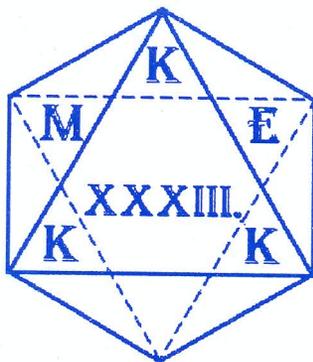


MAGYAR KÉMİKUSOK EGYESÜLETE



XXXIII. KOMPLEXKÉMIAI KOLLOKVIUM

PROGRAM és ELŐADÁSKIVONATOK

Paks, 1998. május 27-29.

PROGRAM

1998. május 27. (szerda, délután)

- 13^{00} **Megnyitó**
- 13^{10} - 13^{30} **Sarka Lajos, Bányai István, Brücher Ernő, Burai László és Király Róbert (KLTE)**
A DTPA és amid származékai lantanida(III)-komplexei egyensúlyi és kinetikai sajátságai
- 13^{30} - 13^{50} **Szilágyi Erika és Brücher Ernő (KLTE)**
Makrociklusos és nyíltláncú poli(azo-polikarboxilát) ligandumok lantanida komplexei képződésének kinetikája és mechanizmusa
- 13^{50} - 14^{10} **Enyedy Éva Anna és Farkas Etelka (KLTE)**
Vegyes ligandumú komplexek képződése átmenetifém - monohidroxámsav - B igandum rendszerekben
- 14^{10} - 14^{30} **Szabó Klára, Martin G. Schmid, Brigit Hänninger, Gerald Gübitz (JPTE, KFU Graz)**
 β -ciklodextrin-borát komplexképződésen alapuló folyadékkromatográfias módszer enantiomerek elválasztására
- 14^{30} - 14^{50} **Kőszeginé Szalai Hilda, Paál Tamás, Barcza Lajos, Török Ilona (OGYI, ELTE)**
A kaptopril és az acetilcisztein protonálódási és higany(II)-kompleképződési egyensúlyainak vizsgálata

SZÜNET

15⁰⁰-17¹⁰

Kerekasztal szekció

Elnökök: **Beck Mihály (KLTE)**

Elnöki bevezető előadás

A komplex egyensúlyok kémiájának fejlődése

Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos (ELTE)

A szubsztituált β -ciklodextrinek szubsztitúciós fokának és eloszlásának hatása a zárványkomplexek stabilitására (a vendégmolekula molekuláris felismerésére)

Török Ibolya, Gajda Tamás, Kiss Tamás (MTA BKK, JATE)

Imidazoltartalmú ligandumok fémmkomplexeinek vizsgálata: egyensúly, szerkezet, hidrolitikus aktivitás

Varga Tamás, Brücher Ernő, Király Róbert (KLTE)

Foszfínát tartalmú komplexonok Ln(III)-komplexeinek vizsgálata

Nagy Zoltán, Sóvágó Imre és Fábíán István (KLTE)

Tioéter csoportot tartalmazó ligandumok palládium(II)-komplexeinek vizsgálata

Hozzászólások

SZÜNET

17²⁰-17⁴⁰

Elek János, Joó Ferenc (KLTE)

Szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezése vizes oldatokban

17⁴⁰-18⁰⁰

Bakos József, Gulyás Henrik (VE)

*Általános módszer szulfátcsoportokkal vizoldhatóvá tett tercier foszfinok előállítására
Az új foszfinok komplexképző és katalitikus tulajdonságainak vizsgálata*

18⁰⁰-18²⁰

Foch Isabella, Besenyei Gábor, Simándi László (MTA KKKI)

Kétmagvú palládiumkomplexek és arilszulfonil-azidok között lejátszódó reakciók kinetikai vizsgálata

18²⁰-18⁴⁰ **Tóth Zsuzsanna, Fábíán István (KLTE)**
Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel: Br₂ - ClO₂

18⁴⁰-19⁰⁰ **Lente Gábor, Fábíán István (KLTE)**
A Fe₂(μ-OH)₂(H₂O)₈⁴⁺ komplex bomláskinetikája

VACSORA

1998. május 28. (csütörtök, délelőtt)

9⁰⁰-9²⁰ **Baloghné Hergovich Éva, Kaizer József, Barhács László, Speier Gábor (MTA PEKUCS, VE)**
Kvercetin 2,3-dioxigenáz enzimmodellek redox- és nem redoxaktív fémekkel

9²⁰-9⁴⁰ **Czaun Miklós, Speier Edit, Speier Gábor (VE)**
Metanol hangyasavvá történő oxigénezése rézkomplexekben

9⁴⁰-10⁰⁰ **Kovács Tibor, Speier Gábor (VE)**
Vastartalmú 2-nitro-propán dioxigenáz modellrendszerek vizsgálata

10⁰⁰-10²⁰ **Sándor Flórián, Bosnyák Gyöngyi, Vincze László (VE)**
A transz-[Cr ciklám(CN)₂]ClO₄ (ciklám=1,4,7,11-tetraaza-ciklotetradekán) komplex lumineszcencia élettartamának koncentráció- és hőmérsékletfüggése

10²⁰-10⁴⁰ **Szintay Gergely, Horváth Attila (VE)**
A réz(II)-tetrafenil-porfirin és a réz(II)-oktaetilporfirin fotofizikai és fotokémiai tulajdonságainak összehasonlítása

SZÜNET

10⁵⁰-13⁰⁰ Kerekasztal szekció

Elnök: **Burger Kálmán (JATE)**

Elnöki bevezető előadás

A komplexkémiai szerkezetvizsgáló módszerek fejlődése

Vértés Attila (ELTE)

A pozitronannihiláció spektroszkópia alkalmazása a komplexkémiaiában

Nagy László (JATE)

Az EXAFS módszer alkalmazása a koordinációs kémiában. Újabb eredmények

Jakab Éva, Berkesi Ottó, Peintler Gábor, Nagypál István (JATE)

A Raman spektroszkópia egyensúlyi kémiai alkalmazása

Radnai Tamás (MTA KKKI)

A diffrakciós módszerek és számítógépi szimulációk szerepe oldatok szerkezetének meghatározásában

Hozzászólások

EBÉD

1998. május 28. (csütörtök, délután)

14¹⁵-16²⁵ Kerekasztal szekció

Elnök: **Kőrös Endre (ELTE)**

Elnöki bevezető előadás

A bioszervetlen kémia kialakulásának története

Lakatos Andrea, Kiss Tamás, Bányai István (JATE, KLTE)

Kis molekulatömegű Al(III)-kötő ligandumok a vérplazmában

**Hajdu Csongor^a, Gyarmati Julianna^a, Micskei Károly^a, Patonai Tamás^a, Lévai Albert^a, Claudia Zucchi^b, Pályi Gyula^b (^aKLTE, ^bUniv. Modena)
*Aminosavak által indukált aszimmetrikus információ továbbítása fémorganikus kőtéseken keresztül koordinációs kémiai szabályozással***

Gyurcsik Béla és Jakusch Tamás (MTA-JATE)

Cukorszármazékok oxovanádium (IV)²⁺ komplexei

Baloghné Hergovich Éva, Speier Gábor, Gottfried Huttner, Zsolnai László (MTA PEKUCS, VE, RKU Heidelberg)

Kétmagvú vas(III)komplexek, mint oldható metán monooxigengáz modellek

Hozzászólások

SZÜNET

16³⁵-18⁴⁵

Kerekasztal szekció

Elnök: Markó László (MTA PEKUCS)

Elnöki bevezető előadás

Fémorganikus kémia és homogén katalízis: múlt, jelen, jövő

Kollár László, Csók Zsolt, Keglevich György (JPTE, VE, ME)

1-aril-foszfok platinakomplexei

Kathó Ágnes, Joó Ferenc (KLTE)

Ketonok hidrogénátviteli redukciója királis Ru-, Rh- és Ir-katalizátorokkal

Besenvei Gábor, Foch Isabella, Párkányi László, Simándi László (MTA KKKI)

Arilszulfonilnitrén és arilszulfonil-azido-palládiumkomplexek előállítása és jellemzése

18⁰⁵-18³⁰ **Bakos József, Szűcsné Cserépi Stefánia (VE)**

Királis biszfoszfit ligandumok szintézise és alkalmazása Pt- és Rh-katalizált asszimerikus hidroformilezésben

Hozzászólások

VACSORA

19³⁰-20⁰⁰ **Horváth Ottó, Horváth Attila, Kenneth L. Stvenson (VE, IPFW USA)**

A hidratált elektron szerepe fémkomplexek fotoindukált redoxireakcióiban

20⁰⁰-20³⁰ **Bényei Attila (KLTE)**

Röntgendiffrakció a kataliziskutatásban: hitek és tévhitek

20³⁰-20⁵⁰ **Gál Miklós, Hencsei Pál, Torkos Kornél (ELTE, BME)**

Réz- és nikkellkomplexek előállítása kelát típusú szilatrán ligandummal

1998. május 29. (péntek, délelőtt)

8⁴⁵-9⁰⁵ **Szalontay Gábor, Csók Zsolt és Benedek Csilla (VE)**

NMR vizsgálatok részlegesen rendezett fázisban. Optikai tisztaság meghatározása folyadékkristályos fázisban ²H NMR-rel

9⁰⁵-9²⁵ **Plánkáné Szabó Terézia, Rockenbauer Antal és Korecz László, Szili Anna és Nagy Dorottya (JATE, MTA KKKI)**

Cu(II) - aminosav és - oligopeptid egyensúlyi rendszerek ESR-spektroszkópiai vizsgálata átfolyó rendszerű titrálással

9²⁵-9⁴⁵ **Ágoston Csaba Gábor, Várnagy Katalin és Sóvágó Imre (KLTE)**

Palládium(II)-peptid komplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata

9⁴⁵-10⁰⁵ **Papp Viktória, Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos (ELTE)**

Hidroxi-karbonsavat, p-nitro-anilint és β -ciklodextrint tartalmazó rendszerek vizsgálata

10⁰⁵-10²⁵ **Tarnai Máté, Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos (ELTE)**

A maltozil- β -ciklodextrin(ek) kétféle komplexképző funkciója

SZÜNET

10³⁵-10⁵⁵ **Csubák Mária, Jereon Filius, Willem van Riemsdijk (DAE, WAU Hollandia)**

Felületi komplexképződés goethiten

10⁵⁵-11¹⁵ **Jancsó Attila, Nagy László (JATE)**

DNS építőelemek és a $(\text{CH}_3)_2\text{Sn(VI)}^{2+}$ kation kölcsönhatásáról

11¹⁵-11³⁵ **Jankovics Hajnalka, Buzás Norbert, Nagy László (MTA BIKÉK, JATE)**

Az oldalláncok szerepe az N-acetil aminosavak trifenilón(IV) komplexekében

11³⁵-11⁵⁵ **Szilágyi Szabolcs, Micskei Károly (KLTE)**

Szelektív szintézis samárium(II) komplexekkel

11⁵⁵-12¹⁵ **Kovács Gábor, Micskei Károly (KLTE)**

Epoxidok kialakítása és felnyitása α, β -diketonokból Cr(II)-, és V(II)-komplexekkel

12¹⁵-12³⁵ **Gyarmati Julianna, Szopkó Henrietta, Somsák László, Micskei Károly (KLTE)**

Szén-szén kötés szelektív kialakítása biomimetikus körülmények között modellrendszerekben és szénhidrátok anomer centrumán krómorganikus koordinációs kémiai szabályozással

Zárszó

ELŐADÁSKIVONATOK

A szubsztituált β -ciklodextrinek szubsztitúciós fokának és eloszlásának
hatása a zárványkomplexek stabilitására
(a vendégmolekula molekuláris felismerésére)

Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos
F.I.T.F. Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Zárványkomplexek képződésének lehetőségét és a képződött komplex stabilitását számos másodlagos kölcsönhatás (közte nagymértékben a vendégmolekula beilleszkedése a gazdamolekula üregébe) finom egyensúlya befolyásolja. A ciklodextrinek üregátmérője azonban maga is változik, ha a kosárszerű molekulák alsó és felső peremén elhelyezkedő hidroxilcsoportokat szubsztituáljuk: bizonyos kiterjedés tételezhető fel. Az üreg (szubsztituens hatására bekövetkező) „megnövekedése” jelentheti (*a*) a bezárt vendégmolekula védelmét, de (*b*) a vendég bezáródásának térbeli gátlását is. Mint harmadik hatás, (*c*) új hidrogénkötések kialakulásának lehetősége vehető fel (amennyiben az új – pl. hidroxipropil – csoport proton-donor vagy proton-akceptor tulajdonsággal rendelkezik).

A hidroxipropil- β -ciklodextrin-fenoltalein komplexek képződési állandóinak monoton csökkenését az átlagos szubsztitúciós fok növekedésének függvényében ugyanúgy sikerült bizonyítanunk, mint azt a tényt, hogy hasonló körülmények között a p-nitro-fenol és -fenolát komplexek stabilitásai maximumértéken haladnak keresztül. Egyértelmű, hogy a nagyobb és merevebb fenoltalein, érzékenyebb a (*b*) térbeli gátlásra, s a képződési állandók emiatt folyamatosan csökkennek. Ezzel szemben kisebb vendégmolekulák esetén a zárványkomplex stabilitását kezdetben az (*a*) védő és (*c*) hidrogénhidas hatás növeli, csupán az átlagos szubsztitúciós fok növekedtével válik a (*b*) gátlás folyamatosan uralkodóvá: az állandók növekedése megáll, majd értékük csökkenni kezd.

Tovább növeli a lehetőségeket, ha eltérő térigényű szubsztituenseket és eltérő: a 2 vagy 3 (szekunder), ill. a 6 (primer) helyzetben alkalmazunk. Kimutatható a szubsztitúció „mintázatlanak” igen jelentős hatása. Úgy tűnik, alapvetően az $O(6)$ helyen bekövetkező szubsztitúció, annak foka, a szubsztituens minősége (és mérete) határozza meg döntően a β -ciklodextrin származékok molekuláris felismerő képességét (beleértve az analitikai kémia - a közeljövőben feltételezhetően már a gyártástechnológia - szempontjából egyre fontosabbá váló királis szelektivitást is).

Imidazoltartalmú ligandumok fémkomplexeinek vizsgálata: egyensúly, szerkezet, hidrolitikus aktivitás

Török Ibolya¹, Gajda Tamás², Kiss Tamás²

¹MTA, Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, JATE

²JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A metalloenzimek aktív centrumait felépítő, változatos donorcsoportok közül kiemelkedő jelentősége van az imidazolgyűrűnek, hiszen kivételesen stabil fémkötő helyet biztosít a fiziológiás pH tartományban. Tautomer sajátja révén igen gyakran szerepel proton-transzferként proteinek működési mechanizmusában, így katalitikus funkciót önmagában is betölthet. Az egyszerűbb, kis molekulatömegű modellvegyületek egyensúlyi és szerkezetvizsgálata jelentékeny módon hozzájárulhat a működési mechanizmus megismeréséhez, ezért további szerkezeti és funkcionális analóg keresése érdekében imidazol gyűrűt tartalmazó polidentát ligandumok - az *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(imidazol-4-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (1) és az *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(1-methylimidazol-4-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (2) - koordinációs sajátosságait vizsgáltuk potenciometriásan és spektroszkópiás módszerekkel.

