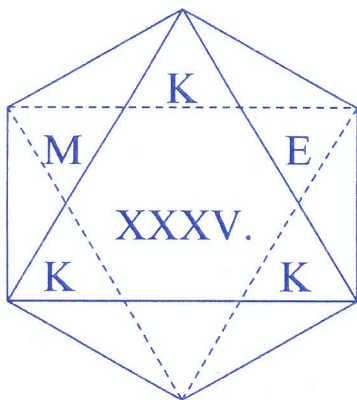


MAGYAR KÉMİKUSOK EGYESÜLETE



## KOMPLEKKÉMIAI KOLLOKVIUM

PROGRAM és ELŐADÁSKIVONATOK

Kecksemét, 2000. május 24-26.

## PROGRAM

2000. május 24. (szerda, délután)

- 13<sup>00</sup> **Megnyitó**
- 13<sup>10</sup>-13<sup>50</sup> **Yoshihito Watanabe (IMS, Okazaki, Japan)**  
*Preparation, Characterization, and Reactions of Myoglobin Compound I*
- 13<sup>50</sup>-14<sup>10</sup> **Iványi Tímea, Lázár István, Szilágyi Erika, Brücher Ernő (DE)**  
*Dipeptid oldalláncot tartalmazó poliaza-makrociklusos komplexképzők szintézise és protonálódási mechanizmusának vizsgálata*
- 14<sup>10</sup>-14<sup>50</sup> **Takuzo Funabiki (KU, Kyoto, Japan)**  
*Structure and Function of Model Complexes for Catechol Dioxygenases*

## SZÜNET

- 15<sup>00</sup>-17<sup>10</sup> **A bioligandumok koordinációs kémiája**  
*Kerekasztal szekció*  
**Elnök: Sóvágó Imre (DE)**
- Elnöki bevezető előadás*  
**A bioligandumok koordinációs kémiája**
- Ágoston Csaba Gábor, Sóvágó Imre (DE)**  
A kelátgyűrű tagszámának hatása a peptidkomplexek stabilitására
- Szabó Julianna, Várnagy Katalin, Sóvágó Imre (DE)**  
C-terminális hisztidint tartalmazó oligopeptidok átmenetifém komplexei
- Nagy Zoltán, Sóvágó Imre (DE)**  
Vegyes ligandumú palládium(II) komplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata
- Apróné Török Ibolya, Gajda Tamás (SzTE)**  
Foszfoészteráz modellek hidrolitikus hatásának vizsgálata aktivált foszfátészterekkel
- Hozzászólások*

## SZÜNET

- 17<sup>20</sup>-17<sup>30</sup> **Farkas Etelka és Enyedy Éva Anna (DE)**  
*A vas(II) kölcsönhatása hidroxámsavakkal*
- 17<sup>30</sup>-17<sup>50</sup> **Buglyó Péter<sup>a</sup>, Kiss Tamás<sup>b</sup>, Daniele Sanna<sup>c</sup> és Giovanni Micera<sup>c</sup> (<sup>a</sup>DE, <sup>b</sup>SzTE, <sup>c</sup>US)**  
*Kis molekulatömegű szérum-komponensek kölcsönhatása a VO(IV)-HDP (HDP=3-hidroxi-1,2-dimetil-4(1H)-piridinon) rendszerrel*

17<sup>50</sup>-18<sup>10</sup>

**Kiss Erzsébet és Kiss Tamás (SzTE)**  
*Piridin-N-oxid származékok VO(IV)komplexei*

## VACSORA

**2000. május 25. (csütörtök, délelőtt)**

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

**Jakusch Tamás<sup>a</sup>, Ana Isabel Tomaz<sup>b</sup>, Buglyó Péter<sup>c</sup>, Joao Costa Pessoa<sup>b</sup> és Kiss Tamás<sup>a</sup> (<sup>a</sup>SzTE, <sup>b</sup>IST, <sup>c</sup>DE, )**  
*Fémion indukált amid deprotonálódás VO(IV)-2-merkaptó-propionil-glicin komplexekben*

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

**Gajdáné Schrantz Krisztina<sup>a</sup>, Nagy László<sup>b</sup>, Gajda Tamás<sup>b</sup>, Lorenzo Pellerito<sup>c</sup> (<sup>a</sup>MTABKK, <sup>b</sup>SzTE, <sup>c</sup>UP)**  
*A mono- és dihidroxikarbonsavak és tioanalógaik dietilón(IV)2+ kation komplexeinek egyensúlyi vizsgálata*

9<sup>20</sup>-9<sup>40</sup>

**Szorcsik Attila<sup>a</sup>, Nagy László<sup>a</sup>, Vankó György<sup>b</sup>, Vértés Attila<sup>b</sup> (<sup>a</sup>SzTE, <sup>b</sup>ELTE)**  
*Biológiailag aktív ligandumok ónorganikus komplexeinek előállítása és szerkezet-vizsgálata*

9<sup>40</sup>-10<sup>00</sup>

**Barcza Lajos (ELTE)**  
*Hidrogénhidás egyensúlyi rendszerek szerepe a nemvízes közegű sav-bázis titrálásokban*

10<sup>00</sup>-10<sup>20</sup>

**Nagy Nóra és Pláncáné Szabó Terézia (SzTE)**  
*A képződési állandók és a koordinációs módok ESR-spektroszkópiai meghatározása a réz(II) - l-hisztidil-glicin egyensúlyi rendszerben*

10<sup>20</sup>-10<sup>40</sup>

**Barczáné Buvári Ágnes (ELTE)**  
*Buckminsterfullerén komplexképzése  $\gamma$ -ciklodextrinnel és néhány rokon vegyülettel*

## SZÜNET

10<sup>50</sup>-13<sup>00</sup>

**Spektroszkópiai módszerek a komplexek szerkezetének és képződési állandóinak meghatározására**  
*Kerekasztal szekció*  
**Elnök: Rockenbauer Antal (MTA KKKI)**

*Elnöki bevezető előadás*

*Az ESR spektroszkópia kitüntetett szerepe komplex egyensúlyok leírásában*

**Pláncáné Szabó Terézia<sup>a</sup>, Rockenbauer Antal<sup>b</sup> és Korecz László<sup>b</sup> (<sup>a</sup>SzTE, <sup>b</sup>MTA KKKI)**

*A képződési állandók meghatározása és a koordinációs módok vizsgálata ESR-spektroszkópiai módszerrel réz(II)-aminosav és -oligopeptid rendszerekben*

**Tóth Imre (DE)**

Példák az NMR alkalmazására a koordinációs kémiában: szerkezet és egyensúly

**Jakab Éva, Peintler Gábor és Nagypál István (SzTE)**

Raman spektroszkópiai egyensúlyi vizsgálatok tömény alumínátlúg-oldatokban

**Gyurcsik Béla (SzTE)**

Cirkuláris Dikroizmus Spektroszkópia az Átmenetifém-komplexek Egyensúlyi és Szerkezetvizsgálatában

*Hozzászólások*

## EBÉD

2000. május 25. (csütörtök, délután)

14<sup>30</sup>-16<sup>40</sup>

**Reakciókinetika a modern koordinációs kémiában**

*Kerekasztal szekció*

*Elnök: Speier Gábor (VE)*

*Elnöki bevezető előadás*

*Reakciókinetika mint eszköz a reakciómechanizmusok kutatásában*

**Hadady Zsuzsa, Lente Gábor és Fábán István (DE)**

Vas(II)ion gyors képződésének követése szelektív kinetikai detektálással

**Lente Gábor<sup>a</sup> és James H. Espenson<sup>b</sup> (<sup>a</sup>DE, <sup>b</sup>ISU, Ames, USA)**

A [(o-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>S)(CH<sub>3</sub>)Re<sup>V</sup>O]<sub>2</sub> dimer monomerizációjának mechanizmusa

**Kaizer József<sup>a</sup>, Pap József<sup>b</sup> és Speier Gábor<sup>b</sup> (<sup>a</sup>MTA PKCs, <sup>b</sup>VE)**

3-Hidroxi flavon réz(II)-katalizált oxigénezési reakciójának kinetikai vizsgálata

**Jancsó Attila<sup>a</sup>, Gajda Tamás<sup>a</sup>, Satu Mikkola<sup>b</sup>, Harri Lönnberg<sup>b</sup>, Kaspar Hegetschweiler<sup>c</sup> (<sup>a</sup>SzTE, <sup>b</sup>UT, <sup>c</sup>US)**

Nem-aktivált biológiai foszfátészterek hidrolizise többmagvú, homo- és heteronukleáris fémkomplexekkel

*Hozzászólások*

## SZÜNET

16<sup>50</sup>-17<sup>10</sup>

**Kupán Ádám és Speier Gábor**

*Alkálifém pirokatechinátok reakciója dioxigénnel aprotonos oldószerekben*

17<sup>10</sup>-17<sup>30</sup>

**Árkosi Zsuzsanna<sup>a</sup> és Plánkáné Szabó Terézia<sup>a</sup>, Rockenbauer Antal<sup>b</sup> és Korecz László<sup>b</sup> (<sup>a</sup>SzTE, <sup>b</sup>MTA KKKI)**

*Glicil-L-szerin és L-szeril-glicin-réz(II) komplexek vizes oldatban: képződési állandók és koordinációs módjaik ESR-spektroszkópiai meghatározása*

- $17^{30}$ - $17^{50}$  **Bányai István (DE)**  
*Hitek és tévhitek az NMR koordinációs kémiai alkalmazásában*
- $17^{50}$ - $18^{10}$  **Horváth Ottó, Marosfi Judit (VE)**  
*Töltésátviteli komplexek képződése és fotoindukált reakciója kolloid  $MnO_2$  felületén*

## VACSORA

- $19^{30}$ - $20^{10}$  **Hajdu Csongor<sup>a</sup>, Marchis Valér<sup>b</sup>, Patonay Tamás<sup>b</sup>, Pályi Gyula<sup>c</sup>, Micskei Károly<sup>a</sup> (<sup>a</sup>DE, <sup>b</sup>DE, <sup>c</sup>UM, Olaszország)**  
*A biológiai homokiralitás kialakulásának kémiai modellezése*
- $20^{10}$ - $20^{30}$  **Micskei Károly<sup>a</sup> és Zoran Ratkovic<sup>b</sup> (<sup>a</sup>DE, <sup>b</sup>USM, Serbia)**  
*Reaktív ferrocén származékok előállítása*

2000. május 26. (péntek, délelőtt)

- $8^{40}$ - $9^{00}$  **Béni Zoltán, Bányai István (DE)**  
*Uranil-ionok almasav komplexeinek vizsgálata multinukleáris NMR módszerrel*
- $9^{00}$ - $9^{20}$  **Bodor Andrea, Bányai István és Tóth Imre (DE)**  
*Al(III)-komplexek oldatszerkezeti és dinamikai vizsgálata NMR spektroszkópiával*
- $9^{20}$ - $9^{40}$  **Baranyai Zsolt, Bányai István, Brücher Ernő és Király Róbert (DE)**  
*A Bi(DOTA) és Bi(DO3A-Bu) komplexek egyensúlyi és NMR-spektroszkópiás vizsgálata*
- $9^{40}$ - $10^{00}$  **Lázár István, Király Róbert és Takács Zsuzsanna (DE)**  
*Az 1,4,7-triazaciklononán-1,4-diacetát (NO2A) szintézise, protonálódási és komplexképződési mechanizmusának vizsgálata potenciometriás és <sup>1</sup>H NMR-es technikával*
- $10^{00}$ - $10^{20}$  **Nagy Péter<sup>a</sup>, Tóth Imre<sup>a</sup>, Fábíán István<sup>a</sup> és J. Glaser<sup>b</sup> (<sup>a</sup>DE, <sup>b</sup>KTH, Stockholm)**  
*Egy és két Tl-Pt kötést tartalmazó ciano-komplexek képződéskinetikája*
- $10^{20}$ - $10^{40}$  **Horváth Gábor<sup>a</sup>, Tóth Imre<sup>a</sup>, Brücher Ernő<sup>a</sup>, Lázár István<sup>a</sup> és Julius Glaser<sup>b</sup> (<sup>a</sup>DE, <sup>b</sup>KTH, Stockholm)**  
*[Tl(III)DOTA] komplex előállítása és vizsgálata*

SZÜNET

10<sup>50</sup>-11<sup>10</sup>

Váradi István, Horváth Attila (VE)

*A RuL2X2 – Ag<sup>+</sup> rendszerben képződő részecskék fotofizikai sajátosságai*

11<sup>10</sup>-11<sup>30</sup>

Kovács Ilona<sup>a</sup>, J. Pikies<sup>b</sup>, H. Krautscheid<sup>b</sup>, G. Fritz\* (<sup>a</sup>VE GMK, <sup>b</sup>UK, Karlsruhe)

*Foszfínofoszfínidén <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P mint ligandum platina- és kobalt-komplexekben*

11<sup>30</sup>-11<sup>50</sup>

Sisak Attila (VE)

*„Early-late” heterobimetallikus átmenetifém-komplexek reakciói oxiránokkal*

Zárszó

EBÉD

# ELŐADÁSKIVONATOK

## Preparation, Characterization, and Reactions of Myoglobin Compound I

*Yoshihito Watanabe  
Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan*

Proteins that contain the heme prosthetic group are responsible for many different types of catalytic activity. Understanding the mechanisms through which a particular type of catalytic activity is favored over the others remains a significant challenge. Recently, the most common strategy for structure-function studies for a particular enzyme has involved substitution of amino acid residues to the catalytic activity of that system.

This work describes a significant departure from this common strategy. Instead, we seek to convert a non-enzymatic hemoprotein into one that is capable of catalytic activity. Comparison of X-ray crystal structures of myoglobin, peroxidases reveals differences in arrangement of amino acid residues in the heme pockets. On the basis of these structural differences and the reaction mechanism of peroxidases, we have rationally designed several myoglobin mutants in order to convert myoglobin into a peroxidase-like enzyme. More details of these mutants will be discussed.



## Dipeptid oldalláncot tartalmazó poliaza-makrociklusos komplexképzők szintézise és protonálódási mechanizmusának vizsgálata

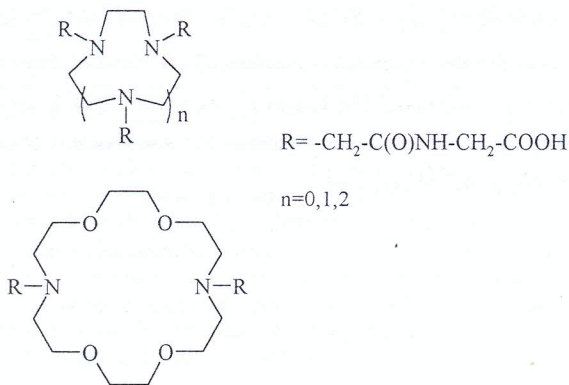
*Iványi Tímea, Lázár István, Szilágyi Erika, Brücher Ernő*  
*Debreceni Egyetem TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

A dipeptid oldalláncot tartalmazó makrociklusok az oldallánc mérete és tulajdonsága révén számos területen válhatnak érdekessé. Egyes komplexekben az oldallánc amidcsoportja képes megnövelni a fluoreszcencia időtartamát, ezáltal alkalmas lehet biológiai fontosságú fémionok koncentrációjának biológiai eredetű folyadékokban történő vizsgálatához.

A kapilláris elektroforézis és a HPLC területén is hasznosak lehetnek abban az esetben, ha az oldallánc királis centrumot tartalmazó aminosavakból épül fel. Ebben az esetben pl. megfelelő üregmérettel rendelkező makrociklusokat szilikagél állófázisba beépítve királis molekulák elválasztása oldható meg.

A munkánk során egy olyan eljárást dolgoztunk ki, amellyel a makrociklusok gly-gly oldalláncú származékát a dipeptid benzilészterének katalitikus hidrogénezésével állítottuk elő.

Az előadásán továbbá bemutatásra kerül az 1,4,7-triaza-ciklononán gly-gly származéka protonálódási mechanizmusának NMR titrálási vizsgálata.



1. ábra A bemutatásra kerülő gly-gly oldalláncot tartalmazó makrociklusos komplexképzők

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetet mondanak az OTKA-nak (OTKA T 023810) a kutatási anyag támogatásáért.

