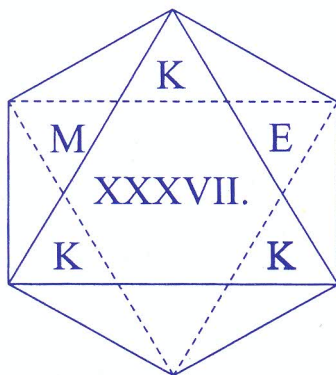


MAGYAR KÉMİKUSOK EGYESÜLETE



XXXVII. KOMPLEXKÉMIAI KOLLOKVIUM

PROGRAM és ELŐADÁSKIVONATOK

Mátraháza, 2002. május 29-31.

PROGRAM

2002. május 29. (szerda)

- 14⁰⁰ **Megnyitó**
- 14¹⁰-14³⁰ **Tircsó Gyula^a, Bányai István^b, Béneyi Attila^b, Brücher Ernő^a, Kálmán Ferenc^a, Király Róbert^a és Lázár István^a.**
DE
A bisz-(aminometil)-foszfinsav és néhány származéka komplexképző sajátosságai.
- 14³⁰-14⁵⁰ **Király Róbert, Brücher Ernő, Kis Anita és Tircsó Gyula.**
DE
A 2-hidroxi-1,3-diaminopropán-N,N,N',N'-tetraacetát lantanoida(III)-komplexei
- 14⁵⁰-15¹⁰ **Kovács Sándor¹ Horváthné Csajbók Éva¹, Bányai István¹, Brücher Ernő²**
DE
Paramágneses Ln-EOB-DTPA komplexek ¹H és ¹³C NMR-vizsgálata
- 15¹⁰-15³⁰ **Kovács Ilona¹, Nyulászi László², Ewald Sattler³, Harald Krautscheid³, Gerhard Fritz^{1,3}**
VE¹, BMGE², UKa³
Foszfinofoszfinidén-foszforánok lítium-komplexeinek előállítás és szerkezetvizsgálata
- 15³⁰-15⁵⁰ **Labádi Imre¹, Sitkei Eszter¹, Pálínkó István² és Hernádi Klára³**
SzTE
SOD-utánzó fémkomplexek immobilizálása pórusos mátrixokon
- 15⁵⁰-16¹⁰ **Szünet**
- 16¹⁰-16³⁰ **Sipos Pál^{a,b}, Richard Buchner^{a,c}, Peter M. May^a és Glenn T. Hefter^a**
MU^a, SzTE^b
A dielektromos relaxációs spektroszkópia alkalmazása oldategyensúlyok tanulmányozására
- 16³⁰-16⁵⁰ **Kerezi Ildikó, Lente Gábor, Fábíán István**
DE
A vas(III) hidroxodimer reakciója perjedációval
- 16⁵⁰-17¹⁰ **May Zoltán^a, Simándi László^a, Besenyei Gábor^a, Németh Zoltán^a, Vértes Attila^b**
MTA KKKI^a, ELTE^b
Hidroxiimino Schiff-bázisok vas(II) komplexeinek előállítás és katalitikus hatása a 3,5-di-terc-butil-pirokatechin oxidációjában
- 17¹⁰-17³⁰ **Nagy Péter, Jószai Róbert, Fábíán István és Tóth Imre**
DE
CN)₅Pt-Tl(edta)⁴⁻ komplex képződési és bomláskinetikája
- 18⁰⁰ **Vacsora**

2001. május 30. (csütörtök)

- 9⁰⁰-9²⁰ **Besenyei Gábor,^a Párkányi László,^a Szalontai Gábor^b és Brian R. James^c**
MTA KKKI^a, VE^b, UBC^c
Palládiumdimerek reakciói szerves azidokkal
- 9²⁰-9⁴⁰ **Sisak Attila^a, Angela Sorkau^b**
VE^a, MLE^b
MY₃(μ-OC)Co₃(CO)₉] típusú klaszterek képződésének mechanizmusáról
- 9⁴⁰-10⁰⁰ **Czaun Miklós^a, Ganszky Ildikó^b és Dr. Speier Gábor^{a,b}**
VE
*4-Kinolon származékok átrendeződési reakcióinak vizsgálata epoxid intermedie-
reken keresztül*
- 10⁰⁰-10²⁰ **Kaizer József^a, Pap József^b és Speier Gábor^{a,b}**
VE
*3,5-Di-terc-butil-pirokatechin TEMPO-katalizált oxidációja (a hidrogénatom-
transzfer reakciók szerepe homogénkatalitikus rendszerekben*
- 10²⁰-10⁴⁰ **Haidu Csongor^a, Zoran Ratković^b, Nagy István^c, Micskei Károly^a**
DE^{a,c}, UKr^b
Ferrocenilketil-gyökök előállítása és jellemzése
- 10⁴⁰-11⁰⁰ **Szünet**
- 11⁰⁰-11²⁰ **Horváth Ottó, Molnár Györgyi, Szintay Gergely, Valicsek Zsolt, Vörös
József**
VE
*Vízoldható, porfirin SAT-komplexek egyensúlyi, fotofizikai és fotokémiai
vizsgálata*
- 11²⁰-11⁴⁰ **Szabóné Bárdos Erzsébet, Czili Hajnalka és Horváth Attila**
VE
*Az oxálsav fotooxidációja TiO₂ félvezető katalizátor felületén átmenetifémionok
jelenlétében*
- 11⁴⁰-12⁰⁰ **Bakk István, Szieberth Dénes és Nyulászi László**
BMGE
Aromáság és komplexképző hajlam. Van-e összefüggés?
- 12⁰⁰-12²⁰ **Bencze Lajos és Kurdi Róbert**
VE
*A királis információ intramolekuláris vezetésének mechanizmusa;
az óramodell*
- 12³⁰-14⁰⁰ **Ebéd**

- 14⁰⁰-14²⁰ **Baranyai Zsolt, Brücher Ernő, Iványi Tímea, Király Róbert, Lázár István és Simon Angéla**
DE
Acetilglicinát funkciós csoportokat tartalmazó tetraaza- és diaza-tetraoxa makrociklusos ligandumok komplexképző sajátosságai
- 14²⁰-14⁴⁰ **Nemesné Vetéssy Zsuzsanna, Labádi Imre és Burger Kálmán**
SzTE
Az iridium(III) terpiridinnel és o-fenantrolinnal alkotott komplexeinek előállítás-a és vizsgálata[1]
- 14⁴⁰-15⁰⁰ **Szorcsik Attila¹, Kálmán Eszter², Nagy László², Jorunn Sletten³, Lorenzo Pellerito⁴, Szalontai Gábor⁵**
SzTE^{1,2}, UB³, UP⁴, VE⁵
Piridin mono- és dikarbonsavak dibutilón(IV)komplexeinek előállítása és szerkezetmeghatározása
- 15⁰⁰-15²⁰ **Kilyén Melinda^a, Lakatos Andrea^a, Forgó Péter^b, Kiss Tamás^{ac}**
SzTE
A diaszparaginsav és triaszparaginsav Al(III) kötő sajátosságainak jellemzése
- 15²⁰-15⁴⁰ **Horváthné Csajbók Éva¹, Bányai István¹, Brücher Ernő²**
DE
Ln-EOB-DTPA komplexek sztereoisomerjeinek NMR-szerkezetvizsgálata
- 15⁴⁰-16⁰⁰ Szünet
- 16⁰⁰-16²⁰ **Árkosi Zsuzsanna^a, Pláncáné Szabó Terézia^b, Rockenbauer Antal^a, Lázár László^c és Fülöp Ferenc^c**
MTA KKKI^a, SzTE^{b,c}
β-szubsztituált β-aminosavak réz(II)komplexeinek egyensúlyi és szerkezetvizsgálata
- 16²⁰-16⁴⁰ **Nagy Nóra^a, Pláncáné Szabó Terézia^a, Rockenbauer Antal^b, Árkosi Zsuzsanna^b, Korecz László^b, Tircsó Gyula^c, Király Róbert^f, Brücher Ernő^f**
SzTE^a, MTA KKKI^b
Szekunder foszfinsavak Cu(II)komplexeinek egyensúlyi és szerkezetvizsgálata kétdimenziós ESR-spektroszkópiai módszerrel
- 16⁴⁰-17⁰⁰ **Jakusch Tamás^a, Isabel Correia^b, Dörnyei Ágnes^c, João Costa Pessoa^b, Kiss Tamás^{a,c}**
SzTE^{a,c}, ISTL^b
Piridoxál Schiff-bázis származékok oxovanádium(IV) és dioxovanádium(V) komplexei
- 17⁰⁰-17²⁰ **Buglyó Péter és Nagy Eszter Márta**
DE
Piridin-karbonsavak kölcsönhatása V(III)ionnal

17²⁰-17⁴⁰ **Hollender Dominik^a, Kirill Nerinovszki^b, Claudio Luchinat^b, Kiss Tamás^a**
^aSzTE, ^bUF
Inzulintánzó VO(IV)komplexek kölcsönhatása albuminnal és apo-transzferrinnel

18⁰⁰ **Vacsora**

2001. május 31. (péntek)

9⁰⁰-9²⁰ **¹Gyurcsik Béla, ²Haruki Hirohito, ²Kyosuke Nagata**
¹SzTE, ²UT
Fehérje-DNS kölcsönhatások az adenovírus reprodukciójában

9²⁰-9⁴⁰ **Ősz Katalin¹, Bóka Beáta¹, Várnagy Katalin¹, Sóvágó Imre¹, Kurtán Tibor², Antus Sándor²**
DE
Cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia és alkalmazása komplex vegyületek vizsgálatában

9⁴⁰-10⁰⁰ **Jankovics Hajnalka¹, Kamu Erzsébet², Nagy László², Pettinari Claudio³**
^{1,2}SzTE, ³UC
Egy vérnyomáscsökkentő szer, a kaptopril néhány dialkilón(IV) származékának előállítása és szerkezetvizsgálata

10⁰⁰-10²⁰ **Molnárné Hamvas Livia**
NyME
Flavon származékok komplexkémiai sajátosságai II. Kvercetin – fémion kölcsönhatások vizsgálata

10²⁰-10⁴⁰ **Szünet**

10⁴⁰-11⁰⁰ **Kamu Erzsébet^a, Szorcsik Attila^a, Nagy László^b, Deák Andrea^c, Császár Ágota^b**
SzTE
Hetero {N}-donoratomot tartalmazó mono- és dikarbonsavak di-terc-butilón(IV)komplexeinek előállítása és szerkezetvizsgálata

11⁰⁰-11²⁰ **Várnagy Katalin¹, Ősz Katalin¹, Kállay Csilla¹, Sóvágó Imre¹ és Süli-Vargha Helga²**
DE
Oldalláncbéli donorcsoportok hatása a bisz(imidazolil) származékok komplexképző sajátosságaira

11²⁰-11⁴⁰ **Gajda Tamás¹, Jancsó Attila¹, Sabine Albedyhi², Bernt Krebs²**
SZTE, WWUM
Két heptadentát ligandum alkoxo-hidas cink(II)komplexének egyensúlyi viszonya, szerkezete és ribonukleáz aktivitása

11⁴⁰-11⁵⁰ **Zárszó**

12⁰⁰- **Ebéd**

ELŐADÁSKIVONATOK

A *bisz*-(aminometil)-foszfinsav és néhány származéka komplexképző sajátosságai

Tircsó Gyula^a, Bányai István^b, Bényei Attila^b, Brücher Ernő^a, Kálmán Ferenc^a, Király Róbert^a
és Lázár István^a.

Debreceni Egyetem, ^a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, ^b Fizikai-Kémiai Tanszék

A láncközi foszfinátcsoportot tartalmazó foszfinsavak, aminoszfinsavak és aminoszfinsavak egyes enzimek inhibitorai modelljeinek tekinthetők, ezért komplexképző sajátosságaik vizsgálata iránt az utóbbi időben nőtt az érdeklődés.

Munkánk során részletesen tanulmányoztuk a *bisz*-(aminometil)-foszfinsav (HL^1), *bisz*-(*N*-aminometil-*N*-benzil-*N*-karboximetil)-foszfinsav (H_3L^2), *bisz*-(*N*-aminometil-*N*-karboximetil)-foszfinsav (H_3L^3) és a *bisz*-(*N*-aminometil-*N*-*bisz*-(karboximetil))-foszfinsav (H_5L^4) ligandumok Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} -, Pb^{2+} - és lantanoidaionokkal (Ln^{3+}) képződő komplexeit. Az M^{2+} -ionokkal képződő L^1 komplexek ML , MHL , ML_2 és ML_2H összetételűek, míg az L^2 és L^3 esetében ML , MHL és nagyobb pH tartományban $\text{ML}(\text{OH})$ összetételű komplex részecskék jelenléte igazolható. A komplexek stabilitási állandói kisebbek, mint az etiléndiaminacetát (EDDA) komplexeké. Így a foszfinátcsoport valószínűleg nem koordinálódik az M^{2+} -ionokhoz, amit Cu^{2+} esetében röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat is megerősített. A CuL^3 komplex szilárd állapotban polimer szerkezetű, a fémion koordinációs száma öt. A propiléndiamin-*N,N,N',N'*-tetraacetát ligandummal analóg H_5L^4 komplexképző az M^{2+} - és Ln^{3+} -ionokkal az ML és MLH komplexek mellett kétmagvú M_2L összetételű komplexeket is képez. Különösen meglepő a Pb_2L^4 nagy stabilitása. A foszfinátcsoport jelenléte a ligandumban jelentősen függetlenné teszi a két iminodiacetát-csoportot, ami a kétmagvú komplexek nagyobb stabilitását eredményezi. Ezt a tényt megerősítik a LnL^4 multinukleáris NMR spektroszkópiás vizsgálata is. A LuL^4 ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR spektrumai bonyolultak és a komplexben lévő minden egyes mag külön jelet ad, amiből arra lehet következtetni, hogy a szerkezet rendkívül aszimmetrikus.

Az LnL^4 komplexek és lantanoidaionok illetve Cu^{2+} között végbemenő fémioncsere reakciók az analóg EDTA- vagy DTPA-komplexek hasonló cserereakcióinál lényegesen gyorsabban játszódhatnak le a kicserélődő fémion közvetlen támadásával. Ez ugyancsak a kétmagvú komplexek képződésének nagyobb valószínűségére mutat. A kicserélődési reakciók sebessége az Ln^{3+} -ionok rendszámával a stabilitási állandók növekedésével fokozatosan csökken.

