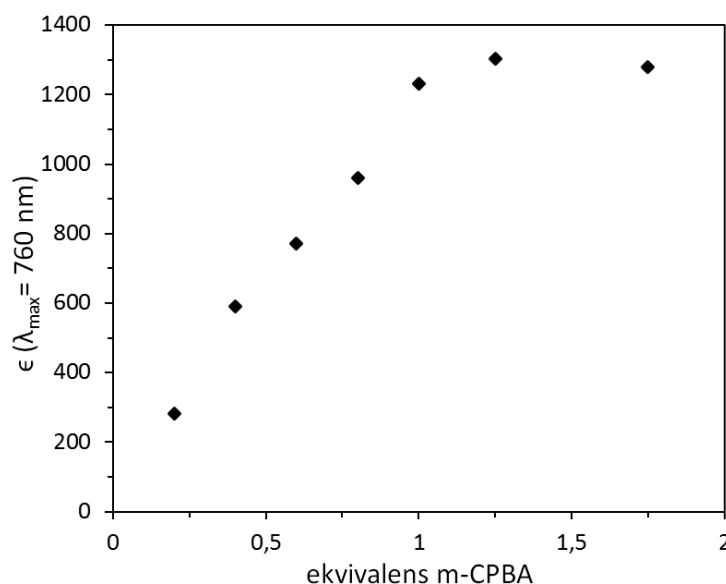
peroxo-intermediér	$t_{1/2}$ s	T K	oxidálószer	k_{ox} M ⁻¹ s ⁻¹
[Fe ₂ (μ -O ₂)(MePBI) ₄ (CH ₃ CN) ₂] ²⁺ (4)	4740	288	H ₂ O ₂	0,09
[Fe ₂ (μ -O ₂)(PBI) ₄ (CH ₃ CN) ₂] ²⁺ (3) (1 /PhIO)	7200	288	PhIO	0,07
[Fe ₂ (μ -O ₂)(PBI) ₄ (CH ₃ CN) ₂] ²⁺ (3) (1 /H ₂ O ₂)	1200	288	H ₂ O ₂	0,4
[Fe ₂ (μ -O ₂)(TBZ) ₄ (CH ₃ CN) ₂] ²⁺ (6)	400	288	H ₂ O ₂	1,6

A következő lépésben a [Fe^{II}(MePBI)₃](CF₃SO₃)₂·2H₂O (**2**), [Fe^{II}(TBZ)₃](CF₃SO₃)₂ (**5**) komplexekből PhIO-al és *m*-CPBA-al próbáltuk képezni a (μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermediert, sikertelenül. Meglepő módon a [Fe^{II}(PBI)₃](CF₃SO₃)₂·2H₂O komplexből sikerült mind két oxidálószerrel előállítani a peroxo-intermediert [Fe₂(μ -O₂)(PBI)₄(CH₃CN)₂]²⁺ (**1**/PhIO) (**3**) és karakterisztikus eltolódás figyelhető meg az abszorpciós sávban $\lambda_{max} = 760$ nm ($\varepsilon = 1400$ M⁻¹ cm⁻¹) (**46. ábra**). A **3** (**1**/H₂O₂) komplex felezési ideje ($t_{1/2}$) 1200 s, míg a **3** (**1**/PhIO) komplex esetében 7200 s 15 °C-on, ami azt mutatja, hogy a **3** (**1**/H₂O₂) komplex termikus stabilitása sokkal kisebb a **3** (**1**/PhIO) komplexhez képest (**12. táblázat**).



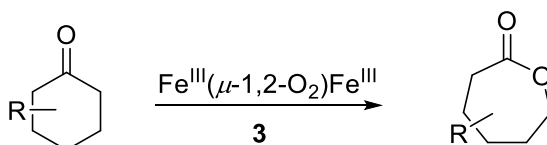
46. ábra A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MePBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**5**) komplexekből generált peroxo-intermedierek $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**), UV-VIS abszorpciós spektrumai. [**1** vagy **2** vagy **5**] = 10^{-3} M, [PhIO vagy *m*-CPBA] = 10^{-3} M, T = 25°C, MeCN-ben.

A sztöchiometria megállapításához különböző mennyiségű oxidálószeradtunk a komplex oldatához, majd UV-VIS módszerrel követtük a reakciókat. Az eredményekből jól látható, hogy a maximális peroxo-intermediér **3** (1/*m*CPBA) képzéséhez 1 ekvivalens *m*-CPBA szükséges (**47. ábra**). Hasonló eredményre jutottunk a PhIO esetében is, ami direkt oxigén atom transzferre utal.



47. ábra Az abszorbancia értékének változása az oxidálószer koncentrációjának függvényében a **3** (1/*m*CPBA) komplex esetében. [**1**] = 10^{-3} M, (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,25; 1,75) ekvivalens *m*-CPBA, T = 5 °C, λ = 760 nm, MeCN-ben.

Annak érdekében, hogy közvetlen bizonyítékot kapjunk a peroxo-divas(III) részecske Baeyer-Villiger oxidációban való részvételére, a **3** reakcióját különböző ciklikus ketonokkal, valamint ezek származékaival vizsgáltuk (**48. ábra**).



48. ábra Különböző ciklikus ketonok oxidációs reakciója **3** komplexel

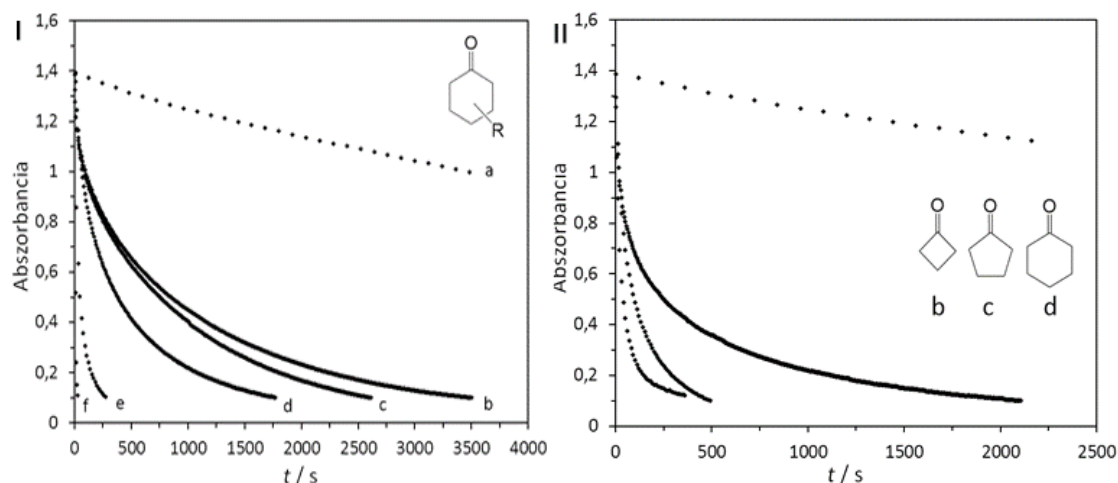
A peroxo-divas(III) intermediert *in situ* módon állítottuk elő az **1**-es komplexből PhIO-al, ezek után ciklohexanont adtunk a rendszerhez, mindezt 760 nm-en UV-VIS módszerrel követtük nyomon (**49. ábra / I**).

A kísérletekből megállapítható, hogy a nukleofil sajátságú peroxo-divas(III) intermediereken keresztül játszódik le a ciklohexanon és származékainak oxidációja, termékként a megfelelő ε -kaprolaktont eredményezve. A relatív sebességi állandó alapján a szubsztrátumként használt ciklohexanon és származékaik reaktivitásuk alapján a következő sorrendet mutatják: 4-*t*Bu-ciklohexanon > ciklohexanon > 2-Me-ciklohexanon > 3-Me-ciklohexanon > 4-Me-ciklohexanon (**11. táblázat**).

11. táblázat Különböző ciklikus ketonok **3** (1/PhIO) komplexel történő oxidációs reakcióinak sebességi állandói, illetve a hozamok. $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$ M, $[\text{szub.}] = 0,35$ M, MeCN-ben, $T = 15^\circ\text{C}$.

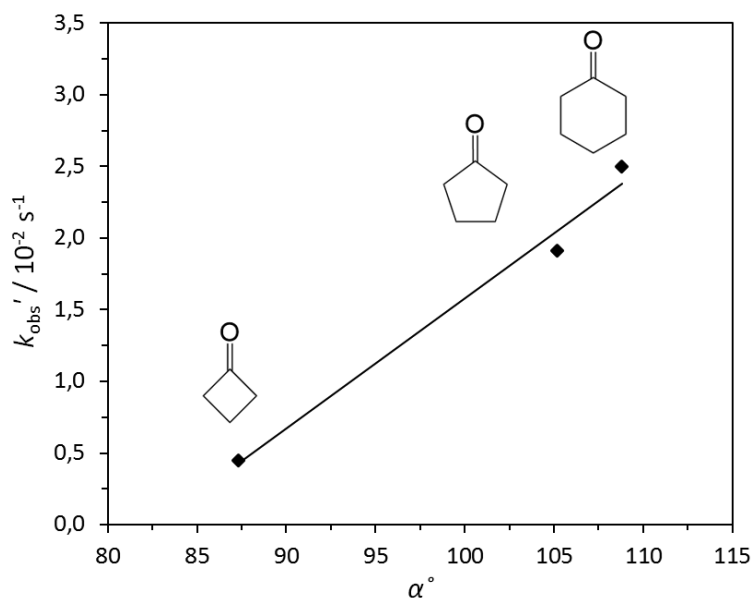
Szubsztrátum	$k_{\text{ox}} (10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Hozam %
ciklohexanon	7,17	60
2-metil-ciklohexanon	1,48	55
3-metil-ciklohexanon	0,71	53
4-metil-ciklohexanont	0,58	50
4-terc-butil-ciklohexanon	59,2	100
ciklopentanon	5,46	28
ciklobutanon	1,29	25
acetofenont	0,90	12
4-metil-acetofenon	0,77	13
4-nitro-acetofenon	0,74	10

Más ciklikus ketonok oxidációját is megvizsgáltuk, mint például ciklopentanon és ciklobutanon, (**49. ábra / II**) a relatív reaktivitásuk a következő sorrendet mutatja: ciklohexanon > ciklopentanon > ciklobutanon és korrelációt írhatunk le a reaktivitás és a C-C kötésszögek között (**50. ábra**).



49. ábra I. Az abszorbancia időbeni változása **3** (1/PhIO) katalizált ciklohexanon oxidációja során: szubsztrátum nélkül (a), 4-metil-ciklohexanon (b), 3-metil-ciklohexanon (c), 2-metil-ciklohexanon (d), ciklohexanon (e), 4-*terc*-butil-ciklohexanon (f). Reakcióköörülmények: $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$ M, $[\text{szub.}] = 0,35$ M, $T = 15^\circ \text{C}$, MeCN-ben, $\lambda = 760$ nm.

II. Az abszorbancia időbeni változása különböző ciklikus ketonok **3** (1/PhIO) katalizált oxidációs reakcióinak során: szubsztrátum nélkül (a), ciklobutanon (b), ciklopentanon (c), ciklohexanon (d). Reakcióköörülmények: $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{szub.}] = 0,35$ M, $T = 15^\circ \text{C}$, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$, MeCN-ben.



50. ábra A sebességi állandó (k_{obs}) és a C-C kötésszög (α) közötti összefüggés. Reakcióköörülmények: $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{szub.}] = 0,35$ M, $T = 15^\circ \text{C}$, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$, MeCN-ben.

Benzofenonnal végzett kísérleteink során nem történt reakció, ez arra utal, hogy a karbonil-csoport konjugációja csökkenti a keton reakcióképességét.

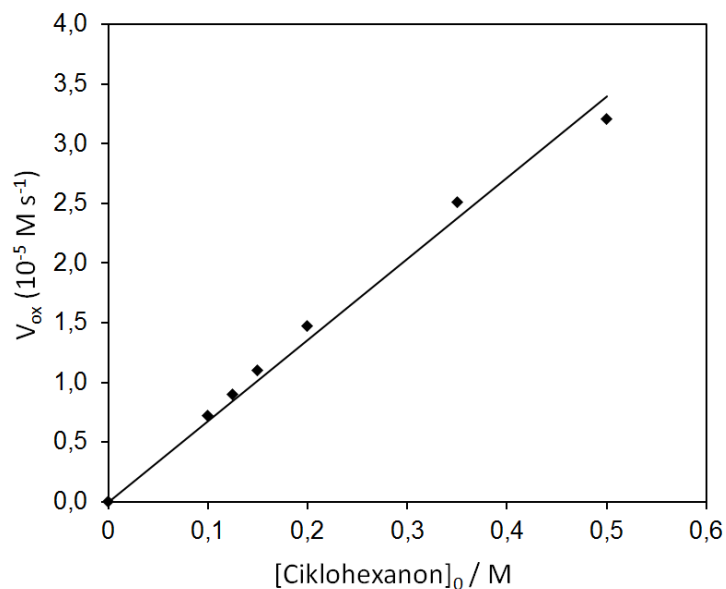
A kinetikai paraméterek és a reakció rendűségének meghatározása céljából részletes reakciókinetikai méréseket végeztünk (12-13. táblázat). A k_{ox} sebességi állandót a következő egyenletből határoztuk meg:

$$-d[3]/dt = k_{obs}' [3] = (k_0 + k_{ox}[Szub.])[3] \quad (9)$$

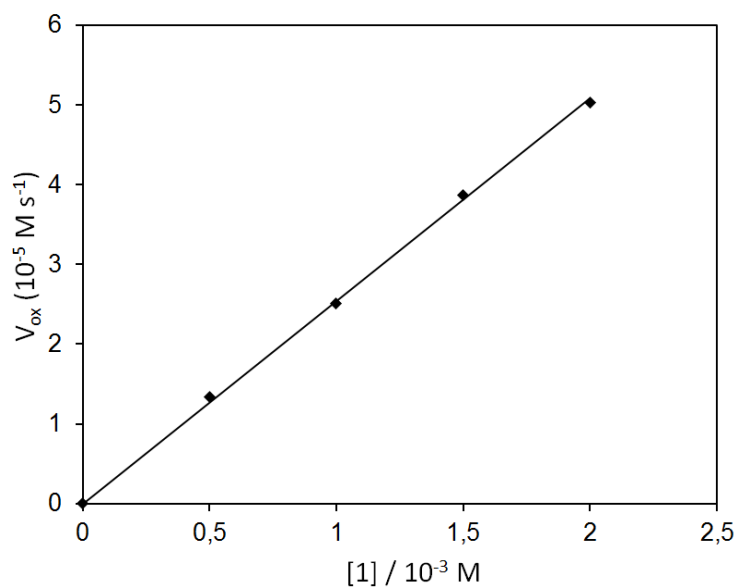
ahol: k_{obs}' – mért sebességi állandó, k_0 – önbomlás sebességi állandója, k_{ox} – az oxidációs reakció sebességi állandója

12. táblázat Ciklohexanon oxidációjának kinetikai adatai. Az oxidációs reakció során figyelembe kell venni a peroxo intermedier önbomlását. Az önbomlás sebességi állandója k_0 különböző hőmérsékleteken (283 K $1,05 \times 10^{-4}$, 288 K $1,03 \times 10^{-4}$, 293 K $1,17 \times 10^{-4}$, 298 K $1,52 \times 10^{-4}$). $[PhIO] = 10^{-3}$, MeCN-ben

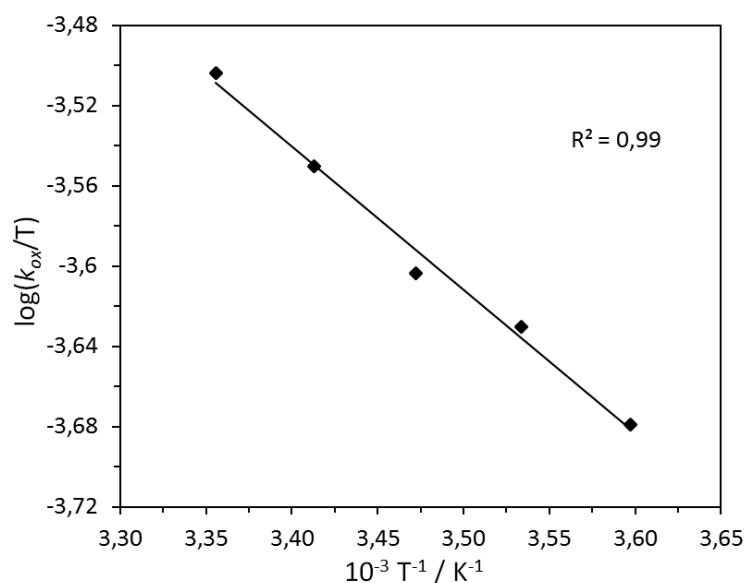
[1] 10 ⁻³ M	[Ciklohexanon] M	T K	V _{ox} 10 ⁻⁵ M s ⁻¹	k_{obs}' 10 ⁻² s ⁻¹	k_{ox} 10 ⁻² M ⁻¹ s ⁻¹
0,5	0,35	288	1,33	2,67	7,63
1	0,35	288	2,51	2,51	7,17
1,5	0,35	288	3,81	2,58	7,38
2	0,35	288	5,03	2,52	7,19
1	0,1	288	0,72	0,72	7,21
1	0,125	288	0,90	0,90	7,21
1	0,15	288	1,10	1,10	7,34
1	0,2	288	1,47	1,47	7,35
1	0,35	288	2,51	2,51	7,17
1	0,5	288	3,21	3,21	6,42
1	0,35	278	2,04	2,04	5,82
1	0,35	283	2,32	2,32	6,63
1	0,35	288	2,51	2,51	7,17
1	0,35	293	2,89	2,89	8,26
1	0,35	298	3,27	3,27	9,34



51. ábra A ciklohexanon oxidációja során kapott V_{ox} értékek a ciklohexanon koncentráció függvényében. $[1] = 10^{-3}$ M, $T = 15$ °C, $[PhIO] = 10^{-3}$, MeCN-ben.



52. ábra A ciklohexanon oxidációja során kapott V_{ox} értékek a komplex koncentráció függvényében. $[Ciklohexanon] = 0,35$ M, $T = 15$ °C, $[PhIO] = 10^{-3}$, MeCN-ben.



53. ábra A ciklohexanon oxidációs reakciójának Eyring digramja. $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{ciklohexanon}] = 0,35$ M, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$, MeCN-ben

Az eredmények alapján elsőrendű komplex- és szubsztrátumkoncentráció függést írhatunk le. Az aktiválási entalpia és entrópia értéke azt mutatja $\Delta H^\ddagger = 20$ kJ mol⁻¹ és $\Delta S^\ddagger = -196$ J mol⁻¹ K⁻¹ 15°C-on, hogy asszociatív folyamat játszódik le a reakció során.

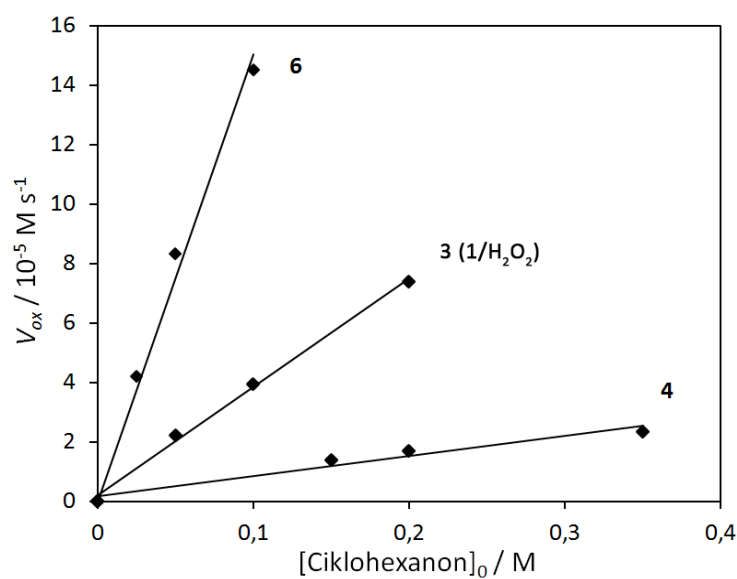
13. táblázat Aktiválási paraméterek. Reakció körülmények: $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{ciklohexanon}] = 0,35$ M, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$, MeCN-ben.

Szubsztrátum	T (K)	k_{ox} ($10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$E_A^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ciklohexanon	288	7,17	14	12	-187

A továbbiakban azt vizsgáltuk meg, hogy a ligandum szerkezete befolyásolja-e a peroxo részecske reaktivitását. A **3** ($1/\text{H}_2\text{O}_2$), **4** és **6**-os intermediert, az **1**-es, **2**-es és **5**-ös komplexből képeztük H_2O_2 -el, MeCN-ben 15 °C-on. Ezek után a megfelelő hullámhosszon követtük a reakció sebességét különböző ciklohexanon koncentrációk mellett (**14. táblázat**). A reakciósebességet a szubsztrátum koncentrációjának függvényében ábrázolva a következő sorrend írható fel: $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+} > [\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+} > [\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**54. ábra**)

14. táblázat Ciklohexanon oxidációjának kinetikai adatai $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2+}$ (**6**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexekkel, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}$, MeCN-ben.

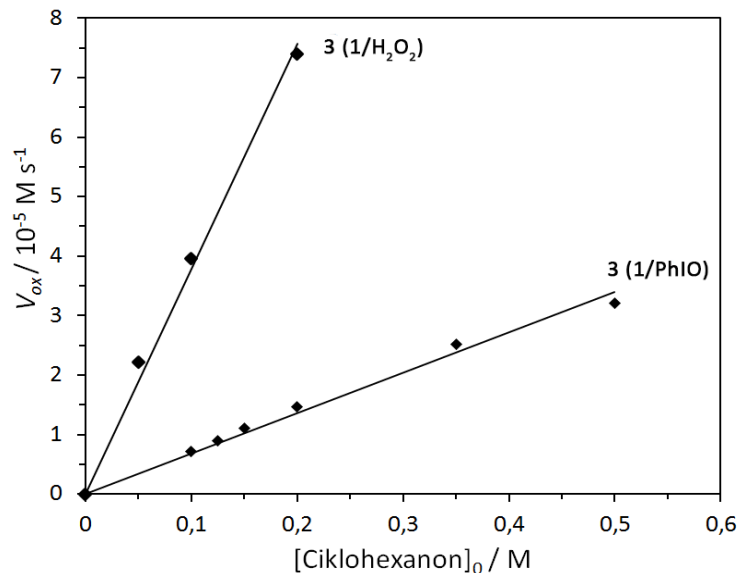
[komplex] 10^{-3} M	[Ciklohexanon] M	T K	V_{ox} 10^{-5} M s^{-1}	k_{obs}' 10^{-2} s^{-1}	k_{ox} $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
[2]					
1	0,15	288	1,40	1,39	0,09
1	0,2	288	1,71	1,7	0,09
1	0,35	288	2,37	2,36	0,07
[1]					
1	0,05	288	2,29	2,21	0,44
1	0,1	288	4,04	3,96	0,4
1	0,2	288	7,48	7,40	0,37
[5]					
1	0,025	288	4,45	4,2	1,68
1	0,05	288	8,57	8,32	1,66
1	0,1	288	14,77	14,52	1,45



54. ábra A reakciósebesség változása a szubsztátum koncentráció függvényében, a **3** ($1/\text{H}_2\text{O}_2$), **4** és **6** komplex által történő ciklohexanon oxidációja során.

Reakciókörülmények: $[\text{1}]/[\text{2}]/[\text{5}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$, MeCN-ben, $T = 15^\circ\text{C}$.

A **3** (1/H₂O₂) és **3** (1/PhIO) intermedier esetében valószínűsíthető, hogy a reakciósebesség függ a koordinálódó koligandumtól is, mivel a **3** (1/H₂O₂) intermedier reaktivitás hatszor gyorsabb a **3** (1/PhIO) intermedierhez képest (**55. ábra**).



55. ábra A reakciósebesség változása a szubsztrátum koncentráció függvényében, a

3 (1/H₂O₂) és **3** (1/PhIO) komplex által történő ciklohexanon oxidációja során.

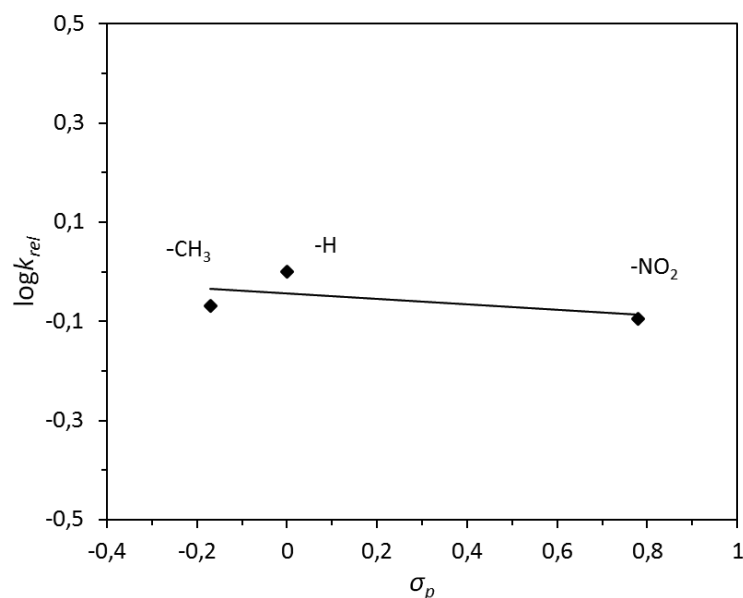
Reakciókörülmények: [1] = 10⁻³ M, [H₂O₂] = 10⁻³ M, [PhIO] = 10⁻³ M, T = 15 °C, MeCN-ben.

Annak érdekében, hogy megállapítsuk a peroxo-divas(III) részecskén keresztül lejátszódó *Baeyer-Villiger* reakció mechanizmusát különböző *para*-szubsztituált acetofenon származékokkal (*p*-R-PhC(O)Me, R = H, Me, NO₂) végeztünk kísérleteket (**15. táblázat**).

15. táblázat Különböző acetofenon származékok **3** (1/PhIO) komplexszel történő oxidációs reakcióinak sebességi állandója. [1] = 10⁻³ M, [szub.] = 0,35 M, T = 15 °C, [PhIO] = 10⁻³ M, MeCN-ben.

Szubsztrátum	k_{ox} (10 ⁻² M ⁻¹ s ⁻¹)	σ_p
Acetofenon	0,90	0
4'-Metil-acetofenon	0,77	-0,17
4'-Nitro-acetofenon	0,73	0,78

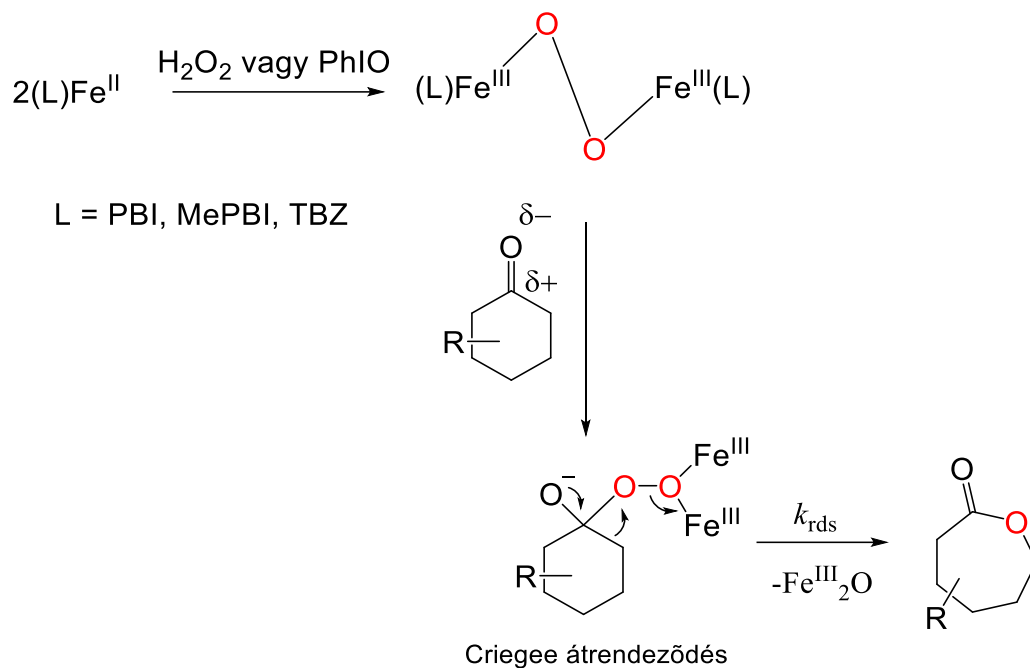
A *Hammett* diagramból kiszámítható ($\log k_{\text{rel}} = \log k_{\text{ox}}^{\text{R}} / k_{\text{ox}}^{\text{H}}$) ρ érték ebben az esetben nullának adódott (**56. ábra**), amely kizárja a nukleofil peroxo-divas(III) intermedier támadásának sebesség meghatározó lépésében történő valószínűségét.



