

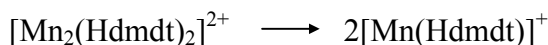
1. Bevezetés
2. Új mangánkomplex előállítása, jellemzése és katalitikus tulajdonságai
3. Promotor hatás pirokatechin oxidáz modell esetén [1]
4. Promotor hatás fenoxazinon oxidáz modell esetén [2]
5. A ferroxim(II) katalitikus tulajdonságai [3]
6. Új dioximáto-vas(II) komplexek előállítása és szerkezetvizsgálata [4]
7. Kinetikus izotópeffektus vizsgálata [5]
8. Összefoglaló
9. Summary

## 1. Bevezetés

A kobaloxim(II) komplexek katalitikus hatásával kapcsolatos korábbi eredményeink felvetették más átmeneti fémek dioximáto-komplexeinek vizsgálatát elsősorban a dioxigén oxidáz típusú katalitikus aktiválásában. E kutatási koncepció keretében új mangán(II) és vas(II) dioximátokomplexek előállítását, szerkezetmeghatározását és katalitikus aktivitásának megállapítását tűztük ki célul. Eredetileg csak mangánkomplexeiket kívántunk vizsgálni, de a munka során kiderült, hogy a reakciómechanizmusban észlelhető különbségek összehasonlító értékeléséhez szükséges a vaskomplexek tanulmányozása is, ezért ezeket is bevontuk a vizsgálatokba. Úgyszintén kiderült, hogy a mangán- és vaskomplexeink a fenoxazinon szintetáz enzimhatást is modellezik és a kétféle rendszer között sok a hasonlóság, tehát kutatásainkat célszerűen e modellreakciókra is kiterjesztettük.

## 2. Új mangánkomplex előállítása, jellemzése és katalitikus tulajdonságai

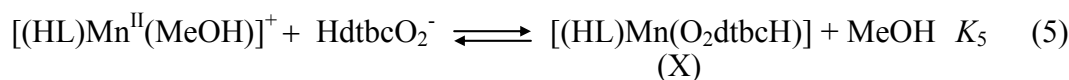
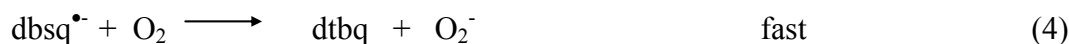
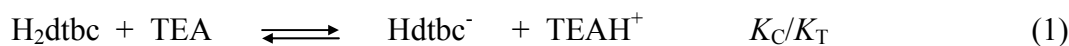
Előállítottuk a korábban nem ismert  $[\text{Mn}_2(\text{Hdmdt})_2](\text{BPh}_4)_2$  komplexet, ahol a  $\text{H}_2\text{dmdt}$  a  $[\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$  dioximáto-ligandumot jelöli. A komplexet elemanalízis, röntgendiffrakció, ESR spektroszkópia és ES-MS segítségével jellemeztük. Szilárd állapotban a komplex dimer szerkezetű, a monomer egységeket oximáto-hidak kötik össze. A szilárd dimer  $\text{MeOH}$ -ban történő oldás után azonnal és kvantitatíve a  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Hdmdt})(\text{MeOH})]^+$  monomerré disszociál, amely 6-vonalas ESR-spektruma alapján azonosítható.



Az új mangán(II) komplex promotor hatást fejt ki a bázis-katalizált funkcionális pirokatechin oxidáz és fenoxazinon szintetáz modellekre.

## 3. Promotor hatás pirokatechin oxidáz modell esetén [1]

Metanolos oldatban a monomer nem reagál dioxigénnel, és a 3,5-diterc-butyl-pirokatechin ( $\text{H}_2\text{dtbc}$ ) oxidációját sem katalizálja. Ha azonban a monomert a  $\text{H}_2\text{dtbc}$  trietil-amint (TEA) tartalmazó oldatához adjuk, akkor a  $\text{H}_2\text{dtbc}$  ismert bázis-katalizált oxidációja a megfelelő *o*-benzokinonná ( $\text{dtbq}$ ) jelentős mértékben felgyorsul. Ezt a tudomásunk szerint *korábban nem észlelt promotor-hatást* feltételezésünk szerint a bázis-katalizált pirokatechin oxidáció hidroperoxid jellegű köztiterméke ( $\text{HdtbcO}_2^-$ ) és a  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Hdmdt})(\text{MeOH})]^+$  közötti komplexképződés idézi elő. E komplexen keresztül a  $\text{H}_2\text{dtbc}$  oxidáció új útvonala jön létre, amely a reakció megfigyelt gyorsulását magyarázza. A jelenség leírására az alábbi reakciómechanizmust javasoltuk ( $\text{dbsq}^{\bullet-}$  - szemikinon gyökanion) :



A bruttó reakció sztöchiometriája szerint a dioxidigén mindkét oxigénatomja vízzé redukálódik. A fenti reakciólépéseket tehát a szuperoxidion további gyors redukciója követi.