A 2-hidroxi-1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraacetát lantanoida(III)-komplexei

Király Róbert, Brücher Ernő, Kis Anita és Tircsó Gyula

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

A „polimetilén”-diamintetraacetátok régóta ismert, jó komplexképzők. A komplexező tulajdonságukat lényegesen megváltoztathatják a polimetilén láncba beépülő, vagy az ahhoz kapcsolódó, heteroatomo(ka)t tartalmazó funkciós csoportok. Az 1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraacetát középső metilénecsportját helyettesítő foszfinátcsoport hatását a közelmúltban tanulmányoztuk. Ehhez a ligandumhoz hasonló viselkedés várható a középső szénatomhoz kapcsolódó alkoholos hidroxilcsoportot tartalmazó 2-hidroxi-1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraacetátnál, így ez az előbbi vizsgálatokhoz jó modellvegyületként is szolgál. A ligandum komplexképző sajátosságait több fémionnal is tanulmányozták, de a lantanoida(III)-ionokkal (Ln^{3+}) képződő komplexek leírása korántsem tűnik teljesnek.

Munkánk során ezen komplexek képződését széles fém – ligandum koncentráció aránynál és széles pH-tartományban tanulmányoztuk az egész ritkaföldfém sorozatra vonatkozóan. pH-potenciometriás módszerrel meghatároztuk a képződő komplexek stabilitási állandóit, látható – UV abszorpciós spektrumok alapján vontunk le következtetéseket a komplexek szerkezetére vonatkozóan.

Megállapítottuk, hogy a LnL^- - és a protonált LnHL -komplexek mellett olyan részecske is képződik, amelyben bekövetkezik az alkoholos hidroxilcsoport protonjának a disszociációja (LnLH_1^{2-}). Az erre vonatkozó protonálódási állandók értéke meglepően kicsi és a lantanoida sorozaton belül a La-tól a Lu-ig $\text{pK} = 5,6$ -tól 2,1-ig csökken. Ezzel párhuzamosan a LnL^- -komplexek stabilitási állandói növekednek. Fémionfelesleg jelenlétében kimutatható, hogy a LnLH_1^{2-} -komplexhez egy további Ln^{3+} -ion koordinálódhat, és kétmagvú Ln_2LH_1^+ -komplex képződik. Ligandumfeleslegnél 1:2 fém – ligandum arányú komplexek nem képződnek, de nagyobb pH-nál észlelhető egy újabb deprotonálódási folyamat is, ami valószínűleg az LnLH_1^{2-} -komplex hidrolízisével kaocsolatos.

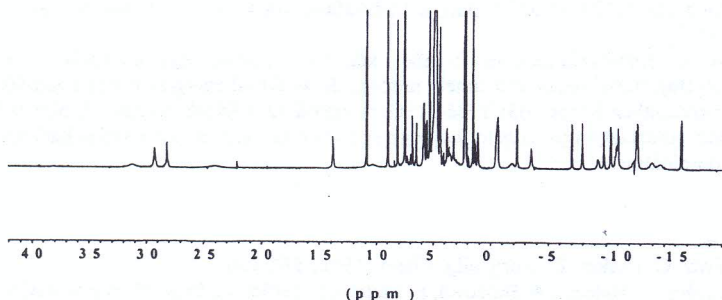
Összehasonlítóképpen végeztünk méréseket az 1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraacetáttal (I) és az *N*-(2-hidroxietil)-iminodiacetáttal (II) is. A I ligandummal kétmagvú komplexek nem képződnek, de megjelennek ligandumfeleslegnél az 1:2 arányú komplexek. Az alkoholos hidroxilcsoport jelenléte tehát a kétmagvú komplexek képződését elősegíti, de gátolja az 1:2 komplexekét.

Paramágneses Ln-EOB-DTPA komplexek ¹H és ¹³C NMR-vizsgálata

Kovács Sándor¹, Horváthné Csajbók Éva¹, Bányai István¹, Brücher Ernő²

¹DE Fizikai Kémiai Tanszék, ²DE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A mágneses magrezonancia képalkotásban használatos kontrasztanyagok fejlesztésekor elsősorban új ligandumok szintéziséen volt a hangsúly. Igyekeztek szervecsifikus vegyületeket előállítani, illetve a relaxivítás fizikai komponenseinek vizsgálata útján új típusú kontrasztanyagokat szintetizálni. A májban hatékony a Gd(III)-ion EOB-DTPA ligandummal képzett komplexe (Eovist), amely lipofil jellegű (Schmitt-Willich et. al. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1134-1144). A szintetikus kémikus számára is alapvetően hasznos információkat szolgáltat a komplexek szerkezetének és dinamikájának vizsgálata. Ezeknek az elsődleges célja a szerkezet és a relaxivítás kapcsolatának mélyebb megértése. Másfelől a kismolekulák NMR szerkezetvizsgálata nem egyszerű dolog, így a szerves kémiában már rutinszerűen alkalmazott módszerek átültetése a koordinációs kémiába sem elhanyagolható szempont. Ennek egyik útja a diamágneses analógok vizsgálata, azonban a paramágneses fémiont tartalmazó komplexek vizsgálatában is vannak igen ígéretes eredmények. Az előadásban bemutatjuk ennek lehetőségeit az Eu³⁺-EOB-DTPA komplexen. Az ábrán látható a ¹H-NMR spektrum megnőtt kémiai eltolódás skálája. A 2D COSY spektrum váratlanul jelgazdag. A keresztcsúcsok döntő többsége a Curie-spinrelaxációból származó relaxációs interferencia következménye.



A megoldandó feladat a jelek azonosítása majd pedig a paramágneses relaxációsebesség alapján a fémiontól való távolság kiszámítása.

Foszfinofoszfinidén-foszforánok lítium-komplexeinek előállítására és szerkezetvizsgálata

Kovács Ilona¹, Nyulászi László², Ewald Sattler³, Harald Krautscheid³, Gerhard Fritz³

¹VE, Georgikon Mezőgazdaságtudományi Kar, Kémiai és Mikrobiológiai Tanszék, Keszthely

²BMGE, Vegyészmérnöki Kar, Szervetlen Kémia Tanszék, Budapest

³Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

Munkánk során azt kívántuk tanulmányozni, hogy foszfinofoszfinidén-foszforánokból kiindulva lehetséges-e foszforban gazdag vegyületek felépítése ilid-szerkezettel. Az irodalomból jól ismert, hogy a szililfoszfánok Si – P kötése hasítható Li-organikus vegyületekkel Li-foszfanidok képződése közben [1]. Ezért első reakciólépésként Li¹BuP-P=P(CH₃)¹Bu₂ előállítását terveztük az általunk leírt és jellemzett (SiMe₃)¹BuP-P=P(CH₃)¹Bu₂ vegyületből [2] ¹BuLi-mal. Ezen Li-foszfanidból halogén-foszfanokkal hosszabb P-láncú ilid-szerkezetű molekulák szintetizálhatók. A ¹BuLi azonban a Si – P kötés hasítása helyett a P-CH₃ csoporttal lépett reakcióba P-CH₂Li képződése közben az (1) reakcióegyenlet szerint.



¹Bu₂P-P=P(CH₃)¹Bu₂-ből ¹BuLi-mal az (1) reakcióhoz hasonlóan a ¹Bu₂P-P=P(CH₂Li)¹Bu₂ ilid keletkezik. Ugyanez a reakciótermék, ha ¹BuLi helyett LiCH₂PMe₂ foszfanidot használunk reakciópartnerként. Ez azt mutatja, hogy a CH₃-csoport protonjának aciditása nagyobb az ilidben, mint a PMe₃-ban.

A röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás eredményei szerint a ¹Bu₂P-P=P(CH₂Li)¹Bu₂ 2 molekula THF-nal kristályosodik, ötös gyűrűt képez, amelyben a Li-atom a CH₂-csoporthoz és a ¹Bu₂P-csoport P-atomjához kapcsolódik. Az ötös gyűrű boríték konformációjú, a Li-atom tetraéderesen koordinált. A Li-atom beépülése a P – P kötéstávolságokra hat a legnagyobb mértékben. Míg a kiindulási ilidben levő P – P kötéstávolságok 5,3 pm-rel különböznek (212,6 és 217,9 pm), a Li-foszfanidban kiegyenlítetté válnak (216,8 és 218,2 pm) [3].

A foszfinofoszfinidén-foszforánból képződő lítiumsó egy konjugált bisz-ilidnek [¹Bu₂P-P(CH₂Li)¹Bu₂]⁻ tekinthető, amely mintegy 35 kcal/mol energiával stabilizálódik a kiindulási szerkezethez képest B3LYP/6-31+G(d) szintű számítások szerint. A bisz-ilid elektrosztatikus potenciálján jól látható, hogy az egy kétfogú ligandumként képes kationok, így a lítium koordinálására.

Irodalom

- [1] G. Fritz, G. Becker: Z. anorg. allg. Chem., **1970**, 372, 180
- [2] I. Kovács, V. Balema, A. Bassowa, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, H. Borrmann, R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs: Z. anorg. allg. Chem., **1994**, 620, 2033.
- [3] E. Sattler, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, I. Kovács: Z. anorg. allg. Chem., **2001**, 627, 186.

SOD-utánzó fémkomplexek immobilizálása pórusos mátrixokon

Labádi Imre¹, Sitkei Eszter¹, Pálinkó István² és Hernádi Klára³

¹ SzTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, ² SzTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék, ³ SzTE, TTK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

A kitámasztott rétegszilikátok, a tetszőleges üregméret megválasztásának lehetőségével, egy új típusú katalizátor kifejlesztésére adnak lehetőséget. Ez az ún. „ship in a bottle” szintézis módszer. Ekkor a rétegszilikát üregébe külön-külön bevive az alkotóelemeket, ott alakítjuk ki a kívánt katalizátort ill. katalitikus centrumot.

A zeolitok ill. a kitámasztott rétegszilikátok, a „ship in a bottle” katalizátor szintézis módszere révén egy új lehetőséget kínálnak a metalloenzimek katalizátor tevékenységének megismerésére ill. utánozására. Eszerint a metalloenzimek alkotóelemeit bevive a rétegszilikátokba, feltételezve a természetben is aktív centrum kialakulását, megvalósíthatnánk egyes élőszervezetekben lejátszódó folyamatok mesterséges változatát.

A fentiekben leírt kutatások során elsőként a *Superoxid dismutase* enzim (SOD) tevékenységét utánzó komplexek előállításával, azoknak a zeolitokba való bevitelével és aktivitásuk vizsgálatával foglalkoztunk. Fémkomplekként különböző összetételű, imidazoltartalmú egymagvú réz(II)- és Zn(II)-komplexeket ill. két- és hárommagvú, nitrogéntartalmú ligandumokat és mind Cu(II)iont, mind Zn(II)iont tartalmazó komplexeket alkalmaztunk.

Az immobilizált komplexeket a derivatográfia és az IR-spektroszkópia módszereivel vizsgáltuk. A komplexek aktivitását a hidrogén-peroxid bontásában teszteltük.

A dielektromos relaxációs spektroszkópia alkalmazása oldategyensúlyok tanulmányozására

^{a,b} Sipos Pál, ^{a,c} Richard Buchner, ^a Peter M. May és ^a Glenn T. Hefter

^a A. J. Parker Co-operative Research Centre for Hydrometallurgy, Chemistry Department, Murdoch University, Murdoch, WA 6150, Australia, ^b Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6721 Szeged, Dóm tér 7., ^c Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany

A dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS) különböző gyenge kölcsönhatások, többek között pl. kontakt-, oldószerseparált- ill. kétszeresen oldószerseparált ionpárok képződésének (egyensúlyainak) és szerkezetének tanulmányozására alkalmas oldatkémiai vizsgáló módszer. Egy DRS-spektrum felvétele során a vizsgálandó oldat dielektromos permittivitását (ϵ') és az ún. teljes veszteségi függvényt (η'') határozzuk meg a frekvencia függvényében, a mikrohullámú ($0,2 \text{ GHz} \leq \nu \leq 20 \text{ GHz}$) tartományban. A teljes veszteségi függvényből az oldat specifikus vezetőképességének (κ) ismeretében leszámaztatható az ún. dielektromos veszteség (ϵ''), amelyből az ún. komplex permittivitási függvény

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i \epsilon''(\nu)$$

kiszámítható. $\epsilon^*(\nu)$ direkt függvénykapcsolatban áll azokkal a fluktuációkkal, amelyek a molekulák dipólusmomentumainak mozgása illetve a dipólusok levő kölcsönhatások okoznak a minta dipólusmomentumában. Így a DRS alkalmas arra, hogy az elektrolitoldatokban jelenlevő részecskék szerkezetére és dinamikájára vonatkozóan közvetlen információkat szolgáltatson. Mivel az ionok hozzájárulása $\epsilon^*(\nu)$ -hoz sokkal kisebb, mint az ionpároké, szerencsés esetben a DRS alkalmas a különféle ionpár típusok megkülönböztetésére. A DRS hátránya, hogy elektrolitoldatokban a teljes veszteségi függvény döntő hányadát a vezetőképességi hozzájárulás teheti ki, ami megnehezíti az ϵ'' pontos meghatározását, és így tömény elektrolitoldatok esetében limitálja a módszer alkalmazhatóságát.

Az előadás során elsősorban a DRS, mint oldatkémiai módszer általános bemutatására fogok törekedni, az elsődleges hangsúlyt a módszer alkalmazhatóságára illetve korlátaira helyezve. Illusztrációként be fogom mutatni a DRS spektroszkópiával a különböző tömény elektrolitoldatokra, ezek között egyszerű biner oldatokra valamint a már összetettebb NaOH/Al(OH)₃ és NaOH/H₃BO₃ terner rendszerekre kapott eredményeinket ill. az azokból levonható szerkezeti és egyensúlyi következtetéseket.

A vas(III) hidroxodimer reakciója perjodáttal

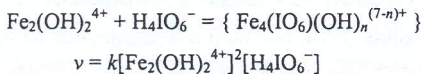
Kerezi Ildikó, Lente Gábor, Fábán István

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

A vas(III) hidroxodimer, $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, vizes vas(III) oldatokban mindig jelen lévő részecske, amely néhány másodperc alatt egyensúlyba kerül a vas(III) monomer formáival.¹ Korábban már beszámoltunk arról, hogy a vas(III) hidroxodimer számos egyszerű szervetlen ligandummal közvetlenül, a monomer formáktól függetlenül is reakcióba lép, s az ilyen folyamatok során 0.1-10 s élettartamú többmagvú köztitermékek keletkeznek.²⁻³

A perjodáttal más perhalogenátokkal ellentétben viszonylag összetett oldategyensúlyi folyamatokban vesz részt.⁴ A tetraédeses IO_4^- forma vizes oldatban alig van jelen, ilyen körülmények között az oktaédeses $\text{H}_n\text{IO}_6^{(5-n)-}$ formák a meghatározók, valamint ismeretesek dimer szerkezetek is. A különböző formák közötti egyensúlyokat részletesen megvizsgáltuk, és a vas(III) hidroxodimerrel való reakciót olyan körülmények között vizsgáltuk, ahol szinte kizárólag oktaédeses monomer formák vannak jelen.