56. ábra Acetofenon származékok oxidációs reakciójának *Hammett*-diagramja.

Reakciókörülmények: $[1] = 10^{-3}$ M, $[\text{szub.}] = 0,35$ M, $T = 15$ °C, $[\text{PhIO}] = 10^{-3}$ M, MeCN-ben.

Ezen eredmények jó összhangban vannak a *Baeyer-Villiger* oxidációkkal, ahol a nukleofil peroxo-intermedier támadása az elektrofil karbonil csoportra nem a sebesség meghatározó lépésben történik, itt egy reverzibilis *Criegee* átrendeződés történik (**57. ábra**). A kationos átmeneti állapot az elektronokban gazdag α -szén atomot tartalmazó szubsztátumokkal stabilizálható.



57. ábra A ciklohexanonon *Baeyer-Villiger* oxidációjának javasolt reakciómechanizmus **3** (1/H₂O₂), **3** (1/PhIO), **4** vagy **6** komplexekkel.

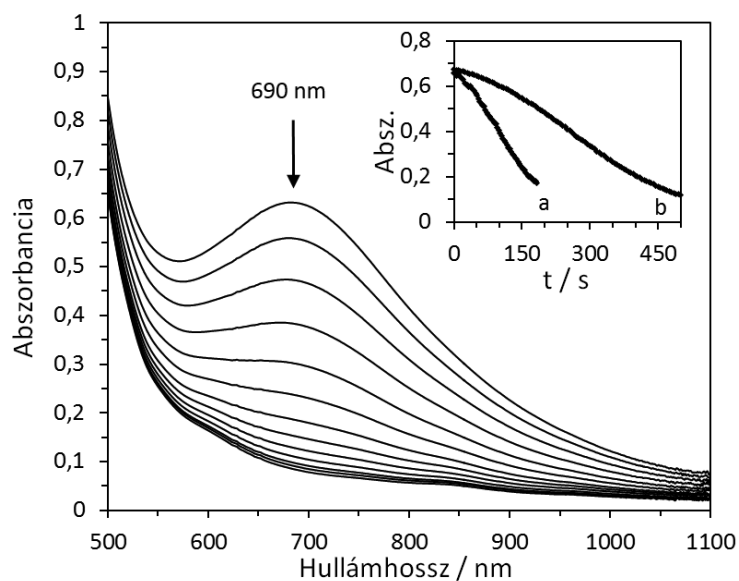
3.1.4 A kettős (Ambiphilic) tulajdonságú (μ -oxo)(μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermedier reakciói

A természetben lejátszódó számos oxidatív folyamat metabolizmusában fontos szerepet kapnak a nemhem divastartalmú enzimek. Ilyenek az erős C-H kötések hidroxilezését lehetővé tevő enzimek, mint például az sMMO, vagy a hDOHH, utóbbi felelős a sejtburjánzás szabályozásáért. Spektroszkópai és kristályszerkezeti vizsgálatok alapján megállapítható, hogy mindkét enzimben peroxo-hidas antiferromágnesesen csatolt divas(III) centrum alakul ki. Míg a sMMO esetében az O-O kötés hasadása után keletkező, úgynevezett magas vegyértékű, elektrofil jellegű Q intermediert rRaman és röntgendiffrakciós mérésekkel sikerült azonosítani, addig a hDOHH esetében ez az aktív részecske még nincs azonosítva. Ugyanakkor egy másik divastartalmú enzim a cianobaktérium aldehid deformiláz oxigenáz (cADO) amely hasonló aktív résszel rendelkezik, mint az sMMO, itt viszont ez a spéciesz nukleofil karakterű. Ezek a példák jól mutatják a peroxo-divas(III) intermedier sokoldalúságát ebben az enzimcsaládban.

Kísérleteinket a továbbiakban különböző szubsztrát molekula oxidációját nyomon követve végeztük, katalizátorként a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{IndH})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$ - (IndH = 1,3-bisz-(2-piridil-imino)-izoindolin) komplexet használtuk, a peroxo-intermediert *in situ* képeztük hidrogén-peroxiddal. A megfigyelt reakciók közé tartozik a ciklohexanon *Baeyer-Viliger* típusú oxidációja amely kaprolaktont eredményez, valamint az olefinek epoxidációja és az alkánok hidroxilezése. Vizsgálataink a (μ -oxo)(μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermedierre irányultak amely nukleofil vagy elektrofil oxidánsként is működhet.

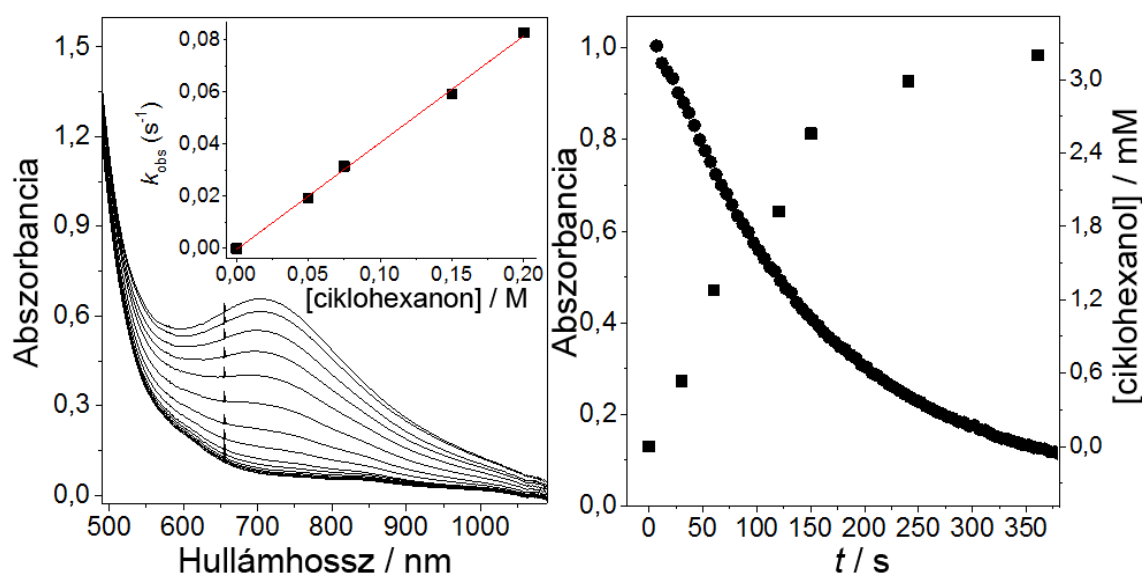
3.1.5 (μ -oxo)(μ -1,2-peroxo)-divas(III) intermediér elektrofil és nukleofil tulajdonságának vizsgálata

Mint ahogyan a fentiekben is említettem a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{IndH})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) komplexből H_2O_2 -al 25 °C-on, MeCN-ben képezzük a $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**8**) intermediert.



58. ábra Az abszorbancia változása ciklohexanon oxidációja során, 690 nm. Reakciókörülmények: $[\mathbf{8}] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ciklohexanon}]_0 = 0,75 \text{ M}$, MeCN-ben, $T = 278 \text{ K}$. Beékelve: Az abszorbancia időbeni változása ciklohexanon oxidációja során, ciklohexanon (**a**), önbomlás (**b**), $\Delta t = 5 \text{ s}$.

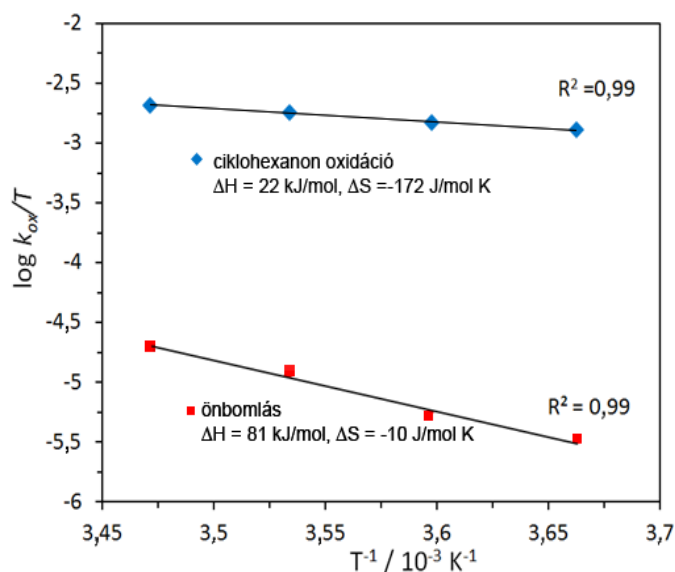
Ciklohexanon hozzáadásával a peroxo-intermediér gyorsan elreagál termékként ϵ -kaprolaktont eredményezve (**58. ábra**). A reakciósebességi állandót a ciklohexanon koncentrációjának függvényében ábrázolva egy lineáris összefüggést kapunk (**59. ábra Bal oldal**), ami a **8** intermediér és a ciklohexanon közötti közvetlen reakcióra utal $k_2 = 0,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.



60. ábra Bal: Az abszorbancia változása ciklohexanon oxidációja során, 690 nm.

Beékelve: a reakciósebesség a szubsztátum függvényében ciklohexanon oxidációja során $[8] = 0,5 \times 10^{-3}$ M, $[H_2O_2] = 10^{-3}$ M, MeCN-ben, $T = 278$ K. **Jobb:** Abszorbancia időbeni változása ciklohexán oxidációja során, illetve a termék képződése, [ciklohexán] = 0,1 M, [7] = 1 mM és $[H_2O_2] = 0,1$ M, $T = 298$ K MeCN-ben.

Ezen reakciókörülmények között megfigyelhető, hogy a **8**-as intermedier bomlása sokkal kisebb $\Delta H^\ddagger = 22$ kJ mol⁻¹ entalpiát és nagy negatív $\Delta S^\ddagger = -172$ J mol⁻¹ K⁻¹ entrópiát eredményez, ami bimolekuláris reakcióra utal (**61. ábra**).



61. ábra A ciklohexanon oxidáció és az önbomlás Eyring diagramjai

A ϵ -kaprolakton képződése, mint termék, a *Baeyer-Villiger* típusú reakció-mechanizmusra utal, ahol a nukleofil karakterű peroxo-intermedier a szubsztrátum elektrofil jellegű karbonil csoportját támadja meg. Bár az ilyen reakciókat jól dokumentálták a mononukleáris peroxo-vas(III) komplexek esetében [81-83], megfigyeléseink a peroxo-divas(III) komplex ilyen típusú reaktivitásának első példáját jelentik, így a komplex a cADO enzim modelljeként írható le.

A $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**8**) intermedier részt vesz szénhidrogén-szubsztrátumok oxidációjában, de a ciklohexanonnal való reakcióval ellentétben sem a szénhidrogén jellege, sem annak koncentrációja nem befolyásolja a **8**-as intermedier bomlási sebességet jelezve, hogy nem közvetlen oxidáció történik. Mindazonáltal megfigyelhető, hogy az oxidációs reakció során a termék koncentrációja (ciklohexanol) exponenciálisan nő, amíg a **8**-as intermedier exponenciálisan csökken a reakció során (**60. ábra, Jobb oldal**). A ciklohexanol koncentrációját gázkromatográfiás módszerrel határoztuk meg. Ezen megfigyelések alapján két különböző egy nukleofil és egy elektrofil jellegű oxidáló részecskét feltételezünk. A táblázatban láthatóak a vizsgált szubsztrátumokhoz tartozó katalitikus körülmények között képződő termékek, reakció sebességi értékek, illetve a katalitikus ciklusok száma (TON), amelyek a **8**-as intermedierből képződő elektrofil részecskéhez rendelhetők.

A reakció sebességét a szubsztrátum koncentráció függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kapunk. Összehasonlítva a reakciósebességi állandókat ezerszeres különbséget láthatunk az értékek között, az oxigén-atom transzfer reakció sokkal gyorsabb, mint a C-H kötés hasítása (**16. táblázat, 62. ábra Bal oldal**).

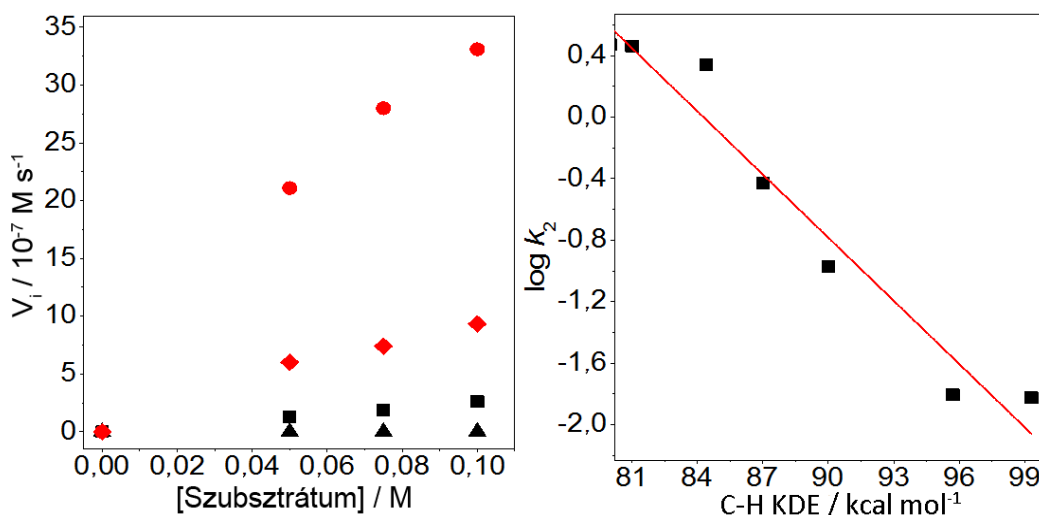
16. Táblázat: A **8**-as intermedier által katalizált reakciók kinetikai adatai. Reakciókörülmények: $[\mathbf{7}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,25 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Szubsz.}] = 0,1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 10 ml MeCN-ben, $T = 298 \text{ K}$. ^b a % ^{18}O beépülés reakciókörülményei : $[\mathbf{7}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Szubsz.}] = 0,25 \text{ M}$, $[\text{H}_2^{18}\text{O}] = 0,25 \text{ M}$, MeCN-ben.

Szubsztrátum [C–H KDE kcal mol ⁻¹]	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	Termék [% ^{18}O] ^b	TON
ciklohexanon	0,4	kaprolakton	12,5
PhSMe	10,5	PhS(O)Me [43%] ^b	56
ciklooktén	4,2	epoxid [44%] ^b	36

1-oktén	1,2	epoxid	20
Ph ₃ CH [81]	0,072	Ph ₃ COH [50%] ^b	9,7
PhCH(CH ₃) ₂ [84]	0,054	kumil alkohol	6,5
PhCH ₂ CH ₃ [87]	0,019	PhC(O)Me	12,2
PhCH ₃ [90]	0,008	PhCHO	5,3
c-C ₈ H ₁₆ [96]	0,0062	C ₈ H ₁₄ O	6,9
c-C ₆ H ₁₂ [99]	0,0045	C ₆ H ₁₀ O	3,1

Ezek a megfigyelések azt mutatják, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között a katalitikus reakciók sebességmeghatározó lépése magában foglalja a szubsztrátum oxidációt. Tekintettel arra, hogy a **8**-as intermedier nem képes a szénhidrogének közvetlen oxidálására, további vizsgálatokat végeztünk, hogy megállapítsuk az oxidációért felelős részecske kilétét.

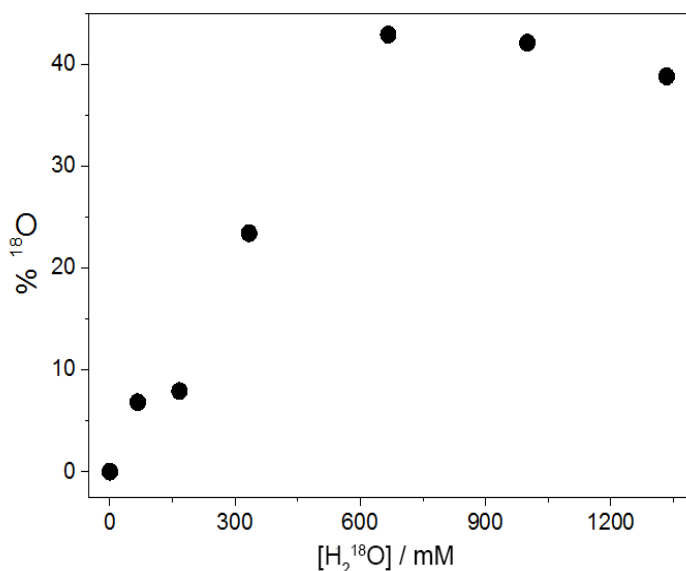
Ha a reakció sebességi állandó logaritmusát ábrázoljuk, a kötése erősség (KDE) függvényében lineáris összefüggést kapunk (**62. ábra Jobb oldal**) [84]. A lineáris korreláció alátámasztja azt az elképzelést, hogy a C-H kötés hasítás a sebesség meghatározó lépés része az alkalmazott reakciókörülmények között. Hasonló lineáris összefüggéseket írtak le számos nemhem Fe^{IV}oxo komplex esetében [85-88].



62. ábra Bal: A reakciósebesség (V_i) a szubsztrátum koncentráció függvényében (● ciklooktén, ◆ 1-oktén, ■ kumol, ▲ ciklohexán), [7] = 0,05 mM, [H₂O₂] = 250 mM, T = 298 K MeCN-ben. **Jobb:** A $\log k_2$ a C-H kötés erősségének (KDE) függvényében

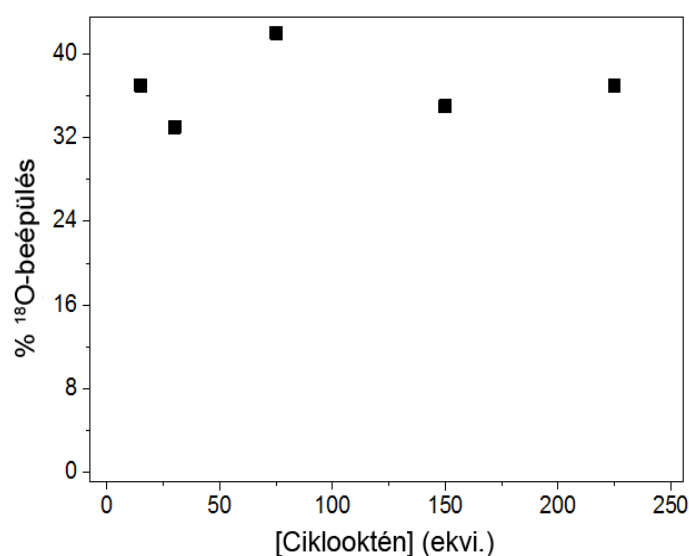
A toluol és a ciklonexán esetében vizsgált kinetikus izotópeffektus értéke $KIE = 3$ arra utal, hogy a C-H kötés hasadása a sebesség meghatározó lépésben történik.

Ahhoz, hogy nagyobb betekintést nyerjünk a reakció mechanizmusába és további bizonyítékokat találjunk az oxidáló részecske természetére vonatkozóan ^{18}O -al jelzett kísérleteket végeztünk el. Kísérleteink során H_2^{18}O -as vizet használtunk, követtük a ^{18}O -beépülését az termékbe. A jelzett kísérletek esetében 40-50%-os ^{18}O -beépülés volt megfigyelhető a termékekben (**16. táblázat**). A H_2^{18}O beépülése a peroxidba az O-O kötés hasadása során történhet, az eredmények azt mutatják, hogy az oxidáló részecske nem lehet maga a **8**-as intermedier, hanem ebből képződik egy másik részecske O-O kötés hasadása során, ami már képes cserélni a H_2^{18}O -el.



63. ábra Százalékos ^{18}O -as beépülés a H_2^{18}O koncentrációjának függvényében. $[\text{7}] = 4 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$, $[\text{ciklooktén}] = 1,2 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$

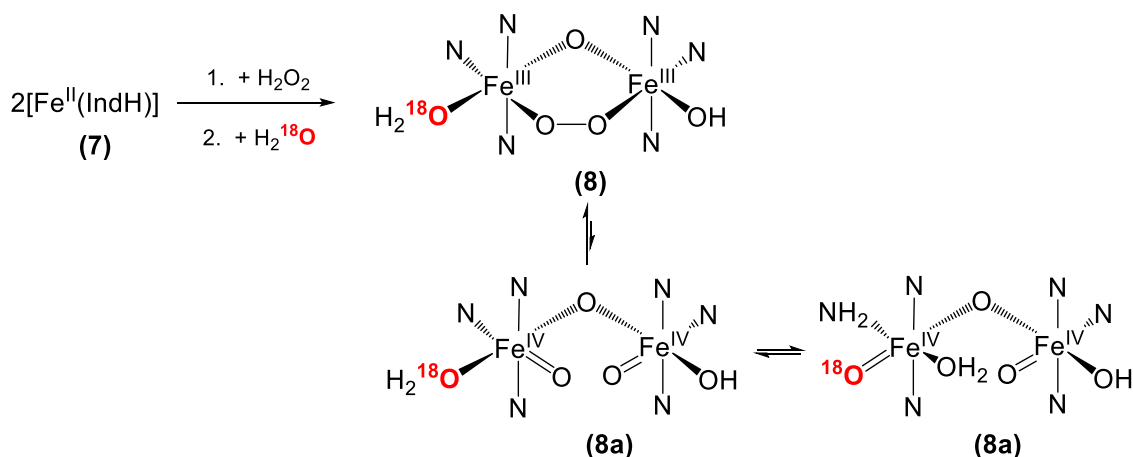
A százalékban kifejezett ^{18}O beépülést ábrázolva a H_2^{18}O -as víz koncentrációjának függvényében egy telítési görbét kapunk (**63. ábra**), ez arra enged következtetni, hogy itt egy reverzibilis H_2O csere történik, még mielőtt az O atom átkerül a szubsztrátumra. Érdekes, hogy a 1,2-epoxiciklooktánba való ^{18}O beépülés nem függ a ciklooktén koncentrációtól (**64. ábra**), ami azt sugallja, hogy a ^{18}O csere sokkal gyorsabb, mint a szubsztrátum oxidációja.



64. ábra ¹⁸O beépülés ciklooktén koncentrációjának függvényében.

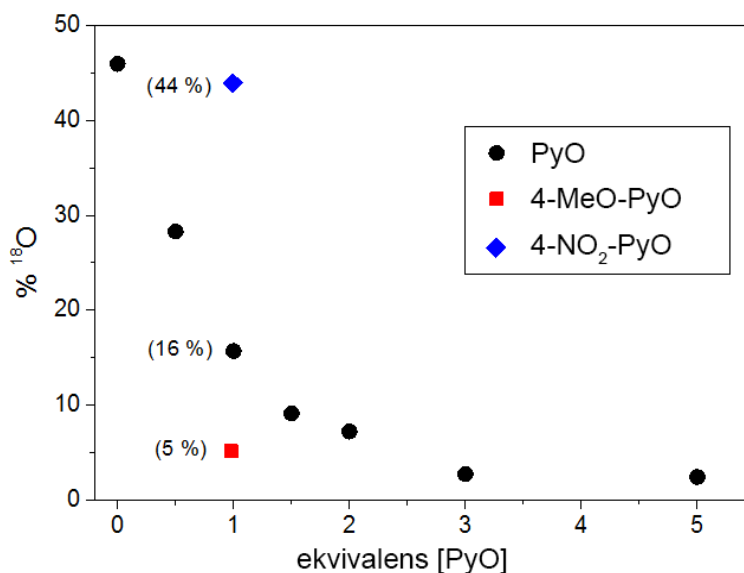
Reakciókörülmények: [7] = 4 mM, [H₂O₂] = 20 mM, [H₂¹⁸O] = 1 M, T = 298 K

Az 64. ábrán látható telítési görbe, ami az ¹⁸O-as beépülést mutatja, hasonlít a Fe (TPA) által katalizált szénhidrogének oxidációs reakcióiban (TPA = trisz-(piridil-2-metil)-amin) kapott eredményekre [89-91]. Az utóbbi esetben a H₂¹⁸O-as vízből származó ¹⁸O beépült az oxidáció során a megfelelő szubsztrátumba ciklohexán esetében ciklohexanolt, a ciklooktén estében pedig ciklooktán-1,2-diolt eredményezve. A kapott eredmények alapján a [(TPA) Fe^{III} (OOH) (oldószer)]²⁺ intermedierbe beépül a H₂¹⁸O, hidroperoxo egységre cserélődik az oldószer helyén. A későbbi O-O kötés hasadása során egy feltételezett *cisz*-Fe^V(O)(¹⁸OH) részecske jön létre, amely oxo-hidroxo tautomer formában van jelen, ennek köszönhetően a ¹⁸O beépül a magas vegyértékű Fe-oxo egységbe, ami oxidálja a szubsztrátum molekulát, így épül be a ¹⁸O a termékbe. Hasonló mechanizmus írható fel a **8**-as intermedier esetében is. Az O-O kötés hasadása során egy O = Fe^{IV}-O-Fe^{IV} = O részecske **8a** képződik (**65. ábra**), hasonlóan ahhoz amit Kodera leírt [92-93]. Lényeges különbség a Kodera komplex és a **8**-as intermedier között, hogy az előbbinek nincs szabad helye az oldószer megkötéséhez, míg a **8**-as komplex esetében mind két vason van szabad hely a H₂¹⁸O részére. A kapott eredmények jó összhangban vannak a Bernadou és Meunier által megfigyelt oxo-hidroxo tautomer képződésének mechanizmusával [94-95].



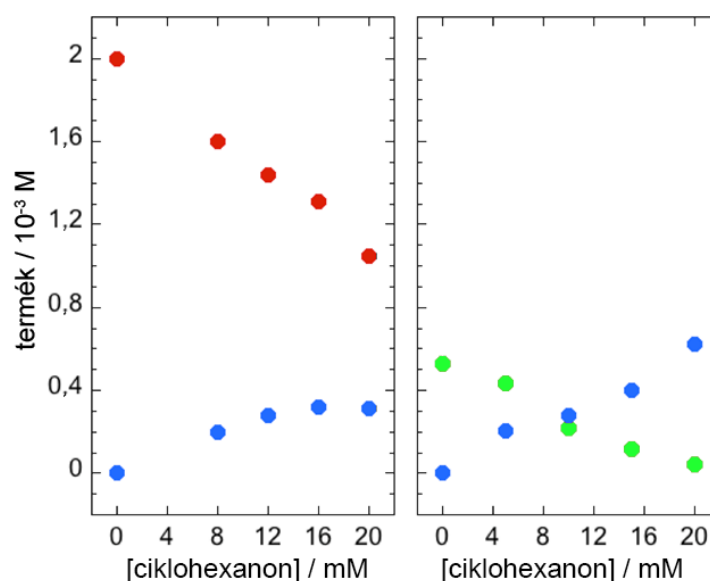
65. ábra A (8) és (8a) intermedier kialakulásának feltételezett mechanizmusa.

Ezt a mechanizmust támasztja alá a piridin-*N*-oxid az ^{18}O százalékos beépülésére kifejtett hatása, amelyet piridin-*N*-oxid (PyO) hozzáadásával figyeltünk meg. Továbbá PyO helyett 1 ekvivalens bázikusabb 4-MeO-PyO hozzáadása alacsonyabb százalékos ^{18}O beépülést eredményez, míg 1 ekvivalens kevésbé bázikus 4-NO₂-PyO-nak alig van hatása a beépülésre (66. ábra). Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a PyO versenyez a H₂¹⁸O-el a vas szabad kötőhelyeire.



