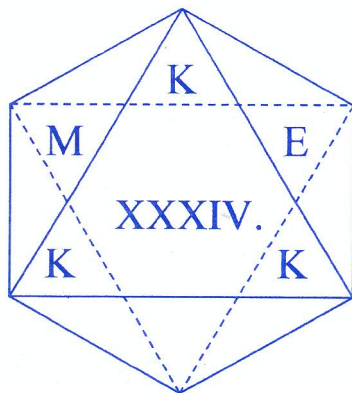


MAGYAR KÉMİKUSOK EGYESÜLETE



## **XXXIV. KOMPLEXKÉMIAI KOLLOKVIUM**

PROGRAM és ELŐADÁSKIVONATOK

Tata, 1999. május 19-21.

# PROGRAM

1999. május 19. (szerda, délután)

14<sup>00</sup>

**Megnyitó**

14<sup>10</sup>-14<sup>30</sup>

**Buglói Péter<sup>a</sup>, Chris Orvig<sup>b</sup>, Thomas R. Ward<sup>c</sup> és Andreas Lutz<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>KLTE, <sup>b</sup>UBC, Canada, <sup>c</sup>UB, Switzerland)

Szalicilamid és dipiridil kötőhelyet tartalmazó tripodális ligandumok vas(III) és vas(II) komplexei

14<sup>30</sup>-14<sup>50</sup>

**Csóka Hajnalka és Farkas Etelka (KLTE)**

A sziderofórok két jellemző funkciós csoportját tartalmazó 3,4-dihidroxifenilalanin-hidroxámsav (DOFAHA) komplexképző sajátságai

14<sup>50</sup>-15<sup>10</sup>

**Gajda Tamás (JATE)**

Egyensúly és kinetika foszfatáz enzimek funkcionális modellezésében

15<sup>10</sup>-15<sup>30</sup>

**Jankovics Hajnalka<sup>a</sup> Nagy László<sup>b</sup>, Kőszeginé, Szalai Hilda** (<sup>a</sup>JATE MTA BKK, <sup>b</sup>JATE, <sup>c</sup>OGYI)

A kaptopril koordinációs sajátságai néhány ónorganikus kationnal szemben vizes oldatban és szilárd fázisban

15<sup>30</sup>-15<sup>50</sup>

**Kilyén Melinda<sup>a</sup>, Dombi György<sup>b</sup>, Labádi Imre<sup>a</sup>, Kiss Tamás<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>JATE, <sup>b</sup>SZOTE)

Al(III) kölcsönhatás oligopeptidekkel

Kollói Faszern

J. Mol. Biol. 223, 673  
1992

## SZÜNET

16<sup>00</sup>-16<sup>20</sup>

**Ósz Katalin<sup>a</sup> dr. Várnagy Katalin<sup>a</sup> Lennert Lídia<sup>b</sup>, Süliné dr. Vargha Helga** (<sup>a</sup>KLTE, <sup>b</sup>ELTE, <sup>c</sup>MTA PKK)

Kelátképző ligandumot tartalmazó aminosavszármazékok előállítása és átmenetifém-komplexeik vizsgálata

16<sup>20</sup>-16<sup>40</sup>

**Kaizer József, Pap József és Speier Gábor (MTA PEKUCS, VE)**

Réz- és cinktartalmú funkcionális pirokatechin dioxigenáz és oxidáz modellek vizsgálata

16<sup>40</sup>-17<sup>00</sup>

**Pintér Zs<sup>a</sup>, Speier G<sup>a</sup>, M. Giorgi<sup>b</sup>, M. Réglér<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>VE, <sup>b</sup>UM, France)

Új hárommagvú rézkomplexek előállítása és szerkezetük vizsgálata

17<sup>00</sup>-17<sup>20</sup>

**Baloghné Hergovich Éva<sup>a</sup>, Kaizer József<sup>a</sup> és Speier Gábor<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>MTA PEKUCS, <sup>b</sup>VE)

3-Hidroxi flavonok báziskatalizált oxigénezési reakcióinak vizsgálata

- 17<sup>20</sup>-17<sup>40</sup> **Plánkáné Szabó Terézia<sup>a</sup>, Rockenbauer Antal<sup>b</sup>, Fülöp Ferenc<sup>c</sup>, Korecz László<sup>b</sup>, Kovács Anita<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>JATE, <sup>b</sup>MTA KKKI, <sup>c</sup>SZOTE)  
*A cisz-pentacín és homológ  $\beta$ -aminosavak réz(II)komplexeinek ESR-spektroszkópiai vizsgálata*
- 17<sup>40</sup>-18<sup>00</sup> **Plánkáné Szabó Terézia<sup>a</sup>, Nagy Nóra<sup>a</sup>, Rockenbauer Antal<sup>b</sup>, Korecz László<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>JATE, <sup>b</sup>MTA KKKI)  
*A réz(II) - glicil-l-hisztidin egyensúlyi rendszer ESR-spektroszkópiai vizsgálata*

## VACSORA

1999. május 20. (csütörtök, délelőtt)

- 9<sup>00</sup>-9<sup>20</sup> **Bóka Beáta, Várnagy Katalin és Sóvágó Imre (KLTE)**  
*Tioétercsoportot tartalmazó peptidek átmenetifém-komplexeinek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata*
- 9<sup>20</sup>-9<sup>40</sup> **Jakusch Tamás<sup>a</sup>, Buglyó Péter<sup>b</sup> és Kiss Tamás<sup>a</sup> (JATE)**  
*Vanádium indukált amid deprotonálódás oligopeptidekben*
- 9<sup>40</sup>-10<sup>00</sup> **Kiss Erzsébet<sup>a</sup> és Kiss Tamás<sup>b</sup> (<sup>a</sup>KLTE, <sup>b</sup>JATE)**  
*Oxovanádium(IV)-ion kölcsönhatása piridinkarbonsav-származékokkal*
- 10<sup>00</sup>-10<sup>20</sup> **Szorcsik Attila<sup>a</sup>, Jorunn Sletten<sup>b</sup> és Nagy László<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>MTA BKK <sup>b</sup>UB, Norway <sup>c</sup>JATE)  
*A D-laktobionsav különböző fémkomplexeinek előállítására és szerkezetvizsgálata*
- 10<sup>20</sup>-10<sup>40</sup> **Bányai István<sup>a</sup>, Fábíán István<sup>b</sup>, J. Glaser, Nagy Péter<sup>a</sup>, Tóth Imre<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>KLTE, <sup>b</sup>KTH Stockholm)  
*Platina-tallium fém-fém kötés képződésének kinetikája*

## SZÜNET

- 10<sup>50</sup>-13<sup>00</sup> **Gyors oldatreakciók kinetikája és mechanizmusa**  
*Kerekasztal szekció*  
*Elnök: Simándi László (MTA KKKI)*
- Elnöki bevezető előadás*  
**Redoxi és szubsztitúciós reakciók kinetikai vizsgálata**
- Fábíán István, Lente Gábor, Nemes Attila, Tóth Zsuzsanna (KLTE)**  
*Reaktív köztitermékek egyszerű szervesetlen vegyületek redoxireakcióiban*

**Peintler Gábor, Horváth K. Attila, Nagy Andrea, Hoffman Eufrozina, Nagypál István (JATE)**

*Összetett reakciórendszerek stopped-flow vizsgálata*

**Bozor Imre és Simándi László (MTA KKKI)**

*Pirokatechin-származékok reakciója pirofoszfáto-mangán(III) komplexszel.  
Kinetika és mechanizmus*

**Horváth Ottó, Marosvölgyi Tamás, Vörös József (VE)**

*Halogeno-komplexek fotoindukált reakciói fordított micellában*

*Hozzászólások*

## EBÉD

1999. május 20. (csütörtök, délután)

$14^{30}$ - $16^{40}$

**Ritkaföldfémekkel képzett koordinációs vegyületek elméleti jelentősége és alkalmazása**

*Kerekasztal szekció*

*Elnök: Brücher Ernő (KLTE)*

*Elnöki bevezető előadás*

*Ritkaföldfém komplexek gyakorlati alkalmazásai*

**Szilágyi Erika<sup>a</sup>, Tóth Éva<sup>b</sup>, Brücher Ernő<sup>a</sup>, Merbach E. André<sup>b</sup>**  
(<sup>a</sup>KLTE, <sup>b</sup>UL)

*A Ln(DOTA) komplexek szerkezete savas közegben. A protonált*

*Gd(HDOTA)(H<sub>2</sub>O) komplex vízcseré sebessége*

**Sarka Lajos, Burai László és Brücher Ernő (KLTE)**

*A gadolinium(III) DTPA és DTPA-származékokkal képződő komplexei és az*

*endogén Cu<sup>2+</sup>- és Zn<sup>2+</sup>-ionok közötti cserereakciók kinetikája*

**Matkó János, Vereb György, Bacsó Zsolt, Damjanovich Sándor (DOTE)**

*A ritkaföldfém lumineszcencia néhány molekuláris sejtbiológiai alkalmazása*

**Bányai István (KLTE)**

*NMR mágnesességtáviteli kísérletek és hasznuk a koordinációs kémiában*

*Hozzászólások*

## SZÜNET



40  
16<sup>50</sup>-18<sup>00</sup>

**Koordinációs vegyületek szerkezetének felderítése röntgendiffrakcióval**  
Kerekasztal szekció

Elnök: Párkányi László (MTA KKKI)

Elnöki bevezető előadás

*A röntgendiffrakciós módszer lehetőségei és korlátai*

**Bényei Attila (KLTE)**

*Átmenetifém komplexek röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata*

**Besenyi Gábor, Párkányi László, Foch Isabella, Simándi László**  
(MTA KKKI)

*Arénszulfonil-azidok szerkezete és palládiumdimerrel szemben mutatott reakciókészsége*

**Böcskei Zsolt (Chinoin RT)**

*Kívülálló-komplexusok*

**Deák Andrea<sup>ab</sup>, I. Haiduc<sup>b</sup>, L. Párkányi<sup>a</sup>, M. Venter<sup>b</sup>, A. Kálmán<sup>a</sup>**  
(<sup>a</sup>KKKI, <sup>b</sup>Babes-Bolyai TE)

*Szervetlen makrociklusok ön által irányított önszerveződése*

*Hozzászólások*

## VACSORA

19<sup>30</sup>-20<sup>10</sup>

**Gyula Pályi and Claudia Zucchi (UM, Italy)**

*Intermediates of Carbonylations Catalyzed by Cobalt*

20<sup>10</sup>-20<sup>30</sup>

**Micskei Károly (KLTE)**

*Biomimetikus szintézis - koordinációs kémiai szabályozással*

20<sup>30</sup>-20<sup>50</sup>

**Lázár István (KLTE)**

*Poliaza-makrociklusos komplexképzők oldékonyság-kontrollálta regioselektív szintézise*

1999. május 21. (péntek, délelőtt)

8<sup>40</sup>-9<sup>00</sup>

**Király Róbert, Varga Tamás, Brücher Ernő (KLTE)**

*Az aminopolikarboxilát és -polifoszfónát ligandumok szerkezete és a lantanoidakomplexek sztöchiometriája*

9<sup>00</sup>-9<sup>20</sup>

**Skodáné Földes Rita<sup>a</sup>, Horváth Judit<sup>b</sup>, Tuba Zoltán<sup>b</sup>, Petz Andrea<sup>c</sup>,  
Kollár László<sup>c</sup> (<sup>a</sup>VE, <sup>b</sup>Gedeon Richter Vegyészeti Gyár RT, <sup>c</sup>JPTE)**

*Szteroidok funkciós csoportjainak kiépítése homogénkatalitikus reakcióban*

- 9<sup>20</sup>-9<sup>40</sup> **Foch Isabella, Besenyei Gábor és Simándi László (MTA KKKI)**  
*Palládiumkomplexek reakciói arénszulfonil-azidokkal. Kinetikai és szerkezeti vizsgálatok*
- 9<sup>40</sup>-10<sup>00</sup> **Jancsó Attila, Török Ibolya és Gajda Tamás (JATE)**  
*A donorcsoportok számának és elhelyezkedésének hatása poliimidazol ligandumok átmenetifém-komplexeinek szerkezetére és stabilitására*
- 10<sup>00</sup>-10<sup>20</sup> **Iványi Tímea, Lázár István (KLTE)**  
*Poliaza-poliacetát típusú makrociklusok átalakítása fiziológias körülmények között hidrolizáló származékokká*
- 10<sup>20</sup>-10<sup>40</sup> **Hajdu Csongor<sup>a</sup>, Marchis Valér<sup>a</sup>, Patonai Tamás<sup>b</sup>, Pályi Gyula<sup>c</sup>, Micskei Károly<sup>a</sup> (<sup>a,b</sup>KLTE, <sup>c</sup>UM, Italy)**  
*A természetes aminosavak királis információjának továbbítása: királis aminosavak előállítása átmenetifém aminosav komplexekkel*

## SZÜNET

- 10<sup>50</sup>-11<sup>10</sup> **Szabó Klára (JPTE)**  
*Katalitikus kemilumineszcenciás reakció vizsgálata*
- 11<sup>10</sup>-11<sup>30</sup> **Szintay Gergely, Horváth Attila (VE)**  
*Cink(II) és réz(II) porfirin komplexek fotofizikai és fotokémiai sajátosságai*
- 11<sup>30</sup>-11<sup>50</sup> **Tapodi Beáta és Speier Gábor (VE)**  
*Néhány szemikínato-réz(I)-komplex előállítása és reakciója*
- 11<sup>50</sup>-12<sup>10</sup> **Elek János és Joó Ferenc (KLTE)**  
*Szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezése vizes oldatokban – újabb eredmények*
- 12<sup>10</sup>-12<sup>30</sup> **Rajkó Gabriella és Kathó Ágnes (KLTE)**  
*Polimerrel stabilizált Pd-szol katalitikus sajátosságainak vizsgálata*

Zárszó

EBÉD

## ELŐADÁSKIVONATOK

## Szalicilamid és dipiridil kötőhelyet tartalmazó tripodális ligandumok vas(III) és vas(II) komplexei

Buglyó Péter (Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, KLTE, Debrecen), Chris Orvig (Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada), Thomas R. Ward és Andreas Lutz (Chemistry and Biochemistry Department, University of Berne, Berne, Switzerland)

Az élő szervezetekben fellépő vashiány és -főlöleg egyaránt káros, ezért létfontosságú a vas felvételének és szervezetbeli tárolásának a megértése.

Mivel fiziológiai körülmények között a vas(III) erősen hidrolizál, a természetes vasmegkötő molekulák, például a sziderofórok is nagystabilitású komplexeket hoznak létre a fémionnal. Az enterobaktin Fe(III) komplexének stabilitási állandója  $\log K \sim 49$ . A rendkívül erős fémion megkötés mellett azonban a szervezetbeli vas felszabadulás mechanizmusának megértése jelenleg még nem tisztázott.

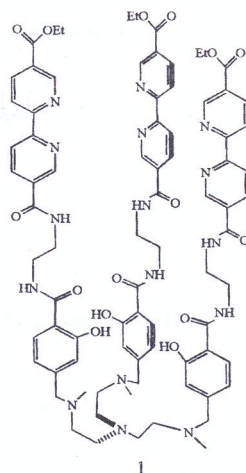
A sejtbeli vasion felszabadulás az egyik elképzelés szerint a  $[\text{Fe(III)-enterobaktin}]^3$  komplex catecholát oxigénjeinek fokozatos protonálódásával következik be, amikor a fémion egy gyengébb szalicilamid típusú kötésmódba kerül. Egy másik lehetőség a Fe(III) *in vivo*, NADH-val való redukciója és így a gyengébben koordinálódó Fe(II) képződése.

A vas felszabadulás tesztelésére egy tripodális, trisz szalicilamid és trisz dipiridil kötőhelyeket is tartalmazó ligandumot (1) és néhány egyszerűbb modellvegyületet állítottunk elő.<sup>1,2</sup> A vas oxidációs számának megváltoztatásával lehetőség nyílik a fémion mozgására a két kötőhely között, ami egy redox-szabályozott molekuláris kapcsolót hoz létre.<sup>3</sup>

Az előadásban az (1) ligandum és a modellvegyületek vas(III) és vas(II) megkötő képességéről számolunk be, amit pH-potenciometriás és látható spektrális módszerekkel vizsgáltunk.

### Irodalom:

1. A. Lutz, T. R. Ward and M. Albrecht, *Tetrahedron*, (1986), 52,12197
2. A. Lutz and T. R. Ward, *Helv. Chim. Acta*, (1988), 81, 207
3. L. Zellkovich; J. Libman and A. Shanzer, *Nature*, (1995), 374, 790; E. C. Constable, *ibid.*, (1995), 374, 760



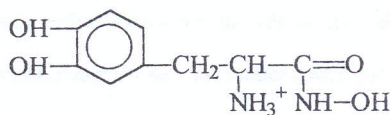
## A sziderofórok két jellemző funkciós csoportját tartalmazó 3,4-dihidroxi-fenilalanin-hidroxámsav (DOPAHA) komplexképző sajátosságai

*Csóka Hajnalka és Farkas Etelka*

*Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

A sziderofórok relatíve kis molekulatömegű vegyületek, amelyeket a természetben elsősorban mikroorganizmusok szintetizálnak, a hidrolízisre erősen hajlamos vas(III)-ion szállítására és tárolására. Néhány sziderofór azonban nemcsak a vas(III), hanem a nitrifikáló baktériumokban a molibdén felvételében és szállításában is szerepet játszik.