A perjodáttal és a vas(III) hidroxodimer közvetlen reakciója egyetlen eddig ismert példaként a vas(III) hidroxodimerre nézve másodrendű folyamat:



A rendszer vizsgálatát megnehezíti, hogy a koncentrációviszonyoktól és ionerősségtől függően igen gyakran válik le csapadék, amelynek összetétele valószínűleg megegyezik a szilárd fázisban már korábban leírt többmagvú vas(III) perjodátokomplexekével.⁵ Az előadás az oldatban jelen lévő többmagvú köztitermék és a végtermék vas(III) perjodátokomplexe(ek) azonosítására, valamint a rendszer kinetikai leírására végzett kutatásaink eredményeit foglalja össze.

Munkánkat az OTKA támogatta az M028244 és T029568 nyilvántartási számú pályázatokkal.

1. Lente, G.; Fábán, I. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 603.
2. Lente, G.; Fábán, I. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1306.
3. Lente, G.; Fábán, I. *React. Kinet. Catal. Let.*, **2001**, *73*, 117.
4. Aveston, J. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 273.
5. Campbell, M. J. M.; Nyman, C. J. *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 842.

Hidroxiimino Schiff-bázisok vas(II) komplexeinek előállítás és katalitikus hatása a 3,5-di-*terc*-butil-pirokatechin oxidációjában

May Zoltán, Simándi László, Besenyei Gábor, Németh Zoltán, Vértes Attila,

*MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézete, H-1525 Budapest, PO Box 17
Eötvös Loránd Tudományegyetem Magkémiai Tanszék, H-1518 Budapest, PO Box 32*

A korábban vizsgált¹, catecholáz aktivitást mutató ferroximokhoz hasonló, de mozgékonyabb koordinációs szférájú vas(II) komplexeket állítottunk elő hidroxiimino Schiff-bázis típusú ligandumok (H₂L) és vas(II)-formiát reakciójával. A ligandumok diacetylmonoxim és etilén-diamin, propilén-diamin, ill. dietilén-triamin kondenzációjával készültek (H₂L = R[N=C(CH₃)C(CH₃)=NOH]₂, ahol R= -CH₂CH₂- ; -CH₂CH₂CH₂- ; -CH₂CH₂NHCH₂CH₂-).

Az új komplexek összetételét és valószínű szerkezetét elemanalízissel, kromatometriás titrálással, valamint UV-látható spektrofotometriás és tömegspektrometriás (LC-MS/ES) módszerrel állapítottuk meg. Az eredmények 1:1 összetételű komplexekre utalnak [Fe(HL)(HCO₂)], amelyek Mössbauer spektroszkópiás mérések szerint kisspinszámú vas(II) vegyületek.

N₂ atmoszférában a [Fe(HL)(HCO₂)] komplexek 1:1-arányú vegyeskomplexeket képeznek 3,5-di-*terc*-butil-pirokatechinrel (H₂dbcát) (UV-látható spektroszkópia). Dioxidigén jelenlétében a H₂dbcát szubsztrát katalitikusan 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzokinná oxidálódik. Az oxidáció kinetikáját a reakcióelegy által felvett dioxidigén mennyiségének gázvolumetriás mérésével követtük. A kinetikai egyenletet az O₂-elnyelés kezdeti sebességének mérésével határoztuk meg. A kinetikai viselkedés alapján megállapítottuk a katalitikus reakció valószínű mechanizmusát.

1. T. M. Simándi, L.I. Simándi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4529.

(CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻ komplex képződési és bomláskinetikája

*Nagy Péter, Józsa Róbert, Fábian István és Tóth Imre
Debreceni Egyetem, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Két évvel ezelőtt a Kecskeméti Kollokviumon bemutattuk a Pt^{II}(CN)₄²⁻ és a Tl^{III}(CN)_x^{(3-x)-} komplexek reakciójával keletkező, új fém-fém kötést tartalmazó vegyületcsalád reverzibilis egyensúlyi reakciójára (1) vonatkozó, részletes kinetikai eredményeinket.

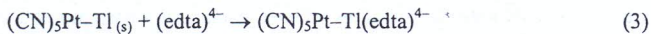


Ezek a klaszterek, amelyeknek sötétben és szobahőmérsékleten való nagy stabilitása valószínűleg a minden esetben kialakuló Tl–Pt–CN három centrumú négyelektronos kötésnek köszönhető, valójában köztitermékeknek tekinthetők a bruttó (kételektronos) redoxi reakció végtermékeihez képest (különböző Tl(I) és Pt(IV) vegyületek). A vegyületcsalád érdekes kémiai tulajdonságai inspirálták kutatócsoportunkat arra, hogy megkíséreljük előállítani a klaszterek szerkezeti analógjait. Megállapítást nyert, hogy a Tl–centrumhoz kötött cianidcsoportok halogenid-, vagy N–donoratomokat tartalmazó ligandumokkal helyettesíthetők, és ezekben a vegyületekben a (CN)₅Pt–Tl szerkezeti egység változatlan. Előadásunk az eddig szerkezeti szempontból vizsgált különböző aminopolikarboxilát ligandumot (metiliminodiacétát, mimda²⁻; nitrilotriacetát, nta³⁻; etiléndiamintetraacetát, edta⁴⁻) tartalmazó klaszterek közül a (CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻ képződési és bomlási reakcióját tárgyalja.

Az elő kísérletek szerint a reakció kinetikai viselkedése több szempontból is érdekes. A képződési reakció Pt(CN)₄²⁻ és Tl(edta)(CN)²⁻ reaktánsok alkalmazásával (2), valószínűleg az edta talliumhoz való erős koordinációja miatt, *jóval lassabb*, mint a [(CN)₅PtTl(CN)₃]³⁻ komplexek megfelelő reaktánsokból való képződése.



Ugyanakkor a három centrumú négyelektronos kötést már tartalmazó (CN)₅Pt–Tl komplexből kiindulva az edta ligandum *nagyon gyors* koordinációja a talliumhoz gyakorlatilag 100 % – ban a (CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻ kialakulását eredményezi (3).



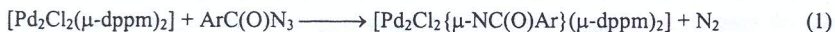
Ezt követően a metastabilis állapotban lévő (CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻ *lassú*, Pt(CN)₄²⁻ és Tl(edta)(CN)²⁻ reaktánsokra való, szétesése a (2) reakciónak megfelelő egyensúlyhoz vezet. Így lehetőség nyílik a képződési reakció (2) sebességi állandóinak egymástól független meghatározására.

Palládiumdimerek reakciói szerves azidokkal

Besenyei Gábor,^a Párkányi László,^a Szalontai Gábor^b és Brian R. James^c

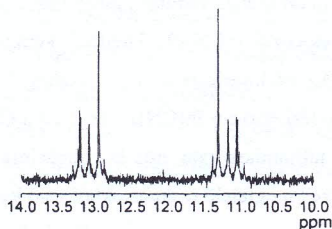
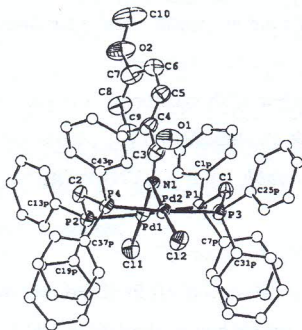
^aMTA, Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, ^bVeszprémi Egyetem, NMR Laboratórium, ^cThe University of British Columbia, Department of Chemistry

Korábban megállapítottuk, hogy a $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ komplex reagál arénszulfonil-azidokkal, és a reakció eredményeként elsősorban $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-NSO}_2\text{Ar})(\mu\text{-dppm})_2]$ nitrén-komplexek képződnek (dppm = bisz(difenil-foszfino)-metán). Munkánkat kiterjesztettük helyettesített benzoész-azidokra is. A termékek szerkezetvizsgálata azt mutatja, hogy az (1) egyenlettel megadott reakció főtermékei ugyancsak nitrénkomplexek, melyeket NMR- (¹H, ¹³P és ¹³C) és IR-spektroszkópiai módszerekkel, valamint az **1f** származék esetében röntgendiffrakciós eljárással jellemeztünk (Ar = 4-X-C₆H₄, X = **a** - NO₂, **b** - CN, **c** - Br, **d** - F, **e** - H, **f** - CH₃O, **g** - (CH₃)₂N).



1

Eltérően a szulfonilnitrén komplexeknél megfigyelhető éles szingulett foszforrezonanciától, az **1** adduktumok AA'BB' típusú ³¹P{H}-spektrumai nem-ekvivalens foszforatomok



Az **1f** komplex molekulaszerkezete, és az **1** nitrén-adduktumok jellegzetes ³¹P{H}-NMR spektruma

jelenségét mutatják. E spektrális sajáttság a nitrogén-szén kötés körüli gátolt rotációval magyarázható. A C-N kötés kettős kötés jellegét alátámasztja ezen atomok kötőhossza is (1,319(7) Å), mely lényegesen rövidebb, mint az egyes kötésre várható érték (1,52 Å).

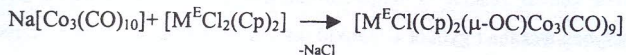
Az alifás difoszfinokkal kialakított $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{P-P})_2]$ (P-P = (R₂P)₂CH₂, R = metil- vagy etil-csoport) dimerek közül a bisz(dimetil-foszfino)-metánnal képzett komplex már -60 °C körüli hőmérsékleten reagál arénszulfonil-azidokkal. Köztermékeket megfigyelni azonban, részben kísérlettechnikai nehézségek miatt, nem sikerült.

Munkánk az OTKA támogatásával készült (T 025870 és T 034355).

[MY₃(μ-OC)Co₃(CO)₉] típusú klaszterek képződésének mechanizmusáról

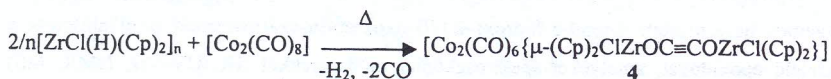
Sisak Attila, MTA-VE Petrolkémiai Kutató Csoport, Veszprém
Angela Sorkau, Martin Luther Egyetem, Halle

[MY₃(μ-OC)Co₃(CO)₉] (1) általános képletű, nonakarbonil-(μ₃-oxi-metilidin)-*triangulo*-trikobalt egységet tartalmazó klaszterek régóta ismertek. Előállításuk leggyakrabban hárommagvú karbonil-kobaltát anionból és a megfelelő fém-halogenidből (*a* módszer, pl.:



M^E = Ti, Zr, Hf), vagy [Y₃M–Co(CO)₄] (2) heterodinukleáris komplexek (M = Si, vagy „early” átmenetifém) „termolízisével” (*b* módszer) történik [1]. Saját korábbi eredményeink szerint [M^E(SiPh₃)₄] és [CoH(CO)₄] reakciójában képződő labilis [(Ph₃Si)₃M^E–Co(CO)₄] komplexek már alacsony hőmérsékleten [M^E(Ph₃Si)₃(μ-OC)Co₃(CO)₉] klaszterekké alakulnak át. Analóg szerkezetű molekulákat nyertünk Na[Co(CO)₄] és [M^ECl(acac)₃] (M^E = Ti, Zr, Hf) reakcióelegyből is [2].

A 2 → 1 átalakulás mechanizmusa nem ismert. Szén-monoxid hidroszililezésének vizsgálata során arra következtettünk, hogy a szilil-tetrakarbonil-kobaltok bázis jelenlétében, vagy hő hatására a [(CO)₃CoC–O–MY₃] (3) (M = Si) részecskékké alakulnak át [3]. E részecskék diszililoxi-acetilén eliminációja közben képezhetik a [SiR₃(μ-OC)Co₃(CO)₉] klasztert és egyéb termékeket (v. ö. [4]). Plauzibilisnek tűnik, hogy az „early”-fém-kobalt kötést tartalmazó heterodinukleáris komplexek „termolízise” is analóg módon megy végbe. Az általunk megvalósított



reakció termékében az acetilén-ligandum a cirkóniumnak a koordinált CO oxigénjére történő vandorlásával jöhet létre, azaz 4 feltehetően egy 2 → 3 → 1 folyamat „zsákutcája”.

Köszönjük az OTKA támogatását (T 017350)

1. G. Schmid, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 417. D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, *95*, 41.
2. K. Kluwe, K.-H. Thiele, A. Sorkau, A. Sisak, B. Neumüller, *J. Organometal. Chem.*, **2000**, *604*, 68.
3. A. Sisak, L. Markó, Z. Angyalosy, F. Ungváry, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *222*, 131.
4. W. M. Ingle, G. Preti, A. G. Macdiarmid, *JCS Chem. Commun.*, **1973**, 497. B. S. Bronk, J. Protasiewicz, S. J. Lippard, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1385.

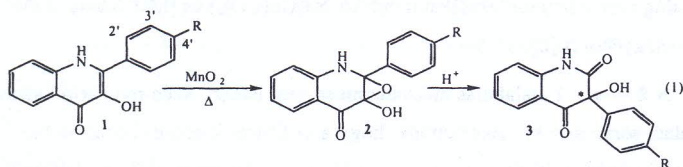
4-Kinolon származékok átrendeződési reakcióinak vizsgálata epoxid intermediereken keresztül

Czaun Miklós^a, Ganszky Ildikó^b és Dr. Speier Gábor^{a,b}

^aMTA, Petrolkémiai Kutató Csoport, Veszprém

^bVeszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

Ismert szerves kémiai reakció a fenolszármazékok gyök intermediereken keresztüli dimerizálódása, amelyben a szabad gyököt a fenoxidokat különböző átmenetifém vegyületekkel (CuSO₄, FeCl₃, K₃[Fe(CN)₆], MnO₂) oxidálva állították elő [1]. A 3-hidroxi-flavon, mint fenolszármazék dimerjét sikeresen előállították MnO₂ segítségével inert atmoszférában. A 2-fenil-3-hidroxi-4(1H)-oxokinolin (1) csak egy, a gyűrűben lévő heteroatomban különbözik a 3-hidroxi-flavontól, éppen ezért tartottuk fontosnak ezen vegyületcsalád esetében is a dimerek előállítását. Meglepődve tapasztaltuk



azonban, hogy a dimer vegyület helyett epoxid intermedier (2) keletkezett. Ezt az intermediert ásványi savval kezelve egy fenilcsoport vándorlással átrendeződött termék (3) azonosítottunk egykristály röntgen-diffrakció segítségével. A későbbiekben ESR spektroszkópia segítségével is alátámasztottuk, hogy MnO₂ hatására nem képződnek szabad gyökök. Több, 4'-helyzetben helyettesített 2-fenil-3-hidroxi-4(1H)-oxokinolin származéknál is előállítottuk a megfelelő epoxidokat, amelyeket spektroszkópai módszerekkel (IR, UV-Vis, NMR, MS) azonosítottunk. Más módszerrel - 2,2-dimetil-dioxiránnal, mint jól ismert epoxidálószerrel - is előállítottuk a 2-fenil-3-hidroxi-4(1H)-oxokinolin epoxidját, annak további bizonyítékaként, hogy MnO₂-dal is valóban epoxidszármazékok keletkeztek. Megállapítottuk továbbá azt is, hogy az epoxidok Mn²⁺-ionok jelenlétében is képesek átrendeződni, ami összhangban van Ranu és munkatársai által vizsgált In(III)-komplexeken keresztüli történő átrendeződési reakciókkal [2].