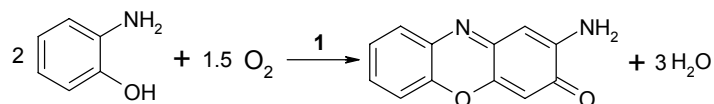
A fenti mechanizmusnak megfelelő kinetikai egyenlet a következő:

$$V_{\text{in}} = \frac{(k_B + k_6 K_5 [\text{Mn}]_0) K_B [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{dtbc}]_0}{1 + (K_C/K_T) [\text{H}_2\text{dtbc}]_0/[\text{TEA}]_0} \quad (6)$$

Az egyenlet érvényességét részletes kinetikai vizsgálatokkal mutattuk ki. A kezdeti reakciósebességeket gázvolumetriás módszerrel határoztuk meg.

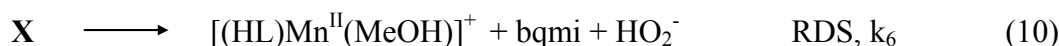
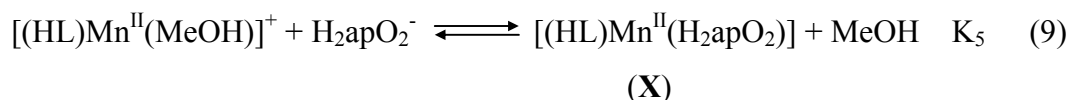
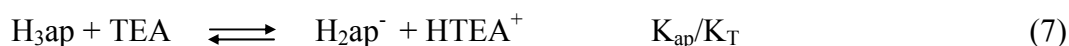
#### 4. Promotor hatás fenoxazinon oxidáz modell esetén [2]

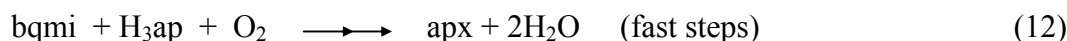
A fenti promotor hatást a  $[\text{Mn}(\text{Hdmdt})]^+$  komplex a fenoxazinon szintetáz modellreakcióban is kifejti. Ez a reakció a 2-amino-fenol katalitikus oxidációja dioxidigénnel 2-amino-fenoxazin-3-onná (apx):



ahol 1 - a katalizátor (fémkomplex vagy bázis). Kísérleteinkben a katalizátor szerepét a TEA mint bázis töltötte be, míg a  $[\text{Mn}(\text{Hdmdt})]^+$  itt is promotorként működött. A promotorhatás azonban ebben az esetben sokkal erősebb volt, mint a  $\text{H}_2\text{dtbc}$  rendszerben, a sebességnövekedés akár az 1 nagyságrendet is elérte.

Ebben a modellrendszerben a megfigyelt kinetikai viselkedés a következő reakciómechanizmussal értelmezhető (bqmi – o-benzokinon-monoimin):





A reakció kulcs-köztiterméke az oxidatív dehidrogénezéssel keletkező bqmi, amely nem katalitikus dehidrogénezési lépések során keresztül alakul tovább az apx terméké. A fenti mechanizmusnak megfelelő kinetikai egyenlet a következő alakú:

$$V_{\text{in}} = \frac{(k_B + k_6 K_5 [\text{Mn}]_0) K_B [\text{O}_2]_0 [\text{H}_3\text{ap}]_0}{1 + (K_{\text{ap}}/K_T) [\text{H}_3\text{ap}]_0 / [\text{TEA}]_0} \quad (13)$$

amely jellegében analóg a (6) egyenlettel. A (11) diszproporcionálódási lépés ismétlődése vezet a megfigyelt sztöchiometriához.

A 3. és a 4. részben ismertetett vizsgálatok eredményei új megvilágításba helyezik a bázis-katalizált és a fémkomplex-katalizált pirokatechin oxidáció mechanizmusát protikus közegben. A két útvonal a bázis-katalizált reakció hidroperoxo köztiterméke révén csatolódik egymással és ezáltal a két folyamat szinergetikus jellegű kölcsönhatásba lép, ami az összegződésnél nagyobb eredő aktivitást vált ki.