A sziderofórokban a fémmegkötő molekuláris rész döntően catecholát-, vagy hidroxamátcsoportokat tartalmaz. Az általunk vizsgált 3,4-dihidroxi-fenilalanin-hidroxámsav (DOPAHA) ligandum érdekessége, hogy egyszerre tartalmazza a sziderofórok mindkét jellemző funkciós csoportját.



### 3,4-dihidroxi-fenilalanin-hidroxámsav (DOPAHA)

A Tanszéken korábban már történtek oldategyensúlyi vizsgálatok ezen ligandum réz(II), cink(II), kobalt(II) és nikkel(II) rendszereire vonatkozólag.<sup>1</sup> Jelen munkánkban a DOPAHA–vas(III), alumínium(III) és molibdén(VI) kölcsönhatásokat vizsgáltuk. A felhasznált módszer a pH-metria mellett a vas(III) és molibdén(VI) esetében a spektrofotometria volt, valamint a molibdén(VI)-nál <sup>1</sup>H NMR-méréseket is végeztünk.

A DOPAHA esetében többféle koordinációs mód is lehetséges, a fémionok kötődhetnek a catecholát vagy a hidroxamát részen, de az N,N típusú koordináció lehetősége is fennáll. Annak felderítésére, hogy a komplexképződés a különböző fémionoknál melyik csoporton indul meg és hogy a pH növelésével hogyan változnak a kötőmódok, a tiron és acetohidroxámsav modellrendszerek kölcsönhatásait is vizsgáltuk.

1. Etelka Farkas and Andrea Kovács, *J. Coord. Chem.*; 24. ; 325 (1991)



## Egyensúly és kinetika foszfátáz enzimek funkcionális modellezésében

*Gajda Tamás*

*JATE, Szerveletlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged Pf. 440*

A különböző foszfát-észterek rendkívül jelentős és szerteágazó szerepet töltenek be az élő szervezetek működésében: (i) az energiaháztartásban, (ii) aminosavak (Asp, Ser, His) bioszintézisében, (iii) szénhidrátok metabolikus folyamataiban, (iv) a vércukorszint kialakításában ill. (v) nem utolsó sorban a DNS ill. RNS felépítésében. Fenti folyamatok szabályozásában, a DNS és RNS láncok lebontásában, azok esetleges hibáinak kijavításában meghatározó szerepe van a foszfát-észter kötés hidrolízisének, melyet az ún. foszfátáz enzimek katalizálnak. Ezen proteinek funkcionális modellezése nagyban hozzájárulhat a mechanizmus tisztázásához. E mellett esetleges gyakorlati felhasználásuk ún. mesterséges nukleázokként a biotechnológiában és gyógyászatban rendkívül ígéretes terület.

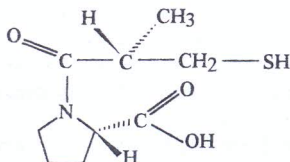
Munkánk során előállítottunk néhány kétmagvú komplexek képzésére alkalmas imidazol- ill. piridin-származékot, melyek átmenetifém-komplexei (vas(III), réz(II), cink(II)), jelentős mértékben elősegítik aktivált és nem-aktivált foszfát-észterek hidrolízisét. Az előadásban részletes ismertetésre kerül a hidrolitikus aktivitás és a komplexképződés egyensúlyi jellegének kapcsolata ill. a különböző általunk vizsgált hidrolitikus folyamat javasolt mechanizmusa. Utóbbi folyamatok megadásában, néhány az aktív részecskékre vonatkozó röntgendiffrakciós vizsgálat is segítette munkánkat.

A munkát az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T025114) támogatta.

## A kaptopril koordinációs sajátosságai néhány ónorganikus kationnal szemben vizes oldatban és szilárd fázisban

Jankovics Hajnalka, MTA Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, Szeged  
Nagy László, JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701. Szeged, Pf. 440  
Kőszeginé, Szalai Hilda, OGYI, Budapest V. Zrínyi u. 3.

Az ónorganikus vegyületek biológiai aktivitását régóta tanulmányozzák. A klinikai gyakorlatban a komplexeikkel végzett kemoterápiás kezelés fontossága e vegyületek jelentős tumorellenes aktivitása miatt egyre nő. Az eddigi kutatások eredményei azt mutatják, hogy a rákellenes aktivitás és a komplex vegyület szerkezete között összefüggés van. Munkánk során egy eddig ónorganikus vegyületekkel nem vizsgált, koordinációs kémiai szempontból viszont nagyon sokoldalú, biológiailag aktív ligandum, a kaptopril (N-[(S)-3-merkaptó-2-metilpropionil]-L-prolin), és komplexeinek tanulmányozását kezdtük el. A kaptopril az angiotenzin-konvertáz enzim (ACE) inhibitora, ezáltal vérnyomás csökkentő hatású szer, magas vérnyomás és szívelégtelenség esetén, infarktust követően, és diabetikus nephropátia ellen alkalmazzák.



A kaptopril szerkezete

Munkánk során előállítottuk e ligandum néhány ónorganikus kationnal képzett szilárd komplexét, és tanulmányoztuk szerkezetüket FTIR, Raman, illetve Mössbauer spektroszkópiás módszerekkel. Úgy találtuk, hogy a ligandum a deprotonált tiol-, és a karboxilátcsoponton keresztül koordinálódik. Úgy tűnik, hogy az amidcsoport nem vesz részt a komplex képzésében.

Ismert, hogy a prolintartalmú peptidek aminosoportjuk oldalán levő peptidkötése *cisz* és *transz* izomereket képez. Vizes oldatban a két forma egyensúlyban van egymással, az oldat összetétele a molekula protonáltsági állapotának függvénye. Emiatt a ligandum protonálódási állapotjai, illetve az oldatban képződő komplexek stabilitási állapotjai pH-metriás módszerrel csak nagy hibával határozhatók meg. Ezért az előbbieket meghatározására NMR titrálásokat is végeztünk.

## Al(III) kölcsönhatás oligopeptidekkel

*Kilyén Melinda<sup>1</sup>, Dombi György<sup>2</sup>, Labádi Imre<sup>1</sup>, Kiss Tamás<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>JATE Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

<sup>2</sup>SZOTE Gyógyszeranalitikai Kémiai Intézet, Szeged

Az elmúlt évtizedben az alumíniumnak oldatkémiai viselkedése iránt gyorsan nőtt az érdeklődés környezeti és orvosi vonatkozásai miatt. Az Al(III) humán toxikusságát a 70-es évek közepén egyértelműen bizonyították. A szerves biomolekulákhoz kötött Al(III) átjuthat a biológiai membránokon és így az Al(III)-nak krónikus felhalmozódása jön létre. Az alumínium-szint növekedése súlyos károsodást okoz az idegrendszerben, a csont- és vérképző rendszerben is.

Az alumínium kölcsönhatásba léphet fehérjékkel, pl. az albuminnal, kalmodulinnal. Az Al(III) az agyban az elpusztult idegsejtekből, idegszövetekből aggregálódott  $\beta$ -amiloid plakkokban, illetve neurofibrilláris fonadékokban kötődve halmozódik fel, itt is fehérjékhez kötődve. Feltételezések szerint az Al(III)-nak iniciáló vagy fokozó hatása lehet a  $\beta$ -amiloid proteinek aggregálódásában, a plakkok és fonadékok kialakulásában, és így az Alzheimer-kór kifejlődésében. Ezt támasztják alá bizonyos neurofilamentum fehérje-fragmensek Al(III) ionnal való kölcsönhatásának vizsgálatai. Fasman és Hollósi CD és FT-IR vizsgálatok alapján megállapították, hogy Al hatására a peptidkonformáció változást szenved, az  $\alpha$ -hélix szerkezet  $\beta$ -réteggé alakul át.

Az Al(III)-fehérje kölcsönhatás kvantitatív modellezése céljából kezdtünk pH potenciometriás és multinukleáris NMR vizsgálatokat különböző oxigén oldallánc donoratomot tartalmazó aminosavakban (Asp, Glu, Ser, Thr, Tyr) gazdag oligopeptidekkel. Az Al(III)-Asp-Asp rendszer pH-metriás vizsgálta azt mutatta, hogy a diaszparaginsav karboxilátcsoportjai nem elegendőek ahhoz, hogy fiziológiás pH-n az alumíniumot komplex formájában oldatban tartsák. Ehhez feltehetőleg több donorcsoport kedvezőbb elrendeződése szükséges. Ez teljesülhet valamilyen nagyobb oligopeptidben.

Az alumíniumnak penta- és heptapeptidekkel való komplexképződését tanulmányoztuk. A képződő komplexek stabilitási állandóit és összetételét pH-potenciometriásan határoztuk meg, míg kötésmódjukra <sup>1</sup>H NMR mérésekből következtettünk. Úgy tűnik, hogy egy pentapeptid már képes az Al(III) iont oldatban tartani. Meglepő módon a szabad terminális aminocsoportot tartalmazó peptid az NH<sub>2</sub>-Pro-Glu-Val-Ser-Gly-NH<sub>2</sub> hatékonyabb Al(III) kötő molekulának bizonyult mint az N-terminálisan védett Ac-Pro-Glu-Val-Ser-Gly-NH<sub>2</sub> (acilezett) származék, holott az Al(III)-NH<sub>2</sub> kölcsönhatás igen gyenge.

Az Al(III)-Ac-Lys-Ser-Pro-Val-Val-Glu-Gly-OH heptapeptid rendszerben AlAH<sub>2</sub>, AlAH, AlA, AlAH<sub>-1</sub>, AlAH<sub>-2</sub> összetételű részecskék képződését figyeltük meg. Az <sup>1</sup>H NMR mérések elég egyértelműen utalnak arra, hogy az Al(III) ion a szabad karboxilát végén köt, tehát a láncközi oldallánc donorcsoportok önmagukban ebben az esetben sem bizonyulnak elegendőnek a fémion megkötéséhez. Meglepő, hogy pH~7-nél az NMR vizsgálatok közvetlen Al(III)-peptid kölcsönhatásra nem utalnak.



## Kelátképző ligandumot tartalmazó aminosavszármazékok előállítására és átmenetifém-komplexeik vizsgálata

Ósz Katalin (KLTE), dr. Várnagy Katalin (KLTE), Lennert Lidia (ELTE), Süliné dr. Vargha Helga (MTA Peptidkémiai Kutatócsoport)

Az élő szervezetek működésében alapvetően fontos szerepet játszanak a különböző fémionok. A biológiai folyamatok jobb megértéséhez, ill. befolyásolásához nyújtanak segítséget a fémkomplexeik szerkezetének és stabilitásának vizsgálatai. Korábban az MTA Peptidkémiai Kutatócsoportban cinkproteázok gátlására előállított bisz(2-imidazolil) csoportot tartalmazó peptidszármazékok átmenetifém-komplexeit vizsgálták a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén. Ismeretes, hogy átmenetifém-ionokkal a bisz(2-piridil)-metil-amin szintén stabil komplexeket képez, ezért vizsgálatainkat ilyen ligandumot tartalmazó aminosavszármazékokra terjesztettük ki.

Modellvegyületként a ligandum glicinnel, ill. hisztidinnel képezett származékait állítottuk elő oly módon, hogy az aminosavak karboxilcsoportjához kapcsoltuk a bisz(2-piridil)-metil-amin aminos csoportját. A glicin nem rendelkezik oldallánccal, ezért csak az aminos csoportja vehet részt a fémion koordinálásában, míg a hisztidinszármazék esetében az imidazolil oldallánccal a komplex kialakulásában játszott szerepére voltunk kíváncsiak.

A bisz(2-piridil)-metil-amin az irodalomban közölt eljárás alapján állítottuk elő, az aminosavak és a ligandumok összekapcsolására pedig (irodalomban még nem közölt vegyületek) a peptidkémiai alkalmazott különféle oldatfázisú kapcsolási eljárásokat alkalmaztuk és hasonlítottuk össze. A vegyületek komplexképző sajátságát Cu(II)-, Ni(II)- és Zn(II)ion jelenlétében potenciometriásan, spektrofotometriásan, NMR és ESR-spektroszkópia alkalmazásával vizsgáltuk, és az eredményeket a következőkben foglaljuk össze:

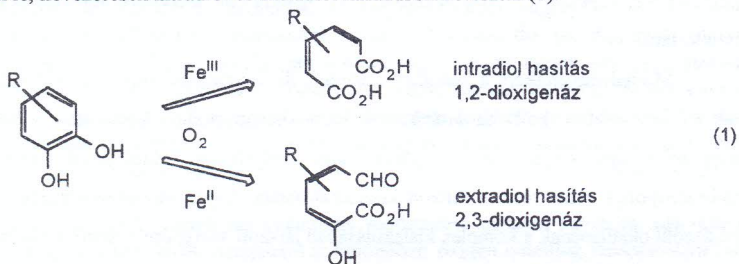
Mindkét származék esetében a bisz(2-piridil)rész fémmegkötő képessége kisebb, mint a bisz(2-imidazolil)részé. Az  $[MLH]^{3+}$  összetételű komplexek stabilitása az Irwing-Williams sornak megfelelően  $[CuLH]^{3+} > [NiLH]^{3+} > [ZnLH]^{3+}$  sorrendben csökken. A terminális aminos csoport horgonycsoportként viselkedik, így magasabb pH esetén mindhárom fémion esetében kialakul a peptidszerű koordináció. A ligandumok Cu(II)ionnal torzult oktaédes geometriájú komplexeket képeznek, míg Ni(II)- és Zn(II)ion esetében ligandumfelesleg esetén az oktaédes komplexek a meghatározóak. Dimer szerkezetek csak a hisztidinszármazék esetében alakulnak ki.

## Réz- és cinktartalmú funkcionális pirokatechin dioxigenáz és oxidáz modellek vizsgálata

Kaizer József, Pap József és Speier Gábor

MTA Petrolkémiai kutatócsoport, Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék

Az aromás gyűrű nagy delokalizációs energiája miatt az aromás vegyületek igen stabilisak, ennek ellenére léteznek olyan mikroorganizmusok, amelyek enyhe körülmények között az aromás gyűrűt lebontják. A pirokatechin dioxigenázok vas(II)- és vas(III)tartalmú enzimek, melyek katalizálják a pirokatechin származékok oxidatív gyűrűbontási reakcióit a megfelelő dikarbonilvegyületté. Az enzimkatalizált reakciókban a gyűrűbontás kétféle mechanizmus szerint játszódik le, nevezetesen intradiol és extradiol hasadáson keresztül (1).



Mivel a szubsztrátum inaktív a dioxigénnel szemben, érdemesnek gondoltuk megvizsgálni, hogy az enzim és ezen belül a fém miként fejt ki hatását az oxigénezési reakcióban. Ennek érdekében egyszerű redox- (Cu(II)) és nem redoxaktív fémtartalmú (Zn(II)) modellvegyületek előállítását és a megfelelő enzimhez hasonló reakciók kidolgozását tűztük ki.

A réz(II)- és cink(II)komplexek szintéziséhez ligandumként 3,3'-imino-bisz(N,N-dimetil-propil-amin)-t (idpaH) és 1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolint (indH), szubsztrátumként 3,5-di-*tert*-butil-pirokatechin-t (DBCatH<sub>2</sub>) használtunk fel. A következő komplexeket állítottuk elő: [M(DBCat)(idpaH)], [M(DBSQ)(ind)] (M = Cu(II), Zn(II)). A komplexek szerkezetének meghatározása elemanalízis (C, H, N) és spektroszkópiai módszerek (IR, UV-VIS) felhasználásával történt.

A komplexek előállítása és jellemzése után vizsgáltuk dioxigénnel való reakcióikat és a katalitikus aktivitásukat a megfelelő szubsztrátum oxigénezési reakciójában. A reakciók nyomkövetése volumetrikus és spektroszkópiai (UV-VIS) módszerekkel történt. A réz- és cinkkomplexek reaktivitásának összehasonlításáról és a javasolt mechanizmusokról az előadásban részletesen beszámolunk.



# Új hárommagvú rézkomplexek előállítása és szerkezetük vizsgálata

Pintér Zs.<sup>a</sup>, Speier G.<sup>a</sup>, M. Giorgi<sup>b</sup>, M. Réglier<sup>b</sup>

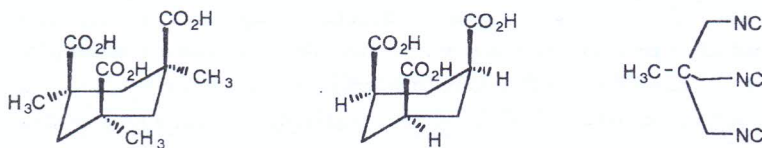
<sup>a</sup>Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, 8200 Veszprém, Wartha V. utca 1

<sup>b</sup>Laboratoire Bioinorganique Structural, Faculté des Sciences et Techniques de St. Jérôme Université d'Aix-Marseille III., avenue Escadrille Normandie-Niemen, Case 432, 13397 Marseille Cedex 13, France

Biológiai rendszerekben a kémiai reakciók legnagyobb része katalizátorok (enzimek) jelenlétében megy végbe. Ezen különleges tulajdonságú fehérjék bizonyos hányada aktív centrumában egy vagy több fémiont tartalmaz. Szerkezetük illetve működési mechanizmusuk tanulmányozása azonban a nagy molekulatömeg miatt körülményes illetve nérmely esetben lehetetlen. Ezért szükségessé vált ezen bonyolult szerkezetű molekulák aktív centrumának modellezése, amely magában foglalja a központi fémiont illetve fémionokat valamint azok koordinációs övezetét, ahol a kémiai reakció ténylegesen lejátsszódik.

