



Magyar Kémikusok Egyesülete

XXXVIII. KOMPLEXKÉMIAI KOLLOKVIUM

PROGRAM ÉS ELŐADÁSKIVONATOK

Gyula, 2003.május 21 - 23

Program

2003. május 21 (szerda, délután)

- 14⁰⁰ **Megnyitó**
- 14¹⁰ **Baranyai Zsolt, Brücher Ernő, Király Róbert, Iványi Tímea és Lázár István (DE)**
Az 1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7,10-tetrakis(acetilglicin) ligandum komplexképző sajátságai
- 14³⁰ **Horváth Ottó, Huszánk Róbert, Valicsek Zsolt (VE)**
A központi fémion oxidációs állapotának hatása metalloporfirinek fotofizikai és fotokémiai tulajdonságaira
- 14⁵⁰ **Pál Róbert, Brücher Ernő, Kálmán Ferenc, Király Róbert, Tircsó Gyula (DE)**
Az *N,N',N''*-trisz-(karboximetil-aminometil)-foszfinsav előállítása és komplexképző sajátságai
- 15¹⁰ **Nagy Péter^a, Tóth Imre^a, Győri Béla^a, Bényei Attila^a, Mikhail Maliarik^b, Andrey Ilyuhin^c (DE, LU, RAS-IGIC)**
Tallium(I)- és tallium(III)-cianidok előállítása és szerkezeti jellemzése

Szünet

- 15⁵⁰ **Csernák Orsolya, Barczáné Buvári Ágnes, Barcza Lajos (ELTE)**
Savak és anionjaik ciklodextrin-komplexei
- 16¹⁰ **Jászberényi Zoltán^a, Brücher Ernő^a, Király Róbert^a, Hideg Kálmán^b, Kálai Tamás^b (DE, PE)**
DTPA-bisz(amid) és -trisz(amid) származék ligandumok gadolínium(III), réz(II) és cink(II) komplexeinek egyensúlyi és kinetikai sajátságai
- 16³⁰ **Dörnyei Ágnes, ^aJakusch Tamás, Forgó Péter, Kiss Tamás (SZTE, MTA-BSzK)**
A D-cukorsav és a nyálkasav vanádiumkötő sajátságai
- 16⁵⁰ **Lakatos Andrea¹, Roberta Bertani^{2,3}, Kiss Tamás¹, Alfonso Venzo³, Franco Benetollo³, Paolo Ganis³, Donata Favretto³ (MTA-BKK, ²UP, ³CNR-IMST)**
A cukorsav és a nyálkasav Al(III)komplexeinek vizsgálata

Vacsora

2003. május 22 (csütörtök délelőtt)

- 8⁴⁰ **Miskolczy Zsombor, Ágoston Csaba, Nagy Zoltán, Sóvágó Imre (DE)**
Csatolt kelátgyűrűk hatása a peptidok Cu(II), Ni(II) és Pd(II) komplexeinek termodinamikai stabilitására és spektrális paramétereire

- 9⁰⁰ **Gajdáné Schrantz Krisztina^a, Jancsó Attila^b, Claudio Pettinari^c, Gajda Tamás^b**
(^aMTA-BSzK, ^bSZTE, ^cUC)
A tiolát horgony-donorcsoport szerepe az organoó(IV)kation indukálta amid deprotonálódás során: az L-alanin-glicin és *N*-(2-mercapto-propionil)glicin dimetilón(IV)komplexeinek egyensúlyi és oldatszerkezetvizsgálata
- 9²⁰ **Kálmán Ferenc, Brücher Ernő, Pál Róbert, Tircsó Gyula (DE)**
A bisz(metiliminodiacetáto)-foszfinsav, a bisz(metiliminodiacetáto)-hidroximetán és a metiliminodiacetáto-glicináto-foszfinát lantanoida(III)-komplexei fémionszere reakcióinak kinetikája
- 9⁴⁰ **Tircsó Gyula, Bányai István, Béneyi Attila, Brücher Ernő, Király Róbert (DE)**
A bisz(metiliminodiacetáto)foszfinsav és a bisz(metiliminodiacetáto)hidroximetán ligandumok komplexei oldatbeli szerkezetének összehasonlító tanulmányozása multinukleáris NMR spektroszkópia segítségével
- 10⁰⁰ **Szorcsik Attila¹, Nagy László¹, Deák Andrea², Lorenzo Pellerito³** (^aSZTE, ²KKKI, ³UP)
Hetero {N}-donoratomot tartalmazó hidroxil- és karbonsavszármazékok di-*tert*-butilón(IV) komplexeinek előállítás és szerkezetvizsgálata

Szünet

- 10⁴⁰ **Simándi Lászlóné és Simándi László (KKKI)**
2-Amino-fenol katalitikus oxidációja ferroxim(II) és dioxigén jelenlétében
- 11⁰⁰ **Bóka Beáta^a, Nagy Zoltán^a, Sóvágó Imre^a, Alexandra Myari^b, Nick Hadjilias^b**
(^aDE, ^bUI)
A Cu,Zn-SOD aktív centrumát modellező peptidek Cu(II)- és Zn(II)komplexei
- 11²⁰ **Kupán Ádám^a és Speier Gábor^{a,b}** (^aVE, ^bMTA-PK)
Nitrogén-donor ligandumokat tartalmazó pirokatechináto- és szemikínónáto-réz(II) komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata pirokatechinek oxidációs reakcióiban
- 11⁴⁰ **Szilágyi István, Labádi Imre, Kiss Tamás, Pálinkó István és Hernádi Klára (SZTE)**
Enzimutató fémkomplexek immobilizálása pórusos anyagokon – szuperoxid dizmutáz aktivitás
- 12⁰⁰ **Kaizer József^a, Pap József^b és Speier Gábor^{a,b}** (^aMTA-PK, ^bVE)
Kétmagvú ($\mu, \eta^2: \eta^2$ -peroxo)-rész(II)- és bisz-(μ -dioxo)-rész(III)-komplexek előállítása 1,3,6-triaza-ciklononán származékokkal, és reakciójuk flavonollal

Ebéd

2003. május 22 (csütörtök délután)

- 14⁰⁰ **Gergely Ildikó és Bakos József (VE)**
Nagy szelektivitású és aktivitású homogénkatalitikus hidrogénező katalizátorok
- 14²⁰ **Jószai István és Joó Ferenc (DE)**
Kalcium karbonát és szén-dioxid RhCl(mTPPMS)₃-katalizált hidrogénezése vizes közegben
- 14⁴⁰ **Balázs Attila, Benedek Csilla^a, Tőrös Szilárd (VE, ^aVPVI)**
Epxi-szteroidok szelektív gyűrűnyitási reakciója homogénkatalitikus karbonilezéssel
- 15⁰⁰ **Hajdu Csongor, Mona Anikó, Micskei Károly, Kiss-Szikszai Attila, Patonay Tamás (DE)**
Aromás aldehidek enantioszelektív pinakol kapcsolása króm(II)-aminosav-komplekek segítségével

Szabad program

Vacsora

2003. május 23 (péntek délelőtt)

- 9⁰⁰ **Kilyén Melinda^a, Fábíán Attila^a, Labádi Imre^a, Pécsváradai Attila^a, Kiss Tamás^{a,b}**
(^aSZTE, ^bMTA-BSzK)
Alumínium(III)komplekek hatásának vizsgálata a növényi glutamin-szintetáz enzimre
- 9²⁰ **Bátka Dávid és Farkas Etelka (DE)**
Pb(II) és Cd(II) toxikus nehézfémionok kölcsönhatása hidroxámsavakkal
- 9⁴⁰ **Jakusch Tamás¹, Kiss Tamás^{1,2} (¹MTA-BSzK, ²SZTE)**
Az oxovanádium(IV) kölcsönhatása transzferrinnel
- 10⁰⁰ **May Zoltán, Párkányi László és Simándi László (KKKI)**
A dioxigén biomimetikus aktiválása dioximátovas(II) komplexekkel

Szünet

- 10⁴⁰ **Iványi Tímea¹, Lázár István¹, Yvan Vander Heyden², D.L. Massart² (¹DE, ²VUB)**
Makrociklus alapú királis szelektorok alkalmazása optikailag aktív aminosav származékok elválasztására
- 11⁰⁰ **Schlosser Gitta, Pollreisz Ferenc, Vékey Károly (KKKI)**
Tömegspektrometria alkalmazása a komplexkémiában

11²⁰ **Micskei Károly^a, Hajdu Csongor^a, Zoran Ratkovič^b, Nagy István^a (^aDE, ^bUK)**
Az IR spektroszkópia alkalmazása gyökök szerkezetének meghatározására

11⁴⁰ **^{a,b}Sipos Pál, ^{a,c}Richard Buchner, ^aPeter M. May és ^aGlenn T. Hefter (^aMU, ^bSZTE, ^cUR)**

A dielektromos relaxációs spektroszkópia alkalmazása oldategyensúlyok tanulmányozására

12⁰⁰ **Zárszó**

Ebéd

Támogató: Ipar Műszaki Fejlesztéséért Alapítvány

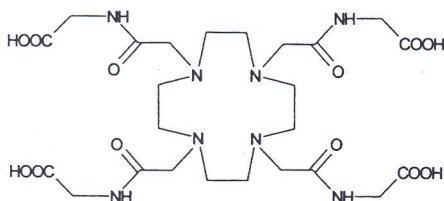
Az 1,4,7,10 – tetraazaciklododekán – 1,4,7,10 – tetrakis(acetilglicin) ligandum komplexképző sajátosságai

Baranyai Zsolt, Brücher Ernő, Király Róbert, Iványi Timea és Lázár István

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

4010, Debrecen Egyetem tér 1. P.f. 21.

Az 1,4,7,10 – tetraazaciklododekán – 1,4,7,10 – tetrakis(acetilglicin) (*DOTAGl*) ligandum európium(III) komplexét a mágneses rezonanciás képalkotás egy újabb, "kémiai cserén alapuló telítés átvitel" technikájában kontraszt anyagként javasolják.



A *DOTAGl* ligandumban a makrociklus merev szerkezetű és az N-acetilglicinát csoportok a hasonló triaza származékkal szemben nem viselkednek diglicinát ligandumként.

Meghatároztuk a lantanoida(III)komplexek (Ln^{3+})-(*DOTAGl*)⁻ stabilitási állandóit, melyek a rendszám növekedésével a *Ce*-től a *Gd*-ig nőnek, majd a sorozat vége felé csökkennek. A stabilitási állandók sokkal kisebbek a hasonló tetraaza-tetraacetát származékokénál (pl. $Ln(DOTA)^-$), mivel a Ln^{3+} -ionokhoz a négy nitrogén és a négy amid oxigén koordinálódik. A kis stabilitás ellenére a komplexek rendkívül inerteek. Az $Eu(DOTAGl)^-$ savkatalizált disszociációjának sebessége ($k_1=8 \cdot 10^{-6} s^{-1}$) gyakorlatilag a 12 $\log K$ egységgel stabilisabb $Eu(DOTA)^-$ -komplexével azonos. Savas közegben a nem koordinálódó acetát csoportok protonálódnak és az $LnLH^-$, $LnLH_2^-$ és $LnLH_3^-$ komplexek esetében a protonálódási állandók közel azonosak a ligandum acetát csoportjainak protonálódási állandóival.

A $Ln(DOTAGl)^-$ -komplexek képződése lassú, konvencionális spektrofotometriás módszerrel követhető. A komplexképződés egy stabilis kétszer protonált köztitermék képződésén keresztül folyik le, melynek a stabilitási állandója a $Ce(DOTAGl)^-$ képződésekor $\log K=4,1$. A köztitermék végtermékké alakulása a hidroxidionok által katalizált folyamat.

