



## Nemfém-típusú oxidáz és oxigenáz enzimek szintetikus modelljei: Szerkezet, reaktivitás, katalízis

*Kaizer József, Pannon Egyetem, Kémia Intézet*

Napjainkban egyre nagyobb figyelmet fordítanak az ún. nemhém-fehérje-alapú enzimek izolására, tanulmányozására. Ide sorolható például a monovas-tartalmú klavaminát, az izo-penicillin *N*-szintáz, a fenil-alanin hidroxiláz, az ACC-oxidáz, és a taurin dioxigenáz. Ezen enzimek közös jellemzője, hogy az általuk katalizált folyamatokhoz dioxigént használnak, amely aktiválását Fe<sup>IV</sup>O-intermedierek keletkezésén keresztül értelmezik. A főként C–H, N–H-aktiválással és oxigéntranszferrel járó folyamatok a fenti reaktív szerkezetekhez rendelhetőek. A kétmagvú enzimek csoportjába tartozik a ribonukleotid reduktáz, a deoxihipuszin hidroxiláz és az oldható metán-monooxigenáz. Ezen enzimek esetében a dioxigén aktiválása Fe<sup>III</sup>(μ-O<sub>2</sub>)Fe<sup>III</sup> intermediereken keresztül írható le, amelyből az oxidációért felelős Fe<sup>III</sup>(μ-O)Fe<sup>IV</sup>O és Fe<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>Fe<sup>IV</sup> részecskék képződnek.

A fenti enzimek szintetikus modelljeiként Fe<sup>IV</sup>O<sub>1-3</sub> és Fe<sup>III</sup>(μ-O<sub>2</sub>)Fe<sup>III</sup> komplexeket<sup>4-7</sup> állítottunk elő, amelyek szerkezetének meghatározása ESI-MS, <sup>57</sup>Fe-Mössbauer, rRaman és EXAFS mérések alapján történt. A modellezni kívánt enzimmolekulák elemi lépéseként vizsgáltuk reaktivitásukat X–H-aktiválással (X= O, N, C) és O-transzferrel járó folyamatokban.<sup>3</sup> Kinetikai mérések eredményeként javaslatot tettünk az oxidációs reakciók mechanizmusára, valamint vizsgáltuk a ligandumok hatását az adott intermedierek különféle szubsztrátumokkal (alkoholok, fenolok, szénhidrogének, aminosavak, szulfidok) szemben mutatott reaktivására. Az eredmények birtokában nagyhatékonyságú és nagyszerektívitású katalitikus rendszereket dolgoztunk ki.<sup>8-11</sup>

1. J. Kaizer; E. J. Klinker; N. J. Oh; J.-U. Rohde; W. J. Song; A. Stubna; J. Kim; E. Münck; W. Nam; L. Que, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 472 (2004).
2. E. J. Klinker; J. Kaizer; W. W. Brennessel; N. L. Woodrum; C. J. Cramer; L. Que, Jr.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3690 (2005).
3. T. K. Paiene; M. Costas; J. Kaizer; L. Que, Jr.: *J. Biol. Inorg. Chem.*, **11**, 272 (2006).
4. S. V. Kryatov; S. Taktak; I. V. Korendovych; E. V. Rybak-Akimova; J. Kaizer; S. Torelli; X. Shan; S. Mandal; V. Macmurdo; A. M. Payeras; L. Que, Jr.: *Inorg. Chem.*, **44**, 85 (2005).
5. A. T. Fiedler; X. P. Shan; M. P. Mehn; J. Kaizer; S. Torelli; J. R. Frisch; M. Kodera; L. Que, Jr.: *J. Phys. Chem. A*, **112**, 13037 (2008).
6. M. A. Cranswick; K. K. Meier; X. P. Shan; A. Stubna; J. Kaizer; M. P. Mehn; E. Münck; L. Que, Jr.: *Inorg. Chem.*, **51**, 10 417 (2012).
7. J. S. Pap; A. Draksharapu; M. Giorgi; W. R. Browne; J. Kaizer; G. Speier: *Chem. Commun.*, **50**, 1326 (2014).
8. J. S. Pap; M. A. Cranswick; É. Balogh-Hergovich; G. Baráth; M. Giorgi; G. T. Rohde; J. Kaizer; G. Speier; L. Que, Jr.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3858 (2013).
9. D. Lakk-Bogáth; G. Speier; J. Kaizer: *New J. Chem.*, **39**, 8245 (2015).
10. D. Lakk-Bogáth; G. Speier; M. Surducun; R. Silaghi-Dumitrescu; A. J. Simaan; B. Faure; J. Kaizer: *RSC Advances*, **5**, 2075 (2015).
11. S. Góger; D. Bogáth; G. Baráth; A. J. Simaan; G. Speier; J. Kaizer: *J. Inorg. Biochem.*, **123**, 46 (2013).