Kutatásaink fő célja a három rézatomot tartalmazó aktív centrummal rendelkező enzimek mint pl. a partikuláris metán monooxygenáz, az ammónia monooxygenáz vagy az aszkorbát oxidáz vizsgálata illetve azok szerkezeti és működési modelljeinek előállítása [1].

Jelen munkánk folyamán előállítottunk néhány hárommagvú réz(I)- és réz(II)-komplexet az 1. ábrán látható ligandumok segítségével. Ezen modellvegyületeket különféle spektroszkópiai módszerekkel (IR, NMR, ESR, UV-Vis), mágneses szuszceptibilitás mérésekkel valamint röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározási módszer segítségével vizsgáltuk, melyek eredményei az előadásban részletesen bemutatásra kerülnek.



I. ábra

## Irodalom:

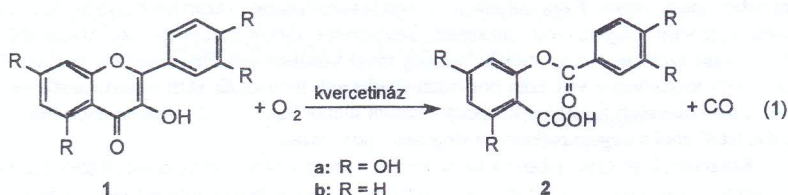
- [1] Nguyen, H-H. T.; Shiemke, A. K.; Jacobs, S. J.; Hales, B. J.; Lidstrom, M. E.; Chan, S. I. *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 14995-15005.

### 3-Hidroxi flavonok báziskatalizált oxigénezési reakcióinak vizsgálata

Baloghné Hergovich Éva<sup>a</sup>, Kaizer József<sup>a</sup> és Speier Gábor<sup>b</sup>

<sup>a</sup>MTA, Petrolkémiai Kutató Csoport, <sup>b</sup>Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék,

A kvercetin 2,3-dioxigenáz réztartalmú metalloenzim, amely a rutin kvercetin komponensét bontja le. Feltételezik, hogy a kvercetin (1a) a 3-OH és 4-C=O csoportjával koordinálódik a rézionhoz és így degradálódik a heterociklusos gyűrű, depszidet (aromás hidroxikarbonsav észtert, 2a) és szén-monoxidot adva (1).<sup>1</sup>



A korábbi kutatásaink során előállított vegyesligandumú flavonoláto-réz(I)- és réz(II)-komplekek dioxigénnel való reakcióinak tanulmányozása<sup>2,3</sup> mellett a mechanizmusok összehasonlítása céljából megvizsgáltuk a 4'-szubsztituált 3-hidroxi-flavonok (1b) báziskatalizált oxigénezését is.

Fém kálium és 4'-szubsztituált 3-hidroxi-flavon reakciójával a megfelelő kálium-flavonolát sóhoz jutottunk. Az előállított modellvegyületek dioxigénnel reagálva (DMF) termékként 4'-szubsztituált kálium-O-benzoil-szalicilátot és szén-monoxidot adtak. A reakciókinetikai méréseket (UV-VIS) elvégezve megállapítottuk, hogy a folyamat mindkét reagensre nézve elsődrendű és a Hammett egyenletre is jó korrelációt találtunk ( $\rho = -0,87$ ). A reakciókinetikai és ciklikus voltametriás mérések eredményei alapján javaslatot tettünk a folyamat mechanizmusára, amelyről az előadásban részletesen beszámolunk.

1. D. W. Westlake, G. Talbot, E. R. Blakely and F. J. Simpson, *Can. J. Microbiol.*, 1959, **5**, 62.
2. É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer and G. Speier, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **256**, 9.
3. É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner and L. Zsolnai, *J. Inorg. Biochem.*, 1997, **67**, 75.

## A cisz-pentacin és homológ $\beta$ -aminosavak réz(II)komplexeinek ESR-spektroszkópiai vizsgálata

*Plánkáné Szabó Terézia (József Attila Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszék)*

*Rockenbauer Antal (MTA Központi Kémiai Kutatóintézet)*

*Fülöp Ferenc (Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem Gyógyszerkémiai Intézet)*

*Korecz László (MTA Központi Kémiai Kutatóintézet)*

*Kovács Anita (József Attila Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszék)*

A cisz-2-amino-ciklopentán-karbonsav (cisz-pentacin) gombaölő sajátsága - a *Candida Albicans* ellen hatékony - mintegy 10 éve ismeretes, és igen nagy érdeklődést váltott ki a biológiai és biokémiai szakirodalomban. Réz(II)komplexeinek vizsgálatáról eddig egyetlen közlemény jelent meg, és fellelhető még egy korábbi dolgozat, amely a homológ ciklohexán-karbonsav származék komplexképző sajátságaival foglalkozik. E két munka pH-metriás mérések alapján meglehetősen ellentmondásos képet fest a kialakuló komplexek összetételéről és képződési állandóiról, szerkezetükről pedig gyakorlatilag semmit nem mond.

Jelen munkában azokról az eredményekről számolunk be, amelyeket a cisz-2-amino-ciklopentán-, -ciklohexán-, -bicikloheptán-karbonsav, továbbá a transz-2-amino-ciklopentán- és -ciklohexán-karbonsav ligandumok réz(II)komplexeiről ESR-spektroszkópiai módszerrel megállapítottunk. Tízszeres ligandumfeleslegben, 5 mM réz(II) koncentrációnál végeztünk méréseket a pH = 2.5 - 9.5 tartományban (ill. amíg csapadékkiválás nem következett be). A spektrumfelvétel átfolyó rendszerben történt. Az értékelés során a frekvencia meghatározása után a desztillált vízzel töltött mintatartónak a hitelesítő Mn(II)-spektrumot is tartalmazó jelét levontuk a mért spektrumból. A korrigált görbéket ezután 1-4 molekulafajta ESR-spektrumának összegeként írtuk le, egyidejűleg optimalizálva a komplexek ESR-paramétereit és relatív koncentrációját. (A megfelelő spektrumok kiválasztásához felhasználtuk az előzetes pH-metriás méréseink alapján számolt koncentráció-eloszlási görbét is.)

Megállapítottuk, hogy ezek az aliciklusos  $\beta$ -aminosavak az alifás származékokkal, pl. a  $\beta$ -alaninnal ellentétben nem képeznek trisz-komplexeit, sőt a vizsgált transz-2-amino-cikloalkán-savak esetében a bisz-komplex kialakulása sem mutatható ki, pH = 5 és 6 között csapadékkiválás következik be. A cisz-2-amino-ciklopentán- és ciklohexán-karbonsav esetében a  $[\text{CuL}_2]$  komplex semleges és gyengén lúgos oldatban domináns, míg a bicikloheptán származék esetében ez utóbbi molekula kialakulása gátolt. Valamennyi ligandummal képződik a  $[\text{CuLH}]^{2+}$  és  $[\text{CuL}]$  komplex. További molekulafajták (pl. deprotonált komplexek) nem mutatottak ki.

A legérdekesebb megállapítás a  $[\text{CuL}_2]$  komplex szerkezetéről tehető. Spektruma két molekulafajta szinképeinek összegeként írható le, amelyek koncentrációaránya a hibahatáron belül állandó. Mindkét izomer esetén 2 N-atom ekvatoriális kötődése valószínűsíthető, így bizonyára a cisz- $\text{N}_2\text{O}_2$  és transz- $\text{N}_2\text{O}_2$  ekvatoriális koordináció egyensúlya valósul meg. A cisz-izomer, amelynek ESR-paramétereit erős rombos torzulásra utalnak, nagyobb arányban alakul ki.



## A réz(II) - glicil-l-hisztidin egyensúlyi rendszer ESR-spektroszkópiai vizsgálata

*Plánkáné Szabó Terézia és Nagy Nóra*  
(József Attila Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszék)  
*Rockenbauer Antal és Korecz László*  
(MTA Központi Kémiai Kutatóintézet)

A glicil-l-hisztidinnek vizes oldatban kialakuló komplexeit vizsgáltuk ESR-spektroszkópiai módszerrel. Az átfolyó rendszerben fölvetett, átfedő spektrumokat a közelmúltban kifejlesztett értékelő program segítségével fölbontottuk az egyes molekulafajták szinképeire, egyidejűleg optimalizálva a komplexek ESR-paramétereit és relatív koncentrációját. Tisztázni kívántuk a rendszerben képződő komplexek összetételét és koncentráció-eloszlását, valamint a kialakuló molekulafajták ESR-paramétereinek ismeretében célul tűztük ki szerkezeti jellemzésüket, mivel a vonatkozó irodalom meglehetősen ellentmondásos.

Az ekvimoláris oldatban és hússzoros ligandumfeleslegben a pH = 2.5 - 12 tartományban fölvetett harminchárom spektrum értékelése alapján megállapítottuk, hogy ilyen körülmények között az egyensúlyi rendszer igen jól leírható a következő ESR-aktív komplexek figyelembe vételével:  $[\text{CuLH}_2]^{3+}$ ,  $[\text{CuLH}]^{2+}$ ,  $[\text{CuL}]^+$ ,  $[\text{CuLH}_1]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_3]$ ,  $[\text{CuLH}_1(\text{OH})]^-$ ,  $[\text{CuL}_2]$  és  $[\text{CuL}_2\text{H}_1]$ . A mért és számított spektrumok jól egyeznek, az egyes molekulafajták ESR-paramétereinek szórása kicsi.

A mono-komplexek közül a legsavasabb tartományban a karboxilátcsoport kötődésével alakul ki a  $[\text{CuLH}_2]^{3+}$ , amelyben a monomer egységek oligomerekké alakulása valószínű. A pH növekedtével e molekulákat a  $[\text{CuLH}]^{2+}$ , majd a  $[\text{CuL}]^+$  komplex részecskéi váltják föl, paramétereik változása jelzi az amino-N és a peptid-O, illetve az amino-N, deprotonált peptid-N és a karboxilát-O ekvatoriális kapcsolódását, az egyszerű dipeptidek analóg komplexeihez hasonlóan. A  $[\text{CuLH}_1]$  komplexben a 3N okozta superhiperfinom-felhasadás bizonyítja, hogy a protonját veszített, így koordinációra alkalmassá vált imidazol-N kiszorítja az ekvatoriális helyzetből a karboxilát-O atomot, utóbbi axiális kapcsolódása valószínű. A lúgos tartományban bekövetkezik az ekvatoriális vízmolekula deprotonálódása, kisebb mennyiségben a  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_3]$ , nagyobb arányban a monomer vegyes hidroxó komplex kialakulása.

A bisz-komplexek eltérő protonáltsága nem tükröződik ESR-paramétereikben, azok a hibahatáron belül megegyeznek. Ez arra utal, hogy a koordináció módja mindkét molekulafajtában ugyanaz. Spektrumuk mint összegspektrum írható le: egy három, illetve egy négy ekvatoriálisan kötődő N-atomot tartalmazó izomer spektrumának superpozíciójaként. Mindezek alapján valószínű, hogy a bisz-komplexekben a koordináció módja az egyszerű dipeptidek  $[\text{CuL}_2\text{H}_1]$  komplexeivel analóg egyrészt annyiban, hogy mindkét izomerben megvalósul az első dipeptid erős háromfogú ekvatoriális kötődése, a  $[\text{CuLH}_1]$  komplexhez hasonló szerkezet. A glicil-l-hisztidin esetében az amino-N és a deprotonált peptid-N mellett a harmadik donatoratom az imidazol-N. A második dipeptid mindkét bisz-komplex mindkét izomerjében amino-N és peptid-O atomjával koordinálódik, hasonlóan az egyszerű dipeptidek  $[\text{CuL}_2\text{H}_1]$  komplexeihez. A két izomer abban különbözik, hogy a két utóbbi atom közül melyik kapcsolódik ekvatoriális, melyik axiális pozícióban. A második dipeptid imidazol-N atomja a  $[\text{CuL}_2]$  molekulákban még protonálva van, de protonvesztése után, a  $[\text{CuL}_2\text{H}_1]$  komplexben sem vesz részt a koordinációban.

# Tioétercsoportot tartalmazó peptidok átmenetifém-komplexeinek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata

Bóka Beáta, Várnagy Katalin és Sóvágó Imre

KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen

A peptidok koordinációs kémiáját a fémion sajátosságai mellett elsősorban az oldalláncban található funkciócsoportok befolyásolják. Jelen munkában a tioétercsoport koordinációban való részvételének lehetőségét és a kölcsönhatás jelentős mértékű szelektivitását kívánjuk szemléltetni. A vizsgálatok során szisztematikusan választott, metionintartalmú di- és tripeptidek (GM, MG, GGM, GMG, MGG, MMA, MGM és MMM) réz(II)-, nikkel(II)- és részben palládium(II)-komplexeit tanulmányoztuk pH-metriás, spektrofotometriás, ESR és NMR spektroszkópiás módszerek kombinált alkalmazásával.

Megállapítottuk, hogy a réz(II)- és nikkel(II)-ionokkal való kölcsönhatás során a tioétercsoport csak másodlagos szerepet játszik és valamennyi di- illetve tripeptid esetén a peptidekre általánosan jellemző koordináció valósult meg ( $\text{NH}_2\text{N}^+\text{COO}^-$  illetve  $\text{NH}_2\text{N}^+\text{N}^-\text{COO}^-$  típusú koordinációk). A spektrofotetriás mérések alapján, de csak bizonyos jól meghatározott sztöchiometriai összetételek esetén,  $\text{Cu} \leftarrow \text{S}$  illetve  $\text{Ni} \leftarrow \text{S}$  töltésátviteli folyamatokat is azonosítottunk, amelyek a peptidok aminosav szekvenciájával szoros összefüggésben jelennek meg. Nevezetesen a tioétercsoport koordinációja a  $\text{CuL}$ ,  $\text{CuLH}_{-1}$  illetve  $\text{CuLH}_2$  összetételű komplexekben volt kimutatható N-terminális, közbenső helyzetű illetve C-terminális metionint tartalmazó tripeptidek esetén [1]. Nikkel(II) központi fémion esetén a tioétercsoport gyenge koordinációja csak azon peptidok  $\text{NiL}$  komplexeiben valósult meg, amelyekben az N-terminális aminosav metionin volt, míg a síknégyzetes, dimágneses  $\text{NiLH}_2$ -összetételű részecskékre a ( $\text{NH}_2\text{N}^+\text{N}^-\text{COO}^-$ )-koordináció volt jellemző valamennyi vizsgált peptid esetén.

A palládiumkomplexekkel kapcsolatosan végzett potenciometriás és NMR mérések egyaránt alátámasztják, hogy ezen fémionnal a tioétercsoport az elsődleges fémionmegkötőhely. Ez a komplexek kiemelkedően nagy termodinamikai stabilitását és a szokásostól számottevően eltérő szerkezetek kialakulását eredményezi. Kimutattuk, hogy közbenső vagy C-terminális metionint tartalmazó peptidok esetén az amidnitrogén deprotonálódása és koordinációja már erősen savas közegben, azaz  $\text{pH} \sim 1$  körül bekövetkezik, ami az alábbi kötésmódok kialakulásával értelmezhető: ( $\text{NH}_2\text{N}^+\text{S}$ ) GM és GMG esetén, ( $\text{NH}_2\text{N}^+\text{N}^-\text{S}$ ) GGM esetén. Különösen érdekesek a Pd(II)-GMG rendszerre kapott eredmények, ahol tridentát és monodentát peptidmolekulákat egyaránt tartalmazó bisz-komplexek képződése is valószínűsíthető. Ezen bisz-komplexek további érdekessége, hogy számos kötési izomer jelenlétével számolhatunk, amelyek a tioéter/amino-koordináció pH-függése és az NMR spektrumok alapján viszonylag könnyen azonosíthatók. A bisz-komplexek kialakulását N-terminális metionintartalmú peptidok esetén is kimutattuk (pl. MG és MGG). Ilyenkor azonban az aminosav tioétercsoport részvételével kialakuló hattagú kelátgyűrű a stabilitást meghatározó tényező, és az amidnitrogének csak nagyobb pH értékeken vesznek részt a fémionnal való kölcsönhatásban.

I. K. Várnagy, B. Bóka, I. Sóvágó, D. Sanna, P. Marras and G. Micera, *Inorg. Chim. Acta*, 275, 440 (1998).



# Vanádium indukált amid deprotonálódás oligopeptidekben

*Jakusch Tamás<sup>a</sup>, Buglyó Péter<sup>b</sup> és Kiss Tamás<sup>a</sup>*

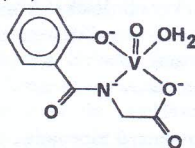
<sup>a</sup> József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék 6701 Szeged Dóm tér 7. Pf 440

<sup>b</sup> Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék 4010 Debrecen Egyetem tér 1. Pf 21

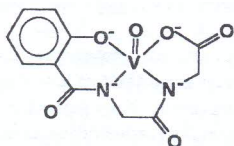
A vanádium számos különböző fiziológiai hatással rendelkező átmenetifém. Az enzimaktivitás szabályzó szerepe a foszfátmetabolizmus reakcióiban utal a vanádium és a peptid oldalláncok közötti kötésre. A vérsérumban a vanádium különböző oxidációs állapotjaiban (III, IV és V) köt az esszenciális transzport fehérjéhez a transferrinhez. Ismert az, hogy a vanádium V oxidációs állapotában oligopeptidekkel kialakított komplexekben a fiziológiás pH tartományban deprotonálódott amidcsoporton keresztül koordinálódnak [1].

