

XLI. Komplexkémiái Kollokvium

Az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottságának rendezvénye

Program és előadáskivonatok

2006. május 31-június 2. Mátrafüred

XLI. Komplexkémiai Kollokvium
2006. május 31-június 2, Mátrafüred

2006. május 31 (szerda)

- 14⁰⁰–14³⁰ Kerecsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (DE):
Fény derült a kén(IV) autooxidációjára
- 14³⁰–14⁵⁰ Lois Isabella, Hollóné Sitkei Eszter, Keresztury Gábor, Sajó István, Párkányi László, Besenyey Gábor (MTA KK)
A vízmentes Klóramin-T és társai
- 14⁵⁰–15¹⁰ Papp Gábor, Horváth H. Henrietta, Joó Ferenc (MTA-DE HKTK, DE)
Új „klasszikus” és „nem-klasszikus” Ru(II)-hidridek képződése és katalitikus tulajdonságai vizes oldatokban
- 15¹⁰–15³⁰ Kathó Ágnes, Molnár Julianna, Papp Gábor, Joó Ferenc (DE, MTA-DE HKTK)
NaI hatása a fahéjaldehid [$\{RuCl_2(mtppms)_2\}_2$] katalizálta kétfázisú hidrogénezésében

15³⁰–15⁵⁰ Kávészünet

- 15⁵⁰–16¹⁰ Buglyó Péter, Nagy Eszter Márta, Seprényi Ágnes, Farkas Etelka, Daniele Sanna (DE, University of Sassari)
Primer és szekunder tripeptid-hidroxámsavak fémion megkötése vizes oldatban
- 16¹⁰–16³⁰ Bátka Dávid, Csóka Hajnalka és Farkas Etelka (DE)
Az imidazolcsoport szerepe a vas(III) – hidroxamát kölcsönhatásban
- 16³⁰–16⁵⁰ Kálmán Ferenc, Király Róbert, Brücher Ernő (DE)
A szamárium(III)-etiléndiamin-N,N,N',N'-tetrametilén-foszfonát komplex egyensúlyi és kinetikai sajátosságai.
- 16⁵⁰–17¹⁰ Dörnyei Ágnes, Susana Marcão, João Costa Pessoa, Kiss Tamás (SZTE, SZTE-BKK, Instituto Superior Técnico, Lisboa)
Inzulinutázó oxovanádium(IV)komplexek kölcsönhatása sejtalkotó bioligandumokkal
- 17¹⁰–17³⁰ Horváth László, Enyedy Éva Anna, Kiss Tamás (SZTE)
Inzulinutázó cink(II) komplexek kölcsönhatása biomolekulákkal

Vacsora (18³⁰–19³⁰)

2006. június 1 (csütörtök)

- 8³⁰–9⁰⁰ Milan Melnik (Slovak Technical University)
Structural, Spectral and Magnetic Properties of Carboxylatocopper(II) Complexes – Cooperative Effects
- 9⁰⁰–9²⁰ Jakab Ida Noémi, Gyurcsik Béla, Gajda Tamás, Raskó Tamás, Kiss Antal (SZTE, SZTE-BSZK, SZBK)
Fémion-kötő peptidek tervezése, előállítása és vizsgálata - a Biborsav foszfatáz enzim aktív centrumának modellezése
- 9²⁰–9⁴⁰ Ösz Katalin, Nagy Zoltán, Jószai Viktória, Sóvágó Imre (DE)
CD spektroszkópiából nyerhető információ a réz(II)ion koordinációs módjaira és a hiszidinek közötti eloszlására a humán prion protein egy háromhisztidines szegmensében

9⁴⁰–10⁰⁰ Nagy Zoltán, Ősz Katalin, Sóvágó Imre, Chiara Damante, Giuseppe Pappalardo és Enrico Rizzarelli (DE, Universiti of Catania, CNR Institute of Biostructure and Bioimaging)
Az amiloid-β peptidfragmenseinek és vízoldható PEG-származékainak réz(II) és cink(II) komplexei

10⁰⁰–10²⁰ Kávészünet

10²⁰–10⁵⁰ Jozef Šima (Slovak Technical University)

Photoredox reactivity of ferric complexes with Schiff base ligands

10⁵⁰–11¹⁰ Szigyártó Imola Csilla és Simándi László (MTA KK)

Metalloenzim modellezés mangán(II) komplexszel

11¹⁰–11³⁰ Baráth Gábor, Speier Gábor és Kaizer József (PE, MTA-PE PTK)

