

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

Cu(II)–C-VÉDETT AMINOSAV KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA, SZERKEZETVIZSGÁLATA ÉS FELHASZNÁLÁSA A CIKLOHEXÉN OXIDÁCIÓJÁBAN

Timár Zita¹, Csendes Zita¹, Sipos Pál², Pálinkó István¹

¹*Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8,*

²*Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7*

Bevezetés

A természet leghatékonyabb katalizátorai az enzimek, szelektitásuk és aktivitásuk kiemelkedő, azonban csak az élő szervezetben jelenlévő körülmények között, szűk hőmérséklettartományban, atmoszférikus nyomáson, fiziológias oldatokban, meghatározott sótartalom mellett működőképesek, így laboratóriumi és ipari alkalmazásuk legfeljebb korlátozottan lehetséges. Problémát jelent továbbá az is, hogy az enzimek homogén katalizátorok, ezért a reakcióelegyből való visszanyerésük nagyon nehéz.

A katalizátorkutatás egyik fő irányvonala olyan anyagok létrehozása, melyek az enzimekhez hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek, de sokkal változatosabb reakciókörülmények között képesek kifejteni hatásukat. Ez kétféleképpen valósítható meg: (i) rögzíthetjük magát az enzimet egy szilárd hordozón az aktivitás és szelektitás megőrzése mellett, vagy (ii) az enzim szerkezeti vagy funkcionális modelljét immobilizáljuk egy hordozón [1]. Ha szerkezeti modellt hozunk létre, akkor az enzim aktív centrumának minél pontosabb lemásolására törekszünk. Funkcionális modellezés esetén nem az aktív centrum pontos mását hozzuk létre, hanem olyan modellkomplexek kialakítására törekszünk, melyek az eredeti enzimhez hasonlóan működnek. Az immobilizálás történhet (i) adszorpcióval vagy hidrogénhíd-kötéssel, (ii) elektrosztatikus kötéssel (ioncserével) vagy (iii) kovalens kötéssel [2].

Munkánk célja a Cu/Zn-szuperoxid dizmutáz (SOD) enzim aktív centrumának funkcionális modelljeinek immobilizálása klórpropilezett szilikagélen, kovalens kötéssel. A kialakult felületi komplexek lehetséges szerkezetét röntgen abszorpciós spektroszkópia és közép/távolsági infravörös spektroszkópia felhasználásával határoztuk meg. A rögzített komplexeket katalizátorként használtuk fel a ciklohexén oxidálása során.

Kísérleti rész

Munkánk során egyfajta és vegyes ligandumú immobilizált Cu(II)–aminosav komplexeket állítottunk elő. Ligandumként C-védett hisztidint és cisztint használtunk. Az első lépésben a megfelelő aminosavat kötöttük meg a módosított szilikagélen. A reakcióelegyet lúgos közegben, az oldószer (2-propanol) forráspontján kevertettük 24 órán át. A kovalens kötés a védett aminosav N-terminálisának és a klórpropilezett szilikagél klóratomjának reakciója során alakult ki, N-alkilezéshez hasonló reakcióval. Ezután a rendszerhez a fémsó (CuSO₄×5H₂O) 2-propanolos oldatát adtuk, és 24 órán át kevertettük szobahőmérsékleten, így alakítottuk ki a ligandumszegény felületi komplexet (a komplexképzéshez csak felületen kötött ligandumok álltak rendelkezésre). Az utolsó

lépésben a megfelelő aminosav hozzáadásával, azaz ligandumban gazdag környezetet biztosítva, lehetőséget adtunk a felületi komplex átrendeződésére (24 h kevertetés).

Vegyes ligandumú keverékkomplexeket kétféle módszerrel állítottunk elő. Az "A" módszer esetén az egyik védett aminosavat immobilizáltuk, majd a fémsó 2-propanolos oldatában kialakítottuk a felületi komplexet, végül a másik aminosav feleslegének hozzáadásával előállítottuk a keverékkomplexet. A "B" módszer esetén 1:1 molarányú, megfelelően védett aminosavkeveréket kötöttünk a felületre, majd ligandumszegény és ligandumgazdag (1:1 molarány) keverékkomplexet hoztunk létre.

Röntgen abszorpciós spektroszkópiával határoztuk meg a Cu(II) koordinációs számát és a Cu(II)-atom távolságokat.