## Structure and Function of Model Complexes for Catechol Dioxygenases

*Takuzo Funabiki*

*Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan*

Since we have first found that 3,5-di-*tert*-butylcatechol is oxygen actively cleaved by the FeCl<sub>3</sub>/bipyridine/pyridine system, various ligands have been designed to develop iron complexes which function the selective, catalytic oxygenation of catechols, in relevance to catechol dioxygenases. We have shown that not only catechols with the electron-donating substituents such as 3,5-di-*tert*-butyl, but also those with electron-withdrawing substituents such as chloride are catalytically cleaved by model iron complexes. Some stable catecholatoiron complexes were isolated in the crystalline forms that clarified the geometrical structures. Importance of the semiquinonate character of the catecholate ligand of the ferric complexes for the reaction with molecular oxygen is well accepted, but no direct evidence of the semiquinonatoiron(II) complex has been obtained. Recently we have isolated a new type of complex, 3,5-di-*tert*-butylsemiquinonomanganese(II) complex in relevance to the manganese-containing catechol dioxygenase. The complex is oxygenated with molecular oxygen to give the same product as that from the iron complexes. Crystal structure, physical properties, and reactivity with oxygen will be described.

## A bioligandumok koordinációs kémiája

*Sóvágó Imre*

*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék  
H-4010 Debrecen, Pf.21.*

Ma már általánosan elfogadott tény, hogy egyes átmenetifémek, mint nyomelemek (pl. vas, réz, cink, kobalt, molibdén, stb.) meghatározó szerepet játszanak alapvető biokémiai folyamatok irányításában. Számos példa bizonyítja ugyanakkor azt is, hogy a nehézfémek igen jelentős hányada az élő szervezetek működését már nagyon kis koncentrációban is rendkívül károsan befolyásolja (pl. ólom, higany, kadmium, stb.). A fémionoknak az emberi környezetben való megjelenése tehát előnyös és hátrányos következményekkel egyaránt járhat, ami szükségessé teszi ezen következmények minél pontosabb megismerését, azaz a fémion-bioligandum kölcsönhatás sokoldalú és molekuláris szintű tisztázását.

A bioligandumok koordinációs kémiájára vonatkozó rendszeres vizsgálatok már az 1900-as évek közepe után elkezdődtek, de a megfelelő vizsgálómódszerek hiányában csak az elmúlt 1-2 évtizedben teljeseztek ki. Napjainkban ez a tudományterület már rendkívül széleskörű és több hagyományos alaptudomány tárgykörébe is beilleszthető (pl. koordinációs kémia, biokémia, bioszervetlen kémia, stb.), de a vizsgálatok döntő többsége két általános cél köré csoportosítható:

1. A metalloproteinek és metalloenzimek szerkezetének és biológiai aktivitásának megismerése és modellezése.

Ezek a vizsgálatok a konkrét enzimekémiai vizsgálatok mellett elsősorban a fehérjéket és nukleinsavakat felépítő kisebb biomolekulák (pl. aminosavak, peptidek, nukleotidok és származékaik) koordinációs kémiájának megismerésére irányulnak. A kapott eredmények ma már sok tekintetben általánosíthatóak, és lehetővé teszik bizonyos fémionok irányában szelektív új komplexképzők vagy katalitikusan aktív molekulák tervezését.

2. A fémionok és fémkomplexek gyógyászati alkalmazásai.

Ebben a témakörben kiemelkedő területeket jelentenek többek között a rákellenes hatású fémkomplexek előállítására és hatásmechanizmusának felderítésére irányuló vizsgálatok (pl. Pt- és Sn-komplexek), az inzulinutánzó biomolekulák előállítására irányuló kísérletek (pl. vanádiumkomplexek), valamint a metalloenzimek működését befolyásoló kis biomolekulák előállítására és koordinációs kémiájának széleskörű megismerésére irányuló vizsgálatok (pl. hidroxámsavak, peptidek és származékaik fémkomplexei).

## A kelátgyűrű tagszámának hatása a peptidkomplexek stabilitására

*Ágoston Csaba Gábor, Sóvágó Imre  
Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Közismert, hogy a peptidek átmenetifém komplexeiben a koordináció az amino és karboxilcsoporton, illetve egyes fémionok esetén az amidcsoporton keresztül valósulhat meg, miközben csatolt kelátgyűrűk képződnek. Általánosan elfogadott az is, hogy a peptidkomplexek stabilitását csak a koordinálódó oldalláncok befolyásolják lényegesen. Az egyszerű di- és tripeptidek palládium(II) komplexeire kapott korábbi eredményeink azonban azt mutatják, hogy a kiugróan nagy stabilitású peptidkomplexeket képező palládium(II) ion esetén a nem-koordinálódó oldalláncok is alapvetően módosíthatják a koncentrációeloszlást és a koordinációs viszonyokat is [1].

Ezen eredmények ismeretében indokoltnak látszik a "peptidváz" fémion-koordinációját befolyásoló további lehetséges tényezők hatásának vizsgálata, beleértve a csatolt kelátgyűrűk tagszámának változásait is.

Munkánk során  $\beta$ -alanint tartalmazó di- és tripeptidek fémkomplexeit tanulmányoztuk potenciometriás és spektroszkópiás módszerek kombinált alkalmazásával. A vizsgált ligandumok Gly- $\beta$ -Ala,  $\beta$ -AlaGly,  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala, GlyGly- $\beta$ -Ala, Gly- $\beta$ -Ala-Gly,  $\beta$ -AlaGlyGly voltak, amelyek szisztematikus elrendezésben 5- illetve 6-tagú kelátgyűrűk stabilitásának összehasonlítását teszik lehetővé.

A fémionokat tekintve a vizsgálatokat Ni(II)-, Cu(II)-, és Pd(II)-ionok peptidkomplexeire terjesztettük ki. Ez egyrészt lehetővé tette annak tanulmányozását, hogy a kelátgyűrű tagszáma hogyan befolyásolja a különböző bruttó termodinamikai stabilitással rendelkező komplexek egyensúlyi viszonyait ( $\beta_{\text{Ni(II)}} < \beta_{\text{Cu(II)}} < \beta_{\text{Pd(II)}}$ ). Másrészt a 3 fémion peptidkomplexeinek koordinációs geometriája alapvetően különböző (oktaéder: Ni(II)-dipeptid; tetragonálisan torzult oktaéder: Cu(II)-komplexek; síknégyszet: Ni(II)-tripeptid, és Pd(II)-komplexek), így a gyűrűtagszám és koordinációs geometria összefüggésének vizsgálatára is lehetőség nyílt.

## C-terminális hisztidint tartalmazó oligopeptidek átmenetifém komplexei

Szabó Julianna, Várnagy Katalin, Sóvágó Imre  
Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A metalloenzimekben a hisztidin aminosav imidazol oldallánca gyakori fémmegkötőhely. Számos olyan réztartalmú enzim ismert, amelyben a réz(II) imidazol-N donoratom(ok)hoz kötődik. Így a hisztidin tartalmú peptidek átmenetifém komplexeit széles körben vizsgálták és vizsgálják. A di- és tripeptidek réz(II) és nikkell(II) komplexei jól ismertek, és számos nagyobb tagszámú különböző helyen hisztidint tartalmazó rendszert jellemeztek. Ez utóbbi eredményeket azonban a rendszerek bonyolultsága miatt nem általánosították.

A C-terminális hisztidint tartalmazó oligoglicin származékok esetén a különböző aminosav oldallancok hatásával nem kell számolni, így ezen ligandumok vizsgálata lehetőséget teremt arra, hogy általánosabb következtetést vonjunk le a láncvégi hisztidin szerepéről a komplexképzési folyamatokban.

Munkánk során a Gly-Gly-Gly-His, Gly-Gly-Gly-Gly-His és Gly-Gly-Gly-Gly-Gly-His peptidek réz(II)- és nikkell(II)-komplexeinek oldategyensúlyi és spektroszkópiás vizsgálatát végeztük el. Az eredmények azt tükrözik, hogy mindkét fémion esetén az imidazol oldallanc jelentősen befolyásolja a ligandumok komplexképző sajátosságait. Réz(II) esetén a keletkező 1:1 összetételű komplexekben a terminális amino-N, a karbonil-O, illetve egy vagy két amid-N donoratom koordinációja mellett a negyedik koordinációs helyet az imidazol-N foglalja el, makrokelátot képezve. Az oligoglicinekre jellemző ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^-$ ,  $\text{N}^-$ ) koordinációjú komplexek csak a pH 10 feletti tartományban képződnek a penta- és hexapeptid esetén, míg a tetrapeptidnél ötös koordinációjú komplex kialakulása feltételezhető. A nikkell(II)ion esetén szintén az amino- és imidazol nitrogénatomok egyidejű koordinációja valószínűsíthető makrokelát kialakulásán keresztül. Ez a koordináció jelentős stabilitás növekedést okoz a  $[\text{NiL}]^+$  és  $[\text{NiL}_2]$  összetételű komplexeknél, és gátolja az amid-N-ek deprotonálódását és koordinációját.

K. Várnagy, J. Szabó, I. Sóvágó, G. Malandrinos, N. Hadjiladis, D. Sanna and G. Micera, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 467

A munka az OTKA T29141 számú kutatási pályázat támogatásával készült.

# Vegyes ligandumú palládium(II) komplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata

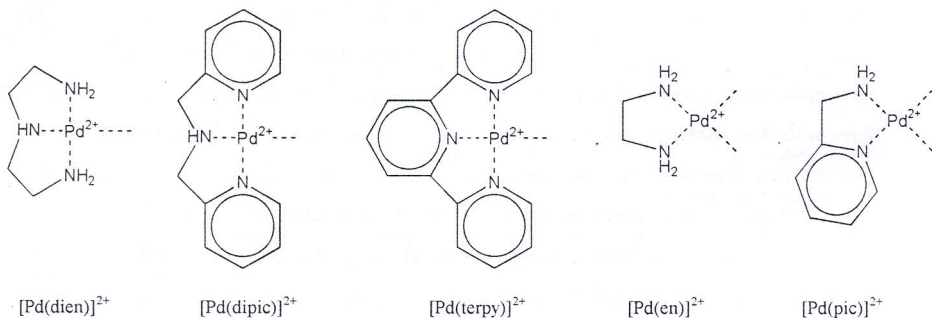
*Nagy Zoltán, Sóvágó Imre*

*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

A vegyes ligandumú palládium(II) komplexeket széles körben alkalmazzák a daganatos megbetegedéseknél használatos platina(II) tartalmú gyógyszerek modellvegyületeiként. Megtehető ez azért, mivel a két fémion koordinációs kémiai szempontból igen sok párhuzamot mutat, azonban a komplexképződési folyamatok kinetikája jelentősen eltér egymástól. A platina(II) komplexek esetén az egyensúlyi állapot kialakulása gyakran több hétig is eltarthat, míg ugyanez a folyamat palládium(II) esetén néhány percet vesz igénybe.

A fémionok soft karakterét figyelembevéve azt mondhatjuk, hogy elsősorban nitrogén és kéndonor ligandumokkal képeznek stabilis komplex vegyületeket. Ezért munkánk során olyan vegyes ligandumú palládium(II) komplexeket vizsgáltunk, amelyeknél az egyik ligandum, egy bi- vagy tridentát aminligandum, míg a másik egy N-acetil-aminosav (N-acetil-lizin, N-acetil-hisztamin, N-acetil-metionin) vagy egy nukleobázis származék (uridin, 1-metil-timin, 1-metil-citozin, 9-etil-guanin).

Korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy a palládium környezetében levő egyéb donoratomok minősége jelentős mértékben befolyásolja a keletkező komplexek stabilitását [1]. Az eredmények azt mutatják, hogy az aromás nitrogén jelenléte a koordinációs szférában nagymértékben lecsökkenti a palládium(II)-tioéter komplexek stabilitását, míg egy másik aromás ligandum koordinációja kedvezőbbé válik a kialakuló stacking kölcsönhatások miatt.



I. Z. Nagy, I. Fábián and I. Sóvágó, *J. Inorg. Biochem.*, (közlésre elfogadva)

## Foszfóészteráz modellek hidrolitikus hatásának vizsgálata aktivált foszfátészterekkel

*Apróné Török Ibolya, Gajda Tamás*  
MTA, Biokordinációs Kémiai Kutatócsoport, SZTE  
SZTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Az élő szervezetben lejátszódó hidrolitikus folyamatok közül a foszfát-észter kötés hidrolízisének a legkülönbözőbb élettani folyamatokban meghatározó szerepe van. Ezek közül is kiemelkedő a DNS illetve RNS korrekciójában és lebontásában résztvevő úgynevezett nukleáz enzimek jelentősége. A mesterséges nukleázok vizsgálata iránt az elmúlt tíz esztendőben egyre nagyobb az érdeklődés, hiszen ezek az anyagok rendkívül nagy jelentőségre tehetnek szert a biotechnológiában, a génebézésben vagy a gyógyászatban, így például a kemoterápia területén is.

Munkánk során két triamino-trihidroxi-ciklohexán származék réz(II)-komplexeinek hidrolitikus sajátosságait vizsgáltuk aktivált, vagyis jól távozó csoportot tartalmazó foszfátészterekkel. A hidrolízis tanulmányozása spektrofotometriásan, a képződő para-nitrofenol detektálásával történt 25 fokon. A réz(II)-tdci ( $L^1 = 1,3,5$ -trideoxi-1,3,5-trisz(dimetil-amino)-cisz-inozitol) rendszerben a DNS modellezésére igen elterjedten használt bisz(4-nitrofenil)-foszfátot (bnpp) alkalmaztuk szubsztrátként. A pH 8.5 körül 40 százalékban képződő  $Cu_2LH_3$  összetételű komplex rendkívül hatásosnak bizonyult a bnpp hidrolízisét tekintve, hiszen 4 mmol kétmagvú komplex 17 millió szorosára gyorsítja a bnpp autohidrolízisét, viszont nem segíti elő a termék npp további hidrolízisét. Ugyanakkor a másik ligandum ( $L^2 = \text{tmci} = 1,3,5$ -trideoxi-1,3,5-trisz(metil-amino)-cisz-inozitol) réz(II)-komplexe inaktív bnpp-vel, viszont rendkívül aktív a biológiai monofoszfátészterek modellezésénél alkalmazott 4-nitrofenil-foszfáttal (npp) szemben, jóllehet a kétszer negatív töltésű npp hidrolízisét csak nagyon kevés fémkomplex képes nukleofil támadás révén felgyorsítani. Eredményeink alapján a réz(II)-tmci rendszerben képződő szintén kétmagvú komplex maximálisan kétszázézer szersére gyorsítja fel az npp autohidrolízisét.

A meghatározott sebességi állandók fém-ligandum arány függése alapján egyértelmű, hogy mindkét rendszerben kétmagvú komplex felelős a hidrolitikus aktivitásért. A meghatározott 2/1 összetételnél a reakciósebesség pH függése mindkét ligandum esetén szintén maximumgörbével írható le. A katalitikus sebességi állandót a réz(II)-tdci rendszerben a komplex koncentrációjának növelésével határoztuk meg a bnpp részéről felmerülő oldékonysági problémák miatt. A réz(II)-tmci rendszerben az npp koncentrációjának növelése során négyszeres szubsztrátfelesleg felett a reakciósebesség csökkenését tapasztalhattuk, ami egyértelműen a szubsztrát npp inhibeáló hatásának tulajdonítható. Az eredmények alapján a két poliamino-polihidroxi-származék hidrolitikus aktivitása rendkívül nagy, hatásuk összemérhető a ma ismert leghatékonyabb fémkomplexek aktivitásával, s talán ennél is érdekesebb, hogy szelektívek a mono- és diészterek tekintetében.

## A vas(II) kölcsönhatása hidroxámsavakkal

*Farkas Etelka és Enyedy Éva Anna*

*Debreceni Egyetem, TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,  
4010 Debrecen*

A hidroxámsavak legismertebb képviselői a sziderofórok családjába tartoznak. Ezen viszonylag kis molekulatömegű vegyületeket mikroorganizmusok szintetizálják és feladatuk a vas(III)ion szállítása, tárolása. A sziderofórok legjellemzőbb kelátképző csoportjai a hidroxamát- és catecholátcsoportok. A hidroxámsav típusú sziderofórok legtöbbször három hidroxámsavcsoportot tartalmaznak egymáshoz képest olyan elrendezésben, hogy ugyanazon vas(III)ionhoz képesek koordinálódni. Ily módon igen stabilis 1:1 fémion-ligandum arányú komplexek képződnek. Többféle út feltételezett arra, hogy hogyan jut hozzá a sejt ezen nagystabilitású komplexekből a vashoz. Ezek mindegyike feltételezi, hogy e folyamatban a vas(III) vas(II)-vé redukálódik. Utóbbi az ilyen típusú ligandumokkal sokkal kisebb stabilitású komplexeket képezhet. E biológiai folyamatok teljesebb megismerése érdekében is fontos lehet vas(II)-hidroxámsav rendszerekben a körülményektől függően képződő komplexek összetételének, stabilitási állandójának ismerete. Ilyen jellegű mérések eredményei azonban az irodalomból gyakorlatilag hiányoztak. (Vas(III)-hidroxamát komplexek ciklikus voltametrias vizsgálata során a megfelelő vas(II)-hidroxamát komplex állandójának számítása néhány esetben megtörtént.) A kiterjedt egyensúlyi vizsgálatok elmaradásának nyilvánvaló oka a vas(II) oxidációra való igen erős hajlama. A vas(II) törzsoldat készítésére, tárolására, a minták összeállítására és a mérések kivitelezésére oxigén kizárása mellett alkalmas berendezés összeállítását követően elvégeztük néhány vas(II)-hidroxámsav rendszer oldategyensúlyi vizsgálatát. Megállapítottuk, hogy egy egyszerű hidroxámsav és a vas(II)ion között pH 4 fölött kezdődik mérhető kölcsönhatás. Meghatároztuk a képződő komplexek összetételét és a stabilitási állandókat. Az állandókat összevetettük e ligandumok egyéb  $3d^5$ - $3d^{10}$  fém(II)ionokkal képezett komplexeire vonatkozó megfelelő adatokkal. A modell-ligandumok után egy természetes sziderofór molekula, a deszferrioxamin B vas(II)-vel való kölcsönhatását vizsgáltuk. Azt a meglepő eredményt találtuk, hogy a rendszerben pH 4 fölött, ahol a fémion-ligandum közötti kölcsönhatás kezdődik, a vas(II) anaerob körülmények között is vas(III)ionná oxidálódik. A képződő vas(III)ion pedig a rendszerben jelenlévő deszferrioxaminnal a jól ismert komplexet képezi. Vizsgálatainkban meghatároztuk az oxidáló ágenszt, a lejátszódó reakció sztöchiometriáját. Az előadás során a témakörben kapott eredményeket kívánom összefoglalni.