Mangántartalmú kataláz enzimmodellek előállítása és vizsgálata

11³⁰–11⁵⁰ Szilágyi István, Qi Wang, Harri Lönnberg, Satu Mikkola, Labádi Imre, Kiss Tamás (MTA-SZTE BSZK, SZTE, University of Turku)

Dinukleotid mono- és trifoszfátok kölcsönhatása fémkomplexekkel

Ebéd

13²⁰–13⁴⁰ Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos (ELTE)

Új generációs ciklodextrinek komplexképzése

13⁴⁰–14⁰⁰ Kállay Csilla, Várnagy Katalin és Sóvágó Imre (DE)

A Cu,Zn-szuperoxid-diszmutáz enzim aktív centrumát modellező pentapeptidek réz(II)komplexeinek oldategyensúlyi vizsgálata

14⁰⁰–14²⁰ Paksi Zoltán, Jancsó Attila, Árus Dávid, Nagy V. Nóra, Rockenbauer Antal, Gajda Tamás (SZTE, MTA KK)

Az Ac-His-Lys-His-Lys-His-NH₂ peptid réz(II) és cink(II) komplexeinek egyensúlyi és oldatszerkezeti vizsgálata

14²⁰–14⁴⁰ Kolozsi András, Gyurcsik Béla, Gajda Tamás (SZTE)

Egy elágazó láncú hisztidin-tartalmú ligandum előállítása, proton, cink(II) és réz(II) komplexeinek vizsgálata

14⁴⁰–15⁰⁰ Kávészünet

15⁰⁰–15²⁰ Fodor Lajos, Lendvay György és Horváth Attila (PE, MTA KK)

Ru(bpy)₂(CN)₂ komplex spektroszkópiai tulajdonságainak, és azok oldószerfüggésének vizsgálata TDDFT/CPCM módszerrel

15²⁰–15⁴⁰ Csonka Róbert, Speier Gábor és Kaizer József (PE, MTA-PE PTK)

(Ketokarboxilato-) és (karboxilato)réz(II) komplexek előállítása és kataláz aktivitásának vizsgálata

15⁴⁰–16⁰⁰ Ganszky Ildikó, Speier Gábor és Kaizer József (PE, MTA-PE PTK)

Flavonol oxidatív dimerizációja Ce(IV) komplex segítségével

Fakultatív kirándulás (pl. gépkocsival a Sás-tóhoz)

Vacsora (19⁰⁰–)

2006. június 2. (péntek)

- 9⁰⁰-9³⁰ Princz Katalin és Labádi Imre (RTA Kémiai Intézet (Temesvár), SZTE)
Etilén- és propiléndiamin-tetrametilfoszfonsavak néhány lantanoida fémkomplexének előállítása, termikus és IR-spektroszkópiai vizsgálata
- 9³⁰-9⁵⁰ Emri József, Lente Gábor (DE)
Létezik-e ötös illetve hatos fém-fém kötés?
- 9⁵⁰-10¹⁰ Plánkáné Szabó Terézia, Nagy Nóra, Rockenbauer Antal, Szatmári Hajnalka (SZTE, MTA KK)
A réz(II)-L-DOPA egyensúlyi rendszer ESR-spektroszkópiai vizsgálata
- 10¹⁰-10³⁰ Nagy Nóra Veronika, Fülöp Ferenc, Tóth Gábor, Plánkáné Szabó Terézia, Rockenbauer Antal, Korecz László (MTA KK, SZTE)
Koordinációs módok és konformációs egyensúlyok kétdimenziós ESR spektroszkópiai vizsgálata aliciklusos β-aminosav származékok réz(II) komplexeinél
- 10³⁰-10⁵⁰ Gyurcsik Béla, Kolozsi András, Erik Larsen (SZTE, The Royal Veterinary and Agricultural University, Koppenhága)
As(III) megkötésére alkalmas ligandumok
- 10⁵⁰-11¹⁰ Kávészünet**
- 10⁵⁰-11¹⁰ Kaizer József, Lawrence Que, Jr. (MTA-PTK, University of Minnesota)
Fe(IV)O komplexek reaktivitása a szubsztituensek függvényében
- 11¹⁰-11³⁰ Fekete Marianna, Joó Ferenc (DE, MTA-DE HKTK)
Új Ru(II)- és Rh(I)-kARBÉN komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása allil-alkoholok redox izomerizációjában és hidrogénátviteli reakciókban
- 11³⁰-11⁵⁰ Simon Ottó Balázs, Sisak Attila (PE, MTA-PE PTK)
A HCFC-22 átalakítása ródiumpkomplexek jelenlétében
- 11⁵⁰-12¹⁰ Lente Gábor, Deák Szabina és Fábíán István (DE)
Fe^{III}(TAML) komplex reakciója hidrogén-peroxiddal