A foszfátészter-kötés hidrolízisének bioszervetlen kémiai szempontból történő vizsgálata az elmúlt tíz esztendőben egyre dinamikusabban fejlődik, hiszen ezen anyagok rendkívül nagy jelentőségre tehetnek szert pl. a génebeszetben vagy a gyógyászatban. Mindeddig csak néhány imidazolgyűrűt tartalmazó ligandum fémkomplexeivel történt kinetikai vizsgálat, annak ellenére hogy a legtöbb foszfátáz tartalmaz imidazol gyűrűt aktív centrumában. A vizsgált rendszerekben képződő komplexek hidrolitikus aktivitását a bis(4-nitrofenil)-foszfát segítségével spektrofotometriásan tanulmányoztuk.

Az élő szervezetben, hatásukat részben hormonnként, részben neurotranszmitterként kifejtő catecholaminok számos biokémiai folyamatban nélkülözhetetlen szerepet töltenek be. A Parkinson-kór kezelésében hosszú ideje alkalmazzák a dopamin prekurzoraként funkcionáló L-dopa-t, hatékonyságának növelése fémkomplexeitől remélhető. Mivel a catecholaminok szállításában és raktározásában a vegyes ligandumú komplexek kialakulása jelentékeny szerepet játszhat, ezért az *M/A/B* (*M* = Cu(II), Zn(II); *A* = 1, 2 ; *B* = dopamin, L-dopa) összetételű rendszerek egyensúlyi és oldatszerkezetvizsgálatát is elvégeztük.

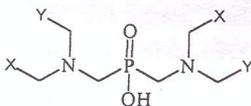
Foszfínát tartalmú komplexonok Ln(III) komplexeinek vizsgálata

Varga Tamás, Brücher Ernő, Király Róbert

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Debrecen 4010, Egyetem tér 1.

Mintegy hét évtizede ismertek és rendkívül széleskörű felhasználtságnak örvendenek a poliamino- polikarbonsavak (komplexonok) és analogonjaik. Tanszékünkön régóta folyik egyes nyíltláncú és gyűrűs komplexonok lantanoida komplexeinek egyensúlyi és kinetikai vizsgálata. Jelen munkánkban az alábbi három, foszfínát csoportot tartalmazó komplexon, Ln(III) komplexeinek egyensúlyi és NMR-es szerkezetvizsgálatát foglaljuk össze:



X, Y = COOH \Leftrightarrow H₃L;

X = COOH, Y = PO₃H₂ \Leftrightarrow H₇L;

X, Y = PO₃H₂ \Leftrightarrow H₉L

A foszfínát donorcsoport komplexkémiái sajátosságai alig ismertek az irodalomban és a foszfónátok - noha régóta ismertek- szisztematikus és összehasonlító vizsgálatai csak most kezdenek megjelenni. Munkánk során lehetőség nyílt mind a foszfínát, mind a foszfónát csoport összehasonlító tanulmányozására, melyek alapján az alábbi összefoglaló megállapításokat tehetjük:

- ↪ a foszfínát csoport nem változtatta meg jelentősen a ligandumok összbázicitását
- ↪ a komplexstabilitás növekedett a szerkezetanalóg TMDTA-hoz képest (H₃L)
- ↪ a H₃L NMR-es titrálása alapján először a nitrogének majd a karboxilát protonálódik
- ↪ a karboxilát fokozatos cseréje foszfónátra (H₃L \Leftrightarrow H₇L \Leftrightarrow H₉L) a kétmagvú komplexek képződésének kedvez egyúttal megnő a protonált részecskék száma, valamint nő a komplexek stabilitása is
- ↪ a H₇L, H₉L Ln(III) komplexeinek protonálódása először a nitrogénekre következik be
- ↪ a ligandumok Pr(III) és Eu(III) komplexeinek NMR-es (¹H, ³¹P) vizsgálata szerint alacsony hőmérsékleten több szerkezeti izomer létezik, míg magasabb hőmérsékleten a spektrumok egyszerűbbé válnak az izomerek számának csökkenése miatt

Tioéter csoportot tartalmazó ligandumok palládium(II)-komplexeinek vizsgálata

Nagy Zoltán, Sóvágó Imre és Fábíán István

KLTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Debrecen

A jelenleg elfogadott elképzelések szerint a Pt(II)-komplexek biológiai aktivitása a platina(II) DNS lánc guanozin-csoportjához történő szelektív kapcsolódásán alapszik. A mérések arra is fényt derítettek, hogy a komplexek megfelelő helyre történő szállításában a fehérjék kéntartalmú, elsősorban tioéter oldalláncai vesznek részt. Ez indokolja a platina(II)-kén, valamint a platina(II)-nitrogén kölcsönhatások tanulmányozását.

A platina(II)-komplexek inertsége azonban megnehezíti ezen vegyületek közvetlen vizsgálatát, ezért a kialakuló kölcsönhatások modellezéséhez a platinához koordinációs kémiai szempontból igen hasonló, de sokkal kevésbé inert palládium(II)-ionokat lehet felhasználni.

A palládium-tioéter komplexek stabilitási állandóinak meghatározásához azonban a közvetlen potenciometria nem alkalmazható, mivel a koordináció nem jár pH változással. Ezért az állandók meghatározásához a közvetlen pH-potenciometriát alkalmaztuk, melynek során N-donor segédligandumokkal (uridin, 1-metil-uracil, 1-metil-timin) kompetíciós méréseket hajtottunk végre.

A palládium-tioéter komplexek stabilitási állandóit több különböző palládium környezet esetén megvizsgáltuk ($[\text{Pd}(\text{dien})]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{terpy})]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{GlyAla})]$ és $[\text{Pd}(\text{GlyMet})]$), s az adatok helyességéről NMR és spektrofotometriás mérésekkel is meggyőződünk. A stabilitási állandók közötti különbségek értelmezéséhez a komplexek termodinamikai paramétereit is meghatároztuk.

Figyelembe véve a N és S donor ligandumokra vonatkozó stabilitási állandókat, fiziológias pH tartományban leginkább csak a N-koordinációval kell számolnunk a termodinamikai stabilitás alapján. A kinetikai vizsgálatok azonban azt mutatják, hogy a komplexképződés sebessége a tioéterligandum esetén nagyobb, így még ebben a pH tartományban is először ezen ligandumok koordinációjával kell számolnunk.

Az EXAFS módszer alkalmazása a koordinációs kémiában. Újabb eredmények.

Nagy László

*JATE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék
6701. Szeged, Dóm t. 7. Pf. 440.*

Az előadásban áttekintjük az EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) és XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) módszer elméleti alapjait és alkalmazásai lehetőségeit. Bemutatjuk az EXAFS kialakulását, a mérések kivitelezését és a nyert spektrumok feldolgozását. Az utóbbira példaként saját mérési eredményeket használjuk fel. Összevetjük az EXAFS teljesítőképességét más szerkezetvizsgáló (röntgen-krisztallográfia, oldatröntgen stb.) módszerekkel. Rámutatunk a módszer előnyeire valamint korlátaira is. Taglaljuk az EXAFS módszer alkalmazását oldat és szilárd minták vizsgálatában. Példákként elsősorban az átmenetifémek (réz(II)-, nikkel(II)-, kobalt(II)-, kobalt(III)-, vas(II)-, vas(III)-, különböző oxidációs állapotú mangánionok stb.) biológiailag aktív ligandumokkal képzett komplexei szolgálnak. Kitérünk az enzimekben és metalloproteinekben levő aktív centrumok lokális szerkezetének meghatározásának lehetőségeire. Ismertetjük a várható fejlődési irányokat is.

A diffrakciós módszerek és számítógépi szimulációk szerepe oldatok szerkezetének meghatározásában

Radnai Tamás
MTA Kémiai Kutatóközpont

A röntgen- és neutroindiffrakció, mint ún. direkt szerkezetvizsgáló módszerek használata mára általánosan elterjedt az oldatkémiában. Segítségükkel számos egyszerű folyadékban és oldataikban sikerült a rövid távú rendezettségéről képet nyernünk. A diffrakciós módszereket a legkiterjedtebben vizes elektrolitokban alkalmazták, többnyire az ionok hidrátszerkezetének, ritkábban vizes komplexeik szerkezetének felderítésére[1], de a módszerek sikeresek szerves oldószerek, keverékek és oldataik szerkezetének feltárásában is[2]. A diffrakciós kísérletek eredménye a részecskék pár-eloszlási függvénye, amelynek alapján az atomi szintű geometriai modellek tesztelhetők.

A számítógépi szimulációk a diffrakciós eredmények "mögé látnak" annyiban, hogy konkrét, mikroszkopikus eloszlások előállításával lehetővé teszik, hogy a páreloszlási függvényeknél részletesebb szerkezeti jellemzőket is számíthassunk. A molekuladinamikai és Monte Carlo módszerek az atom-atom kölcsönhatási potenciálok feltételezett alakjaiból kiindulva nemcsak a szerkezeti jellemzőket, de az ezekhez tartozó energetikai, sőt dinamikai tulajdonságokat is képesek modellezni. A szimulációk kritikus kérdése azonban az alkalmazott potenciálok helyessége, amit - többek között - a diffrakciós kísérletek eredményeivel való egyezésen szokás mérni. A legújabb, ún. Reverse Monte Carlo módszer éppen ezért a kísérlettel való legjobb egyezést lépteti elő a mikroszkopikus eloszlások generálásának fő kritériumává, elvetve az energia minimalizálását. Bizonyítható, hogy az RMC sem ad ugyan egyértelmű megoldást a szerkezetre, de nagyon hasznos eszköznek bizonyul a szerkezet modellezésében és a kísérleti függvények korábban nem észlelt hibáinak megtalálásában is.

A felsorolt módszerek hatékonyságának jellemzésére két példát mutatok be részletesebben: szerepüket a nagy nyomású, magas hőmérsékletű víz szerkezetének felderítésére irányuló vizsgálatokban[3] és egy kísérletet egy régi probléma megoldására: a nátrium-aluminát lúgok szerkezetének vizsgálatait röntgendiffrakcióval. Mindkét vizsgálat az MTA KKKI Kémiai-Fizikai Osztályának végzett munka, kiterjedt nemzetközi együttműködéssel.

- [1] H. Ohtaki, T. Radnai: Structure and Dynamics of Hydrated Ions, *Chem. Rev.* **93**(3), 1157-1204 (1993).
- [2] T. Radnai: Structure and Dynamics of Solvated Ions: New Tendencies of Research, *J. Mol. Liquids*, **65/66**, 229-236 (1995).
- [3] T. Radnai, H. Ohtaki: X-ray diffraction studies on the structure of liquid water at high temperatures and pressures, *Mol. Phys.*, **87** (1), 103-121 (1996).

A Raman spektroszkópia egyensúlyi kémiai alkalmazásai

*Jakab Éva, Berkesi Ottó, Peintler Gábor és Nagypál István
József Attila Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Szeged*

A Raman spektroszkópiát pontos mennyiségi meghatározásokra ritkán használják. Mind a mért spektrumok intenzitása, mind az alapvonal stabilitása pontatlanul reprodukálható a ma legelterjedtebben használt diszperziós készülékekkel, ráadásul a legtöbb esetben csak tömény oldatok vizsgálhatók. A belső viszonyító anyagok használata relatív értékek meghatározását ugyan pontosabbá teszi, de a sávok nem ismert mértékű átfedése miatt abszolút értékek meghatározása még nehezebb feladat.

Új technikai lehetőséget adott ezen a területen a Fourier-transzformációs Raman spektrométerek megjelenése. Szisztematikus kísérletsorozatokat végeztünk a *JATE Kémiai Tanszékcsoport Rezgési Spektroszkópiái Laboratóriumának* BioRad FT-Raman típusú fotométerén annak megállapítására, hogy a készülék milyen mértékben alkalmas mennyiségi vizsgálatokra. Ennek során megállapítottuk, hogy az FT-Raman spektrométer *technikailag* már alkalmas arra, hogy 1%-on belül reprodukálhatóak legyenek a mért spektrumok intenzitásai. Ehhez azonban nem elegendők a ma rutinszerűen használt mérési és kiértékelési eljárások. Ezeket jelentősen tovább kellett fejlesztenünk ahhoz, hogy a mért adatok elhanyagolásmentes módszerekkel kiértékelhetőek legyenek.

A Raman spektroszkópia, valamint a kidolgozott mérő és értékelő eljárások használhatóságát két kémiai rendszeren mutatjuk be. Először részletezzük az új módszereket a szulfát ion protonálódási állandójának — 0,5–1,0 M koncentráció tartományban történt — meghatározásán keresztül. Ez az állandó az egyensúlyi kémia klasszikus módszereivel csak nagyon bizonytalanul határozható meg. Végül kézenfekvő kísérleti bizonyítékot mutatunk arra vonatkozóan, hogy az alumínium(III) hidroxokomplexeinek oldatában négynél nagyobb koordinációs számú vegyület is található.

A pozitronannihiláció spektroszkópia alkalmazása a komplexkémiaiában

Vértés Attila Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Magkémia Tanszék

Az előadás egy rövid bevezetőt ad a pozitronannihiláció spektroszkópia (PAS) fizikai hátteréről és mérés technikájáról. Néhány mérésorozat bemutatásával és a mérési eredmények újragondolásával az előadás demonstrálni kívánja, hogy a PAS módszerével gyakran unikális információkhoz lehet jutni a koordinációs kémia területén is.

Kis molekulatömegű Al(III)-kötő ligandumok a vérplazmában

Lakatos Andrea¹, Kiss Tamás¹, Bányai István²

¹JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

²KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen

A szervezetbe felszívódott Al(III) az azonos töltésű Fe(III)-hoz hasonlóan a véráram útján jut el az agyba és az egyéb szervekhez. Ezért a vérplazma Al(III)-speciációja alapvető jelentőségű kérdés. A plazmában az Al(III)-nak körülbelül 80%-a transferrinhez kötött, a fennmaradó 20% a plazmában levő kis molekulatömegű bioligandumokhoz kapcsolódik. Ezek közül a foszfát és a citrát a legjelentősebb, nem eldöntött viszont, hogy kettőjük közül melyik a fontosabb Al(III)-kötő kis molekula.

Ennek megállapítására időfüggő részecske-eloszlási vizsgálatokat végeztünk az Al(III)-citrát(A)-foszfát(B) vegyes ligandumú rendszerben, a pH-potenciometria és az NMR spektroszkópia alkalmazásával. Az időfüggés azért adhat hitelesebb képet mivel a biológiai folyamatokban a valós termodinamikai egyensúly soha nem érhető el, így valószínűleg a nem-egyensúlyi modellek felelnek meg jobban a valóságnak.

Az időfüggő potenciometriás vizsgálatok alapján a rendszerben a vegyes ligandumú komplexek dominálnak: AlABH₂, AlABH, AlAB és AlABH₁. Az egyensúly felé haladva nő az Al₃A₃H₄ trinukleáris részecske mennyisége a mononukleáris Al-citrát komplexek valamint az AlABH és AlAB vegyes ligandumú részecskék rovására. Fiziológias pH-n az AlAB, AlABH₁ vegyes ligandumú komplexek valamint az AlBH₁ vegyes hidroxó-komplex dominál, de kisebb mennyiségben jelen van a trinukleáris és az AlAH₂ komplex is.

Ez legjobban a fiziológias pH-n felvett ³¹P NMR spektrumok támasztják alá, amelyekben a szabad foszfát jele mellett két széles jel figyelhető meg. A -3.3 ppm-nél levő jel az AlBH₁ részecskéhez, a -13ppm-nél levő pedig a vegyes ligandumú komplexhez rendelhető.

A ¹H NMR-el mért időfüggés mutatja, hogy a trinukleáris részecske oldatához adott foszfát időben szétroncsolja az egyébként nagyon stabilis trinukleáris szerkezetét, ami egy újabb bizonyíték arra, hogy valószínűleg a foszfát a jelentősebb Al(III)-kötő fiziológias pH-n.