A központi fémion oxidációs állapotának hatása metalloporfirinek fotofizikai és fotokémiai tulajdonságaira

*Horváth Ottó, Huszánk Róbert, Valicsek Zsolt
Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék
8201 Veszprém, Pf. 158, E-mail: otto@vegic.sol.vein.hu*

A porfirinvasz aktív centrummal rendelkező vegyületek kulcsfontosságú szerepet játszanak az élő szervezetekben. Ezek között – elsősorban fotofizikai sajátosságai révén – a Mg^{2+} ionot tartalmazó klorofill a legismertebb, mely a fotoszintézisben a fénygyűjtő antennák alapegysége. A réz- és vasközpontú citokrómok a töltések közvetítésében nélkülözhetetlenek számos rendszerben, míg a hemoglobin a fejlettebb élőlények vörösvértestében az oxigén szállításáért felelős. Az utóbbi komplexben a központi Fe^{2+} ion spinmultiplicitásától függően helyezkedik el a porfingyűrű síkjában (O_2 -t koordináló, kisspinszámú állapot) vagy azon kívül (a nagyobb méretet eredményező nagyspinszámú konfiguráció következtében). Ugyanakkor a kisebb méretű Fe^{3+} központi ion esetében ilyen viselkedésre nincs lehetőség, viszont oxigénhidas dimerizáció révén ezek a vegyületek redoxireakciók hatékony katalizátorai lehetnek.

Élő rendszereken kívül, egyszerű porfirinekben rendkívül nehéz stabilizálni a vas +2 oxidációs állapotát, különösen vizes oldatokban. Vízoldható, anionos 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonatofenil)-porfirin alkalmazásával ezt sikerült megvalósítanunk. Megfelelő körülmények között mind a nagy-, mind a kisspinszámú komplexet előállítottuk, így lehetőségünk nyílt fotofizikai sajátosságai tanulmányozására, összehasonlítva a megfelelő vas(III)vegyület fotoindukált viselkedésével.

Az élő szervezetekre veszélyes nehézfémionok is koordinálódhatnak porfirinekhez. Nagyobb átmérőjük következtében ezek az ionok általában a porfingyűrű síkján kívül helyezkednek el. A kialakuló komplex szerkezetét és fotoindukált sajátosságait jelentősen befolyásolja az adott fém oxidációs állapota, mely meghatározza a méretet és – részben ez által – a donor-akceptor kölcsönhatás erősségét. Jó példa erre a Tl^+ és Tl^{3+} kinetikusan labilis porfirin-komplexeinek viselkedése. Míg a szélsőségesen nagy méretű tallium(I) gyengén kötődik a ligandumhoz, s annak fotofizikai jellemzőit kevésbé befolyásolja, a sokkal jobban illeszkedő tallium(III) erőteljes hatást gyakorol az abszorpciós és emissziós színeképre. Ugyanakkor az előbbi esetben a fotoindukált LMCT reakció sokkal hatékonyabb – valószínűleg az elsődleges termékek hátráltatott rekombinációja következtében.

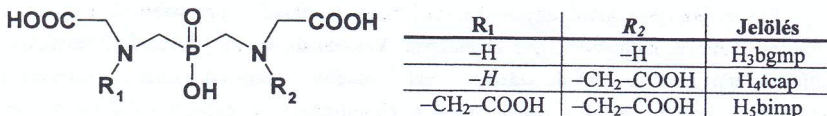
A munka az OTKA T035137 támogatásával készült.

Az N_2N',N'' - trisz-(karboximetil-aminometil)-foszfinsav előállítása és komplexképző sajátosságai

Pál Róbert, Brücher Ernő, Kálmán Ferenc, Király Róbert, Tircsó Gyula*

*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010, Debrecen Egyetem tér 1.
P.f.: 21.*

Az elmúlt két évtizedben jelentősen nőtt a lantanoida(III)ionok (Ln^{3+}) poliaminopolikarboxilát és polifoszfónát komplexei iránt az érdeklődés, eredményes orvosi és biológiai felhasználásuk miatt. Így módon szükségessé vált új komplexképzők „tervezése” és ezek viselkedésének, komplexeik termodinamikai ill. kinetikai stabilitásának feltérképezése is. A korábban vizsgált két rokon vegyület a bisz-(iminodiacetátó-N-metil)-foszfinsav (H_3bimp) és a bisz-(glicinátó-N-metil)-foszfinsav (H_3bgmp) volt. Az általam előállított és vizsgált komplexképző, az N_2N',N'' - trisz-(karboximetil-aminometil)-foszfinsav (H_4tcap), átmenetet képez a fent említett két komplexképző között az acetátcsoportok száma tekintetében. A ligandum $Cu(II)$ -, $Zn(II)$ - és néhány $Ln(III)$ -komplexének egyensúlyi viselkedésének megismerését tűztük ki célul. A komplexképzők szerkezeti képlete:



A ligandum protonálódási állandóit pH-potenciometriásan határoztuk meg 1,0 M Me_4NCl ionerősség mellett. A titrálási adatokból a PSEQUAD programmal számítottuk a protonálódási és a komplexek esetében a stabilitási állandókat.

Vizsgálatainkból kiderült, hogy a H_4tcap ligandum köztes állapotot mutat összbázicitás ($\Sigma \log K_1^H$) tekintetében a másik két ligandumhoz képest, így a kialakuló komplexek stabilitása is a két, korábban már vizsgált ligandum komplexeinek stabilitási állandója közé esik.

A H_3bimp ligandum készségesen képez 2:1 (M:L) arányú részecskéket, viszont a H_3bgmp ligandum a kevesebb funkciós csoportja miatt ML_2 összetételű komplexeket is képez. A H_4tcap komplexképző az elvárásainknak megfelelően nem képez kétmagvú M_2L komplexeket, az ML_2 komplexek stabilitása pedig nagyobb mint azt a H_3bgmp esetében tapasztalták.

* A vizsgálatok az OTKA T038364 anyagi támogatásával készültek.

Tallium(I)- és tallium(III)-cianidok előállítása és szerkezeti jellemzése

Nagy Péter^a, Tóth Imre^a, Györi Béla^a, Bényei Attila^b, Mikhail Maliarik^c, Andrey Ilyuhin^d
*^aDebreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, ^bFizikai-Kémiai Tanszék; IFM-
Department of Chemistry, Linköping University, Svédország^c; Institute of General and
Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moszkva, Oroszország^d*

A Tl(III)-cianid rendszerben, a Tl^{3+}/Tl^+ és $(CN)_2/CN^-$ redoxi potenciálok ismeretében várható redoxi reakció helyett, stabilis ciano-komplexek képződnek. A $Tl^{III}(CN)_n^{3-n}$ ($n=1-4$) összegképpel jellemezhető komplexeket NaCN és $Tl(ClO_4)_3$ reakciójával nyerhetjük a CN^-/Tl^{3+} arányt és/vagy a pH-t változtatva. Az egyensúlyi állandókból kiderül, hogy ezek a komplexek stabilisabbak az eddig ismert egyfogú ligandumok bármelyikének Tl(III)-al alkotott komplexeinél. A tallium-halogeno komplexek esetében egykristály röntgendiffrakciós és EXAFS vizsgálatok tisztázták, hogy az 1, 2, 5, 6 kloridot tartalmazó komplexek oktaéderes geometriájúak, míg a 3 és 4 kloridot tartalmazóak tetraéderesek. A tallium(III) mono- és dibromo-komplexek szintén oktaéderesek, míg a tribromo háromszög alapú bipiramisos, a tetrabromo pedig tetraéderes geometriájú.

Jelen munkánk célja a tallium(III) ciano-komplexek előállítása, a geometria és a koordinációs számok tisztázása. Tl_2O_3 vizes szuszpenziójába HCN-t kondenzáltatva, az erős keverés utáni oldódást követően nyert kristályról egykristály röntgendiffrakciós vizsgálata alapján az derült ki, hogy az nem más, mint a 100 éve Formmuller által előállított $Tl(CN)_2$ összetételű anyag, ami valóban az általa jósolt $Tl^I Tl^{III}(CN)_4$ képletű tetraéderes geometriájú vegyes cianid. Ha a fenti kristályosítási művelet során a HCN kondenzáltatást vizes hígítás, majd $70^\circ C$ -on való hosszú kevertetés követte Tl_2O_3 jelenlétében, akkor $Tl_2C_2O_4$ összetételű tallium(I)-oxalát kristályokat nyertünk. Előállítottuk a $KTl^{III}(CN)_4$ egykristályt is és meghatároztuk a szerkezetét.

Kísérleteket folytatunk $Tl^{III}(CN)_3$ előállítására. A vizes oldatban $CN^-/Tl^{3+}=3$ arány mellett képződő egyensúlyi elegyből etil-éterbe gyakorlatilag csak $Tl^{III}(CN)_3$ extrahálható, a komplex ^{205}Tl - és ^{13}C -NMR spektroszkópia segítségével egyértelműen azonosítható. Ha az éteres extrakciót szárítási lépés követi, akkor az ezt követő kristályosítás terméke a már említett $Tl^I Tl^{III}(CN)_4$, tehát redoxi reakció játszódik le. Ha a szárítási lépés elmarad, akkor egy (az elemi cella paraméterei alapján azt mondhatjuk, hogy nem ismert szerkezetű) új kristály növeszthető. A kristály hidrolitikus szempontból nagyon instabil, levegőn másodpercek alatt megbarnul, amit a Tl_2O_3 okoz. A kristály röntgendiffrakciós vizsgálata a bomlás miatt nehéz, jelenleg is dolgozunk a szerkezet meghatározásán.

Savak és anionjaik ciklodextrin-komplexei

*Csernák Orsolya, Barczáné Buvári Ágnes, Barcza Lajos
Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Szerveetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Munkánk során alifás karbonsavak és deprotonált formáik β -ciklodextrin zárványkomplexeinek stabilitási viszonyait vizsgáltuk. Alifás savaknál a zárványkompleképződés alárendeltebb, mint aromásoknál, ezt bizonyítják a talált meglehetősen kis stabilitási állandók. Általánosságban a protonált, töltés nélküli disszociálatlan sav stabilisabb komplexet képez, mint a jóval hidratáltabb anionforma, ami a ciklodextrin üregek hidrofób tulajdonságai alapján könnyen magyarázható. Az irodalomban az egyes formákat gyakran összekeverik, esetenként savnak feltüntetve a valójában deprotonált részecskéket.

Méréseket végeztünk az alifás dikarbonsavak homológ sorára vonatkozóan különböző sav – β -ciklodextrin arányánál az oxálsavtól az adipinsavig, kiegészítve a maleinsavval, a fumársavval, és egy szubsztituált malonsav-származékkal, a dietil-malonsavval. A képződő komplexek stabilitási állandóit pH-potenciometriás módszerrel határoztuk meg. A kapott értékeket spektrofotometriás mérésekkel támasztottuk alá.

A kapott eredmények azt mutatják, hogy alifás dikarbonsavaknál is legtöbb esetben a teljesen protonált forma képezi a legstabilisabb komplexet, de mérhető az egyszer protonált részecske lényegesen kisebb stabilitási állandója is. A teljesen deprotonált forma zárványkomplexe mindenképpen kevésbé stabilis, ennek megfelelően csak az adipinát, dietil-malonát, maleinát és fumarát esetében tudunk egy igen kis stabilitási állandót meghatározni, a többi esetben komplexképződés nem történt.

Kivételnek tűnik a maleinsav, melynél az egyszer protonált forma stabilisabb komplexet ad, mint maga a disszociálatlan sav. Ez azzal magyarázható, hogy monohidrogén-maleinát esetében intramolekuláris hidrogén-híd révén stabilis hattagú gyűrű alakul ki, s a ciklodextrin alkoholos hidroxilcsoportjai protondonorként kötik az aniont.

Bár többnyire 1:1 összetételű komplexek keletkeznek, a spektrofotometriás mérésekből kapott eredmények azt mutatták, hogy egyes esetekben terner komplex is képződik. Így a következő terner komplexeket találtuk: pH=1-nél metilnarancs-ciklodextrin-fumársav és metilnarancs-ciklodextrin-maleinsav; illetve pH=10.5-nél fenolftalein-ciklodextrin-fumarát, fenolftalein-ciklodextrin-glutarát és fenolftalein-ciklodextrin-malonát.