Szintetizált ligandumok esetében, és néhány dipeptidnél szilárd fázisban megfigyelték deprotonálódott amid nitrogén koordinációját VO(IV)-hez, de vizes közegben a fémion által indukált amid nitrogén deprotonálódás nem teljesen bizonyított. Az aminocsoport nyilvánvalóan nem megfelelő horgonydonor az oxovanádium(IV) ion számára.

pH-metriás egyensúlyi, valamint oldatszerkezeti vizsgálatok a vizes oldatban létrejövő szalicil-glicin (Salgly) oxovanádium(IV) komplexeiről azt mutatták, hogy a fémion indukált amid nitrogén deprotonálódás pH=4 alatt megkezdődik és az I. komplex a kizárólagosan képződő részecske a fiziológiás pH tartományban [2].



I



II

Az oxovanádium(IV) szalicil-glicin-alanin (Salgly) rendszerben az első amid deprotonálódása hasonló pH játszódik le, mint az előző esetben. Különböző dimerek mellett fiziológiás pH-n kialakul a (O<sup>-</sup>,N<sup>-</sup>,N<sup>-</sup>,COO<sup>-</sup>) koordinációjú részecske (II).

Mindezen eredmények azt mutatják, hogy a fenolát csoport ideális horgonydonor az oxovanádium(IV) indukált peptid-amid deprotonálódásához és koordinációjához.

A vanádium(V) Salgly és Salglyala rendszerek vizsgálata folyamatban van.

## Irodalom

1. K. Elingosson, M. Fritzsche, D. Reather and L. Petterson, *Acta Chim. Scand.*, **48**, 878 (1994); D. Reather, *Inorg. Chem.*, **27**, 4312 (1988).
2. T. Kiss, K. Petrohán, P. Buglyó, D. Sanna, G. Micera, J. Costa Pessoa and C. Madeira, *Inorg Chem.*, **37**, 6789 (1998).

## Köszönetnyilvánítás

Ezt a munkát az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T23776/97) és a Felsőoktatási Kutatás Fejlesztési Program (FKFP 0013/97) támogatta.

## Oxovanádium(IV)-ion kölcsönhatása piridinkarbonsav-származékokkal

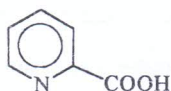
Kiss Erzsébet<sup>a</sup> és Kiss Tamás<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 21.

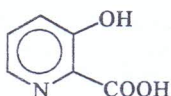
<sup>b</sup> József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440

A piridinkarbonsavaknak, származékaiknak és komplexeiknek számos élettani hatása van [1]. Többek között kimutatták a [biszpikolináto-oxovanádium(IV)]-komplex inzulin-utázó hatását. A komplex hatékonyan csökkenti a vér glükózszintjét, szájon át is bevehető, így megkönnyítheti a cukorbetegség kezelését [2].

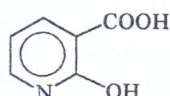
A pikolinsav, 3-hidroxi-pikolinsav és 2-hidroxi-nikotinsav oxovanádium(IV)-ionnal képezett komplexeit tanulmányoztuk pH-potenciometriás, látható és ESR spektrális módszerekkel. Ezzel azt vizsgáltuk, hogy a donorcsoportok eltérő helyzete hogyan befolyásolja a ligandumok fémionmegkötő-képességét.



pikolinsav



3-hidroxi-pikolinsav



2-hidroxi-nikotinsav

Eredményeink azt mutatják, hogy a pikolinsav a piridin-nitrogénatomon és a karboxilátcsoporton keresztül koordinálódva mono- és biszkomplexekeket képez az VO(IV)-ionnal. A VO(IV)-3-hidroxi-pikolinsav és VO(IV)-2-hidroxi-nikotinsav rendszerekben a piridin-nitrogén és a fémion közötti kölcsönhatás szintén jelentős a savas pH tartományban, míg a pH növelésével a fenolos hidroxilcsoport deprotonálódik és a ligandumok szalicilsav-származékként viselkednek, azaz (COO<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>) kötémódú biszkomplexekeket képeznek. A 3-hidroxi-pikolinsav háromfógu koordinációjával a 6–8 pH tartományban egy (N, COO<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>) kötémódú, (VOA)<sub>4</sub> összetételű tetramer komplex keletkezik.

A munka az OTKA 23776/97. számú kutatási pályázat és az Oktatási Minisztérium (FKFP 0013/97) támogatásával készült.

[1] K.A. Idriss, M.S. Saleh, H. Sedaira, M.M. Seleim, E.Y. Hashem, *Monat. für Chemie*, **122**, 507, (1991)

[2] H. Sakurai, K. Fujii, H. Watanabe, H. Tamura, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **214**, 1095, (1995)

## A D-laktobionsav különböző fémkomplexeinek előállítása és szerkezetvizsgálata

*Szorcsik Attila<sup>1</sup>, Jorunn Sletten<sup>2</sup> és Nagy László<sup>3</sup>*

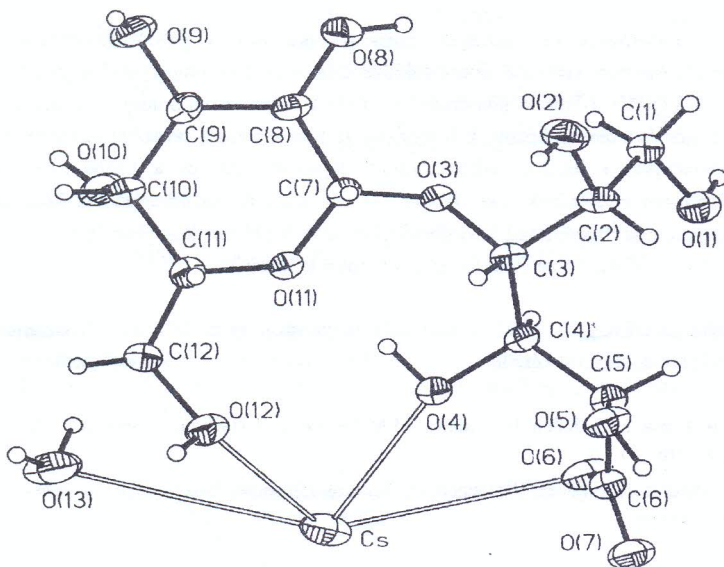
<sup>1</sup>MTA Biokordinációs Kémiai Kutatócsoport, H-6720 Szeged, Dóm tér 7.

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Bergen, Allegt. 41. N-5007, Bergen, Norway

<sup>3</sup>JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, H-6720 Szeged, Dóm tér 7.

A D-laktobionsav (4-O- $\beta$ -D-Galaktopiranozil-D-glukonsav) cézium(I), vas(III), alumínium(III) és di-n-butil-ón(IV) különböző molarányú komplexeit állítottuk elő szilárd formában. A vegyületek összetételét standard analitikai módszerekkel határoztuk meg. A ligandum koordinációs helyeit FTIR és Raman spektroszkópiás módszerrel fedtük fel. Az eredmények a vas(III)- és alumínium(III)komplexek esetében azt mutatták, hogy savas és semleges közegben a fémionok a deprotonált karboxilát és a hozzá  $\alpha$ -helyzetű alkoholos hidroxilcsoportokon keresztül koordinálnak. Lúgos közegben további alkoholos hidroxilcsoportok is deprotonálódnak és résztvesznek a fémionok megkötésében. Ezekben a komplexben a karboxilátcsoport egyfogó ligandumként koordinálódik. A di-n-butil-ón(IV) komplexeket nemvizes közegben állítottuk elő. A termékek FTIR és Raman spektrumai alapján a karboxilátcsoport bidentát típusú koordinációját találtuk. Ezt jól alátámasztotta a komplexek Mössbauer spektroszkópiás vizsgálata is. A komplex 8 tagú, kétféle koordinációs szférájú ónatomot tartalmazó oligomer részecske. Az ESR mérések eredményei szerint a vas(III)komplexek kisebb nagyobb mértékben oligomerizálódnak.

A Cs-lactobionátot sikerült röntgendiffrakciós mérésekre alkalmas egykristály formában előállítani. Az eredmények szerint mindegyik cézium ion négy különböző laktobionáthoz koordinálódik, és így alakul ki a háromdimenziós szerkezet. Egy asszimmetrikus egységbe egy cézium(I)ion, egy laktobionátion és egy vízmolekula tartozik.





## Platina-tallium fém–fém kötés képződésének kinetikája

Bányai István, Fábíán István, J. Glaser (KTH Stockholm), Nagy Péter, Tóth Imre  
Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

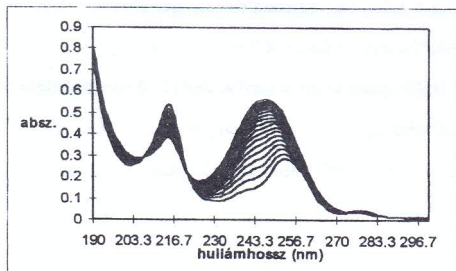
Néhány évvel ezelőtt  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$  és  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_x^{(3-x)-}$  komplexek reakciójával egy új fém–fém kötést tartalmazó vegyületcsaládot állítottunk elő. A komplexek valódi reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződnek, ami újnak számít a fémklaszterek kémiájában.



A különböző  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_x^{(3-x)-}$  komplexekből  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$  hatására négyféle kétmagvú komplex ( $m=1; n=1-4; \text{I-IV}$ ) keletkezik és egy hárommagvú komplex ( $m=2, n=2; \text{V}$ ) is létrejehet. Mindegyik komplex tartalmaz egy (ill. két)  $-\text{Pt}(\text{CN})_3$  egységet, és a platina- és a tallium-atomok között kialakuló kötés "csupasz", azaz nincs hídligandum a két fémcentrum között. Az (I-V) komplexek közttermékek tekinthetők a  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  és  $\text{Tl}^{\text{I}}$  végtermékekhez képest, amelyek sötétben és szobahőmérsékleten nem képződnek, de fény illetve melegítés hatására irreverzibilis redoxi reakció megy végbe, pl.:  $(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})^- \rightarrow \text{Pt}(\text{CN})_6^{2-} + \text{Tl}^+$ .

A klaszterek képződése során a síknégyzetes szerkezetű  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$  komplexből oktaédres szerkezetű komplex keletkezik, a platina koordinációs száma 6-ra, oxidációs száma pedig +3-ra változik. Ehhez két alapvető változásnak kell bekövetkeznie: (1) egy 1-elektronos redoxi reakció során a platina és a tallium közt kialakul a fém–fém kötés, (2) axiálisan még egy  $\text{CN}^-$  ligandum koordinálódik a platina centrumhoz. Ennek az összetett reakciónak a kinetikai egyenletét és mechanizmusát vizsgáljuk.

Az egyensúlyi rendszerben  $\text{pH} \geq 5$ -nél csak  $(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})_3^{3-}$  keletkezik, így ezen komplex (IV) képződését tanulmányoztuk. A reakció spektrofotometriásan követhető. A  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ -nak és a klaszternek eltérő, jól mérhető elnyelése van a 200–280 nm közötti tartományban. Tipikus spektrális változásokat mutat az ábra.



A "nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok" módszerével meghatároztuk a rendűségeket, a képződés sebességi egyenletét:

$$\frac{d[\text{IV}]}{dt} = k \cdot [\text{Tl}(\text{CN})_4^-] \cdot [\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}] \cdot [\text{CN}^-]$$

Mechanizmus javaslatot teszünk ennek értelmezés.

## Redoxi és szubsztitúciós reakciók kinetikai vizsgálata

Simándi László

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Budapest

A gyors reakciók kinetikai vizsgálatának kb. 20 éve ismert sokféle módszere közül a legtöbb ma már csak kuriózumnak számít és felhasználására alig kerül sor. Nagyon ritka például a relaxációs módszerek alkalmazása, pedig ezekhez fűződnek a 60-as évek hőskorának legjelentősebb kinetikai mérései (pl. a  $H^+ + OH^-$  reakció). A folyamatos áramlás módszere alig használatos, de változatlanul kiterjedten alkalmazzák a stopped-flow spektrofotometriát, amelynek anyagigénye rendkívül alacsony és költséges biológiai minták esetén is elfogadható. A fejlesztések a méréshez szükséges oldattérfogat csökkentése, valamint az egyidejű gyors spektrumfelvétel irányában történtek. A diódasoros detektorok alkalmazása lehetővé teszi a reagáló oldat spektrumának követését akár néhány ms-os időközökben is. A nagynyomású stopped-flow készülékek kifejlesztése lehetővé tette az aktiválási térfogatok meghatározását, amelyek a reakciómechanizmus tisztázásához hasznos módon járulnak hozzá. A gyorsuló áramlás módszerénél (accelerated pulsed flow, APF) a reagáló elegyet a spektrofotometriás követés céljából az áramlás irányában világitják át. Ez az elrendezés a holtidő jelentős csökkentéséhez vezetett. A kétfokozatú stopped-flow berendezés első keverőkamrájában kialakítható a rövidéletű közbenső termék, amelynek reakcióit a második fokozatban betáplált reaktánsal vizsgálhatjuk. A quench stopped-flow készülékben spektrofotometriásan nem követhető reakciók vizsgálhatók kémiai vagy fizikai megállítás és hagyományos analitikai módszerek segítségével.

Ezzel együtt az áramlásos módszerekre jellemző holtidő még mindig korlátot jelent. E korlát a reakcióelegyben végzett fotokémiai gerjesztés (fotodisszociáció kiváltása, fotolízis) révén átléphető és a mérhető sebességek határa több nagyságrenddel is növelhető. A fotokémiai aktiválás azonban nem alkalmazható tetszőleges rendszerekben.

Az előadásban bemutatjuk a felsorolt fejlesztéseket és alkalmazásukat a szubsztitúciós és redoxi reakciók köréből vett példákon illusztráljuk.



## Reaktív köztitermékek egyszerű szervesetlen vegyületek redoxireakcióiban

*Fábián István, Lente Gábor, Nemes Attila, Tóth Zsuzsanna*

*Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervesetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

Számos egyszerű szervesetlen vegyület és ion vizes fázisú redoxireakciója összetett kinetikai sajátságokat mutat. A legtöbb esetben e reakciók sztöchiometriája kinetikailag kontrollált, azaz az esetleges egyensúlyi helyzetet, a képződő termékek abszolút és relatív koncentrációját az egymással versengő reakcióutak egymáshoz viszonyított kinetikai súlya határozza meg. Gyakran figyelhetők meg e rendszerekben kinetikai visszacsatolás, autokatalízis és -inhibíció, illetve egzotikus kinetikai jelenségek.

Az összetett sajátságok reaktív köztitermékek képződésével, illetve azoknak egymással és a reaktánsokkal adott további reakcióival értelmezhetők. A kísérleti tapasztalatok leírásához általában többlépéses kinetikai modellekre van szükség. A köztitermékek azonosítása, kinetikai szerepük tisztázása alapvető fontosságú a részletes mechanizmus kidolgozásához. Nehézséget jelent, hogy a fő komponensek (reaktánsok és termékek) mellett kis koncentrációban és viszonylag gyors reakciólépés(ek)ben képződő köztitermékek reakciói gyakran közvetlenül nem, vagy csak speciális kísérleti módszerekkel követhetők.

Az elmúlt mintegy másfél évtizedben a különböző gyorskinetikai eszközök jelentős technikai fejlődésen mentek keresztül. Az új detektálási, adatgyűjtési és -feldolgozó módszerek a korábnál lényegesen jobb minőségű primer kinetikai mérési adatok meghatározását teszik lehetővé. Mindez jelentős mértékben javította a köztitermékek tanulmányozásának feltételeit is. Az előadásban néhány, az oxihalogénvegyületek, a szulfition és az ózon reakcióiból vett példán keresztül mutatjuk be, hogy a különböző kísérleti módszerek kombinálásával az eddiginél megbízhatóbb információk nyerhetők a reaktív köztitermékek sajátságaira vonatkozóan. Ezen új eredmények lehetővé teszik részletes reakciómechanizmusok kidolgozását, és végső soron az összetett reakciók kémiai alapjainak megértését.

## Összetett reakciórendszerek stopped-flow vizsgálata

*Peintler Gábor, Horváth K. Attila, Nagy Andrea, Hoffman Eufrozina, Nagypál István  
József Attila Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék,  
6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.*

Az utolsó két évtized technikai fejlődésének eredménye, hogy az ún. stopped-flow készülékek már nemcsak abszorbanciaarányos jelek rögzítését teszik lehetővé, hanem (majdnem) olyan pontosan lehet magát az abszorbanciát mérni, mint a hagyományos vagy diódasugaras spektrofotométerekkel. A tökéletesített mérőberendezések nyújtotta lehetőségeket azonban egyáltalán nem használják ki a megállított áramlás módszerének alkalmazásaiban. Mind a kalibráció, mind a reakciók vizsgálata során (pszeudo)elsőrendű körülményekre törekszenek és az eltérő feltételek mellett mért görbéket egyenként értékelik ki. Ez egyrészt lehetetlenné teszi a koncentrációk közötti kényszerkapcsolatok korrekt figyelembevételét, másrészt a módszer nem használható bonyolultabb mechanizmusú reakciók vizsgálatára.