A plazmabeli viszonyok mellett (μmol koncentráció) számolt eloszlásgörbéből látszik, hogy ilyen híg oldatban döntően a mononukleáris komplexek vannak jelen, az oligomerizációs folyamatok teljesen visszaszorulnak. Fiziológias pH-n döntően a foszfáthoz kötődik az Al(III), az AlBH₁ és vegyes ligandumú komplexek formájában.

Aminosavak által indukált aszimmetrikus információ továbbítása fémorganikus kötéseken keresztül koordinációs kémiai szabályozással

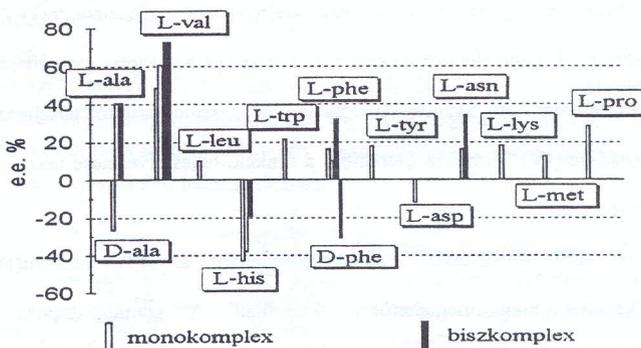
Hajdu Csongor^a, Gyarmati Julianna^a, Micskei Károly^a, Patonai Tamás^b, Lévai Albert^b,
Claudia Zucchi^c, Pályi Gyula^c

^aKLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék DEBRECEN

^aKLTE Szerves Kémiai Tanszék DEBRECEN

^cUniversity of Modena, Department of Chemistry, MODENA, Italy

A Cr(II)-komplexekkel történő reakciók során, a reaktáns és a kiindulási szubsztrátmolekula szimmetriaviszonyaitól függően akirális, illetve királis molekulák keletkezhetnek. Eddigi kutatásaink során megállapítottuk, hogy a Cr(II)-ion koordinációs szférájának sztereogén elemet tartalmazó ligandumokkal (pl. természetes aminosavakkal) való be-



töltése aszimmetrikus indukciót gyakorol prokirális molekulákra és alkalmas enantioszelektív szintézismegoldásokra. A reakciókhoz modellrendszerül prokirális szubsztrátnak ketonokat (acetofenon, propiofenon, dezoxibenzoin stb...), míg ligandumként természetes aminosavakat választottunk. Az aminosavak konfigurációs izomerjei könnyen hozzáférhetőek, másrészt koordinációs kémiai sajátágaik ismertek. Az ábra e.e. adatai tükrözik, hogy az indukció mértéke függ az aminosavak minőségétől és a koordinációs szféra betöltöttségétől. Az indukció irányát a szubsztrát és természetes aminosav minősége, a donorcsoportok koordinációja is alapvetően befolyásolja.

Cukorszármazékok oxovanádium (IV)²⁺ komplexei

Gyurcsik Béla és Jakusch Tamás

MTA-JATE Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, Szeged

A vanádium bioszférában játszott szerepére az utóbbi idők vizsgálatainak köszönhetően derült fény. Az élő természetben az *Amanita* fajokból izolált amavadin formájában fordul elő leggyakrabban, valamint nélkülözhetetlen bizonyos nitrogenáz és haloperoxidáz enzimek működéséhez. Bár a vanadátionnak a foszfátionhoz hasonló tulajdonságai miatt az életfunkciók szempontjából nagyobb a jelentősége, néhány esetben csak oxovanádium(IV)²⁺ formában képes kölcsönhatásra. Potenciális inzulin mimetikus sajátága a diabetes gyógyításában történő felhasználását eredményezheti. Számos biológiailag aktív, fémcentrumot tartalmazó molekula fémionja oxovanádium(IV)²⁺ ionokra cserélhető a funkció teljes elvesztése nélkül, a szerkezet meghatározását segítő.

A széles körű felhasználási lehetőség ellenére az oxovanádium(IV)²⁺ ionok koordinációs kémiája még meglehetősen feltáratlan. A szénhidráttípusú vegyületek koordinációs kémiájának területén végzett előzetes vizsgálataink szerves folytatásaként néhány aldonsav ill. N-D-glükonil-aminosav kölcsönhatását vizsgáltuk meg oxovanádium(IV)²⁺ ionokkal vizes közegben potenciometriás, spektrofotometriás, cirkuláris dikroizmus és ESR spektroszkópiás módszerekkel. Az eredmények arra utalnak, hogy már viszonylag kis pH-n (pH ≈ 4 körül) két ill. három extra deprotonálódási folyamat játszódik le előbb monomer, majd di-, ill. oligomer komplexek képződése közben.

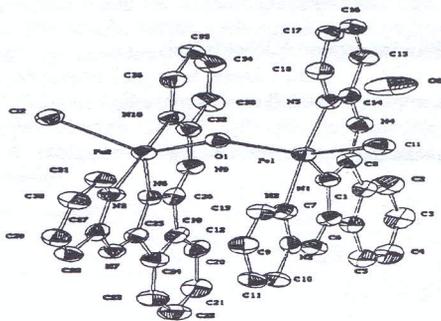
Kétmagvú vas(III)komplexek mint oldható metán monooxygenáz modellek

Baloghné Hergovich Éva^a, Speier Gábor^b, Gottfried Huttner^c és Zsolnai László^c

^aMTA, Petrolkémiai Kutató Csoport, Veszprém, ^bVeszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, Veszprém, ^cInstitute of Inorganic Chemistry, Ruprecht-Karls University, Heidelberg

A telített szénhidrogének kémiai reaktivitása igen kicsi. Ismeretesek azonban olyan metalloenzimek, amelyek enyhe reakciókörülmények mellett katalizálják paraffinok reakcióit. Ilyen enzim a metán monooxygenáz (MMO), amely katalizálja metán oxidációját metanollá. Az enzimnek két fajtája ismert a vastartalmú oldható (sMMO) és a réztartalmú partikuláris (pMMO) metán monooxygenáz. Az sMMO modellrendszerek tanulmányozása során molekuláris oxigén (+ elektron forrás), hidroperoxidok, hidrogén-peroxid és *m*-klór-perbenzoesav jelenlétében oxidáltak alkánokat, katalizátorként μ -oxo- vagy μ -hidroxohidas vaskomplexeket alkalmaztak.¹⁻³

1,3-Bisz(2'-piridilimino)izoidolin (indH) és FeCl₃ reakciójával μ -oxohidas vas(III)komplexeket, Fe₂O(ind)₂X₂ (X= Cl, CH₃CO₂) állítottunk elő. A komplexek szerkezetét ultraibolya-látható és infravörös spektroszkópiával és az Fe₂O(ind)₂Cl₂ esetében röntgendiffrakciós vizsgálattal határoztuk meg.



A vas(III)ion koordinációja torzult trigonális bipiramis. Az alapsíkban a háromfogú ind ligandum pirrolos nitrogén atomja, az oxigén és a kloridion, erre merőlegesen pedig a 2'-piridil-csoportok nitrogénjei helyezkednek el. A Fe—O kötéstávolság 1.832 Å, a Fe—O—Fe kötésszög 128.8°, ami összhangban van a hasonló típusú vegyületekre közölt értékekkel.

Azt találtuk, hogy a komplexek katalizálják alkánok (ciklohexán, metil-ciklohexán, adamantán) oxidációját különböző oxidálószerekkel, mint pl. *tert*-butil-hidroperoxid, hidrogén-peroxid, di(*tert*-butil)-peroxid. Ciklohexán oxidációja ciklohexanolt és ciklohexanont eredményezett közel azonos mennyiségben. Az oxidálószer közül a hidrogén-peroxid bizonyult legaktívabbnak.

1. S. Ménage, J.-M. Vincent, C. Lambeaux, M. Fontecave, *J. Mol. Catal.*, 1996, **113**, 61.
2. T. Okuno, S. Ito, S. Ohba and Y. Nishida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 3547.
3. M. Kodera, H. Shimakoshi and K. Kano, *Chem. Commun.*, 1996, 1737.

Fémorganikus kémia és homogén katalízis:

múlt, jelen és jövő

Markó László

(MTA Petrolkémiai Tanszéki Kutatócsoport)

A fémorganikus homogén katalízis idén lesz hatvan éves: Otto Roelen, a Ruhrchemie kutatója 1938 szeptember 20-án jelentette be első „oxo-szintézis” szabadalmát. A ma már hidroformilezésnek nevezett reakció tudományos és technológiai fejlődésében tömören tükröződik a fémorganikus homogén katalízis egészének története.

Röviden összefoglaljuk a katalitikus mechanizmusról mára kialakult képet és felvázoljuk a műszaki megvalósítás napjainkig tartó fejlődését. A jövő perspektíváit három szempontból vizsgáljuk:

- enantioszelektív katalizátorok lehetőségei;
- többmagvú komplexek katalitikus alkalmazása;
- új kétfázisú reakcióközegek felhasználása.

1-ARIL-FOSZFOLOK PLATINAKOMPLEXEI

Kollár László^{a)}, Csók Zsolt^{b)}, Keglevich György^{c)}

a) Janus Pannonius Tudományegyetem, Szervetlen Kémia Tanszék, 7624 Pécs, Pf. 266.

b) Veszprémi Egyetem, Szilikatkémiai Tanszék, 8200 Veszprém, Pf. 158.

c) Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Technológiai Tanszék, 1521 Budapest

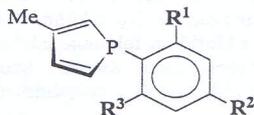
A foszfolok átmenetifém-komplexeinek részletes vizsgálatára — különösen a foszfinokkal összehasonlítva — kevés példa ismeretes [1]. Ez a tény azért is meglepő, mert a kelátképző dibenzo- és binaftofoszfol származékok ródiium- és platina-komplexei ígéretes karbonilező katalizátoroknak bizonyultak [2-4].

Előadásunkban olyan új típusú, a foszfor atomon 2,4,6-triszubsztituált fenilcsoportot tartalmazó monofoszfolok platinakomplexeit vizsgáljuk, ahol a 2,6-helyzetű, nagy térkitöltésű szubsztituensek miatt fellépő sztérikus gátlás következtében a foszfor piramidális jellege az 1-fenil-foszfolhoz képest jelentősen csökken, a foszfol-gyűrű aromás jellege nő.

1-Aril-foszfolok (L= 1-(2,4,6-triizopropilfenil)-3-metilfoszfol (1), 1-(2,4,6-tri-*tert*-butil-fenil)-3-metilfoszfol (2), 1-(2,4-di-*tert*-butil-6-metil-fenil)-3-metilfoszfol (3)) PtCl₂(PhCN)₂ komplexszel történő reakcióját NMR spektroszkópiával követtük. Az elegy két platina-foszfol komplexet tartalmazott: az egyik benzonitril ligandum szubsztitúciójával keletkező *cisz*-PtCl₂(L)(PhCN) komplexet és a várt *transz*-PtCl₂(L)₂ komplexet. A várakozásnak megfelelően 2 reakciója rendkívül lassan játszódott le a fenti két komplex elegyét adva. A foszfolok reakciókészsége 2<<3<1 sorrendben nőtt.

A *transz*-PtCl₂(L)₂ típusú komplexek esetén figyelemreméltó, hogy két, NMR jellemzőiben rendkívül hasonló diasztereomer figyelhető meg. A foszfol koordinációja révén piramidális foszfor aszimmetriacentrum (aszimmetrikusan szubsztituált foszfol-gyűrű!) alakul ki, melynek következtében bármely Pt(L)₂ részletet tartalmazó komplex esetében *racém* és *mezo* módosulat elegyével számolhatunk.

Valamennyi komplex szerkezetét egyértelműen azonosítottuk; elsősorban a ³¹P NMR felvételekből nyert ¹J(¹⁹⁵Pt,³¹P) csatolási állandók és az ¹H NMR-ben tapasztalt árnyékolási hatások szolgáltattak a komplex geometriájára és "finomszerkezetére" vonatkozó értékes információt.



- 1 R¹=R²=R³=*i*-Pr
- 2 R¹=R²=R³=*t*-Bu
- 3 R¹=R²=*t*-Bu R³=Me

Hivatkozások:

1. H. Brunner, W. Zettlmeier, Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds, VCH, Weinheim, 1993.
2. G. Consiglio, P. Pino, L. Flowers, C. U. Pittman, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 612.
3. S. Gladiali, D. Fabbri, *Chem. Ber./Recueil* 130 (1997) 543.
4. S. Gladiali, D. Fabbri, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* 491 (1995) 91.

KETONOK HIDROGÉNÁTVITELI REDUKCIÓJA KIRÁLIS Ru-, Rh- és Ir-KATALIZÁTOROKKAL

Kathó Ágnes és Joó Ferenc

Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék és
MTA-KLTE Homogén Katalízis Tanszéki Kutatócsoport, 4010 Debrecen, Pf. 7

Igen széles körben kutatják az aszimmetrikus ketonok enantioszelektív redukcióját, mert az a gyógyszer-, kozmetikai és egyéb iparágakban nagy jelentőségű optikailag aktív alkoholokhoz vezet. A hidrogénezési eljárások mellett gyakran hidrogénátviteli redukciót alkalmaznak, amikor is a ketonokat lúgos i-propanol oldatban reagáltatják katalizátor jelenlétében¹:



Kísérleteinkben katalizátorként aminosav tartalmú, királis komplexeket [Ru(cy)(aa)Cl], [Rh(Cp*)(aa)Cl] és [Ir(Cp*)(aa)Cl] (aa= L-alanin, L- ill. D-prolin, L-N-metil-prolin, L-fenilalanin, L-terleucin; cy= p-izopropil-toluol, Cp*= ciklo-pentadienil) valamint ezek trimer változatait² használtuk. Mndegyik komplex hatásos katalizátornak bizonyult, és a monomer ill. trimer komplexek viselkedésében nem tapasztaltunk eltérést.

Vizsgáltuk különböző bázisok hatását a reakció konverziójára, és a Na-formiát katalitikus mennyiségben való alkalmazását találtuk legelőnyösebbnek.

A reakció indukciós periódusában az enantioszelektivitás igen gyorsan emelkedik, majd a konverzió folyamatos növekedése mellett kismértékű csökkenést mutat.

A t = 1 h reakcióidőhöz tartozó adataink alapján az acetofenon redukciójában az azonos aminosavat tartalmazó komplexek esetén a Ru>Ir >Rh irányában csökken a konverzió. Ugyanazon fém különböző aminosavakkal képzett komplexei közül a legkisebb térigényű, leginkább flexibilis aminosav esetén tapasztalható legnagyobb konverzió, de ugyanakkor ebben a reakcióban a legkisebb az enantioszelektivitás.

A komplexekben az L-aminosavat D-aminosavra változtatva a konverzió és az enantioszelektivitás mértéke nem változik, de (R)-alkohol helyett (S)-konfigurációjú termék képződik. Mind az aminosav, mind a kloridion feleslege inhibálja a reakciót. Ugyancsak nem tapasztaltunk reakciót az o-OH-acetofenon esetén. Szubsztituált ketonok esetén a karbonilcsoport elektronsűrűségének változása és a szubsztituens térkitöltése egyaránt szerepet játszik a reakcióban.

1. R. L. Chowdhury, J. E. Bäckwall: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1063 (1991)
2. D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. Oro: Tetrahedron Asym. 7, 1425 (1993)

A katalizátorokat L. Oro és D. Carmona professzorok (Univ. Zaragoza, Spanyolország) bocsájtották rendelkezésünkre, amiért e helyen is köszönetet mondunk.