DTPA-bisz(amid) és –trisz(amid) származék ligandumok gadolínium(III), réz(II) és cink(II) komplexeinek egyensúlyi és kinetikai sajátságai

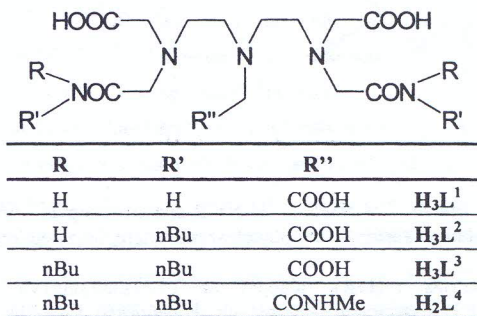
Jászberényi Zoltán^a, Brücher Ernő^a, Király Róbert^a, Hideg Kálmán^b, Kálai Tamás^b

^a *Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen, 4010*

^b *Pécsi Egyetem, Szerves és Gyógyszerészeti Kémiai Tanszék, Pécs, 7643*

A DTPA-bisz(metilamid) Gd^{3+} -komplexét kontrasztnövelő anyagként használják a mágneses rezonanciás képalkotásban (MRI). Az eredményes gyakorlati alkalmazás alapján több új DTPA-bisz(amid) származékot állítottak elő.

Az alkil szubsztituensek számának a komplexképzésre gyakorolt hatása vizsgálatára céljából állítottuk elő az alábbi DTPA-bisz- és trisz(amid) származékokat.



Meghatároztuk ezen ligandumok Gd^{3+} , Zn^{2+} és Cu^{2+} komplexeinek egyensúlyi tulajdonságait. Az irodalomban korábban közltekénel többféle részecske van Zn^{2+} és Cu^{2+} esetében. A keletkezett részecskék összetétele Gd^{3+} esetén: GdL , míg Zn^{2+} és Cu^{2+} esetében: ML , MHL és M_2L . A Cu^{2+} komplexek esetében tapasztaltuk az amid hidrogén disszociációját is. A stabilitási állandók határozottan nőnek az amid csoportban történő szubsztituensek számának növelésével, ami a ligandumok hasonló irányú bázicitás növekedésének a következménye. A kétmagvú Zn_2L és Cu_2L komplexek képződése miatt a ligandumok szelektivitása a Gd^{3+} -ra a Zn^{2+} és Cu^{2+} -ionokkal szemben kisebb mint az irodalomban csupán az 1:1 komplexek képződése alapján számított érték.

A GdL -komplexek és a Eu^{3+} -, Zn^{2+} - illetve Cu^{2+} -ionok közötti cserereakciók vizsgálata alapján a komplexek kinetikai stabilitásáról nyerünk információt. A cserereakciók a komplexek protonkatalizált disszociációjával valamint a fémionoknak a komplexen közvetlenül történő támadásával folynak le. A kinetikai stabilitás nő a szubsztituensek számának növekedésével és a bisz-bisz(butilamid) valamint a trisz(amid) inertebb, mint a $GdDTPA$.

A D-cukorsav és a nyálkasav vanádiumkötő sajátosságai

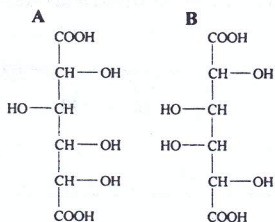
Dörnyei Ágnes^a, Jakusch Tamás^a, Forgó Péter^b, Kiss Tamás^a

^a Szegei Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440

^b Szegei Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

A vanádiumvegyületek inzulinutázó hatása a hetvenes évek vége óta ismert. Különböző monoszacharid-származékok szerkezetbarát alkotóik, illetve donorcsoportjaik kedvező elrendeződése révén alkalmasak lehetnek a vanádium különböző oxidációs állapotú ionjainak a szerkezetbe juttatására.

Méréseink során az oxovanádium(IV)-kation, illetve a vanádium(V)-oxoanion oldategyensúlyi viszonyait vizsgáltuk potenciometriásan egy diasztereomer aldársav párral: a D-cukorsavval (D-glükársavval) [A], valamint a nyálkasavval (galaktársavval) [B].



ESR-, UV-látható-, illetve ⁵¹V-NMR-, ¹H-NMR-spektroszkópiás mérések segítségével következtettünk az oldatban képződő komplexek szerkezetére, összetételére.

A potenciometriás mérések alapján az oxovanádium(IV) esetében mindkét ligandummal csak 1:1 összetételű komplexek képződését figyeltük meg. Elsősorban kétmagvú komplexek jelentek meg a rendszerben, és csak kis pH-n volt megfigyelhető egymagvú, monomer komplex, amit az ESR-mérések is alátámasztottak. Az oxovanádium(IV)-komplexek koordinációs szférájában karboxil-, alkoholos hidroxil-, illetve nagyobb pH-n alkoholátcsoportok találhatóak. A kétmagvú komplexek esetében pH-függő cisz-transz izomériát figyeltünk meg, illetve az ESR-spektrumok alapján pH-6 felett bisz-komplexek képződését is valószínűsítettük.

A vanádium(V)-oxoanionnal azt tapasztaltuk, hogy mindkét ligandummal változatos összetételű (M:L = 1:1, 2:2, 2:1, 3:2) és protonáltsági állapotú komplexek képződhetnek az oldatban. A D-cukorsav esetében a pH = 2 – 6 tartományban domináns (VO₂)₂LH_x (x = -2, -3) részecske összetételét az ⁵¹V-NMR-spektrumok kvantitatív kiértékelése, a potenciometriás mérések, valamint a fémfelesleg mellett felvett ⁵¹V-NMR-spektrumok is igazolták.

A méréseink azt bizonyították, hogy mindkét aldársav erősen köti a fémionokat (bár a D-cukorsav valamivel erősebben, mint a nyálkasav), így biológiai alkalmazásuk lehetséges.

A cukorsav és a nyálkasav Al(III)komplexeinek vizsgálata

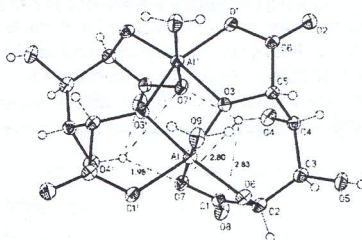
Lakatos Andrea¹, Roberta Bertani^{2,3}, Kiss Tamás¹, Alfonso Venzo³, Franco Benetollo³, Paolo Ganis³, Donata Favretto³

¹MTA Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, Szegedi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék 6701 Szeged, Pf. 440, ² Department of Chemical Processes of Engineering, University of Padova, Via F.Marzolo 9, Padova, Italy, ³ Institute of Molecular Science and Technology, CNR, Via F.Marzolo 1, Padova, Italy

A több potenciális O-donorcsoportot tartalmazó hidroxikarbonsavak fontos szerepet játszhatnak a toxikus Al(III)ion biospeciációjában, mivel az élőszervezetben igen elterjedtek és igen jó Al(III)kötők.

Munkánk célja két biológiai jelentőségű hidroxikarbonsav, a D-cukorsav (D-glükársav) és a nyálkasav (galaktársav) Al(III)komplexeinek oldategyensúlyi és szerkezeti jellemzése volt. Vizsgálatainkhoz pH-potenciometriás, NMR-spektroszkópiás és ESI-MS spektrometriás módszereket alkalmaztunk.

A potenciometriás eredmények, valamint az ESI-MS mérések alapján, mindkét rendszerben döntően dimer komplexek képződnek: az $[Al_2L_2H_4]^{2-}$ komplex és ennek protonált formái. Az $[Al_2L_2H_4]^{2-}$ részecske kitüntetett stabilitással bír és ez az egyetlen komplex 5-7 pH-tartományban. Az 1H és ^{13}C NMR spektrumok a dimer komplexek két szerkezeti izomerének (A és B) képződését mutatják. A D-cukorsav esetében az A izomer stabilitása a pH növekedésével csökken, és 5–7 pH-n a $[Al_2L_2H_4]^{2-}$ részecskének már csak a B izomere képződik, míg a nyálkasav esetében a komplexek protonáltságától függetlenül a két izomer ugyanolyan arányban van jelen. Az izomerekben kialakuló legvalószínűbb kötémódot DFT számításokkal határoztuk meg. A D-cukorsav esetén a $[Al_2L_2H_4]^{2-}$ komplex (B izomer) káliumsóját, $K_2[Al(LH_2)(H_2O)]_2 \cdot H_2O$, 6-os pH-jú oldatból kikristályosítottuk és röntgendiffrakciós módszerrel jellemeztük. A komplexben a két ligandum molekula hasonlóképpen koordinálódik (lásd az ábrát): a két karboxilcsoport mellett a deprotonált α -hidroxilcsoportok is részt vesznek a koordinációban, úgy, hogy az egyik hídként kapcsolódik.

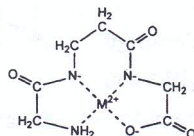


Csatolt kelátgyűrűk hatása a peptidok Cu(II), Ni(II) és Pd(II) komplexeinak termodinamikai stabilitására és spektrális paramétereire

Miskolczy Zsombor, Ágoston Csaba, Nagy Zoltán, Sóvágó Imre
 Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010, Debrecen

A természetben található peptidok túlnyomó többségét α -aminosavak építik fel, melyek komplexvegyületeikben csatolt öttagú kelátokat alakíthatnak ki. Ha egy peptidbe egy vagy több β -alanint építünk be, akkor vegyes öt- illetve hattagú kelátokat tartalmazó kötőmódok alakulhatnak ki.

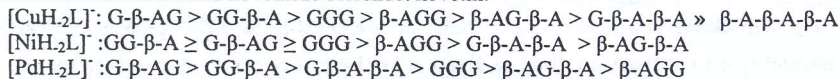
Az egy kelátgyűrű kialakítására képes aminosav-ligandumok esetén is megfigyelhető a kelátagszám stabilitást befolyásoló hatása. Az öttagú gyűrű stabilitása jelentősen nagyobb, mint a hattagúé. A peptidligandumokban a savamidcsoportok növelik a koordinációs lehetőségeket (amid-N, karbonil-O). Egyes fémionok elősegítik az amidcsoport deprotonálódását és ezáltal az amidnitrogén koordinációját, melynek eredményeképpen csatolt kelátgyűrűket tartalmazó komplexek keletkezhetnek.



Az irodalomban kisszámú közlemény foglalkozik a kelátagszám komplexképződésre gyakorolt hatásával a csatolt kelátgyűrűk kialakítására képes peptidligandumok esetén. A különböző kelátrendszereknek a termodinamikai stabilitása függ a fém ionméretétől valamint koordinációs geometriájától, ezért a kelátagszám hatását eltérő számban és szekvenciális helyen β -alanint tartalmazó di- illetve tripeptidek réz(II), nikkell(II), palládium(II) komplexeinak segítségével tanulmányoztuk.

A ligandumok protonálódási állandóit és a komplexek stabilitási állandóit pH-potenciometriás módszerrel határoztuk meg. A peptidok réz(II) komplexeit ESR, a nikkell(II) és a palládium(II) komplexeit NMR spektroszkópiás módszerekkel tanulmányoztuk.

A vizsgálatokból megállapítható, hogy az N-terminális β -alanint tartalmazó peptidok stabilitása jelentősen kisebb, mint a nem N-terminális β -alanint tartalmazó peptidké, ezzel ellentétben a vegyes öt- illetve hattagú kelátokat tartalmazó komplexek stabilisabbak mint a csak öttagú kelátokat tartalmazó rendszerek. A tripeptidrendszerekben mindhárom fémion esetén az $[MH_2L]^-$ összetételű, (NH_2, N^-, N^-, COO^-) koordinációjú részecske az uralkodó, ezek stabilitási állandói a következő sorrendet követik:



[1] D. Sanna, C.G. Ágoston, G. Micera and I. Sóvágó, Polyhedron 20 (2001) 3079.