[1] R. G. R. Bacon and A. R. Izzat, *Chem. Soc. (C)*, 791-793, 1966.

[2] B. C. Ranu and U. Jana, *J. Org. Chem.* 63, 8212-8216, 1998.

**3,5-Di-*tert*-butil-pirokatechin TEMPO-katalizált oxidációja
(a hidrogénatom-transzfer reakciók szerepe homogénkatalitikus rendszerekben)**

Kaizer József^a, Pap József^b és Speier Gábor^{a,b}

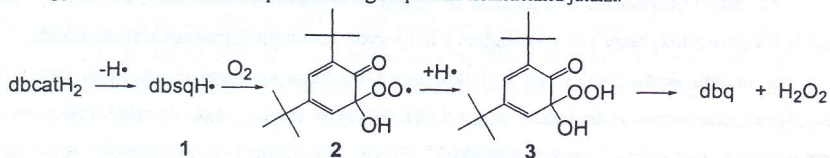
^a MTA, Petrolkémiai Kutatócsoport, Veszprém

^b Szerves Kémia Tanszék, Veszprémi Egyetem, Veszprém

A hidrogénatom-transzfer reakciók kulcsfontosságúak számos biokémiai és kémiai folyamat esetében. A reakció egy elektron átmenetként is értelmezhető, ahol egy proton átadása is kapcsolódik az elektronéhoz. A pirokatechin és származékai fontos közbenseő termékei az aromás vegyületek természetes degradációjának. Korábban több pirokatechin oxidáz modellt is tanulmányoztunk - 3,5-di-*tert*-butil-pirokatechin (dbcath₂) réz- és cink-tartalmú komplexeit -, amelyeknek vizsgáltuk katalitikus aktivitását a dbcath₂ oxidációs reakciójában¹. Azt találtuk, hogy a sebességmeghatározó lépésben mindig egy hidrogénatom kerül át a szubsztrátumról a dioxigénre, igaz, különböző módon. Ebből kiindulva érdemesnek gondoltuk tanulmányozni a dbcath₂ gyökkatalizált reakcióját dioxigénnel, mivel a szabad szerves gyökök jól ismert tulajdonsága, hogy képesek hidrogénatom megkötésére. A reakciók során TEMPO-t (2,2,6,6-tetra-metil-1-piperidiniloxil szabad gyököt) alkalmaztunk katalizátorként. Célunk az volt, hogy a katalitikus reakciók sebességmeghatározó lépésében lezajló hidrogénatom-átadás energetikai viszonyait tisztázzuk.

Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a dbcath₂ oxidációja TEMPO katalitikus mennyiségének jelenlétében metanolban 3,5-di-*tert*-butil-benzokinont (dbq) szolgáltató termékként, miközben hidrogén-peroxid keletkezik. A részletes reakciókinetikai vizsgálatokat 1:10 és 1:100 közötti TEMPO:dbcath₂ koncentrációarányokkal végeztük. A reakciókat ultrabiolya-látható spektrofotometriás módszerrel követtük nyomon, 401 nm-en mérve a dbq elnyelését. A $-d[\text{dbcath}_2]/dt = k_{\text{obs}}[\text{dbcath}_2][\text{TEMPO}][\text{O}_2]$ sebességi egyenlethez jutottunk (50°C-on $k_{\text{obs}} = 3.54 \pm 0.32 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 27.7 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta S^\ddagger = 47.8 \pm 14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Eredményeink alapján feltételezhető, hogy a TEMPO szemikínon gyököt generál (1). Ez képes a dioxigént redukálni, ilyen módon alkil-peroxid (2) majd alkil-hidroperoxid keletkezése (3) vezethető le (szabad szuperoxid jelenléte nem volt kimutatható a reakcióelegyen). A 3 vegyület bomlásával a dbq és a hidrogén-peroxid termékekhez jutunk.



A reakciómechanizmus tisztázása érdekében további ESR vizsgálatokat és kinetikus izotópeffektus mérését tervezzük.

Irodalom:

- (1) J. Kaizer, J. Pap, G. Speier, L. Korecz, A. Rockenbauer; Synthesis, structure and catecholase activity of dinuclear copper and zinc complexes with an N3-ligand; *J. Inorg. Biochem. (elfogadva)*

Ferrocenilketil-gyökök előállítása és jellemzése

Hajdu Csongor^a, Zoran Ratkovič^b, Nagy István^c, Micskei Károly^a

^a Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

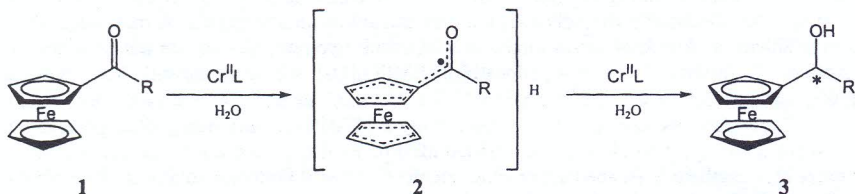
^b Department of Chemistry, University of Kragujevac, Yugoslavia

^c Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

A ferrocénszármazékok ma már nem csak a kémiai alap kutatásban vannak jelen, hanem az elmúlt évtizedekben számos gyakorlati alkalmazásukra is sor került. Sztereoselektív homogén katalizátorok, vezető és mágneses anyagok, folyadék-kristályok, polimerek hatékony komponensei.

A ferrocenil-csoport sajátos elektronszerkezetének köszönhetően a ferrocének kiemelkedően nagy stabilitású gyököket képeznek. Ezek előállítása és tanulmányozása a vegyületcsoport széleskörű alkalmazása miatt alapvető fontosságú.

Korábbi munkáink során részletesen tanulmányoztuk különböző szerkezetű ketonok enantioszelektív redukcióját króm(II)komplexekkel semleges, vizes közegben¹. Megállapítottuk, hogy hasonló reakciókörülmények között a ketonokból 1 a várt alkoholok 3 helyett ferrocenilketil-gyökök 2 képződtek².



Módszert dolgoztunk ki a gyökök IR spektroszkópiával történő azonosítására. Kémiai úton is bizonyítottuk, hogy vizes közegben a ketil-gyök protonált formában stabilizálódik.

A továbbiakban részletesen foglalkoztunk különböző ketonszármazékok és króm(II)-komplexek reakcióival. A ligandum és a króm(II)komplex mennyiségének megfelelő megválasztásával a ferrocenil-ketonok gyökökké, illetve alkoholokká redukálhatók. Aminosav ligandumok alkalmazása lehetőséget ad ferrocenil-alkoholok enantioszelektív előállítására is.

1. Gyarmati, J.; Hajdu, C.; Dinya, Z.; Micskei, K.; Zucchi, C.; Pályi, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 106-109.
2. Ratkovič, Z.; Somsák, L.; Micskei, K.; Zucchi, C.; Pályi, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-631*, 813-819.

Vízoldható, porfirin SAT-komplexek egyensúlyi, fotofizikai és fotokémiai vizsgálata

Horváth Ottó, Molnár Györgyi, Szintay Gergely, Valicsek Zsolt, Vörös József
Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék
8201 Veszprém, Pf. 158, E-mail: otto@vegic.sol.vein.hu

A kinetikailag labilis fém-porfirin SAT-(„sitting atop”)-komplexek fotofizikai- és -kémiai tulajdonságairól viszonylag csekély információ áll rendelkezésre, mivel a vizes oldataikat jellemző egyensúlyi viszonyok is gyakran elég bonyolultak. Mivel ezen komplexek esetében a fémion nem fér a el a porfingyűrű közepén a négy nitrogén közt, hanem a ligandum síkján kívül helyezkedik el, több fémion és porfirin ligandum kapcsolódására nyílik lehetőség. Mivel általában nagyobb méretű, gyakran toxikus nehézfémionok képeznek ilyen komplexeket, fotoindukált viselkedésüknek környezeti és biológiai jelentősége is lehet.

Mind a higany (Hg^{2+}), mind a tallium (Tl^+ , Tl^{3+}) ionok mérete elég nagyok ahhoz, hogy SAT-komplexeket képezzenek porfirinnel. Kis fémion-felesleg esetén a Hg^{2+} és a Tl^{3+} ionok mononukleáris (1:1 fém-porfirin) komplexeket alkotnak az anionos 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonatofenil)- és a kationos 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-piridinium-4-il)-porfirinnel. A sokkal nagyobb méretű Tl^+ ionnal a 2:1 összetétel kedvezményezett. Nagyobb koncentrációknál a Hg^{2+} és a Tl^{3+} ionok is képeznek di-, sőt (a higany esetében) trinukleáris komplexeket.

E komplexek fotofizikai tulajdonságainak változása a fémion számának növekedésével jól érzékelteti a porfirin sík fokozatos torzulását. Erőteljes deformálódás esetén, amely általában egynél több fémiont tartalmazó komplexeknél fordul elő, megszűnik a porfirin fluoreszcenciája.

A Soret sávoknak megfelelő hullámhosszaknál a Hg^{2+} és Tl^{3+} porfirin-komplexeinek besugárzása a központi fémion redukcióját eredményezi, melyet a porfirin ligandum oxidációja kísér. Kationos porfirin esetén a folyamat kvantumhasznosítási tényezője jelentősen kisebb, mint anionos esetben. Ugyanakkor a töltéstől függetlenül a porfirin ligandum oxidációszámának változása valamennyi vizsgált rendszerben +4. A normál (kinetikailag inert) metalloporfirineknél nem tapasztalható hatékony porfirin→fém LMCT reakció azzal magyarázható, hogy a kinetikai labilitás elősegíti az elsődleges fotokémiai lépésben keletkező termékpárok szétválását, mielőtt a visszontreakció lejátszódná.

A további vizsgálatok célja a rövidélettartamú köztitermékek meghatározásával a mechanizmus felderítése.

A munka az OTKA (T035137) támogatásával készült.

**Az oxálsav fotooxidációja TiO_2 félvezető katalizátor felületén
átmenetifémionok jelenlétében**

*dr. Szabóné dr. Bárdos Erzsébet, Czili Hajnalka és Dr. Horváth Attila
Veszprémi Egyetem, Tanárképző Kar, Általános és Szerveetlen Kémia Tanszék,
8200 Veszprém, e-mail: bardos@vegic.sol.vein.hu*

A környezetvédelem egyik kiemelkedő fontosságú területe a szennyezett felszíni és felszín alatti vizeink kezelése és tisztítása. Napjainkban az elavult technológiák mellett a környezetbarát és tiszta technológiák térhódítása jellemző. A háztartásokban, az iparban és a mezőgazdaságban képződő szennyvizek nagy része hatékonyan tisztítható biológiai, illetve fizikai-kémiai eljárásokkal. Az élővizekbe azonban egyre nagyobb mennyiségben jutnak olyan toxikus (elsősorban ipari eredetű) anyagok, melyek nem távolíthatók el a hagyományosnak számító vízkezelési módszerekkel.

Az elmúlt mintegy két és fél évtized során fokozódó mértékben alkalmazást nyertek az ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. Ezen eljárások közé tartozik a heterogén fotokatalízis, mely működhet napenergiával is, aminek következtében nemcsak a költségek, hanem a környezetet terhelő kibocsátások is csökkenthetők. A fény egyfelől tiszta energia, másfelől tiszta reagens, s az eljárás végén a környezetbarát katalizátor visszanyerhető.

Kísérleti munkánkban a heterogén fotokatalízist tanulmányoztuk. Modellvegyületként az oxálsavat választottuk, melynek fotooxidációját TiO_2 félvezető katalizátor felületén vizsgáltuk. Az oxálsav különböző ipari folyamatok (fémkohászat, textilipar) melléktermékeként a szennyvizekben előfordulhat. Jellemző tulajdonsága, hogy a fémionokkal komplex vegyületeket alkot, melyek megnehezítik a fémionok eltávolítását vagy visszanyerését, azaz az egész víztisztítási folyamatot. Részletesen tanulmányoztuk Cu(II) –és Ag(I) ionok fotoreakció sebességére gyakorolt hatását. A vizsgált fémionok jelenlétében az oxálsav fotooxidációja két szakaszból áll; egy lassúbb ún. indukciós periódusból és az ezt követő gyorsabb szakaszból. Cu(II) ionokat tartalmazó oldatokban az indukciós periódust követően mintegy nyolcszoros a sebességnövekedés, Ag(I) ionok hatására ötszörös. Az indukciós periódusban a fémionok redukciójának eredményeként Cu(I) komplex illetve fémzüst válik le a félvezető felületére. Kimutattuk hogy az oxálsavas oldatból levált ezüst sötétben lassan „visszaoldódik”. A visszaoldódás sebességét az oxigén és a HC_2O_4^- koncentrációja határozza meg. Az oxálsav ezüsttel módosított TiO_2 felületén lejátszódó fotooxidációjának mechanizmusára a korábbi eredményekkel összhangot mutató javaslatot tettünk.

Aromáság és komplexképző hajlam. Van-e összefüggés?

*Bakk István, Szieberth Dénes és Nyulászi László
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szervetlen Kémia Tanszék
1521 Budapest Szt. Gellért tér 4*

Az aromás vegyületek, mint például a benzol specifikus módon koordinálnak átmeneti fémeket, vagy főcsoportbeli fémek ionjait. Jellegzetes példák erre a ferrocén, vagy a króm dibenzol komplexe. E specifikus koordinációt gyakran tartják az aromáság jellemzőjének. A jelen munkában azt kívánjuk vizsgálni, hogy a komplex stabilitása és az aromás szerkezet aromaticitása között van-e összefüggés. Vizsgálatainkhoz a legegyszerűbb ligandumot, a lítium kationt választottuk.

A vizsgálatokat *ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével végeztük B3LYP/6-311+G**, illetve MP2/6-31G* szinteken. Meghatároztuk az egy heteroatomot tartalmazó öt- illetve hattagú heterociklusos vegyületek szerkezetét, aromásági jellemzőiket (úgy mint NICS, Bird index, BDSHRT index), és az irodalomból vett aromás stabilizációs energiákkal továbbá a Li^+ komplexek számított stabilitásával vizsgáltuk e jellemzők korrelációját. Megállapítottuk, hogy a komplexképzési energia nem korrelál az aromáság mértékével, sokkal inkább a betöltött π -szintek energiájával. Mindez arra utal, hogy a specifikus komplexképzés nem az aromáságnak jellemzője, hanem pusztán a térbelileg megfelelően orientált, azaz a rendelkezésre álló π -elektronok létének köszönhető.

