

Szakmai beszámoló

A támogatott kutatási projekt céljai

- Réz-, kobalt- és vasionok aminosav komplexeinek (L-hisztidin, L-tirozin- és L-cisztein) elkészítése és rögzítése különféle hordozókon többféle módszerrel.
- A katalizátorok jellemzése, és aktivitásuk/szelektivitásuk tesztelése egyszerű oxidációs/dizmutációs és összetettebb szerves kémiai oxidációs reakciókban.
- A katalizátorok és a reakciók modellezése kvantumkémiai módszerekkel.

A kutatások menete és az elért eredmények

A kutatás kezdő évében (2006) különféle réz-tirozin és réz-hisztidin komplexek kovalens immobilizálására került sor. A szintézisek kézbentartásának érdekében C- illetve N-terminálison védett aminosavakkal dolgoztunk. Hordozóként használtunk klórpropilezett szilikagélt és klórozott polisztirolt egyaránt. Szilikagél használatakor a komplexek kialakítására a védőcsoport eltávolítása után került sor, azaz a heterogenizált komplex ligandumjai (tirozin vagy hisztidin) védőcsoport nélküli aminosavak voltak. A gyanta használatakor a rézkomplex kialakítása a védett ligandumokkal történt. A kapott heterogenizált komplexeket infravörös spektroszkópiával jellemeztük. Egyéb analitikai módszerekkel (atomabszorpciós spektroszkópia, Kjeldahl-módszer) meghatároztuk a koordinációs számot, és a feltételezett szerkezeteket modelleztük is (MM+ kód).

A szilikagélen kialakított komplexek kataláz-aktivitását teszteltük, és meglepetésünkre, tirozináz-aktivitást is találtunk, amikor a ligandum a tirozin volt. Kapott eredményeinket két közleményben foglaltuk össze [Jakab, I.N., Szabó, É., Hernadi, K., Pálinkó, I.: The synthesis and the catalytic (*catalase* and *tyrosinase*) activities of amino acid copper complexes covalently grafted onto silica gel, *Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region*, Proc. 8th Pannonian Int. Symp. Catal., Szeged (Hungary), 2006 pp. 51-56; Korbély, B., Kiss, J.T., Hernadi, K., Pálinkó, I.: Amino acids and their Cu complexes covalently grafted onto a polystyrene resin – a vibrational spectroscopic study, *J. Mol. Struct.* **834-836**, 345 (2007).]

A későbbiekben tevékenységünk az alapvető szerkezetvizsgálati módszerek megtartásával (infravörös spektroszkópia, titrimetria, atomabszorpciós spektroszkópia és néhány esetben ESR spektroszkópia) egyre jobban szerteágazott.

Egyrészt a rendelkezésünkre álló szuperoxid dizmutáz (SOD) enzim kémiai sajátosságait jól utánzó komplexünk foszforészteráz aktivitását teszteltük. A SOD enzimet funkcionálisan jól utánzó komplexünk a Cu(II)-dietiléntriamino- μ -imidazoláto-Zn(II)-trisz-(aminoetil)amin-perklorát volt. Korábbi vizsgálatainkból tudtuk, hogy kiváló SOD aktivitáson túl a komplex mutat kataláz és katekoláz aktivitást is. Most azt találtuk, hogy RNS 5'cap analógok [diadenozinil-5',5'-trifoszfát (ApppA) és két dinukleozid monofoszfát: adenilil(3',5')adenozin (ApA) és uridilil(3',5')uridin (UpU)] hidrolitikus hasítására is képes. A folyamatok kinetikáját tanulmányoztuk a pH, a hőmérséklet és a komplex koncentrációjának függvényében. Azt tapasztaltuk, hogy a komplex szelektíven az ApppA foszfáthídijában hasít. [Szilágyi, I., Mikkola, S., Lönnberg, H., Labádi, I., Pálinkó, I.: Hydrolysis of dinucleoside phosphates – mRNA 5' cap analogues – promoted by a binuclear copper(II)-zinc(II) complex, *J. Inorg. Biochem.* **101**, 1400 (2007)]

Ugyanezen és vele rokon szerkezetű komplexek montmorillonit rétegei között rögzített ionos kötésekkel, illetve szilikagélen hidrogénkötésekkel vagy kovalensen immobilizált változatainak hőstabilitási vizsgálatát is elvégeztük. Igazoltuk, hogy az immobilizált anyagok termikus tűrőképessége jóval nagyobb, mint a "szabad"

komplexeké, azaz, ezek az anyagok katalizátorként jóval szélsőségesebb körülmények között használhatók, mint a hordozó nélküli komplexek. [Szilágyi, I., Labádi, I., Pálinkó, I.: Thermal stabilities of nanocomposites: mono- or binuclear Cu complexes intercalated or immobilised in/on siliceous materials, *Nanopages* DOI: 10.1556/Nano.2008.00001 (2009).]

