



## Válasz Dr. Gyurcsik Béla bírálataira

Köszönettel tartozom Dr. Gyurcsik Bélának, hogy elvállalta a doktori dolgozatom bírálatát. Hálás vagyok, hogy értekezésem részletekbe menően átolvasta, illetve köszönöm a dicsérő szavait, tanácsait és a gondolatébresztő kérdéseit, mind az előbírálattól mind a főbírálattól.

A bírálatban szereplő kérdésekre adott válaszaim a következők:

1. A 43. oldalon azt írja, hogy a 34. ábrán a komplexek félértékpotenciáljait a  $\lambda_{max}$  függvényében ábrázolja, azonban az ábrán hullámszámok szerepelnek.

Köszönöm az észrevételt. Valóban rosszul szerepel a szövegben, az ábrán ténylegesen a hullámszám értékek szerepelnek.

2. Az aktív intermedierek képződése az egyik ligandum kilépésével jár a prekursor komplexből. A kilépő ligandumot nem jelöli a 35. és 39. ábrákon. Ezek a folyamatok reverzibilisek? Ennek jelentősége lehet-e esetleg a katalitikusan inaktív  $\mu$ -oxo,  $\mu$ -hidroxo komplexek keletkezésének visszaszorításában ligandumfelesleg alkalmazásával. Esetleg ugyanez megoldható lenne egy alkalmas koligandum segítségével?

Kutatócsoportunkban korábban sikerült olyan, az én rendszeremhez hasonló Fe(II) komplexeket előállítani, ahol a bisz szerkezet bizonyult a stabilabbnak, ilyen ligandumok a PBO (2-(2'-piridil)benzoxazol) és PBT (2-(2'-piridil)benzotiazol), amelyek csak a heteroatomjukban különböznek a PBI ligandumtól. Ezek alapján egy egyensúly feltételezhető a bisz és a trisz szerkezetek között, amely az én esetemben a trisz irányába van eltolva, ezt a röntgendiffrakciós mérések is alátámasztják. A reaktív intermedierek ugyanakkor feltételezésünk szerint a bisz szerkezetből alakulnak ki. Emiatt a ligandum felesleg feltehetően nem segítené elő az inaktív komplex kialakulásának lehetőségét. A koligandumoknak nagy mennyiségben szintén negatív hatása lenne, mivel stabilizálhatják a Fe(II) állapotot.

3. A 9. táblázatban a  $P_1$  és  $P_2$  intermedierek helyett valószínűleg a  $J_1$  és  $J_2$  intermedierek által katalizált reakciók aktiválási paraméterei szerepelnek.

Köszönöm az észrevételt. Valóban az említett táblázatban helytelenül szerepel a  $P_1$  és  $P_2$  intermedier, hiszen abban a fejezetben már a PhIO-lal generált  $J_1$  és  $J_2$  intermedierek reaktivitását vizsgálom.

4. Az 56. ábrán a körfolyamatban hogyan alakul vissza az oxo-vas(IV) részecske a Fe(II) kiindulási állapotba?

A kataláz enzimek esetében általánosan elfogadott mechanizmus szerint a Fe(III)-porfirin centrum Fe(V) centrummá alakul ( $\text{Fe(IV)P}^{\bullet+}$ ) az első lépésben majd a második



# Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Természettudományi Központ

lépésben visszkapjuk az enzim kiindulási állapotát. Az eredményeim alapján az én rendszerem is illeszkedik ebbe az elméletbe. Tehát az *oxo-Fe(IV)* egy lépésben közttermékek kialakulása nélkül alakul vissza a *Fe(II)* állapotba. Az abszorpciós színképeken látható izobesztikus pontok is ezt támasztják alá. A 44. ábrán bemutatott  $K_2$  komplexből képzett intermedier önbomlásánál jól látszik 500 nm körül az izobesztikus pont.

5. *A HAT, illetve OAT reakciókra felírhatók az 56. ábrához hasonló körfolyamatok?*

Igen felírhatóak. Természetesen az egyes lépések eltérnek a különböző szubsztrátumoknál. Tioanizol esetében DOT-t feltételezünk, amely során a termék mellett *Fe(III)* formában kapjuk vissza a katalizátort, amely akár közvetlenül is tud reagálni egy újabb *PhIO* molekulával, így elindítva egy újabb ciklust. Azonban akár az is elképzelhető, hogy maga a ligandum képes redukálni a komplexet *Fe(II)* állapotba deprotonálódással. Ez magyarázná azt is, hogy *PhIO*-lal miért csak a  $K_1$  és  $K_2$  prekursor komplexekből képezhető a jodozil intermedier,  $K_3$ -mal pedig nem.

Az epoxidálás esetében pedig a javasolt mechanizmus szerint a *Fe(II)* állapotot kapjuk vissza a folyamat végén, ami szintén tud reagálni egy újabb *PhIO* molekulával a további ciklusok során.

6. *Kialakíthatók-e az előállított komplexekből olyan katalizátorok, melyek dioxigént használnak fel oxidálószerként?*

Bár ez már nem képezi a dolgozatom témáját, de igen képezhetőek, csoportunkban ugyanis azt találtuk, hogy dioxigén jelenlétében a már korábban is említett ligandumok le tudnak adni egy protont, amit bázis hozzáadásával tudunk segíteni (pl.  $Et_3N$ ). Az így keletkező  $Fe(III)(K_{1-2})_2(K_{1-2})^{H-}$  intermedier pedig rendelkezik katalitikus hatással.

Végezetül szeretném még egyszer megköszönni Dr. Gyurcsik Bélának a bírálói munkáját, továbbá hogy észrevételeivel, tanácsaival hozzájárult munkám színvonalának emeléséhez.

Veszprém, 2024.10.28.

Török Patrik  
doktorjelölt