Királis biszfoszfit ligandumok szintézise és alkalmazása Pt- és Rh-katalizált aszimmetrikus hidroformilezésben

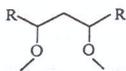
Bakos József és Szűcsné Cserépi Stefánia

Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, H-8201 Veszprém, Pf. 158.

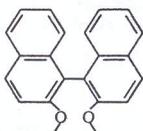
Az aszimmetrikus hidroformilező katalizátorok módosítására felhasznált ligandumok többsége királis ditercier foszfín [1]. Kevés munka ismeretes királis ditercier foszfíttal módosított katalizátorrendszerekre [2].

A foszfitok szintézisével arra kerestünk választ, hogy a sztirol hidroformilezésekor a foszforatomokat összekötő híd, valamint a terminális csoport kiralitásának, sztérikus és elektronikus tulajdonságainak változtatása milyen hatással van a katalitikus rendszer kemo-, regio- és enantioszelektivitására. Erre a célra centrális és axiális kiralitású biszfoszfit ligandumokat szintetizáltunk és alkalmaztunk platina-komplekxek módosítására.

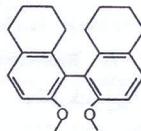
Híd:



1a R=Me, 1b R=Ph

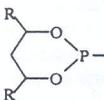


2

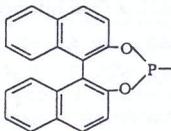


3

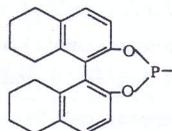
Terminális csoport:



4a R=Me, 4b R=Ph



5



6

Megállapítottuk, hogy sztirol platina-katalizált aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában a hídban lévő centrális kiralitás konfigurációja határozza meg a reakcióban főlegben képződő aldehid konfigurációját. A legnagyobb enantioszelektivitást (91% R) a PtCl₂ - SnCl₂ - (2S,4S)-1a-bis((S_{ax})-5) katalitikus rendszerrel kaptuk.

Összefüggést találtunk a híd és a terminális csoport konfigurációja és a katalitikus viselkedés között. A ligandum π-acceptor jellegének csökkenésekor a kemo- és regio-szelektivitás csökkenését és a katalitikus aktivitás növekedését tapasztaltuk.

[1] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* 1989, **89**, 1584.

[2] S. Cserépi-Szűcs and J. Bakos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1997, 636.

Palládium(II)-peptid komplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata

Ágoston Csaba Gábor, Várnagy Katalin és Sóvágó Imre

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010-Debrecen, Pf. 21.

A diszulfidcsoport több biológiailag fontos enzimben, illetve hormonban megtalálható, ugyanakkor komplexképződési folyamatokban játszott szerepéről viszonylag csekély információval rendelkezünk, ezért több diszulfidcsoportot tartalmazó peptidszármazék 3d átmenetifémionokkal képezett komplexeit vizsgálták. A fémion-diszulfidkén kölcsönhatás az esetek többségében nem volt kimutatható [1, 2].

A glicil-L-cisztein-diszulfid esetén a diszulfidcsoport helyzete különösen kedvezőnek tűnik a koordinációhoz, ezért az említett vegyület Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) és Pd(II) ionokkal képezett komplexeit vizsgáltuk pH-potenciometriás, spektrofotometriás, $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiás és ESR-spektroszkópiás módszerrel. A Cu(II)-ion és a glicil-L-cisztein-diszulfid kölcsönhatása során, a fémion-ligandum aránytól függően CuLHL_1 , illetve Cu_2LHL_2 komplexek képződését azonosítottuk, amelyekben (NH_2 , N^+ , COO^- , NH_2), illetve (NH_2 , N^+ , COO^-)-koordináció jellemző, de Cu(II)-diszulfid kölcsönhatást nem tudtunk kimutatni. A Ni(II), Zn(II) és Co(II) komplexei esetén az amidcsoport sem vett részt a komplexképződésben, de különösen nagy stabilitású 1:1 komplex képződését tapasztaltuk a Ni(II)-glicil-L-cisztein-diszulfid rendszerben. A diszulfidcsoport koordinációja csupán a Pd(II) esetén volt kimutatható, azonban a komplexek szerkezetének pontos meghatározása szükségessé tette az egyszerűbb Pd(II)-peptidrendszerek tanulmányozását.

Az eddigiekben glicil-glicin, triglicin, tetraglicin, DL- α -alanil-glicin, glicil-DL- α -alanin, DL- β -alanil-glicin, glicil-DL- β -alanin, DL- α -fenilalanil-glicin, glicil-DL- α -fenilalanin ligandumok Pd(II)-komplexeit vizsgáltuk. A Pd(II)-peptidkomplexek viszonylag nagy stabilitásúak, erősen savas pH-n (pH~1) keletkeznek, ezért a stabilitási állandó pH-metriás meghatározása segédligandum (klorid) alkalmazását igényli.

A glicil-glicin, DL- α -alanil-glicin és glicil-DL- α -alanin ligandumok ekvimoláris oldatban az amino- és karboxilcsoporton, valamint a deprotonálódott peptidnitrogénen kötődnek a fémionhoz. A fémiont és ligandumot 1:2 arányban tartalmazó rendszerekben képződő biszkomplexekben három nitrogén koordinálódik, illetve a glicil-glicin és DL- α -alanil-glicin esetén már semleges pH-n négy nitrogén koordinációja valósul meg. Ez a forma glicil-DL- α -alanin rendszerben nem képződik.

A triglicin esetén a kialakuló komplexekben három nitrogén és egy oxigén koordinációja figyelhető meg, az amidnitrogének pH~2-4, pH~4-6 tartományokban deprotonálódnak. A tetraglicin esetén négy nitrogén kötődik a fémionhoz, az amidnitrogének deprotonálódása pH~2-3, pH~3-4, pH~7-9 tartományokban játszódik le.

1. K. Várnagy, I. Sóvágó and H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta*, **151**, 117, (1988)
2. P. Danyi, K. Várnagy, I. Sóvágó, I. Schön, D. Sanna and G. Micera, *J. Inorg. Biochem.*, **60**, 69, (1995)

Vegyes ligandumú komplexek képződése átmenetifém – monohidroxámsav – B ligandum rendszerekben

Enyedy Éva Anna és Farkas Etelka

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, KLTE, Debrecen

Elsősorban mikroorganizmusok által szintetizált hidroxámsavak szerepe a Fe(III)-ion szállításában és tárolásában jól ismert. A hidroxámsavak igen stabilis komplexeket képeznek főleg az oxigéndonorokat kedvelő fémionokkal, így biológiai hatásuk és a komplexképződés közötti korreláció nyilvánvaló. Metalloenzimek inhibitorai is lehetnek; a Ni(II) tartalmú *ureáz* ill. a Zn(II) tartalmú *kollagenáz* enzimek működésére kifejtett hatásukat egyértelműen kimutatták.

Három átmenetifém-ion a *Cu(II)*, *Ni(II)* és *Zn(II)* esetén, törzskomplexeik részletes felderítését követően, vizsgáltuk meg a monohidroxamát-kelát stabilitásának megváltozását idegen (B) ligandumok jelenlétében. "A" ligandumként az acetohidroxámsav (Aha) szerepelt, amely modellvegyületként jól reprezentálja a többi monohidroxámsavat, valamint az N-metil-acetohidroxámsav (MAha) ill. N-fenil-acetohidroxámsav (PhAha). "B" ligandumnak két ill. három donoratomot tartalmazó egyszerű szerves vegyületeket választottunk. Két donoratomot tartalmaz az etilén-diamin (en), a 2, 2'-bipiridil (bpy), a glicin (gly) és a pirokatechin-3,5-diszulfonsav (tiron); három donoratomos a dietilén-triamin (dien) és a 2,2':6',2''-terpiridin (terpy).

Alkalmazott vizsgálati módszer a pH-metria volt, a kísérleti eredményeket a PSEQUAD nevű programmal értékeltük, valamint látható tartományban spektrofotometriás méréseket is végeztünk. Néhány esetben kalorimetriás méréseket is alkalmaztunk.

Megállapítottuk, hogy a vegyes ligandumú komplexeknél a különböző típusú donoratomok koordinációja a kedvezményezett a fémionhoz. Így a gly koordinációja közel statisztikus volt, a tironé kedvezményezetlen, a két N donoratomot tartalmazó en és bpy ligandumoké pedig kedvezményezett. Érdekes eredmény, hogy a Cu(II)-Aha-en ill. bpy vegyes rendszereknél új részecske (MABH₁) képződését találtuk a nagy pH tartományokban, ahol is a monohidroxámsav nem koordinálódó NH csoportja veszít protont.

A Cu(II)-monohidroxámsav-dien ill. terpy vegyes ligandumú komplexeknél egyértelműen bizonyítottuk a hidroxamát koordinációjának módját: az egyik O atom ekvatoriálisan, a másik pedig axiálisan koordinálódott a Cu(II)-dien ill. terpy MB típusú törzskomplexéhez.

A kaptopril és a acetilcisztein protonálódási és higany(II)- komplekképződési egyensúlyainak vizsgálata

*Kőszeginé Szalai Hilda, Paál Tamás, Barcza Lajos, Török Ilona
Országos Gyógyszerészeti Intézet, ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A szerzők két, azonos funkciós csoportokkal (szulfhidril, karboxil és savamid) rendelkező gyógyszermolekula, a kaptopril, az acetilcisztein protonálódási, és higany(II)- komplexképződési egyensúlyait vizsgálták és hasonlították össze.

Folyadék- folyadék extrakciót követő spektrofotometriás módszerrel, a szerves fázisban dition kompetíciós ligandumot alkalmazva határozták meg a rendkívül stabil, lineáris szerkezetű -S-Hg S-típusú $HgL_2 \cdot H_2$ ill. $HgL_2 \cdot H$ komplexek stabilitási állandóit.

Potenciometriás vizsgálatok alapján határozták meg ligandumok, valamint az 1:2 higanyligandum komplexek protonálódási állandóit.

Ugyancsak pH- metriás módszerrel kerestek választ arra a kérdésre, hogy a vizsgált, nagyobb térkitöltésű ligandumokkal kialakulnak-e a szerzők által a penicillamin esetében korábban leírt és később más szerzők által is megerősített 1.3 fém-ligandum sztöchiometriájú komplexek.

A szerzők részletesen elemezték a két ligandum protonálódási és komplexstabilitási állandóiban tapasztalt különbségek lehetséges okait.

Hidroxi-karbonsavat, p-nitro-anilint és β -ciklodextrint tartalmazó rendszerek vizsgálata

Pap Viktória, Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos:

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A ciklodextrinek egyik legnagyobb felhasználója változatlanul a gyógyszeripar, és a legfontosabb alkalmazási terület a rosszul oldódó gyógyszeralapanyag oldhatóságának növelése. E téren számos ciklodextrin-származékot is sikeresen bevezettek, problémát jelent azonban az esetleges mellékhatás, a törzskönyvezés elhúzódása és maga az ár is. A β -ciklodextrin e feltételek alapján tökéletesen megfelel, azonban köztudott, hogy maga is meglehetősen rosszul oldódik. Ezért jelentett fordulatot az a gyakorlati felismerés, hogy számos hidroxi-karbonsav (citromsav, borkősav, almasav, tejsav) mind a β -ciklodextrin, mind zárványkomplexeinek oldhatóságát igen jelentősen megnöveli. Ez utóbbi hatás csakis terner komplexek kialakulásával képzelhető el.

A gyakorlati vonatkozások ellenére e terner komplexek mibenlétéről egyetlen konkrét adat sem ismeretes a szakirodalomban, sőt magával a hidroxikarbonsav- β -ciklodextrin kölcsönhatással kapcsolatban is csupán az elmúlt néhány évben jelent meg néhány - meglehetősen tág határok között mozgó - adat. Ráadásul a közölt állandók látszólagosak, minthogy a pH-t egyik vizsgálatsorozatban sem állították be.

Mindenképpen tisztázandó, hogy (β -ciklodextrin jelenlétében) az észlelt hatásokért a disszociálatlan sav, a (többnyire bázis jellegű) vendégmolekula és a sav közötti kölcsönhatások, vagy a (különböző mértékben) deprotonált formák felelősek. Ezért első lépésként olyan savas közegben végeztük a vizsgálatokat, mely biztosítja a karbonsav jól definiált disszociálatlan állapotát (és egyúttal az állandó ionerősséget is). Ilyen körülmények között azonban csupán kis protonálódási állandójú szerves vendégmolekula-modell alkalmazható, melyet a p-nitro-anilinen találtunk meg.

Sósavas közegben, számos koncentráció-arány mellett spektrofotometriásan citromsavat, borkősavat ill. almasavat tartalmazó rendszereket vizsgáltunk. Uralkodó jelenségnek mindhárom esetben a hidroxikarbonsavak és a β -ciklodextrin közötti kompetitív komplexképzés (a p-nitro-anilin rovására) bizonyult. Terner komplexek képeződése ilyen körülmények között nem bizonyítható, de ki sem zárható.

A DTPA és amid származékai lantanida(III)-komplexei egyensúlyi és kinetikai sajátosságai

Sarka Lajos, Bányai István, Brücher Ernő, Burai László és Király Róbert
Kossuth Lajos Tudományegyetem,
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke
Debrecen, 4010

A $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$ és a $\text{Gd}(\text{DTPA-BMA})$ komplexek mint proton relaxáció sebességet növelő anyagok a mágneses rezonanciás képalkotás során a klinikai gyakorlatban használt kontrasztanyagok ($\text{DTPA-BMA}=\text{DTPA-bisz}(\text{metilamid})$). Kémiai sajátosságaik jobb megértésére összehasonlító vizsgálatokat végeztünk a szimmetrikus és aszimmetrikus DTPA-mono-metilamidokkal (DTPA-sMA és DTPA-aMA). A komplexek stabilitási állandói a $\text{DTPA} > \text{DTPA-sMA} > \text{DTPA-aMA} > \text{DTPA-BMA}$ sorrendben változnak. A $^1\text{H-NMR}$ és $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumok alapján a komplexek szerkezete merv.

A komplexek kinetikai stabilitását az Eu^{3+} ionokkal lejátszódó cserereakciók sebességével jellemezzük. A $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$, $\text{Gd}(\text{DTPA-sMA})^-$ és $\text{Gd}(\text{DTPA-aMA})^-$ cserereakciói esetében a reakciósebességnek a H^+ koncentrációtól való függése a $k_{\text{obs}} = k_0 + k_1[\text{H}^+] + k_2[\text{H}^+]^2$ összefüggéssel írható le. A $\text{Gd}(\text{DTPA-BMA})$ cserereakciójában a H^+ koncentrációra nézve másodrendű tag nem jelentkezik; $k_{\text{obs}} = k_0 + k_1[\text{H}^+]$ (k_{obs} = pszeudo-elsőrendű sebességi állandó).

A $k_2[\text{H}^+]^2$ tag megjelenése a kétszerprotonált komplexek képződésén keresztül lejátszódó disszociáció szerepére utal. Így a kétszerprotonált komplexek csak a $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$, $\text{Gd}(\text{DTPA-sMA})^-$ és $\text{Gd}(\text{DTPA-aMA})^-$ esetében képződnek, amelyekben a ligandum legalább egy iminodiacetát csoportot tartalmaz. A $\text{Gd}(\text{DTPA-BMA})$ proton katalizált disszociációjának sebessége viszonylag kicsi, mivel a ligandum protonálódásra elsősorban képes acetát csoportjainak a száma kisebb, mint a másik három ligandum esetében.