## Kis molekulatömegű szérumbelvonások kölcsönhatása a VO(IV)-HDP (HDP = 3-hidroxi-1,2-dimetil-4(1H)-piridinon) rendszerrel

Buglyó Péter<sup>a</sup>, Kiss Tamás<sup>b</sup>, Daniele Sanna<sup>c</sup> és Giovanni Micera<sup>c</sup>

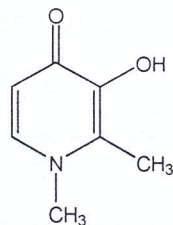
<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> József Attila Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>c</sup> Sassari Egyetem, Sassari, Olaszország

Napjainkban élénk érdeklődés kíséri a potenciálisan inzulin utánzó hatást mutató vanádiumvegyületeket. A biológiai hatásosságához semleges, viszonylag kis molekulatömegű, nagy termodinamikai stabilitású és kis toxicitású komplexekre van szükség. Ígéretesnek tűnnek többek között a 3-hidroxi-2-metil-4-piron (maltol) és a 2-karboxi-piridin (pikolinsav) származékok oxovanádium(IV) komplexei.

A fenti előzmények ismeretében, munkánk során a 3-hidroxi-1,2-dimetil-4(1H)-piridinon (HDP) kölcsönhatását vizsgáltuk VO(IV)ionnal. A potenciálisan inzulin mimetikus hatású VO(HDP)<sub>2</sub> komplex szerkezetbe kerülés utáni viselkedésének modellezésére tanulmányoztunk néhány vérszérumbeli, kis molekulatömegű VO(IV)-kötő ligandumot, nevezetesen az oxalát, a laktát, a citrát és a foszfát ionokat is tartalmazó vegyes ligandumú rendszereket.



HDP

A biner és terner rendszerekben képződő részecskék (H<sup>+</sup> és V(IV)) stabilitási állandójának meghatározására pH-potenciometriát - a V(IV)-HDP rendszerben képződő trisz komplex esetén látható spektrofotometriát is - oldatbeli szerkezetük felderítésére pedig spektrális (ESR, UV-látható, <sup>1</sup>H-NMR) módszereket alkalmaztunk.

Az előadásban ezeket az eredményeket kívánjuk bemutatni valamint röviden összehasonlítjuk a HDP és a korábban már tanulmányozott maltol illetve a pikolinsav származékok VO(IV) komplexeinek a négy említett szérumbeli kismolekulával való kölcsönhatását.

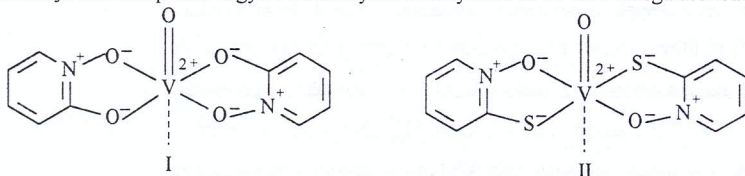
*Köszönetnyilvánítás.* A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a munka anyagi támogatásáért (OTKA T23776/97, F32235/00).

## Piridin-N-oxid származékok VO(IV)komplexei

Kiss Erzsébet és Kiss Tamás

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, MTA Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

1979-ben fedezték fel, hogy a vanádiumsóknak inzulinutánzó hatásuk van [1]. Ezen felfedezés után intenzív kutatások kezdődtek olyan vanádium(IV)- és vanádium(V)komplexek előállítására, amelyek elektromosan semlegesek, lipofilek és könnyen felszívódnak passzív transzport révén. Ezt a koordinálódó ligandumok megfelelő megválasztásával lehet befolyásolni. Így számos különböző koordinációjú, úgymint  $\text{VO}(\text{O}_4)$ ,  $\text{VO}(\text{S}_4)$ ,  $\text{VO}(\text{N}_2\text{S}_2)$ ,  $\text{VO}(\text{N}_2\text{O}_2)$  és  $\text{VO}(\text{NO}_3)$  koordinációjú oxovanádium(IV)-komplexet szintetizáltak és inzulinutánzó hatásukat állatkísérletekben vizsgálták. Újabbán a VO(IV)ion 2-hidroxi-piridin-N-oxiddal képezett VO( $\text{O}_4$ ) (I) és a 2-merkaptó-piridin-N-oxiddal képezett VO( $\text{S}_2\text{O}_2$ ) (II) koordinációjú biszkomplexei nagyon hatékonyan bizonyultak az *in vitro* vizsgálatokban [2].



Amikor ezeket a VO(IV)komplexeiket, mint a cukorbetegség kezelésének potenciális gyógyszereit, szájon át bevesszük azok találkozhatnak az élő szervezet lehetséges VO(IV)-megkötő biomolekuláival, amelyek részben vagy teljesen helyettesíthetik az eredeti VO(IV)-szállító molekulákat a fémion koordinációs szférájában. Ezért a vegyes ligandumú komplexek képződését nem hagyhatjuk figyelmen kívül ezen inzulinutánzó hatású VO(IV)komplexek biológiai folyadékokban történő részecskeeloszlásának leírásakor. Így a vérplazmában megvalósuló speciáció leírása miatt tanulmányoztuk az előbb említett két VO(IV)komplex kölcsönhatását a vérplazma legfontosabb kismolekulatömegű alkotóival, úgymint oxaláttal, laktáttal, citráttal és a szervetlen foszfáttal (B ligandumok).

A 2-hidroxi-piridin-N-oxid és a 2-merkaptó-piridin-N-oxid VO(IV)ionnal alkotott törzsrendszereinek, valamint a fent említett B ligandumokkal képezett vegyes ligandumú rendszereknek az oldategyensúlyi viszonyait pH-potenciometriás és ESR spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk. Előadásunkban a kapott eredményeinket szeretnénk bemutatni.

[1] E.L. Tolman, E. Barris, M. Burns, A. Pansini, R. Partridge, *Life Sci.*, 1979, 25, 1159.

[2] H. Sakurai, H. Sano, T. Takino, H. Yasui, *Chem. Lett.*, 1999, 913.

## Fémion indukált amid deprotonálódás VO(IV)-2-merkpto-propionil-glicin komplexekben

*Jakusch Tamás<sup>a</sup>, Ana Isabel Tomaz<sup>b</sup>, Buglyó Péter<sup>c</sup>, Joao Costa Pessoa<sup>b</sup> és Kiss Tamás<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged Pf. 440*

<sup>b</sup> *Centro Quimica Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Av. Rovisco Pais*

<sup>c</sup> *Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 4010 Debrecen Pf. 21*

Az oxovanádium nem tekinthető egyértelműen létfontosságú elemnek, ennek ellenére számos élőlény számára nélkülözhetetlen. Emellett az esetleges gyógyászati alkalmazása, amit inzulin utánzó hatása tesz lehetővé, is indokolja, hogy az utóbbi évtizedekben megnőtt az érdeklődés a vanádium biokoordinációs kémiája iránt. Az oxovanádium(IV) kation és az oxovanadát(V) anion is koordinációs kémiai szempontból hard fémionnak tekinthető, ezért érdekes lehet, elsősorban peptidre, fehérjékre gondolva, az amidnitrogén esetleges koordinációja.

Az oxovanádium(IV) ionnak dipeptidekkel való vizsgálata azt mutatta, hogy csak több mint százszoros ligandumfelesleg mellett és csak a 7 és 8 közötti pH tartományban lehet deprotonált amidnitrogént tartalmazó részecskéket kimutatni vizes oldatban [1]. Az amidnitrogén deprotonálódásához megfelelő horgony donorcsoportra van szükség, és ezt a szerepet az aminocsoport nem képes betölteni az oxovanádium számára. A szalicil-glicin esetében már kétszeres ligandumfelesleg mellett is a fenolát és a karboxilát horgony donorcsoport elsődleges koordinációja után lejátszódik a fémion indukált amidnitrogén deprotonálódás [2]. Mindemellett Kabanos és munkatársai előállították az oxovanádium 2-merkpto-propionil-glicinnek a fenantrolinnal alkotott vegyes ligandumú komplexét, amely deprotonált amidnitrogént tartalmaz [3], a koordinációs szférában található a karboxilát és a tiolátcsoport is. A tiolát csoportnak, illetve egy másik ligandumnak az amidnitrogén deprotonálódására tett hatását vizsgáltuk a 2-merkpto-propionil-glicin-VO<sup>2+</sup> rendszerben potenciometriás és ESR spektroszkópiás módszerekkel, B ligandumként a 2,2-bipiridilt illetve a tiron (1,2-dihidroxi-benzol-3,5-diszulfonát) választva.

A tiolát és karboxilát végcsoportokat tartalmazó 2-merkpto-propionil-glicin nem olyan „hatásos” VO(IV)-kötő ligandum, mint a fenolát és karboxilát végcsoportú szalicil-glicin, de mintegy tízszeres ligandumfeleslegnél képes volt a fémion hidrolízisét megakadályozni. A komplexképződés a karboxilátcsoporton indul meg, pH 4 körül két deprotonálódási folyamat játszódik le kooperatív módon, ami a tiol illetve az amid együttes deprotonálódásához rendelhető. Hasonló pH-n játszódik le az amid deprotonálódási folyamat a szalicil glicin esetében is [2]. Az amidnitrogén a komplex hidrolízisekor pH 10 felett szorul ki a koordinációs szférából. A bipiridil, amely koordinálódásával csökkenti az elektronsűrűséget a központi fémion környezetében, elősegítette a 2-merkpto-propionil-glicin amidnitrogénjének fémion indukálta deprotonálódását, az így létrejött vegyes ligandumú komplex domináns az 5 és 9 közötti pH tartományban. A tiron esetében a B ligandum koordinálódásával megnövekvő elektronsűrűség bár gátolja az oxovanádium indukált amidnitrogén deprotonálódást, nem akadályozza meg azt.

[1] J. Costa Pessoa, S. M. Luz, R. Gillard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 569

[2] T. Kiss, K. Petrohán, P. Buglyó, D. Sanna, G. Micera, J. Costa Pessoa and C. Madeira, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 6789

[3] A. J. Tasiopoulos, A. T. Vlahos, A. D. Keramidas, T. A. Kabanos, Y. G. Deligiannakis, C. P. Raptopoulos and A. Terzis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 2531

## A mono- és dihidroxi-karbonsavak és tioanalógjaik dietilón(IV)<sup>2+</sup> kation komplexeineik egyensúlyi vizsgálata

Gajdáné Schrantz Krisztina<sup>a</sup>, Nagy László<sup>b</sup>, Gajda Tamás<sup>b</sup>, Lorenzo Pellerito<sup>c</sup>

<sup>a</sup> MTA, Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, 6720, Szeged, Dóm tér 7

<sup>b</sup> SZTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440

<sup>c</sup> Palermói Egyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék, 90125 Palermo, Olaszország

Az organoón(IV)-vegyületek, nagymértékű felhasználásuk miatt, egyre jobban felhalmozódnak környezetünkben és így az élő szervezetben is. Közöttük jó néhány igen toxikus. Hatásukat többféle mechanizmus szerint fejthetik ki, nevezetesen, beavatkozhatnak különböző transzportfolyamatokba, illetve közvetlen kölcsönhatásba lépve proteinekkel vagy a DNS láncsal, blokkolhatják ezek működését. Ugyanakkor több önorganikus-vegyület tumorellenes hatása ismert már, amely sok esetben nagymértékben túlhaladja a ciszplatiná-ét.

Munkánk célja, egyszerű (glikol-, tej-, borostyán-, alma- és borkősav ill. ezek tioanalógjai) {O}- és {S}-donoratomokat tartalmazó ligandum-dietilón(IV)<sup>2+</sup> rendszerek egyensúlyi viszonyainak tanulmányozása, illetve a képződő domináns részecskék oldatszerkezetének meghatározása volt, potenciometriás, Mössbauer-, <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR-spektroszkópiás mérésekkel. Ezt két szempontból is fontosnak tartottuk. Egyrészt vizsgálni fogjuk a szilárd komplexek<sup>1,2</sup> tumorellenes hatását, amihez ismernünk kell a részecskeeloszlást a fiziológiás pH-tartományban. Másrészt, e vegyületek bizonyos szempontból modellezhetik az önorganikus kationok kölcsönhatását a proteinek oldalláncainak donorcsoportjaival (–OH, –SH, –COOH).

pH-metriás eredményeink alapján, a tiolcsoportot tartalmazó rendszerekben igen stabil komplexek képződnek. A hidrolitikus részecskék kialakulása az egész pH-tartományban visszaszorul. Az NMR-mérések alapján nem alakul ki lassú ligandumcseréjű komplex. A hidroxokarbonsavakat tartalmazó rendszerekben hidroxovegyes komplexek és hidrolízis termékek is képződnek. A lassú ligandumcseréjű komplexek kialakulása és az OH-csoport melletti CH jelek jelentős eltolódása a deprotonált OH-csoport koordinációját bizonyította. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei alapján a dietilón(IV)<sup>2+</sup> kation és az alma-, borkő-, tioalma- és ditioborkősav rendszerekben dimerek kialakulásával kell számolni, amelyekben az ön trigonális bipiramisos ill. oktaédes környezetben található, axiális etil- ill. ekvatoriális tiol- és karboxilcsoportokkal.

1. K. Schrantz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Hlaček, A. Lyčka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2201-2205(1997).

2. K. Gajda-Schrantz, L. Nagy, E. Kuzmann and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **232**, 151-158(1998).

## Biológiailag aktív ligandumok ónorganikus komplexeinek előállítására és szerkezet-vizsgálata

*Szorcsik Attila<sup>a</sup>, Nagy László<sup>a</sup>, Vankó György<sup>b</sup>, Vértes Attila<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> SzTE, Szerzetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440

<sup>b</sup> ELTE, Magkémiai Tanszék, 1518 Budapest, Pf. 112

A SzTE Szerzetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén folyó bioszerzetlen kémiai kutatások egyik területe az ónorganikus kationok biológiai aktív ligandumokkal alkotott komplexeinek egyensúly- és szerkezet-vizsgálata. Munkám célja különböző biológiai szempontból aktív ligandumok (alkoholos hidroxilcsoportokat tartalmazó mono- di- és trikarbonsavak, aminosavszármazékok, pl. szalicilglicin, piruvóilaminosav-oximok, poliszacharidok, illetve töltéssel rendelkező származékaik) ónorganikus komplexeinek előállítása és tanulmányozása FTIR-, Raman-, Mössbauer-, és multinukleáris NMR-spektroszkópiás, valamint pH-metriás módszerekkel.

A kollokviumon az alkoholos hidroxilcsoportokat tartalmazó mono- di- és trikarbonsavak di-*n*-butilón(IV) komplexeinek vizsgálati eredményeit mutatom be. E ligandumok csak {O,O} donorcsoportokat tartalmaznak. Az egyik oxigén donoratom a ligandum karboxilát-csoportjából, míg a másik az alkoholos hidroxilcsoportból származik. FTIR-, Raman-, <sup>1</sup>H, és <sup>13</sup>C NMR-spektroszkópiás módszerek segítségével határoztam meg a karboxilátcsoport koordinációs módját az organoón(IV)kationokhoz, illetve a koordinációban résztvevő hidroxilcsoportok számát. Az elvégzett Mössbauer spektroszkópiás mérések értékelésével pedig az ón(IV) környezetében kialakult geometriára tudunk következtetni.