Másrészt réz-, kobalt-, vas- és nikkell-aminosav komplexeket alakítottunk ki klórpropilezett szilikagél és mozgékony kloridiont tartalmazó gyanta felületeken úgy, hogy a C- vagy N-terminálison védett aminosavakat (hisztidint, tirozint, ciszteint és cisztint) a hordozóra kovalensen rögzítettük, és az így módosított felületeken alakítottuk ki a fémkomplexeket hozzáadott védett aminosav ligandum nélkül (ligandumban szegény környezet) illetve nem kötött védett aminosav felesleg jelenlétében (ligandumban gazdag környezet). Tanulmányoztuk a különféle oldószerek (víz, toluol, izopropanol) hatását a kialakuló felületen rögzített komplexek szerkezetére és megállapítottuk, hogy az izopropanol a legmegfelelőbb oldószer. A kapott anyagokat jellemeztük, valószínűsítettük a koordinálódó csoportokat, és teszteltük SOD aktivitásukat. Azt tapasztaltuk, hogy (i) a védőcsoportot tartalmazó immobilizált komplexek aktívabbak, mint azok, amelyekről a védőcsoportokat eltávolítottuk a felületi komplex kialakítása során, (ii) a ligandumszegény környezetben szintetizált felületi komplexek rendszerint aktívabbak voltak, mint a ligandumban gazdag környezetben készíttetek, (iii) a fehérjevázhoz flexibilitási szempontból némileg hasonlóknak gondolt gyanta nem növelte a katalitikus aktivitást és (iv) rézkomplexek esetén bizonyítottuk, hogy a réz(II) ion geometriája a felületen rögzített komplexben torzult tetraéderez (ez a valószínű térbeli elrendeződés minden más négyes koordinációjú esetben is, de erről nincs közvetlen bizonyítékunk). [Pálinkó, I., Ordasi, A., Kiss, J.T., Labádi, I.: Immobilized Cu(II)-amino acid complexes as prospective highly efficient catalytic materials: Synthesis, structural characterization and catalytic activities, *PERSPECTIVES IN VIBRATIONAL SPECTROSCOPY: Proceedings of the 2nd International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy (ICOPVS 2008)*, *AIP Conference Proceedings* **Vol. 1075**, pp. 165-168, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 2008; Szilágyi, I., Berkesi, O., Sipiczki, M., Korecz, L., Rockenbauer, A., Pálinkó, I.: Preparation, characterization and catalytic activities of immobilized enzyme mimics, *Catal. Lett.* **127**, 239 (2009); Aranyi, A., Csendes, Z., Kiss, J.T., Pálinkó, I.: Covalently grafted, silica gel supported C-protected cysteine or cystine copper complexes – syntheses, structure and possible surface reaction studied by FT-IR spectroscopy, *J. Mol. Struct.* **924-926**, 166 (2009). Csendes, Z., Bugris, V., Sebők, P., Major, Zs., Kiss, J.T., Pálinkó, I.: Covalently immobilized, silica gel or resin-supported C-protected cysteine or cystine Fe and Ni complexes – synthesis and structural characterization with FT-IR spectroscopy, *Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, (Melník, M., Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3085-3, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2009, pp. 54-61.]

Az eddig a pontig elért eredményeket több áttekintő közleményben összefoglaltuk, eredményeinket az összefoglaló konkrét témájához releváns, tágabb környezetbe helyezve. [Pálinkó, I.: Organic-inorganic nanohybrids of biologically important molecules and layered double hydroxides, *Nanopages* **1**, 295 (2006); Pálinkó, I.: Functional and structural mimics of superoxide dismutase enzymes, *Inorganic Biochemistry: Research Progress* (Hughes, J.G., Robinson, A.J., eds.), Nova Science Publishers, Inc., Ch. 10, pp. 281-303, 2008; Pálinkó, I.: Bioinspired catalysts: Synthesis, characterisation and some applications, *Proc. 9th Pannonian Int. Symp. Catal.*, Štrbské pleso (Slovakia), 2008, pp. 28-34.]