β -ciklodextrin-borát komplexképződésen alapuló folyadékkromatográfias módszer enantiomerek elválasztására

Szabó Klára¹, Martin G. Schmid², Birgit Hänninger², Gerald Gübitz²

¹Janus Pannonius Tudományegyetem Szervetlen Kémia és Technológia Tanszék

²Karl-Franzens Universität Graz Institut für Pharmazentische Chemie

Az RR,SS-hidrobenzoin királis elválasztását dolgoztuk ki HPLC-módszerrel, mely „királis borát kromatográfia”-ként írható le.

Az elválasztásra kettős mechanizmust tételeztünk fel : az aromás résznek a β -ciklodextrin (β -CD) királis üregébe való beépülését valamint vegyes borát-komplexek képződését a hidrobenzoin diol-csoportjai és a β -CD C₂ és C₃ és hidroxil-csoportjai között. Bár ezek a hidroxilok transz-helyzetben vannak, ekvatoriálisan helyezkednek el és így alkalmasak vegyes borát-komplexek képzésére. Ezt a feltételezést támasztja alá az a kísérleti eredmény, hogy csak β -ciklodextrin alkalmazásakor nem érhető el rezolválás.

Korábban kapillár-elektroforézissel (CE) történő vizsgálatokkal kimutatták, hogy abban az esetben, ha a hidroxilok blokkolva vannak (borát és 2,6-di-O-metil- β -CD vagy 2,3,6-tri-O-metil- β -CD alkalmazásakor) rezolválás nem következik be [1, 2].

Vizsgálatainkat különböző állófázisok alkalmazásával végeztük, a mérések során 1.8% β -CD, 0.2 M borát puffer (pH = 8.5) és 20% metanol összetételű mobil fázis bizonyult optimálisnak. RP-18 jelű oszlop használatával sikerült az enantiomerek elválasztása, aholis az SS csúcs az RR előtt jelenik meg.

- [1] Chiral resolution of diols by capillary electrophoresis using borate-cyclodextrin complexation, T. Jira, A. Bunke, M. G. Schmid and G. Gübitz, J. Chromatogr. A 761 (1997), 269-275
- [2] Capillary Electrophoretic Chiral Resolution of Vicinal Diols by Complexation with Borate and Cyclodextrin - Comparative Studies on Different Cyclodextrin Derivatives, M. G. Schmid, K. Wirnsberger, T. Jira, A. Bunke and G. Gübitz, Chirality 9 (1997) 153-156

Makrociklusos és nyíltláncú poliaza-polikarboxilát ligandumok lantanida komplexei képződésének kinetikája és mechanizmusa

Szilágyi Erika és Brücher Ernő
Kossuth Lajos Tudományegyetem,
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke
Debrecen, 4010

Korábbi vizsgálataink szerint a makrociklusos NOTA, DOTA és származékaik lantanida (Ln^{3+}) komplexei képződésének sebessége a $3 < \text{pH} < 7$ tartományban egyenesen arányos a OH^- -ionok koncentrációjával. A reakciók során a DOTA és származékai esetében egy kétszerprotonált, míg a NOTA komplexei képződésekor egy egyszerprotonált köztitermék képződik. A $\text{Ce}(\text{DCTA})^-$ komplexek képződése a $\text{Ln}(\text{NOTA})$ komplexekéhez hasonlóan játszódik le. Vizsgálataink alapján a komplexképződés sebességmeghatározó lépése szempontjából valamennyi ligandum esetében fontos szerepe van a keletkező egyszerprotonált köztitermék deprotonálódásának.

A tetraaza származék DOTA és DO3A-Bu komplexei képződésekor a puffer anionok koncentrációjának növelésével nő a képződés sebessége és érvényesül az általános bázis katalízis. Így a komplexképződés sebességmeghatározó lépése az egyszerprotonált köztitermék deprotonálódása. A triaza NOTA és a nyíltláncú DCTA komplexei esetében a képződés sebessége független a puffer anionok koncentrációjától, így a specifikus bázis katalízis érvényesül és a sebességmeghatározó lépés feltehetően a teljesen deprotonált köztitermék szerkezeti átrendeződése.

A maltozil- β -ciklodextrin(ek) kétféle komplexképző funkciója

Tarnai Máté, Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos

FJTF, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A ciklodextrinek köztudottan α -D-glükopiranozil egységekből (1 \rightarrow 4) kapcsolódással (általánosítva maltozil egységből) épülnek fel, így a ciklodextrin-származékok második generációjához tartozó, egy vagy több maltozil-csoportot tartalmazó maltozil- β -ciklodextrinek a „legtermészetesebb” származéknak tekinthetők. Valóban, a β -ciklodextrinhez hasonlóan a maltozil- β -ciklodextrinek is keményítő enzimatis lebonthatásával állíthatók elő. Ahogy azonban a β -ciklodextrint is mindig kísérik egyéb ciklodextrinek, a „maltozil- β -ciklodextrin” is mindig különböző mértékben (és eloszlásban) szubsztituált származékok elegye.

Annak ellenére, hogy e vegyületcsalád létezéséről már 1965 óta tudunk, mindaddig csupán érdekesség maradt, míg (a '80-as évek közepétől kezdődően) nagyobb mennyiségben történő előállítását meg nem oldották, ill. nagyszerű tulajdosságai (oldhatóság, erős zárványkomplekképzési hajlam s ezzel párhuzamosan a vendégmolekulák feloldódását nagyban fokozó képesség, stb.) ki nem derültek. Ennek ellenére a maltozil- β -ciklodextrinek különböző kölcsönhatásait, pl. zárványkomplexeik stabilitását alig vizsgálták, míg a cukortípusú oldallánc fizikai-kémiai tulajdonságairól végképp nem tudunk semmit.

Legelőször a rendelkezésünkre álló, japán eredetű minta egységességéről kívántunk meggyőződni. Tömegspektrometriás elővizsgálatokból hamar kiderült, hogy maltozil- β -ciklodextrinünk (több 1 % alatti komponens mellett) kb. 1:1 arányban mono- és dimaltozil-származékok elegye. (A két főkomponens elválasztására és meghatározására HPCE módszert dolgoztunk ki.) Minthogy az irodalomban újabban stabilis glükóz- β -ciklodextrin komplex létezéséről is hírt adtak, e rendszert is megvizsgáltuk, hogy a szubsztituens „önbezáródását” teljes biztonsággal kizárhassuk.

Kimutattuk, hogy a tipikus ciklodextrin-reakciók (pl. fenoltaleinnel, p-nitro-fenollal) egyértelműen megtalálhatók (s az állandók az átlagosnál nagyobbak is), és a zárványvegyületek indukált cirkuláris dikroizmus spektruma is szinte azonos a korábban vizsgáltakkal.

Túlmenően ezen, a maltozil- β -ciklodextrin mutatja a tipikus „cukor” reakciókat: borsavval pl. a glükózehez hasonló stabilitású komplex képződik (a β -ciklodextrin gyakorlatilag nem reagál), valamint erős kölcsönhatás mutatható ki molibdátal és vanadátal is.

Röntgendiffrakció a katalíziskutatásban: hitek és tévhitek

Bényei Attila

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Kémiai Tanszékcsoport Röntgendiffrakciós
Szerkezetvizsgáló Laboratórium
4010 Debrecen Pf. 7

A röntgendiffrakciós szerkezet-meghatározás az egyik legnagyobb teljesítményű szerkezetvizsgáló módszer. Nélkülözhetetlen információkat szolgáltat új anyagok, fémkomplexek szerkezetének, abszolút konfigurációjának leírásához. Ugyanakkor az előnyök mellett nem szabad elfeledkezni a módszer hátrányairól és korlátairól sem. Különösen szükséges figyelembe venni ezeket, ha a komplexkatalizált homogén katalitikus reakciók mechanizmusának vizsgálatában használjuk a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatot például a katalitikus ciklusban fellépő köztitermékek szerkezetének meghatározására/igazolására.

A 10-15 perces előadásban példákon keresztül mutatjuk be a módszer sajátságaiból származó hibaforrásokat és az eredmények értékelésének buktatóit. Beszámolunk a debreceni Röntgendiffrakciós Laboratóriumban született új eredményekről és az új vizsgálati lehetőségről, az alacsony hőmérsékleten történő szerkezet-meghatározásról és annak előnyeiről.

NMR vizsgálatok részlegesen rendezett fázisban. Optikai tisztaság meghatározása folyadék-kristályos fázisban ^2H NMR-rel.

Szalontai Gábor, Csók Zsolt és Benedek Csilla

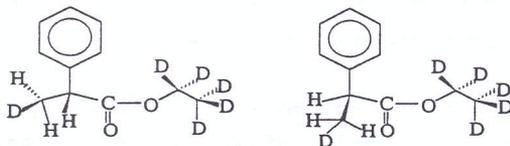
Veszprémi Egyetem, 8200 Veszprém, Pf.158.

A részlegesen rendezett fázisban történő NMR vizsgálatoknak jelentős irodalma van, a közölt dolgozatok elsősorban a maradék dipoláris kölcsönhatások kihasználásával magtávolságokat és ezen keresztül molekulageometriát határoznak meg. A nem nullára átlagolt kvadrupoláris csatolás és az izotróp értéktől eltérő kémiai árnyékolás vagy skaláris csatolás kihasználásán alapuló első közlemények csak a közelmúltban jelentek meg.

Ezekben az esetekben a használt „oldószer” valójában egy királis polipeptid (poli- γ -benzil-L-glutamát) és egy alkalmas szerves oldószer (általában CH_2Cl_2) elegye. A részlegesen rendezett anizotróp közegben a királis megkülönböztethetőség eredete az enantiomereknek a királis közeghez képesti eltérő elhelyezkedéséből adódik. Egy kvadrupoláris mag ($I > 1/2$) ilyen folyadék-kristályos fázisban felvett spektrumában megjelenő ún. maradék kvadrupoláris csatolások felerősítve tükrözik az eltérő beállásból adódó különbségeket, ez ad lehetőséget optikai tisztaság meghatározásra.

A mérés feltétele, hogy a vizsgált molekula legalább egy helyen valamilyen szinten deuterált legyen. A vizsgált molekulák jellege nem korlátozott, bár bizonyos méret fölötti és nagy reakciókészségű molekulák nem, vagy csak korlátozott ideig (ameddig a folyadék-kristályos fázis létezik) vizsgálhatók.

Eddigi munkánk során több részlegesen deuterált molekulát (enantiomer párokat) vizsgáltunk meg optikai tisztaságuk meghatározása céljából. Az elért „optikai felbontás” mértéke több tényezőtől függ, pl. a bevitt deutérium helyétől is, de minden esetben elegendő volt az enantiomerarányok megállapításához.



(R) $\Delta\nu_Q = 114.7$ Hz (S) $\Delta\nu_Q = 90.2$ Hz

A módszer nem igényel különleges berendezést, bár a mintaelőkészítés kétségtelen megkövetel bizonyos gyakorlatot, egyetlen hátránya a deutériumbevitel szükségessége, egyéb vonatkozásban (idő és költségigény) valójában megelőzi a jelenleg használatos egyéb eljárásokat (pl. királis szifreagensek használata, kromatográfias elválasztás királis fázisokon).

A hidratált elektron szerepe fémkomplexek fotoindukált redoxireakcióiban

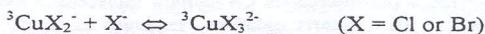
Horváth Ottó^{a,*}, Horváth Attila^a, Kenneth L. Stevenson^b

^aVeszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék
Veszprém, H-8201, Pf. 158

^bDepartment of Chemistry, Indiana University-Purdue University at Fort Wayne
Fort Wayne, Indiana 46805

Számos olyan alacsonyabb oxidációs számú fémion ismert, melynek koordinációs vegyülete vizes oldatban elektront bocsájt ki, ha ibolyántúli fényvel gerjesztjük. Mind átmeneti-, mind főcsoportbeli fémek képeznek ilyen komplexeket. A hidratált elektron képződése e vegyületek fotoindukált redoxireakcióiban általában az elsődleges fotokémiai lépés.

Kinetikailag labilis di- és trihalogeno-kuprát(I) komplexek esetében az elektron kibocsájtása két különböző úton megy végbe: (1) közvetlenül (azonnal) a besugárzás révén képződő töltésátviteli gerjesztett (CTTS vagy Rydberg-) állapotból, és (2) késleltetve az említett komplexek triplétt állapotából. A triplétt állapotú di- és trikoordinált komplexek interkombinációs átmenettel (ISC) képződnek a töltésátviteli gerjesztett állapotúakból és egymással egyensúlyban vannak:



Azonnali és késleltetett elektronkibocsájtás triammin-réz(I) besugárzásakor is megfigyelhető vizes oldatban. Ebben a rendszerben azonban gerjesztett állapotú kétmagvú komplexek játszanak fontos szerepet a késleltetett elektronképződésben:



Kinetikailag stabil komplexek esetében a hidratált elektron képződése és további reakciói jelentősen befolyásolhatók a gerjesztett állapotú részecske mikro-környezetének változtatásával. Erre jó példa a vegyes ligandumú $\text{Fe}(\text{bpy})_n(\text{CN})_{6-2n}^{2n-4}$ (bpy = 2,2'-bipiridil, $n = 1, 2$) komplexek fotooxidációja különböző micelláris oldatokban. Valamennyi vizsgált rendszerben a hidratált elektron egyik fő reakciója az alapállapotú komplexek redukciója befogás révén. Az elektronbefogással képződött köztitermékek további reakciója is erősen függ a mikrokönyezetétől.

A munkát a National Science Foundation (USA), a Magyar Tudományos Akadémia és az OTKA (témaszám: T016322) támogatta.

Cu(II) - aminosav és - oligopeptid egyensúlyi rendszerek ESR-spektroszkópiai vizsgálata átfolyó rendszerű titrálással

*Plánkáné Szabó Terézia (JATE Fizikai Kémia Tanszék)
Rockenbauer Antal és Korecz László (MTA Központi Kémiai Kutatóintézet)
Szili Anna és Nagy Dorotya (JATE Fizikai Kémia Tanszék)*

Az elmúlt években kidolgozott számítógépes értékelő eljárással lehetőség nyílt folyékony vizes oldatokban egyidejűleg jelen lévő több (maximálisan 4) molekulafajta ESR-paramétereinek és relatív koncentrációjának meghatározására. Így olyan komplexek is vizsgálhatók, amelyek mindig csak más molekulafajtákkal együtt, viszonylag kisebb mennyiségben fordulnak elő, beleértve azt az esetet, amikor adott kémiai összetételű komplexben különböző kötémódok alakulnak ki.

A hagyományos mintaelőkészítési és spektromfelvételi módszerrel szemben az átfolyó rendszerű titrálás során végzett felvételeknek számos előnye van. Lényegesen kevesebb anyagra van szükség, és összességében kevesebb idő alatt több spektrumot lehet fölvenni kényelmesen. A minta összetételének változása gyakorlatilag kizárható: megfelelő gáz átbuborékolatásával megakadályozható nemkívánatos anyagoknak, pl. a szén-dioxidnak vagy a levegő oxigénjének a mintába jutása. A felvételek szigorúan azonos körülmények között zajlanak, így pontos alapvonal-korrektció végezhető.