## Hidrogénhidas egyensúlyi rendszerek szerepe a nemvizes közegű sav-bázis titrálásokban

*Barcza Lajos*

*ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Mínthogy a módszer kvantitatív, egyértelmű és jól reprodukálható, a különböző Gyógyszerkönyvek előszeretettel alkalmazzák a nemvizes közegű titrálásokat a különböző anyagok (főleg bázisok) meghatározására. Újabb fejlemény, hogy környezetvédelmi szempontból felmerült a mérgező higany(II)-acetát kiküszöbölése bázisok sósavas sóinak (és kvaterner ammónium-halogenideknek) a meghatározási előírataiból.

A XXIV. Amerikai Gyógyszerkönyv a következő oldószereket ajánlja bázisok és sóik nemvizes közegű meghatározása során: jégecet, ecetsav-anhidrid, hangyasav, propionsav, szulfuril-klorid.

Az ecetsav-anhidrid aprotónos oldószer, savasnak (protondonor jellegű molekulának) aligha tekinthető, ennek ellenére jégecetes vagy hangyasavas elegyei (jégecetes perklórsav mérőoldattal kombinálva) igen jól használhatók rendkívül gyenge bázisok meghatározása, vagy különböző szerves halogenid-sók titrálásához való előkészítése során.

Az alkalmazás egy része még megmagyarázható az öndisszociációs elképzeléssel (acetyl kation képződésével): pl. az egyensúly eltolódása a víztartalom megkötése révén, stb. Egy mindenre kiterjedő értelmezéshez azonban további párhuzamos egyensúlyokat, igen speciális H-hidas kölcsönhatásokat, valamint a vízmentes ecetsav és hangyasav szerkezete közötti alapvető különbségeket is figyelembe kell venni.

## A képződési állandók és a koordinációs módok ESR-spektroszkópiai meghatározása a réz(II) - l-hisztidil-glicin egyensúlyi rendszerben

*Nagy Nóra és Plánciné Szabó Terézia  
(Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszék)  
Rockenbauer Antal és Korecz László  
(Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet)*

A réz(II) - l-hisztidil-glicin rendszer vizes oldatban kialakuló komplexeit vizsgáltuk ESR-spektroszkópiai módszerrel. A kísérleti görbéket átfolyó rendszerű titrálással vettük fel, majd a nemrégiben kifejlesztett értékelő program segítségével bontottuk fel az egyes molekulafajták spektrumaira. A program egyidejűleg optimalizálja a komplexek ESR-paramétereit és képződési állandóit. Tisztázni kívántuk a rendszerben kialakuló komplexek összetételét és koncentráció-eloszlását, mivel a vonatkozó irodalom meglehetősen ellentmondásos. A kapott ESR-adatok alapján az egyes komplexek szerkezetére következtettünk.

1:1 és 1:4 fém-ligandum aránynál a  $2 < \text{pH} < 12$  tartományban a következő komplexek feltételezésével értük el a legjobb színképi egyezést:  $[\text{CuLH}_2]^{3+}$ ,  $[\text{CuLH}]^{2+}$ ,  $[\text{CuL}]^+$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_2]$ ,  $[\text{CuLH}_1(\text{OH})]$ ,  $[\text{CuL}_2\text{H}]^+$ ,  $[\text{CuL}_2]$ ,  $[\text{CuL}_2\text{H}_1]^+$ ,  $[\text{CuL}_2\text{H}_2]^{2-}$ .

Az l-hisztidil-glicin ligandum koordinációs sajátágaiban érdekes kettősség figyelhető meg. A szokásos, dipeptidekre jellemző koordinációs módok erős versenytársaként jelentkeznek a peptid N-terminális része, amely az amino- és imidazol-nitrogénatomok közelsége révén lehetőséget ad a "hisztaminszerű" kétfogú kötődésre.

A  $[\text{CuL}]^+$  komplexben koordinációs izomériát mutattunk ki: a molekulák többségében a hisztaminszerű koordináció valósul meg, de jelen van a  $[\text{Cu}(\text{LH}_1)\text{H}]^+$  molekula is, amelyben a peptidkötés deprotonálódik, míg az imidazolgyűrű protonált marad, így nem kapcsolódik a fémionhoz. E molekulák protonvesztésével az ESR-aktív  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_2]$  dimer képződik. Irodalmi termodinamikai és látható spektroszkópiai adatok alapján valószínű, hogy ebben az egyszerű dipeptidek  $[\text{CuLH}_1]$  komplexeire emlékeztető monomer egységeket az imidazolgyűrűk kapcsolják össze. További deprotonálódással e komplexből  $\text{pH} \sim 10$  fölött az egyszerű dipeptidekhez hasonlóan a  $[\text{CuLH}_1(\text{OH})]$  molekulafajta képződik.

A  $[\text{CuL}_2\text{H}]^+$  molekulák 'L' ligandum a hisztaminszerűen, az 'LH' az amino-N- és peptid-O-nel kötődik. A  $[\text{CuL}_2]$  komplexben mindkét dipeptid hisztaminszerűen koordinálódik. Geometriai izomériát mutattunk ki, a molekulák egyik felében valamennyi nitrogén ekvatoriálisan kötődik, másik felében pedig az egyik axiális helyzetet foglal el. A  $[\text{CuL}_2\text{H}_1]^+$  molekulafajta adataink az egyik peptidcsoport deprotonálódását valószínűsítik, e ligandum háromfogú ekvatoriális koordinációját az 'L' ligandum hisztaminszerű ekvatoriális-axiális kapcsolódása egészíti ki. A  $\text{pH} > 11$  tartományban kialakul a  $[\text{CuL}_2\text{H}_2]^{2-}$  komplex is, de paramétereinek bizonytalansága miatt szerkezetére nem tettünk javaslatot.

## Buckminsterfullerén komplexképzése $\gamma$ -ciklodextrinnel és néhány rokon vegyülettel

*Barczáné Buvári Ágnes  
ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A '90-es évek eleje óta számos közlemény jelent meg a buckminsterfullerén ( $C_{60}$ ) vízben való oldhatóságának növelésével kapcsolatban. Az oldhatóvá tétel alapja elsősorban a zárványkomplex-képzés különböző vízoldható gazdamolekulákkal (ciklodextrinnekkel - főleg  $\gamma$ -CD-nel - és kalixarénekkel). A komplexek előállítására különböző módszerek születtek, és előállítottak komplexképző nélküli kolloid oldatot is.

Munkánk során vizes oldatbeli refluxálással, illetve a szilárd komponensek golyósmalomban történő összedörzsölésével (mechanokémiai úton) állítottuk elő a  $\gamma$ -CD -  $C_{60}$  komplexet. Vizsgáltuk a CD-főlösleg és az oldatbeli CD-koncentráció hatását, a szilárd termék és az oldatok stabilitását. Néhány kísérletet végeztünk egyéb  $\beta$ - és  $\gamma$ -CD származékokkal és néhány kalixarénnel is.

Mintegy 8 év tapasztalatait összegezve megállapítottuk, hogy a  $\gamma$ -CD a  $C_{60}$  szolubilizálása szempontjából valóban egyedülálló: egyensúlyi reakcióban reprodukálhatóan 1:2 összetételű stabilis komplex képzésére képes, amelyben a  $C_{60}$  közelítően megőrzi eredeti spektrális tulajdonságait. Az oldatok azonban metastabilisak, a CD-koncentrációtól és egyéb körülményektől függően aggregációra hajlamosak. Spektrofotometriás, szilárd fázisú NMR és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy az 1:2 komplex kétféle formában létezik, amelyek egymástól hidratáltságban különböznek, és a szín, stabilitás és aggregációs hajlambeli különbségek is erre vezethetők vissza.



## Az ESR spektroszkópia kitüntetett szerepe komplex egyensúlyok leírásában

*Rockenbauer Antal*

*MTA, Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1025 Bp. Pfiók 17*

Bioligandumok a ligandum molekula különböző oxigén és nitrogén atomjaival nagyszámban hoznak létre különböző szerkezeti izomereket. A szerkezeti izomerek szétválasztása sem a klasszikus potenciometrikus módszerrel, sem az optikai spektrumok alapján nem oldható meg. Ezzel szemben az ESR spektrumok érzékenyen tükrözik a fém-donor koordináció geometriai változásait, és így lehetőséget nyújtanak izomerek szétválasztására is. Az ESR spektrumok további kitüntetett vonása, hogy a spektrum hiperfinom vonalainak száma gyakran nagyságrendileg haladja meg a spektrum vonalak felépítéséhez szükséges független paraméterek számát. Emiatt az ESR spektrum számítógépes szimulációja lehetővé teszi a spektrumadatok nagymértékű tömörítését. Egy-egy speciesz spektrumának teljes és igen pontos leírásához nincs szükség tiznél több paraméterre. Ezt a lehetőséget aknázzuk ki az ún. két- ill. több-dimenziós ESR spektroszkópia segítségével, amikor a spektrumokat a szokásos mágneses tér dimenzióin kívül a pH illetve a koncentráció arányában is vizsgáljuk. A módszert a réz különböző aminosav és dipeptid komplexeinek a kimutatására használtuk fel, melyek különböző pH értékeken jönnek létre. A teljes spektrumcsomagot egyidejűleg szimuláljuk, ami nagyságrendileg bővíti a rendelkezésre álló információ mennyiségét. A két-dimenziós szimuláció során egyidejűleg optimalizáljuk a mágneses paramétereket és a képződési állandókat. Még olyan összetett rendszerekben is, ahol egyidejűleg akár 10 speciesz is jelen van, jó hatásokkal végezhető el az illesztés. Az eljárás során nyert képződési állandók pontossága jobb mint más módszerek esetén és lehetőség van kis koncentrációjú specieszek kimutatására is. Az ESR módszer további előnye, hogy a mágneses paraméterek révén jól hasznosítható felvilágosítást nyerünk a komplexek szerkezetéről is.

# A képződési állandók meghatározása és a koordinációs módok vizsgálata ESR-spektroszkópiai módszerrel réz(II) - aminosav és - oligopeptid rendszerekben

*Plánkáné Szabó Terézia  
(Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék)  
Rockenbauer Antal és Korecz László  
(MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet)*

A komplex egyensúlyi rendszerekben csak kisebb mennyiségben képződő molekulafajták koordinációs módjainak tanulmányozása szükségessé teszi a kísérleti spektrumok fölbontását az egyes specíesek egyedi görbéire. Igen gyakran kapcsolják össze a pH-potenciometriát és az ultraibolya-látható spektroszkópiát a komplexek képződési állandójának és szinképinek meghatározására. Az ESR-spektroszkópia hasonló alkalmazásai is ismertek, azonban a spektrumfelbontás során kapott görbékben csak néhány paramétert határoztak meg utólag, közelítő módszerrel. Ilyen megközelítésben nincs lehetőség a pH-potenciometriásan nem megkülönböztethető geometriai vagy koordinációs izomerek kimutatására, jellemzésére.

A közelmúltban általunk kifejlesztett "többdimenziós ESR-spektroszkópiai módszer" kihasználja azt a többlet információt, ami az ESR-spektrumok egyedülálló sajátágában rejlik: abban, hogy a spektrumvonalak száma, helyzete és intenzitása, valamint a molekula szerkezete által meghatározott, arra igen érzékeny paraméterek (a párosítatlan elektronnal csatolóó mágneses magok minősége és száma, a  $g$ , a csatolási állandók és a relaxációs paraméterek) között egyértelmű, ismert matematikai összefüggés létezik. Ez lehetővé teszi a kísérleti görbéhez hozzájáruló molekulafajták spektrumvonalainak "összeválogatását" és a különféle izomerek megkülönböztetését is.

Átfolyó rendszerben végzett titrálás során, különböző ligandum-fém koncentráció-aránynál és pH-n vettük föl réz(II)-aminosav és - oligopeptid rendszerek ESR-spektrumait. Ezeket szimultán értékeltük, egyidejűleg optimalizálva a komplexek ESR-paramétereit és képződési állandóit. Megállapítottuk, hogy a szinképi egyezést érzékenyen befolyásolják a képződési állandók, amelyek jó összhangban vannak az irodalmi értékekkel. A számított és mért görbék illeszkedése ugyancsak érzékeny az ESR-paraméterekre. (Egyes, kis mennyiségben kialakuló molekulafajtáknál a nagy vonalszélesség valamelyest rontotta paramétereik megbízhatóságát.) A leggyakoribb probléma, hogy egyes molekulafajták esetében többféle szuperhiperfinom felhasadási modellel közelítőleg azonos minőségű szinképi egyezést lehet elérni. A helyes modell kiválasztásában ilyenkor is nagy segítséget jelentenek maguk az ESR-paraméterek, főleg a  $g$ . A vizsgált rendszerekben számos új (pH-potenciometriásan nem azonosított) komplexet mutattunk ki, elsősorban az erősen savas, ill. lúgos tartományban. Megállapítottuk, hogy a bisz-komplexek esetében igen gyakori a geometriai izoméria. Több esetben, leginkább az imidazolgyűrűt tartalmazó ligandumok komplexeiben koordinációs izoméria is jelentkezett.

## Példák az NMR alkalmazására a koordinációs kémiában: szerkezet és egyensúly

Tóth Imre

*Debreceni Egyetem, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A magmágneses rezonancia spektroszkópia manapság valószínűleg egyike a kémiai kutatásokban leginkább alkalmazott, univerzális technikáknak. A preparatív szerves kémiában mára a vékonyréteg kromatográfia mellett a  $^1\text{H}$ -NMR vált az "ujjlenyomat"-vétel, ezzel a szerves alapanalítika leggyorsabb és a legolcsóbb eszközévé, de pl. az NMR mint "detektor" megjelent a minőségellenőrzés kromatográfiai mérőrendszereiben is. A szerves molekulák szerkezetének meghatározására nagyszámú többdimenziós technikát fejlesztettek ki, R. Ernst metodikai munkásságát ismerte el az 1991-ban elnyert Nobel-díj.

A FT-NMR és a szupravezető mágnesek általános elterjedése tette lehetővé a szervetlen ill. koordinációs kémiában fontos, de sokszor kevésbé érzékeny magok mérését, pl. alkálifémek,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{17}\text{O}$ ;  $^{19}\text{F}$  és a többi halogének; nemesgázok; sok lantanoida; aktinoida és átmeneti fém, magyarul csaknem az egész periódusos rendszer vizsgálatát. Tagadhatatlan, hogy a mérési alapelvek, technikák többnyire készen átvehetőek látszanak a "szerves NMR-ből", az adaptáció mégsem gyorsan történt, sok esetben éppen az elemorganikus kémia jelentette a hidat a szervetlen kémikusoknak.

Szerkezetvizsgálatokban, amelyek a klasszikus nagyfelbontású NMR esetében oldatban folynak (a szilárd minták ún. MAS NMR technikája kapcsolódó, de technikailag elkülönült terület), az első lépés, a "funkciós csoport" azonosítása általában "ránézésre", azaz a kémiai eltolódás alapján lehetséges, de nem ritka az sem, hogy a központi ion oxidációs állapota is meghatározható így. A jelek száma, intenzitásaránya és a skaláris csatolás sokszor megadja a sztöchiometriát, a szimmetriát, szerencsés esetben fontos kötésszögeket is. A kötéstávolságokra azonban csak speciális technikák (NOE hatás, paramágneses relaxáció) alkalmazásával kaphatunk adatokat. Nagyon gyakori, hogy az NMR jelek alakja könnyen (vagy csak komolyabb matematikai/számítástechnikai segédlettel) kiolvasható adatokat hordoz a molekula, sokszor az egyensúlyi rendszer dinamikájáról.

Elvileg az NMR-re is igaz, hogy minden olyan spektrális paraméter, ami megváltozik a komplexképződési reakcióban, alkalmas pl. koncentráció meghatározására, így egyensúlyi analízisre is. Az NMR felbontása sok esetben kivételesen jó, nem ritkán mérünk 1 Hz alatti félszélességű jeleket. A jelek intenzitása a "lassú csere" esetben kézenfekvő módon rendelhető a részecskék móltörtjeihez. A kémiai eltolódás, vagy pl. az oldószer relaxivitása a "gyors csere" esetben hordoz hasonló információt.

A fenti lehetőségeket irodalmi és saját gyakorlatunkból származó példák,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{17}\text{O}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^{205}\text{Tl}$ -NMR spektrumok segítségével igyekszem bemutatni.

Ez a munka az OTKA T 026115 támogatásával készült.