[2] C.G. Ágoston, Z. Miskolczy, Z. Nagy and I. Sóvágó, Polyhedron (közlésre elfogadva)

A tiolát horgony-donorcsoport szerepe az organoón(IV)kation indukálta amid deprotonálódás során: az L-alanin-glicin és N-(2-mercapto-propionil)glicin dimetilón(IV)komplexeinek egyensúlyi és oldatszerkezetvizsgálata

Gajdáné Schrantz Krisztina^a, Jancsó Attila^b, Claudio Pettinari^c és Gajda Tamás^b

^a MTA-SZTE Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440

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

^c University of Camerino, Chemistry Department, Via S. Agostino I, Camerino, Macerata, Olaszország

Az organoón(IV) vegyületek viszonylag széleskörű ipari és mezőgazdasági felhasználásának következtében az elmúlt 40-50 évben feldúsultak környezetünkben, veszélyeztetve az élő szervezeteket, és bekerültek a humán táplálkozási láncba is. Ugyanakkor e rendkívül mérgező, de gyógyszerként való felhasználással is kecsegtető vegyületek biospeciációja alig ismert. A peptidek és proteinek jól ismert biológiai fémmegekötők, így kölcsönhatásuk az organoón(IV) kationokkal jelentős szerepet játszhat fiziológiás hatásuk mechanizmusában.

Jelen munkában pH-metriás és ¹H és ¹³C NMR módszerek segítségével összehasonlítottuk egy egyszerű dipeptid, az L-alanil-glicin (Ala-Gly), és tioanalógiájának, N-(2-merkaptopropionil)glicin (MPGly), koordinációs kémiai sajátosságait. Az Ala-Gly terminális aminocsoportjának cseréje tiolcsoportra (MPGly) a komplexképződési folyamatok megváltozását, a stabilitás jelentős növekedését eredményezte az AlaGly-hez képest, bár a képződött komplexek összetétele azonos. A savas pH-n képződő MLH és ML komplexekben a két ligandum koordinációs módja különböző. Az Ala-Gly fenti komplexeiben, hasonlóan a korábban tanulmányozott dipeptidekhez, monodentát karboxilát koordináció valósul meg, horgonydonorként szolgálva a pH 4–7 között lejátszódó fémion által indukált amid-deprotonálódás során. Az MPGly mindhárom képződő komplexé lassú ligandumcserével bír az NMR időskálán. Vizsgálataink szerint az MLH és ML komplexekben a ligandum a tiolát csoportján keresztül kötődik a fémionhoz, így az ebben a rendszerben is bekövetkező, és a trigonális bipiramis szerkezetű, {S⁻,N⁻,COO⁻} koordinációjú MLH₁ komplex kialakulásával járó, amid deprotonálódás során a tiolát játsza a horgony-donorcsoport szerepét. Eredményeink az első példáját adják annak, hogy a tiolát hatékonyan képes elősegíteni az amidcsoport organoón(IV) kationok által indukált deprotonálódását.

A bisz(metiliminodiacetáto)-foszfinsav, a bisz(metiliminodiacetáto)-hidroximetán és a metiliminodiacetáto-glicináto-foszfinát lantanoida(III)-komplexei fémioncsere reakcióinak kinetikája

Kálmán Ferenc, Brücher Ernő, Pál Róbert, Tircsó Gyula

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Az elmúlt 15 év során jelentősen megnőtt a Ln(III)-komplexek iránti érdeklődés az orvosi diagnosztika területén. A ritkaföldfémek kelátképző ligandumokkal alkotott komplexeinek *in vivo* alkalmazásai napjainkra igen sokrétűvé váltak.

A nyíltláncc poliamino-polikarbonsavak ritkaföldfémekkel alkotott komplexeinek egyensúlyi és kinetikai sajátosságait elég részletesen tanulmányozták. Ezzel szemben az aminopolifoszfinát és -polifoszfonát származékok komplexeivel aránylag keveset foglalkoztak. Tanszékünkön több láncközi foszfinát csoportot tartalmazó ligandumot szintetizáltak és elvégezték komplexeik egyensúlyi vizsgálatát, ezért célszerűnek látszott információt szerezni a komplexek kinetikai stabilitására vonatkozóan is. A vizsgált ligandumok a bisz(metiliminodiacetáto)-foszfinsav (BIMP), a hasonló felépítésű bisz(metiliminodiacetáto)-hidroximetán (HDPTA) és a metiliminodiacetáto-glicináto-foszfinát (TCAP) volt.

Vizsgáltuk a felsorolt ligandumok több ritkaföldfém-komplexének más ritkaföldfémekkel, illetve Cu^{2+} -ionnal lefolyó cserereakcióit. A kicserélődési reakciókat minden esetben a kicserélő fémion feleslege mellett hajtottuk végre, így biztosítva a pszeudoelsőrendű feltételt. Vizsgálatainkból kiderült, hogy a BIMP-komplexek esetében a komplex protonkatalizált disszociációján keresztül lefolyó cserereakción túl jelentős szerepe van a kicserélő fémion közvetlen támadásával lefolyó reakciónak is. Ezzel szemben a TCAP-komplexek esetében a fémion közvetlen támadásával lefolyó reakció szerepét nem lehetett kimutatni, melynek magyarázata lehet, hogy a TCAP ligandum egyik iminodiacetát csoportja helyén csak egy glicináto csoport található, így a támadó fém nem képes megfelelően koordinálódni a ligandumhoz.

A HDPTA-komplexek vizsgálata még folyamatban van, de várhatóan a fém közvetlen támadásával lefolyó reakcióútnak a szerepe kisebb lesz, mint a BIMP esetében, mivel kétmagvú komplexeik stabilitása kisebb.

A bisz(metiliminodiacetáto)foszfinsav és a bisz(metiliminodiacetáto)hidroximetán ligandumok komplexei oldatbeli szerkezetének összehasonlító tanulmányozása multinukleáris NMR spektroszkópia segítségével

Tircsó Gyula^a, Bányai István^b, Bényei Attila^b, Brücher Ernő^{a}, Király Róbert^a*

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, ^aSzervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, ^bFizikai Kémiai Tanszék, 4010, Debrecen, Egyetem tér 1, ^aPf.: 21 és ^bPf.: 7

A bisz(metiliminodiacetáto)hidroximetán (L^1) ligandum jól ismert komplexképző. A ligandum komplexképző sajátosságait több fémionnal is tanulmányozták, az Al^{3+} , $V^{III/IV/V}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ru^{II} és Bi^{3+} komplexek szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel igazolták. A közelmúltban részletesen tanulmányoztuk a szerkezetileg analóg bisz(metiliminodiacetáto)foszfinsav (L^2) és az L^1 ligandumok lantanoida(III) ionokkal képzett komplexei egyensúlyi viszonyait, mivel a komplexek leírása korántsem tűnt teljesnek. Az egyensúlyi modellt pH-potenciometriás, spektrofotometriás (Nd^{3+} és Eu^{3+}) és relaxometriás (Gd^{3+}) módszerekkel igazoltuk. A Ln^{3+} -komplexek oldatbeli szerkezetére csekély információ áll rendelkezésre. Y. Miyashita és munkatársai szerint az YbL^1 komplex nátrium sója ($Na_4[Yb_2(L^1)_2] \cdot 5,5H_2O$) szilárd állapotban dimer. Az oldatbeli szerkezet felderítésére egyszemélyes 1H -, ^{13}C -, az L^2 estében ^{31}P -NMR spektroszkópiás vizsgálatokon túl különböző kétdimenziós technikákat is segítségül hívtunk. A $K_4[Nd_2(L^1)_2(H_2O)_2] \cdot 14H_2O$ komplexet sikerült egykristály formában előállítani melynek szerkezete szintén dimer és a ligandumon kívül még egy-egy vízmolekula is található a belső koordinációs szférában.

Oldat fázisban az L^1 és L^2 ligandumok diamágneses fémionokkal (Zn^{2+} , La^{3+} és Lu^{3+}) képzett komplexeivel végzett NMR vizsgálatok meglepő eredményt hoztak. A spektrumok jelgazdagsága, és a jelek multiplicitása a La^{3+} - és a Lu^{3+} ionok esetében gyakorlatilag azonos, amiből arra következtetünk, hogy a komplexek szerkezete nagyon hasonló. Ugyanakkor eltérés tapasztalható a ligandumok Zn^{2+} -ionok komplexei esetén. Ennek magyarázatára még további vizsgálatok vannak folyamatban. Az LnL^1 ligandum esetében azonban nem találtunk bizonyítékot arra, hogy a részecske dimer formában lenne jelen az oldatban, míg a $La(L^2)^{2-}$ NMR spektrumának jelei a koncentráció növelésével szélesednek, sőt a jelek száma is nő, ami dimerizálódásra, illetve polimerizálódásra utal. Az NMR vizsgálatok alapján javaslatot teszünk a ligandumok komplexei szerkezetére

* A vizsgálatok az OTKA T035127 és OTKA T038364 anyagi támogatásával készültek

Hetero {N}-donoratomot tartalmazó hidroxi- és karbonsavszármazékok di-*terc*-butilón(IV) komplexeinek előállítása és szerkezetvizsgálata

Szorcsik Attila¹, Nagy László¹, Deák Andrea², Lorenzo Pellerito³,

¹SZTE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440.

²MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet, Röntgendiffrakciós Osztály, Budapest

³Instituto di Chimica Generale, Via Archirafi 26, 90123 Palermo, Italy

A SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén folyó bioszervetlen kémiai kutatások egyik területe az ón(IV)organikus kationok komplexeinek egyensúlyi- és szerkezetvizsgálata. Az irodalomból ismert, hogy bizonyos ónorganikus vegyületek antitumor aktivitással rendelkeznek. 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 (pikolinsav, nikotinsav, dipikolinsav) melyek biológiai aktivitással rendelkeznek.

Munkánk során nagyszámú karboxil-, hidroxi- és ezen funkciócsoportokat együttesen tartalmazó piridinszármazékok ¹Bu₂Sn(IV)komplexét állítottuk elő szilárd formában különböző mólarányok mellett.

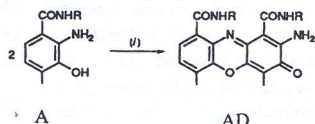
Célunk annak tanulmányozása volt, hogy e ligandumokkal képzett komplexekben, – összevetve a korábbi munkánk során előállított ²Bu₂Sn(IV)komplexekkel – a nagyobb térkitöltésű ¹Bu₂Sn(IV) csoport jelenléte hogyan befolyásolja a képződő komplexek szerkezetét. Választ vártunk arra, hogy e komplexekben a nitrogénatomhoz képest különböző helyzetben található donorcsoportok milyen hatással vannak a képződött komplexek szerkezetére.