A Cu(II) - l-hisztidin rendszert 1:1, 1:2, 1:4 és 1:20 molaránynál vizsgáltuk meg a fenti módon. Mintegy 40 spektrum értékelésével valamennyi komplex ESR-paramétereit meghatároztuk, az adatok szórása kicsi volt. Az ESR-spektrumok értékelésekor kapott relatív koncentrációk jól egyeztek a pH-metriás és UV-látható mérésekből nyert irodalmi képződési állandók alapján vártakkal. Ekvimoláris oldatban, semleges és lúgos közegben a $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_2$ dimer ESR-inaktív. A mellette kialakuló monomer koncentrációja a vártnál nagyobb, mintegy 20 %-ra becsülhető. Erősebben lúgos közegben (argon atmoszférában) nem tapasztaltuk a ligandum réz-katalizálta bomlását, hanem egy újabb molekulafajta megjelenését figyeltük meg. Ligandumfeleslegben, semleges és mérsékelten lúgos oldatban a sokat vitatott szerkezetű CuL_2 komplex spektruma legjobban egy négy, és egy három ekvatoriális N-atomot tartalmazó molekula spektrumának összegeként volt értelmezhető, az előbbi izomer mintegy 70 %-os arányban van jelen.

A Cu(II) - triglicin és - tetraglicin rendszerekben ekvimoláris oldatban szintén igen jól tudtuk írni az ESR-spektrumokat. A paraméterek szórása itt is kicsi volt, a relatív koncentrációk általában megfeleltek az irodalmi adatoknak, bár a CuLH komplex a vártnál kisebb, míg a CuL molekula nagyobb arányban képződött. A ligandumfeleslegben kialakuló bisz-komplexek jellemzését megnehezítette, hogy ezek egymással és további más molekulákkal együtt jelentek meg, a jelen lévő molekulafajták száma sok esetben meghaladta a négyet.

A *transz*-[Cr ciklám(CN)₂]ClO₄ (ciklám = 1,4,7,11-tetraaza-ciklotetradekán) komplex lumineszcencia élettartamának koncentráció- és hőmérsékletfüggése

SÁNDOR Flórián, BOSNYÁK Gyöngyi és VINCZE László

Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék, 8201 Veszprém. *pf.* 158.

A *transz*-[Cr-ciklám(CN)₂]ClO₄ komplex lumineszcencia élettartamát oldatban, akik megmérték eddig¹⁻⁵, a lumineszcencia élettartamának koncentrációfüggését vagy nem vizsgálták¹⁻³, vagy azt állapították meg^{4,5}, hogy "nem mutat észrevehető függést a koncentrációtól". A hasonló *transz*-[Cr-ciklám(NH₃)₂](OTS)₃ komplex esetében kísérleteink⁶ kizárták a lehetőségét a lumineszcencia élettartam kísérleti hibát meghaladó változásának a koncentráció függvényében. Ezért meglepő volt, amikor méréseink kimutatták, hogy vizes oldatban a *transz*-[Cr-ciklám(CN)₂]ClO₄ komplex lumineszcencia kétségtelenül függ a koncentrációtól.

Kimutattuk, hogy az eddigi feltételezéssel szemben a a *transz*-[Cr-ciklám(CN)₂]ClO₄ komplex lumineszcenciás élettartama függ a komplex koncentrációjától. Meghatároztuk 8 oldószerben a komplex önkioltási- és Stern-Volmer állandóit, és a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező relatív értékeit. Megállapítottuk, hogy 1,2-etán-diolban és dimetil-formamidban nincs önkioltás. dimetil-acetamid, dimetil-szulfoxid, víz, propilén-karbonát és piridin oldószerekben dinamikus önkioltás lép fel (K_{sv} 50-180 M⁻¹ között van), acetonitrilben viszont az alapján, hogy a kioltási sebesség szokatlanul nagy ($K_{sv} = 2600$ M⁻¹) és a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező kisebb, mint a többi oldószerben, és tovább csökken a komplex koncentrációja növekedésével, statikus és dinamikus kioltás együttes jelenlétét javasoltuk.

A kísérleti program további részében a lumineszcencia élettartam hőmérsékletfüggését tanulmányoztuk.

¹ N.A.P. Kane-Maguire, J.A. Bennett, P.K. Miller: Inorg. Chim. Acta, 76, L123 (1983).

² R.B. Lessard, M.J. Heeg, J.F. Endicott: Inorg. Chem., 31, 3091 (1992).

³ G. Bosnyák, L. Vincze: Journal of Photochem. and Photobiol. A, 111, 23 (1997).

⁴ N.A.P. Kane-Maguire, W.S. Crippen, P.K. Miller: Inorg. Chem., 22, 696 (1983).

⁵ D.G. Speece: M.S. Thesis, Furmann University, 1986.

⁶ L. Vincze, D.A. Friesen, S.P. Mezyk, W.L. Waltz: Inorg. Chem., 31, 4950 (1992).

A RÉZ(II)- TETRAFENIL- PORFIRIN ÉS A RÉZ(II)- OKTAETIL- PORFIRIN FOTOFIZIKAI ÉS FOTOKÉMIAI TULAJDONSÁGAINAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Szintay Gergely, Horváth Attila

Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

A réz(II) porfirin komplexeinek sajátos, máig sem teljesen tisztázott fotofizikai viselkedése intenzíven tanulmányozott tudományterület. A komplex jellemző sajátossága, hogy gerjesztés hatására úgynevezett trip-multipllett állapotok jönnek létre, amelyek pontos neve trip-dublett valamint trip-kvartett. E két gerjesztett állapot egymással termikus egyensúlyban van, és a közöttük lévő energiakülönbség a porfirinvázon elhelyezkedő csoportok minőségétől függően változik.

Munkánk során a réz(II)-tetrafenil-porfirin (CuTPP), valamint a réz(II)- oktaetil-porfirin (CuOEP) fotofizikai és fotokémiai sajátosságait vizsgáltuk. Mindkét réz(II)-porfirin, jellegzetes, egymáshoz hasonló szerkezetű, intenzív elnyelési színekkel jellemezhető a látható tartományban. A trip-multipllett állapotokból származó lumineszcenciát szobahőmérsékleten csak a CuOEP esetében sikerült detektálni. A komplexek tripllett gerjesztett állapotának elnyelési színe 400 és 500 nm között mutat maximumot. A $^{2,4}\text{CuTPP}$ és a $^{2,4}\text{CuOEP}$ élettartama szobahőmérsékleten, toluol oldószerben ~ 30 , illetve ~ 110 ns. Kioltó molekula jelenlétében a gerjesztett állapotú molekula élettartama több nagyságrenddel csökken, ami egy újabb gerjesztett állapot képződésével értelmezhető. Ennek, az úgynevezett kioltó állapotnak, a jellege és a tripp-multipllett állapotokhoz viszonyított helyzete vitatott. Vizsgáltuk a CuTPP és a CuOEP kölcsönhatását piridinnel és piridinszármazékokkal és meghatároztuk a különböző komplexek képződési állandóinak változását a hőmérséklet függvényében. A spektrofotometriás egyensúlyi vizsgálatok kiértékeléséhez MRA és PSEQUAD programokat használtunk. A piridin bázisokkal képzett komplexek gerjesztett állapotának sajátosságait lézervillanófény- fotolízissel tanulmányoztuk.

Felületi komplexképződés goethiten

Csubák Mária^a, Jereon Filius^b Willem Van Riemsdijk^b

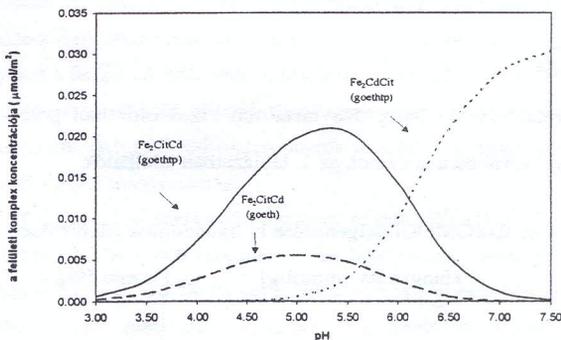
^a Debreceni Agrártudományi Egyetem, Talajtani és Mikrobiológiai Tanszék,
4015. DEBRECEN, Böszörményi u. 138.

^b Wageningen Agricultural University, Department of Soil Science and Plant Nutrition
Wageningen, Hollandia

A környezetet érő terhelések következtében a talajok pH-ja csökken és mind nagyobb a nehézfém vegyületek felhalmozódása. A talajoldatba jutó fémionok a talajkolloidokon megkötődhetnek, illetve a talajoldatban jelenlévő természetes ligandumokkal (egyszerű és bonyolultabb szerkezetű szerves savak) komplexeket képezhetnek. A fém komplexek befolyásolják a fémionok talajszelembeni mozgását és felvehetőségét.

A fém-(hidr)oxidok a talaj pH függő felületi töltéseinek kialakításában nagy jelentőséggel bírnak. A talajt alkotó fém-(hidr)oxidok közül az egyik legjelentősebb a goethit (α -FeOOH), amely csaknem minden talajtípusban előfordul, így jól használható modell vegyület a fém-(hidr)oxidok kémiai viselkedésének vizsgálatára.

A talajban található szerves savak - mint természetes komplexképző ligandumok - különböző egyszerűbb és bonyolultabb szerkezetű szerves savak keveréke, melyek szerkezetének és kémiai viselkedésének megismerése igen összetett feladat. Az egyszerű és ismert szerkezetű szerves savak adszorpciós és komplexképződési sajátságainak ismerete segítséget nyújt az összetettebb természetes rendszerek megismeréséhez.



Vizsgálataink során a kadmium-ion és egyszerű szerves savak (citromsav és malonsav) adszorpcióját vizsgáltuk goethiten különböző fém:ligandum arány mellett a pH függvényében. A vizsgálati eredményeinket a Hiemstra és Riemsdijk CD-MUSIC (Charge Distribution in MultiSite Complexation) model [1] alkalmazásával mutatjuk be.

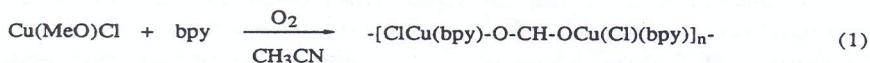
1. Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W. H.: *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 184, 680-692.

Metanol hangyasavvá történő oxigénezése rézkomplexekben

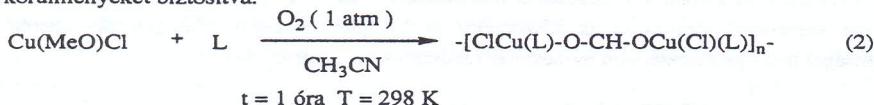
Czaun Miklós, Speier Edit és Speier Gábor
Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, Veszprém

Munkánk során célul tűztük ki, hogy tisztázzuk, hogy homogén fázisban rézionok koordinációs övezetében a metanol milyen módon oxidálható hangyasavvá molekuláris oxigén segítségével.

Az oxidáció részletesebb vizsgálatára az a tény adta az ötletet, hogy egy korábban elvégzett kísérlet alkalmával formiáto ligandumot is tartalmazó rézkomplexet tudunk előállítani az (1) reakcióegyenlet szerint.



A kísérleti munka első részében különböző nitrogénatommal rendelkező ligandumokat tartalmazó komplexeken végeztem el az oxidációt dioxigénnel, azonos körülményeket biztosítva.



L = bpy, phen, tmeda

A kapott reakciótermék hangyasavtartalmát vizes oldatban potenciometriásan határoztuk meg.

A mérések eredményei továbbá a hozamok az 1. táblázatban találhatóak.

1. Táblázat. Cu(OMe)Cl oxigénezése N-ligandumok jelenlétében

Ligandum	Hangyasav [mmol/g]	Hozam [%]
bpy	0.59	16.56
phen	0.59	19.3
tmeda	1.25	28.5

Réz-formiáttal metanol katalitikusan is oxigénezhető hangyasavvá. Az oxigénezési reakció mechanizmusára vonatkozó elképzelések a kollokviumon kerülnek majd bemutatásra.

DNS építőelemek és a $(\text{CH}_3)_2\text{Sn(IV)}^{2+}$ kation kölcsönhatásáról

Jancsó Attila, Nagy László

JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

Az önorganikus vegyületek biológiai aktivitását (többek között az antitumor aktivitást) már régóta tanulmányozzák és bizonyítják. Számos erőfeszítés történt biológiai hatások mechanizmusának a feltárására. Az egyik legfontosabb kérdés az, hogy képesek-e nukleinsavakhoz koordinálódni, s így befolyásolni, gátolni azok replikációját, illetve kölcsönhatásuk eredményezheti-e a nukleinsav szálak közötti kapcsolatok meglazulását vagy megszűnését.

A dimetilón(IV)²⁺ kation nukleinsav-fragmensekkel (5'GMP, 5'ATP és $[\alpha(\text{CGCGCG})_2]$) valamint e vegyületek cukor alkotóival való kölcsönhatását vizsgáltuk vizes közegben pH-metriás illetve ¹H és ³¹P NMR spektroszkópiás módszerekkel. Az eredmények azt mutatták, hogy a vizsgált ligandumok bázis összetevői nem koordinálnak a fémionhoz, ugyanakkor savas pH-tartományban a foszfátcsoportok és a dimetilón(IV)²⁺ kationok közötti kölcsönhatás figyelhető meg. A két nukleotidot és $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ ionokat tartalmazó rendszerek pH-metriás titrálásából számított stabilitási állandók azt mutatják, hogy a trifoszfátcsoport donorképessége jelentősen nagyobb mint a monofoszfát-csoportté. Lúgos pH-tartományban (pH > 8) az egyszerű cukrok illetve a nukleotidok ribóz részének alkoholos hidroxilcsoportjai szolgáltatnak megfelelő kötőhelyeket a fémionok számára. A D-ribózt és fémionokat tartalmazó rendszerben képződő komplexek stabilitási állandói nagyobbak, mint a 2-dezoxi-D-ribóz esetében, s ez a két axiális *cisz*-helyzetű hidroxilcsoportok jelenlétével, öttagú kelátgyűrű kialakulásának lehetőségével magyarázható.

A $[\alpha(\text{CGCGCG})_2]$ összetételű hexamer és dimetilón(IV)²⁺ kation kölcsönhatását multinukleáris NMR spektroszkópiával tanulmányoztuk. Semleges illetve lúgos pH-tartományban a ¹H és ³¹P NMR vizsgálatokkal semmilyen fém-ligandum aránynál nem lehetett kölcsönhatást kimutatni a hexamer és a fémionok között. pH 4.5-7 között azonban a hexamer láncok foszfát csoportjainak a $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ kationokhoz történő koordinációja figyelhető meg. A nyert eredményeket összevetjük az jól ismert Cisplatin DNS-hez való koordinálódásának mechanizmusával.

Az oldalláncok szerepe az *N*-acetyl aminosavak trifenilón(IV) komplexekében

Jankovics Hajnalka¹, Buzás Norbert¹, Nagy László²

¹MTA Biokordinációs Kémiai Kutatócsoport, Szeged

²JATE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Szeged

A klinikai gyakorlatban az ónorganikus komplexekkel végzett kemoterápiás kezelés fontossága e vegyületek jelentős tumorelles aktivitása miatt egyre nő [1]. Az elmúlt tíz évben több laboratóriumban számos ónorganikus komplexet állítottak elő, és tanulmányozták szerkezetüket illetve tumorelles aktivitásukat [2,3]. Az azonos ligandumot tartalmazó komplexek közül a **dibutilón(IV)**-származékokat találták a legaktívabbnak számos humán ráksejtenyészet ellen. A tanulmányozott ligandumok közül az aminosav-származékok komplexei igen aktívkn bizonyultak. A vizsgálatok másik fő iránya különböző fenilón(IV) származékok antitumor aktivitásának tanulmányozása volt, amelynek során a **trifenilón(IV)**-nal képzett származékokat találták különösen aktívkn.