A továbbiakban munkánkat kiterjesztettük a felületre kovalensen kötött vegyes ligandumú komplexek készítésének irányába. Ennek alapvető oka az volt, hogy a modellként használt SOD enzimek fémion kofaktorát mindig többféle aminosavmaradék veszi körbe, így azt gondoltuk, hogyha ilyen, az aktív helyet pontosabban utánczó felületi komplexek nagyobb katalitikus aktivitást fognak mutatni. Kidolgoztunk háromféle szintézismódszert, amelynek eredményeképpen egy védett aminosavpár és egyfajta központi ion esetén négyféle immobilizált katalizátorhoz jutottunk. Központi ionként használtunk Cu(II)-, Co(II)-, Fe(III)- és Ni(II)-ionokat, és a ligandumpárok C- vagy N-védett hisztidin és tirozin, vagy hisztidin és cisztein, vagy hisztidin és cisztin vagy cisztein és cisztin, a hordozók pedig az eddigiekben is használt klórpropilezett szilikagél vagy a Merrifield gyanta voltak. Sokféle koordinációs módot láttunk, azt tapasztaltuk, hogy a felületi komplexek szerkezete nemcsak a központi iontól és a ligandumpároktól függ, hanem azt a készítmény is erősen befolyásolja. A vegyes ligandumú felületi komplexek nagy SOD aktivitásúak voltak, néhány esetben nagyobb aktivitást mértünk, mint az eddigi legjobb egyfajta aminosavat tartalmazó felületi komplex esetén. Láthatóan az elgondolás jó volt: pontosabban másolt aktív centrum jobb katalizátorhoz vezet. A vegyes ligandumú felületi komplexek körében tapasztaltakat két nyomdában lévő [Csendes, Z., Bugris, V., Lackó, L., Labádi, I., Kiss, J.T. Pálinkó, I.*: Superoxide dismutase mimicking Cu(II)-mixed amino acid complexes covalently grafted onto silica gel – an FT-IR study, *Anal. Bioanal. Chem.* (nyomdában); Csendes, Z., Lajter, I., Bugris, V., Kiss, J.T. Pálinkó, I.: Structural characterisation of silica gel anchored, biomimetic, mixed ligand Co(II)-amino acid complexes, *Vibr. Spectr.* (nyomdában)] és két benyújtott [Csendes, Z., Földi, N., Varga, N., Kiss, J.T., Labádi, I., Pálinkó, I.: Covalently grafted, silica gel supported mixed amino acid iron complexes – syntheses, structural characterization and catalytic testing, *J. Mol. Struct.* (benyújtva); Csendes, Z., Kiss, J.T., Labádi, I., Pálinkó, I.: Covalently grafted, silica gel supported mixed amino acid nickel complexes – syntheses, structural characterization and catalytic activity, *J. Biol. Inorg. Chem.* (benyújtva)] közleményben írtuk le. A kísérleti munka még folyamatban van, várhatóan lehetőség lesz még néhány közlemény megírására a nem túl távoli jövőben.

Az eddig elért eredményeket is bemutattuk ismeretterjesztő [Pálinkó I.: Egy katalizátor legyen aktív és szelektív – tovább is van, mondjam még? Hogyan csináljunk jó homogén katalizátorból jó heterogént? (A good catalyst should be highly active and selective – and more... How to prepare from an excellent homogenous catalyst an at least good heterogeneous one?), *Magyar Kémikusok Lapja* **65**, 70 (2010)] és összefoglaló közlemények formájában, természetesen az elért eredményeket ekkor tágabb összefüggések közé helyezve [Pálinkó, I.*: Organically or metal-organically modified silicas and silicates and organosilica materials: Synthesis, characterisation and catalytic applications, *Silica and Silicates in Modern Catalysis* (Halász, I., ed.), ISBN: 978-81-7895-455-4, Research Signpost/Transworld Research Network, 2010, Ch. 11, pp. 257-275; Pálinkó, I.*: Nanostructures in confined environments, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Nalwa, H.S., editor), American Scientific Publishers, 2010 **Vol. X**, Ch. 167, pp. 1-16; Pálinkó, I.: Synthesis, structural characterisation and testing of bioinspired electron transfer catalysts, *NCCR Internal Bulletin*, ID code: 1669, Indian Institute of Technology at Madras, India, 2010], valamint jónéhány nemzetközi konferencián szóbeli előadás vagy poszter formájában.

A kutatómunka "melléktermékeként" megjelent vagy nyomdában van még két összefoglaló cikkünk [Pálinkó, I.: Ring-transformation reactions of small saturated

heterocyclic ring compounds over porous materials, *Current Topics in Catalysis* **7**, 99 (2008); Pálinkó I.: Network organising hydrogen bonding interactions in acrylic acid derivatives substituted by aromatic carbocycles and/or heteroaromatic groups, *Trends in Organic Chemistry* (nyomdában)], és, egyáltalán nem mellesleg, a velünk dolgozó graduális hallgatók elkészítettek nyolc projektmunkát, két szakdolgozatot és hét diplomadolgozatot a tárgykörből.