A vegyületek óntartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg, amely alapján kiszámoltuk a komplexek összetételét. A ligandumok kötőhelyeit FtIR-spektroszkópiai módszerrel határoztuk meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a kialakult oligomer illetve polimer vegyületekben az ón centrumok közötti kapcsolat egyrészt karboxilát hidakon, másrészt ligandum hidakon keresztül valósul meg. A hidroxipiridinkomplexek színképeiben kis intenzitású jellemző νOH sáv jelentkezett a 3660–3670 cm⁻¹ tartományban, amit egyértelműen az Sn–OH kötés kialakulásához rendeltünk. Ezeket a spektrális információkat figyelembe véve, az ón(IV)organikus kation körül kialakult geometriát ¹¹⁹Sn Mössbauer-spektroszkópiai módszerrel határoztuk meg. A mért kvadrupólusfelhasadás (Δ) értékeket összehasonlítottuk az ún. pqs elmélet alapján számított értékekkel, melyekből a központi ónatom környezetére oktaédes (Oh) és trigonális bipiramisos (Tbp) szerkezeteket ajánlunk. A ²Bu₂Sn(IV)komplexekkel ellentétben (amelyekben az alkilcsoportok az axiális helyzetben található) a ¹Bu₂Sn(IV)komplexeknél a mért Δ értékek (2,16–2,84 mms⁻¹) alapján a nagyobb térkitöltésű *terc*-butilcsoportok főként ekvatoriális pozícióban találhatóak. Egy ¹Bu₂Sn(IV)²⁺ komplexet sikerült egykristályként előállítani. A röntgen-kristallográfias vizsgálat eredménye azt mutatta, hogy az ón(IV) központi atomok a komplexben síknégyzetes bipiramis geometriai környezetben helyezkednek el. A C–Sn–C kötésszög a pszeudodimer két egységében 133,45 illetve 136,90 fok volt. A rácsot hidrogénkötések stabilizálják, ahol a mért Sn...Sn kötés-távolság szokatlanul nagy, 790 pm-nek adódott.

2-Amino-fenol katalitikus oxidációja ferroxim(II) és dioxigén jelenlétében

Simándi Lászlóné és Simándi László
MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet

Kimutattuk, hogy a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Hdmg})_2(\text{MeIm})_2]$ komplex, röviden ferroxim(II), a fenoxazinon

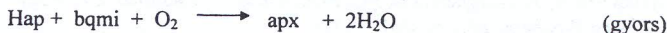
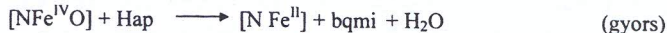
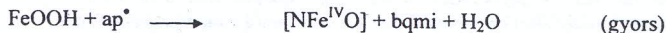
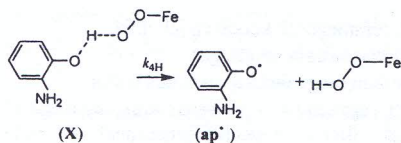
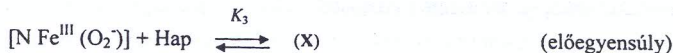


szintetáz enzim (*i*) funkcionális modelljeként működik. Az enzim az Aktinomicin D (*AD*) nevű természetes eredetű rákellenes szer bioszintézisének utolsó lépésében az *A* amino-fenol származék O_2 -nel végbemenő oxidációját irányítja ($\text{R} =$ gyűrűs pentapeptid). Ferroxim(II) jelenlétében a 2-amino-fenol (Hap) dioxigénnel katalitikusan oxidálható 2-amino-3*H*-fenoxazin-3-onná (apx), hasonlóan az enzimatis reakcióhoz.

Volumetriás és spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk a modellreakció kinetikáját és az alábbi sebességi egyenlet érvényességét állapítottuk meg:

$$V_{\text{in}} = k_4 [\text{X}] = \frac{k_4 K_2 K_3 [\text{O}_2] [\text{Hap}]_0 [\text{Fe}]_{\text{T}}}{1 + K_2 [\text{O}_2] (1 + K_3 [\text{Hap}]_{\text{T}})}$$

ahol $[\text{Fe}]_{\text{T}}$ a ferroxim(II) katalizátor teljes koncentrációja. A kinetikai viselkedés összhangban van az alábbi rövidített mechanizmussal ($\text{N} = \text{MeIm}$):



A k_4 sebességi állandóval jellemzett sebességmeghatározó lépés a fenolos H-atom átvitele a szuperoxo-vas(III) külső O-atomjára. Ezt alátámasztja a megfigyelt deutérium kinetikus izotópeffektus: $k_{4\text{H}}/k_{4\text{D}} = 2.63 \pm 0.10$, amely összhangban van az elméletileg várható értékkel. Az oxovas(IV) köztitermék fellépése a kísérleti sztöchiometria teljesüléséhez szükséges.

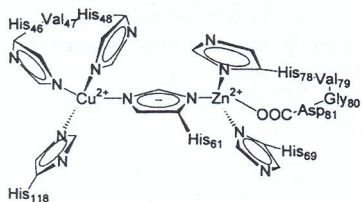
A Cu,Zn-SOD aktív centrumát modellező peptidek Cu(II)- és Zn(II)komplexei

Bóka Beáta^a, Nagy Zoltán^a, Sóvágó Imre^a, Alexandra Myari^b, Nick Hadjiliadis^b

^aDebreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 4010, Debrecen

^bUniversity of Ioannina, Department of Chemistry, Ioannina 45110, Greece

A szuperoxid-diszmutáz (SOD) enzimek fontos szerepet töltenek be az élő szervezetek oxidatív stressz elleni védelmében, a légzési folyamat során képződő igen reaktív köztitermek, a szuperoxid gyökianion (O₂⁻) vízzé és hidrogén-peroxiddá történő diszproporcionálódását katalizálják. Ezen enzimek egyik csoportja, a Cu,Zn-SOD-ok, melyek egyedülálló szerkezetűek: az aktív centrumban egy réz- és egy cinkiont imidazoláto-híd köt össze. További jellegzetesség, hogy a fémionokhoz a peptidszekvenciában egymáshoz közel elhelyezkedő aminosavak oldalláncbeli donorcsoportjai koordinálnak.



Az enzim modellezése során kétféle megközelítés lehetséges; egyrészt a fémion körüli geometria megvalósítása különböző poliimidazol vegyületekkel, másrészt a fehérjemolekulát modellezhetjük peptidekkel. Munkánk során az utóbbit alkalmaztuk, az enzimbéli szekvenciát tartalmazó peptidek, vagyis a HisValHis (rézkötőhely) és HisValGlyAsp (cinkkötőhely) tanulmányoztuk, mind szabad, mind terminuson védett formában. A Cu(II)- és Zn(II)komplexeket pH-potenciometriás, spektrofotometriás, ESR/NMR és CD spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk.

Főbb eredmények:

- Az enzimbéli aminosavszekvenciát kiugró fémmegkötő képesség jellemzi.
- A legfontosabb komplexekben makrokelát kialakulása lehetséges.
- A terminális aminosocsoport jelenléte alapvetően megváltoztatja a kötőmódot.
- Az aktív centrumbeli imidazolhíd szerepét vegyesligandumú rendszerek segítségével tanulmányoztuk. Az N-acetilhisztidinnel, illetve N-acetilhisztamminal képződő vegyeskomplexek nem rendelkeznek kiugró stabilitással, ami arra utal, hogy a többmagvú komplex kialakulásában a fehérje konformációjának a hatása a döntő.

1. A. Myari, G. Malandrinos, Y. Deligiannakis, J.C. Plakatouras, N. Hadjiliadis, Z. Nagy and I. Sóvágó, *J.Inorg.Biochem.*, **85**, 253-261 (2001)
2. A. Myari, G. Malandrinos, J.C. Plakatouras, N. Hadjiliadis and I. Sóvágó, *Bioinorg. Chem. and Appl.* (nyomdában)

Köszönetnyilvánítás: OTKA TS 040685

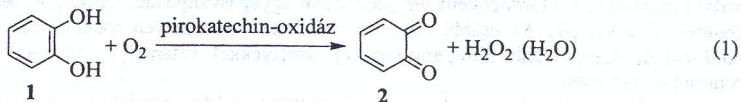
Nitrogén-donor ligandumokat tartalmazó pirokatechináto- és szemikinsonáto-réz(II) komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata pirokatechinek oxidációs reakcióiban

Kupán Ádám^a és Speier Gábor^{a,b}

^a Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

^b MTA Petrolkémiai Kutatócsoport, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

A pirokatechin oxidáz, a polifenol oxidázok csoportjába sorolható réztartalmú metalloenzim [1], mely a pirokatechin (1) oxidatív dehidrogénezését végzi a megfelelő *o*-kinonná (2) hidrogén-peroxid vagy víz keletkezése mellett (1).



Az utóbbi években az említett enzim számos szerkezeti és működési modelljét állították elő és vizsgálták különböző szempontok szerint [2]. Bernt Krebs és munkatársai eredményei alapján [3] tudjuk, hogy az aktív centrumban elhelyezkedő Cu koordinációs övezetében három hisztidin molekula helyezkedik el, a két réz centrumot pedig, OH-csoport kapcsolja össze.

Munkánk során, vegyes ligandumu pirokatechináto- és szemikinsonáto-Cu(II) komplexeket állítottunk elő, melyekben N-donor ligandumként hirido-tris-pirrazolil-borát származékokat alkalmaztunk. Az előállított vegyületek összetételét és szerkezetét elemanalízissel illetve spektroszkópiai módszerekkel (IR, UV-VIS, ESR) határoztuk meg.

Vizsgálataink azt mutatták, hogy az előállított komplexek mindegyike katalizálja a 3,-5-di-*terc*-butil-pirokatehin (DBCatH₂) oxidatív dehidrogénezését, termékként 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzokinont valamint H₂O₂-ot szolgáltatva. A reakció mechanizmusának kiderítése érdekében, részletes kinetikai vizsgálatokat végeztünk, a legjobb katalitikus aktivitást mutató K[Cu^{II}(B{3,5-Ph₂pZ}₃)(DBSQ)] komplexszel (ahol (B{3,5-Ph₂pZ}₃) = trisz-3,5-di-fenil-pirrazolil-borát és (DBSQ) = 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzozsemikinton). A reakció a klasszikus Michaelis- Menten kinetika szerint játszódik le, a kapott sebességi egyenlet az alábbiak szerint alakul $v_1 = (k_3 k_4 [\text{Cu}^{\text{II}}]^2 [\text{O}_2] [\text{DBCatH}_2]) / (k_3 + k_4 [\text{DBCatH}_2])$. A katalizátorra adódó másod rend a komplex dimerizálódását jelzi, ily módon az enzimátikus útnak megfelelő két réz centrumot tartalmazó forma lesz felelős a katalízisért, a sebesség meghatározó lépésben.

- [1] M. Trémolières, J. B. Bieth, *Phytochemistry*, **23**, 501 (1984)
- [2] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.*, **8**, 247 (2002)
- [3] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 183 (2002)

Enzimutánzó fémkomplexek immobilizálása porúsos anyagokon – szuperoxid dizmutáz aktivitás

Szilágyi István¹, Labádi Imre¹, Kiss Tamás¹, Pálinkó István² és Hernádi Klára³

¹ SZTE TTK Szerveetlen és Analitikai Kémia Tanszék, H-6720 Szeged, Dóm tér 7.

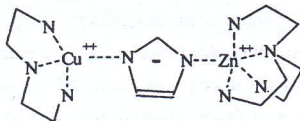
² SZTE TTK Szerves Kémia Tanszék, H-6720 Szeged, Dóm tér 8.

³ SZTE TTK Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék, H-6720 Szeged, Rerrich B. tér 1.

Szilárd hordozóra rögzített fémionok felhasználása katalizátorként a különböző ipari folyamatokban régóta ismert. Az így megvalósuló heterogén katalízis, bár kevésbé szelektív, számos előnnyel rendelkezik a homogén katalízissel szemben (pl. a reakciótermékek könnyebben elválaszthatóak a katalizátortól). Az előzőekhez hasonlóan, olyan heterogén katalizátorokat is alkalmaznak, amelyekben fémionok helyett fémkomplexeket rögzítenek szilárd hordozóhoz. Hordozóként leggyakrabban agyagásványokat, szilikagélt, fémoxidokat, zeolitot alkalmaznak. Az utóbbi évtizedben számos kutatóhelyen foglalkoznak különböző hordozókon immobilizált fémkomplexekkel, amelyekkel valamelyik metallo-enzim aktív centrumát utánozzák.