Munkacsoportunkban évek óta folynak erőfeszítések arra, hogy a megállított áramlás módszerét olyan reakciókra alkalmazzassuk, amelyekre a hagyományos kiértékelési eljárásokkal nincs lehetőség. Az előadás az eddig elért eredményeket mutatja be négy részletesen vizsgált reakción keresztül:

1. Az aszkorbinsav és a diklorofenol-indofenol közötti reakciót a készülékgyártók gyakran ajánlják kalibrációs célokra, vagyis a készülék holtidejének meghatározására. A klasszikus számítási eljárás — matematikailag nem korrekt levezetésből adódó! — elhanyagolásainak kiküszöbölésével módosított eljárást dolgoztunk ki, amellyel az összes mért görbe *együttesen* értékelhető ki és nem szükséges pszeudoelsőrend alkalmazása.
2. Az egyik legrészletesebben vizsgált "stopped-flow" reakció a vas(III)-monotiocianáto komplex képződése. Szisztematikus egyensúlyi és kinetikai vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a kalibrációhoz javasolt számítási módszerek működnek bonyolultabb reakciók esetén is. Emellett valószínűsítettünk egy szélesebb koncentrációtartományban érvényes mechanizmust is.
3. A tioszulfát – klórdioxid reakció részletes vizsgálatával igazoltuk, hogy a megállított áramlás módszerével mért kísérleti adatok akkor is kiértékelhetők elhanyagolásmentesen, ha jelentős koncentrációban képződnek köztitermékek.
4. A fenti reakciókkal végzett kísérletek egy meghökkenítő tapasztalattal szolgáltak. A készülék "holtideje" egy-egy reakción belül állandó volt minden kísérleti görbére, akkor is, ha két kísérlet között több hónap telt el. Ez az érték azonban reakciónként jelentősen különbözött. A jelenség magyarázatához kezdtük el vizsgálni a réz(II)-bipiridil komplexek képződésének — jelentős irodalmi előzményekkel is rendelkező — kinetikáját. Ezek a vizsgálatok nem várt, és a kísérleti módszer korlátait megmutató eredményekhez vezettek, amelyek az előadás utolsó része mutat be.

## Pirokatechin-származékok reakciója pirofoszfáto-mangán(III) komplexszel. Kinetika és mechanizmus

*Bozor Imre és Simándi László*  
*MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet, Budapest*

Csoportunk korábbi, mangánvegyületekkel foglalkozó kutatásai folytatásaképpen vizsgáltuk a pirokatechin és az 1,2-dihidroxí-3,5-benzoldiszulfonsav dinátriumsója (Tiron) pirofoszfáto-mangán(III) komplexszel történő oxidációját.

A reakciók előrehaladását spektrofotometriásan követtük stopped-flow készülék segítségével az 1,0 és 5,5 közötti pH-tartományban. A reakciók sebességétől függően megfigyeléseink időtartama 50 ms és 2,0 s között változott. Az egymást követő spektrumok szerint a Tiron a kinon-származékává oxidálódott, majd a termék oligomerek képződése közben fogyott. A Tiron nagy feleslegének alkalmazásakor pszeudoelsőrendű kinetikát tapasztaltunk. A másodrendű reakciósebességi állandó jelentős, maximumgörbe szerint változó pH-függést mutatott, melyből arra következtettünk, hogy a reakcióban három, különböző reaktivitású Mn(III)-komplex vesz részt. Az általunk feltételezett mechanizmus szerint a három Mn(III)-komplex egymással sav-bázis típusú egyensúlyban van, s a redoxireakció ezek mindegyikére nézve elsőrendű. A pH-függő látszólagos másodrendű sebességi állandó a következő kifejezéssel írható le:

$$k = \frac{k_1[\text{H}^+]^2 + k_2K_1[\text{H}^+] + k_3K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2}$$

ahol  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  az egyes Mn(III)-komplexekkel végbemenő reakciók sebességi állandója,  $K_1$  és  $K_2$  pedig a deprotonálódási egyensúlyokra felírható egyensúlyi állandók.

A pirokatechin oxidációja gyorsabban megy végbe és a sebességi állandó pH-függése itt is jelentkezik.



## Halogeno-komplexek fotoindukált reakciói fordított micellában

*Horváth Ottó, Marosvölgyi Tamás, Vörös József  
Veszprémi Egyetem, Általános és Szerveetlen Kémia Tanszék  
8201 Veszprém, Pf. 158, E-mail: otto@vegic.sol.vein.hu*

Néhány ionos felületaktív anyag nemcsak vizes, hanem aprotikus, apoláris oldószerben is oldódik ún. fordított micellákat létrehozva. Ezekben a képződményekben a poláros hidrofíl fejcsoportok képezik a micella magját, míg a hidrofób szénhidrogénlánc az oldószerfázis felé helyezkedik el. A micella magjába ismert mennyiségű vizet, vizes oldatot vihetünk be. Ez a felületaktív anyag ellenionjával, ill. más, szintén hozzáadott reagenssel olyan kölcsönhatásba léphet, melyhez e mikroheterogén környezet különleges körülményeket biztosít. A magban oldott vegyület olyan vizes mikrofázisban található, melyben a vízmolekulák viselkedése is jelentősen eltér a homogén vizes oldatban tapasztaltaktól. Ezekben a vizes mikrofázisokban számos olyan fotokémiai reakció tanulmányozható folytonos besugárással és ns időfelbontású villanófény-fotolízissel, melyet eddig csak homogén rendszerben vizsgáltak.

Ha hexadecil-trimetil-ammónium-bromidból (CTAB) kloroformban vagy diklórmetánban előállított fordított micellába  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  vagy  $\text{Sb}^{3+}$  ionok vizes oldatát juttatjuk, kinetikailag labilis bromo-komplexeket kapunk, melyek koordinációs száma függ a víz/tenzid aránytól. E komplexek ibolyántúli besugárzása LMCT redoxireakciót eredményez. A foto-indukált folyamat egyik végterméke a  $\text{Br}_3^-$  ion, amely képződésére vonatkozó kvantumhasznosítás közel lineárisan csökken a víz/tenzid arány növekedésével mindhárom vizsgált rendszerben. Ez arra utal, hogy a koordinálódó vízmolekulák drasztikusan csökkentik a fotoindukált redoxireakciók hatékonyságát.

Nátrium-bisz(2-etil-hexil) szulfoszukcinát (AOT) izooktánban ugyancsak fordított micellákat képez. Jodo-merkurát(II) komplexek vizes oldatát juttatva ebbe a rendszerbe szintén lehetőség nyílik annak vizsgálatára, miként befolyásolja e mikrokörnyezet a komplexképződési egyensúlyt és a fotoindukált LMCT reakciót. Ekkor az elsődleges fotokémiai lépésben  $\text{Hg(I)}$  és  $\text{I}^{\cdot}$  gyök képződik. Utóbbi a szabad  $\text{I}^-$  ionokkal  $\text{I}_2^-$  gyökianiont alkot. Összehasonlítva a homogén vizes oldatban tapasztaltakkal, ugyanolyan lokális jodidkoncentráció mellett sokkal kisebb a tetrajodo-komplex képződésére vonatkozó egyensúlyi állandó, továbbá a dijodid ( $\text{I}_2^-$ ) képződése sokkal kisebb sebességi állandóval valósul meg. E jelenségek a micella ionos kettősrétegének hatásával értelmezhetők.



## Ritkaföldfém komplexek gyakorlati alkalmazásai

*Brücher Ernő*

*KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

Az elmúlt három évtized során a ritkaföldfém vegyületek gyakorlati alkalmazása a modern ipar és technika sokféle területén elterjedt. A ritkaföldfém-tartalmú keménymágnesek, katalizátorok, foszforok, szcintillátorok, lézerek, piezoelektromos anyagok vagy a még kutatás-fejlesztés szintjén álló magashőmérsékletű szupravezetők és hidrogén-tároló ötvözetek, stb., újabb lehetőségeket teremtenek a technikai fejlesztés számára.

A ritkaföldfémek komplexei az elemek elválasztása során váltak fontossá, majd felfedezték a shift reagensként és biológiai próbakként történő alkalmazásukat.

Az orvosi diagnosztikában és terápiában mintegy 15 éve kezdődött a ritkaföldfém komplexek alkalmazása. A legsikeresebb terület a gadolinium-tartalmú poliaza-polikarboxilát komplexek proton relaxáció sebességet növelő, kontrasztanyagként történő alkalmazása a mágneses rezonanciás képalkotás során. A hasonló, fehérjékhez kötött  $^{90}\text{Y}$ -komplexekkel rákos betegeket gyógyítanak. Az Eu-komplexek kedvező lumineszcenciás sajátságai alapján immunanalitikai módszerekkel rendkívül kis mennyiségű biológiai szempontból fontos vagy a környezetvédelem számára érdekes anyagokat határoznak meg. Inkább a kutatás-fejlesztés szintjén vizsgálják néhány fémion, a pH és a hőmérséklet sejten belüli meghatározásának a lehetőségét ritkaföldfém komplexek alkalmazásával.

## A Ln(DOTA)<sup>-</sup> komplexek szerkezete savas közegben. A protonált Gd(HDOTA)(H<sub>2</sub>O) komplex vízcseré sebessége

*Szilágyi Erika<sup>a</sup>, Tóth Éva<sup>b</sup>, Brücher Ernő<sup>a</sup>, Merbach E. André<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

*<sup>b</sup>Lausanne-i Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Lausanne*

A Ln(DOTA)<sup>-</sup> komplexek protonálódásának fontos szerepe van a proton katalizissal lefolyó disszociációjuk során (H<sub>4</sub>DOTA=1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7,10-tetraecetsav). A protonált Ln(HDOTA) komplexek sajátosságai a 0.01-1.0M H<sup>+</sup> koncentráció tartományban tanulmányozhatók, mivel disszociációjuk nagyon lassú. A Ln(DOTA)<sup>-</sup> komplexek protonálódási állandóinak értéke 10 körüli ( I=2.0M, 5°C ).

A La(DOTA)(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> és Y(DOTA)(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> <sup>1</sup>H-NMR spektrumában az acetát metilén protonok jele protonálódás hatására a nagyobb frekvenciák irányába tolódik el, míg a gyűrű metilén proton jelek helyzete gyakorlatilag nem változik. Az Eu(DOTA)(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> és Eu(HDOTA)(H<sub>2</sub>O) abszorpciós spektruma megegyező, vagyis az Eu<sup>3+</sup> ionok közvetlen környezete protonálódáskor nem módosul. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a protonált komplexekben a karboxilátsoport nemkötő oxigén atomjai protonálódnak. Protonálódáskor a komplexeknek az NMR spektrumokban tükröződő merev szerkezete csökken és mind a karboxilátsoportok mozgékonyasága, mind a gyűrű etilének konformációja változásának sebessége nő.

A Gd(DOTA)(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> komplex <sup>17</sup>O-NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgált vízcseré sebessége protonálódás hatására határozottan csökken. Ez az eredmény megerősíti azokat a korábbi tapasztalatokat, melyek szerint a Gd<sup>3+</sup>-komplex negatív töltésszámának a csökkenése a vízcseré sebességének a csökkenését eredményezi.

## A gadolinium(III) DTPA és DTPA-származékokkal képződő komplexei és az endogén $\text{Cu}^{2+}$ - és $\text{Zn}^{2+}$ -ionok közötti cserereakciók kinetikája.

*Sarka Lajos, Burai László és Brücher Ernő*

*KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

Az orvosi diagnosztikában alkalmazott mágneses rezonanciás képalkotás során legelterjedtebben a  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  komplexeket használják kontrasztanyagként, a protonok relaxációsebességének növelésére. A komplex kinetikai stabilitása alapvető fontosságú az elhanyagolható toxicitása szempontjából, amit az endogén  $\text{Cu}^{2+}$ - és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionokkal lefolyó cserereakciók sebességével jellemeztünk. A reakciók döntően a  $\text{Cu}^{2+}$ - és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionok  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  komplexeken történő közvetlen támadásával folynak le és  $\text{pH} > 4,5$  esetében sokkal gyorsabban mennek végbe mint a komplex proton katalizált disszociációja. A kapott sebességi állandók értékelemzésére egy olyan köztitermék képződését és a reakciók sebességmeghatározó lépésében játszott fontos szerepét feltételeztük, melyben a támadó  $\text{Cu}^{2+}$ - vagy  $\text{Zn}^{2+}$ -ionhoz a  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  egyik glicinát fragmentum koordinálódik. A  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  és  $\text{Eu}^{3+}$  között lejátszódó cserereakciót a  $\text{Cu}^{2+}$ - és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionok és glicinnel, illetve ciszteinnel képződő komplexeik is katalizálják.

A szerkezetbe juttatott  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  aránylag gyors kiürülését ( $t_{1/2} = 1,6$  óra) és a testfolyadékokban a  $\text{Cu}^{2+}$ - és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionokkal végbemenő kicserélődését párhuzamos, elsőrendű reakcióknak tekintve megállapítottuk, hogy az injekciózás utáni mintegy 10 órától kezdődően a  $\text{Cu}^{2+}$ - és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionokkal lejátszódó reakcióban elbomlott és a vesén keresztül kiürült  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  mennyiségének az aránya gyakorlatilag állandó. A  $\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$  komplexnek mintegy 1,2 %-a bomlik el és a  $\text{Gd}^{3+}$  döntően  $\text{Gd}^{3+}$ -citrát, a DTPA pedig  $\text{Zn}_i(\text{DTPA})$  ( $i = 1$  vagy  $2$ ) formába kerül, melyek feltehetően ugyancsak a vesén keresztül távoznak a szervezetből.

## A ritkaföldfém lumineszcencia néhány molekuláris és sejtbiológiai alkalmazása

*Matkó János, Vereb György, Bacsó Zsolt és Damjanovich Sándor  
Debreceni Orvostudományi Egyetem, Biofizika és Sejtbiológiai Intézet*

A ritkaföldfémek előnyös lumineszcenciás tulajdonságaik révén számos területen nyertek alkalmazást a biológiában, mint pl. a fehérje, nukleinsav és membrán szerkezet kutatások, valamint immunológiai citolitikus aktivitás tesztek. Ezen vizsgálatokban a ritkaföldfémek következő előnyös tulajdonságait lehet kihasználni:

1.) Mind szabad, mind komplexált formában alkalmasak biológiai objektumok jelölésére közvetlenül, ill. közvetett formában, pl. reaktív csoportokkal ellátott kelátorok segítségével. 2.) Számos szempontból igen előnyös lumineszcenciás tulajdonságokkal rendelkeznek, mint pl. a rendkívül keskeny, vonalas gerjesztési és emissziós spektrum, a hosszú (~ ms) élettartam. Az előbbi szelektív gerjesztést (lézerral is) valamint akár több fluorofór együttes alkalmazását is lehetővé teszi, míg az utóbbi tulajdonság a lassabb rotációk vizsgálatában előnyös, fluoreszcencia depolarizációs mérésekben. 3.) Degenerált elektron-szerkezetüknek köszönhetően ideális donorként használhatók dipól-dipól fluoreszcencia rezonancia energia transzfer vizsgálatokban. 4.) Jól „helyettesítik” a biológiai szempontból igen fontos  $\text{Ca}^{2+}$  ionokat, így előnyösen használhatók kalcium-kötő fehérjék szerkezetének vizsgálatára. 5.) Saját fluoreszcenciájuk kémiaiilag „felerősíthető” a kelátképzőkhöz kapcsolt megfelelő donor csoportokkal (pl. AMCA, cs124), energia transzfer révén, mely mikroszkópiás célokra is alkalmassá teszi őket. A lantanidák közül spektroszkópiás paramétereik alapján a  $\text{Tb}^{3+}$  és az  $\text{Eu}^{3+}$  a leggyakrabban alkalmazott biológiai próbák. Az előadás ezen előnyös tulajdonságok és a széleskörű alkalmazás illusztrálására mutat be egy-két példát a terbium és az eurórium lumineszcencia alkalmazására. A szarkoplazmatikus retikulum membránjában található kalcium ATPáz pumpafehérje kalcium, nukleotid, és egyéb kötőhelyeinek „feltérképezését” sikerült megoldani fluoreszcencia energia transzfer vizsgálatokkal. CTC-vel komplexált terbiumot antitest fehérjékhez kapcsolva, és ezt donorként alkalmazva nitroxid spinjelölővel (akceptor) konjugált antitestekkel együtt az előző módszer segítségével sejt felszíni fehérjék asszociációs viszonyait tudtuk tanulmányozni spektrofluoriméter vagy áramlási citométer segítségével. Erősítővel konjugált cs124-Eu-DTPA vagy AMCA-Eu-DTPA kristályokon végzett idő- és spektrális feloldást egyszerre biztosító digitális képalkotó mikroszkópiás technikával azt találtuk, hogy a fenti próbák számos előnnyel rendelkeznek mikroszkópiás, elsősorban polarizációs vizsgálatok számára. Az Eu-DTPA komplexek szelektív gerjesztése és hosszú élettartama ugyancsak előnyösen használható immunológiai tesztvizsgálatoknál is, mint pl. az általunk is tanulmányozott citotoxikus limfociták általi specifikus sejtölés.



## NMR mágnesezettségátviteli kísérletek és hasznuk a koordinációs kémiában

*Bányai István*

*KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Az NMR spektroszkópia jelenlegi sikerességét annak köszönheti, hogy az egyedi spektrumok bőséges, és egyszerűen kinyerhető információtartalma mellett a jelek – kémiai környezetek – közötti kapcsolatok is észlelhetők. A kémiai környezetek közötti kölcsönhatások mágnesezettség-(gerjesztés-) átviteli formájában jelennek meg. Az utóbbi másfél évtizedben kifejlesztett kétdimenziós, korrelációs technikák az átvitt mágnesezettséget (mind tranzverzális és longitudinális) nem csak detektálják, hanem elkülönítik a kölcsönhatások természete – pl. skaláris csatolás, dipoláris, keresztrelaxáció, cserefolyamatok – szerint.