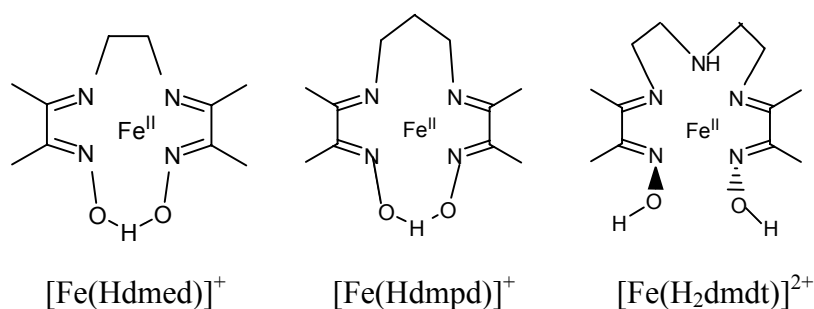
## 5. A ferroxim(II) katalitikus tulajdonságai [3]

A kobaloxim(II)-vel analóg és általunk ferroxim(II)-nek elnevezett  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{N-MeIm})_2]$  komplexről megállapítottuk, hogy metanolos közegben katalizálja a 3,5-diterc-butil-pirokatechin oxidációját dioxigénnel a megfelelő *o*-kinonná, tehát pirokatechin oxidáz modellként viselkedik. Később kimutattuk, hogy a ferroxim(II) funkcionális modellje a fenoxazinon szintetáz enzimnek is és vizsgáltuk a 2-amino-fenol katalitikus oxidációját 2-amino-fenoxazin-3-onná. E vizsgálatok fő eredménye a mechanizmus tisztázása és a reakció szabadgyökös jellegének megállapítása.

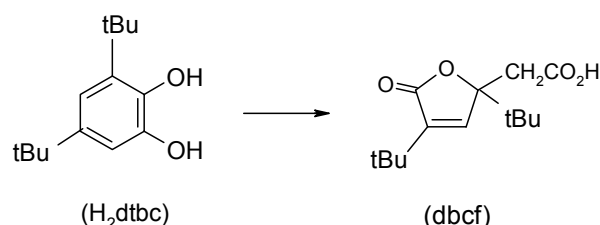
## 6. Új dioximáto-vas(II) komplexek előállítása és szerkezetvizsgálata [4]

A ferroxim(II) komplex katalitikus tulajdonságaiból kiindulva előállítottunk 3 új, hasonló, de kevésbé merev szerkezetű (dioximáto)vas(II)komplexet és tanulmányoztuk pirokatechin oxidáz ill. dioxigenáz aktivitásukat. Feltevésünk szerint a merev szerkezetű katalizátor az oxidáz aktivitásnak kedvez, míg a mozgékonyabb koordinációs szféra a dioxigenáz típusú oxidációt is lehetővé teszi.

A következő új vas(II)komplexekeket állítottuk elő.



A ligandumokat diacetyl-monoxim (dm) és etilén-diamin (ed), propilén-diamin (pd) ill. dietilén-triamin (dt) kondenzációjával állítottuk elő, amint azt a jelölés is tükrözi. Balról-jobbra haladva, a H-hídkötés megszűnik és csökken a komplex merevsége. A kísérletek szerint ez befolyásolja a katalitikus oxidáció termékét. A ferroxim(II),  $[\text{Fe}(\text{Hdmed})]^+$  és a  $[\text{Fe}(\text{Hdmpd})]^+$  esetén a  $\text{H}_2\text{dtbc}$  oxidációjának terméke a dtbq, míg  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{dmdt})]^{2+}$  esetén dbcf képződéssel járó gyűrűhasadás is fellép (1. ábra).



1. ábra. A két O-atom beépüléssel járó dioxigén reakció

Az új komplexek igen jó oldhatósága miatt egykristályok növesztése nem sikerült a szokásos kísérleti körülmények között. A komplexek szerkezetét metanolos oldatban röntgensugár-szórás vizsgálatokkal határoztuk meg. Ez a ritkán használt módszer esetünkben jól bevált és lehetővé tette a kötéstávolságok és kötésszögek megfelelő pontosságú meghatározását.