A fémkomplexek immobilizálása különböző módon történhet. Az egyik gyakran alkalmazott eljárás szerint a fémiont és a ligandumo(ka)t külön-külön juttatják be a hordozóba és a szilárd mátrixon belül játszódik le a komplex képződése (ship in a bottle szintézis). Ez a módszer kissé nehézkes olyan molekulák esetén (ilyen az általunk tanulmányozott vegyület is), amelyekben többféle ligandum szerepel, illetve többmagvú komplex keletkezését várjuk. Ekkor úgy járhatunk el, hogy a rögzíteni kívánt fémkomplexet előzetesen előállítjuk, s azt visszük be a mátrixba, illetve rögzítjük annak felületén.

Munkánk során vizsgáltunk egy potenciális SOD utánzó fémkomplex (réz(II)-dietyléntriámin- μ -imidazolátó-cink(II)-trisz-aminoetil-amin, lásd ábra)⁴, illetve immobilizált változatainak enzim aktivitását. A vizsgált molekulának, illetve montmorilloniton immobilizált változatának catalase aktivitása már ismert^{1,2}, SOD aktivitása viszont még nem.



Hordozóként szilikagélt és bentolítot használtunk. A szilikagélen elsősorban hidrogén-hidas kölcsönhatások, míg a bentoliton az ionsere-kapacitásnak megfelelő elektrosztatikus kölcsönhatások rögzítik a komplexet. A megkötődést IR spektrumok felvételével, a megkötött fémion tartalom atomabszorpciós mérésével illetve a nem kötődő fémion mennyiségének klasszikus analitikai módszerekkel való meghatározásával követtük. Ezután vizsgáltuk a fémkomplex, illetve rögzített változatainak SOD aktivitását a Riboflavin/NBT tesztreakción³ keresztül.

A kísérleti eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy mind a fémkomplex, mind a rögzített változatok SOD aktivitást mutatnak. Megállapíthatjuk azt is, hogy ez az aktivitás elmarad a természetes enzimétől. További célok között szerepel enzimutánzó komplex vegyületek rögzítése kovalens kötésen keresztül a szilárd hordozóhoz.

¹ K. Hernádi, D. Méhn, I. Labádi, I. Pálinkó, Gy. Bál, E. Sitkei, I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142 (2002) 85

² I. Labádi, I. Szilágyi, N.I. Jakab, K. Hernádi and I. Pálinkó, *Mater. Sci.*, (elfogadva publikálásra)

³ R.S. Dhindsa, P. Plumb-Dhindsa and T.A. Thorpe, *J. Experimental Botany*, 32 (1981) 93

⁴ M. Sato, S. Nagae, M. Uehara and J. Nakaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1661 (1984)

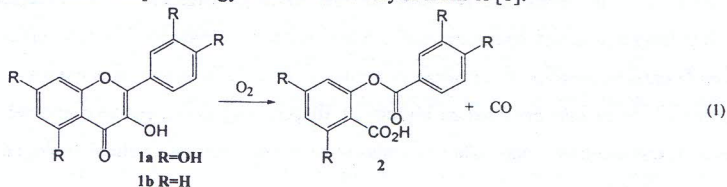
Kétmagvú ($\mu, \eta^2: \eta^2$ -peroxo)-réz(II)- és bisz-(μ -dioxo)-réz(III)-komplexek előállítása 1,3,6-triaza-ciklononán származékokkal, és reakciójuk flavonollal

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

^aMTA, Petrolkémiai Kutatócsoport, Veszprém

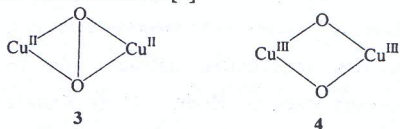
^bVeszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

Az oxigenáz enzimek által katalizált oxigénezési folyamatok fontos szerepet töltenek be a különböző szerves vegyületek biológiai lebontásában. Ebbe az enzimcsoportba tartozik a kvercetin 2,3-dioxigenáz is, amely a kvercetin (**1a**) gyűrűnyitási reakcióját katalizálja (1). Az enzimről kiderült, hogy az aktív centrumban található réz(II)-ion környezetében három hisztidin, egy karboxilát-csoport és egy vízmolekula helyezkedik el [1].



Az aktív centrumban található fém szerepe még nem teljesen tisztázott. Kérdéses többek között, hogy a folyamat első lépésében a szubsztrátum, vagy a dioxigén aktiválása történik-e?

Munkánk során **3** és **4** típusú réz-dioxigén-komplexekeket állítottunk elő 1,3,6-triaza-ciklononán N-szubsztituált származékaival [2].



Vizsgáltuk ezek reakcióját flavonollal (**1b**) és azt találtuk, hogy a gyűrűnyitás helyett a szubsztrátum megfelelő $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{fla})(\text{N}_3)$ komplexe jön létre, amely oxigénezési reakcióban O-benzoil-szalicilsav (**2**, $\text{R}=\text{H}$) réz(II)-komplexévé alakul át. Eredményeink alapján feltételezzük, hogy nem alakul ki oxo-, illetve peroxo-komplex, mielőtt a szubsztrátum koordinálódik az enzimből található fémhez, és a termék, mint azt a flavonollal végzett kísérletek során tapasztaltuk, a fém-szubsztrátum és dioxigén reakciójában keletkezik.

[1] F. Fusetti, K. H. Schröter, R. A. Steiner, et. al., *Structure*, **10** (2002) 259

[2] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young Jr., L. Que Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science*, **271** (1996) 1397

Nagy szelektivitású és aktivitású homogénkatalitikus hidrogénező katalizátorok

Gergely Ildikó és Bakos József

Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék
H-8201, Veszprém, Pf. 158
bakos@almos.vein.hu

Louis Pasteur 1848-ban, a borkősav egyik sóját mikroszkóp alatt vizsgálva, arra a következtetésre jutott, hogy a só alkotó molekulák kétfélék: az egyik „jobbkezes” a másik „balkezes”. Felismerte azt is, hogy az élet kémiája kitüntetett irányultságú, királis. Az irányultság a jobb kéz dominanciájától, a kagylók jobbkezesességén keresztül elvezet az emberi kémia érzékenységéig. A természetes aminosavak az L, a természetes cukrok a D sorozatba tartoznak és ez már önmagában kitüntetett állapot. Míg egyes enantiomereknél a különbség csak kiszimatolható, vagy ízelhető, másoknál a két enantiomer eltérő biológiai hatása akár végzetes is lehet.

Tehát a molekuláris kiralitás pontos szabályozása egyre fontosabb szerepet játszik a kémiában, az élő- és anyagtudományban. Az aszimmetrikus homogén katalízis az optikailag tiszta enantiomerek előállításának leghatékonyabb módszere. Az akirális fémkomplex kis mennyisége - optikailag aktív vegyülettel módosítva - királis információt hordoz, és visz át a katalitikus folyamatban keletkező termék nagy mennyiségére. A gyakorlat számára ideális katalizátorra a nagy aktivitás, szelektivitás, stabilitás, könnyen elérhető ligandum és enzimszerű sztereoszzelektivitás jellemző. Horner [1] és Knowles [2] korai felismerése elvezetett az enzimikus rendszereket megközelítő hatékonyságú hidrogénező katalizátorok kifejlesztéséhez.

Az előadásban, rövid történeti áttekintés után, néhány új generációhoz tartozó, kiemelkedő aktivitású és szelektivitású hidrogénező katalizátor kerül bemutatásra.

[1] L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034.

[2] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.

Kalcium karbonát és szén-dioxid $\text{RhCl}(\text{mTPPMS})_3$ -katalizált hidrogénezése vizes közegben

Jószai István és Joó Ferenc

Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1., Pf. 7.

A szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezése vizes közegben ígéretes kutatási terület, ahol az átmenetifémek vízoldható foszfin komplexeinek egész sorának alkalmazásával próbálkoztak már. Ezekben a rendszerekben csak akkor érhető el jelentős formiát képződés, ha az oldat valamilyen bázist tartalmaz, mely megköti a keletkező hangyasavat [1]. A kalcium karbonát, mint bázis hatását vizsgálva a szén-dioxid redukciójára azt találták, hogy a ruténium(II) és ródium(I) 3-szulfonil-difenilfoszfin komplexei, 372 és 262 ciklusszámmal katalizálták a mészkőpor vizes szuszpenziójának hidrogénezését [2].

Kutatásaink szerint a $\text{RhCl}(\text{mTPPMS})_3$ komplex katalizálja a szén-dioxid jelenlétében beoldódó szilárd kalcium karbonát (1) hidrogénezését vizes közegben, enyhe körülmények között (20-70°C, 10 bar teljes gáznyomás).



A (2) egyenlet szerint keletkező formiát képződési sebessége egyenes arányban változik a hőmérséklettel, a gáztér nyomásával és nagymértékben függ a CO_2/H_2 térfogataránytól. Az optimális fém-ligandum arányt négy foszfin koordinációja biztosítja. A formiát képződés kinetikai görbéinek karakterét különböző hőmérsékletek mellett a formiát képződési és bomlási folyamatainak egyensúlya határozza meg. Szobahőmérsékleten és 100 bar nyomás alatt a kiindulási kalcium karbonát teljes átalakulását tapasztaltuk. A keletkezett kalcium formiát, más bázisokhoz hasonlóan, egyfajta gyorsító szerepet tölt be a szén-dioxid hidrogénezésében, további formiát képződést indukálva.

[1] W. Leitner: *Angew. Chem.*, **1995**, 34, 2207-2221

[2] Ferenc Joó, Gábor Laurenczy, Levente Nádasdi and János Elek, *Chem. Commun.*, **1999**, 971-972

A kutatást az OTKA T043365 sz. pályázat keretében végeztük.

Epoxi-szteroidok szelektív gyűrűnyitási reakciója homogénkatalitikus karbonilezéssel

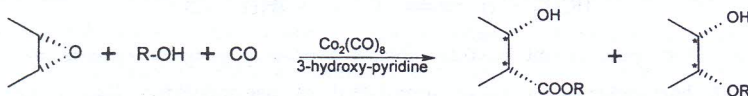
Balázs Attila, Benedek Csilla^a, Tőrös Szilárd

Veszprémi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, H- 8201 Veszprém, Pf. 158, Wartha V. u. 1
^aVám- és Pénzügyőrség Vegyvizsgáló Intézete, 1163 Budapest, Hősök fasora, 16-22.

A királis centrummal rendelkező szubsztrátumok sztereospecifikus nukleofil szubsztitúciós reakciói az aszimmetrikus katalízis igen jelentős és gyorsan fejlődő ágát képezik. Ilyen típusú átalakításokat sikeresen alkalmaztak epoxidok racém elegyeinek kinetikai rezolválásakor valamint optikailag egységes oxiránok enantioszelektív gyűrűnyitási reakcióiban [1,2]. Ez utóbbiak speciális esete a kobalt-katalizált, karbonilezési körülmények között végrehajtott szelektív származékképzés, melyről először Drent és munkatársai számoltak be egyszerű terminális epoxidokból kiindulva [3].

Homogénkatalitikus rendszerben korábban hatékonyan és szelektíven valósítottuk meg tetítetlen szteroidok hidroalkoxikarbonilezését [4].

A jelen előadás keretében nemterminális, optikailag tiszta epoxi-szteroidok kobalt-katalizált gyűrűnyitási reakciója kerül bemutatásra.



A kísérletileg meghatározott optimális reakciókörülmények alkalmazásával igen nagy regio szelektivitást értünk el, a keletkezett szteránvázis b-hidroxi-észterekre vonatkoztatott enantioszelektivitás minden esetben kiemelkedően magas. Az új, farmakológiailag potenciálisan aktív molekulák szerkezetének, abszolút konfigurációjának teljes körű meghatározása különböző NMR módszerek segítségével történt.

A munka az Országos Tudományos Kutatási Alap támogatásával valósult meg (OTKA T 034328).

- [1] Hinterding, K.; Jacobsen, E. N.; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2164.
- [2] Piotti, M. E.; Alper, H.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8484.
- [3] Drent, E.; Kragt, E.; *Eur. Pat. Appl.* 30. Mar. **1994**, 577206; *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 191517c;
- [4] Benedek Csilla; Prókai László; Tőrös Szilárd; Heil Bálint; *J. Mol. Cat. A: Chemical.* **2001**, *165*, 15.