## Raman spektroszkópiai egyensúlyi vizsgálatok tömény aluminátlúg-oldatokban

*Jakab Éva, Peintler Gábor és Nagypál István  
Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Szeged*

A Raman spektroszkópiát eddig ritkán használták pontos mennyiségi meghatározásokra a diszperziós készülékek technikai korlátai miatt. A Fourier-transzformációs Raman spektrométerek megjelenése fejlődést eredményezhet ezen a területen. Egy korábbi előadásban (a XXXIII. Komplexkémiai Kollokviumon) részletesen bemutattuk, hogy milyen mérés-technikai körülmények között használható a FT-Raman spektroszkópia kvantitatív egyensúlyi vizsgálatokra. A szulfácion protonálódásának vizsgálatán keresztül bebizonyítottuk, hogy a spektrumok 1%-os pontosságon belül reprodukálhatók belső viszonyító anyag alkalmazása nélkül. Kidolgoztuk azokat a programokat is, amelyekkel a mért adatok elhanyagolások nélkül kiértékelhetők.

Az előadás az aluminátlúgok FT-Raman spektroszkópiai vizsgálatának eredményeit mutatja be. A téma gyakorlati fontossága miatt sokan és sokféle módszerrel vizsgálták és vizsgálják az aluminátlúgok egyensúlyi oldatait. Ennek ellenére — a kísérleti és értékeléstechnikai nehézségek miatt — a kérdés ma sem megoldott. Túlmutatva az eddig alkalmazott módszereken, a mennyiségi Raman spektroszkópia új ismereteket nyújthat az aluminátlúgok egyensúlyi viszonyairól.

A vizsgálatok során 46 oldatot készítettünk a  $T_{Al^3+}=0,5-6$  M és  $T_{NaOH}=1-17$  M koncentrációtartományban. A korábban kidolgozott normálási módszerek módosított változatával kinyertük az alumínium(III)-tartalmú részecskék "tiszta" spektrumait. Ezeket értékeltük a mátrixrang-analízis (MRA program), valamint nemlineáris paraméterbecslő eljárások (PSEQUAD és ZiTa programok) segítségével. Az értékelés során használtuk mind a normált spektrumokat, mind — egy általunk módosított dekonvolúciós eljárással kapott — sávterületeket. Az előadásban részletezendő eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy a vizsgált koncentrációtartományban a kísérleti adatok leírásához maximálisan három alumínium(III)-tartalmú részecske szükséges. Ezek közül kettő dominál az egész vizsgált tartományban és egy csak a legtöményebb oldatokban jelen(ik/het) meg.

## Cirkuláris Dikroizmus Spektroszkópia az Átmenetifém-komplexek Egyensúlyi és Szerkezetvizsgálatában

Gyurcsik Béla

*Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440.*

Az átmenetifém-komplexek biológiai funkciójának kialakításában a ligandum(ok) koordinálódó donorcsoportjai, valamint ezek térbeli elhelyezkedése döntő szerepet játszanak. Bár a mai modern szerkezetvizsgáló módszerekkel kristályos metalloenzimek egyértelmű szerkezetmeghatározása is lehetővé válik, a szilárd anyagok tanulmányozása során nyert információk csak részben alkalmazhatók vizes oldatokra. A CD spektroszkópia egyszerű és hatékony eszköznek bizonyult a királis biomolekulák és komplexeik oldatainak tanulmányozására. Ennek ellenére a fémkomplexek optikai aktivitásának magyarázatára mind a mai napig nem sikerült elfogadható elméletet kidolgozni. A felhasználó számára fontos annak megállapítása, hogy milyen királis hozzájárulásból alakul ki a  $d-d$  átmenetek hullámhossztartományában tapasztalható Cotton-effektus. Általánosan elfogadott, hogy amíg az inert komplexeket képező fémionoknál a belső aszimmetria – a donoratomok elhelyezkedéséből adódóan – ill. a konfigurációs kiralitás – a kelátgyűrűk aszimmetrikus elrendeződése folytán - a döntőek, addig ezek a hatások a kinetikailag labilis komplexeknél elhanyagolhatóak a gyors racemizáció következtében. Ez utóbbi esetben viszont a kelátgyűrűk valamely királis konformációjának stabilizálása valamint a szomszédos kiralitás a domináns tényezők.

Ahhoz, hogy az egyes komplexeknél ezeket a tényezőket meghatározhassuk, mindenekelőtt a részecskék egyedi spektrumait kell előállítanunk: vagy közvetlen méréssel (olyan körülmények között, ahol csak az adott részecske létezik), vagy a spektrumsorozatok megfelelő matematikai kezelésével. Legtöbbször ez utóbbi megoldás kínálkozik egyedüli lehetőségként. Ilyenkor a CD spektrumok nemcsak a szerkezet, de a részecskemodell felderítésére, ill. az egyensúlyi állandók számítására is használhatók.

## A reakciókinetika mint eszköz a reakciómechanizmusok kutatásában

*Speier Gábor*  
*Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék*

Az egyes kémiai reakciók mechanizmusának megismerése szempontjából alapvetően fontosak a kinetikai vizsgálatok. Ezek a vizsgálatok alapvető információkat szolgáltatnak, amelyek egyéb vizsgálatokkal kiegészítve, jól igazolnak mechanisztikus feltételezéseket. A legfontosabb kérdésekre a következő aspektusok alapján ad választ:

1. A sebességi egyenlet illetve molekularitás.
2. A hőmérséklet hatása a reakciósebességre. Entalpia-entrópia összefüggés.
3. A nyomás hatása a reakciósebességre.
4. Az oldószer hatása a reakciósebességre.
5. Sóhatások befolyása a reakciósebességre.
6. Katalizátorok hatása a reakciósebességre.
7. Kinetikus izotóphatások.
8. Szubsztituensek hatása a reakciósebességre. Kvantitatív összefüggések.

Megjegyzendő azonban, hogy az elméleti háttere a kinetikai összefüggéseknek tulajdonképpen ideális állapotra vonatkoznak. Ennek megfelelően az egyes konklúziók levonásánál kellő óvatosság tanúsítandó.

Két esettanulmány:

1. Kinetikus izotóphatás elektron-transzfer folyamatoknál.
2. Kinetikus izotóphatás  $^{18}\text{O}$  alkalmazása esetében.

## Vas(II)ion gyors képződésének követése szelektív kinetikai detektálással

Hadady Zsuzsa, Lente Gábor és Fábíán István

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 21

Az összetett reakciók kinetikai leírása általában bonyolult, hiszen nagy számú elemi lépésből épülnek fel, amelyek során gyakran rövid élettartamú, reaktív köztermekek keletkeznek. A gyors reakciók követésére általánosan alkalmazott stopped-flow (megállított áramlásos) technika használatakor a mérés az alkalmazott detektortól függően történhet egy hullámhosszon vagy adott hullámhossztartományban. Hagyományos készülékeknél mindig csak egy kiválasztott hullámhosszon követhető a vizsgált folyamat, míg az újabb gyorskinetikai eszközök időfelbontásos spektrofotometria alkalmazását is lehetővé teszik. A reakció vizsgálatának feltétele, hogy a rendszerben legyen fényelnyelő reaktáns vagy/és termék, de azok száma ne legyen túl nagy. Nehezíti a reakció követését, ha egy komponens spektruma átfedi az összes többi detektált komponens spektrumát, mert a spektrális változások értelmezése igen összetett feladattá válik. Ilyenkor a reakció például kémiai befagyasztás segítségével, quenched stopped-flow módszer alkalmazásával követhető.<sup>1,2</sup> A módszer előnye, hogy a reaktánsok és termékek koncentrációja külön-külön meghatározható, hátránya azonban, hogy minden egyes kísérleti ponthoz külön mintát kell készíteni. Ehhez a megoldáshoz sok tekintetben hasonló az általunk kifejlesztett módszer, amely során in situ detektálható a reakcióban részt vevő reaktáns vagy a keletkező termék. Ez a kinetikai-analitikai módszer a szekvenciális stopped-flow technika segítségével valósítható meg.

A módszert a vas(III)-szulfiton rendszer vizsgálatára is alkalmaztuk, amelyről korábbi vizsgálatok szerint ismert volt, hogy kinetikai sajátosságaira pusztán abszorbanciamérés alapján igen nehéz megbízható következtetéseket levonni.<sup>3</sup> Célunk a vas(III) és a szulfiton közötti reakció vizsgálata volt vas(III)-felesleg mellett 25,0 °C-on. Méréseink során a reakcióban keletkező vas(II)-t követtük szekvenciális stopped-flow technika segítségével, a vas(II)-re szelektív 2,2'-dipiridil reagens alkalmazásával. A módszer kidolgozása során vizsgáltuk, hogy hogyan befolyásolja a meghatározást a pH, a vas(III)-felesleg, valamint egyéb kísérleti körülmények változtatása. Kísérleteinkben vas(III)-t és szulfiont tartalmazó oldatokat kevertünk össze, majd meghatározott idő elteltével 2,2'-dipiridil reagensoldatot adtunk az elegyhez, és 580 nm-en detektáltuk az abszorbanciaváltozást. Az első keverés és a reagensoldat hozzáadása között eltelt időt fokozatosan növelve követni tudtuk a reakcióban keletkező vas(II) mennyiségének növekedését.

Az általunk alkalmazott kinetikai módszer lehetővé teszi, hogy összetett reakciók esetében független információt kapjunk az egyes termékek képződésének kinetikájáról, valamint a reakció végsztöchiometriájáról. Mivel az analízishez használt komplexképződési reakció megfelelő körülmények között lényegesen gyorsabb a vizsgált folyamatnál, ezért kémiai befagyasztásra nincs szükség. A módszer elvileg használható minden olyan rendszerben, ahol a vas(II) reaktánsként vagy termékként megjelenik.

A kutatásokat az Országos Tudományos Kutatási Alap támogatta az M028244 és a T029568 nyilvántartási számú pályázatokkal.

<sup>1</sup> Simándi, L.; Jáky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1995.

<sup>2</sup> Fábíán, I.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2144.

<sup>3</sup> Lente, G.; Fábíán, I. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4204.

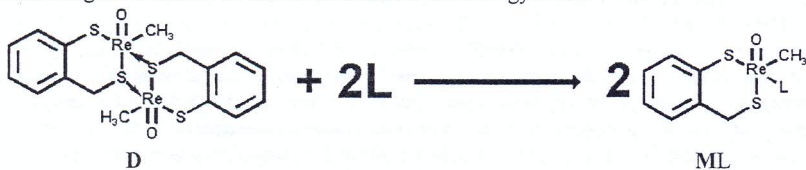
## A [(o-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>S)(CH<sub>3</sub>)Re<sup>V</sup>O]<sub>2</sub> dimer monomerizációjának mechanizmusa

Lente Gábor<sup>a</sup> és James H. Espenson<sup>b</sup>

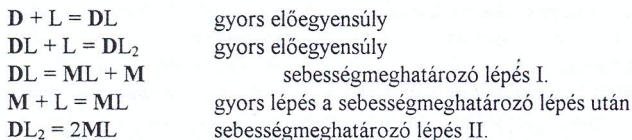
<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 21.

<sup>b</sup> Ames Laboratory, Iowa State University, Ames, IA, 50011, US.

A metiltrioxorénium(VII) (MTO) sokoldalúan felhasználható, a szokásos oldószerek többségében remekül oldódó katalizátor.<sup>1</sup> Tiiránok MTO-katalizált reakcióinak vizsgálata<sup>2</sup> egy új metil(oxo)rénium(V) dimer (**D**) szintéziséhez vezetett.<sup>3</sup> Ebből a dimerből megfelelő ligandumokkal monomer komplexek (ML) állíthatók elő. A jelen munka a monomerizáció mechanizmusát foglalja össze, illetve beszámol monomer komplexek röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásáról is. A monomerizációs reakció egyenlete:



Jellemző L ligandumok: piridin és szubsztituált származékai, piridinszerű nitrogén(ek)et tartalmazó heterociklusok (*N*-donorok), triarilfoszfinok és ezek szubsztituált származékai (*P*-donorok), tiokarbamid származékok (*S*-donorok), halogenidek és pszeudohalogenidek. Potenciális *O*-donor ligandumok vagy nem reagáltak **D**-vel, vagy redoxireakciók követték a monomerizációt. Mintegy 40 különböző reaktánsal végzett vizsgálatok eredményeképp olyan egységes modellt javasoltunk a monomerizáció kinetikájának leírására, amely minden eddigi vizsgált ligandumra használható.<sup>4</sup> Ez a modell két gyors előegyensúlyt tartalmaz:



**DL** és **DL<sub>2</sub>** a monomerizáció közttermékei. **DL** asszimétrikus komplex, amelyben a kénhidak még megvannak a rénium(V) atomok között, és az egyikhez még egy ligandum is koordinálódik. **DL<sub>2</sub>** hasonló komplex, amelyben mindkét réniumatomhoz kapcsolódik ligandum. Egy esetben, L = dimetil-szulfoxidtal, a **DL** közterméket szilárd formában izoláltuk és szerkezetét röntgendiffrakcióval meghatároztuk.<sup>5</sup>

Az erre alkalmas ligandumtípusoknál a szubsztituensek változtatásával szisztematikusan tanulmányoztuk a reakciót befolyásoló elektron- és szterikus hatásokat. **ML** komplexeken ligandumszubsztitúciós vizsgálatokat végeztünk.

<sup>1</sup> Espenson, J. H. *Chem. Comm.* 1999, 479-488.

<sup>2</sup> Jacob, J.; Espenson, J. H. *Chem. Comm.* 1999, 1003-1004.

<sup>3</sup> Jacob, J.; Guzei, I.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1040-1041.

<sup>4</sup> Lente, G.; Guzei, I.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* 2000, nyomdában.

<sup>5</sup> Jacob, J.; Lente, G.; Guzei, I.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 3762-3763.

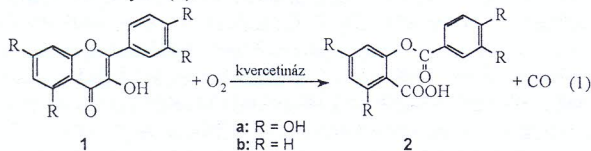


### 3-Hidroxi flavon réz(II)-katalizált oxigénezési reakciójának kinetikai vizsgálata

Kaizer József<sup>a</sup>, Pap József<sup>b</sup> és Speier Gábor<sup>b</sup>

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

A flavonol 2,4-dioxigenáz réztartalmú metalloenzim, amely a rutin kvercetin komponensét bontja le. Feltételezik, hogy a kvercetin (1a) a 3-OH és 4-C=O csoportjával a rézionhoz koordinálódva ún. enzim-szubsztrátum (ES) komplexet képez, amely dioxigénnel oxidatív győröbontási reakcióban depszidet (aromás hidroxi-karbonsav észtert, 2a) és szén-monoxidot eredményez (1).<sup>1</sup>



Mivel az enzim hatásmechanizmusáról és a fémionnak az enzimfolyamatban betöltött szerepéről ezidáig kevés ismeret áll rendelkezésünkre, a reakció mechanizmusának és az aktív centrum lehetséges szerkezetének kiderítése céljából szerkezeti modellként flavonoláto-réz(I) és réz(II) komplexeket (ES) állítottunk elő, amelyek segítségével lehetőségünk nyílt ún. bioutánzó reakciók kidolgozására, tanulmányozására.<sup>2,3</sup>

A korábbi előadásunkban bemutattuk a  $[Cu^{II}(\text{idpaH})(\text{fla})]ClO_4$  (idpaH: 3,3'-imino-bisz(N,N-dimetil-propil-amin)) összetételű komplex előállítását, karakterizálását, valamint javaslatot tettünk a komplex oxigénezési reakciójának mechanizmusára. Munkánk folytatásaként megvizsgáltuk a komplex katalitikus aktivitását a 3-hidroxi-flavon (1b) oxigénezési reakciójában. Az elvégzett kísérletek alapján elmondható, hogy a  $[Cu^{II}(\text{idpaH})(\text{fla})]ClO_4$  komplex katalizálja a 3-hidroxi-flavon oxidatív győröbontási reakcióját. Az oxigénezés eredményeként az enzimfolyamattal megegyező termékeket O-benzoil-szalicilsavat és szén-monoxidot kaptunk. A reakciókinetikai mérések elvégzésével bimolekulás sebességi egyenlethez jutottunk:  $-d[\text{flaH}]/dt = k_{\text{obs}} [[Cu^{II}(\text{idpaH})(\text{fla})]ClO_4][O_2]$ , amely érvényességét az aktiválási paraméterek értékei is alátámasztják. A fentiek alapján javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára, amelyről az előadásban részletesen számolunk.

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, G. Speier, V. Fülöp, L. Párkányi, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3787.
3. É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, Gy. Argay and L. Párkányi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3847.