## 7. KIE vizsgálata Co, Fe és Mn komplexekkel [5]

A dioxigén aktiválásával járó homogén katalitikus dehidrogénezés (oxidáció) mechanizmusának egyik fontos jellemzője a kinetikus izotópeffektus (KIE) fellépése ill. mértéke. Amennyiben a sebességmeghatározó lépésben H-atom leszakítás (átvitel) történik, a  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  sebességi állandók aránya, az elméleti megfontolások alapján jelentősen nagyobb lehet 1-nél. Ez közvetlen kísérleti bizonyíték a H-atom átvitelre amennyiben egyensúlyi hatások fellépése kizárható. Mivel a kobaloxim, ferroxim és az oximátomangán komplexek által katalizált  $\text{H}_2\text{dtbc}$  ill.  $\text{H}_3\text{ap}$  oxidációkban H-atom leszakítás (átvitel) lehetséges és várható, érdemesnek láttuk a KIE meghatározását különböző rendszereinkben. A kezdeti sebességeket spektrofotometriásan határoztuk meg különböző katalizátor/szubsztrátum kombinációk esetén MeOH ill. MeOD oldószerben. Az átvitelben részt vevő H- ill. D-atom savas jellege miatt az oldószerrel gyorsan kicserélődik. Az egyensúlyi állandók izotópfüggését számítással vettük korrekcióba a sebességmeghatározó lépésre vonatkozó  $k_{4\text{H}}/k_{4\text{D}}$  arány kiszámításakor. Az eredményeket az alábbi táblázatban mutatjuk be.

**Táblázat** A deutérium kinetikus izotópeffektus (KIE) különböző katalizátor/szubsztrátum kombinációk esetén

Catalyst	Conc /mM	Subst.	Conc /mM	$V_H/M \text{ s}^{-1}$	$V_D/M \text{ s}^{-1}$	$k_{4H}/k_{4D}$
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (MeIm)]	0.622	3,5-dtbc	12.8	$3.80 \times 10^{-6}$	$2.12 \times 10^{-6}$	1.79
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P)]	0.686	3,5-dtbc	9.35	$7.37 \times 10^{-6}$	$2.10 \times 10^{-6}$	3.51
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (MeIm)]	0.355	H <sub>3</sub> ap	3.48	$9.56 \times 10^{-7}$	$3.64 \times 10^{-7}$	2.63
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P)]	0.588	H <sub>3</sub> ap	6.78	$3.26 \times 10^{-7}$	$1.79 \times 10^{-7}$	1.82
[Fe(Hdmed)] <sup>+</sup>	0.102	3,5-dtbc	2.04	$3.33 \times 10^{-7}$	$2.77 \times 10^{-7}$	1.20
[Fe(Hdmpd)] <sup>+</sup>	0.103	3,5-dtbc	2.03	$2.81 \times 10^{-7}$	$2.65 \times 10^{-7}$	1.06
[Fe(H <sub>2</sub> dmdt)] <sup>2+</sup>	0.102	3,5-dtbc	2.04	$1.98 \times 10^{-7}$	$1.45 \times 10^{-7}$	1.10
[Mn(Hdmdt)] <sup>+</sup>	0.260	3,5-dtbc	3.86	$6.50 \times 10^{-7}$	$6.05 \times 10^{-7}$	1.07

A KIE a Hdmg<sup>-</sup> komplexek esetén (1.- 4. sor) megfelel az elméletileg számítható értéknek, tehát H-atom átvitel játszódik le a katalitikus oxidációban. Az 5. – 8. sorok igen kis KIE értékei proton-csatolt elektronátvitelre utalnak.

#### Közlemények:

- 1) I.Cs. Szigyártó, L.I. Simándi, L. Párkányi, L. Korecz, G. Schlosser:  
Oxidation of 3,5-ditert-butylcatechol by dioxygen *via* Mn-enhanced base catalysis  
*Inorg. Chem.*, benyújtva (IF = 3,454)
- 2) I.Cs. Szigyártó, T.M. Simándi, L.I. Simándi, L.Korecz, N. Nagy:  
A Functional Phenoxazinone Synthase Model Based on Dioximatomanganese(II).  
Kinetics and Mechanism of the Catalytic Oxidation of 2-Aminophenols by Dioxygen  
*J. Mol. Catal A (Chemical)*, közlésre elfogadva (IF = 2,316)
- 3) T.M. Simándi, L. I. Simándi, M. Győr, A. Rockenbauer, Á. Gömörly: Kinetics and  
mechanism of the ferroxime(ii)-catalysed biomimetic oxidation of 2-aminophenol by  
dioxygen. A functional phenoxazinone synthase model  
*Dalton Trans.*, 1056-1060 (2004). (IF = 2,926)
- 4) T. Megyes, Z. May, G. Schubert, T. Grósz, L.I. Simándi, T. Radnai:  
Synthesis and structure study of some catecholase-mimetic iron complexes  
*Inorg. Chim. Acta*, közlésre elfogadva (IF=1.554)
- 5) T.M. Simándi, L.I. Simándi, Z. May, I.Cs. Szigyártó:  
Hydrogen atom vs electron transfer in catecholase-mimetic oxidations by  
superoxometal complexes. Deuterium kinetic isotope effects  
*Dalton Trans.*, 365-368 (2005) (IF = 2,926)