A fentiek alapján célul tűztük ki, hogy a korábban hordozómolekulákként megfelelőnek bizonyult *N*-acetyl-aminosavakat, mint ligandumokat használva előállítsuk ezek trifenilón(IV) komplexeit és megvizsgáljuk szerkezetüket ill. a későbbiekben biológiai aktivitásukat is.

Munkánk során öt különböző aminosavszármazék komplexét állítottuk elő. A kiindulási anyagok és a termékek FTIR- és néhány esetben Raman-spektrumaiból következtettünk a lehetséges koordinációs helyekre a különböző vegyületekben. Az *N*-acetyl-glicin komplexét tömegspektrometriás módszerrel is tanulmányoztuk, amely egyértelműen bizonyította a komplex trifenilón : ligandum = 1:1 összetételét. A termékekben az ón(IV) lokális szimmetriájának meghatározásához a ¹¹⁹Sn Mössbauer spektroszkópiás mérések adatait összevetettük a PQS (parciális kvadrupólus felhasadás) elmélet felhasználásával számított adatokkal, s így választottuk ki a legvalószínűbb szerkezeti izomereket. Multinukleáris (¹³C, ¹¹⁹Sn) NMR vizsgálatok eredményei is megerősítették a Mössbauer és IR vizsgálatokból levont következtetéseinket.

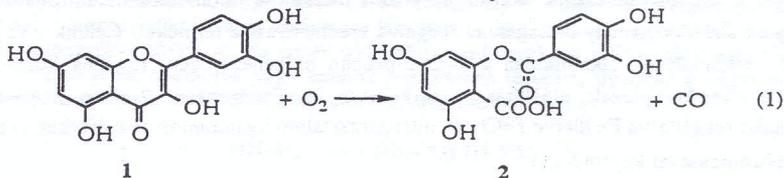
- [1] M. Gielen (ed.): Tin-Based Antitumor Drugs, NATO ASI series, Vol. H37, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [2] M. Gielen, *Coord. Chem. Rev.*, **151** (1996) 41
- [3] A. K. Saxena, F. Huber, *Coord. Chem. Rev.*, **95** (1989) 109

Kvercetin 2,3-dioxigenáz enzimmodellek redox- és nem redoxaktív fémekkel

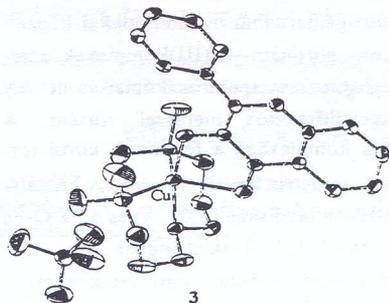
Baloghné Hergovich Éva^a, Kaizer József^a, Barhács László^b és Speier Gábor^b

^aMTA, Petrolkémiai Kutató Csoport, ^bVeszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

A kvercetin 2,3-dioxigenáz réztartalmú metalloenzim, amely a rutin kvercetin komponensét bontja le. Feltételezések szerint a kvercetin (1) a 3-OH és 4-CO csoportjával koordinálódik a rézionhoz és így degradálódik a heterociklikus gyűrű, depszidet (aromás hidroxikarbonsav észtert, 2) és szén-monoxidot eredményezve.



Korábbi kutatásaink során vegyesligandumú flavonolátó-réz(I)- és réz(II)-komplexeket állítottunk elő és bioutánzó oxigénezési reakcióikat tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a komplexek oxidációja a körülményektől függően endoperoxid intermedieren keresztül O-benzoil-szalicilátó- (O-bs), míg 1,2-dioxetán intermedieren keresztül O-benzoil-fenilglioilátó-komplexet eredményez.^{1,2} A redoxaktív rézionot tartalmazó működési modellek



tanulmányozása után vizsgálni kezdtük az ún. nem redoxaktív rendszereket is. Az enzim aktív centrumában lévő fémion szerepének kiderítése céljából $[M(\text{idpaH})(\text{fla})]\text{ClO}_4$ (idpaH: 3,3'-imino-bisz(N,N-dimetil-propil-amin, flaH: flavonol, M: Cu(II), 3, Zn(II), 4) összetételű komplexeket állítottunk elő. A röntgendiffrakciós mérések eredményei alapján elmondható, hogy a központi fémionok koordinációja trigonális bipiramis geometriával

írhatóak le. A komplexek dioxigénnel való reakcióiban $[M(\text{idpaH})(\text{O-bs})]\text{ClO}_4$ összetételű termékek keletkeztek. A vizsgált reakciókra bimolekulás sebességi egyenleteket kaptunk. A komplexek reaktivitásának összehasonlításáról és a javasolt mechanizmusokról az előadásban részletesen beszámolunk.

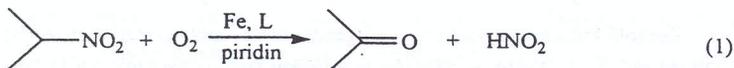
1. É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer and G. Speier, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **256**, 9.
2. É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Inorg. Biochem.* 1997, **67**, 75.

Vastartalmú 2-nitro-propán dioxigenáz modellrendszerek vizsgálata

Kovács Tibor és Speier Gábor

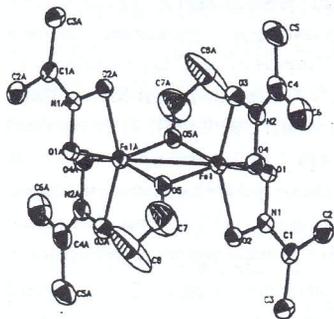
Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

A 2-nitro-propán dioxigenáz vasat és flavin kofaktort tartalmazó metalloenzim, amely a levegő oxigénjét felhasználva a 2-nitro-propánt (NpH) acetonná és nitritionsá oxigénezi. A természetben a *Hansenula mrakii* gombában mutatták ki először¹. A kutatás során elsősorban az enzim működésének a megértése, illetve a vasion szerepének kiderítése volt a cél. Feltételezések szerint az enzim működése során először nitronáto-vas-komplex alakul ki, amely dioxigénnel reagálva eredményezi a terméket. Célunk volt egyszerű vaskomplexek alkalmazása a 2-nitro-propán oxigénezésében, továbbá különböző nitronáto-vas-komplexek előállítására, szerkezetük meghatározása. 2-Nitro-propánt és dioxigént reagáltatva Fe illetve FeCl₃ és nitrogéntartalmú ligandumok jelenlétében acetont és salétromsavat kaptunk (1).



L: tmeda, 1,10-phen, bpy, salen, izoindolin

Azt találtuk, hogy egyes vaskomplexek katalizálják 2-nitro-propán oxigénezését. Az eredmények alapján elmondható, hogy a reakció minden esetben szelektív volt az enzimatiszikus útnak megfelelő termékre nézve. A nitrogéntartalmú ligandumokkal képzett



vegyesligandumú nitronáto-vas(III)komplexek szerkezetének meghatározása spektroszkópiai és néhány esetben röntgendiffrakciós méréssel történt. A Fe₂(EtO)₂(Np)₄ komplexben a fémionok körül torzult oktaéderes geometria figyelhető meg. A kristályban a két vas(III)ion távolsága (3,05 Å) és a Fe-O-Fe kötősszög értéke (101,7 °) összhangban van a hasonló szerkezetű komplexeknél mért értékekkel. A komplexek előállításának módszeréről, valamint a reakciókinetikai mérések eredményeiről az előadásban részletesen beszámolunk.

(1) T. Kido, K. Soda, T. Suzuki, and K. Asada, *J. Biol. Chem.*, **251**, 6994 (1976)

SZÉN-DIOXID HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE VIZES OLDATOKBAN

Elek János és Joó Ferenc

*Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék és
MTA-KLTE Homogén Katalízis Tanszéki Kutatócsoport, 4010 Debrecen, Pf. 7*

A szén-dioxid katalitikus aktiválása és redukciója a homogén katalízis egyik legnagyobb kihívása [1]. Katalitikus hidrogénezése enyhe körülmények között termodinamikailag csak akkor válik megengedetté, ha az elsődleges terméket, a hangyasavat egy csatolt reakcióban stabilis végtermékké alakítjuk. Az ismert katalitikus rendszerekben a CO₂ aktiválása általában nemvizes közegben, alkoholok vagy aminok jelenlétében történik, ilyenkor a végtermékek a megfelelő hangyasavas észterek ill. formamidok vagy formiát sók, pl.:



Vizsgálataink szerint az (1) reakciót mind a 3-szulfófenil-difenilfoszfin (TPPMS), mind az 1,3,5-triaza-7-foszfadamentán (PTA) ródiium(I) és ruténium(II) komplexei [2] katalizálják, vizes oldatban, enyhe körülmények között (20–40 °C, 10 bar össznyomás, CO₂:H₂=1:1). Az észlelt legnagyobb katalitikus aktivitás 1 ciklus/óra. [RuCl₂(PTA)₄] és [RhCl(PPPMS)₃] katalizátor alkalmazásával a szén-dioxid amin távollétében is hangyasavvá redukálódik, azonban a hangyasav végső koncentrációja ilyenkor kisebb, mint HNMe₂ jelenlétében. Ez egyrészt arra utal, hogy a vizes közegben a hangyasav hidratációja elősegíti a reakciót, másrészt arra, hogy az amin nem szükségszerűen szerepel a katalitikus ciklusban.

Kísérleteket végeztünk a szén-dioxid beépítésére egy olyan szubsztrátumba, amely a természetes asszimiláció során is szerepet játszik:



[RuCl₂(PTA)₄] és [RuCl₂(PPPMS)₃] katalizátor hatására a két fő reakció a hangyasav képződése és a piroszőlősav hidrogénezése tejsavvá. A reakció egyéb szerves termékeinek azonosítása folyamatban van.

[1] W. Leitner: *Angew. Chem.* 107 (1995) 2391; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 34 (1995) 2207

[2] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A.C. Bényei, T. Decuir, D.J. Darensbourg: *Inorganic Synthesis* 32, 1 (1998)

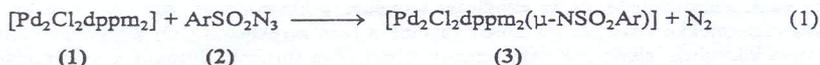
A kutatásokat a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával folytatjuk (AKP 96/2-620 2,4).

Kétmagvú palládiumkomplexek és arilszulfonil-azidok között lejátszódó reakciók kinetikai vizsgálata

Foch Isabella, Besenyei Gábor és Simándi László

MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67

A $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{dppm}_2]$ kétmagvú palládiumkomplex arilszulfonil-azidokkal nitrogén-fejlődés közben reagál, és a reakció során A-vázás szerkezetű, koordinált arilszulfonil-nitrén ligandumot tartalmazó termékeket eredményez.¹



dppm = bisz(difenilfoszfino)-metán;

Ar = (a)-fenil-; (b)-*o*-nitro-fenil-; (c)-*p*-metil-fenil-; (d)-*p*-nitro-fenilcsoport

A reagáló elegy UV-látható spektrumában megfigyelhető két izoszbesztikus pont arra utal, hogy egyetlen reakció játszódik le az abszorbeáló részecskék részvételével. Ez a körülmény, továbbá a bekövetkező nagy spektrális változások különösen alkalmassá tették a rendszert kinetikai vizsgálatok végzésére. Méréseinket pszeudoelsőrendű körülmények között folytattuk. Megállapítottuk, hogy a folyamat mindkét reagensre nézve elsőrendű, meghatároztuk a sebességi állandót (k), az aktiválási entalpiát (ΔH^\ddagger) és az aktiválási entropiát (ΔS^\ddagger). Ez utóbbi nagy negatív értékéből arra következtettünk, hogy az átmeneti komplexben a szabadsági fokok száma csökken.

2	$k \cdot 10^2 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\ddagger \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^\ddagger \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$	2.79	31.6	-169
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}_3$	4.15	30.3	-170
2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$	10.1	33.9	-151
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$	70.0	31.3	-143

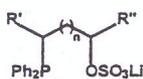
¹G. Besenyei, L. Párkányi, I. Foch, L. I. Simándi, A. Kálmán: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, 1143.

Általános módszer szulfátcsoportokkal vízdoldhatóvá tett tercier foszfinok előállítására. Az új foszfinok komplexképző és katalitikus tulajdonságainak vizsgálata.

Bakos József és Gulyás Henrik

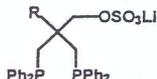
Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, H-8201 Veszprém, Pf. 158.

Általános módszert dolgoztunk ki vízdoldható foszfinok egy új típusának előállítására. Két-, három- és négyértékű alkoholokból kitűnő elektrofil jellegű szulfátésztereket és tozilcsoportot is tartalmazó szulfátésztereket nyertünk. A szulfátészterek nukleofil szubsztitúciós reakcióban LiPPh_2 -val reagálthatók.¹



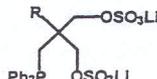
1

- a R', R'' = H, n = 1
 b R', R'' = H, n = 2
 c R', R'' = Me, n = 1
 d R' = H, R'' = Me, n = 0



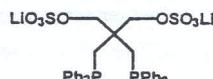
2

- a R = Me
 b R = Et



3

- a R = Me
 b R = Et



4

A módszer lehetőséget nyújt arra, hogy az alkohol és a funkcionalizálás módjának megfelelő megválasztásával változtassuk a molekula vízdoldhatóságát biztosító szulfát- és a koordinatív kötésre lehetőséget adó difenil-foszfino csoportok számát. Ily módon különböző vízdoldhatóságú mono- és dittercier foszfinokat állíthatunk elő.

Részletesen vizsgáltuk 1c és 4 komplexképző sajátságait. A Rh- és Pt-komplexek folyadékfázisú szerkezetét NMR spektroszkópia felhasználásával igazoltuk.

Vizsgáltuk a ródiump-komplexek katalitikus tulajdonságait folyadék-folyadék kétfázisú rendszerekben. 1-Oktént hidroformileztünk $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ és $\text{H}_2\text{O}/1$ -oktén kétfázisú rendszerben 1c-vel módosított $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ jelenlétében. Mindkét esetben 54% 1-nonanal és 44% elágazó láncú termék képződött a szubsztrátum kismértékű izomerizációja mellett. Sztirol $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ kétfázisú rendszerben történő hidroformilezésekor 1c és 4 ligandummal módosított Rh-alapú katalizátorrendszerrel az elágazó láncú aldehidre nézve 91 és 81%-os regioselectivitásokat kaptunk.

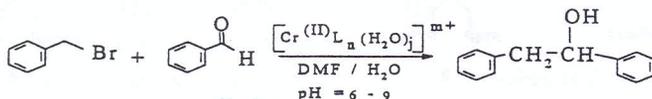
Igazoltuk, hogy a 4 ligandummal nyert katalizátor a homogénkatalitikus reakció után egyszerű fázisseparatorációval, 1c esetén pedig a szerves fázis vizes extrakciójával kvantitatíve visszanyerhető. Mindkét katalizátor az aktivitás kis csökkenése mellett újra felhasználható. A dittercier foszfinnal (4) a Rh-vesztesség nem haladja meg a 4 ppm-et.

[1] H. Gulyás, P. Árva, and J. Bakos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1997, 2385.