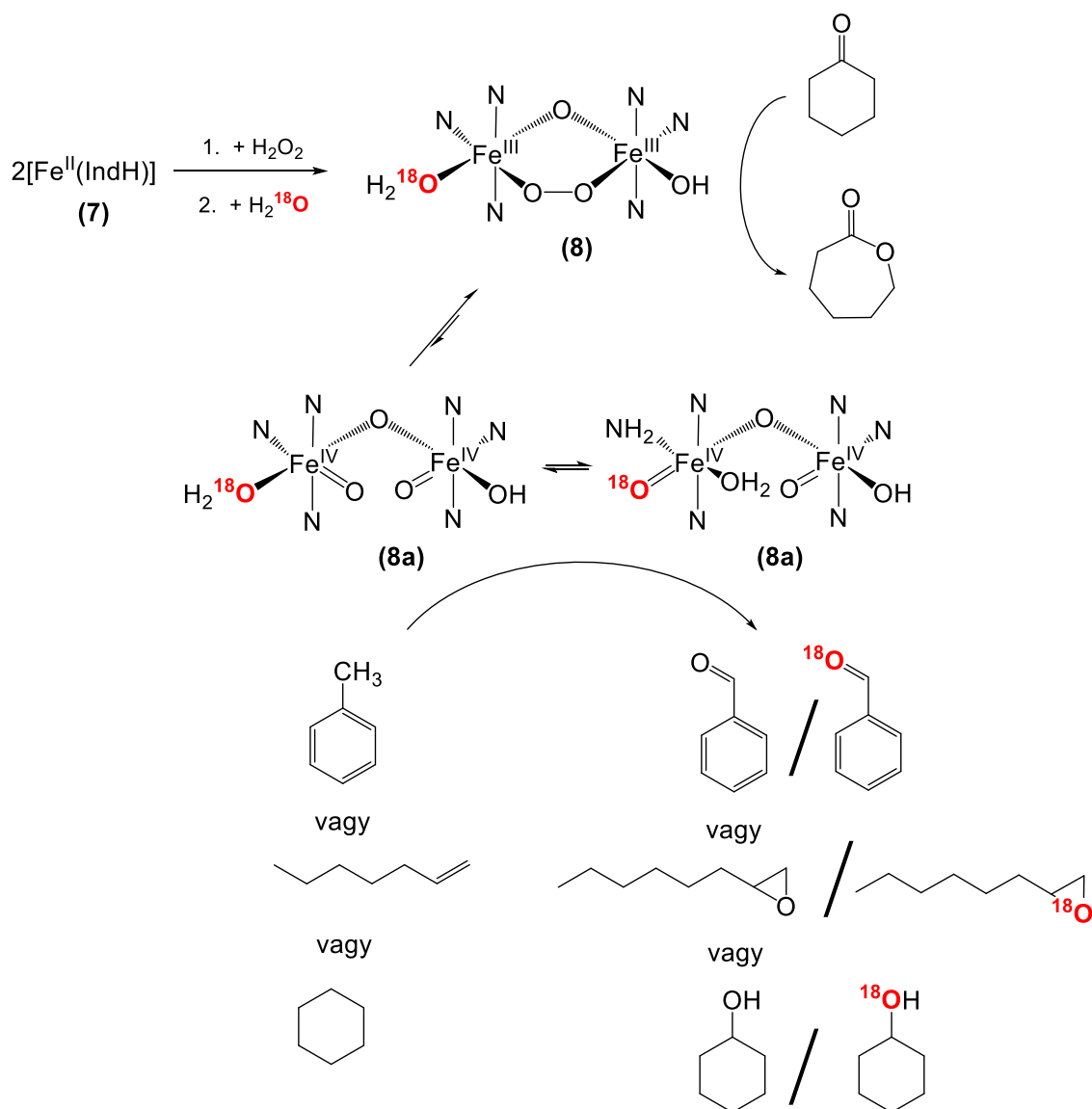
66. ábra Különböző piridin-*N*-oxid (PyO 1 ekvi., 4-MeO-PyO 1 ekvi, 4-NO₂-PyO 1 ekvi.) hatása a ^{18}O százalékos beépülésére a 1,2-epoxiciklooktánba, ciklooktén oxidációja során. Reakciókörülmények: [7] = 4 mM, [H₂O₂] = 8 mM, [H₂¹⁸O] = 1 M, [ciklooktén] = 0,8 M, T = 298 K

Mivel úgy találtuk, hogy a **8**-as komplex illetve a belőle származtatható oxo-intermedier (**8a**) képes nukleofilként illetve elektrofilként viselkedni, ezért kompetitív oxidációs reakciókat végeztünk ciklohexanont (nukleofil út) illetve 1-oktént vagy toluolt (elektrofil út) használva szubsztrátumként. Ezen kísérleteink is megerősítették az általunk felállított hipotézist. A képződött elektrofil oxidációs termék, 1,2-epoxioktán vagy a benzaldehid mennyisége csökken, amint egyre több ciklohexanont adunk hozzá, ami a kaprolakton mennyiségének növekedéséhez vezet (**67. ábra**).



67. ábra Kompetitív reakciók. **Bal:** 1,2-epoxioktán (● piros pontok) illetve a kaprolakton (● kék pontok) koncentrációjának változása 1-oktén oxidációja során. Reakciókörülmények: $[1\text{-oktén}]_0 = 0,01 \text{ M}$; $[\text{Fe}(\text{Ind})]_0 = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$, MeCN-ben. **Jobb:** A benzaldehid (● zöld pontok), illetve a kaprolakton (● kék pontok) koncentrációjának változása toluol oxidációja során. Reakciókörülmények: $[\text{toluol}]_0 = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Fe}(\text{Ind})]_0 = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$, MeCN-ben.

A termék hozamainak összehasonlítása azt mutatja, hogy az 1-oktén könnyebben oxidálható szubsztrátum, mint a toluol (**18. táblázat**).



68. ábra A ciklohexanon, toluol, 1-oktén illetve ciklohexán oxidációs reakciójának általunk javasolt reakciómechanizmusa.

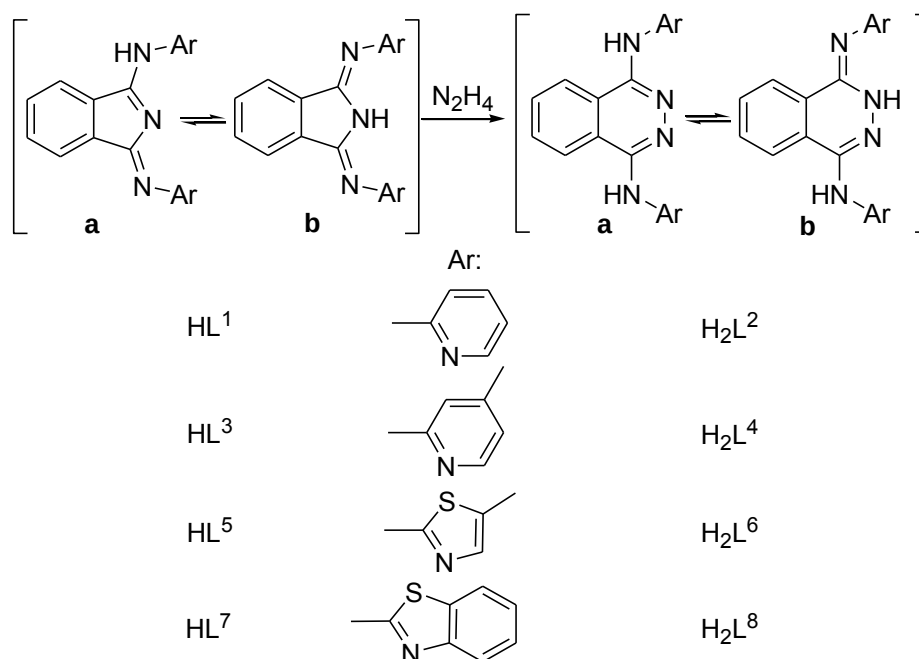
Ennél is fontosabb, hogy ezek az eredmények azt mutatják, hogy a ciklohexanon nukleofil oxidációja valóban versenyképes az 1-oktén vagy toluol oxidálásáért felelős elektrofil oxidálószer létrehozásához szükséges O-O kötés hasítási lépésével.

Mindaddig az általunk előállított és jellemzett $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (8) komplex az egyetlen divastartamú peroxo részecske, ami kettős (ambiphilic) reaktivitást mutat (68.ábra).

4. Katalitikus rendszerek kidolgozása mono- és divas(III) tartalmú komplexekkel

4.1 Alkoholok és szulfidok katalitikus oxidációja izoindolin és ftalazin-típusú divas(III) komplexekkel

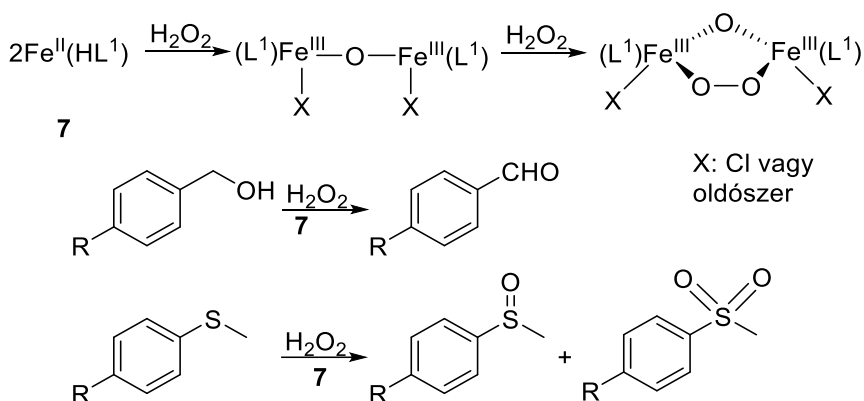
Új, hatékony és olcsó katalitikus rendszerek kidolgozása nagyon fontos célja a kémiának. A fém alapú katalízis egy erős és rendkívül sokoldalú lehetőség a szelektivitás növelésére mind homogén, mind heterogén átalakításokban. Az izoindolin és ftalazin-típusú ligandumok jól használhatók átmeneti fémkomplexek képzésére. A 1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin perkurzorból közvetlenül képezhető divas-tartalmú komplex. Ezekben a komplexekben lehetőség nyílt a fémközpont redoxpotenciáljának szabályozására, a bisz-iminoizoindol-csoportban található aril-szubsztituens változtatásával (69. ábra).



69. ábra Izoindolin és ftalazin-típusú ligandumok szerkezete

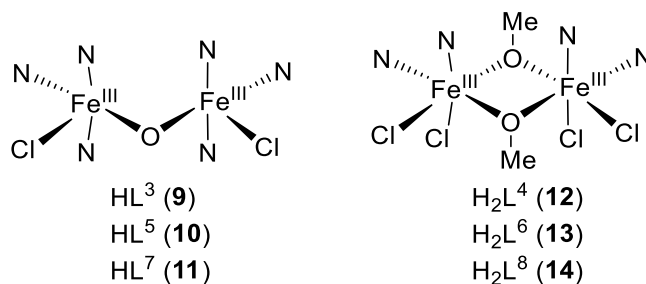
Az izoindolin és ftalazin-alapú komplexek számos enzim szerkezeti és funkcionális modelljeként alkalmazhatóak, katalizátorként működnek különböző szerves átalakulásokban. Kutatócsoportunk korábban vizsgálta a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]$ és a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{HL}^1)_2(\text{MeCN})_2]$ komplexek szerkezetét és katalitikus aktivitásukat tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióiban (70. ábra) [97-100]. Ezek után egy újabb

divas tartalmú komplexet állítottak elő $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_4]$ és vizsgálták katalitikus aktivitását primer és szekunder alkoholok oxidációs reakcióiban [101]. A $[\text{Fe}(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$ komplexből hidrogén peroxiddal $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ intermedier állítható elő melynek nukleofil/elektrofil jellegű reakcióképességét a fentiekben írtuk le.



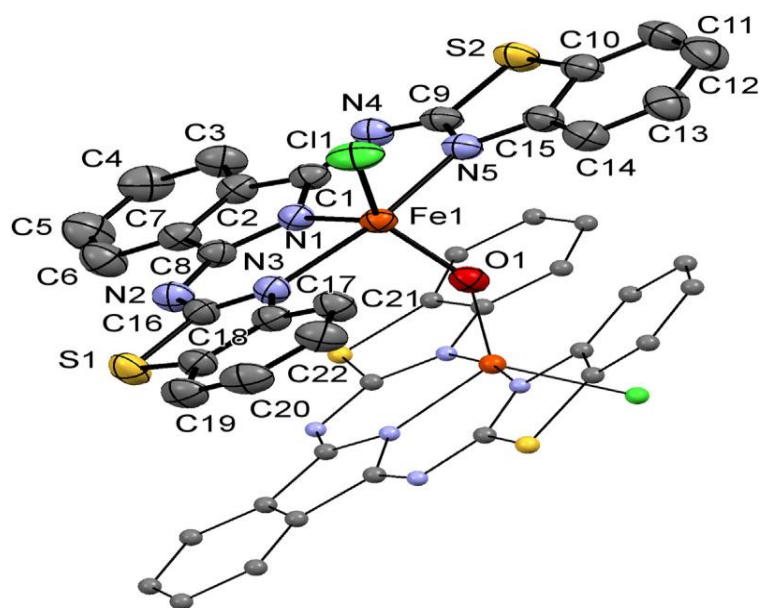
70. ábra Tioanizol és benzilalkohol $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]$ és a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{HL}^1)_2(\text{MeCN})_2]$ komplexek által katalizált oxidációs reakciója

Kutatásunk során, a **69. ábrán** bemutatott ligandumok felhasználásával számos divas(III)-komplexet szintetizáltunk, szerkezetüket különböző spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk. A ligandumok és a belőlük képzett komplexek szintézise a Kísérleti részben található [99].

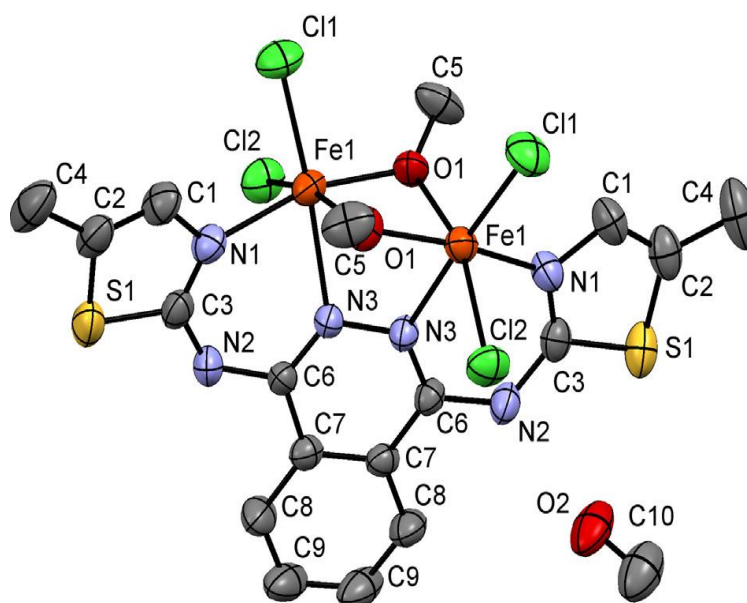


71. ábra A divas(III)-komplexek szerkezete

Két komplex esetében sikerült röntgendiffrakciós módszerrel a molekulaszerkezetet megállapítani (**72. ábra**, **73. ábra**) a kristallográfiai adatok illetve a fontosabb geometriai jellemzők **17-19. táblázat**okban találhatóak.



72. ábra A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (**10**) komplex molekulaszerkezete



73. ábra A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (**13**) komplex molekulaszerkezete

17. táblázat: A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ (**10**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (**13**) komplexek kristallográfiai adatai

Komplex	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ (10)	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (13)
Összegképlet	$\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_1\text{S}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{FeN}_3\text{O}_2\text{S}_1$

Molekulatömeg	1019,57	367,05
Kristályszerkezet	monoklin	monoklin
a/Å	10,2397(2)	22,0853(8)
b/Å	18,8284(3)	14,8946(8)
c/Å	10,8430(2)	8,9224(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	98,237(1)	94,322(4)
$\gamma/^\circ$	90	90
Elemi cella térfogata/Å ³	2068,93(6)	2926,7(2)
Hőmérséklet/K	293(2)	293(2)
Tér csoport	P2 ₁	C2/c
Z	2	8
Sugárzás típusa	MoK α	MoK α
Abszorpciós koeff. μ/mm^{-1}	1,084	1,538
Reflexiók mérések száma	5656	2505
Független reflexiók száma	5048	2059
R _{int}	0,05	0,0494
Végző R ₁ értékek ($I > 2\sigma(I)$)	0,0376	0,0855
Végző wR értékek ($I > 2\sigma(I)$)	0,0810	0,2911
Végző R ₁ értékek (összes adat)	0,0467	0,1055
Goodness of fit	1,081	1.238
CCDC szám	990911	990912

18. táblázat: A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ (**10**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (**13**) komplexek kötőhosszai (Å)

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ (10)			
N1–Fe1	2,064(3)	C1–N1	1,393(5)
N3–Fe1	2,200(3)	C1–N4	1,289(5)
N5–Fe1	2,160(3)	C9–N4	1,360(5)
Cl1–Fe1	2,2524(11)	C9–S2	1,744(4)
Cl2–Fe2	2,2310(12)	C9–N5	1,322(5)
Fe1–O1	1,776(3)	C1–C2	1,470(6)

Fe2–O1	1,793(3)	C8–N2	1,304(5)
[Fe₂(μ-OMe)₂(H₂L⁶)Cl₄] (13)			
N1–Fe1	2,148(9)	Cl1–Fe1	2,256(3)
N3–N3	1,381(15)	Cl2–Fe1	2,361(3)
N3–Fe1	2,249(8)	C6–N3	1,310(12)
O1–Fe1	1,953(7)	C6–N2	1,384(12)
O1–Fe1	2,005(7)	C3–N2	1,403(3)
C3–S1	1,719(11)	C3–N1	1,295(14)

19. táblázat: A [Fe₂(μ-O)(L⁵)Cl₂] (**10**) és [Fe₂(μ-OMe)₂(H₂L⁶)Cl₄] (**13**) komplexek kötésszögei (°)

[Fe₂(μ-O)(L⁵)₂Cl₂] (10)			
O1–Fe1–N1	120,82(12)	N1–Fe1–N3	84,31(12)
O1–Fe1–N5	96,99(12)	N5–Fe1–N3	169,24(12)
N1–Fe1–N5	85,71(12)	O1–Fe1–Cl1	115,65(9)
O1–Fe1–N3	91,57(12)	N1–Fe1–Cl1	123,42(9)
N5–Fe1–Cl1	90,99(9)	N3–Fe1–Cl1	91,16(9)
O1–Fe2–Cl2	119,59(10)	Fe1–O1–Fe2	141,27(16)
[Fe₂(μ-OMe)₂(H₂L⁶)Cl₄] (13)			
C3–N1–Fe1	126,4(7)	C6–N3–Fe1	130,2(6)
C1–N1–Fe1	121,7(8)	N3–N3–Fe1	108,5(3)
C6–N3–N3	120,4(5)	Fe1–O1–Fe1	99,1(3)
O1–Fe1–O1	77,7(3)	O1–Fe1–N11	91,9(3)
N1–Fe1–N3	78,8(3)	O1–Fe1–Cl1	99,2(2)
O1–Fe1–Cl2	94,2(2)	Cl1–Fe1–Cl2	98,66(12)
Fe1–O1–Fe1	99,1(3)		

A komplexek jellemzése után vizsgáltuk katalitikus aktivitásukat különböző *para*-szubsztituált tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióiban, illetve kataláz aktivitásukat [99].

Kutatócsoportunk korábban leírta, hogy a **8**-as komplex kiválóan alkalmas kis molekulák aktiválására, mint amilyen a H₂O₂, nagyfokú kataláz aktivitást mutat, tehát

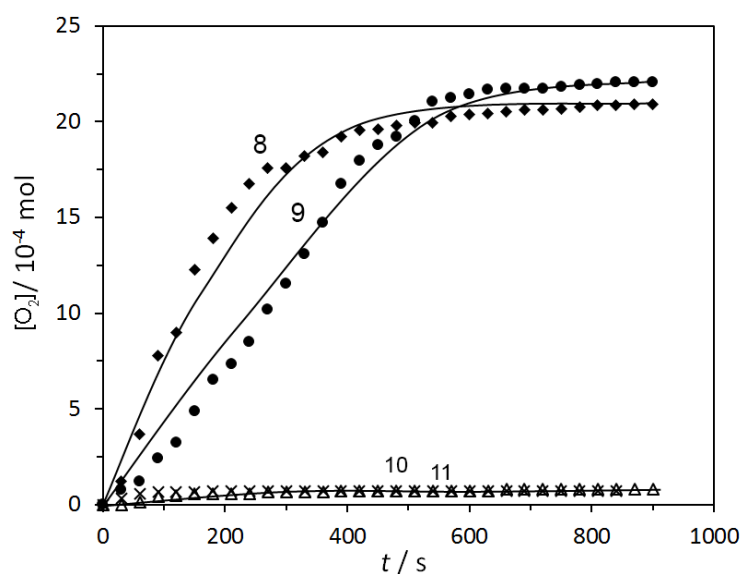
funkcionális modellként használható. A továbbiakban vizsgáltuk az újonnan előállított izoindolin-típusú $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^{3,5,7})_2\text{Cl}_2]$ (**9**, **10**, **11**) illetve ftalazin-típusú $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^{4,6,8})\text{Cl}_4]$ (**12**, **13**, **14**) komplexek kataláz aktivitását. A kísérletek eredményei a 20. táblázatban láthatóak.

20. táblázat: Az izoindolin (**9-11**) és ftalazin-típusú (**12-14**) divas(III) komplexek kataláz aktivitása

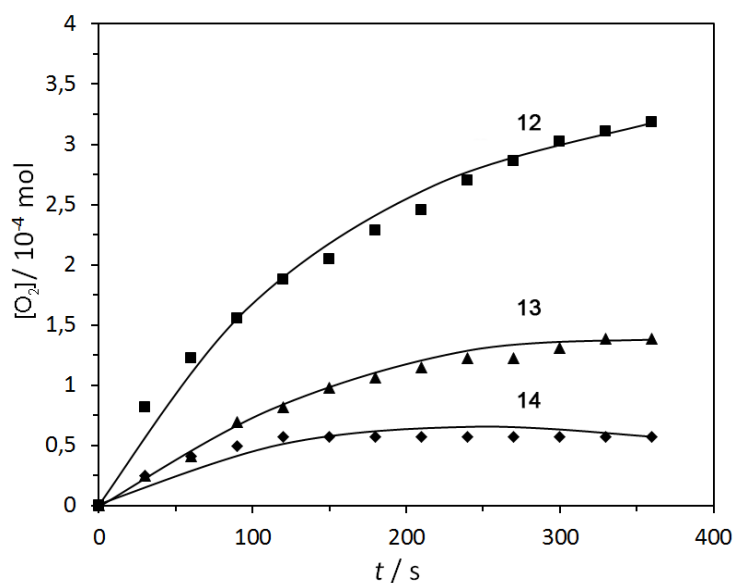
Katalizátor	Hozam ^a (%)	TON
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$ (9)	98,8	99
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (10)	3,7	3,7
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^7)_2\text{Cl}_2]$ (11)	3,3	3,3
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cl}_4]$ (12)	14,3	14,3
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (13)	6,9	6,9
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Cl}_4]$ (14)	2,6	2,5

^a0,047 mmol [**9-14**]; 4,47 mmol H_2O_2 ; 30 mL CH_3CN -ben 25°C-on.

A 74. ábrán jól látható hogy a **9**-es komplex hasonlóan magas aktivitást mutat, mint a **8**-as komplex. Ez a $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ képződésével magyarázható, amit a korábbiakban leírtunk [98-100]. Összehasonlítva a két rendszert, elmondható hogy az izoindolin-ligandum 2'-piridil-részében lévő elektronküldő csoport (metil) lassítja a dizmutáció sebességét. Az **10** és **11**-es komplex esetében nem figyelhető meg kataláz aktivitás (74. ábra), a **12**, **13**, **14** komplexek pedig sokkal kisebb aktivitást mutatnak (75. ábra).



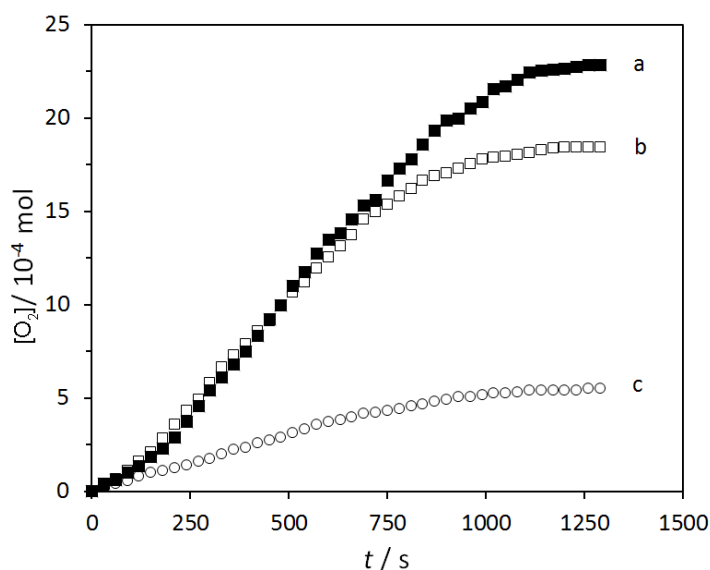
74. ábra Izoidolin-típusú komplexek ($[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^{2,3,5,7})_2\text{Cl}_2]$ (**8, 9, 10, 11**)) kataláz aktivitása. Reakciókörülmények: $[\mathbf{8-11}] = 0,047$ mmol; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,47$ mmol; 30 mL CH_3CN -ben 25°C -on.



75. ábra Ftalazin-típusú komplexek ($[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^{4,6,8})\text{Cl}_4]$ (**12, 13, 14**)) kataláz aktivitása. Reakciókörülmények: $[\mathbf{12-14}] = 0,047$ mmol; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,47$ mmol; 30 mL CH_3CN -ben 25°C -on.

A **9**-es komplexhez tartozó sebességi állandó értéke $k_{obs} = 0,62 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($V_0 = 1,38 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$), az O_2 hozama 98%, mindez 1200 s után 20°C -on (**76. ábra**). A kísérletet megismételtük tioanizol jelenlétében (**9** / tioanizol / H_2O_2 ; 1: 100: 100) azt tapasztaltuk,

hogy a H_2O_2 dizmutációjának sebessége $V_0 = 0,31 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ értékre csökkent, az O_2 hozama pedig 23% -ra, ami arra utal, hogy a tioanizol oxidációja és a H_2O_2 dizmutációja között kompetitív reakció játszódik le. A termékek képződését GC analízissel határoztuk meg. Az eredmények kiértékelése után elmondható, hogy 34 %-ban szulfoxid, 10%-ban szulfon képződik a tioanizol oxidációja során (1200 s, 20 °C-on). Benzilalkohol esetében az O_2 hozama 80% -ra csökkent, és a GC analízis során kevesebb, mint 2% -os hozam állapítható meg 1200 s után, termékként benzaldehid keletkezik.



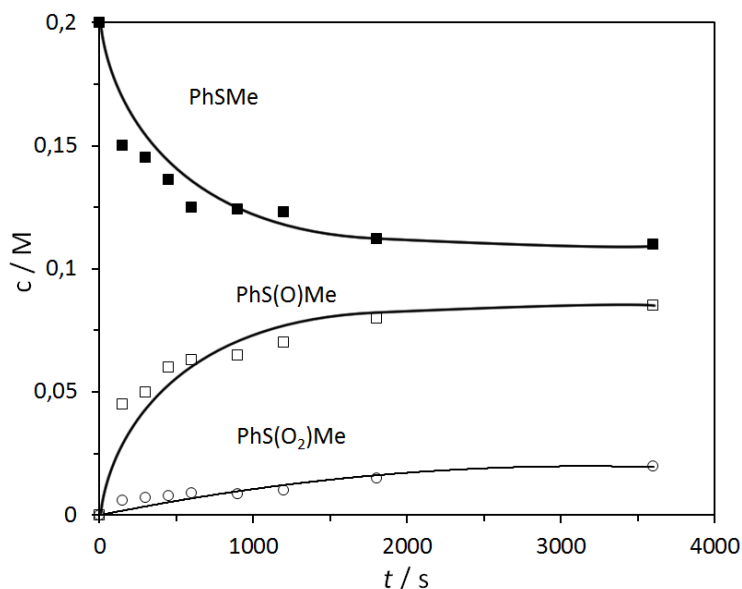
76. ábra A dioxigén koncentrációjának időbeni változása a **9**-es komplex kataláz aktivitása során **(a)**, benzilalkohol jelenlétében **(b)**, tioanizol jelenlétében **(c)**.