## Nem-aktivált biológiai foszfátészterek hidrolízise többmagvú, homo- és heteronukleáris fémkomplexekkel

<sup>a</sup>Jancsó Attila, <sup>a</sup>Gajda Tamás, <sup>b</sup>Satu Mikkola, <sup>b</sup>Harri Lönnberg, Kaspar Hegetschweiler<sup>c</sup>  
<sup>a</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Turku, FIN-20500 Turku, Finland

<sup>c</sup>Universität des Saarlandes, Fachrichtung Anorganische Chemie, Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken, Germany

A foszfátészter kötés hidrolízisének alapvető biológiai jelentősége kiterjedt vizsgálatokat indukált a foszfoészteráz metalloenzimek terén. A foszfoészterázok egyik fontos alcsoportját a nukleázok alkotják, melyek biológiai szerepe a nukleinsavak lebontása és módosítása, az esetleges hibás kódok javítása ill. a vírusok elleni védekezés. Az enzimatiskus hidrolízis mechanizmusának tisztázása érdekében az elmúlt évtized végén indultak olyan kutatások, melyek célja az említett enzimek kismolekulatömegű funkcionális és szerkezeti modellezése fémkomplexekkel. A modell komplexek vizsgálatai a 90-es évek közepétől kezdődően a nagy gyakorlati jelentőségű ún. mesterséges nukleázok kifejlesztését célozták meg.

Munkánk során *N*-szubsztituált 1,3,5-tridezoxi-1,3,5-triamino-*cisz*-inozitol származékok réz(II)- és cink(II) komplexeinek, valamint réz(II)-cink(II) vegyesmagvú komplexeinek hidrolitikus aktivitását vizsgáltuk nem-aktivált foszfátészterekre, ciklikus nukleozid monofoszfátokra és dinukleotidokra. Az említett biner és terner rendszerek egyensúlyi szempontból rendkívül bonyolultak, a fém-ligandum aránytól függően változatos összetételű, egy, két és hárommagvú, különböző protonáltsági állapotú komplexek képződhetnek. Az egyik vizsgált ligandumot (1,3,5-tridezoxi-1,3,5-trisz(dimetilamino)-*cisz*-inozitol, TDCI) és réz(II) vagy cink(II) ionokat tartalmazó biner rendszerek cUMP-re illetve cAMP-re gyakorolt hidrolitikus hatásának vizsgálatai maximum jellegű pH-függést mutatnak, a maximum helyek a két említett fémion esetében pH 8,6-nál (réz(II)) illetve 8,3-nál (cink(II)) vannak. Az ezen pH értékeknél végzett fém-ligandum arány függő mérések azt mutatják, hogy a kinetikai aktivitásért mindkét rendszernél kétmagvú részecskék felelősek. A réz-komplex esetében szubsztráttól függően 1-4×10<sup>5</sup>-szeres gyorsítást tapasztaltunk a cNMP autohidrolíziséhez viszonyítva, ugyanez az érték a cink-kompleyre ~ 45000. (A fémionok koncentrációja 5 mM volt.) Ugyanakkor a vizsgált rendszerek nem hatékonyak dinukleotidok hasításakor. A kétféle átmeneti fémiont tartalmazó rendszer pH-függő és Job-típusú vizsgálatai 1:1:1 réz(II)-cink(II)-TDCI arány mellett pH 8,75-nél kimagasló aktivitású komplex jelenlétét mutatták. (A kérdéses rendszer leírására jelenleg is vizsgálatokat végzünk.) A komplex koncentrációjának növelésével lineárisan nő a megfigyelt sebességi együttható értéke, amely a komplex koncentrációjára nézve elsőrendű kinetikát jelez. A maximumhoz tartozó pH-n mért gyorsítás a különböző szubsztrátok esetén ~ 1-2×10<sup>6</sup>-szoros. Ez a jelentős hatásnövekedés csak a két fémion speciális kooperációjával magyarázható. A vegyes magvú komplex több dinukleotid (UpU, UpA, ApA) hidrolízisét is jelentős mértékben katalizálta, az RNS modellként leginkább használt ApA féllélettartamát ~ 12 évről 13 órára csökkentette, azaz mintegy 8000-szeres gyorsulást eredményezett.

## Alkálifém pirokatechinátok reakciója dioxigénnel aprotonos oldószerekben

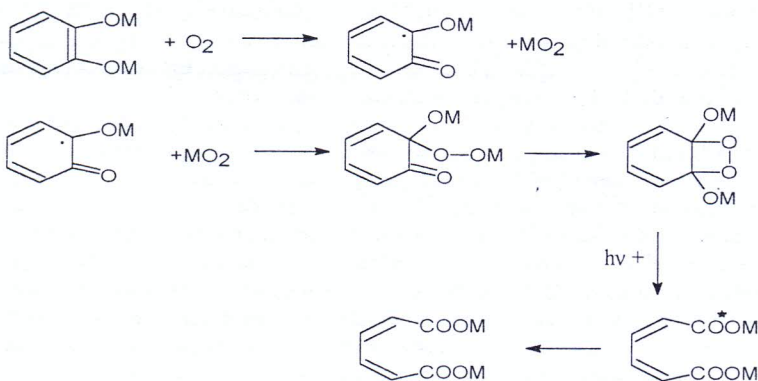
*Kupán Ádám és Speier Gábor*  
*Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, Veszprém*

Az aromás vegyületek, a gyűrű nagy delokalizációs energiája miatt igen stabilisak, mégis léteznek olyan mikroorganizmusok, melyek képesek ezen vegyületeket anyagcsere folyamataik során lebontani, és a felszabaduló energiát valamint a képződött termékeket hasznosítani. Ezen lebontási folyamatok közös jellemzője, hogy pirokatechin köztiterméken keresztül játszódnak le, és enzimmatalizáltak.

Lúgos közegben a pirokatechinek könnyen oxidálhatók a megfelelő 1,2-kinonokká,  $H_2O_2$  keletkezése mellett. A folyamat itt nem áll meg, a komponensek konszekutív reakcióban megfelelő mukonsavakká alakulnak.

Lényeges különbség tapasztalható a folyamat mechanizmusát tekintve attól függően, hogy protikus, vagy aprotikus körülmények között játszódik-e le. Protikus oldószerekben formálisan kételektronos oxidáció tapasztalható, az intermedier gyökök gyors reakciója következtében; nem válnak szét az egyelektronos lépések. Aprotikus közegben az intermedier gyökök deprotonált formában vannak jelen, stabilak, nem dizmutálnak. A gyűrűbontott termék a két gyök reakciójában keletkezik.

A reakció az alábbi feltételezett mechanizmus szerint játszódik le [1].



Munkánk során különböző pirokatechin származékok alkálifém sóit állítottuk elő és vizsgáltuk oxidációs reakcióikat aprotonos oldószerekben. A köztitermékek azonosításáról és a reakciókinetikai mérések eredményeiről az előadásban részletesen beszámolunk.

[1] Speier, G.; Tyeklár, Z.; *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1981, 1176

# Glicil-l-szerin és l-szeril-glicin - réz(II) komplexek vizes oldatban: képződési állandók és koordinációs módjaik ESR-spektroszkópiai meghatározása

*Árkosi Zsuzsanna és Plánkáné Szabó Terézia*  
(Szegedi Tudományegyetem, TTK, Fizikai Kémia Tanszék)  
*Rockenbauer Antal és Korecz László*  
(MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet)

A glicil-l-szerin- és az l-szeril-glicin-Cu(II) egyensúlyi rendszereket vizsgáltuk ESR-spektroszkópiai módszerrel. A spektrumokat ekvimoláris illetve nyolcszoros ligandumfelesleget tartalmazó oldatban vettük fel különböző pH-n, átfolyó rendszerű titrálás során. A közelmúltban kifejlesztett számítógépes program egyidejűleg optimalizálja a komplexképződési állandók értékét), valamint az egyes molekulafajták ESR-paramétereit (a  $g_0$ -értékeket, az  $A_0$  és  $a_{N_0}$  hiperfinom-, illetve szuperhiperfinom-csatolási állandókat és a vonalszélességet meghatározó relaxációs paramétereket. Ezzel lehetővé vált a fenti rendszerekben kialakuló valamennyi molekulafajta vizsgálata egyensúlyi kémiai és molekulaszerkezeti megközelítésben egyaránt: az ESR-paraméterek alapján a koordinációs módokra következtettünk.

Az ESR-módszerrel és az irodalmi pH-potenciometriás mérésekkel kapott képződési állandók jól egyeznek mindkét rendszerben. Kimutattunk azonban olyan molekulafajtákat is, amelyekre nem találtunk irodalmi utalásokat. A glicil-l-szerin ligandumnál a  $[CuL]^+$ ,  $[CuLH_1]$ ,  $[CuLH_1(OH)]$ ,  $[CuL_2H_1]$  és a  $[Cu_2L_2H_3]$  komplexek mellett a savas tartományban kimutattuk a  $[CuLH]^2+$ , illetve a  $pH > 12$  tartományban a  $[CuLH_2(OH)]^2-$  komplexet. A Cu(II) - l-szeril-glicin rendszerről megjelent közlemények a  $[CuL]^+$ ,  $[CuLH_1]$ ,  $[CuLH_1(OH)]$ ,  $[CuL_2H_1]$ ,  $[CuL_2H_2]^2-$  és a  $[Cu_2L_2H_3]$  komplexek képződését feltételezték. Ezt az egyensúlyi modellt a  $[CuLH]^2+$  és a  $[Cu_2L_2H_4]^2-$  összetételű molekulákkal egészítettük ki.

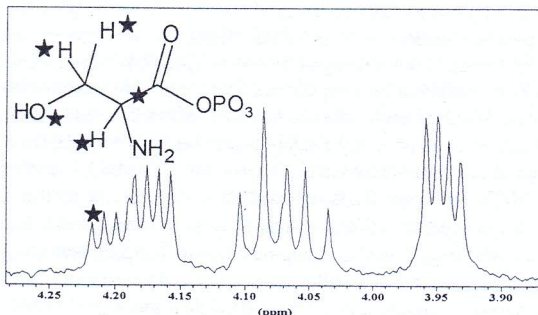
A koordinációs módok a  $pH < 9$  tartományban az egyszerű dipeptid komplexeihez hasonlóak: a  $[CuLH]^2+$  komplex a karboxilátcsoport, a  $[CuL]^+$  pedig az amino-nitrogén és a peptid-oxigén kötődésével jön létre, majd gyengén savas oldatban bekövetkezik a peptid-nitrogén fémion-indukált protonvesztése a  $[CuLH_1]$  komplexben. A deprotonálódott dipeptid háromfajú ekvatoriális kapcsolódása - az amino-nitrogén, a peptid-nitrogén és a karboxilát-oxigén atomok révén - meghatározó a semleges és mérsékeltén lúgos tartományban, a ligandumfeleslegben kialakuló bisz-komplexben is. A  $[CuL_2H_1]$  komplexben a másik, nem deprotonált dipeptid amino-nitrogénjével és peptid-oxigénjével ekvatoriális-axiális helyzetben koordinálódik (az l-szeril-glicin 'L' állapotában aminoalkohol típusú kötődés is létrejöhet), és geometriai izoméria alakul ki aszerint, hogy nitrogén vagy oxigén donatorom foglalja el a negyedik ekvatoriális pozíciót. Ligandumaink abban is az egyszerű dipeptidekhez hasonlóak, hogy a  $[CuLH_1]$  komplex deprotonálódásával létrejön az ESR-inaktív  $[Cu_2L_2H_3]$ , majd a  $[CuLH_1(OH)]$  molekula. Ez utóbbi a glicil-l-szerin ligandum esetében dominánssá válik a pH növekedésével, majd  $pH > 11.8$ -nál főlváltja az oldalláncbéli OH-csoport deprotonálódásával képződő  $[CuLH_2(OH)]^2-$  komplex. Az l-szeril-glicin ligandum esetében már  $pH \approx 9$ -nél elkezdődik az oldalláncbéli donorcsoport deprotonálódása és a  $[Cu_2L_2H_4]^2-$  ESR-aktív dimer képződése a vegyes hidroxokomplexszel párhuzamosan. Az l-szeril-glicin  $[CuL_2H_1]$  komplexének protonvesztése már viszonylag alacsony pH-n ( $pK = 10.4$ ) bekövetkezik. Nem zárható ki, hogy e folyamat a második peptid-nitrogént érinti, adataink azonban inkább a második dipeptid amino-alkoholát típusú axiális-ekvatoriális koordinációját valószínűsítik.

## Hitek és tévhitek az NMR koordinációs kémiai alkalmazásában

Bányai István

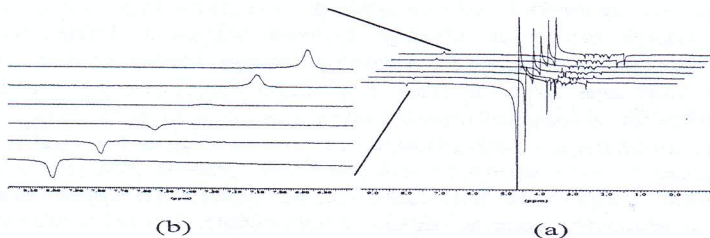
Debreceni Egyetem, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Az NMR spektroszkópiának a koordinációs kémiai alkalmazása az utóbbi tíz évben robbanásszerűen növekedett. A további növekedésnek gátja, hogy bizonyos dogmákat fektettünk le. Például azt *hisszük*, hogy az NMR azért jobb mint más spektroszkópia, mert a spektrumok jelszegények és *egyszerűen* interpretálhatók. Ezt három proton esetében 1. ábra mutatja:



1. ábra A foszfoszerin  $^1\text{H}$  NMR spektruma  $\text{D}_2\text{O}$ -ban

*Nem hisszük* azonban, hogy az  $^1\text{H}$  NMR híg oldatban és főleg “könnyű” vízben értékelhető eredményeket szolgáltat. Ezt illusztrálja a második ábra



2. Inverzió átvitel amid protonokon 0.02 M könnyűvízes oldatban

## Töltésátviteli komplexek képződése és fotoindukált reakciója kolloid $MnO_2$ felületén

Horváth Ottó, Marosfi Judit

Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék  
8201 Veszprém, Pf. 158, e-mail: otto@vegic.sol.vein.hu

A mangán a természetben főként  $MnO_2$  formájában fordul elő, a felszíni vizekben kolloid állapotban - eróziós folyamatok eredményeként. Alkalmos elektrondonor vegyületek jelenlétében viszont a  $Mn(IV)$   $Mn(II)$ -vé redukálódik és visszaoldódik. Ezt a folyamatot a megfelelő hullámhosszú ( $\lambda < 400$  nm) fény számottevően gyorsíthatja. Mivel ez a tartomány átfed a Nap sugárzási szinképével (a Föld felszínén), fontos megismerni, milyen kölcsönhatások játszanak szerepet a mangán-dioxid fotoreduktív oldódásában az olyan szerves vegyületek jelenlétében, melyek akár természetes forrásból, akár szennyezés révén környezeti vizeinkbe kerülhetnek. E folyamatok jelentős hatással lehetnek a mangán oxidációfok szerinti megoszlására a felszíni vizeinkben és így a teljes biogeokémiai körforgására is.

Korábbi vizsgálataink során kimutattuk, hogy a  $Mn^{2+}$  és  $MnO_4^-$  szinproporcionálódásával képződött kolloid  $MnO_2$  szinképe fenol hozzáadására változik mégpedig a szerves vegyület koncentrációjának függvényében telítési jelleggel [1]. A besugárzás hatására végbemenő fotoreduktív oldódás sebessége hasonló, Langmuir-típusú koncentráció-függést mutat. Ezek a jelenségek arra utaltak, hogy a fenol a kolloid mangán-dioxid felületén olyan komplexet képez, melyben gerjesztés hatására ligandumról a fémre irányuló töltésátvitel (LMCT) megy végbe. E felületi komplex képződési állandója mind a szinkép, mind a reakciósebesség koncentráció-függéséből meghatározható. Mangán(II)-felesleget alkalmazva a kolloid  $MnO_2$  szinképe változik ugyan, de a felületi komplex spektruma és képződési állandója változatlan jelezve, hogy a  $Mn^{2+}$  ion nem befolyásolja az elektrondonor felületi adszorpcióját.

Más szerves vegyületekkel fotokémiai kísérletek is arra utaltak, hogy a kolloid mangán-dioxid fotoindukált oldódásának sebessége egyenesen arányos a felületén kialakuló töltésátviteli komplex koncentrációjával. A fenolhoz hasonlóan rezorcin, citrát és borkősav esetében is közel teljes borítottság érhető el a vizsgált koncentráció-tartományban, így lehetőség nyílt a felületi komplexek képződési állandójának meghatározására. Oxálsav, oxalát és citromsav jelenlétében az oldódás sebességének koncentráció-függése nem mutatott telítési jelleggel; a komplexképződési állandók túl kicsik e módszerrel történő meghatározáshoz [2].