A kapott minták közép és távoli IR spektrumát felvettük, alapvonal-korrekciót hajtottunk végre, és a színeképből kivontuk a hordozó spektrumát, valamint szükség esetén simítottuk a spektrumokat. Közép IR mérések esetén a kiértékelést az 1850–600 cm^{-1} hullámszám-tartományban végeztük. A spektrumokat elemeztük, a megfelelő felületen kötött/nem kötött védett aminosavak színeképeivel összehasonlítottuk, és így valószínűsítettük az adott koordinációs szférát.

A távoli IR tartomány kiértékelését az 500–200 cm^{-1} hullámszám-tartományban végeztük. A réz–nitrogén és réz–oxigén kötésekre jellemző rezgéseket próbáltuk azonosítani.

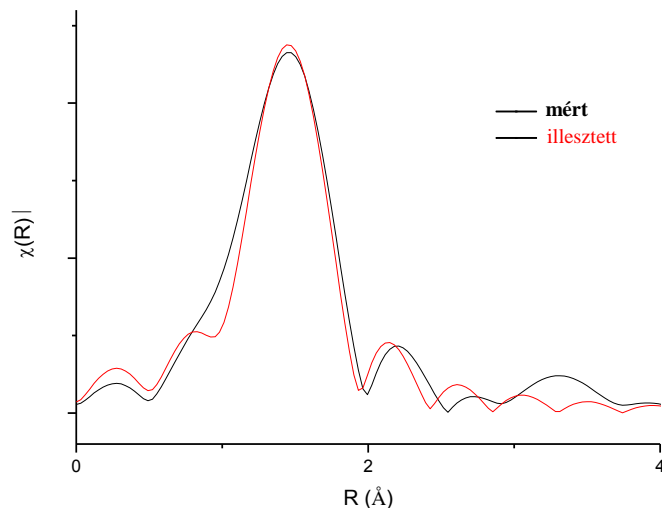
Az előállított felületen rögzített komplexeket katalizátorként használtuk fel a ciklohexén (5 mmol) oxidációjában, oxidálószerként peracetsavat (2,5 mmol), oldószerként acetont (10 cm^3) alkalmaztunk. A reakciók konverzióját és a katalizátorok szelektivitását gázkromatográffal határoztuk meg.

Eredmények és értékelésük

Szerkezetmeghatározás röntgen abszorpciós spektroszkópiával

A SG–His–OMe–Cu(II) minta EXAFS spektrumának illesztése alapján egy interatomos távolság különíthető el (1. ábra). Ez a Cu–O/N távolságnak tulajdonítható, az átlagos távolság $R = 1,95 \text{ \AA}$, az illesztett koordinációs szám 5,13. Ezzel a technikával nem tudunk különbséget tenni az oxigén és nitrogén között, ugyanis közel ugyanazon módon szórják a Röntgen fotonokat, mivel atomtömegük nagyon közel esik egymáshoz.

1. ábra A SG–(His-OMe)–Cu(II) komplex Fourier-transzformált EXAFS spektruma

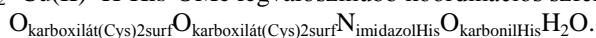


Szerkezetmeghatározás infravörös spektroszkópiával

Példaként az 'A' módszerrel készített vegyes (C-védett hisztidin, cisztin) ligandumot tartalmazó felületre kötött Cu(II)-komplexek infravörös spektrumainak elemzését mutatjuk be (2. ábra).

A spektrumokat elemezve megállapítható, hogy a rögzített komplexek szintézise mindkét esetben sikeres volt, hiszen jól strukturált spektrumokat kaptunk a hordozó kivonását követően, valamint a minták színesek voltak. Minden esetben karboxilát rezgések jelentek meg, ez azt jelenti, hogy a felületre rögzítés során a lúgos közeg alkalmazása miatt, a védőcsoport hidrolizált.

A SG–[Cys-OMe]₂–Cu(II)–H-His-OMe felületi komplex spektrumát (A spektrum) elemezve látható, hogy az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilátrezgések 1631 és 1403 cm⁻¹-nél jelentek meg. A különbségük Δ = 228 cm⁻¹, míg a fémiont nem tartalmazó mintánál ez az érték 185 cm⁻¹, tehát a karboxilátrezgések közti különbség nőtt a komplexálódás eredményeképpen, ami azt bizonyítja, hogy a COO⁻-csoport koordinálódik a fémionhoz, még hozzá egyfogó ligandumként [3]. A C-védett hisztidin karboniloxigénje is részt vesz a komplexképzésben, hiszen a karbonilrezgés 1759 cm⁻¹-ről 1741 cm⁻¹-re tolódot el. A távoli IR spektrumban (nem ábrázoltam) a 256 cm⁻¹-nél jelentkező csúcs egyértelműen bizonyítja az imidazolnitrogén koordinációját, a 400 cm⁻¹ felett található rezgések a koordinált vízhez tartozhatnak [4]. Mindezek alapján a SG–[Cys-OMe]₂–Cu(II)–H-His-OMe legvalószínűbb koordinációs szférája:

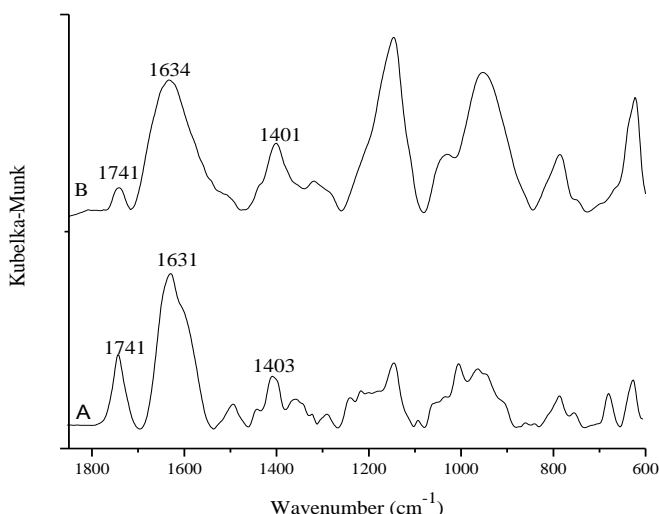


A SG–His-OMe–Cu(II)–[H-Cys-OMe]₂ komplex (B spektrum) esetén Δ 170 cm⁻¹-ről 233 cm⁻¹-re nőtt, azaz a felületen rögzített hisztidin karboxilátcsoportja koordinálódik a

központi Cu(II)-ionhoz, méghozzá egyfogú ligandumként. Ebben az esetben a karbonilrezgés nem tolódott el, a szabad C-védett cisztinéhoz képest, tehát az aminonitrogének keresztül koordinálódik a feleslegben adott C-védett cisztin. A rögzített komplex távoli IR spektrumán 258 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs az imidazolnitrogén koordinációját bizonyítja. Ezek alapján a SG–His-OMe–Cu(II)–[H-Cys-OMe]₂ valószínűsíthető koordinációs szférája:



2.ábra A SG–[Cys-OMe]₂–Cu(II)–H-His-OMe (A) és a SG–His-OMe–Cu(II)–[H-Cys-OMe]₂ (B) közép IR spektrumai.



A ciklohexén oxidációja

Minden komplex katalizálta a ciklohexén oxidációját (1.táblázat), a konverziók széles körben változtak, de minden esetben a ciklohexén-oxid volt a főtermék.

1. táblázat A ciklohexén oxidálása során mért konverzió- és szelektivásértékek

| Komplexek | Konverzió (%) | Epoxid (%) |
|--|---------------|------------|
| SG–His-OMe–Cu(II) | 12 | 84 |
| SG–His-OMe–Cu(II)–H-His-OMe | 20 | 91 |
| SG–[Cys-OMe] ₂ –Cu(II) | 26 | 91 |
| SG–[Cys-OMe] ₂ –Cu(II)–[H-Cys-OMe] ₂ | 33 | 88 |
| SG–His-OMe–Cu(II)–[H-Cys-OMe] ₂ | 8 | 88 |
| SG–[Cys-OMe] ₂ –Cu(II)–H-His-OMe | 33 | 86 |
| SG–His-OMe;[Cys-OMe] ₂ –Cu(II) | 20 | 87 |
| SG–His-OMe;[Cys-OMe] ₂ –Cu(II)–H-His-OMe;[H-Cys-OMe] ₂ | 21 | 86 |

Összefoglalás

A Cu(II)–aminosav komplexek előállítására minden esetben sikeres volt. Röntgen abszorpciós spektroszkópia, közép és távoli infravörös spektroszkópia, valamint irodalmi adatok segítségével azonosítottam a koordinálódó csoportokat.

Minden komplex katalizálta a ciklohexén oxidációját és epoxidszelektivitást mutatott.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] A.J. Kirby, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 706.
- [2] I. Pálinkó, in *Inorganic Biochemistry: Research Progress*, Nova Science Publishers Inc., 2008.
- [3] B.K. Singh, R.K. Sharma, B.S. Garg, *Spectrochim. Acta Part A* 63 (2006) 96.
- [4] S.F. Parker, K. Shankland, J.C. Sprunt, U.A. Jayasooriya, *Spectrochim. Acta, Part A* 53 (1997) 2333.