**A királis információ intramolekuláris vezetésének mechanizmusa;
az óramodell.**

*Bencze Lajos és Kurdi Róbert
Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék*

A molekuláris aszimmetria indukálása a szintetikus kémiai kutatás gyűjtőpontjában áll. E jelenség lényege a kiralitás átvitele a molekula (vagy átmeneti komplex) egyik, kezdetben is királis csoportjáról, egy másik, korábban prokirális részére. Ezt a hatást tanulmányoztuk [(alkoxi-karbonil)metil]kobalt-trikarbonil-trifenilfoszfin komplexek királis konformációinak koncertikus kialakulása révén. Kirooptikai, NMR és röntgendiffrakciós mérések, valamint kvantumkémiai számítások azt mutatták, hogy a királis információ átvitele egy, önmagában is királis, óramű-szerű mechanizmus révén történik meg. A folyamatot kétdimenziós molekula-mechanikai konformációanalízis eredményeként generált modellen mutatjuk be.

Acetilglicinát funkciós csoportokat tartalmazó tetraaza- és diaza-tetraoxa makrociklusos ligandumok komplexképző sajátosságai

*Baranyai Zsolt, Brücher Ernő, Iványi Tímea, Király Róbert, Lázár István és Simon Angéla
Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A makrociklusos 12-án N_4 és a 18-án N_2O_4 nitrogénatomjaihoz acetilglicin-csoportokat kapcsolva előállítottuk a 12-án N_4 -tetrakisz-(acetilglicin) (H_4L^1) és 18-án N_2O_4 -bisz-(acetilglicin) (H_2L^2) ligandumokat. Az L^1 és L^2 ligandumok protonálódási állandói a diglicinéhez hasonlóan alakulnak. A nitrogénatomok protonálódása lényegesen kisebb, az acetátcsoportoké pedig nagyobb pH-nál következnek be mint a makrociklusok acetátszárzékai esetében. A komplexképző sajátosságokat tekintve a diglicinéhez hasonló viselkedés az L^2 esetében érvényesül inkább, különösen a Cu^{2+} komplexei esetében, pH=3 és 4,5 között $CuHL^2$ összetételű komplex keletkezik, a $4 < pH < 6$ tartományban a CuL^2 , a $6 < pH < 9$ tartományban az $CuH_{.1}L^2$ (az egyik amid nitrogén deprotonálódása) részecske dominál. pH>7 esetében növekvő mennyiségben keletkezik a két amid nitrogén deprotonálódásával (és pH>9 esetében dominál) a $Cu_2H_{.2}L(OH)$ részecske. A kétmagvú komplex 1:1 fém-ligandum arányánál is spontán képződik egy ekvivalensnyi ligandum szabadbá válásával (ez 1H -NMR spektruma alapján kimutatható). A feltehetően OH^- -hidas komplex nem ad ESR jelet, antiferromágneses tulajdonságú. Az egyéb M^{2+} fémionokkal képződő komplexek stabilitási állandói kisebbek, mint a megfelelő acetátszárzékoké. A Ca^{2+} és Sr^{2+} komplexei stabilitási állandói közel azonosak.

Az L^1 ligandum Cu^{2+} -ionokkal stabilis komplexeket képez, de feltehetően a makrociklus merev szerkezete miatt az amid hidrogének disszociációja pH növekedésével nem következik be.

Az L^1 ligandum a lantanoidaionokkal (Ln^{3+}) a DOTA-nál is lassabban reagál egy nagy mennyiségben keletkező köztitermék képződésén keresztül. A LnL^1 komplexek egyensúlyi vizsgálata folyamatban van.

Az iridium(III) terpiridinnel és *o*-fenantrolinnal alkotott komplexeinak előállítása és vizsgálata[1]

*Nemesné Vetéssy Zsuzsanna, Labádi Imre és Burger Kálmán
SzTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A piridin és a piridin alapvázat tartalmazó polifunkciós heterociklikus vegyületek (bipiridin, *o*-fenantrolin és terpiridin ill. ezek szubsztituált származékai) ligandumként jól ismertek a komplexkémiaiában. A két nitrogént tartalmazó bipiridin és fenantrolin ligandumoknak az ismertebb fémionokkal alkotott komplexeinak összetételét, szerkezetét, a koordináció módját régóta vizsgálják mind oldat, mind szilárd fázisban, s azokat ismertnek tekinthetjük. Kevésbé ismertek azonban a három vagy több nitrogénatomot tartalmazó heterociklusos vegyületek (pl. a terpiridin) koordinációs vegyületeinek szerkezete.

A terpiridin és hasonló vegyületek koordinációs kémiai viselkedésének vizsgálatához előállítottunk néhány szilárd iridium(III)-komplexet terpiridin és fenantrolin ligandumokkal. Meghatároztuk a komplexek összetételét és felvettük azok Mössbauer- és IR-spektrumait.

Klorid- és bromidanionok mellett biszkomplexeket, perklorátanion mellett fenantrolin esetében trisz-, a terpiridin esetében biszkomplexeket tudunk előállítani.

A Mössbauer-spektruskópiás vizsgálatok három különböző szerkezetű terpiridin-komplex jelenlétét mutatták ki. A kloro- ill. bromo-biszfenantrolin komplexek esetében a Mössbauer-spektrumok alapján a *cis*-izomer jelenlétét mutattuk ki.

Az IR-spektruskópiás vizsgálatok alapján a biszterpiridin komplexben a terpiridin három különböző módon kötődik az iridium(III)ionhoz, s ez összhangban van a Mössbauer-spektruskópiás vizsgálatok eredményeivel. Ezek szerint mindkét terpiridinmolekula vagy három-három nitrogénatomjával ugyanazon fémionhoz vagy kettő-kettő ill. egy-egy nitrogénatomjával két különböző fémionhoz kapcsolódik. Ez utóbbi esetben két izomerszerkezet alakul ki aszerint, hogy a középső vagy a szélső piridincsoport nitrogénatomja kapcsolódik egyfogú módon.

- [1] K. Burger, F. E. Wagner, A. Vértes, É. Bencze, J. Mink, I. Labádi, Zs. Nemes-Vetéssy: Structural study of terpyridine and *o*-phenanthroline complexes of iridium(III) Journal of Physics and Chemistry of Solids **62** (2001) 2059-2068.

**Piridin mono- és dikarbonsavak dibutilón(IV)komplexeinek
előállításása és szerkezetmeghatározása**

Szorcsik Attila¹, Kálmán Eszter², Nagy László², Jorunn Sletten³, Lorenzo Pellerito⁴, Szalontai Gábor³

¹MTA, Biokordinációs Kémiai Kutatócsoport, 6701 Szeged, Pf. 440.

²SZTE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440.

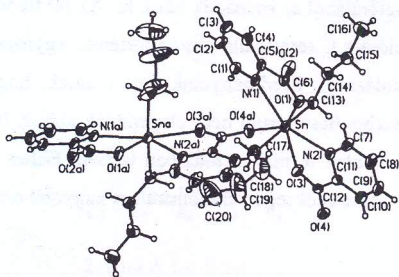
³Department of Chemistry, University of Bergen, N-5007 Bergen, Norway

⁴Department of Inorganic Chemistry, University of Palermo, Viale delle Scienze, Parco d'Orleans, 90128 Palermo, Italy

⁵NMR Spektroszkópiai Laboratórium, Veszprémi Egyetem, 8201 Veszprém, Pf.158.

Az ónorganikus vegyületek biológiai aktivitását régóta tanulmányozzák. A klinikai gyakorlatban a komplexeikkel végzett kemoterápiás kezelés fontossága e vegyületek jelentős tumorelles aktivitása miatt egyre nő. Az eddigi kutatások eredményei azt mutatják, hogy a rákellenes aktivitás és a komplex vegyület szerkezete között összefüggés van. Az általunk tanulmányozott ligandumok között is vannak olyanok (nikotinsav, izonikotinsav) melyek biológiai aktivitással rendelkeznek.

Munkánk során előállítottunk kilenc piridinkarbonsav $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}^{2+}$ kationnal alkotott szilárd komplexét különböző molarányok mellett. A vegyületek óntartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg, amely alapján kiszámoltuk a komplexek összetételét. Az oldhatósági vizsgálatok szerint a vegyületek többségét oligomer ill. polimer szerkezetűnek tételezzük fel. A ligandumok kötőhelyeit FtIR-spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a kialakult oligomer illetve polimer vegyületekben az ón centrumok közötti kapcsolat bidentát karboxilát hidakon keresztül valósul meg. Ezt figyelembe véve, az ón(IV)organikus kation körül kialakult geometriát ^{119}Sn Mössbauer-spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg. A mért kvadrupólusfelhasadás (Δ) értékeket összehasonlítottuk az ún. pqs elmélet alapján számított értékekkel, melyekből a központi ónatom környezetére oktaéderez (Oh) és trigonális bipiramisos (Tbp) szerkezeteket ajánlunk. Két $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}^{2+}$ komplexet sikerült egykristályként előállítani. A röntgenkristallográfiás mérések eredményei azt mutatták, hogy az ón(IV) központi atomok a pikolinsavval alkotott komplexben oktaéderez és pentagonális bipiramisos geometriai környezetben helyezkednek el, ahol előbbieket a terminális, míg utóbbiakat a láncközi pozíciókat foglalják el. A mért kötés-távolságok az ónorganikus komplexeknél meghatározott nagyságúak. A ^{119}Sn NMR-mérések alapján elmondható, hogy a szilárd fázisban polimerszerkezetű vegyületek DMSO-ban az oldódás során depolimerizálódtak. A szilárd ^{119}Sn NMR-mérések eredményei egyértelműen alátámasztották a Mössbauer-spektroszkópia és a röntgenkristallográfia által meghatározott szerkezetek helytállóságát.



A $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pikolinsav})_2]_n$ szerkezetének részlete

A diaszparaginsav és triaszparaginsav Al(III) kötő sajátságainak jellemzése

Kilyén Melinda^a, Lakatos Andrea^a, Forgó Péter^b, Kiss Tamás^{ac}

^aMTA Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport SzTE, Szeged

^bSzTE. Szerves Kémiai Tanszék, Szeged

^{ac}SzTE. Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

A peptidek a fehérjék építőkövei lévén az élő szervezet fontos alkotóelemei. A sejtek felépítésében nemcsak passzívan szerepelnek, hanem aktívan is részt vesznek a biológiai folyamatok szabályozásában. Fémionokkal való kölcsönhatásaik elsősorban a metalloproteineknél, enzimeknél jelentős. A peptidek toxikus fémekkel is kölcsönhatásba léphetnek, így a neurotoxikus alumíniumionnal is. Az agyban felhalmozódott alumínium szerepet játszhat pl. az Alzheimer-kór kifejlődésében azáltal, hogy az alumíniumnak iniciáló vagy fokozó hatása lehet a β -proteinek aggregálódásában, a plakkok, fonadékok képződésében.

Az Al(III) hard fémion lévén oxigéndonor-csoportokat tartalmazó ligandumokat kedveli. Az Al(III)–peptid kölcsönhatás modellezése céljából a diaszparaginsav és a triaszparaginsav Al(III)-ionnal képzett komplexeit tanulmányoztuk pH-potenciometriás, NMR-spektroszkópiás módszerekkel. Ezzel azt vizsgáltuk, hogy a karboxilátcsoportok száma hogyan befolyásolja a ligandumok fémionmegkötő-képességét.

Eredményeink azt mutatják, hogy az Asp peptid rendszerekben gyengén savas közegben 1:1 összetételű komplexek keletkeznek, majd a pH emelésével a fém–ligandum aránytól függően a hidroxidionok részben vagy teljesen kiszorítják a peptidet az Al(III) koordinációs szférájából és csapadék válik ki. Az NMR-vizsgálatok arra utalnak, hogy az Al(III) koordinációja a C-terminális részen történik, egyfogú (COO^-) és kétfogú (COO^- , COO^-) kötés kialakulásával. Eredményeink arra utalnak, hogy csak a diaszparaginsav és a triaszparaginsav karboxilcsoportjai nem elegendők ahhoz, hogy fiziológias körülmények között az Al(III)-ot komplex formában oldatban tartsák. Ehhez feltehetőleg több donorcsoport kedvező elrendezése szükséges. Ez teljesülhet nagyobb oligopeptidekben.

Ln-EOB-DTPA komplexek sztereoisomerjeinek NMR-szerkezetvizsgálata

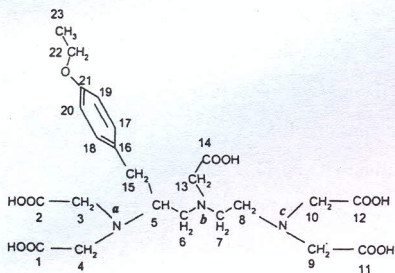
Horváthné Csajbók Éva¹, Bányai István¹, Brücher Ernő²

¹DE Fizikai Kémiai Tanszék, ²DE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

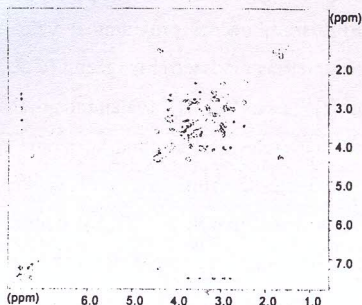
A mágneses magrezonancia képalkotás diagnosztikai módszerben használatos kontrasztanyagok fejlesztésekor egyre inkább igyekeznek olyan vegyületeket előállítani, amelyek specifikus módon egy-egy szerv vizsgálatát teszik lehetővé. Ilyen a Gd(III)-ion EOB-DTPA ligandummal (1. ábra) képzett komplexe, amely intravénás beadása után –lipofilabb jellegénél fogva– a májban dúsul fel (Scmitt-Willich et. al. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1134-1144).

A ligandum maga is tartalmaz egy aszimmetrikus szénatomot (1. ábra, 5-ös számmal jelölve), azonban a ligandum szintézise során tisztán az S-izomert állították elő. Az etoxi-benzil-csoport jelenléte miatt a *b* jelzésű nitrogénatom is aszimmetrikussá válik, és ez a komplexképzés során diasztereomerek megjelenéséhez vezet. Ezenfelül a karboxilát-oxigének egymáshoz való térbeli elhelyezkedése a koordináció során két-két izomert eredményez. A négy lehetséges szerkezetet megvizsgálva az etoxi-benzil-csoport négy különböző térállást vehet fel.

Célunk a La(III)- és Lu(III)-EOB-DTPA komplexek vizes oldatában jelenlévő lehetséges izomerjeinek azonosítása (különböző 2D korrelációs módszerek), és ezek szerkezetéről minél több információ megszerzése (NOESY kísérletek, 2. ábra).



1. ábra Az EOB-DTPA ligandum szerkezeti képlete



2. ábra A Lu-EOB-DTPA NOESY spektruma

β -szubsztituált β -aminosavak réz(II)komplexeinek egyensúlyi és szerkezetvizsgálata

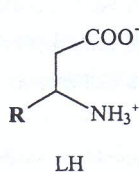
Árkosi Zsuzsanna^a, Plánkáné Szabó Terézia^b, Rockenbauer Antal^a, Lázár László^c és Fülöp Ferenc^c

^aMTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet

^bSzegedi Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Fizikai Kémia Tanszék

^cSzegedi Tudományegyetem, Gyógyszerésztudományi Kar, Gyógyszerkémiai Intézet

A béta-aminosavakra és származékaikra az utóbbi néhány évtizedben figyeltek fel, elsősorban farmakológiai tulajdonságaiknak köszönhetően. Munkánk során néhány β -szubsztituált β -aminosav réz(II)ionnal alkotott egyensúlyi rendszerét vizsgáltuk pH-potenciometriás és a kétdimenziós ESR-spektroszkópiai módszerrel. A vizsgált ligandumok homológ sort alkotnak az alkil-szubsztituensek lánc hosszúsága és elágazása alapján. A homológ sor "nulladik" tagjaként a legegyszerűbb β -aminosavat, a béta-alanint (R=H) is vizsgáltuk.