E korrelációs spektrumok elvi alapjairól és az oldatbeli szerkezetvizsgálatra való alkalmazásuk lehetőségeiről számolok be. Példaként a potenciális kontraszt anyagként alkalmazható lantanoida makrociklu és amino-polikarbonsav komplexek vizsgálatában az utóbbi években történt próbálkozásainkat és eredményeinket mutatom be. A vizsgálatok célja a konformáció és fluxionáltság megállapítása és a relaxivitással való összefüggések feltárása.

## A röntgendiffrakciós módszer lehetőségei és korlátai

*Párkányi László*

*MTA, Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67*

Napjainkban a röntgen-krisztallográfia a molekulák szerkezet felderítésének nagymértékben automatizálható, hatékony eszköze. Alig van kémikus, aki munkája során ne kerülne kapcsolatba ezzel a módszerrel, akár mint közlemények (társ)szerzője, akár mint az eredmények felhasználója. A nagyfokú automatizálhatóság sok kémikust indít arra, hogy laboratóriumában maga is üzemeltessen diffraktómetert. A technikai fejlesztések, a kifinomult számítástechnikai eljárások nagymértékben növelték szerkezetmeghatározások számát (és az elkövetett hibákat).

A folyóiratokra egyre nagyobb számú, röntgen szerkezeteket tartalmazó, kézirat zúdul, ezért azok egyre nagyobb (gyakran pusztán formai) követelményeket támasztanak. Ugyanakkor a vegyész társadalom sokszor kész habozás nélkül megdönthetetlen bizonyítékként elfogadni egy diffrakciós kísérlet eredményeit és az azokból levont következtetéseket. A manapság elfogadott alapvető követelmények fényében nagyon sok régi kristályszerkezet bizonyulhat hibásnak és ez adott esetben megköveteli vagy az adatok újra feldolgozását, vagy pedig akár a kísérlet megismétlését is.

Az előadás az alábbi témaköröket érinti:

1. A röntgendiffrakciós molekul szerkezet-kutatási módszer alapelveinek rövid ismertetése
2. A korszerű röntgendiffrakciós munkával manapság támasztott legfontosabb követelmények
  - A kísérleti munka. A Friedel-törvény korlátai.
  - Az adatok kezelése és korrekciója. Az abszorpció-korrekció jelentősége és lehetőségei.
  - A szerkezet finomítása. Hőmozgás és az atomi rendezetlenség (disorder). A rendezetlenség modellezése.
3. Az eredmények értékelése. Az atomok közötti távolságok látszólagos rövidülése. Korrigálhatók-e a kötéstávolságok? A TLS analízis. A poláris-diszperziós hiba.

# Átmenetifém komplexek röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata

*Bényei Attila*

*Kossuth Lajos Tudományegyetem*

A Kossuth Lajos Tudományegyetem Kémiai Tanszékcsoport Röntgendiffrakciós Szerkezetvizsgáló Laboratóriumában az utóbbi időben meghatározott szerkezeteket mutatjuk be. Különösen a vízdoldható foszfinkomplexek és biológiaiilag is jelentős peptid fémkomplexek területén végeztünk szerkezet-meghatározásokat.

A vízdoldható foszfinok és komplexeik röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatát nagyon megnehezíti, hogy ezekből az anyagokból csak körülményesen lehet egykristályokat előállítani és a képződő kristályok nagyon érzékenyek. Ezt mutatja az is, hogy csak néhány ilyen szerkezet található az irodalomban. Külön nehézséget jelent, hogy a kristályok rövid idő alatt elbomlanak, szétessenek mivel elveszítik a kristály szolvát tartalmukat. Erre a problémára nem jelentett megoldást az alacsony hőmérsékleten történő szerkezet-meghatározás sem mivel a száraz, -70-100 °C-os nitrogén áramban is szétessenek a kristályok. Sikerült olyan viszonylag egyszerű módszert kidolgozni, amellyel ezek az érzékeny anyagok is vizsgálhatók egykristály röntgendiffrakcióval.

Beszámolunk néhány, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken újabban előállított peptid komplex szerkezetéről is.

## Arénszulfonil-azidok szerkezete és palládiumdimerrel szemben mutatott reakciókészsége

Besenyei Gábor, Párkányi László, Foch Isabella, Simándi László

MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézete

Az arénszulfonil-azidok,  $\text{ArSO}_2\text{N}_3$ , mind a szerves kémiában, mind a szervetlen kémiában gyakorta alkalmazott reaktánsok. Szerkezeti jellemzésük azonban, különösen ami a kristallográfiai leírásukat illeti, szinte teljesen hiányzik az irodalomból, bár ilyen adatok segítségével szolgálhatnak kinetikai vizsgálatok eredményeinek értelmezésénél, vagy mechanisztikus elképzelések megerősítésénél illetve kizárásánál. Palládiumdimerek és arénszulfonil-azidok reakciója kapcsán végzett vizsgálataink<sup>1</sup> arra indítottak bennünket, hogy összefüggést keressünk a tanulmányozott arénszulfonil-azidok szerkezeti adatai, valamint preparációs és kinetikai tapasztalataink között.

Egykristálydiffrakciós módszerrel meghatároztuk hat arénszulfonil-azid molekulaszerkezetét [Ar = 4-nitro-fenil-, (a), 4-acetil-fenil-, (b), 4-metoxi-fenil-, (c), 2-nitro-fenil-, (d), 2,4,6-trisz(*i*-propil)-fenil-, (e) vagy ferrocenilcsoport (f)]. Bár az azidcsoporton belüli N1-N2 és N2-N3 távolságokat az arilcsoport szubsztituensei kimutatható mértékben nem befolyásolták, az a-c vegyületek S1-N1 és S1-C3 kötéshossza szisztematikus változást mutatott a Hammett-féle  $\sigma$  értékekkel. Hasonló módon azt tapasztaltuk, hogy a kinetikai vizsgálatokba bevont azidok  $\text{vas},\text{N}_3$  sávjának hullámszáma szintén lineáris összefüggésben van a  $\sigma$  konstansokkal. Így, mivel a Hammett-féle  $\log(k/k_H) = \rho\sigma$  összefüggést érvényesnek találtuk, kimutatható volt, hogy az azidok egyes szerkezeti paraméterei valóban kapcsolatba hozhatók a kinetikai vizsgálatok eredményeivel. A 2-nitro-benzolszulfonil-azidnak a többi azidétól jelentősen eltérő N1-N2 és N2-N3 kötéshosszát, valamint a  $\text{vas},\text{N}_3$  sávjához rendelhető hullámszám kiugróan magas értékét a nitrocsoport és a szulfonilcsoport téren keresztül történő kölcsönhatásá-  
val értelmeztük (field effect).

[1] Isabella Foch, László Párkányi, Gábor Besenyei, László I. Simándi and Alajos Kálmán: Arylsulfonylnitrene and arenesulfonyl azide complexes of palladium  
*J. Chem. Soc., Dalton Transactions* 293-299 (1999)



## Kívülálló-komplexusok

*Böcskei Zsolt, Chinoin RT, 1045 Budapest, Tó utca 1-5.*

Az elmúlt tíz év során munkám nagyobb részét olyan jellegű problémák krisztallográfiai vizsgálatával töltöttem, amelyek valamilyen formában a gyógyszeripari kutatás-fejlesztéshez kapcsolódtak. Ilyen módon nem volt igazi kapcsolat a komplexkémiával. Annak fontosságát más területek szempontjából mégis jól jellemezi az, hogy kívülállóként is több ilyen jellegű problémáival találkoztam.

A fehérjekrisztallográfiai vizsgálatok két döntő fontosságú pontja a kristályosítás és esetenként a kristályok származékolása nehézfémekkel. Elsőként példát mutatok a saját gyakorlatomból arra, hogy a kadmiumion komplexképzése négy fehérjemolekula aminosav-oldalláncaival miként szervezte kristállyá az egyébként használható kristályokat képezni nem hajlandó fehérjemolekulákat. Bemutatom néhány nehézzatommal származékolt fehérje fémionkötőhelyeit, illetve megmutatok néhány általunk is vizsgált metalloproteint, melyekben a koordinált fématomok az adott fehérje működése szempontjából döntő szerepet játszanak.

Kismolekulás vizsgálataink közül a BME Szerves Kémiai Technológiai Tanszékével együttműködésben született eredményeinket mutatom be. E munka a racémátok diasztereomer sóképzésen keresztüli resolválása szerkezeti alapjainak vizsgálatát tűzte ki céljául. Általában a (szerves) racémát bázisok savakkal való elválasztása viszonylag olcsón megoldható, mivel például a  $\theta$ borkősav enantiomerjei nagy mennyiségben állanak rendelkezésre viszonylag olcsón. Ezzel szemben a savak resolválása bázisokkal jóval drágább. E probléma megoldására dolgozták ki Mravik András és munkatársai a racém savak, észterek és alkoholok vegyes fém sókon és komplexeken keresztüli elválasztását. Néhány ilyen komplex szerkezete fényt derített az elválasztás szerkezeti alapjainak egyes részleteire. Egy másik - Kozma Dávid vezette - vizsgálat sorozat megmutatta, hogy alkoholok elválasztása bizonyos esetekben megoldható a közvetítő fémion hiányában is. A vizsgált izostrukturális szerkezetekben a dibenzoil-borkősav változatlan hálózatának üregeit töltötték ki az elválasztandó alkoholok molekulái.

Befejezésül bemutatom néhány olyan hidrogénkötések által összetartott vendég-gazda típusú koronaéter molekula-komplex szerkezetét, melyek vizsgálata az elválasztás hatékonysága szerkezeti alapjainak vizsgálatát célozta

## Szervetlen makrociklusok ön által irányított önszerveződése

*Deák Andrea<sup>ab</sup>, I. Haiduc<sup>b</sup>, L. Párkányi<sup>a</sup>, M. Venter<sup>b</sup>, A. Kálmán<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>MTA, Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67

<sup>b</sup>Babes-Bolyai Tudományegyetem, 3400 Arany János 11, Kolozsvár, Románia

Amikor Jean-Marie Lehn-t a szupramolekuláris kémia területén elért eredményeiért 1987-ben Nobel-díjjal jutalmazták, mindenki számára világossá vált, hogy ez új gondolkodásmód illetve fogalomrendszer bevezetését, elfogadását és elismerését is jelenti egyben. A szupramolekuláris kémia definíció szerint "chemistry beyond the molecules" (kémia a molekulákon túl) amely célul tűzi ki az intermolekuláris kölcsönhatások révén létrejött molekuláris társulások tanulmányozását. A szupramolekuláris kémia ezáltal kapcsolatot teremt a molekuláris biológia és kémia között, lerakván a molekuláris elektronika alapjait is [1].

Célul tűztük ki olyan makrociklus előállítását amely az Sn által irányított önszervező reakciónak az eredménye. A  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  reakciója *N*-nitrozo-*N*-fenil hidroxilammal (L) a  $[\text{Me}_3\text{SnL}]_4$  komplexet eredményezi. Az így keletkezett, 20-atomból álló, új  $\text{Sn}_4\text{O}_8\text{N}_8$  metallomakrociklus négy  $\text{Me}_3\text{Sn}$  és négy  $\text{PhN}_2\text{O}_2$  alegység önszerveződése révén jött létre. A röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásból kitűnt, hogy a rácsban szupermolekula jön létre, amelyet gyenge, másodlagos, C-H $\cdots\pi$  kapcsolatok stabilizálnak. Az ön-makrociklusok a makrociklus alakja, formája, mérete és a legrövidebb kristálytani tengely ( $sa$ ) szerint a kristályrácsban a poliaromás szénhidrogénekre jellemző négy alap-illeszkedést mutatják:  $\beta$  [ $sa(\text{Sn}) < 7.6 \text{ \AA}$ ],  $\gamma$  [ $8.4 < sa(\text{Sn}) < 9.8 \text{ \AA}$ ], 'herringbone' [ $9.8 < sa(\text{Sn}) < 14.5 \text{ \AA}$ ] és 'sandwich herringbone' [ $sa(\text{Sn}) > 14.5 \text{ \AA}$ ]. A fenti besorolás alapján az  $\text{Sn}_4\text{O}_8\text{N}_8$  makrociklus esetében a  $\beta$ -típusú illeszkedés jön létre [2].

[1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.

[2] A. Deák, I. Haiduc, L. Párkányi, M. Venter, A. Kálmán, *Chemistry-A European Journal* (beküldve)

## Intermediates of Carbonylations Catalyzed by Cobalt

*Gyula Pályi and Claudia Zucchi*

*Department of Chemistry, University of Modena and Reggio Emilia Via Campi 183, I-41100*

*Modena, Italy*

“Classical” intermediates of cobalt-catalyzed carbonyls are alkyl- and acylcobalt carbonyls. Some novel developments, including diastereoselective chiral induction will be summarized.

Under polar conditions (e.g. PTC in organic/aqueous systems) ionic derivatives of alkyl- and acylcobalt carbonyls are formed and taking part in the main catalytic pathways. Some examples of the (very few) structures and the reactivity of these complexes will be shown.

Special organic substrates, as some benzylhalogenides yield substantial amounts of  $\eta^3$ -benzylcobalt species. The discovery and catalytic role of these complexes will also be reported.



## Biomimetikus szintézis - koordinációs kémiai szabályozással

Micskei Károly

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

Célul tűztük ki olyan új, átfogó szintézis-stratégia kidolgozását, amely az általában szokásos szintézismódszerekkel szemben semleges, vizes (biomimetikus) közegben is működőképes. A biológiai aktivitásnak a kémiai reakciók számára sok esetben szűk környezetben - várakozásaink szerint - a klasszikus módszerekkel versenyképes, nagyfokú szelektivitással végbemenő szintézismódszerek dolgozhatók ki. Megállapítottuk, hogy alacsony oxidációs állapotú átmenetifém ionok /pl. Cr(II), V(II), Fe(II)/ koordinációs szférájának különböző ligandumokkal történő módosítása biomimetikus körülmények között is hatékony, szelektív reagensek előállítását eredményezi. Ezek működőképességét a szintetikus kémia több területén bizonyítottuk.

Tanulmányoztuk  $[CrL_n(H_2O)_m]$ -komplexek és különböző funkciós csoportok (halogenidek, oxocsoport stb.) reakcióit, amelyek vizes közegben is stabil  $[RCrL_n(H_2O)_m]$  organokróm köztiterméken keresztül játszódhatnak le. Jellemeztük a fémorganikus intermediereket, s megállapítottuk, hogy reaktivitásuk és átlagos élettartamuk függ az alkalmazott ligandumtól. Az organokróm köztitermékek  $[RCrL_n(H_2O)_m]$  reaktív gyökös-karbanionos reakciócentrumok hordozói, így alkalmasak szén-szén kötés kialakítására is. Bizonyítottuk, hogy a Cr(II)-ion koordinációs szférájának sztereogén elemet tartalmazó ligandumokkal (természetes aminosavakkal) való betöltése aszimmetrikus indukciót gyakorol prokirális molekulákra és alkalmas enantioszelektív szintézismegoldásokra.

Az epoxidok a modern szintetikus kémia intermedierjei. Kialakítása szinte kizárólagosan "epoxidálással", olefinek szelektív oxidációjával történik. Kutatásaink során elsőként azt találtuk, hogy lehetőség van redukzív úton, igen enyhe körülmények között epoxidok hatékony kialakítására és felnyitására - koordinációs kémiai úton végzett szabályozással.

A szénhidrátkémiában, az anomer centrumon (C-1) végzett átalakítások - a gyűrű felnyílása - miatt igen nehézkesek. Kísérleti eredményeink alátámasztották, hogy az aktuális halogénszármazékból vizes közegben is kialakíthatók glikozil gyökök és fémorganikus cukorkróm-komplex intermedierek. A képződött intermedierek a C-2 szénatomon elhelyezkedő szubsztituens minőségétől függően eliminációs (glikál) vagy a C-1 szénatomon szén-szén kötés kialakítását (C-glikozid) eredményező reakciókba vihetők.

A morfinkémia területéről véve példát ("natural product" szintézis) megmutattuk egy új molekula szintézisét, valamint a Cr(II) komplexek megfelelő választásával prokirális csoport teljes mértékben diasztereoszzelektív redukcióját.