Aromás aldehidek enantioszelektív pinakol kapcsolása króm(II)-aminosav-komplexek segítségével

Hajdu Csongor^a, Mona Anikó^a, Micskei Károly^a, Kiss-Szikszai Attila^b, Patonay Tamás^b

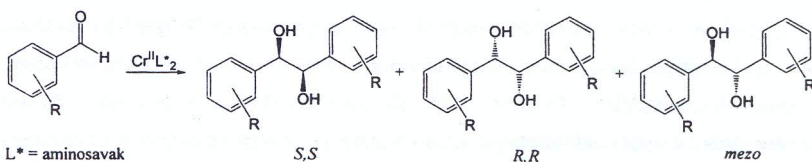
^a Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

^b Debreceni Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék

A szén-szén kötés aszimmetrikus kialakítása hosszú ideje kihívást jelent a szintetikus szerves kémiában. Oxovegyületek enantioszelektív pinakol kapcsolása sokáig megoldatlan probléma volt. Az első sikeres kísérleteket csak az elmúlt években közölték.

Korábbi munkáink során részletesen tanulmányoztuk különböző funkciós csoportok enantioszelektív átalakítását króm(II)komplexekkel semleges, vizes közegben. Megállapítottuk, hogy akirális ligandumok króm(II)komplexei szén-szén kötés kialakítására is alkalmasak, homo- és heterokapcsolási reakciókban egyaránt¹.

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy természetes aminosavakat alkalmazva



ligandumként aromás aldehidek igen jó konverzióval (>95%) kapcsolhatók 1,2-diolokká.

Mivel a keletkezett vicinális diolok két kiralitáscentrummal rendelkeznek, a termékben három diasztereomer jelenlétével kell számolnunk. Megállapítottuk, hogy az *R,R*-, *S,S*-, és *mezo*-forma aránya függ az alkalmazott aminosavtól és a szubsztrátumtól.

Az enzimek aktív centrumára emlékeztető szerkezettel rendelkező aminosavkomplexek ezekben a reakciókban nagy szubsztrátspecifikusságot mutatnak.

1. Micskei, K., Kiss-Szikszai A., Gyarmati, J., Hajdu, C., *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7711-7713.

Alumínium(III)komplexek hatásának vizsgálata a növényi glutamin-szintetáz enzimre

Kilyén Melinda^a, Fábíán Attila^b, Labádi Imre^a, Pécsváradi Attila^b, Kiss Tamás^{ac}

^aSZTE-TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

^bSZTE-TTK Növényélettani Tanszék, Szeged

^cMTA-SZTE Biokoordinációs Kémiai Kutatócsoport, Szeged

A toxikus Al(III) különböző enzimrendszerekre gyakorolt hatását számosan vizsgálták, de a megjelent közlemények eredményei igen ellentmondásosak. Az eltérések döntően annak tulajdoníthatók, hogy a biológiai, toxikológiai méréseknél különböző Al(III)-vegyületeket használtak, és az eredmények értékelésénél nem vették figyelembe, hogy az alumínium(III) milyen kémiai formában van jelen. A speciáció, azaz az adott kémiai forma ismerete viszont fontos, hiszen alapvetően az dönti el, hogy az adott körülmények között milyen az Al(III) biológiai hozzáférhetősége és így aktivitása.

A glutamin-szintetáz enzim (GS, EC 6.3.1.2) aktivitása és a speciáció közötti összefüggések felderítése érdekében ismert részecske-eloszlású Al(III)-ligandum (oxálsav, malonsav, borostyánkősav, tejsav, imino-diecetsav nitrilo-triecetsav, a nitrilo-triecetsav monofoszfónát-származéka és az etiléndiamin-tetraecetsav) rendszerek hatását tanulmányoztuk fiziológias körülmények között a glutamin-szintetáz enzimre. A GS enzimet búzából (*Triticum aestivum* L. cv. Jubilejnaja 50) nyertük ki. A különböző Al(III)-komplexek hatását vizsgáltuk mind a levélre, mind a gyökérre. Az enzimaktivitás mérése *in vitro* körülmények között spektrofotometriásan történt [1].

A ligandumok Al(III) komplexei a GS enzimre gyakorolt hatásuk alapján csoportokba sorolhatók. A nitrogén donoratomot tartalmazó ligandumok Al(III)komplexei mutattak nagyobb aktivitást, növelték mind a gyökérben, mind a levélben az enzim aktivitását, kiemelkedő hatást figyeltünk meg a N-tartalmú ligandumok komplexeinél.

[1] D. Rhodes, G.A. Rendon, G.R. Stewart, *Planta*, **125**, 201-211 (1975)

Pb(II) és Cd(II) toxikus nehézfémionok kölcsönhatása hidroxámsavakkal

Bátka Dávid és Farkas Etelka

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A vizsgálatunk alapját az ólom(II)-, és a kadmium(II)ionok hidroxámsav komplexei képezték. Mindkét fém a toxikus nehézfémek közé sorolható, ismert esszenciális szerepük nincs. Mivel napjainkban nagy mennyiségben kerültek szennyezésként a környezetbe, majd onnan a szervezetbe jutva akumulálódnak, szükség van olyan módszerekre, amelyek révén ezen nehézfémionok a szervezetből szelektíven komplexbe kötve kivonhatóak. Ez is motiválta a Pb(II)-, és Cd(II)-hidroxámsav rendszerek tanulmányozását. A sziderofórok egy csoportja hidroxámsav típusú. A sziderofórok a szervezetben a vas(III)ion felvételét, megkötését és szállítását végzik azáltal, hogy a vas(III)iont szelektíven komplexbe kötik. A hidroxámsav-alapú sziderofórok egyik, a természetben is előforduló képviselőjét, a desferrioxamin B-t (DFB) ma a Desferal gyógyszer hatóanyagaként használják a Fe(III) felesleg és az Al(III) szervezetből való kivonására. Vizsgálatunk során tanulmányoztuk azt is, hogy ezen DFB ligandum milyen stabilis komplexet képez a toxikus ólom(II)- és kadmium(II)ionokkal. Tekintettel az irodalmi előzmények gyakorlatilag teljes hiányára, vizsgálatainkba a Pb(II)- és Cd(II)-monohidroxámsav és -dihidroxámsav rendszereket is bevontunk. Célunk volt azon legfontosabb tényezők felderítése, melyek e fémionok és a hidroxámsavak közötti kölcsönhatást befolyásolják. Ennek érdekében tanulmányoztuk a hidroxámsavcsoportozó kapcsolódó szubsztituensek hatását, majd a dihidroxámsavakkal végzett mérésekkel a funkciós csoportok közötti összekötő lánc szerkezetének befolyásoló hatását. Mindezen eredmények ismeretében a trihidroxámsav DFB-vel végeztünk méréseket. A komplexek vizsgálatához elsősorban pH-potenciometriás, $^1\text{H-NMR}$, 2D-NMR és ESI-MS módszereket használtunk.

Eredményeink szerint a Pb(II) és a hidroxámsavak közötti kölcsönhatás kifejezetten erős, a képződött komplexek stabilitása gyakorlatilag megközelíti a Cu(II)-hidroxámsav komplexekét. A Cd(II)ionnal a kölcsönhatás meglehetősen gyenge.

A munka az OTKA T 034674 pályázat anyagi támogatásával készült

Az oxovanádium(IV) kölcsönhatása transferrinnel

Jakusch Tamás, Kiss Tamás

MTA Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,

Szeged Pf. 440

A vanádium inzulinutánzó hatásának felfedezése óta intenzív kutatómunka folyik nemcsak újabb és újabb komplexek előállítására érdekében, hanem a vanádium kémiai viselkedésének felderítésére a transzportfolyamatok során, valamint az izom- és zsírsejtekben, ahol a vanádium valószínűsíthetően kifejti fiziológiai hatását. Az inzulinmimetikus oxovanádium(IV)-vegyületeknek a vérben található kis molekulatömegű komplexképzőkkel (citrát, laktát, foszfát, oxalát) való kölcsönhatását korábban kiterjedten vizsgálták. [1]

A vér nagy molekulatömegű komponensei közül a transferrin (TF) és az albumin (HSA) jöhetnek számba, mint potenciális VO(IV) kötőhelyek. Egy ESR vizsgálaton alapuló közlemény [2] a $K(\text{VO-TF})/K(\text{VO-HSA})$ arányt ~6-nak találja, ami alapján a vérben főleg a HSA-hoz kellene kötődnie lévén a $c_{\text{HSA}}/c_{\text{TF}} \sim 11$. Azonban ioncsere-kromatográfiai eredmények [2] ennek ellenkezőjét támasztják alá. A felmerült ellentmondás feloldására a VO(IV)-HSA illetve VO(IV)-TF stabilitási állandóinak meghatározását tűztük ki célul. Jelen előadásban az utóbbival kapcsolatos eredményekről számolok be.

ESR- és UV-spektroszkópiás mérések alapján a $\log \beta_{\text{látsz}}(\text{VOapoTF}) \sim 14$ (pH=7,5, $c_{\text{HCO}_3^-} = 0,025$ M) adódott, ami jó egyezésben van a korábban a fémionok savassága illetve a TF-nel képzett komplexeiknek stabilitási állandói közötti megállapított lineáris összefüggés [3] alapján becsült értékkel (13,2±1,6). Ezen állandó ismeretében a vanádium(IV) megoszlása az eredeti hordozó ligandum és a vér nagy illetve kis molekulatömegű komponensei között pontosabban számítható.

[1] Kiss Erzsébet: "Inzulinutánzó komplexek VO(IV)komplexek kölcsönhatásai", doktori (PhD) értekezés, KLTE, Debrecen (1999)

[2] N.D. Chasteen, J.K. Grady, C.E. Holloway, *Inorg. Chem.*, **25**, 2754–2760 (1986)

[3] K. De Cremer K, M. Van Hulle, C. Chery, R. Cornelis, K. Strijckmans, R. Dams, N. Lameire, R. Vanholder, *J. Biol. Inorg. Chem.* **7**, 884–890 (2002)

[4] H Sun, M.C. Cox, H. Li, J.P. Sadler, *Struct. & Bonding*, **88**, 71–102, (1997)

A dioxigén biomimetikus aktiválása dioximátovas(II) komplexekkel

*May Zoltán, Párkányi László és Simándi László
MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet,
1525 Budapest, Pf. 17*

Előállítottuk az $R[N=C(CH_3)C(CH_3)=NOH]_2$ ligandumok $[Fe(Hdmed)^+]$, $[Fe(Hdmpd)^+]$ és $[Fe(Hdmdt)^+]$ összetételű vas(II)komplexeit, ahol R ebben a sorrendben CH_2CH_2 ; $CH_2CH_2CH_2$; ill. $CH_2CH_2NHCH_2CH_2$. A komplexek szerkezetét elemanalízis és röntgendiffrakció segítségével jellemeztük.

Az új vaskomplexek katalitikusan aktiválják a dioxigént katecholáz típusú biomimetikus reakciókban. Részletesen vizsgáltuk a 3,5-di-terc-butil-pirokatechin (H_2dtbc) oxidációjának kinetikáját és megállapítottuk a kinetikai egyenletet.

A kinetikai mérések eredményei szerint a katalitikus oxidáció aktív közbenső terméke a vaskomplexet, a szubsztrátumot és a dioxigént tartalmazó terner komplex. A sebességmeghatározó lépésben ez a komplex elektronátvitellel szemikininon gyökanionná alakul, amely tovább oxidálódik o-kinonná.

A reakció sebességét bázikus adalékok (trietil-amin, protonszivacs) jelentősen növelik. Ennek valószínű oka, hogy a bázisok hatására a szubsztrátummal képződő vegyeskomplex koncentrációja megnő.