- R:
1. - metil (Me)
 2. - etil (Et)
 3. - izopropil (iPr)
 4. - izobutil (iBu)
 5. - terc-butil (tBu)
 6. - 1-etil-propil
 7. - ciklohexil (cHex)
 8. - fenil (Ph)

Egyensúlyi szempontból a vizsgált rendszerek hasonló viselkedését tapasztaltuk. A 2D_EPR számítógépes programmal való értékelés alapján egyensúlyi modellünket a pH-potenciometriás módszerrel is igazolt [CuL]⁺ és [CuL₂] molekulafajták mellett a [CuL₂H₂]²⁺, a [CuLH]²⁺, és a [CuL₂H]⁺ (valamint a β -alanin - réz(II) rendszerben a [CuL₂H₁]) komplexek figyelembevételével alakítottuk ki. Izomeregyensúlyt mutattunk ki a [CuL₂] komplex esetében, és meghatároztuk az izomerek képződési állandóját is (1-7. ligandum). A fenil-szubsztituált származék (8.) [CuL₂] komplexét nem tudtuk kimutatni. A pH-potenciometriás és az ESR-módszerrel meghatározott bruttó képződési állandók kielégítően egyeztek. Az ESR-paraméterek alapján a komplexek szerkezetére következtettünk.

Lineáris összefüggést találtunk a [CuLH]²⁺ és a [CuL₂H]⁺ komplexek deprotonálódási pK-i valamint a V³ (nm³/molekula) sztérikus paraméter között. Az összefüggés szerint e két komplex deprotonálódási állandója a szubsztituens térkitöltésének és az elágazások számának növekedésével csökken, jelezve a [CuL]⁺ és a [CuL₂] komplexek stabilitásnövekedését ebben a sorrendben.

Szekunder foszfinsavak Cu(II)komplexeinek egyensúlyi és szerkezetvizsgálata kétdimenziós ESR-spektroszkópai módszerrel

Nagy Nóra, Plánkáné Szabó Terézia

(Szegei Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszék)

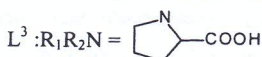
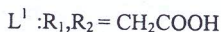
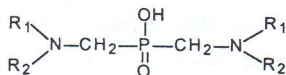
Rockenbauer Antal, Arkosi Zsuzsanna, Korecz László

(MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet)

Tircsó Gyula, Király Róbert, Brücher Ernő

(Debreceni Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék)

A vizsgált ligandumok szerkezete:



A foszfinsavak jelentős biológiai aktivitást mutatnak: használják őket magas vérnyomás kezelésére, peptidekbe beépítve enziminhibítorként, továbbá gyomirtó szerként is. Emellett jelentős a fémion megkötő képességük, amit a kozmetikai iparban, a gyógyszerészetben, a mezőgazdaságban és az olajiparban hasznosítanak. A Cu(II)ionok fontos szerepe az élő szervezetekben már régóta ismert, így a fenti ligandumokkal képzett komplexeinek vizsgálata új információkkal segítheti biológiai felhasználásukat.

A Cu(II) - szekunder foszfinsav rendszereket kétdimenziós ESR-spektroszkópai értékkel vizsgáljuk¹. Ez különböző ligandum és fémkoncentrációnál, különböző pH-n átfolyó rendszerben felvett spektrumok szimultán analizisét jelenti, amely megadja a fémkomplexek képződési állandóit és ESR-paramétereit; utóbbiakból a komplexek szerkezetére következtethetünk.

A ligandumok komplexkémiailag viselkedésében jelentős eltérést tapasztaltunk. Az L^2 és L^3 ligandumok koordinációs sajátosságai az α -aminosavakéra emlékeztetnek. Az erősen savas tartományban a CuLH_2 komplex képződik, amelyben a karboxilát csoportok kapcsolódnak a fémionhoz. A pH növekedésével megjelennek a CuLH és CuL összetételű komplexek, amelyekben a ligandumtérrősség növekedése egy, illetve két nitrogén donoratomból ekvatoriális koordinációját jelzi. Utóbbi esetben izomeregyensúlyt mutattunk ki: a ligandum mindkét vége ugyanahhoz a fémionhoz koordinálódik, de a donoratombok elrendeződése eltér. A két aminosav-rész távoli elhelyezkedése lehetőséget ad arra is, hogy egy ligandum két fémionhoz is kötődhessen, és viszont; így jön létre kisebb mennyiségben a Cu_2L_2 összetételű komplex.

Az EDTA-analóg L^1 ligandum mindkét N-atomján két-két koordinációra képes donorcsoport van. A nitrogénatomok már erősen savas tartományban is részt vesznek a koordinációban. Az így létrejött komplexekben az ekvatoriális pozícióból kiszorult karboxilát-csoportok hidat képeznek egy másik komplexhez. Az így lehetővé váló réz dipólus-dipólus kölcsönhatással magyarázzuk a spektrumvonalak jelentős kiszélesedését. A mérsékelt savas tartományban a Cu_2L_2 dimer képződése válik dominánssá.

¹ A. Rockenbauer, T. Szabó-Plánka, Zs. Árkosi, L. Korecz, J. Am. Chem. Soc., 123, 7646 (2001)

Piridoxál Schiff-bázis származékok oxovanádium(IV) és dioxovanádium(V) komplexei

Jakusch Tamás^a, Isabel Correia^b, Dörnyei Ágnes^c, João Costa Pessoa^b, Kiss Tamás^{a,c}

^a Szegedi Tudományegyetem, MTA Biokoordinációs Kutatócsoport, 6701 Szeged Pf. 440

^b Instituto Superior Técnico, Centro Química Estrutural, 1049-001 Lisboa Av. Rovisco Pais Portugal

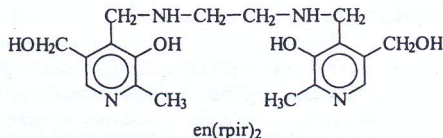
^c Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged Pf. 440
e-mail : jakusch@chem.u-szeged.hu

A vanádium inzulinmimetikus hatásának vizsgálata során eddig elsődlegesen olyan biszkomplexekeket tanulmányoztak, amelyekben a ligandum két donoratomon keresztül koordinálódik, négyfogú ligandumokat eddig még nem tesztelték. Mivel a VO(IV) – Schiff-bázis rendszerek részecskeeloszlása sem ismeretes, ezért két potenciális ligandum, a piridoxálnak az etiléndiaminnal képzett Schiff-bázis típusú vegyületét az *N,N'*-etilén-bisz(piridoximin)-t [en(pir)₂], valamint annak redukált formáját

az *N,N'*-etilén-bisz(piridoxamin)-t

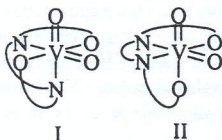
[en(rpír)₂] vizsgáltuk oxovanádium(IV)-gyel és dioxovanádium(V)-tel pH-potenciometriás, ESR- illetve ¹H és ⁵¹V

NMR- spektroszkópiás módszerekkel.



Az en(rpír)₂ mindkét fémionnal több nagyságrenddel stabilisabb komplexet képez, mint a Schiff-bázis. A képződött komplexben a fémionokat csak az aminok illetve iminek és fenolatok koordinálják, egy részecske kivételével négyfogú módon. A piridinnitrogének térszerkezeti okok miatt a koordinációban nem vesznek részt, azonban a kialakult komplexek (VOLH₂ illetve VO₂LH₂) deprotonálódási folyamatai ezekhez a csoportokhoz rendelhetők.

A redukált Schiff-bázis VO(IV) és VO₂(V) komplexeiben geometriai izomerek jelenlétét sikerült igazolni. A VO(IV)-hez koordinálódó csoportok az egyik izomerben a négy ekvatoriális pozíciót foglalják el, a másik izomerben egy koordinálódó csoport axiális helyzetű. Az ¹H és ⁵¹V NMR-mérések a VO₂(V) esetében két izomer (I és II) létét bizonyították fiziológias pH-n, melyek közül az I-s szerkezet a stabilisabb.



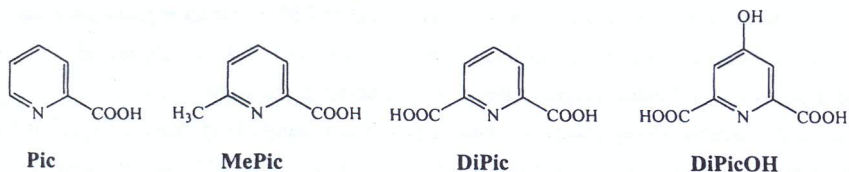
Piridin-karbonsavak kölcsönhatása V(III)ionnal

Buglyó Péter és Nagy Eszter Márta

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A vanádium biológiai szempontból fontos oxidációs állapotai (+5, +4, +3) közül a +3 forma sokkal kevésbé tanulmányozott. Ennek oka lehet a V(III)ion oxigénérzékenysége oldatban, továbbá a hidrolizisre való erős hajlama.

Ismert, hogy számos vanádium komplex az inzulinhoz hasonlóan elősegíti a glükózfelvételt és gátolja a lipidek lebontását a szervezetben. Az eddig vizsgált, *in vivo* hatékony vegyületek (köztük piridin-karbonsav komplexek) +4 vagy +5 oxidációs állapotú fémeket tartalmaznak, semlegesek, kellően lipofil tulajdonságúak, de vízdoldhatóak valamint termodinamikailag stabilak. A közelmúltban néhány V(III) komplex inzulinutánzó hatását is igazolták, rámutatva, hogy ezek a szilárd formában stabil vegyületek *in vivo* oxidálódva alakulhatnak a megfelelő V(V) vagy V(IV) formává. Ilyen előzmények indokolták a V(III)ion és néhány piridin-karbonsav rendszer oldategyensúlyi vizsgálatát.



Munkánk során először kombinált pH-potenciometriás és spektrofotometriás módszerrel tanulmányoztuk a fémion hidrolitikus folyamatait mérési körülményeink között és meghatároztuk a képződő asszociátumok stabilitási szorzat értékeit.

A **Pic** és **MePic** rendszerekben 1:1, 1:2 és 1:3 komplexek képződését találtuk. Amíg a **MePic** esetén a komplexképződés a mérhető pH tartományban indult, de ezzel párhuzamosan a fémion hidrolízise is lejártszódott, addig a **Pic** rendszerben, a ligandum kisebb bázicitása miatt, a fémion megkötése már kisebb pH-n is bekövetkezett és itt MAH₁ és MA₂H₁ képződését is kimutattuk. A **Pic**, a képződő komplexek nagyobb stabilitása miatt nagyobb pH értékekig volt képes a fémion oldatban tartására.

A **Dipic** rendszerben stabilis MA és MA₂ komplexek képződését valószínűsítettük ligandumfelesleg esetén savas közegben. A hidrolitikus folyamatok teljes hiánya ebben a pH-tartományban arra utal, hogy a bisz komplexben a ligandumok tridentát módon kötődve teljesen telítik a fémion koordinációs szféráját.

A **DipicOH** ligandummal a **Dipic** rendszerbeli MA-val azonos kötés módú MAH képződik, majd a nem koordinálódó fenolos OH deprotonálódásával nagy stabilitású MA alakul ki. A pH további növelésével párhuzamos folyamatokban egy vegyes hidroxó komplex, MAH₁, valamint MA₂ képződik. Az ebben a rendszerben képződő MA₂ kisebb stabilitása a **Dipic**-éhez képest mutatja, hogy itt a fenolát közvetlenül jelentősen stabilizálja a mono komplexet és így a második ligandum belépése már kevésbé kedvezményezett.

A munka az OTKA F32235 számú kutatási pályázat támogatásával készült.

Inzulinutázó VO(IV)komplexek kölcsönhatása albuminnal és apo-transzferrinnel

Hollender Dominik^a, Kirill Nerinovsky^b, Claudio Luchinat^b, Kiss Tamás^a

^a SzTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

^b University of Florence, CERM

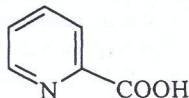
Annak a kérdésnek eldöntésében, hogy milyen átalakulásokon mennek keresztül az inzulinutázó VO(IV)komplexek a véráramba jutva, ismernünk kell a szérumban jelenlévő komplexképző sajátosságú molekulák VO(IV)-kötő sajátosságait.

A kis molekulatömegű komplexképzők – citrát, oxalát, laktát és foszfát – sajátosságait pH-potenciometriás módszerrel vizsgálták korábban. A nagy molekulatömegű szérumfehérjék közül leginkább az albumin és a transferrin jöhetnek szóba, mint lehetséges fém-kötő ligandum.

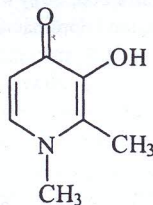
Az említett fehérjék affinitását a VO(IV)ionokhoz ESR-mérésekkel próbálták meghatározni korábban. Ezen mérések eredményeinek alátámasztására ill. kiegészítésére ¹H NMRD-méréseket (Proton Nuclear Magnetic Resonance Dispersion) végeztünk.

A mérési módszer lényege, hogy az oldószer (víz) protonjainak T₁ relaxációs idejét mérjük különböző mágneses terek alkalmazása mellett a 0,01 – 50 MHz proton rezonanciafrekvenciának megfelelő intervallumban. A mért spin-rács relaxációs idő-értékek reciprokait egységnyi koncentrációra normálva ábrázoljuk a mágneses tér függvényében, így összehasonlítható relaxivitási (relaxációsebességi) görbéket kapunk.