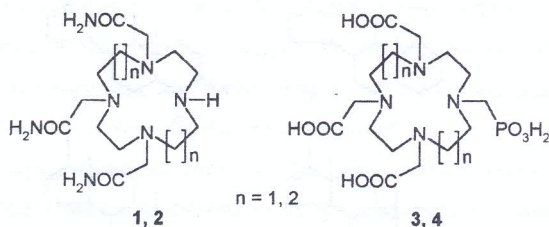
# Poliaza-makrociklusos komplexképzők oldékonyág-kontrollálta regioszelektív szintézise

Lázár István

KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1.  
e-mail: lazar@tigris.klte.hu

A poliaza-makrociklusos vegyületek regioszelektív szintézise napjainkban intenzíven vizsgált kutatási terület, hiszen a különböző, és egymáshoz képest meghatározott sorrendben elhelyezkedő oldalláncok révén a makrociklusos ligandumok eredetileg is meglévő jó komplexképző tulajdonságait és szelektivitását nagy mértékben finomítani lehet. A regioszelektív szintézisek megvalósítására eddig számos eljárást dolgoztak ki, ezek közös jellemzője azonban, hogy a folyamatok általában több szintetikus lépésben játszódnak le, ezen felül meglehetősen nehézkesek és általában költségesek.<sup>1</sup>

Az előadás keretében beszámolunk a regioszelektíven szubsztituált tetraaza-makrociklusos vegyületek egy olyan új szintéziséről, amely során egyetlen szintetikus lépésben és gyakorlatilag kvantitatívan nyerhetők az **1** és **2** vegyületek<sup>2</sup>, amelyekből jó hozammal és egyszerűen megvalósítható folyamatban képződnek a **3** és **4** triacetát-metilénfoszfonát származékok.



**1. ábra** Oldékonyág-kontrollálta folyamatban képződő regioszelektíven szubsztituált ciklén- és ciklámszármazékok

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönet mondunk az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak a kutatáshoz nyújtott anyagi támogatásért (OTKA 023810).

**Irodalomjegyzék:** 1) például: Maillet, M.; Kwok, C. S.; Noujaim, A. A.; Snieckus, V. *Tetr. Lett.* **1998**, *39*, 2659.; Kovacs, Z.; Sherry, A. D. *Synth.* **1997**, 759. 2) Lázár, I. *Tetr. Lett.* **1999**, *40*, 381.

## SZTEROIDOK FUNKCIÓS CSOPORTJAINAK KIÉPÍTÉSE HOMOGÉNKATALITIKUS REAKCIÓKBAN

Skodáné Földes Rita<sup>a)</sup>, Horváth Judit<sup>b)</sup>, Tuba Zoltán<sup>b)</sup>, Petz Andrea<sup>c)</sup>, Kollár László<sup>c)</sup>

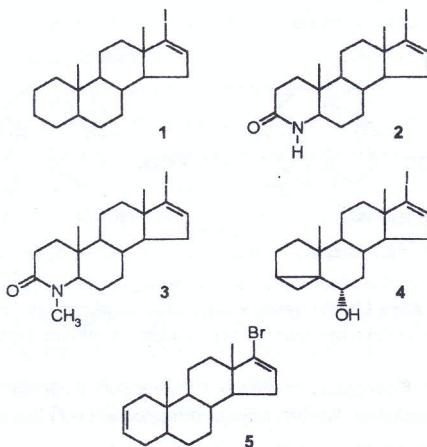
a) Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

b) Gedeon Richter Vegyészeti Gyár RT, 1104 Budapest

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

A különböző átmenetifémeket tartalmazó homogén katalizátorokat már hosszú ideje nem csupán egyszerű modellvegyületek átalakítására használják, hanem — gyakran röviddel az 'alapreakció' felfedezése után — gyakorlati jelentőségű származékok, így szteroidok előállítására is. A szteránvázis vegyületek C=C és C=O kettőskötésének sztereoselektív hidrogénezése, valamint hidroformilezése figyelhető meg már a hatvanas években [1]. A palládium-katalizált — elsősorban szteránvázis enoltriflátokat mint szubsztrátumokat alkalmazó — kapcsolási reakciók felfedezése felhívta a figyelmet a homogénkatalitikus reakciók alkalmazásának további lehetőségeire [2].

Előadásunkban azokról a kb. egy évtizede elkezdett kutatásokról számolunk be, amelyek szteroidok új funkciós csoportjainak kiépítésére irányulnak, elsősorban azok 3-as és 17-es pozíciójában. A különböző homogénkatalitikus kapcsolási (Stille, Heck) és karbonilezési, valamint hagyományos szerves kémiai reakciók (pl. Diels-Alder) egymást követő alkalmazásával olyan alapvetően új szerkezetű vegyületek szintézisére nyílt lehetőség, amelyek klasszikus szintetikus eljárásokkal nem, vagy rossz hozammal állíthatók elő. A korábban alkalmazott, költségesen előállítható enoltriflátok helyett jóval 'tisztább' reakciókat lehetővé tevő jó-d-alkéneket ('jódvinil' származékokat), így elsősorban 17-jód-16-én (1-5), továbbá 6-jód-5-én, 20-jód-20-én szerkezeti egységet tartalmazó származékokat használtunk szteránvázis diének, eninek, vinilaromások, telítetlen aldehidek, karbonsavamidok, észterek, hidrazidok és származékaik előállítására átmenetifém-komplex katalizátorok jelenlétében.

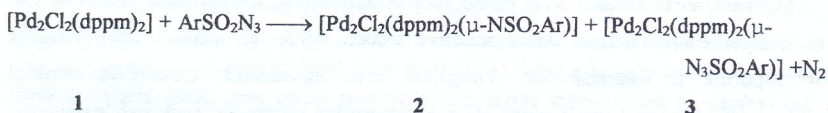


1. R. L. Augustine, in J. Fried, J.A Edwards (Eds.) *Organic Reactions in Steroid Chemistry*, Vol. 1, van Nostrand Reinhold, New York, 1972, pp. 111-144.
2. P. G. Ciattini, R. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 1889.

## Palládiumkomplexek reakciói arénszulfonil-azidokkal. Kinetikai és szerkezeti vizsgálatok

*Foch Isabella, Besenyei Gábor és Simándi László*  
*MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézete, Budapest*

Korábbi vizsgálataink<sup>1</sup> során megfigyeltük, hogy a  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$  komplex arén-szulfonil-azidokkal mutatott reakciója kétmagvú nitrénkomplexek képződésére vezet. A szulfonilcsoporthoz képest *orto*-helyzetű szubsztituens jelenléte esetén a főreakciót azidkomplex kialakulása kíséri.



Ar = 4-tolil-, fenil-, 4-nitro-fenil-, 2-nitro-fenil-, 2-naftil-, 2,4,6-trisz(*i*-propil)-fenil, ferrocenilcsoport.

Kinetikai vizsgálataink során úgy találtuk, hogy a fenti reakció mindkét reaktánsra nézve elsőrendű. Az aktiválási entrópia nagy negatív értéke arra utalt, hogy az aktivált komplex kialakulása jelentős rendezettséget követel meg.

Hasonló kinetikai viselkedést tapasztaltunk a vizsgálatokba bevont további szulfonil-azidok esetében is (Ar = 4-acetil-fenil-, 4-fluoro-fenil-, 4-metoxi-fenil-csoport). A reaktánsok körének célszerű bővítése lehetővé tette egyfajta szerkezet-reakciókészség kapcsolat áttekintését, és ennek során a Hammett-féle  $\lg(k/k_H) = \rho\sigma$  összefüggést érvényesnek találtuk. A reakciókonstans ( $\rho$ ) viszonylag nagy pozitív értéke (1,39) arra utal, hogy a szulfonil-azid elektrofil reaktánsként lép kölcsönhatásba a fémkomplexszel.

Korábbi tapasztalatainkból kiindulva olyan azid reaktánst kerestünk, melynek Pd-dimerrel való kölcsönhatása a **3** azidkomplex kialakulására vezethet. Várakozásunkkal összhangban a 2,4,6-trimetil-benzolszulfonil-azid esetében sikerült ilyen komplex képződését megfigyelni, és a terméket röntgendiffrakciós módszerrel is jellemeztük. Az ugyanezen azidból származtatható nitrénkomplex <sup>1</sup>H-NMR spektruma S-N tengely körüli gátolt rotációra utalt.

[1] Isabella Foch, László Párkányi, Gábor Besenyei, László I. Simándi and Alajos Kálmán:  
Arylsulfonylnitrene and arenesulfonyl azide complexes of palladium

*J. Chem. Soc., Dalton Transactions* 293-299 (1999)



## A donorcsoportok számának és elhelyezkedésének hatása poliimidazol ligandumok átmenetifém-komplexeinek szerkezetére és stabilitására

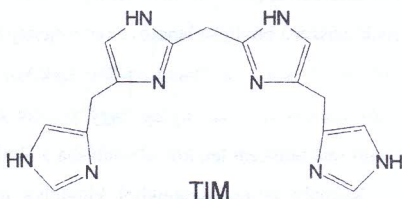
Jancsó Attila, Török Ibolya és Gajda Tamás

JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701. Szeged, Dóm tér 7.

Az imidazol gyűrű számos protein aktív centrumában megtalálható, jelenléte gyakran függ össze fémion-koordinációval. Számos dolgozat tárgya olyan modell-ligandumok előállítása és vizsgálata, melyek szerkezetileg (esetleg funkcionálisan is) jól leírják ezen enzimek aktív centrumát, és világosabbá tehetik az enzimek szerkezete és funkciója közötti összefüggéseket.

Munkánk során számos olyan ligandumot szintetizáltunk, melyekben a változatos számú és elhelyezkedésű imidazol donorcsoportok mellett egyéb, pl. amino-, amid- valamint hidroxilcsoportok is megtalálhatók. Vizsgáltuk ezen ligandumok átmenetifém-ionokkal (cink(II), réz(II)) képzett komplexeinek oldatbeli egyensúlyi viszonyait, azok stabilitását valamint oldatbeli szerkezetüket. A vizsgálatainkhoz pH-metriát, spektroszkópiai- (spektrofotometria, CD, ESR, NMR) valamint röntgendiffrakciós módszereket alkalmaztunk.

A csak imidazol gyűrűket tartalmazó ligandumok esetén, a nitrogének néha meglepően alacsony bázicitása ellenére, rendkívül nagy stabilitású komplexek alakulnak ki a csatolt keiatok stabilizáló hatása révén. Kimagasló stabilitású részecskék képződnek a négy imidazol gyűrűt tartalmazó TIM ligandum (lásd ábra) esetében. Geometriai számításaink szerint a donorcsoportok nem helyezkedhetnek el egy síkban a fémion környezetében, így a komplex csak erőteljes szerkezeti torzulás révén alakulhat ki, melyet a spektroszkópiai adatok is bizonyítanak. Az amino- illetve peptid típusú nitrogéneket tartalmazó ligandumban kétmagvú komplexek képződését is tapasztaltuk, illetve



réz(II)-komplexeiben az imidazol- és aminocsoportok kedvező térbeli elhelyezkedése miatt a peptid nitrogének deprotonálódása meglepően magas pH-n játszódik le. Kellő számú és megfelelő elhelyezkedésű donorcsoport jelenlétekor többmagvú, egy ligandumot tartalmazó komplexek is kialakulhatnak, erre nyílik lehetőség akkor, ha a ligandumhoz kapcsolódó két fémcentrumot deprotonálódott hidroxilcsoport kapcsolja össze, vagy ha a fémionok között imidazolát híd alakul ki a pirrol típusú nitrogén deprotonálódása révén.

A munkát az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T025114) támogatta.

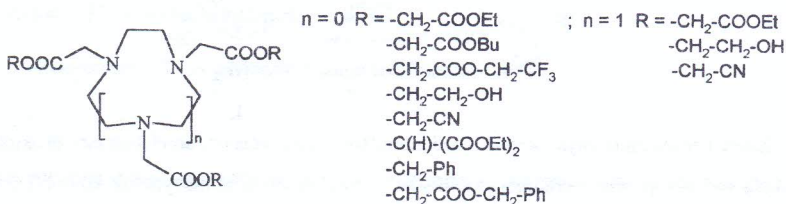


# Poli-*az*-poli-*acetát* típusú makrociklusok átalakítása fiziológiai körülmények között hidrolizáló származékokká

Iványi Tímea, Lázár István,

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen Egyetem tér 1.

Az emberi test diagnosztikai célú analitikai vizsgálatának egyik fontos lépése az intracelluláris fémionkoncentráció gyors és lehetőség szerint roncsolásmentes eljárásokkal történő *in vivo* meghatározása. Az élő szervezetben nagy gyakorisággal és viszonylag nagy koncentrációban előforduló kisméretű, kétértékű fémionokkal (pl.  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) gyűrűméretükből és oldalláncukból adódóan az 1,4,7-triaza-ciklononán-poliacetát származékok képezik a legstabilabb komplexet. Az alkalmazhatóság szempontjából ezeknek a ligandumoknak *in vivo* a sejten belül kell kialakulniuk, ezért olyan, könnyen hidrolizálódó származékaik formájában kell alkalmazni, amelyek képesek bejutni az élő sejtbe, ott spontán vagy enzimatikusan hidrolizálnak és a hidrolízisük során felszabaduló megfelelő komplexképzők az ott lévő „szabad” fémionokkal megfelelően stabil komplexet képeznek. Az így létrejött komplexekből a „szabad” fémion mennyisége NMR technikával meghatározható.



1. ábra

Az előadás keretén belül bemutatásra kerül az 1. ábrán látható makrociklus modellvegyületként használt piperazin, valamint az 1,4,7-triaza-ciklononán acetát-észter származékainak szintézise, az egyes származékok különböző körülmények között történő hidrolízisének vizsgálata. Megállapítottuk, hogy a piperazin-származékok szintézise könnyen megvalósítható, míg a makrociklusok esetében az gyakran nehézségekbe ütközik. A hidrolízis mértékének, valamint a keletkezett termékek minőségének a meghatározása után a hidrolízis mechanizmusára szemi-quantitatív megállapításokat tettünk.

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetet mondanak az OTKA-nak (OTKA 023810) a kutatás anyagi támogatásáért.

## A természetes aminosavak királis információjának továbbítása: királis aminosavak előállítása átmenetifém aminosav komplexekkel

Hajdu Csongor<sup>a</sup>, Marchis Valér<sup>a</sup>, Patonai Tamás<sup>b</sup>, Pályi Gyula<sup>c</sup>, Micskei Károly<sup>a</sup>

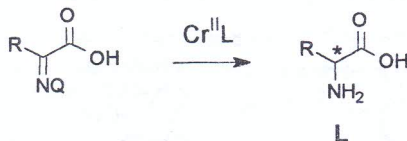
<sup>a</sup>KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék DEBRECEN

<sup>b</sup>KLTE Szerves Kémiai Tanszék DEBRECEN

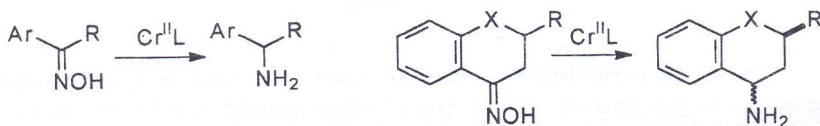
<sup>c</sup>University of Modena, Department of Chemistry, MODENA, Italy

Korábbi munkánk során megállapítottuk, hogy a Cr(II)-ion koordinációs szférájának sztereogén elemet tartalmazó ligandumokkal (pl. természetes aminosavakkal) való betöltése aszimmetrikus indukciót gyakorol prokirális molekulákra (ketonokra) és alkalmas enantioszelektív szintézismegoldásokra.

Kutatómunkánk folytatásaként célul tűztük ki annak bizonyítását, hogy egy fémionhoz koordinálódó természetes aminosav királis információját biomimetikus (neutrális, vizes) körülmények között képes-e újabb aminosav szintéziséhez átadni.



A feltett kérdésünkre olyan kémiai modellrendszer adhat választ, amelyben egy prokirális molekula redukciója amint eredményez. Elsőként részletesen tanulmányoztuk különböző szerkezetű oximok akirális króm(II) komplexekkel végzett redukcióját neutrális vizes közegben.



Kimutattuk, hogy a szubsztituensek széles körében lehetőség nyílik ketoximok aminosavakká történő redukciójára. A redukció igen érzékeny a körülményekre, de az optimalizálást követően változatos szerkezetű szubsztrátok esetén sikerült a teljes kemoszelektivitás mellett elfogadható amin hozamot elérni. Természetes aminosavakat választva ligandumként az aminosav számottevő enantiomer fölsőleggel képződtek.

## Katalitikus kemilumineszcenciás reakció vizsgálata

Dr. Szabó Klára

Janus Pannonius Tudományegyetem Szervetlen Kémia és Technológia Tanszék



Ismert, hogy A-O-C-(C)<sub>n</sub>-O-B csoportot tartalmazó (ahol A és B alifás, vagy aromás észter csoportot jelent és n egynél nagyobb) oxálsav-észter típusú vegyületek hidrogén-peroxiddal történő reakciója során olyan energiadús reakciótermék képződik, amely elsősorban három kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó fluoroforokkal (pl. antracén, naftacén és szubsztitált származékaik) kemilumineszcenciát hoz létre. A reakció mechanizmusa a következő főbb lépésekkel írható le:

1. észter + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → reakciótermék
2. reakciótermék + F → gerjesztett szingulett fluorofor (F\*)
3. F\* → F + hν

A kémiai energiát szolgáltató reakciótermék szerkezete és az energiaátmenetek mechanizmusa nem tisztázott, ezért célul tűztük ki az ilyen típusú reakciók tanulmányozását. Modellrendszerként a bisz-(2,4,5-triklór-6-karbo-butoxi-fenil)-oxalát és a hidrogén-peroxid nátrium-szalicilát által katalizált reakcióját választottuk, fluoroforként 9,10-dibróm-antracént alkalmaztunk, és vizsgáltuk a reakció optimalizálásának lehetőségét (fényemisszió intenzitása és ideje) a hidrogén-peroxid, a katalizátor koncentrációja és a hőmérséklet függvényében.