Reakciókörülmények: $[\mathbf{9}]_0 = 15,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{szub.}]_0 = 15,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, MeCN-ben, $T = 20^\circ \text{C}$.

A továbbiakban összehasonlítottuk az izoindolin és ftalazin-típusú komplexek katalitikus aktivitását tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióiban. A kísérleteket 20 °C-on, acetonitrilben, argon atmoszféra alatt végeztük, a vaskomplex / szubsztrátum / H_2O_2 molaránya 1: 100: 250 volt. Az eredmények az **23. táblázatban** láthatóak.

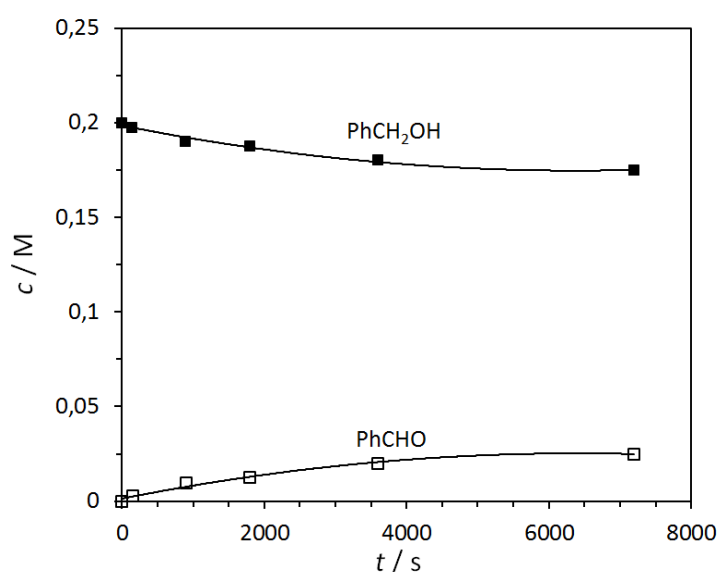
A divas(III) komplexek által katalizált tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióinak eredményei azt mutatják, hogy a legnagyobb konverziót a **9**-es komplex eredményezi, amely képes mind az oxigén atom transzfer reakciót (OAT), mind a hidrogén atom absztrakciót (HAT) katalizálni. A TON értéke tioanizol esetében 123, míg benzilalkohol esetében 12,5-nek adódott 1 illetve 2 óra elteltével. A szulfoxid / szulfon

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3]$ arány körülbelül 2 a tioanizol oxidációja során. A ftalazin-alapú komplexeknél a legnagyobb aktivitást a **13**-as komplex mutatta. A TON értéke tioanizol esetében 62 (**77. ábra**), míg benzilalkohol esetében 9,5 -nek adódott 1 óra elteltével (**78. ábra**).



77. ábra A tioanizol illetve a szulfoxid és szulfon koncentrációjának időbeni változása. Tioanizol H_2O_2 -al történő oxidációja $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (**13**) katalizátor jelenlétében. A reakciókörülményeit az **23. táblázat** tartalmazza.

Ebben az esetben a szulfoxid / szulfon $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3]$ arány körülbelül 6 a tioanizol oxidációja során. Az összes benzilalkohollal végzett kísérlet során termékként benzaldehid képződött.



78. ábra A benzilalkohol illetve benzaldehid koncentrációjának időbeni változása. Benzilalkohol H_2O_2 -al történő oxidációja $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (**13**) katalizátor jelenlétében. A reakciókörülményeit az **21. táblázat** tartalmazza

21. táblázat: Tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióinak eredményei izoindolin (**9-11**) és ftalazin-típusú (**12-14**) divas-tartalmú katalizátorok jelenlétében. $[\mathbf{9-14}] = 10 \mu\text{mol}$; $[\text{szub.}] = 1 \text{ mmol}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \text{ mmol}$; 5 mL CH_3CN -ben 20°C -on. ^b10 perc után csapadék kiválasztás.

Katalizátor	Szubsztrátum	t (h)	Konverzió (%)	Termék (%)	
				4'-R-PhSMe	4'-R-PhS(O)Me; 4'-R-PhS(O ₂)Me
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$ (9)	H	1	98	66	34
	H	2	98	60	40
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (10)	H	1	1,1	100	0
	H	2	1,2	100	0
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^7)_2\text{Cl}_2]$ (11)	H	1	1,1	100	0
	H	2	1,1	100	0
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cl}_4]$ (12)	H	1	17	100	0
	H	2	18	100	0
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (13)	H	1	54	86	14
	H	2	59	85	15
	OMe	1	58	81	19
	OMe	2	60	78	22
	Me	1	50	82	18

	Me	2	57	79	21
	Cl	1	52	84	16
	Cl	2	54	83	17
	NO ₂	1	29	89	11
	NO ₂	2	31	87	13
[Fe ₂ (μ-OMe) ₂ (H ₂ L ⁸)Cl ₄] (14)		0,17 ^b	5	100	0
	4'R-PhCH ₂ OH		4'R-PhCHO; 4'R-PhCO ₂ H		
[Fe ₂ (μ-O)(HL ³) ₂ Cl ₂] (9)	H	1	2,4	100	0
	H	2	12,5	100	0
[Fe ₂ (μ-O)(HL ⁵) ₂ Cl ₂] (10)	H	1	0,97	100	0
	H	2	0,97	100	0
[Fe ₂ (μ-O)(HL ⁷) ₂ Cl ₂] (11)	H	1	1,15	100	0
	H	2	1,20	100	0
[Fe ₂ (μ-OMe) ₂ (H ₂ L ⁴)Cl ₄] (12)	H	1	7	100	0
	H	2	11	100	0
[Fe ₂ (μ-OMe) ₂ (H ₂ L ⁶)Cl ₄] (13)	H	1	9,5	100	0
	H	2	12	100	0
	OMe	1	10	100	0
	OMe	2	13	100	0
	Me	1	9	100	0
	Me	2	11	100	0
	Cl	1	9	100	0
	Cl	2	10	100	0
	NO ₂	1	4	100	0
	NO ₂	2	5	100	0
[Fe ₂ (μ-OMe) ₂ (H ₂ L ⁸)Cl ₄] (14)		0,17 ^b	3	100	0

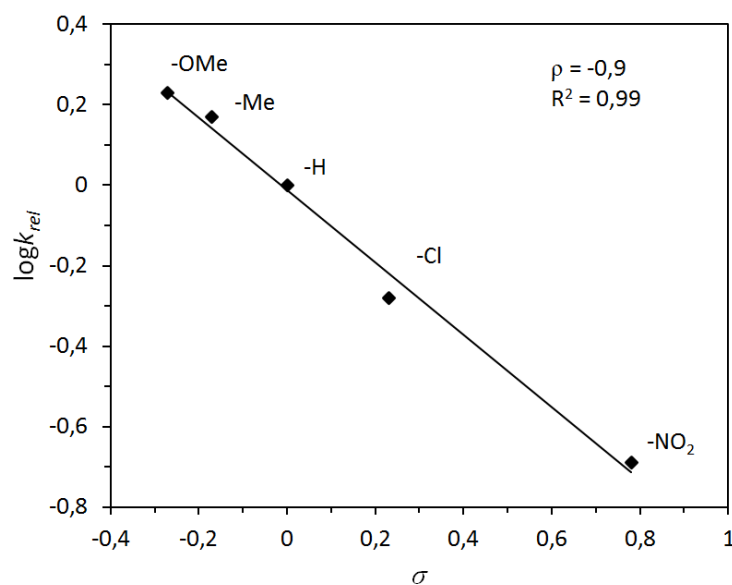
A szulfoxidáció nagymértékben érzékeny a fenil-metil-szulfidok fenilgyűrűjén lévő szubsztituens jellegére.

A *Hammett* összefüggést úgy kaptuk meg, hogy különböző *para*-szubsztituált elektron-szívó, elektron-küldő csoportot tartalmazó tioanizol származékokkal végeztük az oxidációs reakciókat, ahol a reakciósebességi állandó (k_{rel}) logaritmusát ábrázoltuk a szubsztituens állandók (σ) függvényében.

22. táblázat: A 13-as komplex által katalizált tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióinak kinetikai adatai

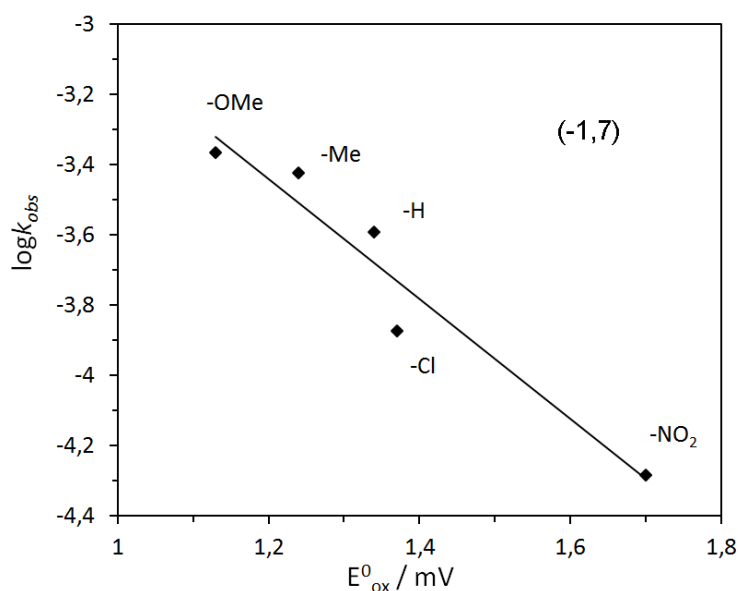
szubsztrátum	E°_{ox} vs SCE [V] (mV)	$10^4 k_{obs}$ (s ⁻¹)	ρ	KIE
tioanizol			-0,90	
<i>p</i> -OMe	1,13	4,33		
<i>p</i> -Me	1,24	3,78		
<i>p</i> -H	1,34	2,56		
<i>p</i> -Cl	1,37	1,34		
<i>p</i> -NO ₂	1,70	0,52		
benzilalkohol			-0,80	9,03
C ₆ D ₅ CD ₂ OH		0,030		
<i>p</i> -OMe		0,360		
<i>p</i> -Me		0,289		
<i>p</i> -H		0,268		
<i>p</i> -Cl		0,182		
<i>p</i> -NO ₂		0,050		

Ábrázolva ezeket a pontokat egy lineáris összefüggést kapunk, melynek ρ reakcióállandó értéke -0,9 (79. ábra).



79. ábra Hammett összefüggés a *para*-szubsztituált tioanizol származékok esetében;

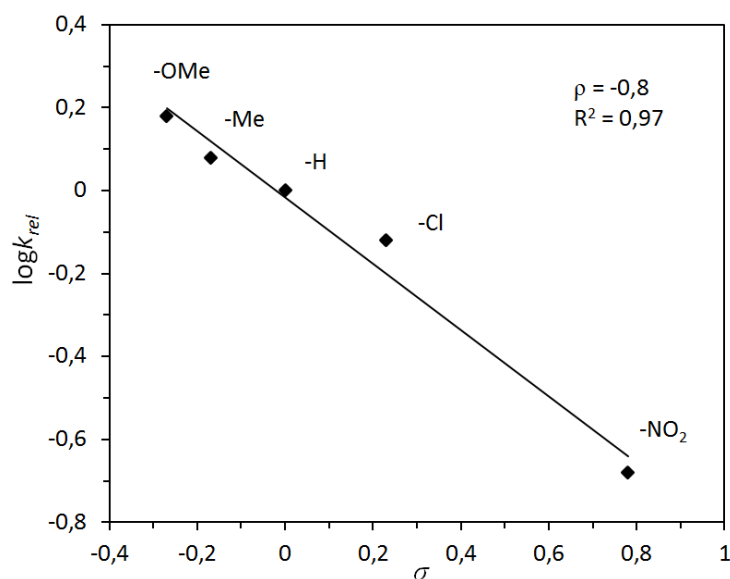
Összevetve a kapott eredményeket más hasonló rendszerekkel a *Hammett* ρ reakcióállandó értéke kétszer nagyobb, mint a $1/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\rho = -0,40$) rendszer [100], illetve 1,5-ször kisebb, mint a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})]^+/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\rho = -1,50$) [102] által katalizált OAT reakciókban kapott érték. Egy másik érdekes összefüggés a $\log k_{\text{obs}}$ értékek ábrázolása E_{ox} függvényében. Ezen összefüggés alapján Goto és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy magas vegyértékű intermediek által katalizált szulfoxidációs reakciók vizsgálata során hem-tartalmú enzimek estében, amikor az egyenes meredeksége $-10,5$ akkor elektron transzfer mechanizmuson keresztül játszódik le a reakció, amikor ez az érték $-2,2$ volt akkor pedig direkt oxigén atom transzfer mechanizmus írható le [103]. Az általunk kapott értékeket ábrázolva a **13**-as komplex esetében az egyenes meredeksége $-1,7$ (**80. ábra**), ami direkt oxigén atom transzfer mechanizmusra utal.



80. ábra A $\log k_{\text{obs}}$ értékek ábrázolása a *para*-szubsztituált tioanizol származékok oxidációs potenciál értékek (E_{ox}) függvényében

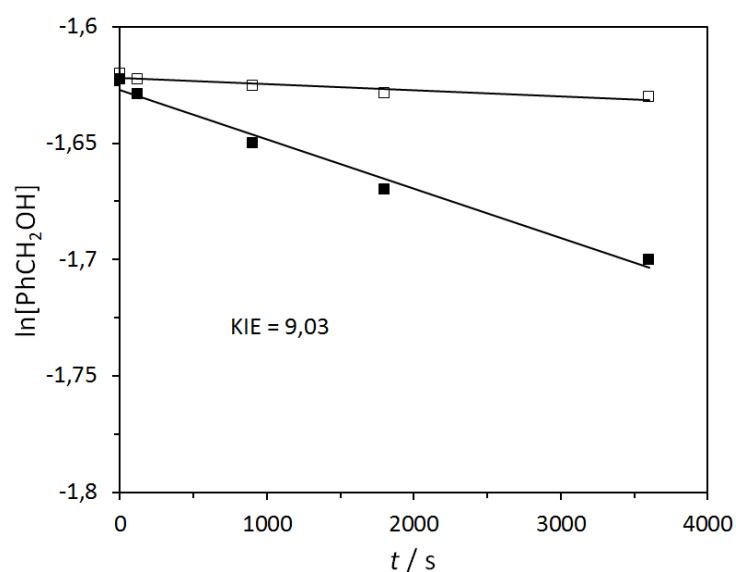
A szulfoxid magas hozama szintén ezt a mechanizmust támasztja alá. Alacsonyabb szulfoxid hozam esetében elektron transzfer mechanizmust figyeltek meg [103].

A benzilalkohol esetében is elvégeztük a kísérleteket különböző *para*-szubsztituált származékokkal a reakció mechanizmusának tisztázása érdekében. A *Hammett* összefüggésből kapott ρ reakcióállandó értéke $-0,8$ adódott (**81. ábra**).



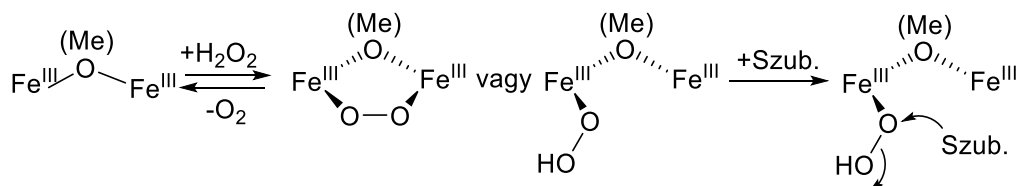
81. ábra Hammett összefüggés a *para*-szubsztituált benzilalkohol származékok esetében;

Összehasonlítva más rendszerekkel **1**/H₂O₂ [97] nagy hasonlóságot mutat, viszont 10-szer nagyobb, mint a nem-hem oxo-vas(IV) komplexekkel kapott érték ($\rho = -0,07$) [104]. Ahhoz hogy megállapítsuk a kinetikus izotóp effektust (*KIE*) D⁷-benzilalkohollal is végeztünk kísérleteket. A k_H/k_D érték 9,03-nak adódott, amely kizárja annak lehetőségét, hogy a hidroxilgyök az oxidálószer, így egy fémalapú oxidálószeret feltételezünk (**82. ábra**). Hasonló értékek figyelhetőek meg a **1**/H₂O₂ rendszerénél is [100].



82. ábra Kinetikus izotóp effektus (■ benzilalkohol; □ D⁷-benzilalkohol)

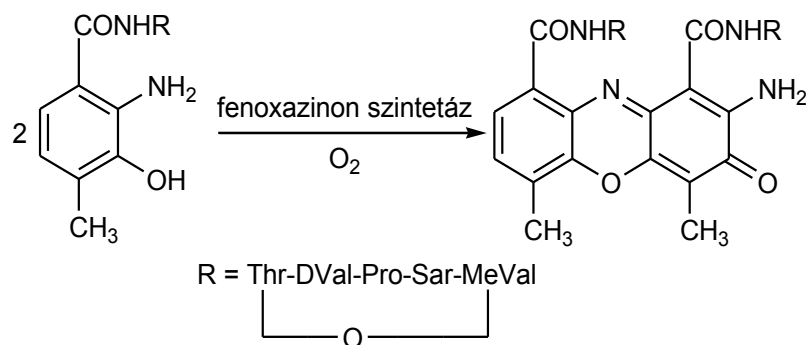
A kapott eredmények alapján elmondható, hogy mind az izoindolin és mind a ftalazin-típusú komplexek jól használhatóak katalizátorként tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióiban [99]. A vizsgált komplexek közül a legjobb reaktivitást a **9**-es és a **13**-as komplex mutatta, mindkettő képes OAT és HAT reakciókat katalizálni. A részletes vizsgálatok alapján elmondható hogy mindkét rendszerben egy fémalapú oxidálószer felelős a szubsztrátumok átalakításáért hasonlóan, mint amit a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}/\text{H}_2\text{O}_2$ rendszerben leírtak [105-106]. A **9**-es komplex estében a nagy reaktivitás magyarázható a $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ intermedier képződésével, ami felelős az oxidáló részecske kialakulásáért (**83. ábra**).



83. ábra A divas(III) komplexek által katalizált oxidációs reakciók feltételezett mechanizmusa, ahol Szub. = szubsztrátum (tioanizol vagy benzilalkohol).

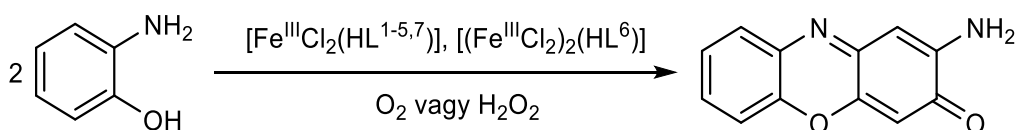
4.2 2-amino-fenol katalitikus oxidációjának vizsgálata izoindolin vázas vas(III) komplexekkel

A fenoxazin és a fenazin származékok bioszintézisét a növényvilágban a *Pseudomonas* és a *Streptomyces* gombákban található enzimek végzik. Ezen enzimek csoportjába tartozik a fenoxazinon szintetáz (PHS). A fenoxazinon szintetáz enzim hatásmechanizmusa rendkívül összetett és igazából csak részben ismert. Számos kutató figyelme terelődött erre az enzimre mivel a gyógyszeripar egy fontos készítményének az *aktinomycin D* bioszintézisének az utolsó lépésében van szerepe (**84. ábra**) [107-110]. Ez az egyik legrégebben alkalmazott tumor ellenes kemoterápiás szer, ráadásul gyulladáscsökkentő hatása is ismeretes [112-115].



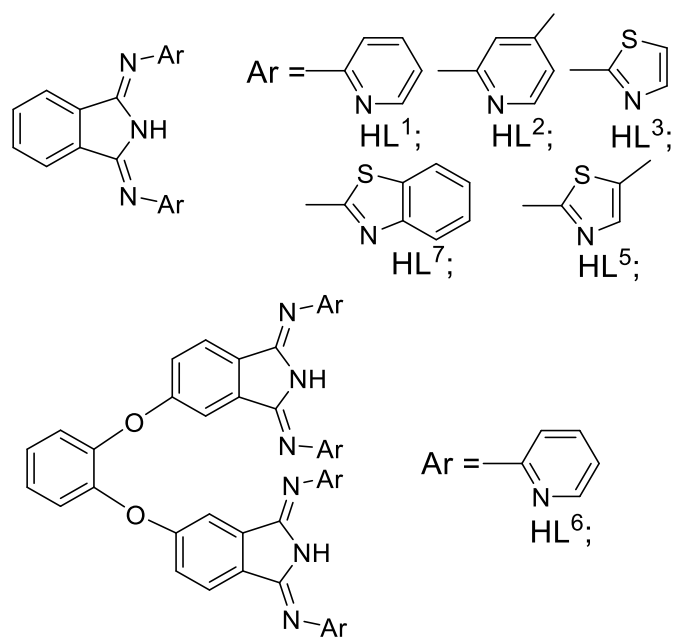
84. ábra A fenoxazinon szintetáz (PHS) enzim által katalizált reakció

Kutatásunk során a 2-amino-fenol oxidációját vizsgáltuk vas(III)katalizátorok jelenlétében. Irodalomból tudjuk, hogy a fenoxazinon-szintetáz enzim modellezésére legáltalánosabban használt vegyület a 2-amino-fenol. Kísérleteink során két különböző rendszerben vizsgáltuk az oxidációs reakciót és végeztük el a reakciókinetikai méréseket. Ez a két rendszer; OAP oxidációja a levegő oxigénjével, valamint OAP oxidációja H_2O_2 -al, mindkét esetben vas(III)komplex katalizátor jelenlétében **(85. ábra)** [111].



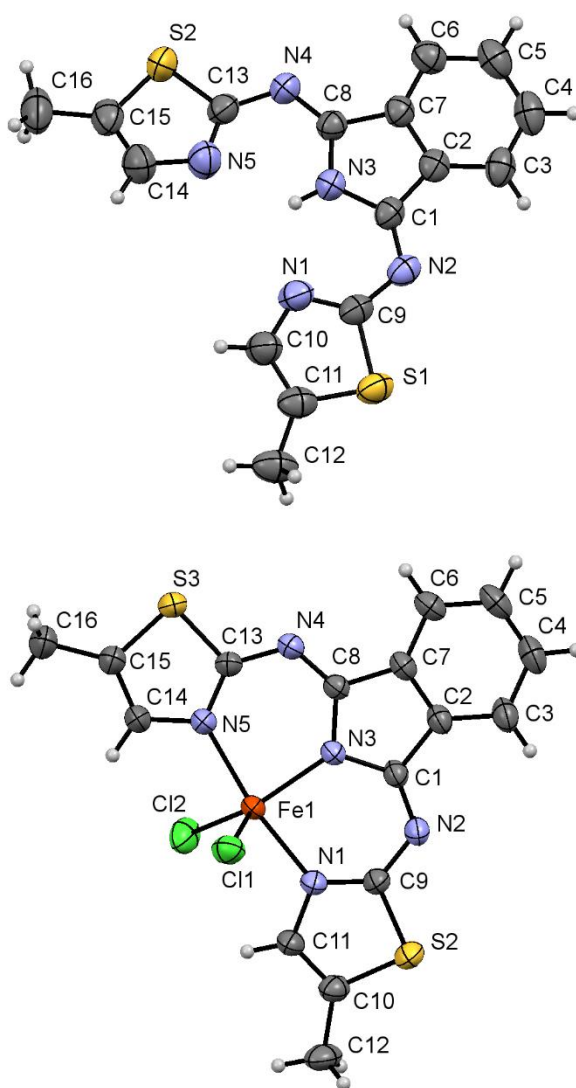
85. ábra A 2-amino-fenol oxidációja vas(III)katalizátorok jelenlétében

A felhasznált vas(III)komplexek egy részét kutatócsoportunk korábban állította elő. Az újonnan szintetizált ligandumokat és komplexeiket az alábbiakban tüntettem fel. A választásunk azért esett ezen vaskomplexekre, mert ezeket már sikeresen használták különféle oxidációs reakciókban. Sikeresen alkalmazták a pirokatechin dioxigenázok esetében valamint szuperoxid dizmutáz modellekben. Mindezek mellett ezek a komplexek olcsón előállíthatóak és a ligandumok változtatásával a komplexek szterikus és elektronikus tényezői is jól hangolhatóak **(86. ábra)**.



86. ábra Izoindolin-típusú ligandumok szerkezete

A HL^5 ligandum és az ebből előállított komplex $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$ esetében röntgendiffrakciós módszerrel megállapítottuk a molekulaszerkezeteket (**87. ábra**) a krisztallográfiai adatok illetve a fontosabb geometriai jellemzők a **23-25. táblázatban** találhatóak [111].



87. ábra HL^5 ligandum és az ebből előállított komplex $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$ molekulaszerkezete

23. táblázat: A HL^5 ligandum és a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$ komplex kristallográfiai adatai

	HL^5	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$
Összegképlet	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeN}_5\text{S}_2$
Molekulatömeg	339,43	465,18
Kristályszerkezet	monoklin	monoklin
a/Å	8,8267(3)	9,4659(2)
b/Å	5,7492(1)	12,2345(2)
c/Å	15,8501(6)	17,0608(3)

$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	99,2950(10)	107,897(1)
$\gamma/^\circ$	90	90
Elemi cella térfogata/ $\text{\AA}^3$	793,78(4)	1880,21(6)
Hőmérséklet/K	293(2)	293(2)
Térceport	P2 ₁	P2 ₁ /c
Z	2	4
Sugárzás típusa	MoK α	MoK α
Abszorpciós koeff. μ/mm^{-1}	0,341	1,319
Reflexiós mérések száma	3910	4795
Független reflexiók száma	2760	3688
R _{int}	0,06	0,04
Végző R1 értékek ($I > 2\sigma(I)$)	0,0459	0,035
Végző wR értékek ($I > 2\sigma(I)$)	0,0944	0,0858
Végző R1 értékek (összes adat)	0,0813	0,054
Goodness of fit	1,041	1,027
CCDC szám	984715	984714

24. táblázat: A **HL⁵** ligandum és a **Fe^{III}Cl₂(L⁵)** komplex kötési hosszai (Å)

HL⁵			
C1–N2	1,295(4)	C1–N3	1,378(4)
C1–C2	1,469(5)	C2–C3	1,393(5)
C9–N2	1,377(5)	C9–N1	1,308(5)
C9–N1	1,308(5)	C9–S1	1,736(4)
C11–S1	1,719(5)	C11–C12	1,494(6)
C10–C11	1,341(5)	C10–N1	1,376(5)
Fe^{III}Cl₂(HL⁵)			
N1–Fe1	2,1022(17)	N3–Fe1	2,0293(17)
N5–Fe1	2,0947(17)	Cl1–Fe1	2,2225(7)
Cl2–Fe1	2,2328(6)	C9–N1	1,319(3)
C9–S2	1,732(2)	C9–N2	1,357(3)
C1–N2	1,299(3)	C1–N3	1,403(3)

25. táblázat: A HL^5 ligandum és a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$ komplex kötőszögei ($^\circ$)

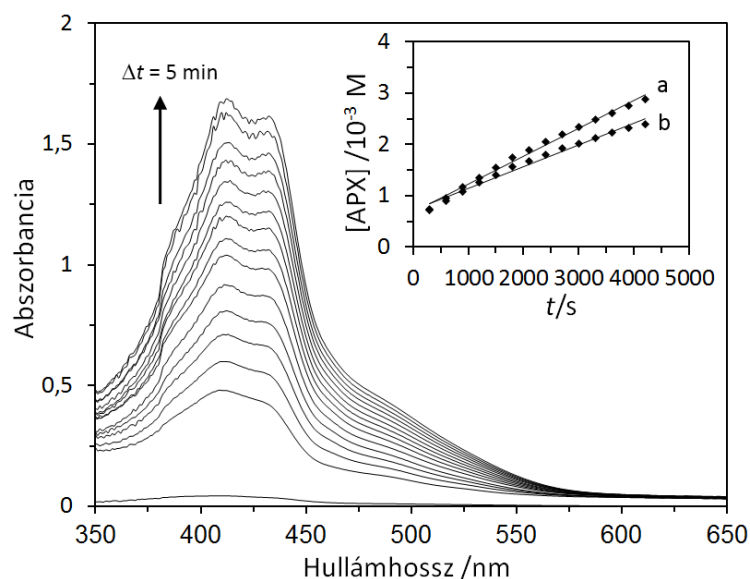
HL^5			
N2–C1–N3	128,2(3)	N1–C9–N2	128,4(3)
C1–N2–C9	118,9(3)	C8–N3–C1	112,7(3)
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5)$			
N5–Fe1–N1	167,69(7)	N3–Fe1–Cl1	115,35(5)
N3–Fe1–Cl2	132,14(5)	N3–Fe1–N1	85,19(7)
N3–Fe1–N5	85,97(7)		

A TOF értékek alapján a komplexek reaktivitása a következőképpen változik: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^3) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^7) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1) >> [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ (**26. táblázat**).

