

Degradacja zanieczyszczeń organicznych przez koenzym metaliczny oczyszczony z organizmów jest pionierską dziedziną badań zarówno w naukach o środowisku, jak i chemii bionieorganicznej. Udowodniono, że metanogeny, które są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, są silne w redukcyjnej dehalogenacji, podczas gdy koenzym F430 odgrywa kluczową rolę. Jednak mechanizm reakcji redukcyjnej dehalogenacji przez koenzym F430 nie został jeszcze ujawniony. Celem tego projektu jest ujawnienie złożonego mechanizmu dehalogenacji F430 poprzez eksperymenty kinetyczne i analityczne, obliczenia kwantowo-chemiczne oraz technologie frakcjonowania stabilnych izotopów. Zbadane zostaną zanieczyszczenia fluorowcowane, w tym chlorowcowane alkanany i alkeny. Proponowane badania łączą podejście eksperymentalne, w którym typowe podejścia analityczne i kinetyczne zostaną połączone z najnowocześniejszą metodologią pomiarów efektów izotopowych metodą spektrometrii mas izotopowych, z teoretycznymi obliczeniami procesów badań eksperymentalnych. To symbiotyczne podejście eksperymentalno-teoretyczne powinno pozwolić nam wiarygodnie określić wpływ izotopów węgla i chloru na badane układy, zinterpretować je pod kątem rzeczywistych mechanizmów i zbudować zależność QSAR, która powinna okazać się predykcyjna w ocenie aktywności katalitycznej koenzymu F430 wobec innych zanieczyszczeń o znaczeniu środowiskowym. Wyniki mogą pomóc nam zrozumieć wykonalność termodynamiczną, współczynnik konwersji i ścieżkę tworzenia produktu dehalogenacji F430. Realizacja tego projektu pozwoli dalej rozwinąć teorię i praktykę podwójnego frakcjonowania stabilnych izotopów pierwiastków jako „sondy mechanizmu” oraz opracuje liniowe modele zależności energii swobodnej do przewidywania przemiany fluorowcowanych zanieczyszczeń organicznych przez koenzym F430, których wyniki mogą służyć do szybkiej oceny degradacji i efektu detoksykacji procesu dehalogenacji przez F430. Wyniki dostarczą ważnych podstaw teoretycznych do zastosowania koenzymu F430 i jego syntetycznych związków w rekultywacji zanieczyszczonych terenów. Połączenie prac eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi okazało się na przestrzeni lat idealnym podejściem do badań złożonych reakcji, ponieważ nie wszystkie etapy zwykle nadają się do badań eksperymentalnych, a dane eksperymentalne w takich systemach wymagają wsparcia teoretycznego. Komplementarność i praktyczne umiejętności współpracy między PI obu stron zostały niedawno wykazane we wspólnej publikacji na temat wpływu izotopów na układ katalityczny, która ukazała się w zeszłym roku w wysokiej jakości czasopiśmie (Li Ji, Chenchen Wang, Shujing Ji, Kasper P. Kepp i Piotr Paneth. ACS Catalysis, 2017, 7, 5294–5307). Współpraca dwustronna w ramach tego projektu będzie dalej promować zastosowanie frakcjonowania izotopów badanego zarówno metodami eksperymentalnymi, jak i teoretycznymi, w celu ujawnienia złożonych mechanizmów biotransformacji zanieczyszczeń.