# CINK(II) ÉS RÉZ(II) PORFIRIN KOMPLEXEK FOTOFIZIKAI ÉS FOTOKÉMIAI SAJÁTSÁGAI

*Szintay Gergely, Horváth Attila*  
*Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék*

A sík négyzetes szerkezetű metalloporfirinek és erős  $\sigma$ -donor ligandumok reakciójában különböző vegyesligandum komplexek képződhetnek. A Ni(II) és Fe(II) -porfirinek<sup>1</sup> esetén bi-míg a Mg(II) -porfirinek<sup>2</sup> körében mono- és bi-piridin komplexek egyaránt ismeretesek. A Zn(II) és Cu(II) központi metalloporfirinek azonban csak monopiridin komplexet képeznek<sup>3</sup>. A komplex stabilitása első sorban a központi fématom minőségétől függ, így például a cink(II)-porfirin egyensúlyi állandója, azonos bázis esetén, mintegy öt nagyságrenddel nagyobb a réz(II) analógénál. Azonos központi fématom esetén az M(II)TPP és M(II)OEP komplexstabilitási állandói egy nagyságrendbe esnek, mely értékeket erős elektronszívó ligandumok szubsztituálásával jelentősen változtathatunk.

A réz(II) porfirinek sajátos, máig sem teljesen tisztázott fotofizikai viselkedése, hogy gerjesztés hatására ugynevezett trip-multipllett, nevezetesen trip-dublett (<sup>2</sup>T) és trip-kvartett (<sup>4</sup>T) állapotok jönnek létre. E két gerjesztett állapot termikus egyensúlyban van egymással és a közöttük lévő energiakülönbség a porfirinvázon elhelyezkedő csoportok minőségétől függően változik. E komplexek tripllett gerjesztett állapotának elnyelési szinképe 400 és 500 nm között mutat maximumot. A <sup>24</sup>CuTPP és a <sup>24</sup>CuOEP élettartama szobahőmérsékleten, nempoláros oldószerben -toluol- ~30, illetve ~110 ns. Az oldószer polaritásának növekedésével a gerjesztett állapotú molekulák élettartama nagy mértékben csökken<sup>4</sup> ami egy újabb gerjesztett állapot kialakulásával értelmezhető. Ennek az úgynevezett kioltó állapotnak (<sup>2</sup>Q) a jellege és a trip-multipllett állapotokhoz viszonyított energiája vitatott. A két Cu(II) -porfirinnel hét különböző nitrogén tartalmú bázis jelenlétében végeztünk kioltási méréseket 28°C-on, toluol oldószerben. A CuTPP kioltási sebességi állandói valamennyi mérésnél két-háromszor nagyobbak a CuOEP megfelelő értékeinél. A CuOEP esetében piridin és bázikusabb származékai jelenlétében a kioltási sebességi állandó hőmérséklet függését is vizsgáltuk. A méréseket lézervillanófény-fotolízis berendezéssel valamint flouriméterrel, az egyensúlyi vizsgálatokat Carl Zeiss M40-fotométeren végeztük, a kiértékeléshez pedig MRA<sup>5</sup> és PSEQUAD<sup>6</sup> programokat használtunk.

1. E.W. Baker, M.S. Brookhart, A.H. Corwin, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 4587;  
C.H. Kirksey, P. Hambricht, C.B. Storm, Inorganic Chemistry 8 (1969) 2141.
2. C.B. Storm, A.H. Corwin, R.A. Arellano, M. Martz, R. Weintraub, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2525.
3. J.R. Miller, G.D. Dorough, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3977;  
G. Szintay, A. Horváth, J. Photochem. Photobiol. A, Beküldve
4. Xinwei Yan, Dewey Holten, J. Phys. Chem. 92 (1988) 5982.
5. G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I.R. Epstein, K. Kustin, J. Phys. Chem. 101 (1997) 8013.
6. L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, PSEQUAD for Chemical Equilibria, Technical Software distributors, 1991.

Köszönetnyilvánítás: A szerzők köszönetet mondanak az OTKA-nak (OTKA T023760) a kutatás anyagi támogatásáért



## Néhány szemikínonáto-réz(I)-komplex előállítása és reakciója

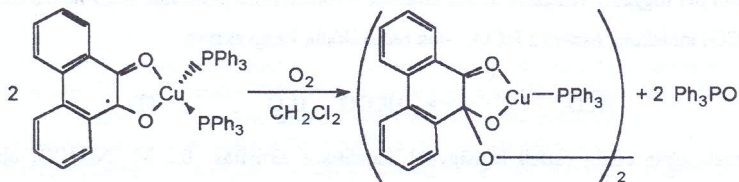
*Tapodi Beáta és Speier Gábor*

*Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék*

A dolgozatban a dioxigenáz enzimek csoportjába tartozó pirokatechin dioxigenáz enzimben levő fém szerepének tisztázását céloztuk meg egyszerű bioutánzó modellek vizsgálatán keresztül.

Sikerült előállítanunk néhány fenantrén-szemikínonáto-, nafto-szemikínonáto-, és benzo-szemikínonáto-réz(I)-komplexet, melyek közül néhány szerkezetét röntgendiffrakciós méréssel is igazoltuk. Folyamatban van az előállított komplexek reakciójának vizsgálata különböző gyökökkel és oxidálószerekkel (pl. TEMPO, dibenzoil-peroxid, kálium-szuperoxid, azo-bisz-izobutiro-nitril).

Vizsgáltuk a [bisz(trifenil-foszfin)-(9,10-fenantrén-szemikínonáto)-rész(I)] komplex oxigénezési reakciójának kinetikáját abból a megfontolásból, hogy ezen reakcióban az enzimatiskus úttól eltérően nem az aromás gyűrű hasadását, hanem egy peroxidot tartalmazó kétmagvú, kinoláto-rész(I)-komplex keletkezését tapasztaltuk. Az egyenlet a [bisz(trifenil-foszfin)-(9,10-fenantrén-szemikínonáto)-rész(I)] komplex oxigénezési reakcióját mutatja be.



A reakciókinetikai méréseket gázvolumetrikus módszerrel, a dioxigén fogyasztást követve végeztük. A reakcióra másodrendű sebességi egyenletet kaptunk, az egyes reagensekre vonatkozó részrend egy. A kapott eredmények alapján javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára.

# SZÉN-DIOXID HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE VIZES OLDATOKBAN – ÚJABB EREDMÉNYEK

*Elek János és Joó Ferenc*

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

A CO<sub>2</sub> katalitikus hidrogénezése enyhe körülmények között csak akkor válik kedvezményezetté, ha a keletkező hangyasavat egy csatolt reakcióban stabilizáljuk. Az ismert katalitikus rendszerekben a CO<sub>2</sub> aktiválása általában nemvizes közegben, alkoholok, vagy aminok jelenlétében, történik, sőt bizonyos források szerint vizes közegben valamely amin jelenléte elengedhetetlen, mivel az beépül a katalitikus ciklusba [1].

Vizsgálataink szerint a CO<sub>2</sub> redukcióját 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 (20-50 °C, 10 bar össznyomás).

A reakció pH függését vizsgálva arra a fontos következtetésre jutottunk, hogy nem a fizikailag oldott CO<sub>2</sub> molekula, hanem a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> -ion redukálódik hangyasavvá.



Az 1 reakcióban eddig észlelt legnagyobb katalitikus aktivitás 0,2 M NaHCO<sub>3</sub> oldatban RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub> katalizátor hatására, 50 °C-on, 10 bar H<sub>2</sub> nyomáson 18 katalitikus ciklus/óra; 1M NaHCO<sub>3</sub> oldatban, RhCl(TPPMS)<sub>3</sub> jelenlétében 25 °C-on 40 bar össznyomáson (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 35:5) 262 ciklus/óra. Mindez amin távollétében, ami arra utal, hogy az nem szükségszerűen szerepel a katalitikus ciklusban.

[1] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner *in* B. Cornils, E. Herrmann: Aqueous-Phase Organometallic Catalysis – Concepts and applications, ch. 6.16 (Wiley – VCH, 1998)

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

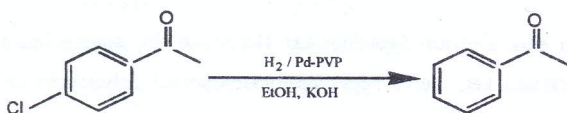
## Polimerrel stabilizált Pd-szol katalitikus sajátságainak vizsgálata

*Rajkó Gabriella és Kathó Ágnes*  
*Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék*

A halogént tartalmazó szerves vegyületek igen toxikusak, ezért megsemmisítésük, átalakításuk lehetőségeit világszerte kutatják. Számos katalitikus eljárást dolgoztak ki a halogén eltávolítására. Ezek egyikének lényege, hogy a klórozott aromás vegyületeket lúgos etanolban hidrogénezik PVP /poli-(N-vinil-2-pirrolidon)/ által stabilizált Pd katalizátor jelenlétében [1]. Tanszékünk korábbi munkái alapján ismert, hogy ez a katalizátor az olefinnek vizes közegű redukcióját is elősegíti [2].

Célunk volt a katalizátor szelektivitásának, heterogenizálhatóságának felderítése, és a hidrodehalogénezési eljárás[1] továbbfejlesztése.

Megállapítottuk, hogy az karbonil-csoport nem hidrogénezhető ily módon. Az  $\alpha$ ,  $\beta$  telítetlen oxo-vegyületekben csak az olefin kötés redukálódik; pl. a fahéjaldehidből kizárólag hidrofahéjaldehid képződik. Az aceto- ill. a propiofenon klórozott származékainál pedig -az előbbiekkal összehangban- csak a hidrodehalogéneződést észleltük.



Ez utóbbi folyamatot oly módon is vizsgáltuk, hogy a katalizátort un. szol-gél eljárással heterogenizáltuk[3]. Az "üvegebe zárás" nem szünteti meg a katalitikus aktivitást, sőt a reakció befejezte után szűrővel elválasztott szilárd anyag többször is felhasználható.

Ráműtattunk arra is, hogy a fenti reakció úgy is megvalósítható, hogy a fokozottan tűzveszélyes  $H_2$  helyett ammónium-formiátot használunk. E változtatásnak további előnyei is vannak:

- a./ ehhez a rendszerhez nem szükséges lúgot adagolni
- b./ segítségével megvalósítható a vizes-szerves kétfázisú hidrodehalogénezés.

A hidrogénezési reakciókat ui. a víz inhibálja, míg a formiátról történő hidrogén-átvitellel közel 20 %-os konverziót értünk el. Ezt az értéket mikrohullámú aktiválással nagymértékben sikerült javítani.

Kimutattuk, az üvegebe zárt katalizátor kétfázisú, hidrogén-átviteli reakcióban is jól használható. A heterogenizált Pd-szol kiszűrhető, a formiátot tartalmazó vizes oldat pedig könnyen elválasztható a vele nem elegyedő szerves fázistól. Így az átalakított szerves anyag könnyen kinyerhető, és a katalizátor valamint a H-forrás ismét felhasználható.

[1]: Y. Zhang, S.Liao, Y. Xu: *Tetr. Lett.* **35**, 4599-4602 (1994)

[2]: L.Nádasdi, I. Horváth, L. Vigh, S. Benkő, F. Joó:

*React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 227-233 (1996)

[3]: H. Sertchoch, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, Á. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik:

*J. Mol. Catal.*, **108**, 153-160 (1996)



## Az aminopolikarboxilát és -polifoszfónát ligandumok szerkezete és a lantanoidakomplexek sztöchiometriája

*Király Róbert, Varga Tamás, Brücher Ernő*

*KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

Korábban edta-típusú ligandumokkal ligandumfelesleg jelenlétében vizsgáltuk a képződő ritkaföldfém-komplexeket, és azt találtuk, hogy  $\text{Ln}(\text{edta})(\text{Hedta})^+$ ,  $\text{Ln}(\text{edta})_2^{5-}$ , sőt  $\text{Ln}_2(\text{edta})_3^{6-}$  összetételű komplexek is képződnek. Az utóbbi szokatlan összetételű kétmagvú komplexben egy edta<sup>4-</sup> a hidligandum szerepét tölti be. A ligandum fogszámának növekedésével (pl. a nyolcfogú dietiléntriáminpentaacetátnál) hasonló összetételű komplexek összetétele már nem kedvezményezett, de fémionfelesleg mellett előtérbe kerül  $\text{Ln}_2\text{L}$  kétmagvú komplexek képződése.

Az utóbbi időben olyan edta alapvázú ligandumokat állítottunk elő, amelyekben a karboxilátcsoportokat szimmetrikusan két, illetve négy foszfinátcsoporttal helyettesítettük, valamint az etilén-csoport két szénatomja közé egy foszfinátcsoportot is illesztettünk. A lantanoida(III)ionokkal képződő komplexek oldatbeli egyensúlyát pH-potenciometriás és spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy elsősorban a foszfinátcsoportok megjelenése eredményez lényeges változást a komplexek összetételében. Több 1:1 arányú protonált komplex is megjelenik, ligandumfelesleg jelenlétében azonban újabb komplexek nem képződnek. Nem volt kimutatható az edta-val kapcsolatban említett szerkezetű kétmagvú komplex sem. Fémionfelesleg jelenlétében azonban szokatlanul stabilis kétmagvú komplexek képződését mutattuk ki. A négy foszfinátcsoportot tartalmazó ligandumoknál három fémion egyidejű koordinációja is megvalósulhat, de a harmadik fémion már jóval kisebb stabilitással koordinálódik. A ligandumok középső foszfinátcsoportja részt vesz ugyan a koordinációban, de úgy tűnik, a képződő komplexek összetételének, stabilitásának kialakításában meghatározó szerepe nincs.



## Résztvevők

Baloghné Hergovich Éva	VE	16
Bányai István	KLTE	23, 33
Bényei Attila	KLTE	35
Bessenyei Gábor	MTA KKKI	36, 43
Böcskei Zsolt	Chinois RT	37
Bóka Beáta	KLTE	19
Bozor Imre	MTA KKKI	27
Brücher Ernő	KLTE	29, 30, 31, <u>32</u>
Buglyó Péter	KLTE	8, 20
Burai László	KLTE	31
Csóka Hajnalka	KLTE	9
Deák Andrea	MTA KKKI	38
Dombi György	SZOTE	12
Elek János	KLTE	50
Farkas Etelka	KLTE	9
Fábián István	KLTE	23, 25
Foch Isabella	MTA KKKI	36, 43
Fülöp Ferenc	SZOTE	17
Gajda Tamás	JATE	10, 44
Giorgi M.	University of Marseille, France	15
Glaser Julius	KTH Stockholm	23
Haiduc I.	Babes-Bolyai TE	38
Hajdu Csongor	KLTE	46
Horváth Attila	VE	48
Horváth Attila K.	JATE	26
Horváth Judit	Richter Gedeon VGyRT	42
Horváth Ottó	VE	28
Irányi Tímea	KLTE	45
Jakusch Tamás	JATE	20

Jancsó Attila	JATE	44
Jankovics Hajnalka	JATE MTA BKK	11
Joó Ferenc	KLTE	50
Kaizer József	VE	14, 16
Kálmán A.	MTA KKKI	38
Kathó Ágnes	KLTE	51
Kilyén Melinda	JATE	12
Király Róbert	KLTE	
Kiss Erzsébet	JATE	21
Kiss Tamás	JATE	12, 20, 21
Kollár László	JPTE	42
Korecz László	MTA KKKI	17
Kovács Anita	JATE	17
Közseginé, Szalai Hilda	OGYI	11
Labádi Imre	JATE	12
Lázár István	KLTE	41, 45
Lennert Lídia	ELTE	13
Lente Gábor	KLTE	25
Lutz Andreas	University of Bern, Switzerland	8
Marchis Valér	KLTE	46
Merbach Andre	University of Lausanne, Switzerland	30
Micskei Károly	KLTE	40, 46
Nagy Dóra	JATE	18
Nagy László	JATE	11, 22
Nagy Péter	KLTE	23
Nagypál István	JATE	26
Nemes Attila	KLTE	25
Orving Chris	University of British Columbia, Canada	8
Ősz Katalin	KLTE	13
Pap József	VE	14
Patonai Tamás	KLTE	46

Pályi Gyula	University of Modena, Italy	39, 46
Párkányi László	MTA KKKI	34, 36, 38
Petz Andrea	JPTE	42
Peintler Gábor	JATE	26
Pintér Zsolt	VE	15
Plankáné Szabó Terézia	JATE	17, 18
Rajkó Gabriella	KLTE	51
Rélinger M.	University of Marseille, France	15
Rockenbauer Antal	MTA KKKI	17
Sarka Lajos	KLTE	31
Simándi László	MTA KKKI	24, 27, 36, 43
Sletten Jorun	University of Bergen, Norway	22
Skodáné Földes Rita	VE	42
Sóvágó Imre	KLTE	19
Speier Gábor	VE	14, 15, 16, 49
Süliné, dr. Vargha Helga	MTA PKK	13
Szabó Klára	JPTE	47
Szilágyi Erika	KLTE	30
Szintay Gergely	VE	48
Szorcsik Attila	MTA BKK	22
Tapodi Beáta	VE	49
Török Ibolya	JATE	44
Tóth Éva	KLTE	30
Tóth Imre	KLTE	23
Tóth Zsuzsann	KLTE	25
Tuba Zoltán	Richter Gedeon VGyRT	42
Varga Tamás	KLTE	
Várnagy Katalin	KLTE	13, 19
Venter M.	Babes-Bolyai TE	38
Ward Thomas R.	University of Bern, Switzerland	8
Zucchi Claudia	University of Modena, Italy	39