Vizsgálataink során két inzulinutázó komplex a [VO(PIC)₂] (PIC: pikolinsav) és a [VO(PYR)₂] (PYR: 1,2-dimetil-3-hidroxi-piridin-4-on) komplex kölcsönhatásait vizsgáltuk. Az eredmények arra utalnak, – az ESR-mérésekkel teljes összhangban – hogy az apo-transzferrin legalább két nagyságrenddel erősebben köti a VO(IV)ionokat, mint az albumin, viszont a „hordozó” liandumok – PIC és PYR – esetleges egyéb kölcsönhatásokra képesek a fehérjékkel. Az ESR-eredményeket így csak részben voltunk képesek alátámasztani.



pikolinsav



1,2-dimetil-3-hidroxi-piridin-4-on

Fehérje–DNS kölcsönhatások az adenovírus reprodukciójában

¹Gyurcsik Béla, ²Haruki Hirohito, ²Kyosuke Nagata

¹SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, ²Institute of Basic Medical Sciences, University of Tsukuba, Japan

A humán adenovírus a sejtbe jutva a burkát elveszti, ám a DNS a lánc konformációját alakító VII bázikus fehérjével együtt jut be a sejtmagba. *In vitro* kísérletek azt igazolták, hogy ez a DNS–fehérje komplex nem alkalmas templátnak a replikációs és transzkripciós folyamatokban. A sejttagon belül tehát olyan anyagokkal kerül e komplex kölcsönhatásba, melyek vagy eltávolítják a bázikus fehérjét a DNS molekuláról, vagy ternerkomplexet képezve megváltoztatják a komplex szerkezetét. A TAF-I (Transzkripciós Aktiváló Faktor) néven ismertté vált savas jellegű fehérje, melyet a fertőzött sejtekben kimutattak, és azokból izoláltak, hatékonyan bizonyult a fenti folyamatokban. Nem ismert azonban részleteiben, hogy milyen jellegű kölcsönhatások alakulnak ki a VII fehérje és a DNS között, valamint, hogyan befolyásolja e komplex összetételét ill. szerkezetét a TAF-I. Annak érdekében, hogy több információt gyűjthessünk a fenti rendszerről, a rekombináns DNS technika alkalmazásával előállítottuk a bázikus és savas fehérjét, valamint ezek számos mutánsát, majd különböző módszerekkel tanulmányoztuk a fehérje–fehérje, fehérje–DNS kölcsönhatásokat.

Az eredmények alapján megállapíthattuk, hogy a mind a TAF-I mind a DNS a VII fehérjéhez legerősebben annak argininban gazdag láncközi domain-jéhez kötődik. E kötés jellege a TAF-I esetében elsősorban elektrosztatikus, míg a bázikus fehérje szerkezete nagyban befolyásolja a fehérje–DNS komplex stabilitását. A fenti domain szerkezetét meghatározó N-terminális fehérjerésznek elsődleges szerep jut e komplex kialakulásában és stabilizációjában. Ugyanakkor a TAF-I N-terminális rendezett szerkezete a bázikus fehérje C terminális részével alakít ki másodlagos kölcsönhatásokat. Ezáltal lehetőség nyílik terner rendszerek létrejöttére, hiszen a TAF-I és a DNS nem feltétlenül szorítja ki egymást.

A fentiek alapján a TAF-I hatására javasolt mechanizmus a következő:

- A VII-DNS komplex a sejtmagba jutva indukálja a TAF-I termelését.
- A képződő terner komplexben a VII-DNS komplex szerkezete úgy változik meg, hogy a DNS polimeráz komplex könnyen hozzáférhessen a templáthoz.
- A replikáció és transzkripció az újonnan képződött DNS szálakról folytatódik, minaddig amíg az új fehérje–DNS komplexeket a burokfehérjék be nem vonják.

Cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia és alkalmazása komplex vegyületek vizsgálatában

Ósz Katalin¹, Bóka Beáta¹, Várnagy Katalin¹, Sóvágó Imre¹, Kurtán Tibor², Antus Sándor²

¹ *Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf.: 21*

² *Debreceni Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf.: 20*

Optikai forgatóképességet (vagy cirkuláris kettőtörést) mutatnak azok a molekulák, melyek polarizálhatóságuk anizotrópiája miatt a jobbra, illetve a balra cirkulárisan polarizált fényre nézve különböző törésmutatójúak. Ilyen közegen síkban polarizált fényt átengedve (mely mindig egy jobbra és egy balra cirkulárisan polarizált fény összege), a fény polarizációs síkja elfordul. Az optikailag aktív anyagokban a jobbra és a balra cirkulárisan polarizált sugárzás nemcsak különböző törésmutatóval hanem különböző abszorpciós koefficienciával is jellemezhető. Ez a jelenség a cirkuláris dikroizmus (vagy felfedezőjéről Cotton-effektus). Ennek következtében a közegen átengedett, síkban polarizált sugárzás elliptikusan polarizáltá válik.

A cirkuláris dikroizmus spektroszkópia és az abszorpciós spektroszkópia azonos elektronátmeneteket vizsgál, azonban a CD görbe sávjai viszonylag keskeny Gauss-görbék, ellentétben az elektrongerjesztési spektrum abszorpciós sávjaival. Emellett a CD spektroszkópiában a sávok különböző előjele is segíthet a közeli sávok megkülönböztetésében, és az előlekből szerkezeti információ is nyerhető.

Optikailag aktívak azok a molekulák, melyek másodrendű szimmetriaelemet (tükörsíkot (σ), inverziós centrumot (i) vagy tükrözéses forgatást (S)) nem tartalmaznak. Ha a komplexek optikai aktivitása a ligandum aszimmetriájától ered, akkor a komplexképződés során optikailag aktív komplexeket kapunk, ellentétben a komplexképződés során kialakuló aszimmetriával, mellyel az enantiomerek racém elegye alakul ki.

Metionin tartalmú, optikailag aktív tripeptidek (Gly-Gly-L-Met, Gly-L-Met-Gly, L-Met-Gly-Gly, L-Met-L-Met-L-Ala, L-Met-Gly-L-Met, L-Met-L-Met-L-Met) réz(II)- és nikkel(II)-, valamint di- és tripeptidek (Gly-L-Met, L-Met-Gly, Gly-L-Met-Gly, Gly-Gly-L-Met) palládium(II) komplexeit vizsgáltuk CD spektroszkópiás módszerrel.

Réz(II)- és nikkel(II)ionokkal lúgos pH-tartományban hasonló a komplexképződés, valamennyi ligandum esetében $[MLH_2]^-$ komplex képződik. CD spektroszkópiával mind a d-d, mind a töltésátviteli (N(amino) fémion, N(amid) fémion, S(tioéter) fémion) sávokat tanulmányozhatjuk. A d-d sávokra érvényes az additivitási szabály, melynek érvényesülése a tripeptidszerű koordinációjú komplexekre felírható dupla oktán szabály, valamint az egyes csoportok különböző mértékű, királis információt közvetítő szerepe alapján értelmezhető.

A CD spektroszkópia igen érzékeny módszer kis szerkezeti különbségek, pl. gyenge axiális vagy ekvatoriális tioéter koordináció megkülönböztetésére, kimutatására. Palládium(II) komplexek esetében pedig, ahol korábban szinte csak az NMR spektroszkópia volt alkalmazható a komplexek szerkezetének a vizsgálatára, a CD spektroszkópia segítségével kb. 2 nagyszámszámú hígabb oldatokból nyerhetünk szerkezeti információt.

A CD spektroszkópia és a PSEQUAD program együttes használata alkalmas abban az esetben is az önálló részecskék CD spektrumának a számolására, ha nincs olyan pH, melyen csak egy komplex van jelen, illetve a különböző pH-kon mért CD görbékkel lehetőség van a stabilitási állandók számolására, ha a komplexek CD spektruma eltérő. Ennek abban az esetben van nagy jelentősége, ha a koordinációnak nincs pH-effektusa (pl. tioéter koordináció).

Ezen tudományos munkát az Országos Tudományos és Kutatási Alap (OTKA T034361, TS040685 és T034250) támogatta.

Egy vérnyomáscsökkentő szer, a kaptopril néhány dialkilón(IV) származékának előállítása és szerkezetvizsgálata

Jankovics Hajnalka¹, Kamu Erzsébet², Nagy László², Pettinari Claudio³

¹ MTA Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701, Szeged, Pf. 440

² SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701, Szeged, Pf. 440

³ Department of Chemistry, University of Camerino, via S. Agostino 1, Camerino, 62032, Italy.

A kaptopril (N-[(S)-3-merkaptó-2-metilpropionil]-L-prolin) a magas vérnyomás kezelésében széles körben alkalmazott gyógyszer. A cinktartalmú angiotenzin-I konvertáló enzim működését gátolja, megakadályozva az angiotenzin-I angiotenzin-II-vé alakulását, melynek szintje a magas vérnyomástól szenvedő betegek szervezetében megemelkedik. A gátlás mechanizmusa valószínűleg a kaptoprilnek az enzim aktív centrumával, abban is a cinkkel való kölcsönhatásával van kapcsolatban. A szernek a fémionhoz való közvetlen koordinációját közvetett módon [az enzim Co(II)ionnal helyettesített formájában] már kimutatták [1]. Az ón(IV)organikus akceptorok a cinkhez hasonlóan „soft”-átmeneti jellegű Lewis-savak, és emiatt adódik a kérdés, hogy felhasználhatóak-e ezek a Zn(II)iont helyettesítve különböző biológiai rendszerek modellezésére. Az ilyen rendszerek vizsgálatának előnye a szerkezetmeghatározásnál rendelkezésre álló két módszer, a ¹¹⁹Sn NMR- és Mössbauer-spektroszkópia használatának lehetősége. A kaptopril Zn(II) szilárd komplexeit különböző fém:ligandum arányokkal több csoport is előállította, és meghatározták ezek szerkezetét [2,3]. A ligandum koordinációs sokoldalúsága valószínűleg szerepet játszik abban, hogy kölcsönhatását sok más átmenetifém ionnal is vizsgálták.

Mi négy dialkilón(IV)-komplexet állítottunk elő, és azt vizsgáltuk, a ligandum hogyan koordinál az egyes fémionokhoz, illetve ez mennyiben hasonló a Zn(II)komplexek esetében korábban tapasztaltakhoz. Az FTIR- és Raman-spektrumok megmutatták, hogy a ligandum a dialkilón(IV)-származékhoz a tiolát {S}-, valamint a karboxilát- és karbonilcsoport {O}-atomjain keresztül koordinál. A ¹¹⁹Sn Mössbauer Δ adatok alapján megállapítottuk, hogy a komplexekben az ónatom körül kissé torzult trigonális bipiramis elrendeződés alakul ki e koordinációval. A dimetilón(IV)-kaptopril komplexet egykristály formában is előállítottuk, ami egyúttal az első sikeres próbálkozás ezen ligandum komplexei körében. A röntgendiffrakciós mérések alátámasztották korábbi megállapításainkat, valamint kimutatták, hogy a komplex polimer szerkezetű, melyben minden ligandum két dimetilón(IV) részhez kapcsolódik végtelen cikk-cakk láncot formálva. A három másik dialkilón(IV)-származék esetén kapott eredményeket a dimetilón(IV)-komplexével összevetve azt állapítottuk meg, hogy a különböző ón(IV)organikus részecskék lényegében hasonló viselkedést mutatnak, különbségek csak az ideális geometriától való eltérésben vannak.

Az általunk előállított komplexekben a ligandum viselkedése a koordinációs helyeket tekintve nagyon hasonló a Zn(II)komplexben található [3]. Bár röntgendiffrakciós eredmények az utóbbi komplexre nem állnak rendelkezésünkre, polimer szerkezetű vegyületek képződése az utóbbi esetben nem túl valószínű, ami jelentős eltérés a vizsgált dialkilón(IV)-származékoktól.

[1] R. Bicknell et al., *Biochemistry*, **26** (1987) 7291

[2] D. Atzei et al., *Spectrochim. Acta*, **A48** (1992) 911

[3] P. Bukovec et al., *Inorg. Chim. Acta*, **137** (1987) 177

Flavonzármazékok komplexkéimiai sajátságai II. Kvercetin – fémion kölcsönhatások vizsgálata

Molnárné Hamvas Livia

Nyugat-Magyarországi Egyetem, EMK, Kémiai Intézet, 9400 Sopron, Bajcsy-Zsilinszky u. 4.
e-mail: lhamvas@emk.nyhme.hu

A flavonoidok csoportja a növényvilágban legnagyobb számban megtalálható és a legelterjedtebb természetes alkotórészek egyike. Ezek a növényi szín- és hatóanyagok igen nagy mennyiségben fordulnak elő szabad molekulaként, valamint glikozidjaik és fémkomplexeik formájában a növények és fák gyökereiben, rügyeiben, a fakéregben és az elfásodott részekben egyaránt. Számos flavonoid meghatározza egy-egy fafaj színét, de a fában gyakran a leuko-forma van jelen, ami savak-lúgok, fémionok, vagy oxidáció hatására válik színessé. A flavonoidok és a fémionokkal alkotott komplexeik nem egyszerűen színes vegyületek, amelyek a faanyag esztétikai megjelenését (szín, szag, tartósság) befolyásolják, hanem részt vesznek az élő szervezetek biokémiai folyamataiban is.

A kvercetin egyedülállóan széles körben elterjedt a teljes növényvilágban, amit a változatos összetételű glikozidjai is lehetővé tesznek (több mint 70féle glikozidot képez).

A kvercetin spektrofotometriás sajátságaiban jellemző eltérés mutatható ki különböző, semleges, illetve lúgosan hidrolizáló alkálisók jelenlétében – etanol-víz elegyben. Ultraibolya és látható tartományú abszorpciói spektruma a pH növekedésével szisztematikus változást mutat. A különböző koncentrációban jelenlévő nátrium-acetát, bórx, dinátrium-hidrogén-foszfát és nátrium-hidroxid (pH = 7,5 felett) irreverzibilis változást okoz kvercetin molekulaszervezetében, ami determinálja, hogy a kvercetin-fémion kölcsönhatás milyen kémhatású oldatokban tanulmányozható, illetve milyen vizsgálati módszereket lehet alkalmazni. A spektrofotometriás és potenciometrikus vizsgálataim szerint ezen oldatokban nem zárható ki a legvégő oxigéntartalma hatására bekövetkező oxidáció végbemenetele sem.

A kvercetin etanol-víz elegyben erős elektron donor tulajdonságokat mutat és molekulájában több lehetséges kelátképző hely található a fenolos OH-csoportok száma, illetve elhelyezkedése révén. A kvercetin és Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} valamint $Cr_2O_7^{2-}$ ionok kölcsönhatása volt kimutatható etanol-víz oldószerkelegyben, különböző ionerősségű közegekben. Elsődlegesen koordinációs folyamatok játszódnak le alumínium-, kalcium-, cink-, mangán(II)- és kobalt(II) ionok esetében. Ezzel szemben réz(II)-, vas(III)- és bikromát ionok jelenléte párhuzamosan, vagy teljes mértékben, oxidációs reakciót is kivált. A kvercetin – króm(III) koordináció az adott körülmények között nem volt tapasztalható.

A Cu^{2+} -ionok különleges – az ionerősség minőségétől függő – viselkedése volt figyelhető az oldatok abszorpciói spektruma alapján. Kálium-klorid jelenléte esetén, egy rövid élettartalmú átmeneti komplex képződése után, a kvercetin oxidációja figyelhető meg, amely a réz(II)-ion koncentráció növelésével egyre gyorsabban zajlik le. Hasonló folyamat volt nyomon követhető KBr, illetve KI ionerősség mellett is. A spektrofotometriás vizsgálatok alapján csak komplexképződés megy végbe, ha ugyanilyen oldószerkelegyben az ionerősséget például kálium-nitrát biztosítja.