26. táblázat: A $\text{Fe}-\text{N}_{\text{ind}}$ és $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Ar}}$ kötőhosszak ($\text{\AA}$) összehasonlítása a $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{L}^{1-5})]$ komplexekben, valamint a 2-amino-fenol oxidációjának kinetikai adatai.

HL	$\text{Fe}-\text{N}_{\text{ind}}$ ($\text{\AA}$)	$\text{Fe}-\text{N}_{\text{Ar}}$ ($\text{\AA}$)	E°_{pa} (mV)	$k(\text{O}_2)$ ($10^{-2} \text{ M}^2 \text{ s}^{-1}$)	TOF (O_2) (h^{-1})	$k_{\text{cat}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (10^{-2} s^{-1})	$V_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (10^{-6} M s^{-1})	$K_{\text{M}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (10^{-3} M)
HL^1	1,963	2,148	415	2,54	44	4,21	6,61	2,01
HL^2	1,978	2,144	251	11,7	177	6,75	10,6	5,02
HL^3	-	-	302	9,00	144	15,4	24,2	15,3
HL^5	2,0293	2,098	260	7,28	137	1,35	2,12	1,36
HL^6	-	-	264	0,47	17	2,87	2,25	16,1
HL^7	2,019	2,094	514	2,47	54	2,77	4,35	0,40

A reakció időbeni lefutását és a termék képződését UV-VIS spektroszkópiai módszerrel követtük nyomon (**88. ábra**). Az APX termék mérési hullámhossza $\lambda = 434 \text{ nm}$, a moláris abszorpciós együttható $\varepsilon = 5533 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



88. ábra Az APX abszorpciós sávjainak növekedése az OAP oxidációja során.

Beékelve: APX koncentrációjának változása az idő függvényében

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)$ (a) és $[(\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2)\text{O}]$ (b) katalizátor jelenlétében.

Reakciókörülmények: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)]_0 = 1,57 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[(\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2)\text{O}]_0 = 0,875 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{OAP}]_0 = 3,41 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{O}_2]_0 = 0,99 \times 10^{-3} \text{ M}$, DMF-ben, $T = 30^\circ \text{C}$.

A részrendek meghatározása érdekében a kísérleteket különböző szubsztrátum, katalizátor koncentráció, valamint különböző dioxidigén nyomás mellett végeztük el (27. táblázat).

27. táblázat: A $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{L}^{1-5,7})]$ és $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{L}^6)]$ komplexek által katalizált OAP dioxidigénnel történő oxidációs reakcióinak kinetikai adatai.

Kísérletek száma	T (°C)	$[\text{O}_2]$ (10^{-3} M) ^a	$[\text{Fe}]$ (10^{-4} M) ^a	$[\text{OAP}]$ (10^{-2} M) ^a	V_0 (10^{-6} M s^{-1})	k ($10^{-2} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$)
1	30	0,99	0,78 ^b	3,41	0,65	2,47
2	30	0,99	1,57 ^b	3,41	1,33	2,51
3	30	0,99	2,35 ^b	3,41	2,02	2,55
4	30	0,99	1,57 ^b	1,69	0,74	2,8
5	30	0,99	1,57 ^b	2,59	1,11	2,76
6	30	0,99	1,57 ^b	3,41	1,32	2,5
7	30	0,99	1,57 ^b	4,58	1,7	2,39

8	30	0,99	1,57 ^b	5,19	1,92	2,38
9	30	2,47	1,57 ^b	3,41	3,43	2,59
10	30	4,94	1,57 ^b	3,41	7,15	2,7
11	25	0,92	1,57 ^b	1,69	0,43	1,75
12	25	0,92	1,57 ^b	2,59	0,59	1,57
13	25	0,92	1,57 ^b	3,41	0,85	1,74
14	25	0,92	1,57 ^b	4,58	1,06	1,61
15	25	0,92	1,57 ^b	5,19	1,22	1,63
16	35	1,02	1,57 ^b	1,69	0,83	3,09
17	35	1,02	1,57 ^b	2,59	1,3	3,12
18	35	1,02	1,57 ^b	3,41	1,64	3
19	35	1,02	1,57 ^b	4,58	2,29	3,12
20	35	1,02	1,57 ^b	5,19	2,51	3,02
21	40	1,07	1,57 ^b	1,69	1,32	4,62
22	40	1,07	1,57 ^b	2,59	1,76	4,02
23	40	1,07	1,57 ^b	3,41	2,14	3,73
24	40	1,07	1,57 ^b	4,58	2,66	3,44
25	40	1,07	1,57 ^b	5,19	3,08	3,53
26	30	0,99	1,57 ^c	1,69	3,67	13,9
27	30	0,99	1,57 ^c	2,59	5,39	13,4
28	30	0,99	1,57 ^c	3,41	6,19	11,7
29	30	0,99	1,57 ^c	4,58	7,19	10,1
30	30	0,99	1,57 ^c	5,19	8,73	10,8
31	30	0,99	1,57 ^d	1,69	2,21	8,4
32	30	0,99	1,57 ^d	2,59	3,82	9,5
33	30	0,99	1,57 ^d	3,41	4,89	9,2
34	30	0,99	1,57 ^d	4,58	6,43	9
35	30	0,99	1,57 ^d	5,19	7,22	9
36	30	0,99	1,57 ^e	3,66	1,58	2,78
37	30	0,99	1,57 ^e	4,58	1,8	2,54
38	30	0,99	1,57 ^e	5,19	1,99	2,47
39	30	0,99	1,57 ^e	5,65	2,27	2,59
40	30	0,99	1,57 ^e	6,1	2,33	2,46

41	30	0,99	1,57 ^f	1,69	1,41	5,36
42	30	0,99	1,57 ^f	2,59	2,88	7,16
43	30	0,99	1,57 ^f	3,41	3,82	7,23
44	30	0,99	1,57 ^f	4,58	4,92	6,92
45	30	0,99	1,57 ^f	5,19	5,86	7,28
46	30	0,99	0,78 ^g	1,69	0,31	
47	30	0,99	0,78 ^g	2,59	0,45	
48	30	0,99	0,78 ^g	3,41	0,76	
49	30	0,99	0,78 ^g	4,58	0,9	
50	30	0,99	0,78 ^g	5,19	1,1	

^a 30 ml DMF-ben, ^bHL¹, ^cHL², ^dHL³, ^eHL⁷, ^fHL⁵, ^gH₂L⁶

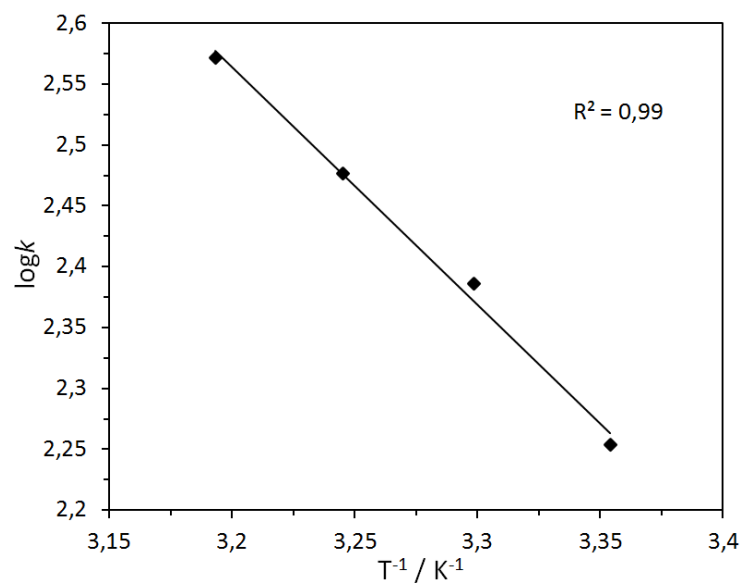
A reakciósebesség a következő egyenlettel írható le:

$$-\frac{2d[OAP]}{dt} = \frac{d[APX]}{dt} = k \times [OAP] \times [Fe^{III}Cl_2(L^{1-5,7}) \text{ vagy } (Fe^{III}Cl_2)_2(L^6)] \times [O_2]$$

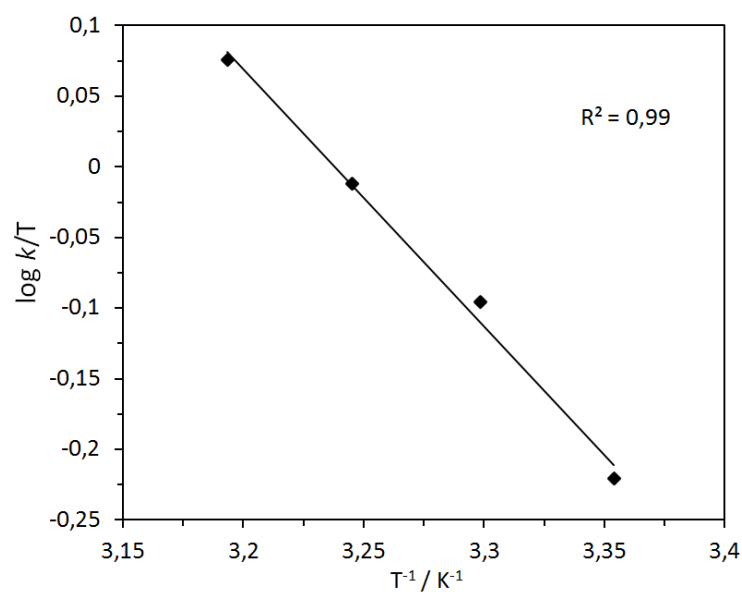
(10)

ahol: k –sebességi állandó

Ezek után különböző hőmérsékleteken vizsgáltuk a reakciót (**27. táblázat**), majd meghatároztuk a reakciósebességi állandókat. Az $\log k$ és $\log(k/T)$ értékeket ábrázolva az $1/T$ függvényében a kapott pontokra egyenes illeszthető (**89-90 ábra**).



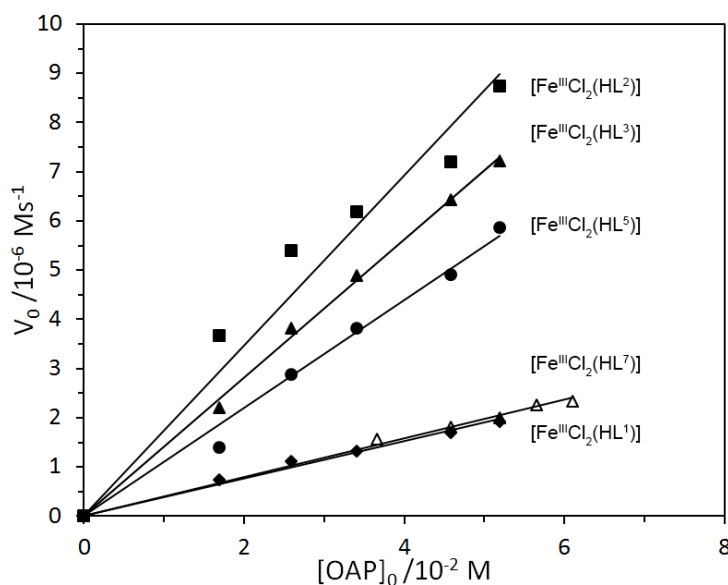
89. ábra A $[Fe^{III}Cl_2(HL^1)]$ komplex által katalizált OAP dioxigénnel történő oxidációs reakciójának *Arrhenius* digramja.



90. ábra A $[Fe^{III}Cl_2(HL^1)]$ komplex által katalizált OAP dioxigénnel történő oxidációs reakciójának *Eyring* digramja

Az *Arrhenius* és az *Eyring* összefüggésekből kiszámoljuk az aktiválási paramétereket: $\Delta H^\ddagger = 35 \text{ kJ M}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -85 \text{ J M}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ha a reakciósebességi állandók alapján összehasonlítjuk a komplexek reaktivitását $Fe^{III}Cl_2(HL^2) > Fe^{III}Cl_2(HL^3) > Fe^{III}Cl_2(HL^5)$

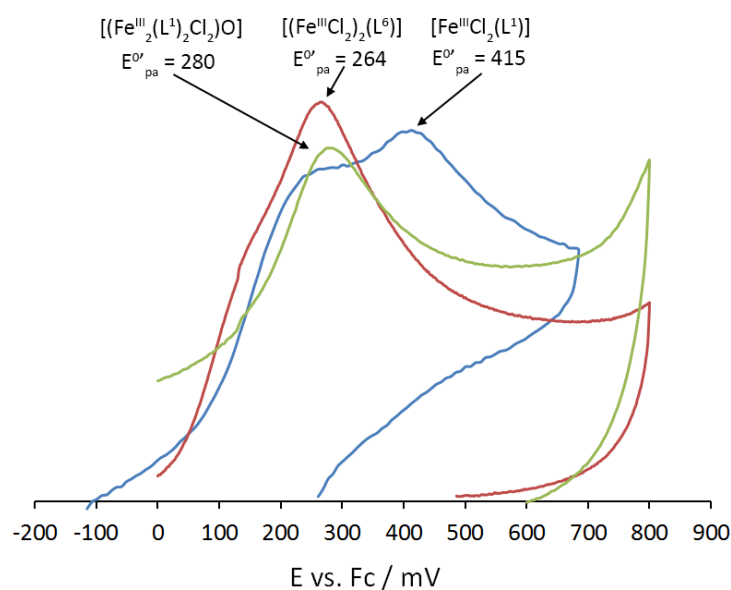
$> \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1) \sim \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^7) \gg [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$, ugyan azt az eredményt kapjuk mint a TOF értékek estében.



91. ábra $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{1-5,7})$ katalizált OAP dioxigénnel történő oxidációja során kapott kezdeti sebesség értékek az OAP koncentrációjának függvényében.

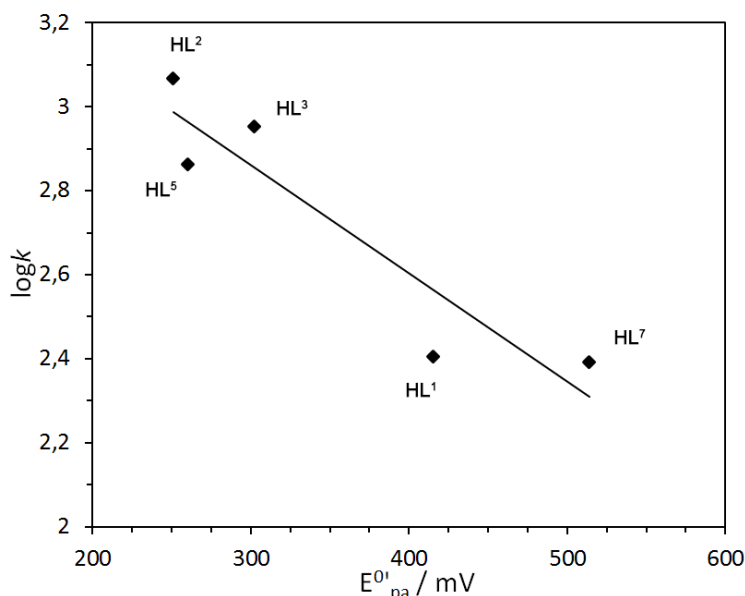
Reakciókörülmények: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{1-5,7})]_0 = 1,57 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2]_0 = 0,99 \times 10^{-3} \text{ M}$, DMF-ben, $T = 30^\circ \text{C}$.

A különböző ligandumok elektronikus hatásainak tisztázása érdekében a komplexek redox tulajdonságait ciklikus voltametriaival (CV) vizsgáltuk (**92. ábra**).



92. ábra A $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)]$, $[(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2)\text{O}]$ és $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ komplexek ciklikus voltametriával meghatározott $E^{\circ'}_{pa}$ értékei. Oldószer DMF volt 0,1 M Bu_4NClO_4 elektrolit oldattal. A mérés során szén munkaelektrodot, Pt segédelektrodot, valamint Ag/AgCl referenciaelektrodot használtunk.

Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy vas(III)izoinolin komplexek reaktivitása nagyon érzékeny az izoinolin karon történő módosításra [115]. Ez jól látható az **93. ábrán**, ahol a $\log k$ értékeket az oxidációs potenciál $E^{\circ'}_{pa}$ függvényében ábrázolva jó közelítéssel egy egyenest kapunk. Az egyes komplexekre kapott oxidációs potenciál $E^{\circ'}_{pa}$ értékeket a 26. táblázatban tüntettük fel.



93. ábra A $\log k$ értékek ábrázolása a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{1-5,7})$ komplexek oxidációs potenciál értékek ($E^{\circ'}_{pa}$) függvényében

A továbbiakban 2-amino-fenol oxidációját vizsgáltuk H_2O_2 -al, katalizátorként $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{1-5,7})]$ és $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ komplexeket használva. A kísérleteinket DMF-ben 30 °C-on argon atmoszféra alatt végeztük. A részletes kinetikai vizsgálatoknál a kezdeti sebesség módszerét használtuk, 430 nm-en követtük az APX abszorpciós sávjainak növekedését az idő függvényében. Az eredményeket az **28. táblázatban** foglaltam össze.

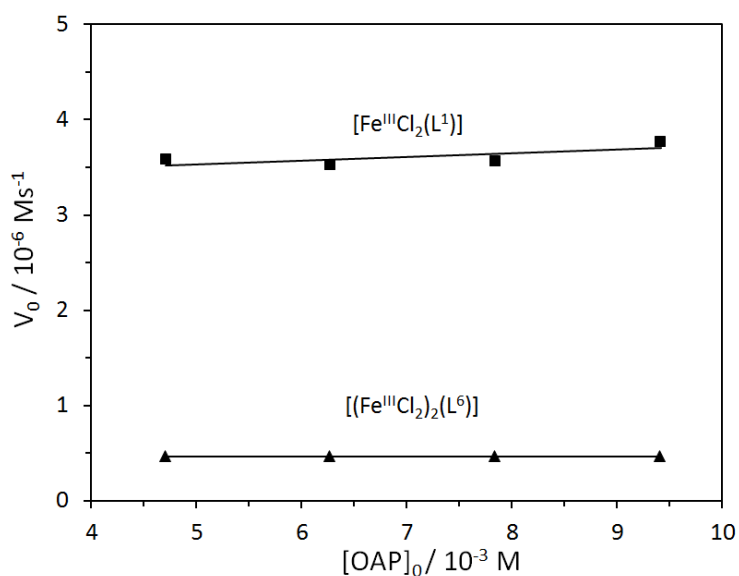
28. táblázat: A $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{1-5,7})]$ és $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ komplexek által katalizált OAP H_2O_2 -al történő oxidációs reakcióinak kinetikai adatai.

Kísérletek száma	T (°C)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (10^{-3} M) ^a	$[\text{Fe}]$ (10^{-4} M) ^a	$[\text{OAP}]$ (10^{-2} M) ^a	V_0 (10^{-6} M s^{-1})
1	30	3,37	1,17 ^b	0,63	2,22
2	30	3,37	1,57 ^b	0,63	3,32
3	30	3,37	2,35 ^b	0,63	4,09
4	30	4,66	1,57 ^b	0,47	3,58
5	30	4,66	1,57 ^b	0,63	3,52
6	30	4,66	1,57 ^b	0,78	3,57
7	30	4,66	1,57 ^b	0,94	3,77
8	30	4,66	1,57 ^b	1,25	3,54
9	30	0,84	1,57 ^b	0,63	1,94
10	30	1,68	1,57 ^b	0,63	3,1
11	30	3,37	1,57 ^b	0,63	4,16
12	30	4,66	1,57 ^b	0,63	4,4
13	30	5,62	1,57 ^b	0,63	4,96
14	30	0,84	1,57 ^c	0,63	-
15	30	1,68	1,57 ^c	0,63	-
16	30	3,37	1,57 ^c	0,63	4,22
17	30	4,66	1,57 ^c	0,63	5,22
18	30	5,62	1,57 ^c	0,63	5,48
19	30	0,84	1,57 ^d	0,63	1,23
20	30	1,68	1,57 ^d	0,63	2,64
21	30	3,37	1,57 ^d	0,63	4,71
22	30	4,66	1,57 ^d	0,63	5,27
23	30	5,62	1,57 ^d	0,63	5,67
24	30	0,84	1,57 ^e	0,63	2,96
25	30	1,68	1,57 ^e	0,63	3,53
26	30	3,37	1,57 ^e	0,63	3,94
27	30	4,66	1,57 ^e	0,63	4,07
28	30	5,62	1,57 ^e	0,63	4,12

29	30	0,84	1,57 ^f	0,63	0,82
30	30	1,68	1,57 ^f	0,63	1,24
31	30	3,37	1,57 ^f	0,63	1,54
32	30	4,66	1,57 ^f	0,63	1,69
33	30	5,62	1,57 ^f	0,63	1,82
34	30	3,37	0,78 ^g	0,63	0,39
35	30	4,66	0,78 ^g	0,63	0,52
36	30	5,63	0,78 ^g	0,63	0,57
37	30	4,66	0,78 ^g	0,47	0,46
38	30	4,66	0,78 ^g	0,63	0,47
39	30	4,66	0,78 ^g	0,78	0,46
40	30	4,66	0,78 ^g	0,94	0,47

^a30 ml DMF-ben, ^bHL¹, ^cHL², ^dHL³, ^eHL⁷, ^fHL⁵, ^gH₂L⁶

A kezdeti sebességet ábrázolva a [OAP] függvényében egy egyenest kapunk, amely alapján megállapítható, hogy a reakció részrendje a szubsztrátumra nézve zéró (**94. ábra**). A kapott értékek alapján elmondható, hogy a különböző OAP koncentrációk nem befolyásolják a reakció sebességét.

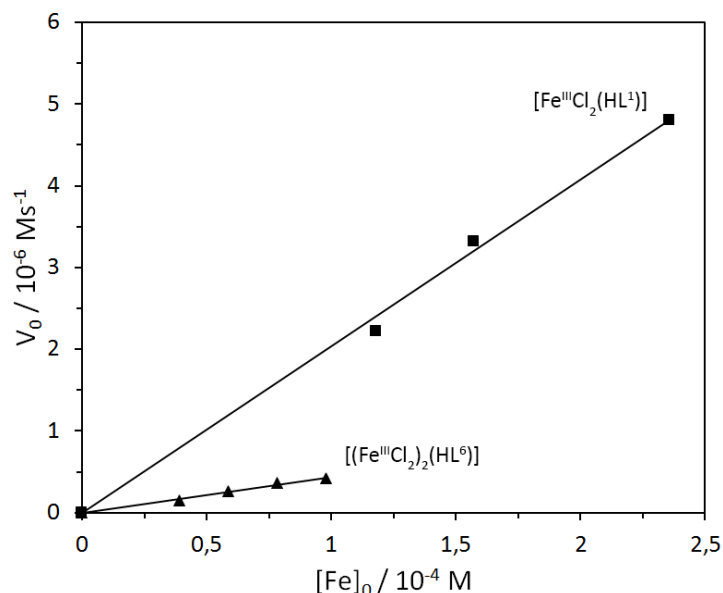


94. ábra [Fe^{III}Cl₂(HL¹)] és a [(Fe^{III}Cl₂)₂(HL⁶)] katalizált OAP H₂O₂-al történő oxidációja során kapott kezdeti sebesség értékek az OAP koncentrációjának függvényében. Reakciókörülmények: [Fe^{III}Cl₂(HL¹)]₀ = 1,57 × 10⁻⁴ M és

$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]_0 = 0,78 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,66 \times 10^{-3} \text{ M}$, DMF-ben, argon atmoszféra alatt, $T = 30^\circ \text{C}$.

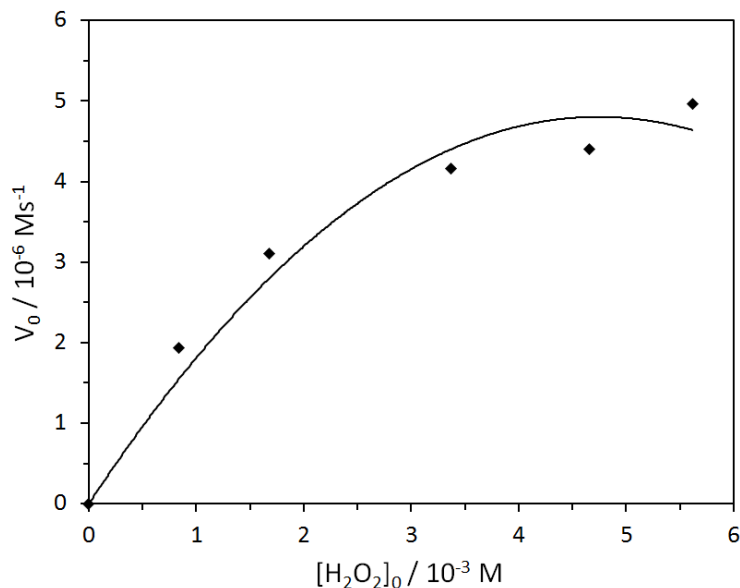
Összehasonlítva a $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)]$ és a $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ komplexek kezdetisebesség értékeit azonos körülmények között $V_0 = 3,33 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ és $V_0 = 0,46 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ elmondható, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)]$ komplex reaktivitása 7-szer nagyobb a $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ komplexhez képest. Ez a komplexek elektronikus és/vagy szterikus tulajdonságaival magyarázható.

A reakció részrendje a katalizátorra nézve mindkét komplex esetében elsőrendet mutat (95. ábra).



95. ábra A $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{L}^1)$ és a $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{L}^6)$ katalizált OAP H_2O_2 -al történő oxidációja során kapott kezdeti sebesség értékek a katalizátor koncentrációjának függvényében. Reakciókörülmények: $[\text{OAP}]_0 = 6,27 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,37 \times 10^{-3} \text{ M}$, DMF-ben, argon atmoszféra alatt, $T = 30^\circ \text{C}$.

Annak érdekében, hogy meghatározzuk a H_2O_2 részrendjét állandó szubsztrátum és katalizátor koncentráció mellett különböző mennyiségű H_2O_2 -ot adtunk a rendszerhez. A reakció körülményeit az **30. táblázat**ban tüntettük fel. Ábrázolva a kezdeti sebességet (V_0) a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ függvényében egy telítési görbét kapunk (**96. ábra**).



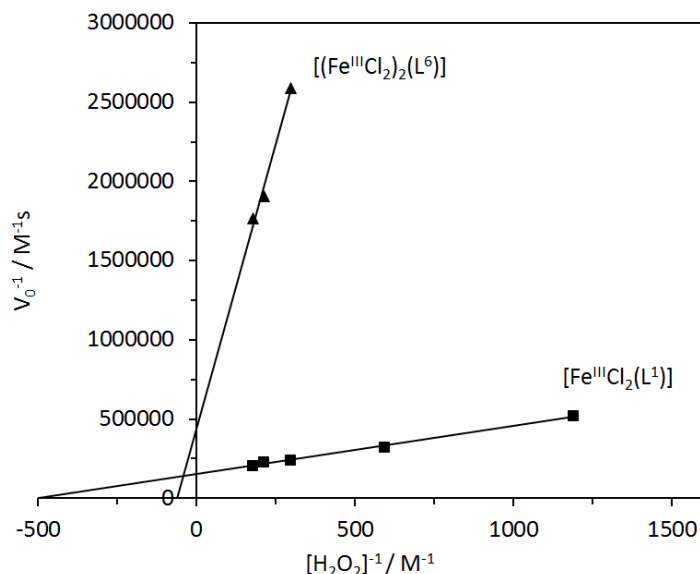
96. ábra $Fe^{III}Cl_2(HL^1)$ katalizált OAP H_2O_2 -al történő oxidációja során kapott kezdeti sebesség értékek a H_2O_2 koncentrációjának függvényében.