**Szén-szén kötés szelektív kialakítása biomimetikus körülmények között
modellrendszerekben és szénhidrátok anomer centrumán
krómorganikus koordinációs kémiai szabályozással**

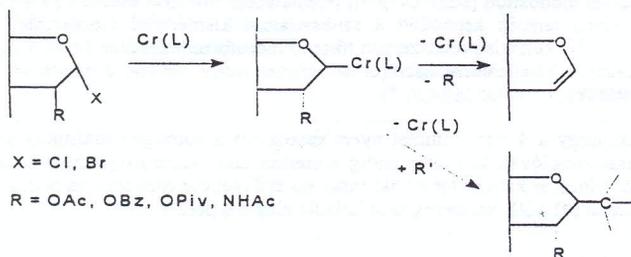
Gyarmati Julianna^a, Szopkó Henrietta^a, Somsák László^b, Micskei Károly^a
^a Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
^b Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémia Tanszék
 H4010 Debrecen10, Egyetem tér 1.

Az organokróm köztitermékek $[RCrL_n(H_2O)_m]^{k+}$ reaktív gyökös-karbanionos reakciócentrumok hordozói, így alkalmasak szén-szén kötés kialakítására. Ahhoz, hogy vizes közegben szelektíven szén-szén kötést tudjunk kialakítani modellrendszerként a benzil-bromid-benzaldehyd rendszert tanulmányoztuk.



Megállapítottuk (NMR, TLC, GC-MS), hogy a kapcsolt termék (60-70%) mellett nagyszámú redukciós (pl: toluol, benzil-alkohol), és további szén-szén kötés kialakulásához vezető termék (pl: dibenzil, hidrobenzoin) is megjelenik. A termékösszetételt, így az összetett reakciórendszert koordinációs kémiai módszerrel, a fémorganikus komplex intermedierek szisztematikusan módosításával tudjuk befolyásolni.

A szénhidrátkémiában, az anomer centrumon (C-1) végzett átalakítások vizes közegben a gyűrű felnyílása miatt igen nehézkesek. Az aktuális halogén származékból ugyanakkor még vizes közegben is kialakíthatók a cukorkróm-komplex intermedierek [1]. A képződött intermedier a C-2 szénatomon elhelyezkedő szubsztituens minőségétől függően eliminálható vagy a C-1 szénatomon addicionálható. A munkánk során a szénhidrátváz és a fémkomplex



szerkezetének függvényében olyan reaktáns intermediereket alakítottunk ki, amelyek megfelelően választott szubsztitúttal a kívánt szerkezetű származék (C-glikozid) képződéséhez vezettek.

I. Gy. Kovács, J. Gyarmati, L. Somsák, K. Micskei, *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 1293.

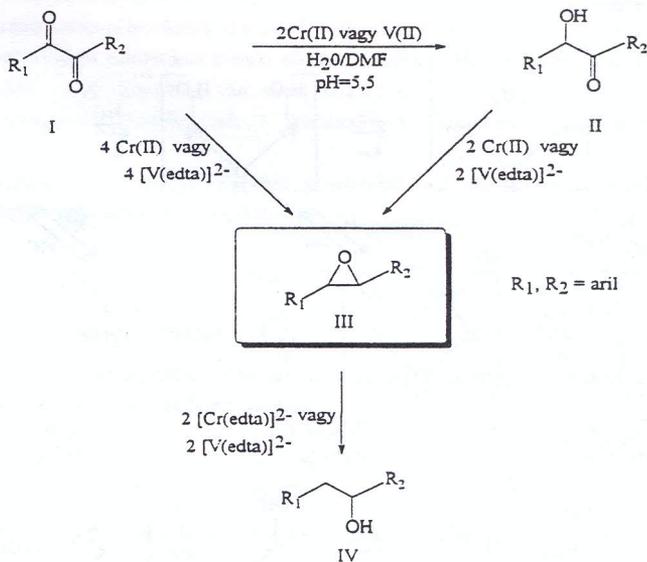
Epoxidok kialakítása és felnyitása α,β -diketonokból Cr(II)-, és V(II)-komplexekkel

Kovács Gábor, Micskei Károly

*Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
4010 DEBRECEN, Egyetem tér 1.*

Az epoxid funkciós csoport az egyik leggyakrabban használt intermedier a szintetikus kémiában funkciós csoportok, biológiailag aktív molekulák kialakítására, előállítására. A széleskörű gyakorlati felhasználhatósága miatt kiemelkedően nagy az érdeklődés új epoxid előállítási módszerek iránt.

Munkánk során olyan szintézismódszert dolgoztunk ki, amellyel lehetőség nyílik enyhe reakciókörülmények között epoxidok redukzív úton történő előállítása és felnyitása. Azt találtuk, hogy α,β -diketonokból, illetve α,β -hidroxiketonokból kiindulva króm(II)- [1], és vanádium(II)-komplexek segítségével megvalósítható az epoxid nagy hozamban (~90%) történő preparatív előállítása



A reakció sztöchiometriájának megválasztásával, koordinációs kémiai szabályozással szelektív redukció, redukzív epoxidáció és az epoxid felnyitása is megvalósítható biomimetikus körülmények között.

[1] G.Kovács, K. Micskei; *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 9055-9056.

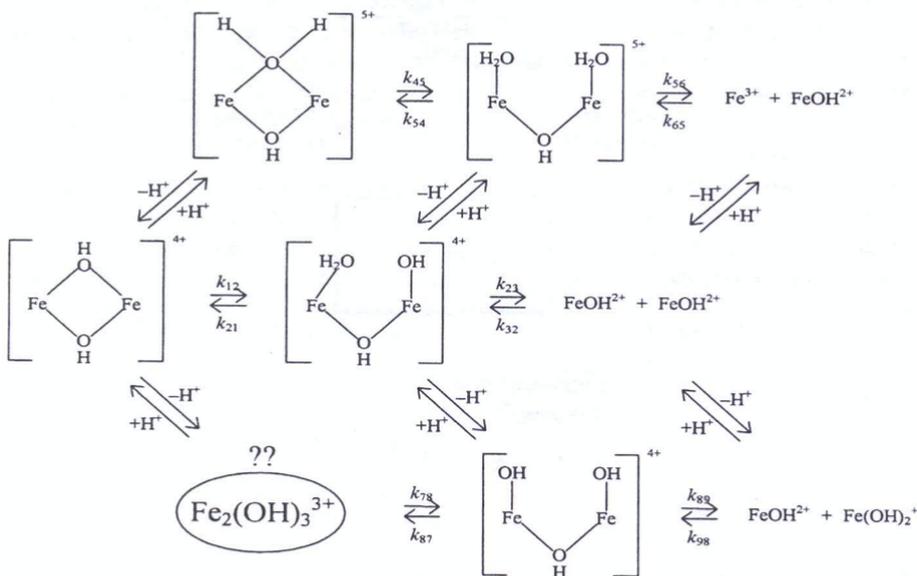
A $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ komplex bomláskinetikája

Lente Gábor és Fábíán István

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen

Vas(III)-tartalmú vizes oldatokban különböző hidroxokomplexek vannak jelen. A monomer részecskék egymábaalakulása gyors, a reakciók diffúziókontrolláltak. Ezzel ellentétben a dihidroxohidas dimer vas(III)-komplex disszociációja viszonylag lassú, néhány másodperc alatt megy végbe. A dimer esetenként fontos kinetikai szerepet játszhat a vas(III)-ion szubsztitúciós reakcióiban.¹ Ezen komplexképződési folyamatok általában csatolódnak a vas(III)-dimer keletkezésével illetve bomlásával.

Korábbi irodalomban a $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ komplex bomlására egy savtól független és egy protonkatalizált utat írtak le, és részletes mechanizmust is javasoltak.² Kiterjesztett pH-tartományban végzett stopped-flow méréseink alapján egy harmadik út valószínűsíthető. Kevésbé savas oldatban ($\text{pH} > 2.0$) egy új tagot kell figyelembe venni a sebességi egyenletekben, amely fordítottan arányos a hidrogénion-koncentrációval. Az eredmények jól értelmezhetők egy új, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{3+}$ komplex képződésén és disszociációján keresztül lejátszódó reakcióút figyelembevételével.



Hivatkozások

¹ Lente, G; Fábíán, I. *Inorg. Chem.* közlésre beküldve.

² Sommer, B.A.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 2517.

Szelektív szintézis samárium(II) komplexekkel

Szilágyi Szabolcs, Micskei Károly

Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

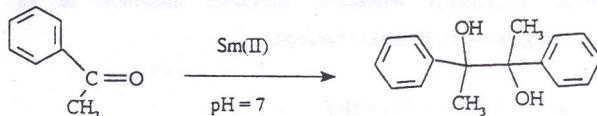
4010 DEBRECEN, Egyetem tér 1.

A samárium(II) ion az elmúlt másfél évtizedben a modern szintetikus kémia egyik legnépszerűbb szelektív reagensévé vált [1]. Annak ellenére, hogy a fémion koordinációs kémiai sajátágai szinte teljesen ismeretlenek, megállapítást nyert, hogy a reaktivitást és a szelektivitást "adalékanyagok", a Sm(II) ionhoz koordinálódó ligandumok számottevően befolyásolják.

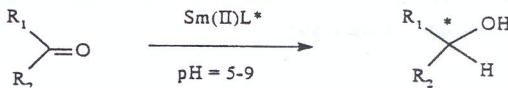
A Sm(II) ion elektrontranszfer képességet meghatározó standard potenciál nagy negatív érték $E^0(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1.55 \text{ V}$, ezért a reakciókat víz- és oxigénmentes oldószerekben végzik. Figyelemreméltó ugyanakkor az a tapasztalat [2], hogy a Sm(II) ion víz jelenlétében is képes számos funkációs csoport redukciójára.

Munkánk során célul tűztük ki a Sm(II) ion biomimetikus körülmények (neutrális, vizes közeg) között végzett szintetikus kémiai alkalmazhatóságának feltárását. Kísérleteink alapján bebizonyosodott, hogy lehetőség van vizes közegben is *in situ* Sm(II)L komplexek (L: aminosav, aminopolikarboxilát stb...) kialakítására, szelektív reagensekként történő alkalmazására.

Megállapítottuk, hogy az irodalmi tapasztalatokkal ellentétben a Sm(II) ion vizes közegben is képes szén-szén kötés kialakítására:



A Sm(II) ion természetes aminosavak, mint ligandumok jelenlétében képes a királis információt prokirális szubsztrát felé továbbítani:



Az enantiomer fölőlség képződése egyuttal a komplexképződés bizonyítéka is.

1. G.A. Molander, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 29.

2. E. Hasegawa and D.P. Curran, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 5008.

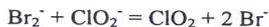
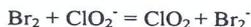
Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel: $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$

Tóth Zsuzsanna, Fábán István

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Debrecen

A különböző oxidációs állapotú bróm- és klórvegyületek között igen változatos reakciók játszódhatnak le. E folyamatok kinetikájára és részletes mechanizmusára vonatkozóan azonban csak korlátozott és sok esetben ellentmondásos adatok ismertek az irodalomból. A bróm - klorit ion rendszert korábban behatóan tanulmányozták, és egy BrClO_2 összetételű köztitermék közvetlen detektálásáról számoltak be.¹ Ennek az eredménynek külön jelentőséget ad az, hogy az oxihalogének reakcióiban sok esetben feltételezik egy X_2O_2 köztitermék képződését, de annak kísérletes bizonyítására eddig nem került sor.

Stopped-flow és hagyományos spektrofotometriás kinetikai vizsgálataink szerint a rendszerre közölt eredmények több ponton is megkérdőjelezhetők. Eredményeink alapján a BrClO_2 képződése nem bizonyítható, és a kinetikai jelenségek a korábban feltételezettől alapjaiban különböző mechanizmussal értelmezhetők. Vizsgálataink szerint a reakció egymással csatolódo egyensúlyi lépéseken keresztül játszódik le és a következő részreakcióknak van meghatározó kinetikai szerepe:



A javasolt modell alapján számított kinetikai görbék bromidion-felesleg mellett jó egyezésben vannak a kísérleti adatokkal.

Hivatkozások

¹ Valdes-Aguilera, O.; Boyd, D. W.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6696-6702

Réz- és nikkellek komplexek előállítása kelát típusú szilatrán ligandummal

Gál Miklós⁽¹⁾, Hencsei Pál⁽²⁾, Torkos Kornél⁽³⁾

⁽¹⁾ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

⁽²⁾BME Szervetlen Kémia Tanszék

Rövid idő alatt és jó hozammal, mikrohullámú térben lejátszódó szintézis eljárást dolgoztunk ki aminocsoportot is tartalmazó szilatránok előállítására.

A termékek egyike, az 1-[N -2-amino- etil- (amino- propil)] -szilatrán réz- és nikkellionokkal kelátkomplexeket képez. A monoszubsztituált etilén-diamin- típusú vegyületeket kristályosan kinyertük és jellemeztük.

A tervezett előadás az eddigi tapasztalatokat és eredményeket rendszerezi.

A Széchenyi Professzori ösztöndíj ösztönözte az egyik szerző (G. M.) kutatásait.

Résztvevők

Ágoston Csaba Gábor	27
Baloghné Hergovich Éva	21, 45
Bakos József	26, 49
Barhács László	45
Barczáné Buvári Ágnes	10, 30, 34
Barcza Lajos	10, 18, 29, 30, 34
Bányai István	31
Beck Mihály	
Benedek Csilla	36
Berkesi Ottó	16
Besenyei Gábor	25, 48
Bényei Attila	35
Bosnyák Gyöngyi	39
Brücher Ernő	12, 31, 33
Burai László	31
Burger Kálmán	
Buzás Norbert	44
Czaun Miklós	42
Csók Zsolt	23, 36
Csubák Mária	41
Elek János	47
Enyedy Éva Anna	28
Farkas Etelka	28
Fábián István	13, 52, 54
Filius Jereon	41
Foch Isabella	25, 48
Gajda Tamás	11
Gál Miklós	55
Gulyás Henrik	49
Gübitz Gerald	32
Gyarmati Julianna	19, 50
Gyurcsik Béla	20
Hajdu Csongor	19
Hänninger Brigit	32
Horváth Attila	37, 40
Horváth Ottó	37
Huttner Gottfried	21

Jakab Éva	16
Jakusch Tamás	20
Jancsó Attila	43
Jankovics Hajnalka	44
Joó Ferenc	24, 47
Kaizer József	45
Kathó Ágnes	27
Keglevich György	23
Király Róbert	12, 31
Kiss Tamás	11, 18
Kollár László	23
Kovács Gábor	51
Kovács Tibor	46
Körös Endre	
Kőszeginé Szalai Hilda	29
Lakatos Andrea	18
Lente Gábor	52
Lévai Albert	19
Markó László	22
Micskei Károly	19, 50, 51, 53
Nagy Dorottya	38
Nagy László	14, 43, 44
Nagy Zoltán	13
Nagypál István	16
Paál Tamás	29
Papp Viktória	30
Patonai Tamás	19
Pályi Gyula	19
Párkányi László	25
Peintler Gábor	16
Plánkáné Szabó Terézia	38
Radnai Tamás	15
Rockenbauer Antal	38
Sándor Flórián	39
Sarka Lajos	31
Schmid Martin G.	32
Simándi László	25, 48
Somsák László	50
Sóvágó Imre	27
Speier Edit	42
Speier Gábor	21, 42, 45, 46
Stvenson Kenneth L.	37

Szabó Klára	32
Szalontay Gábor	36
Szilágyi Erika	33
Szilágyi Szabolcs	53
Szili Anna	38
Szintay Gergely	40
Szopkó Henrietta	50
Szűcsné Cserépi Stefánia	26
Tarnai Máté	34
Tóth Zsuzsanna	54
Török Ibolya	11
Török Iлона	29
Van Riemensdijk Willem	41
Varga Tamás	12
Várnagy Katalin	27
Vértes Attila	17
Vincze László	39
Zucchi Claudia	19
Zsolnai László	21