A kvercetin koordinációs kémiai folyamatainak, egyéb kölcsönhatásainak tanulmányozása jelentős mértékben hozzájárulhat a faanyagvédelem szempontjából igen fontos a – réz-szulfátot és kálium-bikromátot, valamint bórsavat tartalmazó – védőszerek és a faanyag közötti kémiai folyamatok feltárásához is.

Hetero {N}-donoratomot tartalmazó mono- és dikarbonsavak di-*terc*-butilón(IV)komplexeinek előállítására és szerkezetvizsgálata

Kamu Erzsébet^a, Szorcsik Attila^a, Nagy László^b, Deák Andrea^c, Császár Ágota^b

^aMTA Biokoordinációs Kutató Csoport, 6701. Szeged, Dóm t. 7, Pf. 440

^bSZTE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6701. Szeged Dóm tér 7. Pf. 440

^cMTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet, Röntgendiffrakciós Osztály, Budapest

A SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén folyó bioszervetlen kémiai kutatások egyik területe az ón(IV)organikus kationok komplexeinek egyensúlyi- és szerkezetvizsgálata.

Munkánk során a hetero {N}-donoratomot tartalmazó aromás mono- és dikarbonsavak di-*terc*-butilón(IV)-al képzett komplexeit vizsgáltuk. A felhasznált ligandumok a következők voltak: 2-pikolinsav; nikotinsav; izo-nikotinsav; piridin-2,4-dikarbonsav (lutidinsav), piridin-2,5-dikarbonsav; piridin-2,6-dikarbonsav; piridin-3,4-dikarbonsav (cinkomeronsav), piridin-3,5-dikarbonsav, piridin-2,3-dikarbonsav más néven kinolinsav.

Célunk annak tanulmányozása volt, hogy e ligandumokkal képzett komplexekben, – összevetve a korábbi munkánk során előállított $n\text{Bu}_2\text{SnO}$ -dal képzett komplexekkel – a nagyobb térkitöltésű *terc*- $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ csoport jelenléte hogyan befolyásolja a képződő komplexek szerkezetét. Választ vártunk arra, hogy e komplexekben a nitrogénatomot tartalmazó heterociklusos karbonsavak különböző helyzetben található karboxilátcsoportjai milyen hatással vannak a képződött komplexek szerkezetére.

A komplexekben kialakult kötőhelyek megállapítása végett FtIR-spektroszkópiai méréseket végeztünk. A 2-pikolinsavval, izonikotinsavval és piridin-2,6-dikarbonsavval a komplexképződés során kristályok kiválását tapasztaltuk, amelyek szerkezetmeghatározása röntgendiffrakciós módszerrel folyamatban van, az MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézetében. A többi komplexen a későbbiekben Mössbauer- és multinukleáris NMR-spektroszkópiai méréseket fogunk végezni az {Sn} központi atom körül kialakult geometria meghatározásához.

Oldalláncbéli donorcsoportok hatása a bisz(imidazolil) származékok komplexképző sajátságaira

*Várnagy Katalin¹, Ósz Katalin¹, Kállay Csilla¹, Sóvágó Imre¹ és Süli-Vargha Helga²
¹Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
²MTA Peptidkémiai Kutatócsoport*

A bisz(imidazolil)csoport – amely modellezheti a hisztidin tartalmú enzimek aktív centrumát, illetve megfelelő peptidlánchoz kapcsolva szelektív inhibitor is lehet – erősen koordinálódó donorcsoport a réz(II)ion szempontjából. A C-terminális bisz(imidazolil)csoport jelenléte egy aminosav származékban jelentős hatással van a komplexképző sajátságokra. Savas tartományban a fő kötőhely a bisz(imidazolil)csoport és a peptidszerű (NH_2 , N^- , $\text{N}(\text{im})$) koordináció csak nagyobb pH tartományban váltja fel ezt a kötődést. Ekkor dimer szerkezetű, imidazolhidás komplexek alakulnak ki.

Az aminosav gyengén (α -Asp-BIMA, α -Glu-BIMA), illetve erősen (His-BIMA) koordinálódó donorcsoportot tartalmazó oldallánc újabb koordinációs lehetőségeket teremt. Az N-terminális részen kelátképző helyzetben levő (NH_2 , COO^-), illetve (NH_2 , $\text{N}(\text{his})$) donorcsoportok koordinációja már savas tartományban ligandumhidás kétmagvú [Cu_2L_2] komplexek képződéséhez vezet. Nagyobb pH tartományban az amidnitrogén deprotonálódását és koordinálódását követően a koordinálódó imidazol $\text{N}(1)\text{H}$ csoportja is deprotonálódik, és két- vagy többmagvú [$\text{Cu}_2\text{H}_4\text{L}_2$], [$\text{Cu}_3\text{H}_4\text{L}_2$] komplexek jönnek létre. A képződött komplexek szerkezetük alapján igen jó modellvegyületek lehetnek a szuperoxid-dizmutáz enzim működési mechanizmusának értelmezéséhez.

A C-terminális bisz(imidazolil)csoportot tartalmazó dipeptidszármazékoknál már az N-terminális (NH_2 , CO) csoport jelenléte is elegendő, hogy ligandumhidás [Cu_2L_2] összetételű komplexek alakuljanak ki savas tartományban. A peptidnitrogének deprotonálódása és koordinálódása ebben az esetben is végbemegy és a kialakuló (NH_2 , N^- , N^- , $\text{N}(\text{im})$) koordináció itt is megteremti az imidazol $\text{N}(1)\text{H}$ csoportja deprotonálódásának lehetőségét és ligandumhidás és imidazolhidás többmagvú komplexek képződését.

Az erősen koordinálódó hisztidin imidazolil oldallánc jelenléte a dipeptidszármazékok komplexképző folyamataira is hatással van. Az N-terminális hisztidint tartalmazó ligandumban (His-Phe-BIMA) a bisz(imidazolil) koordináció mellett hisztaminszerű koordináció kialakulására is van lehetőség, így a ligandumhidás, kétmagvú komplexek stabilitása nő. Ez gátolja a peptidnitrogének deprotonálódását és koordinálódását, de megakadályozni nem tudja. Így a pH emelésével a bisz(imidazolil) és hisztaminszerű koordinációt felváltja a peptidszerű koordináció. A második helyen hisztidint tartalmazó ligandumban (Phe-His-BIMA) a bisz(imidazolil) koordinációt a szintén nagyon stabilis (NH_2 , N^- , $\text{N}(\text{his})$) koordináció váltja fel. Ugyanakkor a nem koordinálódó imidazol gyűrű hídként kötődve polimer szerkezetű komplexek képződéséhez vezet.

1. K. Ósz, K. Várnagy, H. Süli-Vargha, D. Sanna, G. Micera, and I. Sóvágó, *Inorg. Chim. Acta.* (közlésre elfogadva)

A munka az OTKA T29141 számú kutatási pályázat támogatásával készült.

Két heptadentát ligandum alkoxo-hidas cink(II)komplexének egyensúlyi viszonya, szerkezete és ribonukleáz aktivitása

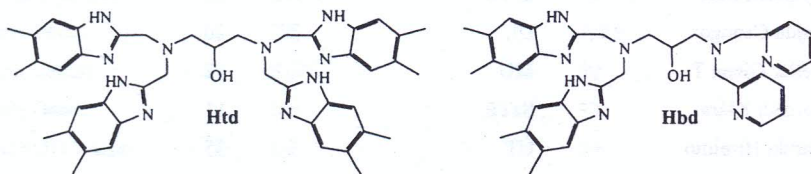
Gajda Tamás¹, Jancsó Attila¹, Sabine Albedyhl², Bernt Krebs²

¹Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440,

²Anorganisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster, Germany

A biológiai rendszerekben elterjedt kétmagvú metallohidrolázok szerkezeti és funkcionális modelljeként tanulmányoztuk az 1. ábrán látható két ligandum cink(II)komplexeit. Az egykristályként is előállított vegyületek szerkezetvizsgálata szerint mindkét ligandum képes kétmagvú cink(II)komplexek kialakítására, melyekben a trigonális bipiramisos szerkezetű fémionokat egy alkoxo-híd, valamint egy a foszfát analógiaként tekinthető kakodiláthíd ($[\text{AsO}_2(\text{CH}_3)_2]^-$) rögzíti egymástól kb. 3.5 Å távolságra. Az oldategyensúlyi vizsgálatok eredményei szerint, a szilárd komplex szerkezetével azonos, kétmagvú Zn_2LH_1 komplex már meglepően korán, pH 4 körül dominánsá válik a rendszerben. A rendszerben detektált három kétmagvú komplex (Zn_2LH_1 , Zn_2LH_2 , Zn_2LH_3) képződése meglehetősen jól elkülönül egymástól. Ez alapvető különbséget jelent az általunk szintén vizsgált $\text{N,N}'$ -diszubsztituált 1,3-diamino-2-propanol származékok sajátosságaitól, ahol az elsőként képződő kétmagvú komplex Zn_2LH_2 összetétellel volt jellemezhető.

Kinetikai vizsgálataink szerint mindkét ligandum esetén a pH 7 körül képződő Zn_2LH_2 komplex bír jelentős ribonukleáz aktivitással. A 2-hidroxiipril-4-nitrofenil foszfát átsztereizése során bifunkciós mechanizmus feltételezhető, a kétmagvú fémcentrum ún. dupla Lewis-sav aktiválása ill. az egyik fémionhoz kötött hidroxidion nukleofil katalízise. Korábbi vizsgálataink során e két hatást nem tudtuk elkülöníteni. Az itt bemutatott rendszer azonban erre lehetőséget teremtett. Mínt hogy a Zn_2LH_1 komplex, a röntgenvizsgálatok tanúsága szerint is, alkalmas a dupla Lewis-sav aktiválásra, ugyanakkor nem rendelkezik számottevő hidrolitikus hatással, az átsztereizés során a fémionhoz kötődő nukleofil hidroxidion szerepe tűnik meghatározónak.



1. ábra

Részvevők, társszerzők

Albedyhl Sabine	WWUM	41
Antus Sándor	DE	36
Árkosi Zsuzsanna	MTA KKKI	30, 31
Bakk István	BMGE	23
Bányai István	DE	7, 9, 29
Baranyai Zsolt	DE	25
Bencze Lajos	VE	24
Bényei Attila	DE	7,
Besenyei Gábor	MTA KKKI	14, 16
Bóka Beáta	DE	36
Buchner Richard	MU	12
Buglyó Péter	DE	33
Brücher Ernő	DE	7, 8, 9, 25, 29, 31
Burger Kálmán [†]	SzTE	26
Czaun Miklós	VE	18
Czili Hajnalka	VE	22
Correia Isabel	ISTL	32
Császár Ágota	SzTE	39
Deák Andrea	SzTE	39
Dörnyei Ágnes	SzTE	32
Fábián István	DE	13, 15
Fritz Gerhard	Uka	10
Forgó Péter	SzTE	28
Fülöp Ferenc	SzTE	30
Gajda Tamás	SzTE	41
Ganszky Ildikó	VE	18
Gyurcsik Béla	SzTE	35
Hajdu Csongor	DE	20
Hefter Glenn T.	MU	12
Hernádi Klára	SzTE	11
Haruki Hirohito	ÚT	35
Hollender Dominik	SzTE	34

Horváth Attila	VE	22
Horváth Ottó	VE	21
Horváthné Csajbók Éva	DE	9, 29
Iványi Tímea	DE	25
Jakusch Tamás	SzTE	32
James Brian R.	UBC	16
Jancsó Attila	SzTE	41
Jankovics Hajnalka	SzTE	37
Jószai Róbert	DE	15
Kaizer József	VE	19
Kamu Erzsébet	SzTE	37, 39
Kállay Csilla	DE	40
Kálmán Eszter	SzTE	27
Kálmán Ferenc	DE	7,
Kerezi Ildikó	DE	13
Kilyén Melinda	SzTE	28
Király Róbert	DE	7, 8, 25, 31
Kis Anita	DE	8,
Kiss Tamás	SzTE	28, 32, 34
Korecz László	MTA KKKI	31
Kovács Ilona	VE	10,
Kovács Sándor	DE	9,
Krautscheid Harald	UKa	10
Krebs Brent	SzTE	41
Kurdi Róbert	VE	24
Kurtán Tibor	DE	36
Labádi Imre	SzTE	11, 26
Lakatos Andrea	SzTE	28
Lázár István	DE	7, 25
Lázár László	SzTE	30
Lente Gábor	DE	13,
Luchinat Claudio	UF	34
May Peter M.	MU	12
May Zoltán	MTA KKKI	14

Micskei Károly	DE	20
Molnár Györgyi	VE	21
Molnárné Hamvas Livia	NyME	38
Nagata Kyosuke	UT	35
Nagy Eszter Márta	DE	33
Nagy László	SzTE	27, 37, 39
Nagy Nóra	SzTE	31
Nagy Péter	DE	15
Nagy István	DE	20
Nemesné Vetéssy Zsuzsanna	SzTE	26
Németh Zoltán	MTA KKKI	14
Nerinovszki Kirill	UF	34
Nyulászi László	BMGE	10, 23
Ősz Katalin	DE	36, 40
Pálinkó István	SzTE	11
Pap József	VE	19
Párkányi László	MTA KKKI	16
Pellerito Lorenzo	UP	27
Pessoa João Costa	ISTL	32
Pettinari Claudio	UC	37
Plánkáné Szabó Terézia	SzTE	30, 31
Ratkovič Zoran	UKr	20
Rockenbauer Antal	MTA KKKI	30, 31
Sattler Ewald	UKa	10
Simándi László	MTA KKKI	14
Simon Angéla	DE	25
Sipos Pál	SzTE, MU	12
Sisak Attila	VE	17
Sitkei Eszter	SzTE	11
Sletten Jorunn	UB	27
Sorkau Angela	MLE	17
Sóvágó Imre	DE	36, 40
Speier Gábor	VE	18, 19
Süli-Vargha Helga	DE	40

Szabóné Bárdos Erzsébet	VE	22
Szalontai Gábor	VE	16, 27
Szieberth Dénes	BMGE	23
Szintay Gergely	VE	21
Szorcsik Attila	SzTE	27, 39
Tircsó Gyula	DE	7, 8, 31
Tóth Imre	DE	15,
Valicsek Zsolt	VE	21
Várnagy Katalin	DE	36, 40
Vértes Attila	ELTE	14
Vörös József	VE	21

Rövidítések

BMGE	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
DE	Debreceni Egyetem
ELTE	Eötvös Lóránd Tudományegyetem
ISTL	Instituto Superior Técnico, Lisboa
MLE	Martin Luther Egyetem
MTA KKKI	Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet
MU	Murdoch University
NyME	Nyugat-Magyarországi Egyetem
SZTE	Szegedi Tudományegyetem
VE	Veszprémi Egyetem
WWUM	Westfälische Wilhelms-Universität Münster
UB	University of Bergen
UBC	University of British Columbia
UC	University of Camerino
UF	University of Florence
UKa	Universität Karlsruhe
UKr	University of Kragujevac
UP	University of Palermo
UT	University of Tsukuba