Reakciókörülmények: $[OAP]_0 = 6,27 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe^{III}Cl_2(HL^1)]_0 = 1,57 \times 10^{-4} \text{ M}$, DMF-ben, argon atmoszféra alatt, $T = 30^\circ \text{C}$.

Ez azt jelzi, hogy egy előegyensúlyban egy komplex-peroxid addukt alakul ki. A reakció főalapú oxidálószeren keresztül történik, ami a katalitikus ciklus sebesség meghatározó lépésében alakul ki.

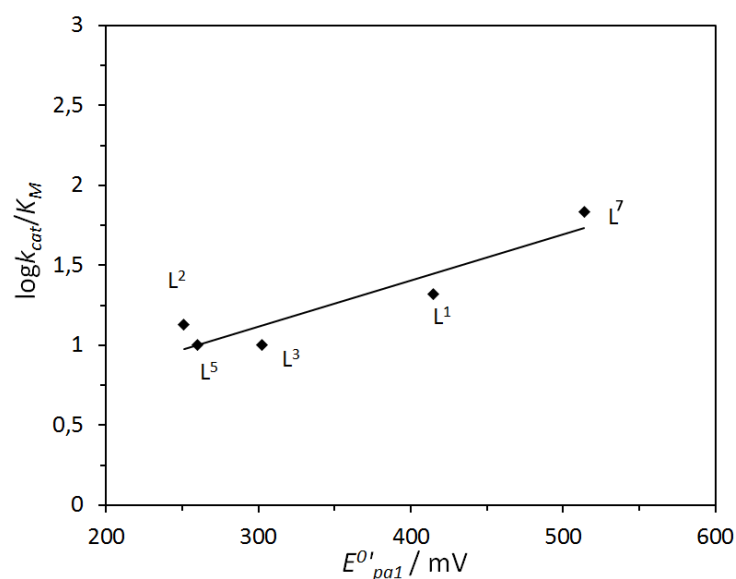
A *Michealis-Menten* modellt alkalmazva, a *Lineweaver-Burk* diagramból (**97. ábra**) és az alábbi egyenletből meghatározhatóak a különböző kinetikai paraméterek V_{max} , K_M – *Michealis* állandó, k_{cat} értékei, amelyek az **28. táblázat**ban láthatóak.

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{K_M}{V_{max}} \right) \times \left(\frac{1}{[H_2O_2]} \right) + \frac{1}{V_{max}} \quad (11)$$



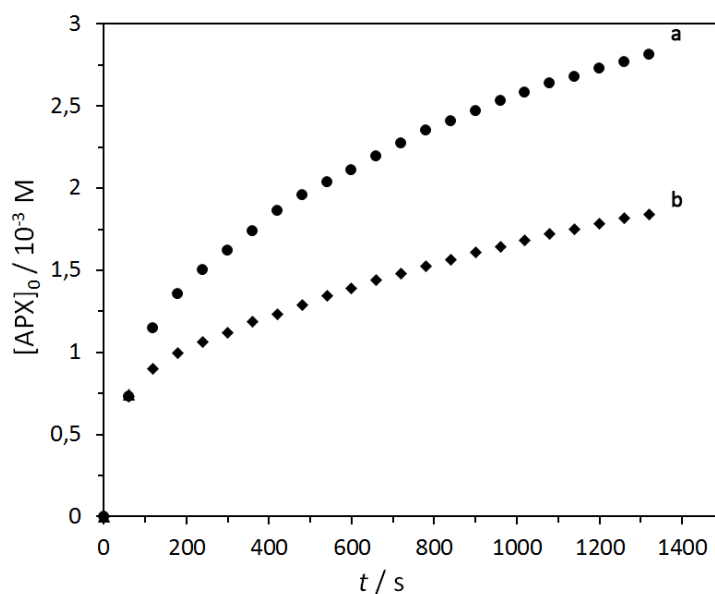
97. ábra Lineweaver-Burk diagram, a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)$ és a $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)$ katalizált OAP H_2O_2 -al történő oxidációja során. Reakciókörülmények: $[\text{OAP}]_0 = 6,27 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)]_0 = 1,57 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]_0 = 0,78 \times 10^{-4} \text{ M}$ DMF-ben, argon atmoszféra alatt, $T = 30^\circ \text{C}$.

A komplexek katalitikus hatékonysága ($k_{\text{cat}}/K_{\text{M}}$) alapján a következő rangsorolható fel: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^7) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^3) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^5) > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2)$. Sokkal nagyobb aktivitás figyelhető meg a $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{1-5,7})]$ komplexek estében, mint a $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2)_2(\text{HL}^6)]$ komplexnél. A katalitikus hatékonyság ($k_{\text{cat}}/K_{\text{M}}$) és a prekursor komplexek oxidációs potenciálja E°_{pa} között közel lineáris összefüggés állapítható meg (**98. ábra**) ez arra utal, hogy vastartalmú oxidálószer a katalitikus ciklus kulcs részecskéje.



98. ábra A $\log k_{cat}/K_M$ értékek ábrázolása a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{L}^{1-5,7})$ komplexek oxidációs potenciál értékek ($E^{o'}_{pa}$) függvényében

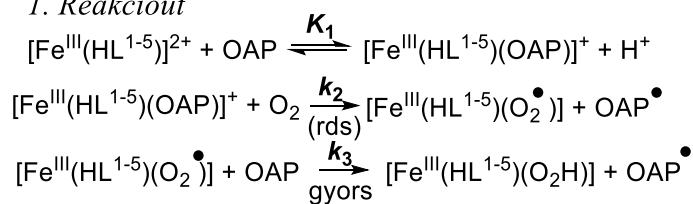
Ha a katalitikus rendszerhez 2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenolt adunk, drámai módon csökken a 2-amino-fenol oxidációja (**99. ábra**). Ennek az a magyarázata, hogy a hidroxilgyökök többsége elreagál, így csökken a katalitikus hatékonyság. Miután kialakul a nagy aktivitású hidroxilgyök, ez gyorsan hidrogént szakít le az OAP-ról BQMI-t eredményezve. Ezek után a BQMI reagál az OAP-al és így jön létre az APX, ami a 2-amino-fenol oxidációs reakció terméke [116].



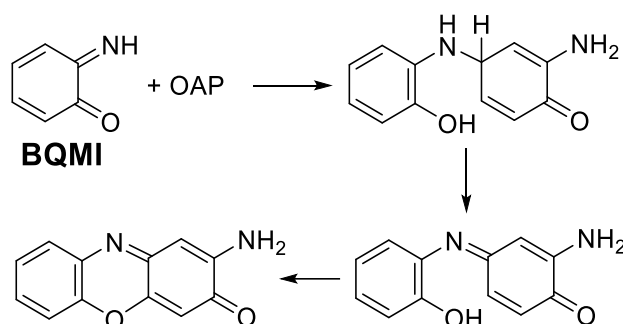
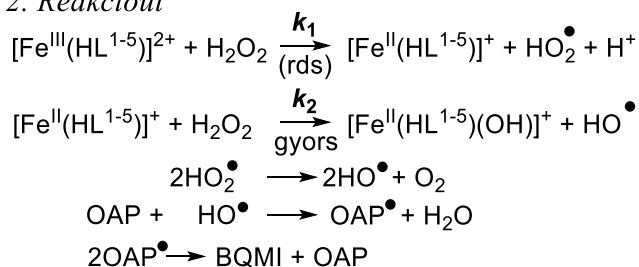
99. ábra A $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HL}^1)$ által katalizált OAP H_2O_2 -al történő oxidációs reakciója során kapott kezdeti sebesség értékek az idő függvényében (**a**).
 2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenol jelenlétében (**b**). Reakciókörülmények:
 $[\text{OAP}]_0 = 6,27 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{L}^1)]_0 = 1,57 \times 10^{-4} \text{ M}$, [2,6-
 $t\text{Bu}_2\text{4MePhOH}]_0 = 3,13 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,62 \times 10^{-3} \text{ M}$ DMF-ben, argon
 atmoszféra alatt, $T = 30^\circ\text{C}$

Összefoglalásként elmondható, hogy az újonnan előállított és karakterizált vas(III)komplexek hatékony katalizátorként működnek a OAP oxidációs reakciójában. Ez azt jelenti, hogy az általunk vizsgált rendszer a fenoxazinon szintetáz enzim funkcionális modelljeként írható le. A részletes reakciókinetikai vizsgálatok alapján két különböző reakciómechanizmus írható fel, ami függ a használt oxidálószerrel. Amikor dioxigén az oxidálószer akkor egy fém-tartalmú oxidáció történik (1. *Reakcióút 100. ábra*), amikor pedig H_2O_2 az oxidálószer, akkor egy gyökös mechnizmus szerint lejátszódó oxidáció történik (2. *Reakcióút 100. ábra*). Az 1. *Reakcióút* estében a kinetikai eredmények alapján egy katalizátor, szubsztrátum, dioxigén hármas komplexképződést feltételezhetünk [111]. Továbbá megállapítható hogy a reakciósebességet nagyban befolyásolja a felhasznált komplexek oxidációs potenciál értéke $E^{\circ'}_{pa}$.

1. Reakcióút



2. Reakcióút



100. ábra Az OAP oxidációjának a kinetikai eredmények alapján javasolható reakciómechanizmusa 1. Reakcióút OAP vaskatalizált oxidációja dioxigénnel, 2. Reakcióút OAP vaskatalizált oxidációja H_2O_2 -al

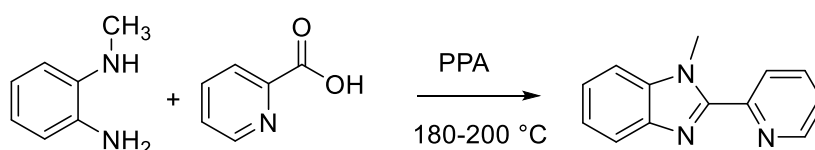
5. KÍSÉRLETI RÉSZ

A laboratóriumunkban inert Schlenk-technika állt rendelkezésre, melyet az oxigén és nedvesség érzékeny anyagok esetén használtunk. Az inert rendszerhez kötött kereskedelmi argonban megtalálható szén-dioxid és a víz nyomokat kálium-hidroxid, hordozóra felvitt foszfor-pentoxid valamint blaugéllel töltött oszlopok, az oxigén nyomokat pedig DEOXO® katalizátor segítségével távolítottuk el.

Az általunk használt ligandumok egy részét irodalmi leírás alapján állítottuk elő, szerkezetüket UV-VIS és IR spektroszkópiás módszerrel azonosítottuk, majd összehasonlítottuk az irodalmi adatokkal. A PBI (2-(2-piridil)benzimidazol), TBZ (tiabendazol) kereskedelmi forgalomban kapható vegyületek. A MePBI, **1**, **2**, **7**, HL¹, HL³, HL⁷, HL⁶ vegyületeket irodalom alapján állítottam elő.

2-(2-piridil)-N-metil-benzimidazol (MePBI) előállítása

A MePBI ligandumot *N*-metil-1,2-feniléndiamin és pikolinsav reakciójával állítottam elő.



101. ábra A MePBI ligandum előállításának sémája

A kiindulási anyagokat *N*-metil-1,2-feniléndiamin (2,9 g) és pikolinsav (2,7 g) 2-3 ml polifoszforsavban (PPA) feloldjuk, majd 2-3 órán át 180-200 °C-on kevertetjük (**101. ábra**). A reakcióidő lejárta után 500 ml jeges vízhez adjuk az anyagot, majd NaOH oldattal semleges pH-t állítunk be. Két fázis alakul ki, a vizes fázist leöntjük, az olajos fázis megszilárdul. A szilárd anyagot éterben feloldjuk majd szilikagél rétegen tisztítjuk. A kapott anyagot bepároljuk majd mélyhűtőbe tesszük. A megszilárdult ligandumot hexánnal digeráljuk, majd szűrjük és vákuum alatt szárítjuk [74].

Hozam: 1,7 g (37%). Olvadáspont: 56 °C. Elemanalízis C₁₃H₁₁N₃ (209,10): Számított: C 74,6; H 5,30; N 20,1, Mért: C 74,9; H 5,9; N 20,2.

[Fe^{II}(PBI)₃](CF₃SO₃)₂·2H₂O (1) komplex előállítása

A kiindulási anyagokat Fe^{II}(CF₃SO₃)₂ (0,354 g; 1 mmol) és PBI (2-(2-piridil)benzimidazol) (0,585 g; 3 mmol) argon atmoszféra alatt 20 ml száraz MeCN-ben feloldjuk. A kapott reakcióelegyet 4 órán keresztül kevertettünk szobahőmérsékleten. A keletkezett piros oldatot inert körülmények között leszűrtük. A kapott oldatra óvatosan azonos mennyiségű dietil-étert rétegeztünk. Egy éjszaka után az edény falán apró piros kristályok jelennek meg. Az anyalúgot leöntöttük, a kristályos anyagot kevés dietil-éterrel mossuk, vákuumban szárítjuk [74]. A felhasznált PBI (2-(2-piridil)benzimidazol) ligandum kereskedelmi forgalomban kapható.

Hozam: 0,71 g (68,6 %). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹) 3441, 3066, 1601, 1479, 1455, 1442, 1279, 1253, 1225, 1164, 1029, 978, 795, 746, 636, 572, 516. UV-VIS (CH₃CN) λ_{max} , nm (log ϵ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 530 (3,595).

[Fe^{II}(MePBI)₃](CF₃SO₃)₂·2H₂O (2) komplex előállítása

A kiindulási anyagokat Fe^{II}(CF₃SO₃)₂ (0,354 g; 1 mmol) és MePBI (2-(2-piridil)-N-metil-benzimidazol) (0,585 g; 3 mmol) argon atmoszféra alatt 20 ml száraz MeCN-ben feloldjuk. A kapott reakcióelegyet 4 órán keresztül kevertettünk szobahőmérsékleten. A keletkezett vörös oldatot inert körülmények között leszűrtük. A kapott oldatra óvatosan azonos mennyiségű dietil-étert rétegeztünk. Egy éjszaka után az edény falán apró barnás-vöröses kristályok jelennek meg. Az anyalúgot leöntöttük, a kristályos anyagot kevés dietil-éterrel mostuk, vákuumban szárítottuk [74].

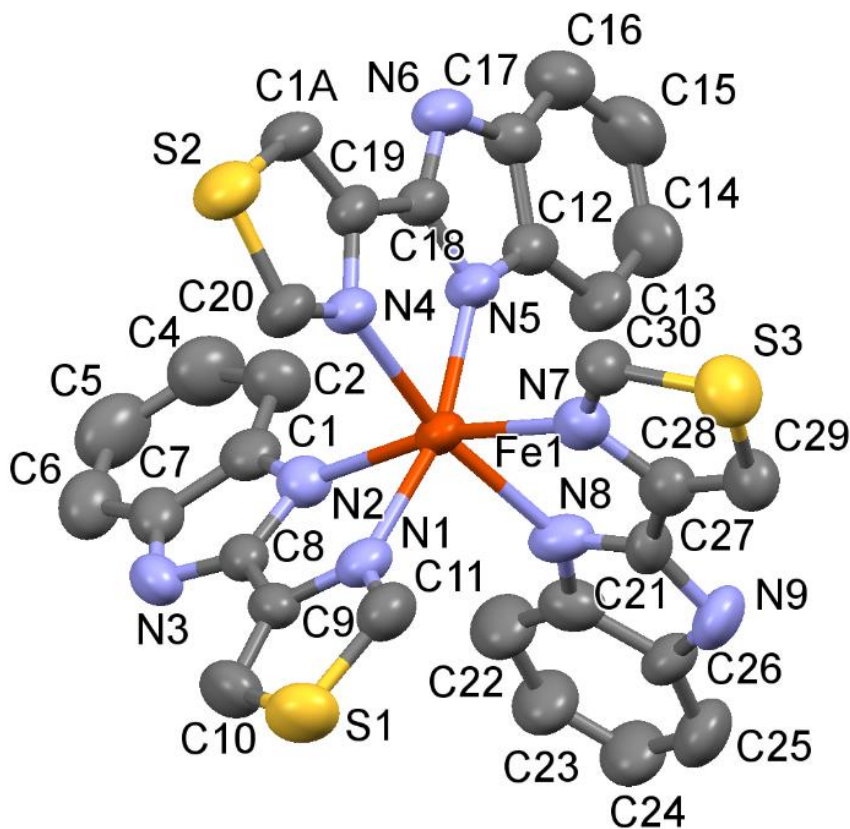
Hozam: 0,78 g (80 %), FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹) 3440, 3109, 3070, 2963, 2930, 1604, 1482, 1440, 1424, 1262, 1221, 1153, 1030, 788, 746, 631, 516. UV-VIS (CH₃CN) λ_{max} , nm (log ϵ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 494 (3,237).

[Fe^{II}(TBZ)₃](ClO₄)₂ (5) komplex előállítása

A kiindulási anyagokat Fe^{II}(ClO₄)₂·6H₂O (0,901 g, 2,5 mmol) és TBZ (tiabendazol) (1,500 g, 7,5 mmol) argon atmoszféra alatt 20 ml száraz MeCN-ben feloldjuk. A kapott reakcióelegyet 4 órán keresztül kevertettünk szobahőmérsékleten. A keletkezett piros

oldatot inert körülmények között leszűrtük. A kapott oldatra óvatosan azonos mennyiségű dietil-étert rétegezünk. Egy éjszaka után az edény falán barna kristályok jelennek meg. Az anyalúgot leöntöttük, a kristályos anyagot kevés dietil-éterrel mostuk, vákuumban szárítottuk. A TBZ (tiabendazol) ligandum kereskedelmi forgalomban kapható. Röntgendiffrakciós vizsgálatra alkalmas egykristályt MeCN-ből történő kristályosítással sikerült előállítani.

Hozam: 1,428 g (87 %). Elemanalízis $C_{30}H_{21}Cl_2FeN_9O_8S_3$ (858,48): Számított: C 41,97; H 2,47; N 14,68, Mért: C 42,02; H 2,47; N 14,70. FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}) 3452, 3101, 1624, 1592, 1506, 1478, 1456, 1430, 1324, 1300, 1278, 1120, 1090, 1011, 994, 928, 879, 837, 765, 745, 625.



102. ábra A $[Fe^{II}(TBZ)_3](ClO_4)_2$ komplex molekulaszerkezete.

29. táblázat A $[Fe^{II}(TBZ)_3](ClO_4)_2$ komplex fontosabb geometriai jellemzői.

Kötéshossz (Å)		Kötésszög (°)	
Fe(1) – N(1)	2,204(7)	N(1)-Fe(1)-N(2)	76,1(3)
Fe(1) – N(2)	2,190(6)	N(4)-Fe(1)-N(5)	76,4(3)
Fe(1) – N(4)	2,251(8)	N(7)-Fe(1)-N(8)	74,5(3)
Fe(1) – N(5)	2,139(8)	N(2)-Fe(1)-N(4)	95,7(3)

Fe(1) – N(7)	2,310(7)	N(2)-Fe(1)-N(7)	166,6(3)
Fe(1) – N(8)	2,165(8)	N(5)-Fe(1)-N(7)	96,4(3)

30. táblázat A $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3[(\text{ClO}_4)_2]$ komplex krisztallográfiai adatai.

Komplex	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3[(\text{ClO}_4)_2]$
Összegképlet	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_9\text{S}_3$
Molekulatömeg	917,56
Kristályrendszer	triklin
Térceport	P-1
a (Å)	11,6635(11)
b (Å)	12,2558(12)
c (Å)	14,2597(15)
α (°)	86,615(8)
β (°)	80,055(9)
γ (°)	74,102(8)
Elemi cella térfogata (Å ³)	1930,79(3)
Z	2
Sűrűség (számított) (g cm ⁻³)	1,578
Hőmérséklet (K)	293(2)
Abszorpciós koeff, (mm ⁻¹)	6,500
$F(0\ 0\ 0)$	936
Gyűjtött reflexiók	6348
Goodness-of-fit	1,055
R_1	0,1404
wR_2	0,2325

[Fe^{II}(TBZ)₃](CF₃SO₃)₂ (5) komplex előállítása

A kiindulási anyagokat $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (0,901 g, 2,5 mmol) és TBZ (tiabendazol) (1,500 g, 7,5 mmol) argon atmoszféra alatt 20 ml száraz MeCN-ben feloldjuk. A kapott reakcióelegyet szobahőmérsékleten 4 órán keresztül kevertettünk. A keletkezett piros oldatot inert körülmények között szűrjük. A kapott oldatra óvatosan azonos mennyiségű dietil-étert rétegezünk. Egy éjszaka után az edény falán barna kristályok jelennek meg. Az anyalúgot leöntjük, a kristályos anyagot kevés dietil-éterrel mossuk, vákuumban szárítjuk.

Hozam: 1,327 g (81 %). Elemanalízis $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeN}_9\text{O}_6\text{S}_5$ (957,71): számított: C, 40,13; H, 2,21; N, 13,16, Mért: C, 40,08; H, 2,20; N, 13,17. FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3454, 3158, 3105, 2996, 1625, 1593, 1508, 1478, 1456, 1427, 1325, 1285, 1245, 1226, 1163, 1030, 1012, 995, 929, 881, 839, 763, 746, 638, 575, 518.

Fe^{II}(HL¹)(CH₃CN)₂(H₂O)₂(ClO₄)₂ (7) komplex előállítása

A kiindulási anyagokat Fe^{II}(ClO₄)₂×6H₂O (0,362 g, 1 mmol) és HL¹ (1,3-bisz (2'-piridil-imino)-izoindolin) (0,269 g, 0,9 mmol) argon atmoszféra alatt 20 ml száraz MeCN-ben feloldjuk. A kapott reakcióelegyet 2 órán keresztül kevertettünk szobahőmérsékleten. A kapott oldatra óvatosan azonos mennyiségű dietil-étert rétegeztünk. Egy éjszaka után az edény falán barna kristályok jelennek meg. Az anyalúgot leöntöttük, a kristályos anyagot kevés dietil-éterrel mostuk, vákuumban szárítottuk [72].

Hozam: 0,35 g, (70%). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3332, 1654, 1626, 1613, 1594, 1554, 1524, 1485, 1467, 1432, 1375, 401 1306, 1262, 1207, 1145, 1115, 1082, 864, 780, 712, 625. UV-VIS (CH₃CN) λ_{max}, nm (log ε dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 239 (4,73), 283 (4,50), 332 (4,52), 382 (4,47), 571 (2,39), 770 (1,86).

1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin (HL¹) előállítása

3,84 g (30,0 mmol) ftalonitrilt és 5,65 g (60,0 mmol) 2-amino-piridint olvadákfázisban reagáltattunk 200 °C-on ammónia fejlődés megszűntéig (kb. 8 óra). A kivált sárgászöld színű anyagot leszűrtük, éterrel mostuk és vákuumban szárítottuk, majd MeOH-ból átkristályosítottuk [72].

Hozam: 6,77 g (75,5 %). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3260, 3199, 3064, 3035, 1707, 1646, 1625, 1581, 1454, 1426, 1376, 1262, 1217, 1143, 1099, 1037, 886, 776, 739, 686, 539. UV-VIS (DMF) λ_{max}, nm (log ε dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 239 (4,25), 295,5 (4,24), 316,5 (4,07), 330 (4,16), 346 (4,20), 366 (4,25), 385 (4,30), 408 (4,07).

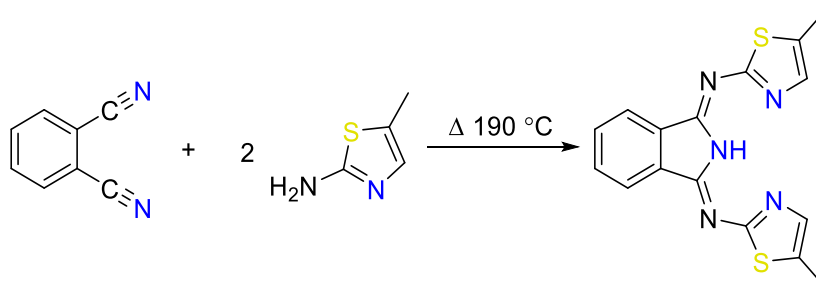
1,3-bisz-(2'-(4'-metil-piridil)-imino)-izoindolin (HL³) előállítása

3,74 g (29,2 mmol) ftalonitrilt és 6,32 g (58,4 mmol) 2-amino-4-pikolint olvadákfázisban 200 °C-on visszafolyós hűtővel ellátott lombikban 24 órán át kevertettünk, az ammónia fejlődés megszűntéig. Zöldes barna anyagot kapunk, amelyet 2-szer MeOH-ból átkristályosítva világoszöld anyaghoz jutottunk [118].

Hozam: 3,30 g (33,0 %). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3215, 3048, 2917, 1641, 1629, 1593, 1540, 1463, 1358, 1305, 1241, 1188, 1127, 1035, 928, 883, 812, 694, 587, 502,

456. UV–VIS (DMF) $\lambda_{\max}$, nm ($\log \epsilon$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 276 (4,29), 300 (4,19), 335 (4,16), 347 (4,19), 369,5 (4,18), 387,5 (4,18).

1,3-bisz-(2'-(5'-metil-tiazolil)-imino)-izoindolin (HL⁵) előállítása



103. ábra A HL⁵ ligandum előállításának sémája

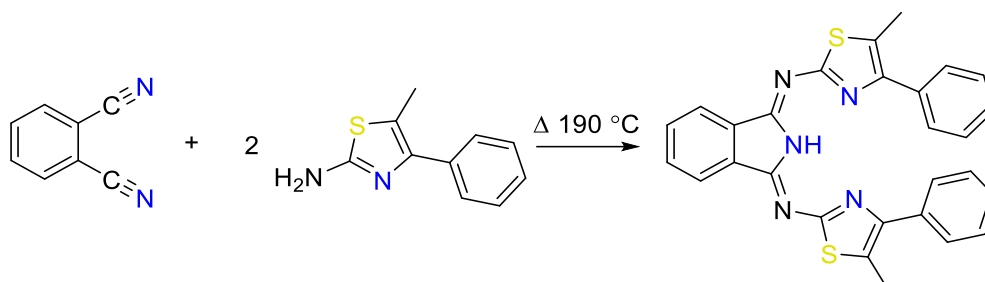
1,2 g (9,4 mmol) ftalonitrilt és 2,5 g (18,8 mmol) 2-amino-5-metil-tiazolt olvadék fázisban reagáltattunk 190 °C-on (**103. ábra**). A kapott szilárd anyagot lehűtöttük, majd MeOH-ból átkristályosítottuk, sárga tűszerű kristályos anyagot kaptunk.

Hozam: 2,26 (71%). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3240, 2909, 2847, 1620, 1607, 1524, 1470, 1374, 1298, 1219, 1194, 1129, 1042, 851, 786, 744, 703. UV-VIS (DMF) $\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 291 (4,14), 381 (4,24), 407 (4,30), 433 (4,33), 463 (4,11). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8,02 – 7,98 (m, 2 Ar-H), 7,65 – 7,60 (m, 2 Ar-H), 7,42 (s, 1 H), 7,41 (s, 1 H), 2,49 (s, 3 H), 2,48 (s, 3 H). Elemanalízis C₁₆H₁₃N₅S₂ (339,43): számított C 56,62; H 3,86; N 20,63; mért C 56,57; H 3,99; N 20,58.