Makrociklus alapú királis szelektorok alkalmazása optikailag aktív aminosav származékok elválasztására

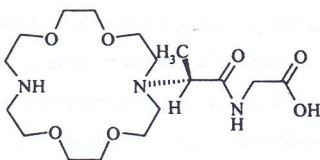
Iványi Tímea¹, Lázár István¹, Yvan Vander Heyden², D.L. Massart²

¹Debreceni Egyetem TTK, Szervetlen és Analitikai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1,

²Vrije Universiteit Brussel, Department of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Laarbeeklaan 103, B-1090 Brussels, Belgium

A gyógyszeripar fontos alapanyagai a szerves aminok és származékaik királis szeparációja mind a HPLC, mind a kapilláris elektroforézis területét foglalkoztatják. A legelterjedtebben használt királis szelektorok, a ciklodextrinek mellett más makrociklus alapú molekulákat is elterjedten alkalmaznak erre a célra. A megfelelő üregmérettel rendelkező és gyűrűjükben vagy oldalláncukban királis centrumot tartalmazó makrociklusos vegyületek, pl. „18-korona-6” alapú származékok, a szilikagél állófázisba beépítve (HPLC, CEC), vagy puffer adalékként (CE) használva önmagukban is eredményezhetnek szeparációt. Az elválasztás alapja a makrociklus és az aminoszármazék közötti *host-guest* komplexképződés, amelyet mind a makrociklus, mind pedig az aminoszármazék kémiai szerkezete befolyásol. Kiralítás centrum hiányában vagy szerkezeti problémák miatt a makrociklus alapú szelektorok önmagukban nem eredményeznek szeparációt, de együttesen alkalmazva ciklodextrinnel, annak elválasztásra gyakorolt hatását erősíthetik, akár elválasztást indukálva.

Munkánk során oldalláncában királis centrumot tartalmazó 1,4,7,10-tetraoxa-7,16-diazaciklooktadekán származék racém módosulatát és tiszta *R*-enantiomerjét állítottuk elő és azok néhány aminosav származék királis szeparációjára gyakorolt hatását vizsgáltuk kapilláris elektroforézis technikával.



1. ábra Az előállított és vizsgált 1,4,7,10-tetraoxa-7,16-diazaciklooktadekán származék

Köszönetnyilvánítás: A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T 032100), valamint a Flemish-Hungarin Bilateral Scientific and Technological Cooperation (Project ID No. VLW80-BIL 01/23) támogatta.

Tömegspektrometria alkalmazása a komplexkémiaiában

Schlosser Gitta, Pollreisz Ferenc, Vékey Károly

MTA-Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Tömegspektrometriai Osztály, Budapest,

Pusztaszeri út 59-67., 1025, e-mail: schlosser@chemres.hu

A komplexkémiai kutatásokban a tömegspektrometria az elmúlt években nagy szerephez jutott. Áttörő jelentőségű volt az electrospray ionizáció kifejlesztése, amelynek során a vizsgálandó minta oldatát elektromos térben történő porlasztással ionizálják. Ez a technika egyike azon kevés lágy ionizációs módszereknek, amelynek segítségével gyenge másodlagos kötésekkel összetartott komplexek oldatfázisból közvetlenül gázfázisba vihetők, így sérülés nélkül ionizálhatók. Az electrospray ionizációs tömegspektrometria rendkívül széles körben alkalmazható. Lehetőséget biztosít többek között szervetlen komplexek, szolvatált fémionok, host-guest komplexek, fémionok szerves ligandumokkal képezett komplexeinek tanulmányozására, molekuláris asszociátumok és makromolekulás komplexek vizsgálatára. A tömegspektrometriás mérés során információt kaphatunk a komplexek molekulatömegéről, összetételéről, vagy akár egy komplexben található fémion oxidációs állapotáról. Speciális mérési módszerekkel molekuláris asszociátumok szerkezetét is tanulmányozhatjuk. Egyes esetekben tandem tömegspektrometriás kísérletek segítségével meghatározhatjuk egy fémion és szerves ligandumai közötti kötődés relatív stabilitását.

Előadásunkban néhány tipikus példát mutatunk be a tömegspektrometria komplexkémiai alkalmazásáról, és általunk újonnan kidolgozott tömegspektrometriás módszerekről. Ennek során kitérünk átmenetifémionok szerves ligandumokkal képezett komplexeinek vizsgálatára, királis aminosavklaszterek és szolvatált fémionok előállítására.

Köszönetnyilvánítás:

A munkát az OTKA támogatta (T 043538).

Az IR spektroszkópia alkalmazása gyökök szerkezetének meghatározására

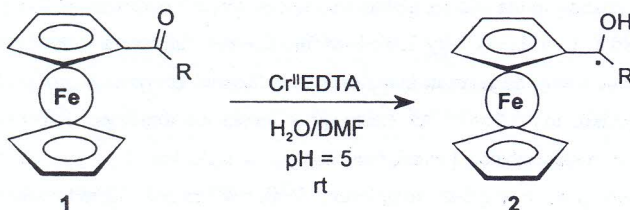
Micskei Károly^a, Hajdu Csongor^a, Zoran Ratković^b, Nagy István^c,

^a Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

^b Department of Chemistry, University of Kragujevac, Yugoslavia

^c Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

Az elmúlt években végzett kutatásaink eredményekét¹ megmutattuk, hogy változatos szerkezetű ferrocenilketonok **1** és Cr(II)komplexek reakcióiban nagy stabilitású ferrocenilketil gyökök **2** állíthatók elő. A stabil, de reaktív intermedierek várható szintetikus alkalmazása mellett reverzibilis elektontároló tulajdonságuk is figyelmet érdemel.



A paramágneses molekulák azonosítása, szerkezetének meghatározására gyakran egyedüli lehetőség az ESR-spektroszkópia. A módszer, bár nagy érzékenyséű detektora a párosítatlan elektronok állapotának, a teljes molekulaszervezetre nem specifikus.

Előállítottunk nagyszámú ferrocenilketil gyököt és megállapítottuk, hogy a párosítatlan elektron jelenléte a karbonilcsoport rezgési sávját jellemzően megváltoztatja. Részletesen elemeztük a megfelelő ketonok és alkoholok rezgési sávjaitól való eltérést és hasonlóságot. A kapott információk alapján javaslatot tettünk a szabad gyökök feltételezett szerkezetére.

1. Ratković, Z.; Somsák, L.; Micskei, K.; Zucchi, C.; Pályi, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-631*, 813-819.

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, Szerveetlen 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 leszámítható az ún. dielektromos veszteség (ϵ''), amelyből az ún. komplex permittivitási függvény

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

kiszámítható. $\epsilon^*(\nu)$ közvetlen függvénykapcsolatban áll azokkal a fluktuációkkal, amelyek a molekulák dipólusmomentumainak mozgása illetve a dipólusok között levő kölcsönhatások okoznak a mintában. Így a DRS alkalmas arra, hogy információkat szolgáltatson az elektrolitoldatokban jelenlevő részecskék szerkezetére és dinamikájára. Mivel az ionok hozzájárulása $\epsilon^*(\nu)$ -hoz sokkal kisebb, mint az ionpároké, a DRS (szerencsés esetben) alkalmas a különféle ionpár típusok megkülönböztetésére is. A DRS hátránya, hogy elektrolitoldatokban a teljes veszteségi függvény döntő hányadát a vezetőképességi hozzájárulás teheti ki, ami bizonyos esetekben megnehezíti az ϵ'' pontos meghatározását. Ez korlátozza a módszer alkalmazhatóságát nagyobb koncentrációjú elektrolitoldatokra. Az előadás során ennek a viszonylag új kísérleti módszernek az általános ismertetésén kívül illusztrációként be fogom mutatni a DRS néhány oldatkémiai alkalmazását tömény vizes elektrolitoldatra illetve biopolielektrolitok vizes oldataira.

Résztvevők

Ágoston Csaba	DE	16
Alexandra Myari	University of Ioannina, Görögország	22
Alfonso Venzo	CNR-IMST, Olaszország	15
Andrey Ilyuhin	RAS, Inst. of Gen. and Inorg. Chem.	11
Bakos József	VE	26
Balázs Attila	VE	28
Bányai István	DE	19
Baranyai Zsolt	DE	8
Barcza Lajos	ELTE	12
Barczáné Buvári Ágnes	ELTE	12
Bátka Dávid	DE	31
Benedek Csilla	VPVI	28
Bényei Attila	DE	11
Bényei Attila	DE	19
Bóka Beáta	DE	22
Brücher Ernő	DE	8, 10, 13, 18, 19
Claudio Pettinari	University of Camerino, Olaszország	17
Csernák Orsolya	ELTE	12
D.L. Massart	Vrije Universiteit Brussel, Belgium	34
Deák Andrea	KKKI	20
Donata Favretto	CNR-IMST, Olaszország	15
Dörnyei Ágnes	SZTE	14
Fábián Attila	SZTE	30
Farkas Etelka	DE	31
Forgó Péter	SZTE	14
Franco Benetollo	CNR-IMST, Olaszország	15
Gajda Tamás	SZTE	17
Gajdnáné Schrantz Krisztina	MTA-BSzK	17
Gergely Ildikó	VE	26
Glenn T. Hefter	Murdoch University, Ausztrália	37
Győri Béla	DE	11
Hajdu Csongor	DE	29, 36
Hernádi Klára	SZTE	24
Hideg Kálmán	PE	13
Horváth Ottó	VE	9
Huszánk Róbert	VE	9
Iványi Tímea	DE	8, 34
Jakusch Tamás	MTA-BSzK	14, 32
Jancsó Attila	SZTE	17
Jászberényi Zoltán	DE	13
Joó Ferenc	DE	27
Jószai István	DE	27
Kaizer József	MTA-PK	25
Kálai Tamás	PE	13
Kálmán Ferenc	DE	10
Kálmán Ferenc	DE	18
Kilyén Melinda	SZTE	30

Király Róbert	DE	8, 10, 13, 19
Kiss Tamás	SZTE, MTA-BSzK	14, 15, 24, 30, 32
Kiss-Szikszai Attila	DE	29
Kupán Ádám	VE	23
Labádi Imre	SZTE	24, 30
Lakatos Andrea	MTA-BSzK	15
Lázár István	DE	8, 34
Lorenzo Pellerito	University of Palermo, Olaszország	20
May Zoltán	KKKI	33
Micskei Károly	DE	29, 36
Mikhail Maliarik	Linköping University, Svédország	11
Miskolczy Zsombor	DE	16
Mona Anikó	DE	29
Nagy István	DE	36
Nagy László	SZTE	20
Nagy Péter	DE	11
Nagy Zoltán	DE	16
Nagy Zoltán	DE	22
Nick Hadjiliadis	University of Ioannina, Görögország	22
Pál Róbert	DE	10
Pál Róbert	DE	18
Pálinkó István	SZTE	24
Paolo Ganis	CNR-IMST, Olaszország	15
Pap József	VE	25
Párkányi László	KKKI	33
Patonay Tamás	DE	29
Pécsváradi Attila	SZTE	30
Peter M. May	Murdoch University, Ausztrália	37
Pollreisz Ferenc	KKKI	35
Richard Buchner	Universitaet Regensburg, Németország	37
Roberta Bertani	University of Padova, Olaszország	15
Schlosser Gitta	KKKI	35
Simándi László	KKKI	21, 33
Simándi Lászlóné	KKKI	21
Sipos Pál	SZTE	37
Sóvágó Imre	DE	16, 22
Speier Gábor	VE, MTA-PK	23, 25
Szilágyi István	SZTE	24
Szorcsik Attila	MTA-SzBK	20
Tircsó Gyula	DE	10
Tircsó Gyula	DE	18, 19
Tóth Imre	DE	11
Törös Szilárd	VE	28
Valicsek Zsolt	VE	9
Vékey Károly	KKKI	35
Yvan Vander Heyden	Vrije Universiteit Brussel, Belgium	34
Zoran Ratković	University of Kragujevac, Jugoszlávia	36