A kolloid mangán-dioxid fotoreduktív oldódása erőteljes pH-függést mutat. Ez elsősorban az adszorpció viszonyok változásával magyarázható, de a redoxireakciókban is szerepet játszanak a protonok. Különböző töltésű felületaktív anyagok is szolgálhatnak elektrondonorként, de más szerves vegyületek jelenlétében versengő adszorpciójuk határozza meg a fotoindukált reakciók hatékonyságát [3].

[1] O. Horváth, K. Strohmayer, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1998, 116, 69-73.

[2] Marosfi J., Intézményi TDK Konferencia, Veszprémi Egyetem, 1998 (Kémia31) 82. o.

[3] Marosfi J., Intézményi TDK Konferencia, Veszprémi Egyetem, 1999 (Kémia43) 63. o.

## A biológiai homokiralitás kialakulásának kémiai modellezése

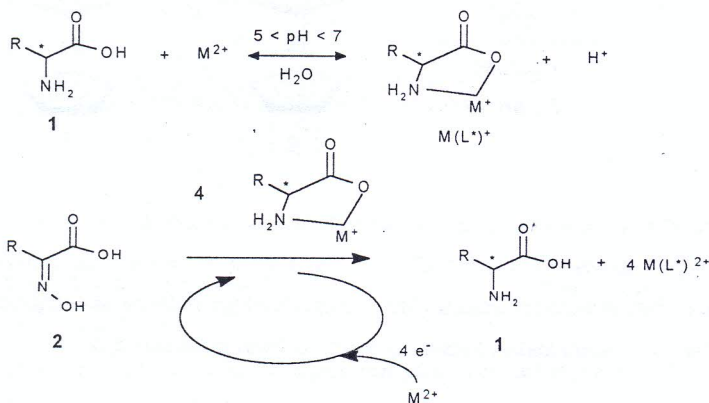
*Hajdu Csongor<sup>a</sup>, Marchis Valér<sup>b</sup>, Patonay Tamás<sup>b</sup>, Pályi Gyula<sup>c</sup>, Micskei Károly<sup>a</sup>*  
<sup>a</sup> DE TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, <sup>b</sup> DE TTK Szerves Kémiai Tanszék,  
<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Modena, Olaszország

Ismeretes, hogy a természetben megtalálható L-aminosavak és D-monoszacharidok enantiomertiszta (homokirális) formában vannak jelen. Kémiai reakciókban királis vegyületek nem királis vegyületekből történő képződése racém elegyet eredményez.

Mind a mai napig egyetlen olyan szerves kémiai reakció ismert, amely autokatalitikusan képes enantiomertisztaságát növelni (K. Soai et al., *Nature*, 1995, 378, 767.). Nem ismert olyan kémiai modellrendszer, amely példát mutatna arra, hogy prebiotikus (reduktív vizes) körülmények között aminosavak előállíthatók és enantiomerfeleslegük növelhető.

Munkánk során olyan kémiai modellrendszer kidolgozását tűztük ki célul, amely bemutatja azt, hogy egy kis mennyiségű természetes aminosav hogyan katalizálhatja egy újabb aminosav szintézisét és sokszorozhatja meg királis információját.

Tervezett kémiai modellünket az alábbi ábra szemlélteti. Az **1** aminosav fémionnal komplexet képez, majd a **2** oxim és a sztöchiometrikus mennyiségű komplex reakciójában várhatóan egy újabb, a főlös fémionnal koordinálódni képes aminosav képződik, így további reakcióba léphet az oximmal.



Előzetes eredményeinkre támaszkodva megvizsgáltuk azt, hogy az oximok alkalmasak-e aminosavak kiralitáscentrumának kialakítására. Oxim-karbonsavak és króm(II)-L-aminosav-komplexek reakciói enantioszelektíven eredményeztek aminosavat.

Az aminosavak által indukált aminosavsintézis autokatalitikus királis információátadást is eredményezhet, így kis mennyiségű természetes aminosav koordinálódása a fémionhoz, majd az ezt követő enantioszelektív oximredukció főlös króm(II)ion jelenlétében az egyik aminosav-enantiomer felszaporodását eredményezheti.

## Reaktív ferrocén származékok előállítása

*Micskei Károly<sup>a</sup> és Zoran Ratkovic<sup>b</sup>*

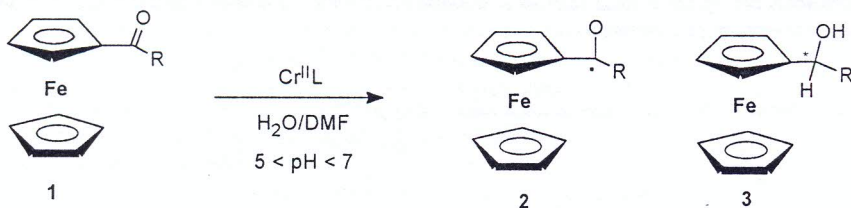
<sup>a</sup> DE TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University Svetozar Markovic, Kragujevac, Serbia

A ferrocént mintegy fél évszázada történt felfedezése óta óriási érdeklődés kíséri. Komplex szerkezete, nagy stabilitása és a vele végezhető megoldások sokfélesége a modern szintetikus kémia szinte minden területére eljuttatta. Nagyszámú királis ferrocén ligandumot alkalmaztak hatékonyan működő aszimmetrikus katalizátorokban is.

A ferrocének sztereokémiai viselkedésének érdekessége, hogy „centrális” kiralitású származékok mellett „planáris”, kiralitással is rendelkezhetnek.

Korábbi munkáink során részletesen tanulmányoztuk ketonok enantioszelektív redukcióját természetes aminosavak Cr(II) komplexével neutrális, vizes közegben.



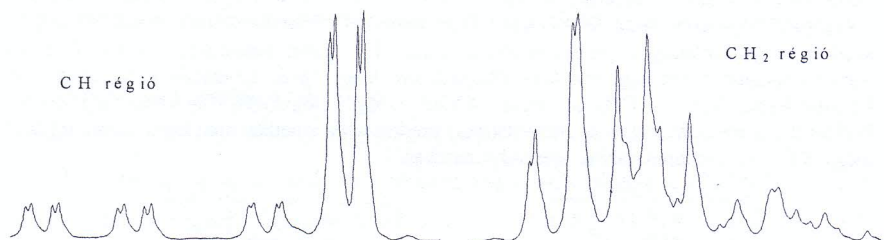
Tekintettel a centrális kiralitással rendelkező ferrocén származékok iránti érdeklődésre, vizsgáltuk, hogy reakciókörülményeink között, a ligandumok megfelelő választásával (L= aminopolikarboxilát, természetes aminosav stb...) megvalósítható-e változatosan szubsztituált (R= metil, fenil stb...) származékok 1 kemo- és enantioszelektív redukciója 2, 3.



# Uranyl – ionok almasav komplexének vizsgálata multinukleáris NMR módszerrel

*Béni Zoltán, Bányai István*  
*Debreceni Egyetem, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék*

A legtöbb országban az atomreaktorok elhasznált fűtőelemeit a föld alatt tárolják. Termodinamikailag valószínű, hogy egy esetleges katasztrófa esetén az  $\text{UO}_2$  oldhatatlan csapadékká redukálja a  $\text{Np(VI)}$  és  $\text{Pu(VI)}$  részecskéket, és így “csak”  $\text{UO}_2^{2+}$  ionok szabadulnak el a tárolókból. Ezeket szerves és szervetlen kis ligandumok szállíthatják tovább az élővizekbe. Ezek közül az oxikarbonsavak a “legjobb” urán szállítók. Az almasav az egyszülvi mérések szerint töményebb oldatban semlegeshez közeli pH-n az  $\text{UO}_2^{2+}$  -ionokkal hárommagvú igen jól oldódó 1:1 összetételű komplexet képez. Célunk az volt, hogy e kvaszter létezését NMR módszerrel igazoljuk.



0.5 mol/kg koncentrációjú 1:1.15 fém ligandum arányú uranyl – almasav oldat  $^1\text{H}$ -NMR spektruma,  $\text{pH} \approx 7$

Megállapítottuk, hogy két komplex van jelen semleges körüli közegben. Mindkettő valószínűleg hárommagvú. NMR korrelációs spektroszkópia segítségével elvégeztük a  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumok asszignációját. Meghatároztuk a két és három kötéses HH és HC skaláris csatolási állandókat. Javaslatot teszünk a koordinációs módra és az oldatbeli szerkezetre is.

## Al(III) – komplexek oldatszerkezeti és dinamikai vizsgálata NMR spektroszkópiával

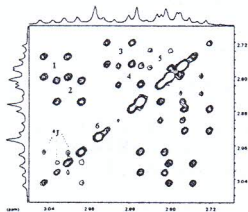
*Bodor Andrea<sup>1</sup>, Bányai István<sup>2</sup> és Tóth Imre<sup>1</sup>*

*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai<sup>1</sup> és Fizikai Kémiai<sup>2</sup> Tanszék*

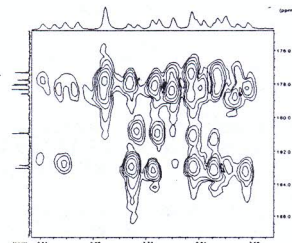
Ismeretes, hogy a citrát az alumíniummal igen jól oldódó polinukleáris és/vagy vegyes hidroxó komplexeket képez. Az egyensúlyi mérések szerint a semleges pH körüli vizes oldatban és viszonylag széles teljes fémkoncentrációjú tartományban szinte kizárólagosan egy hárommagvú  $\text{Al}_3(\text{CitH}_1)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$  komplex képződik. E komplexet szilárd formában is előállították és kristályszerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel meghatározták. Feltehető a kérdés, vajon ez a részecske megőrzi-e oldatban ezt a struktúrát? Milyen kinetikai viselkedést mutat?

A szerves kémiában a  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  és  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR korrelációs spektroszkópia jelentős lépéseket tett az oldatbeli szerkezetek és konformációk meghatározása terén. Megvizsgáltuk, vajon sikeres-e ezen technika alkalmazása a fent említett hárommagvú komplex esetében?

Első lépés a  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  spektrumok jeleinek teljes asszignálása volt. Az 1. ábrán látható 2D COSY 45 spektrummal kezdtük, majd az egyszeres és többszörös kötésen keresztüli proton-szén korrelációs spektrumok (2. ábra) segítségével tettük teljessé az azonosítást. A konformáció meghatározásában a  $^4\text{J}(\text{HH})$  skaláris csatolások megléte, valamint az egy kötésesnél magasabb rendű  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  csatolások segítettek. Megállapítottuk, hogy a komplex szerkezete gyakorlatilag teljes aszimmetriát mutat. Egy citrát ligandumban a sík W alakú szénváz található, míg egy másíkról elképzelhető, hogy egyik terminális karboxilátja úgy koordinálódik, hogy a  $\text{CH}_2$  protonok dublett jellege megszűnik. Mágneszettség átviteli kísérletek azt mutatják, hogy az aszimmetrikus szerkezethez kinetikai inertség is társul, ugyanis még  $80^\circ\text{C}$ -on sem tapasztalunk cserefolyamatokat.



1. COSY 45



2. LR HETCOR (karbonil régió)

Éz a munka az OTKA T 026115 támogatásával készült.

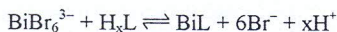
## A Bi(DOTA) és Bi(DO3A-Bu) komplexek egyensúlyi és NMR-spektroszkópiás vizsgálata

*Baranyai Zsolt, Bányai István, Brücher Ernő és Király Róbert  
Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen*

A legutóbbi időben klinikai vizsgálatok folynak néhány fémkomplex radiográfiás kontrasztanyagként történő alkalmazására. A volfrám-, ritkaföldfém- és bizmutkomplexek esetében a fémionok röntgensugár elnyelő képessége nagyobb sugárzási energiáknál (ahol a vizsgált személy által elnyelt sugárdózis kisebb) lényegesen kedvezőbb mint a jelenleg használt szerves jódegyületek alkalmazásakor.

A Bi(III)-poliaminopolikarboxilat komplexeknek általában nagy a termodinamikai és kinetikai stabilitása, ami az orvosi diagnosztikai alkalmazások esetében alapvető követelmény.

A makrociklusos DOTA és DO3A-Bu ligandumokkal ( $H_xL$ ) nagy stabilitású komplexek képződnek. A stabilitási állandókat nagy bromidion felesleg jelenlétében ( $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaBr}$ ) a pH 2–3 tartományban tudtuk meghatározni az alábbi kompetíciós reakciók vizsgálatával:



A spektrofotometriás módszerrel végzett vizsgálatok alapján a  $\text{Bi(DOTA)}^-$ - és a  $\text{Bi(DO3A-Bu)}$ -komplexek stabilitási állandóinak értékei:  $\lg K = 31,9$  és  $\lg K = 27,6$ . pH-potenciometriás vizsgálatok szerint a  $\text{Bi(DO3A-Bu)}$ -komplexben a ligandum egyik alkoholos hidroxilcsoportja a  $6 < \text{pH} < 9$  tartományban disszociál. A disszociációs állandó:  $-\lg K_d = 7,53$ .

$^1\text{H-NMR}$  és  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroszkópiás vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a ligandum három alkoholos hidroxilcsoportja közül melyik disszociál. Az NMR-es vizsgálatok azt mutatják, hogy a komplexek szerkezete meglehetősen aszimmetrikus.

$H_4\text{DOTA}$  1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7,10-tetraecetsav

$H_3\text{DO3A-Bu}$  10-[2,3-dihidroxi-(1-hidroximetil)-propil]-1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7-triecsav

# Az 1,4,7-triazaciklononán-1,4-diacetát (NO2A) szintézise, protonálódási és komplexképződési mechanizmusának vizsgálata potenciometriás és <sup>1</sup>H NMR-es technikával

*Lázár István, Király Róbert és Takács Zsuzsanna  
Debreceni Egyetem, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Az előadás keretében bemutatásra kerül az NO2A új regiszlektív szintézise, amely során tritil védőcsoportok felhasználásával majd katalitikus hidrogénezéssel történő eltávolításával a célvegyület egyszerűen és jó hozammal előállítható.

A protonálódási állandók meghatározására pH potenciometriás és <sup>1</sup>H NMR titrálásos technikát egyaránt használtunk. Az NMR titrálási görbéből nemcsak a protonálódási állandók, hanem a teljes protonálódási mechanizmus is meghatározhatóvá vált.

Több, biológiai szempontból létfontosságú fémion esetén meghatároztuk azok NO2A-komplexeinek stabilitási állandóit és összevetettük azokat a megfelelő NOTA komplexekéivel. Megállapítható volt, hogy nyitottabb szerkezete következtében az NO2A sokkal gyorsabban képez komplexeket, a képződő komplexek stabilitását pedig a fémion minőségétől függően többé vagy kevésbé érinti a NOTA-hoz képest eggyel kevesebb acetát oldallánc.

**I. táblázat** Az NO2A pH potenciometriás technikával meghatározott protonálódási és stabilitási állandói a [9]aneN3 és a NOTA megfelelő állandóival összehasonlításban

[9]a					[9]a						
neN <sub>3</sub>		O2A	N	OTA	N	neN <sub>3</sub>		O2A	N	OTA	N
K <sub>1</sub>	log	10.4	1		11.	g <sup>2+</sup>	M	n.a.	6.0		9.6
	2		1.82	96			C	n.a.	7	9	
K <sub>2</sub>	log	6.82	6		5.6	a <sup>2+</sup>	Z	n.a.	5.3		8.9
			.70	5					0	2	
K <sub>3</sub>	log	n.	2		3.1	n <sup>2+</sup>	M	11.6	17.		18.
	kicsi		.87	7			C	2	3	3	
K <sub>4</sub>	log	-	(		n.a	d <sup>2+</sup>	M	9.5	13.		16.
			1.02)						37	0	
						n <sup>2+</sup>	G	n.a.	11.		14.
									56	3	
						d <sup>3+</sup>		n.a.	11.		13.
								08	6		

(I = 0,1 mol/dm<sup>3</sup> KCl, 25 °C)

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

## Egy és két Tl-Pt kötést tartalmazó ciano-komplexek képződéskinetikája

*Nagy Péter, Tóth Imre, Fábán István és J. Glaser (KTH Stockholm),  
Debreceni Egyetem, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

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 vegyületsaladót állítottunk elő. A komplexek valódi reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződnek:



A  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_x^{(3-x)-}$  komplexekből  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$  hatására négyféle kétmagvú komplex ( $m=1$ ;  $n=1-4$ ; I-IV) keletkezik és egy hárommagvú komplex ( $m=2$ ,  $n=2$ ; V) is létrejöhethet. Mindegyik komplex tartalmaz egy (ill. két)  $-\text{Pt}(\text{CN})_5$  egységet, és a platina- és a tallium-atomok között kialakuló kötés "csupasz", azaz nincs hídligandum a két fémcentrum között.