1,3-bisz-(2'-benztiazolil-imino)-izoindolin (HL⁷) előállítása

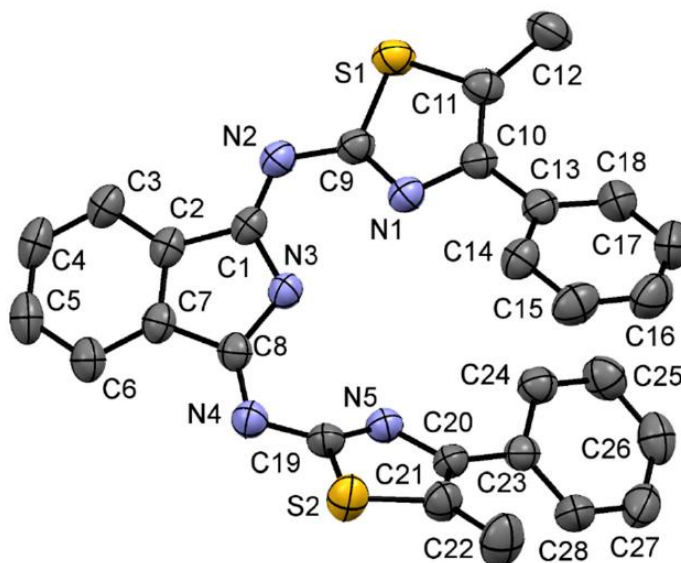
1,07 g (8,32 mmol) ftalonitrilt és 2,50 g (16,64 mmol) 2-amino-benztiazolt olvadékfázisban 180 °C-on 14 órán reagáltattunk az ammónia fejlődés megszűnéséig. A kapott narancssárga színű kristályokat szűrjük, éterrel mossuk és vákuumban szárítjuk, majd 200 ml DMF-ből átkristályosítjuk [118].

Hozam: 0,98 g (27,9 %). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3231, 3052, 2991, 1637, 1610, 1587, 1474, 1425, 1385, 1295, 1199, 1164, 1094, 1041, 935, 910, 846, 786, 755, 707, 641, 580, 443. UV–VIS (DMF) $\lambda_{\max}$, nm ($\log \epsilon$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 292 (3,95), 355 (3,90), 369 (3,94), 390 (3,90), 416 (3,89), 443 (3,95), 473 (3,84), 508 (2,42).

1,3-bisz-(2'-(5'-metil-4'-fenil-tiazolil)-imino)-izoindolin (HL⁸) előállítása**104. ábra** HL⁸ ligandum előállításának sémája

1,2 g (9,4 mmol) ftalonitrilt és 3,58 g (18,8 mmol) 2-amino-5-metil-4-fenil-tiazolt olvadék fázisban reagáltattunk 190 °C-on ammónia fejlődés megszűntéig (**104. ábra**). A kapott szilárd anyagot lehűtöttük, majd MeOH-ból átkristályosítottuk, narancssárga tiszta kristályos anyagot kaptunk [117].

Hozam: 1,8 g (87 %). FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3252, 3048, 2937, 2913, 2856, 1640, 1613, 1473, 1437, 1297, 1216, 1162, 1098, 1048, 1002, 875, 772, 700, 656, 598, 567, 495, 471. UV–VIS (DMF) λ_{max} , nm ($\log \epsilon \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 279 (4,65), 286 (4,64), 388 (4,35), 450 (4,36), 504 (4,06). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 12,37 (s; 1 H); 8,06–8,02 (m; 2 H); 7,67–7,62 (m; 2 H); 7,56–7,51 (m; 4 H); 7,1–7,10 (m; 6 H); 2,52 (s; 6 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3) δ (ppm): 13,31; 123,1; 127,2; 127,6; 128,2; 128,5; 132,2; 134,5; 135,1; 149,4; 151,8; 166,1. Elemanalízis $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{S}_2$ (491,64): számított C 68,41; H 4,31; N 14,25; mért: C 68,39; H 4,32; N 14,27.



105. ábra HL⁸ ligandum molekulaszervezete31. táblázat A HL⁸ kristallográfiai adatai.

	HL ⁸
Összegképlet	C ₂₈ H ₂₁ N ₅ S ₂
Molekulatömeg	491,64
Kristályrendszer	monoklin
Térceport	P-1 21/c1
<i>a</i> (Å)	12,378(2)
<i>b</i> (Å)	16,2178(5)
<i>c</i> (Å)	19,947(3)
α (°)	90,0
β (°)	143,00(4)
γ (°)	90,0
Elemi cella térfogata (Å ³)	2409,6(6)
<i>Z</i>	4
Sűrűség (számított) (g cm ⁻³)	1,355
Hőmérséklet (K)	293(2)
Abszorpciós koeff, (mm ⁻¹)	0,249
<i>F</i> (0 0 0)	1024
Gyűjtött reflexiók	6038
Goodness-of-fit	1,024
<i>R</i> ₁	0,0442
<i>wR</i> ₂	0,1150

1,4-di-(5'-metil-2'-tiazolil)-aminoftalazin (H₂L⁶) előállítása

2 mmol 1,3-bisz(2'-(5'-metil-tiazolil)-imino)-izoindolint (HL⁵) feloldottunk 200 ml THF-ben, majd 61 mmol hidrazin-monohidrárt csepegtettünk hozzá. Az elegy 30 perc után narancssárgáról sárga színűre váltott. A kapott reakcióelegyet egy éjszakán át reflux hőmérsékleten kevertettük. A reakcióelegyet elkezdtek bepárolni, amikor kb. 20 ml oldószerbe volt az anyag 30 ml MeOH-t adtunk a forró elegyhez. A kivált kristályokat kiszűrtük, MeOH-al mostuk, vákuumban szárítottuk. Hozam: 0,73 g (78 %)

¹H NMR (DMSO): δ /ppm: 8,52 – 8,39 (m, 2H), 7,87 – 7,72 (m, 2H), 7,05 (s, 2H), 2,33 (s, 6H). FT-IR (KBr pasztilla cm⁻¹): 3333, 3191, 3038, 1621, 1571, 1489, 1417, 1359, 1320, 1203, 1151, 1135, 1080, 961, 829, 785, 763, 670, 632, 588, 522. UV-VIS (DMF)

$\lambda_{\max}$, nm ($\log \varepsilon$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 430 (3,95), 409 (4,13), 393 (4,09), 307 (3,84), 288 (4,10).
Elemanalízis C₁₆H₁₄N₆S₂: számított: C 54,22; H 3,98; N 23,71; mért: C 54,03; H 4,02; N 23,66.

1,4-di-(2'-benzthiazolil)-aminofthalazin (H₂L⁸)

Hozam: 0,83 g (81 %)

¹H NMR (DMSO): δ /ppm: 8,67-8,56 (m, 2H), 8,01-7,93 (m, 2H), 7,84 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 7,69-7,52 (m, 2H), 7,38 (t, J = 8,0, 2H), 7,20 (t, J = 7,6, 2H). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 3302, 3057, 2925, 1625, 1558, 1454, 1435, 1361, 1307, 1267, 1151, 1064, 1013, 911, 784, 744, 717, 695, 637, 588, 486. UV-VIS (DMF) $\lambda_{\max}$, nm ($\log \varepsilon$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 428 (4,36), 405 (4,50), 388 (4,42), 290 (4,43), 282 (4,42). Elemanalízis C₂₂H₁₄N₆S₂: számított. C 61,95; H 3,31; N 19,70; mért: C 61,89; H 3,28; N 19,52.

[Fe₂(μ -O)(HL^{3,5,7})₂Cl₂] (9, 10, 11) komplexek előállítása

A HL³ (1,32 g, 4 mmol), HL⁵ (1,36 g, 4 mmol) vagy HL⁷ (1,56 g, 4 mmol) ligandumot feloldottuk 30 ml MeOH-ba, ehhez lassan hozzáadtuk a FeCl₃ × 6H₂O (1,08 g, 4 mmol) oldatot (10 ml). A kapott reakcióelegyet, reflux hőmérsékleten kevertettünk 8 órán keresztül. A keletkezett csapadékot szűrtük, majd hideg MeOH-al és dietil-éterrel mostuk, vákuumban szárítottuk.

(9) Hozam: 1,56 g (91%). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 2962, 1611, 1581, 1548, 1524, 1470, 1279, 1241, 1185, 1045, 939, 819, 759, 713. UV-VIS (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm, $\log \varepsilon$): 283 (4,60), 329 (4,47), 368 (4,45), 387 (4,50), 474 (3,83), Elemanalízis C₄₀H₃₆Cl₂Fe₂N₁₀O: számított C 56,17; H 4,24; N 16,37; mért C 55,79; H 4,01; N 16,09.

(10) Hozam: 1,42 g (80%). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 2962, 2921, 1548, 1530, 1460, 1311, 1241, 1185, 1110, 1091, 1063, 819, 782, 751, 720, 526. UV-VIS (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm, $\log \varepsilon$): 283 (4,51), 392 (4,34), 520 (3,32), 446 (4,31), 474 (4,89), 787 (3,76). Elemanalízis C₃₂H₂₄Cl₂Fe₂N₁₀OS₄: számított C 43,90; H 2,76; N 16,00; mért C 43,26; H 2,94; N 15,51. Crystals suitable for X-ray structural determination were obtained from DMF.

(11) Hozam: 1,53 g (75%). FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3441, 1616, 1548, 1530, 1478, 1456, 1424, 1317, 1289, 1255, 1231, 1073, 1033, 804, 751, 719, 659, 441. UV-VIS (DMF) λ_{max} (nm, log ε): 508 (3,92), 471 (4,24), 441 (4,36), 415 (4,38), 391 (4,44), 371 (4,47). Elemanalízis $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{OS}_4$: számított C 51,83; H 2,37; N 13,74; mért C 51,67; H 2,43; N 13,54.

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^{4,6,8})\text{Cl}_4]$ (12, 13, 14) komplexek előállítása

A FeCl_2 (0,634 g, 5 mmol) feloldottuk 50 mL MeOH-ba majd hozzáadtuk a megfelelő ftalazin ligandumot (2,5 mmol), az így kapott reakcióelegyet oxigén atmoszféra alatt 65 °C-on 4 órán keresztül kevertettünk. A kivált sárga ($[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cl}_4]$ (12)), lila ($[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (13)), sárga ($[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Cl}_4]$ (14)) színű csapadékot szűrtük, majd hideg MeOH-al mostuk, vákuumban szárítottuk.

(12) Hozam: 1,35 g (82%). FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3343, 3064, 2962, 2925, 2812, 1634, 1615, 1575, 1536, 1519, 1474, 1441, 1407, 1388, 1303, 1173, 1036, 1012, 955, 823, 771, 655, 588, 480, 464. UV-VIS (DMF) λ_{max} (nm, log ε): 366 (4,46), 287 (4,74), 263 (4,80). Elemanalízis $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_2$: számított C 40,07; H 3,97; N 12,73; mért C 39,78; H 3,86; N 12,61.

(13) Hozam: 1,22 g (73%). FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3223, 3154, 3126, 2917, 2812, 1620, 1586, 1556, 1524, 1480, 1443, 1381, 1302, 1219, 1153, 1041, 838, 784, 661, 604, 483. UV-VIS (DMF) λ_{max} (nm, log ε): 432 (4,19), 409 (4,29), 388 (4,29). Elemanalízis $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$: számított C 32,17; H 3,30; N 12,51; mért C 31,86; H 3,36; N 12,28.

(14) Hozam: 1,49 g (80%). FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3191, 3060, 2815, 1612, 1583, 1552, 1500, 1454, 1431, 1356, 1310, 1278, 1172, 1150, 1063, 1021, 911, 847, 785, 749, 723, 696, 656, 586, 490, 433. UV-VIS (DMF) λ_{max} (nm, log ε): 281 (4,66), 289 (0,94), 317 (4,49), 330 (4,44), 387 (4,68), 405 (4,75), 427 (4,61). Elemanalízis $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$: számított C 38,74; H 2,98; N 11,29; mért C 38,66; H 2,94; N 10,97.

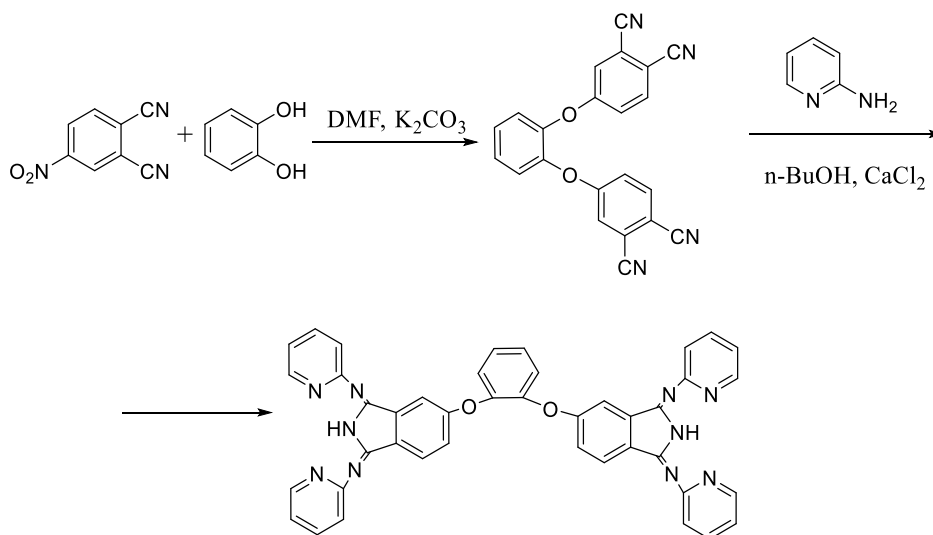
[Fe^{III}Cl₂(HL⁵)] (18) komplex előállítása

1,36 g (4 mmol) HL⁵ ligandumot és 1,08 g (4 mmol) FeCl₃ 6H₂O feloldunk 30 ml száraz MeOH-ban inert körülmények között. A kapott reakcióelegyet argon atmoszféra alatt, reflux hőmérsékleten kevertettünk 6 órán keresztül. A keletkezett csapadékot inerten szűrtük, majd hideg MeOH-al és dietil-éterrel mostuk, vákuumban szárítottuk. A komplexet feloldottuk DKM-ba, majd lassú párolgás során sikerül röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristály előállítani.

Hozam: 1,62 g, (87%). FT-IR (KBr pasztilla, cm⁻¹): 2914, 1602, 1548, 1538, 1533, 1470, 1311, 1288, 1244, 1184, 1088, 1064, 1035, 815, 781, 721. UV–VIS (DMF) $\lambda_{\max}$, nm (log ϵ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) 296 (4,21), 358 (4,20), 418 (4,19), 444 (4,24), 471 (4,15). Elemanalízis C₁₆H₁₂Cl₂FeN₅S₂ (465,17): számított: C 41,31; H 2,60; N 15,06; mért: C 41,39; H 2,47; N 15,72.

O-fenilén-bisz-[6-oxil-1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin] (HL⁶) előállítása

Két lépésben állítottuk elő, a **106. ábrán** látható a reakció sémája.



106. ábra Az O-fenilén-bisz-[6-oxil-1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin] (HL⁶) előállításának sémája

I.**1,2-bisz-(3,4-diciano-fenoxi)-benzol előállítása**

3,90 g (22,50 mmol) nitro-ftalonitrilt, 1,10 g (10,00 mmol) pirokatechint, valamint 7,00 g (50,00 mmol) K_2CO_3 -ot 25 ml vízmentes DMF-ban oldottunk majd az elegyet 36 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. A reakcióidő lejártá után 150 ml vízbe öntöttük majd etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázist telített $NaHCO_3$ oldattal, vízzel és telített $NaCl$ oldattal mostuk, $MgSO_4$ -on szárítottuk majd vákuumban bepároltuk.

Hozam: 0,76 g (78%). Olvadáspont: 189 °C. FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 2229, 1587, 1487, 1286, 1246, 1104, 770, 527. Elemanalízis $C_{22}H_{10}N_4O_2$ (362,08): számított: C 72,93; H 2,78; N 15,64; mért: C 73,05; H 2,44; N 15,60.

II.**O-fenilén-bisz-[6-oxil-1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin] (HL^6) előállítása**

Visszacsepegő hűtővel ellátott Schlenk-edénybe bemértünk 0,64 g (1,75 mmol) 1,2-bisz-(3,4-diciano-fenoxi)-benzolt, 0,69 g (7,36 mmol) 2-amino-piridint, 0,05 g (0,35 mmol) vízmentes $CaCl_2$ -ot és 20 ml n-butanolt. A keletkező oldatot 48 órán át refluxáltattuk, mialatt a kezdeti szintelen oldat előbb sárga majd fokozatosan zöld színűvé változott. A reakcióidő lejártá után az oldószer felét ledesztilláltuk, a kivált sárga csapadékot szűrtük és etanolból átkristályosítottuk [119].

Hozam: 0,43 g (35%). Olvadáspont 170 °C. FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3428, 3078, 3038, 2359, 2229, 1627, 4581, 1487, 1456, 1287, 1259, 1246, 1202, 1184, 1104, 797, 768, 668, 524. UV-VIS (DMF) λ_{max} , nm ($\log \epsilon$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}) 305 (4,21); 348 (4,04); 366 (4,04); 386 (4,06); 407 (3,87). Elemanalízis $C_{42}H_{28}N_{10}O_2$ számított: C 71,6; H 3,98; N 19,86; mért: C 71,7; H 4,14; N 19,34.

 $[(Fe^{III}Cl_2)_2(L^6)]$ (20) komplex előállítása

1 g (1,42 mmol) HL^6 ligandumot és 0,81 g (3 mmol) $FeCl_3 \times 6H_2O$ feloldunk 15 ml száraz MeOH-ban inert körülmények között. A kapott reakcióelegyet argon atmoszféra alatt, reflux hőmérsékleten kevertetjük 6 órán keresztül. A keletkezett sárgászöld csapadékot inerten szűrtük, majd hideg MeOH-al és dietil-éterrel mostuk, vákuumban szárítottuk.

Hozam: 0,74 g, (55%). FT-IR (KBr pasztilla, cm^{-1}): 3373, 1721, 1667, 1633, 1578, 1531, 1479, 1430, 1367, 1271, 1217, 1107, 1051, 838, 785. UV–VIS (DMF) λ_{max} , nm ($\log \varepsilon \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 369 (4,27), 387 (4,26), 434 (3,74). Elemanalízis $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_2$ (956,23): számított, Fe 11,68; C 52,76; H 2,74; N 14,65; mért: Fe 11,44; C 52,26; H 2,94; N 14,21.

Reakciókinetikai mérések:

A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (3), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (4) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (6), $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{HL}^1)_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (8) komplexek képzése H_2O_2 -al.

A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MePBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (5) és $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$ (7) komplexekből 1 mM törzsoldatot készítettünk MeCN-ben. 1 cm úthosszú küvettába bemértünk $1,5 \text{ cm}^3$ -t a komplex oldatából és ehhez adtunk 4 ekvi. H_2O_2 -ot (4 mM), UV-VIS spektrofotometriás módszerrel követtük a peroxo-divas(III) intermedier képződését (5 másodpercenként leolvastuk az abszorbancia értéket). A kísérletek során, mágnesen keverővel ellátott, termosztálható küvettatartót használtunk.

A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (3) komplex képzése PhIO-al vagy *m*-CPBA-al.

A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) komplexből 1 mM törzsoldatot készítettünk MeCN-ben. Egy üvegcsébe bemértünk $1,5 \text{ cm}^3$ -t a komplex oldatából és ehhez adtunk 1 ekvi. PhIO-t vagy *m*-CPBA-t (1 mM) 1,5 percig kevertettük, majd a felesleges PhIO-t vagy *m*-CPBA-t szűréssel eltávolítottuk.

2,6-DTBPh, H2Q-Cl és származékaik oxidációs reakciója

Képeztük a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (3), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (4) komplexeket a fent említett módon, majd az oldathoz hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű szubsztrátumot (2,6-di-*terc*-butil-fenol 2,4,6-tri-*terc*-butil-fenol, 4-bromo-

2,6-di-*terc*-butil-fenol, 4-ciano-2,6-di-*terc*-butil-fenol, 1,4-hidrokinon, 2-kloro-1,4-hidrokinon, 2-bromo-1,4-hidrokinon, 2-metil-1,4-hidrokinon, 2-*terc*-butil-1,4-hidrokinon). A reakciókat UV-VIS spektrofotometriás módszerrel követtük az abszorbancia érték 0,5 másodpercenkénti leolvasásával. A kísérletek során, mágnesen keverővel ellátott, termosztálható küvettatartót használtunk. A mérések Agilent 8453 UV-VIS spektrofotométeren történtek.

Baeyer-Villiger reakciók vizsgálata

A fent leírtak alapján képeztük a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**6**) komplexeket, majd az oldathoz hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű szubsztrátumot (ciklohexanon, 2-metil-ciklohexanon, 3-metil-ciklohexanon, 4-metil-ciklohexanon, 4-*tec*-butil-ciklohexanon, ciklopentanon, ciklobutanon, acetofenon, 4-metil-acetofenon, 4-nitro-acetofenon). A reakciókat UV-VIS spektrofotometriás módszerrel követtük az abszorbancia érték 0,5 másodpercenkénti leolvasásával. A kísérletek során, mágnesen keverővel ellátott, termosztálható küvettatartót használtunk. A mérések Agilent 8453 UV-VIS spektrofotométeren történtek.

Alkoholok és szulfidok katalitikus oxidációja

A katalitikus reakciókat 5 cm³ MeCN-ben végeztük 20 °C-on. Bemértük a megfelelő mennyiségű szubsztrátumot (1 mmol) majd hozzáadtuk a katalizátort (10 μmol) és végül a hidrogén-peroxidot (2,5 mmol). A reakciókat 1 illetve 2 órán keresztül követtük GC módszerrel 20 percenkénti mintavételezéssel. A mérések Super Cowax 10 kollonával ellátott Agilent 7820A és HP/Agilent 5890 gázkromatográfon történtek.

2-amino-fenol katalitikus oxidációjának vizsgálata

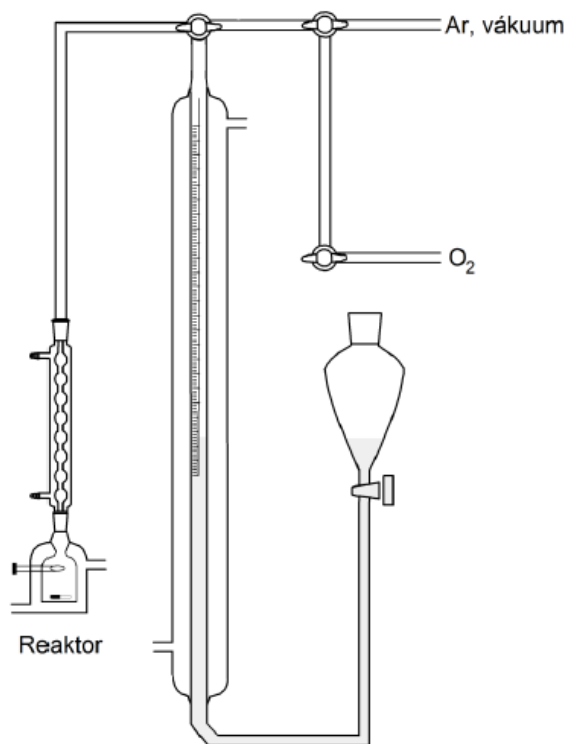
A kísérleteket termosztálható reaktórbán, DMF oldószerben végeztük. A szubsztrátumot feloldottuk 30 cm³ DMF-ben majd egy termosztát segítségével beállítottuk a megfelelő hőmérsékletet, majd hozzáadtuk az adott mennyiségű

katalizátort. A reakcióelegyből 5 percenként mintát vettünk és UV-VIS spektrofotometriás módszer segítségével követtük nyomon a reakciót. A mérések Agilent 8453 UV-VIS spektrofotométeren történtek.

A kataláz aktivitás mérése

A **3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14** komplexek kataláz aktivitásának mérése.

A reakciókat, MeCN-ben végeztük, termosztálható „reaktorban”. A „reaktorba” bemértük 30 cm³ MeCN-t, majd hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű komplexet és egy szeptumos feltétellel lezártuk. A szeptumon keresztül különböző mennyiségű H₂O₂-t adtunk a rendszerhez. A „reaktor” csatlakoztattuk egy gázbürettához és mértük a keletkező dioxidgáz térfogatát (**107. ábra**).



107. ábra A méréshez használt gázbüretta vázlatos rajza

A műszeres vizsgálatokhoz használt készülékek:

A reakciókinetikai mérésekhez illetve az előállított ligandumok és komplexek vizsgálatához Agilent 8453 UV-VIS és Agilent Cary 60 UV-VIS spektrofotométert használtunk.

A reakciókinetikai mérésekhez Super Cowax 10, HP-5 kolonnával ellátott Agilent 7820A és HP/Agilent 5890 gázkromatográfokat használtunk.

Az előállított ligandumok és komplexek infravörös spektroszkópiás vizsgálatait Thermo Nicolet AVATAR 330 FT-IR spektrométeren végeztük KBr pasztillában.

Az **5**, **10**, **13**, **Fe^{III}Cl₂(HL⁵)** komplexek és **HL⁵**, **HL⁸** ligandumok molekulaszervezetének vizsgálata Bruker-Nonius Kappa CCD egykristály diffraktométeren történt.

A ¹H, ¹³C NMR-ek CDCl₃, DMSO-d₆ oldószerekben Bruker Avance 400 NMR készüléken készültek.

A ciklikus voltammetriához CHI630B potenciosztát használtunk.

Az elemanalitikai vizsgálatok Carlo Erba 1108 készüléken történtek.

A rezonancia Raman méréseket Perkin Elmer 400F Raman spektrométeren végezték.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során divas-tartalmú enzimek szerkezeti és funkcionális modelljeinek kidolgozásával és katalitikus sajátságainak feltárásával foglalkoztunk. A biokatalizátorokat vaskomplexekkel helyettesítettük és vizsgáltuk ezek szerkezetét illetve reaktivitásukat OAT és HAT reakciókban.

A $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexek előállítása során dioxidigén képződés volt megfigyelhető, amely kataláz aktivitásra utal. Részletek reakciókinetikai vizsgálatok során megállapítottuk, hogy mind két komplex rendelkezik kataláz aktivitással. A kísérleteink eredményéből meghatározható a katalízis sebessége, amelyet összehasonlítva elmondhatjuk, hogy a **4** komplex közel kétszer reaktívabb a **3** komplexnél.

A továbbiakban vizsgáltuk a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) komplexek reaktivitását O-H aktiválási reakciókban, szubsztátumként 2,6-DTBPh-t és származékait valamint H_2Q és származékait használva.

A részletes reakciókinetikai vizsgálatok során meghatároztuk az egyes reaktánsok részrendjét. Az eredmények alapján a komplex részrendje $\frac{1}{2}$. Ez az eredmény a $(\mu\text{-1,2-peroxo})\text{-divas(III)}$ komplex disszociációjára utal, ami az O-O kötés homolitikus hasadása során játszódik le és $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ komplex képződik. A reakciósebességi állandókat k_{ox} vizsgálva az O-H kötés erősségének függvényében (KDE) mindkét komplex hatékony katalizátornak bizonyult mind 2,6-DTBPh és H_2Q oxidációs reakciója során. A kinetikus izotópeffektus ($\text{KIE} = 1,78$ 2,6-DTBPh, $\text{KIE} = 2,9$; $\text{KIE} = 2,3$ H_2Q esetében) vizsgálata során kapott eredmények arra utalnak, hogy az O-H kötés hasítása a sebesség-meghatározó lépésben történik hidrogén-atom absztrakciós mechanizmuson keresztül (HAT). A reakciókinetikai mérések során kapott eredményeket elméleti számításokkal is bizonyítottuk. Ezekután javaslatot tettünk a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**) által katalizált 2,6-DTBPh és H_2Q oxidációs reakció mechanizmusára. Az általunk vizsgált rendszer jól modellezi az RNR R2 enzim által katalizált reakciót.

Egy új $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBZ})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**5**) komplexet szintetizáltunk és meghatároztuk a molekulaszervezetét. Ebből H_2O_2 -al $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**) komplex képezhető amelyet Raman spektroszkópiás és UV-VIS spektroszkópiás módszerrel jellemeztünk.