Fotometriás detektálással vizsgáltuk a  $[(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})]^-$  (II) és a  $[(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})_3]^{3-}$  (IV) komplexek képződésének kinetikáját. A savas közegben a II igen lassan képződődik, kézi keveréssel követhető. Hasonlóan, órák alatt áll be az egyensúly a IV képződése során  $\text{pH} \leq 5$  esetben, ugyanakkor a reakció a "stopped-flow" időskálára gyorsul  $\text{pH} \geq 9$  tartományban. A reakciók bruttó rendűsége 3, ami a  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ , a  $\text{Tl}(\text{CN})_3$  és a  $\text{CN}^-$  elsőrendűségéből tevődik össze. A javasolt mechanizmus alapvető lépései a következők:

(1) gyors előegyensúlyi lépésben, egy 1-elektronos redoxi reakció során a platina és a tallium közt kialakul a fém-fém kötés;

(2) a sebességmeghatározó lépésben axiálisan még egy, az oldatfázisból érkező  $\text{CN}^-$  ligandum koordinálódik a platina centrumhoz. Ezt követheti egy gyors lépésben a Tl-oldalon egy cianid ion leszakadása.

A  $[(\text{CN})_5\text{PtTlPt}(\text{CN})_5]^{3-}$  trinukleáris komplex képződésének kinetikai görbéi  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ , HCN és  $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$  reaktánsokból jellegzetes indukciós periódust mutatnak. Ha a reakciót a II, HCN és  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  kiindulási anyagokkal vizsgáljuk, akkor a viszonyok hasonlóságot mutatnak a savas közegben a kétmagvú komplexek képződésére jellemző lassú kinetikához. A cianid rendűségére és kinetikai szerepére vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Ez a munka az OTKA T 026115 és M028244 támogatásával készült.

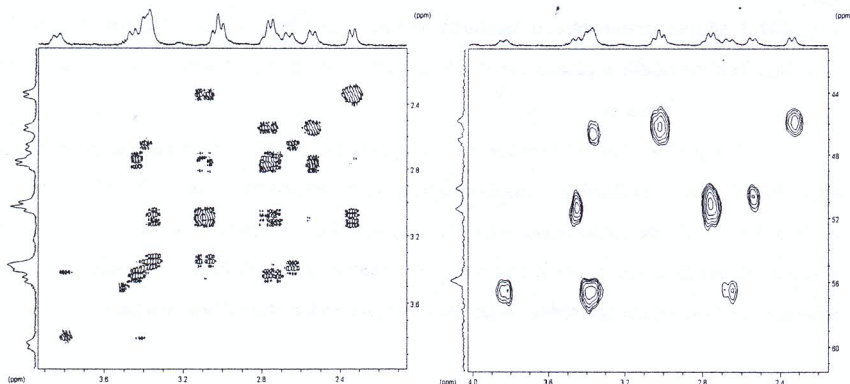
## [Ti(III)DOTA]<sup>-</sup> komplex előállítás és vizsgálata

*Horváth Gábor, Tóth Imre, Brücher Ernő, Lázár István és Julius Glaser(KTH, Stockholm)  
Debreceni Egyetem, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A poliamino- és a makrociklusos poliaza-polikarboxilát ligandumok nagy stabilitású komplexeket képeznek a legtöbb fémionnal, ezért fontos szerepük van az analitikában, gyógyászatban és az orvos-diagnosztikában. A fém-komplexek tulajdonságait a komplexképző ligandumok funkciói csoportjainak a megváltoztatásával jelentősen módosítani lehet. Míg az azonos oldalláncú ligandumok szintézise megoldott, addig a különböző funkciói csoportokat tartalmazó ligandumok előállítása kémiai okok miatt sokszor bonyolult és a kitermelés kicsi.

Alternatív szintézis utat jelenthet, ha olyan ligandumból indulunk ki, amely azonos oldalláncokat tartalmaz, és ezek közül egyet eltávolítunk. Ennek egy módja karboxilát oldalláncok esetében az oxidatív dekarboxilezés. Ehhez olyan komplexek előállítása szükséges, melyekben a központi fémion két-elektronos oxidációra képes és szabályozott aktiválás útján tudja oxidálni az egyik oldalláncot. Az így végrehajtott reakciónak az lehet a legnagyobb előnye, hogy mivel a fémion a komplexbe van kötve, az egy-egy megfeleltetés biztosított a fémion és a ligandum között, és így kisebb az esetleges melléktermékek képződésének az esélye. Az "üresen" maradt =NH-csoport ezt követően a megfelelő oldalláncsal szubsztituálható.

Korábbi kísérletek bizonyították, hogy ez az eljárás jól alkalmazható a [Ti(III)EDTA]<sup>-</sup> komplex esetében. A további kísérleteket kiterjesztettük a manapság igen fontos DOTA ligandumra. Előállítottuk a [Ti(III)DOTA]<sup>-</sup> komplexet, oldatbeli szerkezetét és dinamikáját NMR segítségével vizsgáltuk. Elvégeztük a <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR spektrumok jeleinek hozzárendelését. Az ábrán a [Ti(III)DOTA]<sup>-</sup> <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H és <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C korrelációs spektrumai láthatók a tallium-szén csatolásokkal együtt. Az UV besugárzás hatására a Ti(III) teljes mértékben Ti(I)-é redukálódott, a ligandum nagyrésze egy karboxilát kar elvesztésével oxidálódott, és sikerült CO<sub>2</sub>-t és formaldehidet is kimutatni.



Ez a munka az OTKA T 026115 támogatásával készült.

## A $RuL_2X_2 - Ag^+$ rendszerben képződő részecskék fotofizikai sajátosságai

Váradi István és Horváth Attila

Veszprém Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

8201 Veszprém, Pf. 158

A vegyesligandumú Ru(II)-komplexek fotofizikai és fotokémiai tulajdonságainak meghatározására jelentős figyelmet fordítottak, mióta igazolták, hogy ezek a vegyületek a napenergiát átalakító és tároló rendszerekben fényérzékenyítőként használhatók. Az elektron- és/vagy energiaátadás szempontjából meghatározó sajátosságokat, mint például a gerjesztett állapot energiaszintjét, élettartamát, oxidációs és redukációs potenciálját, jelentősen befolyásolja Ru(II) központi atomhoz kapcsolódó X heteroligandum  $\sigma$ -donor és  $\pi$ -akceptor erőssége, továbbá az oldószer és az oldatban található ionok tulajdonságai<sup>1-3</sup>. Ezt mutatja a  $Ru(LL)_2X_2$  komplexek (ahol LL=diimin ligandum és X = halogenid vagy pszeudo-halogenid) estén az abszorpciós és emissziós színeképeken észlelhető eltolódás, ami az X ligandum és a hozzá kapcsolódó akceptor tulajdonságú részecskék ( $H^+$  és más Lewis savak) közti kölcsönhatással értelmezhető.

Az előadásban a  $Ru(bpy)_2X_2$ , a  $Ru(DMbpy)_2X_2$  és a  $Ru(phen)_2X_2$ , komplexekkel végzett, folytonos besugárzással és időfelbontásos technikával végzett fotofizikai és fotokémiai kísérletek eredményeit mutatjuk be. (Rövidítések:  $bpy=2,2'$ -bipiridil,  $DMbpy=4,4'$ -dimetil- $2,2'$ -bipiridil,  $phen=1,10$ -fenantrolin és  $X^- = Cl^-, CN^-, OCN^-, SCN^-$ )

Igazoltuk, hogy az ezüst(I) ionokkal a  $Ru(LL)_2X_2$  molekulák különböző többmagvú komplexeket képeznek  $CH_3CN$ -ben Elnyelési és lumineszcencia színeképek alapján az  $MRA^3$  és  $PSEQUAD^6$  programok segítségével végzett illesztések alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy legalább három különböző többcentrumú komplex figyelembevételével írhatók le a rendszer sajátosságai. A lézer-villanófény fotolízis mérések azt bizonyították, hogy a gerjesztett állapotú molekulában a fémcentrumok között elektron átmenet játszódik le. Egyes többmagvú komplexeket izoláltunk, IR és Raman spektroszkópiás módszerekkel vizsgáltunk.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA No. T23760) anyagi támogatásért.

### Irodalom:

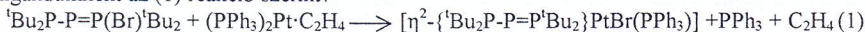
1. S. H. Petersen, J. H. Demas, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7880.
2. S. H. Petersen, J. H. Demas, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6576.
3. G. Kinnaird, D. G. Whitten, *Chem. Phys. Letters*, 88 (1982) 275.
4. R. M. Wallace, S. M. Katz, *J. Phys. Chem.*, 64, (1960) 899
5. G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I.R. Epstein, K. Kustin, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 8013
6. L. Zékány, I. Nagypál, *Computational Methods for Determination of Formation Constants, Chapter 8 (Ed. Legget, O. J.)*, Plenum Press, New York, (1985)

## Foszfinofoszfinidén ${}^1\text{Bu}_2\text{P-P}$ mint ligandum platina- és kobalt-komplexekben

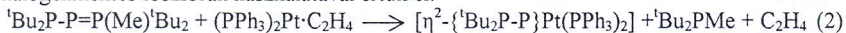
*Kovács Ilona, J. Píkies\*, H. Krautscheid\*, G. Fritz\**

*VE, Georgikon Mezőgazdaságtudományi Kar, Kémiai és Mikrobiológiai Tanszék, Keszthely  
\*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe*

R-P foszfinidének, mint köztes termékek régóta ismertek és intenzíven kutatottak, átmenetifém komplexekben stabilizálódhatnak [1]. Ezzel szemben a  ${}^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Br}){}^1\text{Bu}_2$  foszforán termikus bomlásakor keletkező  ${}^1\text{Bu}_2\text{P-P}$  foszfinofoszfinidénről, amelynek létezése telítetlen szénhidrogénnel való reakcióval igazolható, csak 1989-ben számol be először az irodalom [2]. Felvetődik a kérdés, hogy a  ${}^1\text{Bu}_2\text{P-P}$  csoport megköthető-e fém komplexben ligandumként az (1) reakció szerint?

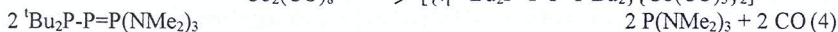
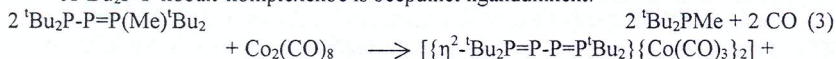


A várt komplex keletkezése helyett a platina halogéneződött [3]. Célunkat halogénmentes foszforán használatával értük el:



A (2) reakcióban keletkezett Pt-komplex kristályai nem voltak alkalmasak röntgendiffrakciós vizsgálatra, így a  $[\eta^2\text{-}\{{}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  származékot szintetizáltuk, amelynek röntgendiffrakciós szerkezetét meghatároztuk. A molekulában a  $\text{PtP}_4$ -váz közel planáris. A  ${}^1\text{Bu}_2\text{P-P}$  csoport (P-P távolság 207,1 pm)  $\eta^2$ -ligandumként koordinálódik a Pt-atomra.

A  ${}^1\text{Bu}_2\text{P-P}$  kobalt-komplexekbe is beépülhet ligandumként:



Valamennyi előállított komplex vegyületet vizsgáltuk  ${}^1\text{H}$ -,  ${}^31\text{P}$ -NMR-spektroszkópiai módszerekkel és elvégeztük röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásukat.

### *Irodalom*

[1] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285

[2] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324

[3] I. Kovács, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 1088

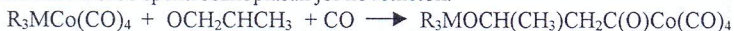


## „Early-late” heterobimetallikus átmenetifém-komplexek reakciói oxiránokkal

Sisak Attila

MTA Petrolkémiai Kutató Csoport, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

Az „early-late” átmenetifémeket tartalmazó heterobimetallikus vegyületek reakciókészségéről mindeztáig nagyon kevés kísérleti adat látott napvilágot. Mindössze a  $(\text{PhCH}_2)_3\text{TiCo}(\text{CO})_4$  komplex reakcióit vizsgálták néhány egyszerű molekulával, új fémorganikus termékeket azonban nem tudtak kinyerni. Nekünk sikerült néhány kipreparált, illetve *in situ* előállított hetrodinukleáris vegyületet oxiránokkal új származékokká alakítanunk. A reakciók infravörös spektroszkópiásan jól követhetők.



A

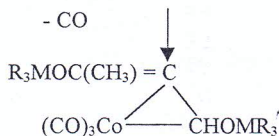


Az egyenlet szerint képződő „acil-tetrakarbonil-kobaltok” acetone képződése közben lassan bomlanak, de trifenil-foszfin származékuk formájában stabilizálhatók. A komplexek közül többet jellemeztünk  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiával és elemvizsgálattal. Az oxiránok fenti reakciói a szilil-tetrakarbonil kobaltok esetében tapasztalt, általunk korábban vizsgált gyűrűnyitó karbonilezéshez teljesen hasonló módon játszódnak le.

Amennyiben a fenti reakciókat az „early” komponenes feleslege és tercier aminok jelenlétében játszadjuk le, az oxofil „early” fém az acil-oxigénhez is hozzákapsolódik:



B = terc. amin



B

Az elsődlegesen képződő  $\sigma$ -vinil komplex szigmatróp H-vándorlás és CO-vesztés közben stabilizálódik, és végeredményben  $\pi$ -allil típusú termék keletkezik.

## Résztvevők

Ágoston Csaba Gábor	DE	12
Apróné Török Ibolya	SzTE	15
Árkosi Zsuzsanna	SzTE	36
Bányai István	DE	37, 41, 42, 43
Baranyai Zsolt	DE	43
Barczáné Buvári Ágnes	ELTE	24
Barcza Lajos	ELTE	22
Béni Zoltán	DE	41
Bodor Andrea	DE	42
Brücher Ernő	DE	9, 43, 46
Buglyó Péter	DE	17, 19
Enyedy Éva Anna	DE	16
Espenson, James H.	ISU, Ames, USA	32
Fábián István	DE	31, 45
Farkas Etelka	DE	16
Fritz, G.	UK, Karlsruhe	48
Fúnabiki, Takuzo	KU, Kyoto, Japan	10
Gajda Tamás	SzTE	15, 20, 34
Gajdáné Schrantz Krisztina	MTA BKK	20
Glaser, Julius	KTH, Stockholm	45, 46
Gyurcsik Béla	SzTE	29
Hadady Zsuzsa	DE	31
Hajdu Csongor	DE	39
Hegetschweiler, Kaspar	US	34
Horváth Attila	VE	47
Horváth Gábor	DE	46
Horváth Ottó	VE	38
Iványi Tímea	DE	9
Jakab Éva	SzTE	28
Jakusch Tamás	SzTE	19
Jancsó Attila	SzTE	34
Kaizer József	MTA PKCS	33
Király Róbert	DE	43, 44
Kiss Erzsébet	SzTE	18
Kiss Tamás	SzTE	17, 18, 19
Korecz László	MTA KKKI	26, 36
Kovács Ilona	VE GMK	48
Krautscheid, H.	UK, Karlsruhe	48
Kupán Ádám	VE	35
Lázár István	DE	9, 44, 46
Lente Gábor	DE	31, 32
Lönnberg, Harri	UT	34
Marchis Valér	DE	39
Marosfi Judit	VE	38
Mícera, Giovanni	US	17
Micskei Károly	DE	39, 40
Mikkola, Satu	UT	34
Nagy László	SzTE	20, 21

Nagy Nóra	SzTE	23
Nagy Péter	DE	45
Nagy Zoltán	DE	14
Nagypál István	SzTE	28
Pályi Gyula	UM, Olaszország	39
Pap József	VE	33
Patonay Tamás	DE	39
Peintler Gábor	SzTE	28
Pellerito, Lorenzo	UP	20
Pessoa, Joao Costa	IST	19
Pikies, J.	UK, Karlsruhe	48
Plánkáné Szabó Terézia	SzTE	23, 26, 36
Ratkovic, Zoran	USM Serbia	40
Rockenbauer Antal	MTA KKKI	25, 26, 36
Sanna, Daniele	US	17
Sisak Attila	VE	49
Sóvágó Imre	DE	11, 12, 13, 14
Speier Gábor	VE	30, 33, 35
Szabó Julianna	DE	13
Szilágyi Erika	DE	9
Szorcsik Attila	SzTE	21
Takács Zsuzsanna	DE	44
Tomaz, Ana Isabel	IST	19
Tóth Imre	DE	27, 42, 45, 46
Vankó György	ELTE	21
Váradí István	VE	47
Várnagy Katalin	DE	13
Vértes Attila	ELTE	21
Watanabe, Yoshihito	IMS, Okazaki, Japan	8

**A szervezőbizottság köszönetet mond az OMFB-nek a rendezvény támogatásáért.**