A továbbiakban vizsgáltuk a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) és a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**), valamint az újonnan előállított $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**) komplexek reaktivitását ciklohexanon származékok *Baeyer-Villiger* oxidációs reakcióiban. A kísérleteik során megfigyeltük, hogy $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PBI})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) prekursor komplexből *PhIO/m*-CPBA oxidálószerrel is képezhető $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) intermediér. Részletes reakciókinetikai vizsgálatok során bizonyítottuk, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) (*1/PhIO*) komplexen keresztül majd egy *Criegee* átrendeződés során játszódik le a ciklohexanon származékok *Baeyer-Villiger* oxidációs reakciója. A kapott eredményeket összehasonlítva megállapítható, hogy a **3** (*1/H₂O₂*) komplex reaktivitása hatszor nagyobb a **3** (*1/PhIO*) komplexhez képest. Ezek után azt is megvizsgáltuk, hogy a többi ligandum szerkezete befolyásolja-e a peroxo részecske reaktivitását. A **3** (*1/H₂O₂*), **4** és **6**-os intermediert, az **1**-es, **2**-es és **5**-ös komplexből képeztük H_2O_2 -al. A reakciósebességi állandók k_{ox} alapján a három komplex reaktivitása a következő sorrendben írható fel: $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**6**) > $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**3**) > $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{MePBI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**4**). Sikertült egy új (μ -1,2-peroxo)-divas(III) komplexet $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBZ})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**6**) előállítanunk, ami nagy hatékonyságot mutat ciklohexanon származékok *Baeyer-Villiger* oxidációs reakcióiban. A kísérletekből megállapítható, hogy a nukleofil sajátságú peroxo-divas(III) intermediéren keresztül játszódik le a ciklohexanon és származékainak oxidációja, amely a cADO enzim szintetikus modelljének tekinthető.

A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{IndH})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) komplexből H_2O_2 -al 25 °C-on, MeCN-ben képezzük a $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**8**) intermediert. Az oxidációs reakciók során szubsztrátumként ciklohexanont illetve különböző kötéseerősségű szénhidrogéneket használtunk. Kísérleteink során megfigyeltük, hogy a **8** komplex egyaránt aktív katalizátornak bizonyult különböző szénhidrogének, valamint ciklohexanonok *Baeyer-Villiger* típusú oxidációs reakcióiban. Részletes reakciókinetikai vizsgálatokkal ($k_2 = 0,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 22 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -172 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sikerült bizonyítani, hogy a nukleofil karakterű peroxo-intermediér a szubsztrátum elektrofil

jellegű karbonil csoportját támadja meg. Bár az ilyen reakciókat jól dokumentálták a mononukleáris peroxo-vas(III) komplexek esetében, megfigyeléseink a peroxo-divas(III) komplex ilyen típusú reaktivitásának első példáját jelentik, így a komplex a cADO enzim modelljeként írható le. A szénhidrogének oxidációs reakciójának részletes reakciókinetikai vizsgálatai során megállapítottuk, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**8**) komplexből az O-O kötés hasadása során egy $\text{O} = \text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O-Fe}^{\text{IV}} = \text{O}$ részecske **8a** képződik, amely képes nukleofilként illetve elektrofilként viselkedni. A reakció mechanizmus tisztázása érdekében és hogy további bizonyítékokat találjunk az oxidáló részecske természetére vonatkozóan ^{18}O -al jelzett kísérleteket végeztünk el. Mivel úgy találtuk, hogy a **8**-as komplex illetve a belőle származtatható oxo-intermedier (**8a**) képes nukleofilként illetve elektrofilként viselkedni, ezért kompetitív oxidációs reakciókat végeztünk ciklohexanont (nukleofil út) illetve 1-oktént vagy toluolt (elektrofil út) használva szubsztátumként.

Az általunk előállított és jellemzett $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**8**) komplex mindeddig az egyetlen divastartamú peroxo részecske, ami kettős (ambiphilic) reaktivitást mutat.

Új divastartalmú komplexeket állítottunk elő, amelyekből kettőnek $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ (**10**) és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cl}_4]$ (**13**) sikerült a molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel megállapítani. A továbbiakban vizsgáltuk az újonnan előállított izoindolin-típusú $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^{3,5,7})_2\text{Cl}_2]$ (**9**, **10**, **11**) illetve ftalazin-típusú $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{H}_2\text{L}^{4,6,8})\text{Cl}_4]$ (**12**, **13**, **14**) komplexek reaktivitását alkoholok és szulfidok katalitikus oxidációs reakcióiban. A **9**, **10**, **11** komplexek által katalizált tioanizol és benzilalkohol oxidációs reakcióinak eredményei azt mutatják, hogy a legjobb konverziót a **9**-es komplex eredményezi, amely képes mind az oxigén atom transzfer reakciót (OAT), mind a hidrogén atom absztrakciót (HAT) katalizálni. A TON értéke tioanizol esetében 123, míg benzilalkohol esetében 12,5-nek adódott 1 illetve 2 óra elteltével. A szulfoxid / szulfon $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3]$ arány körülbelül 2 a tioanizol oxidációja során. A ftalazin-alapú komplexeknél **12**, **13**, **14** a legnagyobb aktivitást a **13**-as komplex mutatta. A TON értéke tioanizol esetében 62, míg benzilalkohol esetében 9,5 -nek adódott 1 óra elteltével. Kutatásaink eredményei azt mutatják, hogy az újonnan előállított izoindolin-típusú $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{HL}^{3,5,7})_2\text{Cl}_2]$ (**9**, **10**, **11**) illetve ftalazin-típusú $[\text{Fe}_2(\mu\text{-$

OMe)₂(H₂L^{4,6,8})Cl₄] (**12**, **13**, **14**) komplexek hatékony katalizátornak bizonyulnak tioanizol és benzilalkohol származékok oxidációs reakcióiban, amelyeket a sMMO enzim funkcionális modelljeként tekinthetünk.

2-amino-fenol katalitikus oxidációját vizsgáltuk vas(III)katalizátorok jelenlétében. A reakció során katalizátorként a Fe^{III}Cl₂(HL¹) (**15**), Fe^{III}Cl₂(HL²) (**16**), Fe^{III}Cl₂(HL³) (**17**), Fe^{III}Cl₂(HL⁵) (**18**), Fe^{III}Cl₂(HL⁷) (**19**), [(Fe^{III}Cl₂)₂(HL⁶)] (**20**) komplexeket használtuk. A HL⁵ ligandum és az ebből előállított komplex Fe^{III}Cl₂(HL⁵) (**18**) esetében röntgendiffrakciós módszerrel megállapítottuk a molekulaszervezetet. A katalizátorok hatékonyságát dioxidigén illetve hidrogén-peroxid jelenlétében vizsgáltuk. A TOF és a reakciósebességi állandók *k* (O₂) értékek alapján dioxidigén jelenlétében a komplexek reaktivitása a következőképpen változik: Fe^{III}Cl₂(HL²) > Fe^{III}Cl₂(HL³) > Fe^{III}Cl₂(HL⁵) > Fe^{III}Cl₂(HL⁴) > Fe^{III}Cl₂(HL¹) >> [(Fe^{III}Cl₂)₂(HL⁶)]. Vizsgáltuk a különböző ligandumok elektronikus hatásait, hogy hogyan befolyásolják a komplexek redox tulajdonságait. Az eredmények alapján elmondható, hogy a vas(III)izoinolin komplexek reaktivitása nagyon érzékeny az izoinolin karon történő módosításra.

Hidrogén-peroxid jelenlétében a komplexek katalitikus hatékonysága (*k*_{cat}/*K*_M) alapján a következő sorrend írható fel: Fe^{III}Cl₂(HL⁴) > Fe^{III}Cl₂(HL¹) > Fe^{III}Cl₂(HL³) > Fe^{III}Cl₂(HL⁵) > Fe^{III}Cl₂(HL²). Sokkal nagyobb aktivitás figyelhető meg a [Fe^{III}Cl₂(HL¹⁻⁵)] komplexek esetében, mint a [(Fe^{III}Cl₂)₂(HL⁶)] komplexnél.

Összefoglalásként elmondható, hogy az általunk használt vas(III)komplexek hatékony katalizátorként működnek a 2-amino-fenol oxidációs reakciójában. Ez azt jelenti, hogy az általunk vizsgált rendszerek a fenoxazinon szintetáz enzim funkcionális modelljeként írható le.

7. FÜGGELÉK

F1. táblázat 6 legalacsonyabb potenciális energia érték, ami során létrejöhet az O-O kötés homolitikus hasítása a Fe₂O₂ modellben.

	ΔG	ΔG (vákuum)	ΔG (MeCN)	Kiválasztott kötés hosszak				Spin sűrűség			
Spin állapotok				Fe1-O1	Fe2-O2	O-O	Fe-Fe	Fe1	Fe2	O1	O2
S=0(1,-1)	15,3		17,5	1,69	1,69	1,86	4,57	0,95	-0,95	0,71	-0,71
S=2(3,1)	17,5		22,3	1,71	1,68	1,91	4,61	0,73	2,93	-0,36	0,58
S=3(5,1)	12,6		20,0	1,66	1,72	1,84	4,82	1,10	3,98	0,59	0,09
S=4(5,3)	10,9		20,8	1,71	1,67	1,82	4,82	3,95	3,03	0,09	0,45
S=0(5,-5)	12,2		25,8	1,69	1,69	1,78	5,14	3,81	-3,81	0,16	-0,16
S=1(3,-1)	13,1		17,5	1,70	1,69	1,85	4,56	-0,96	2,90	-0,69	0,56

F2. táblázat Energia (kcal/mol), választott kötéstávolság (Å), spin sűrűség értékei a 12 optimalizált spin állapotra

	ΔG		Kiválasztott kötés hosszak					Spin sűrűség			
Spin állapotok	ΔG (vákuum)	ΔG (MeCN)	Fe1-O1	Fe2-O2	O-O	Fe-Fe	Fe1	Fe2	O1	O2	
S=0(1,-1)	0,0	0,0	1,80	1,80	1,41	4,40	0,81	-0,81	0,15	-0,15	
S=1(1,1)	0,4	0,7	1,80	1,80	1,42	4,40	0,84	0,84	0,20	0,20	
S=2(3,1)	-2,0	0,6	1,80	1,80	1,42	4,39	0,86	2,84	0,17	0,07	
S=3(5,1)	-4,4	0,7	1,81	1,87	1,40	4,55	0,90	4,18	0,23	0,39	
S=4(5,3)	-8,0	-0,2	1,86	1,82	1,39	4,56	4,17	2,92	0,35	0,08	
S=5(5,5)	-10,9	-0,8	1,89	1,89	1,39	4,71	4,19	4,19	0,44	0,44	
S=0(5,-5)	-11,3	-0,8	1,86	1,86	1,37	4,72	4,17	-4,17	0,25	-0,25	
S=1(3,-1)	-2,5	0,3	1,80	1,80	1,41	4,40	-0,83	2,82	-0,17	0,03	
S=2(5,-1)	-7,2	-2,2	1,80	1,87	1,39	4,55	-0,86	4,15	-0,03	0,35	
S=1(5,-3)	-8,2	-0,3	1,87	1,81	1,38	4,57	4,16	-2,85	0,38	0,08	
S=0(3,-3)	-0,1	5,6	1,81	1,80	1,41	4,44	2,81	2,80	0,05	-0,07	
S=3(3,3)	-1,9	2,6	1,81	1,79	1,41	4,35	2,85	2,91	0,02	-0,02	

8. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo és M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [2] J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Bollinger Jr. és C. Krebs, *Biochemistry*, vol. 42, pp. 7497-7508, 2003.
- [3] L. M. Hoffart, E. W. Barr, R. B. Guyer, J. M. Bollinger Jr. és C. Krebs, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, pp. 14738-14743, 2006.
- [4] B. E. Eser, E. W. Barr, P. A. Frantom, L. Saleh, J. M. Bollinger Jr., C. Krebs és P. F. Fitzpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 11334-11335, 2007.
- [5] J. D. Bois, T. J. Mizoguchi és S. J. Lippard, *Cord. Chem. Rev.*, vol. 200-202, pp. 443-485, 2000.
- [6] J. Stubbe, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 10, pp. 731-736, 2000.
- [7] J. Cotruvo és J. Stubbe, *Annu. Rev. Biochem.*, vol. 80, pp. 733-767, 2011.
- [8] U. Uhlin és H. Eklund, *Nature*, vol. 370, pp. 533-539, 1994.
- [9] E. Minnihan, D. Nocera és J. Stubbe, *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 2524-2535, 2013.
- [10] J. Stubbe, D. Nocera, C. Yee és M. Chang, *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 2167-2202, 2003.
- [11] R. Davydov, S. Kuprin, A. Graeslund és A. Ehrenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, pp. 11120-11128, 1994.
- [12] C. Atkin, L. Thelander, P. Reichard és G. Lang, *J. Biol. Chem.*, vol. 248, pp. 7464-7472, 1973.
- [13] M. Atta, C. Scheer, P. H. Fries, M. Fontecave, és J. M. Latour, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 31, pp. 1513-1515, 1992.
- [14] J. Bollinger, D. Edmondson, B. Huynh, J. Filley, J. Norton és J. Stubbe, *Science*, vol. 253, p. 292-298, 1991.
- [15] D. Burdi, B. Sturgeon, W. Tong, J. Stubbe és B. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 281-282, 1996.

- [16] B. Sturgeon, D. Burdi, S. Chen, B.-H. Huynh, D. Edmondson, J. Stubbe és B. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 7551-7557, 1996.
- [17] J. M. Bollinger, C. Krebs, A. Vicol, S. Chen, B. Ley, D. Edmondson és B. Huynh, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 1094-1095, 1998.
- [18] D. Yun, R. García-Serres, B. Chicalese, Y. An, B. Huynh és J. Bollinger, *Biochemistry*, vol. 46, pp. 1925-1932, 2007.
- [19] J. Murrell, B. Gilbert és I. McDonald, *Arch. Microbiol.*, vol. 173, pp. 325-332, 2000.
- [20] J. Lund és H. Dalton, *Eur. J. Biochem.*, vol. 147, pp. 291-296, 1985.
- [21] J. Lund, M.P.Woodland és H. Dalton, *Eur. J. Biochem.*, vol. 147, pp. 297-305, 1985.
- [22] G. Gassner és S. Lippard, *Biochemistry*, vol. 38, pp. 12768-12785, 1999.
- [23] W.Wang és S. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 2244-2247, 2014.
- [24] W.Wang, A. Liang és S. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 2632-2639, 2015.
- [25] V. J. DeRose, K. E. Liu, D. M. Kurtz, B. M. Hoffman és S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 6440-6441, 1993.
- [26] H. Thomann, M. Bernardo, J. M. McCormick, S. Pulver, K. K. Andersson, J. D. Lipscomb és E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 8881-8882, 1993.
- [27] S. Friedle, E. Reisner és S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 2768-2779, 2010.
- [28] R. Banerjee, K. K. Meier, E. Münck és J. D. Lipscomb, *Biochemistry*, vol. 52, pp. 4331-4342, 2013.
- [29] K. E. Liu, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou és S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, pp. 7465-7466, 1994.
- [30] S. K. Lee és J. D. Lipscomb, *Biochemistry*, vol. 38, pp. 4423-4432, 1999.
- [31] W. G. Han és L. Noodleman, *Inorg. Chem.*, vol. 47, pp. 2975-2986, 2008.
- [32] E. Y. Tshuva és S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 987-1012, 2004.
- [33] C. E. Tinberg és S. J. Lippard, *Biochemistry*, vol. 49, pp. 7902-7912, 2010.

- [34] L. G. Beauvais és S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 7370-7378, 2005.
- [35] C. E. Tinberg és S. J. Lippard, *Biochemistry*, vol. 48, pp. 12145-12158, 2009.
- [36] B. J. Brazeau és J. D. Lipscomb, *Biochemistry*, vol. 39, pp. 13503-13515, 2000.
- [37] K. E. Liu, A. M. Valentine, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou és S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, pp. 10174-10185, 1995.
- [38] R. Banerjee, Y. Proshlyakov, J. D. Lipscomb és D. A. Proshlyakov, *Nature*, vol. 518, pp. 431-434, 2015.
- [39] V. V. Vu, J. P. Emerson, M. Martinho, Y. S. Kim, E. Münck, M. H. Park és L. Jr. Que, *PNAS*, vol. 106, pp. 14814-14819, 2009.
- [40] M. H. Park, *J. Biochem.*, vol. 139, pp. 161-169, 2006.
- [41] Z. Han, N. Sakai, L. H. Böttger, S. Klinke, J. Hauber, A. X. Trautwein és R. Hilgenfeld, *Structure*, vol. 23, pp. 882-892, 2015.
- [42] E. I. Solomon, T. Brunold, M. I. Davis, J. Kemsley, S. K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y. S. Yang és J. Zhou, *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 235-350, 2000.
- [43] Y. Lindqvist, W. Huang, G. Schneider és J. Shanklin, *EMBO J.*, vol. 15, pp. 4081-4092, 1996.
- [44] B. G. Fox, J. Shanklin, J. Ai, T. M. Loehr és J. Sanders-Loehr, *Biochemistry*, vol. 33, pp. 12776-12786, 1994.
- [45] D. M. K. Jr, D. F. Shriver és I. M. Klotz, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 24, p. 145, 1997.
- [46] S. Pulver, W. A. Froland, B. G. Fox, J. D. Lipscomb és E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 12409-12422, 1993.
- [47] M. McCormick, R. C. Reem és E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 9066-9079, 1991.
- [48] A. Schirmer, M. A. Rude, X. Li, E. Popova és S.B. del Cardayre, *Science*, vol. 329, pp. 559-562, 2010.

- [49] B. Khara, N. Menon, C. Levy, D. Mansell, D. Das, E.N.G. Marsh, D. Leys és N.S. Scrutton, *Chembiochem*, vol. 14, pp. 1204-1208, 2013.
- [50] C. Jali, M. Li, J. Li, J. Zhang, P. Cao, X. Pan, X. Lu és W. Chang, *Protein Cell*, vol. 6, pp. 55-67, 2015.
- [51] D. Das, B.E. Eser, J. Han, A. Sciore és E.N.G. Mars, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 50, pp. 7148-7152, 2011.
- [52] D. M. Warui, N. Li, H. Norgaard, C. Krebs, J. M. Bollinger és S. J. Booker, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 3316-3319, 2011.
- [53] N. Li, H. Norgaard, D.M. Warui, S.J. Booker, C. Krebs és J.M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 6158-6161, 2011.
- [54] M. E. Pandelia, N. Li, H. Norgaard, D. M. Warui, L. J. Rajakovich, W. Chang, S. J. Booker, C. Krebs és J. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 15801-15812, 2013.
- [55] L. J. Rajakovich, H. Norgaard, D. M. Warui, W. Chang, N. Li, S. J. Booker, C. Krebs, J. M. Bollinger és M.E. Pandelia, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 11695-11709, 2015.
- [56] D. Das, B. Ellington, B. Paul és E. N. G. Marsh, *ACS Chem. Biol.*, vol. 9, pp. 570-577, 2014.
- [57] B. Paul, D. Das, B. Ellington és E. N. G. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 5234-5237, 2013.
- [58] T. M. Makris, V. V. Vu, K. K. Meier, A. J. Komor, B. S. Rivard, E. Münck, L. Que és J. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 1608-1617, 2015.
- [59] K. Wieghardt, K. Pohl és W. Gebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 22, pp. 727-733, 1983.
- [60] W. H. Armstrong és S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 4837-4838, 1983.
- [61] T. Ookubo, H. Sugimoro, T. Nagayama, H. Masuda, T. Sato, K. Tanaka, Y. Maeda, H. Okawa, Y. Hayashi, A. Uehara és M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 701-702, 1996.

- [62] Y. Dong, S. Yan, V.G. Young és L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, pp. 618-620, 1996.
- [63] K. Kim és S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 4914-4915, 1996.
- [64] X. Zhang, H. Furuthachi, S. Fujinami, S. Nagatomo, Y. Maeda, Y. Watanabe, T. Kitagawa és M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 826-827, 2005.
- [65] M. Suzuki, H. Furutachi és H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 200-202, pp. 105-129, 2000.
- [66] J. A. Broadwater, J. Ai, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr és B. G. Fox, *Biochemistry*, vol. 37, pp. 14664-14671, 1998.
- [67] Y. Dong, Y. Zang, L. Shu, E. C. Wilkinson, L. Que, K. Kauffmann és E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 1283-12684, 1997.
- [68] A. T. Fiedler, X. Shan, M. P. Mehn, J. Kaizer, S. Torelli, J. R. Frisch, M. Kodera és L. Que, *J. Phys. Chem.*, vol. 112, pp. 13037-13044, 2008.
- [69] S. V. Kryatov, S. Taktak, I. V. Korendovych, E. V. Rybak-Akimova, J. Kaizer, S. Torelli, X. Shan, S. Mandal, V. L. MacMurdo, A. M. Payeras és L. Que, *Inorg. Chem.*, vol. 44, pp. 85-99, 2005.
- [70] M. A. Cranswick, K. K. Meier, X. Shan, A. Stubna, J. Kaizer, M. P. Mehn, E. Münck és L. Que, *Inorg. Chem.*, vol. 51, pp. 10417-10426, 2012.
- [71] M. I. Szávuly, D. Lakk-Bogáth, R. Csonka, R. Turcas, G. Speier és J. Kaizer, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2**, 123, 2017
- [72] J. S. Pap, M.A. Cranswick, É. Balogh-Hergovich, G. Baráth, M. Giorgi, G. T. Rohde, J. Kaizer, G. Speier és L. Que, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 22-23, pp. 3858-3866, 2013.
- [73] M. I. Szávuly, M. Surducun, E. Nagy, M. Surányi, G. Speier, R. Silaghi-Dumitrescu és J. Kaizer, *Dalton Trans.* vol 45, pp. 14709-14718, 2016
- [74] J. S. Pap, A. Draksharapu, M. Giorgi, W. R. Browne, J. Kaizer és G. Speier, *Chem. Com.*, vol. 50, pp. 1326-1329, 2014.
- [75] T. C. Brunold, N. Tamura, M. Kitajima, Y. Moro-oka és E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 5674-5690, 1998.

- [76] Y. Dong, S. Ménage, B. A. Brennan, T. E. Elgren, H. G. Jang, L. Pearce és L. Que., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 1851-1859, 1993.
- [77] E. N. G. Marsh és M. W. Waugh, *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 2515-2521, 2013.
- [78] K. Nehru, Y. Jang, S. Oh, F. Dallemer, W. Nam és J. Kim, *Inorg. Chem. Acta*, vol. 361, pp. 2557-2561, 2008.
- [79] W. W. Y. Lam, M. F. W. Lee és T.-C. Lau, *Inorg. Chem.*, vol. 45, pp. 315-321, 2006.
- [80] D. E. Lansky és D. P. Goldberg, *Inorg. Chem.*, vol. 45, pp. 5119-5125, 2006.
- [81] J. Cho, S. Jeon, S. A. Wilson, L. V. Liu, E. A. Kang, J. J. Braymer, M. H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, J. S. Valentine, E. I. Solomon és W. Nam, *Nature* vol. 478, pp. 502-505, 2011.
- [82] A. R. McDonald, K. M. Van Heuvelen, Y. Guo, F. Li, E. L. Bominaar, E. Münck és L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, pp. 9132–9136, 2012.
- [83] A. Shokri és L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 7686-7691, 2015.
- [84] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Taylor & Francis: Boca Raton, 2007.
- [85] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam és L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 126, pp. 472-473, 2004.
- [86] A. N. Biswas, M. Puri, K. K. Meier, W. N. Oloo, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck és L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 137, pp. 2428-2431, 2015.
- [87] 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 és E. Nordlander, *Inorg. Chem.*, vol. 54, pp. 7152-7164, 2015.
- [88] I. M. Perez, X. Engelmann, Y. M. Lee, E. Kumaran, E. R. Farquhar, E. Bill, J. England, W. Nam, M. Swart és K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, pp. 14384-14388, 2017.
- [89] M. Kodera, Y. Kawahara, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura és Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* vol. 134, pp. 13236-13239, 2012.

- [90] K. Chen és L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 123, pp. 6327-6337, 2001.
- [91] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton és L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 124, pp. 3026-3035, 2002.
- [92] M. Kodera, T. Tsuji, T. Yasunaga, Y. Kawahara, T. Hirano, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura, Y. Kobayashi, P. K. Sajith, Y. Shiota és K. Yoshizawa, *Chem. Sci.* vol. 5, pp. 2282-2292, 2014.
- [93] M. Kodera, S. Ishiga, T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P. K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda és T. Ogura, *Chem. Eur. J.* vol. 22, pp. 5924-5936, 2016.
- [94] Bernadou és B. Meunier, *Chem. Com.*, pp. 2167-2173, 1998.
- [95] M. Puri, A. Company, G. Sabenya, M. Costas és L. Que, Jr. *Inorg. Chem.* vol. 55, pp. 5818-5827, 2016.
- [96] A. M. Khenkin, M. Vedichi, L. J. W. Shimon, M. A. Cranswick, J. E. M. N. Klein, L. Que Jr. és R. Neumann, *Israel J. Chem.* vol. 57, pp. 990-998, 2017.
- [97] É. Balogh-Hergovich és G. Speier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* vol. 230, pp. 79-83, 2005.
- [98] É. Balogh-Hergovich, G. Speier, M. Réglér, M. Giorgi, E. Kuzmann és A. Vértés, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2003, pp. 1735-1740, 2003.
- [99] M. Szávuly, Sz. D. Szilvási, R. Csonka, D. Klesitz, G. Speier, M. Giorgi és J. Kaizer, *J. Mol. Cat. A: Chem.* vol. 393, pp. 317-324, 2014
- [100] J. S. Pap, M. A. Cranswick, É. Balogh-Hergovich, G. Baráth, M. Giorgi, G. T. Rohde, J. Kaizer, G. Speier és L. Que Jr., *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 3858-3866, 2013.
- [101] É. Balogh-Hergovich, G. Speier, M. Réglér, M. Giorgi, E. Kuzmann és A. Vértés, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 357, pp. 3689-3696, 2004.
- [102] V. K. Sivasubramanian, M. Ganesan, S. Rajagopal és R. Ramaraj, *J. Org. Chem.*, vol. 67 pp. 1506-1514, 2002.
- [103] Y. Goto, T. Matsui, S. Ozaki, Y. Watanabe és S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 9497-9502, 1999.

- [104] V. Mahadevan, R. J. M. K. Gebbink és T. D. P. Stack, *Curr. Opin. Chem. Biol.* vol. 4, pp. 228-234, 2000.
- [105] C. Duboc-Toia, S. Menage, R. Y. N. Ho, L. Que Jr., C. Lambeaux és M. Fontecave, *Inorg. Chem.* vol. 38, pp. 1261-1268, 1999.
- [106] Y. Mekmouche, H. Hummel, R. Y. N. Ho, L. Que Jr., V. Schünemann, F. Thomas, A. X. Trautwein, C. Lebrun, K. Gyorgy, J. C. Leprete, M.-N. Collomb, A. Deronzier, M. Fontecave és S. Menage, *Chem. A Eur. J.*, vol. 8, pp. 1196-1204, 2002.
- [107] C. E. Barry, P. G. Nayar és T. P. Begley, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, pp. 3333-3334, 1988.
- [108] E. Katz, D. Gottlieb, P. D. Shaw (Eds.), *Antibiotics*, vol. 2, pp. 276-341, 1967.
- [109] U. Hollstein, *Chem. Rev.* vol. 74, pp. 625-652, 1974.
- [110] G. Jones és D. Hopwood, *J. Biol. Chem.*, vol. 259, pp. 14151-14157, 1984.
- [111] M. Szávuly, R. Csonka, G. Speier, R. Barabás, M. Giorgi és J. Kaizer, *J. Mol. Cat. A: Chem.* vol. 392, pp. 120-125, 2014
- [112] M. Homma és A. F. Graham, *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 61, p. 642, 1962.
- [113] E. Frei, *Cancer Chemother. Rep.* vol. 58, pp. 49-54, 1974.
- [114] E. Katz és H. Weissbach, *J. Biol. Chem.* vol. 237, pp. 882-886, 1962.
- [115] T. Váradi, J. S. Pap, M. Giorgi, L. Párkányi, T. Csay és G. Speier, *Inorg. Chem.* vol. 52, pp. 1559-1569, 2013.
- [116] X. Li, W. Shi, Q. Cheng, L. Huang, M. Wei, L. Cheng, Q. Zeng és A. Xu, *Appl. Catal. A* vol. 475, pp. 297-304, 2014.
- [117] R. Csonka, M. I. Szávuly, M. Giorgi, G. Speier és J. Kaizer, *Molbank*, M882, 2016.
- [118] R. Csonka, G. Speier és J. Kaizer, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 18401-18419, 2015.
- [119] Y. Zhang, L. K. Thompson, M. Bubenik és J. N. Bridson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 0, pp. 1375-1377, 1993.