Ebéd

Eltávozás

Fény derült a kén(IV) autooxidációjára

Kerecsi Ildikó, Lente Gábor, Fábíán István
 Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
 e-mail: ifabian@delfin.unideb.hu

A kén(IV) vizesközegben lejátszódó autooxidációja több okból is az érdeklődés középpontjában áll.¹⁻³ Ennek a reakciónak meghatározó szerepe van a savas esők képződésében, füstgázok kénmentesítésében, a kén(IV) élelmiszeripari alkalmazásaiban stb. A reakciót az átmenetifém-ionok vizes oldatban jelentős mértékben katalizálják, de a fotokatalízisnek is meghatározó szerepe lehet.¹

Munkánk során behatóan tanulmányoztuk a kén(IV) fotokémiai autooxidációját erősen savas oldatban. A vas(II) jelenlétében végzett kísérletek jelentős mértékben hozzájárultak az alapreakció részleteinek megértéséhez. Az eredményeket összevetettük a cérium(III) és a jodidion által katalizált és fotoiniciált reakciókban észlelt kísérleti tapasztalatokkal is. Ezekhez a vizsgálatokhoz egy újonnan bevezetett kísérleti módszert alkalmaztunk: egy egyszerű diódasoros spektrofotométert használtunk fotokémiai reaktorként.⁴ Ennek a módszernek előnye, hogy esetenként a rutinszerűen végzett klasszikus fotokémiai kísérleteknél több információt szolgáltat a fotokémiaailag aktív rendszer sajátosságaira vonatkozóan.

Eredményeink szerint a kén(IV) közvetlen fotokémiai autooxidációja nem láncreakció.⁵ A teljes folyamatban a legfontosabb köztitermék a peroxomonoszulfát-ion, HSO_5^- , ami a kén(IV)-gyel egy gyors lépésben tovább alakul. Vas(II) jelenlétében a képződő HSO_5^- egy része a vas(II)-vel reagálva vas(III)-at képez. Emellett feltehetően a gerjesztett kén(IV) és a vas(II) között egy energiaátadási folyamat is lejátszódik.

A cérium(III) és a jodidion jelenlétében a fény elsődleges szerepe egy láncreakció iniciálása, a fény nem szükséges a láncreakció fenntartásához. Ez azt eredményezi, hogy a reakciók viszonylag gyorsak és a kvantumhasznosítási tényezők is nagyok. A kísérleti tapasztalatokat mindkét esetben olyan láncreakcióval értelmezzük, amikben a legfontosabb láncvivő köztitermékek a szulfitiongyök, a szulfátiongyök és a peroxomonoszulfátion-gyök. Ezeknek a reakciórendszereknek az egyik érdekes tulajdonsága, hogy a folyamatok az iniciáló fény besugárzását követően még viszonylag hosszan lejátszódnak. Ennek oka az, hogy a láncvivő gyökök csak viszonylag lassú lánczáró lépésekben vesznek részt.⁶

A kutatásokat a T042755 pályázat keretén belül az OTKA támogatta .

1. Brandt, C.; van Eldik, R. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 119.
2. Lente, G.; Fábíán, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 778.
3. Lente, G.; Fábíán, I. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4019.
4. Lente, G.; Espenson, J. H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, *163*, 249.
5. Kerecsi, I.; Lente, G.; Fábíán, I. *Dalton Trans.*, **2006**, 955.
6. Kerecsi, I.; Lente, G.; Fábíán, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4785.

A vízmentes Klóramin-T és társai

*Lois Isabella, Hollóné Sitkei Eszter, Keresztury Gábor, Sajó István, Párkányi László,
Besenyei Gábor
MTA Kémiai Kutatóközpont, Budapest*

Az *N*-klór-arénszulfonamidok sói alkalmas alapanyagok arénszulfonil-izocianátok katalitikus karbonilezéssel történő előállítására.^{1,2}



Kísérleteink során általában jobb hozamokat kaptunk, ha a kényelmesebben előállítható nátriumsók helyett a csak kerülő úton elkészíthető K-sókat használtuk alapanyagként. Mivel a szárított mintákról rögzített IR-felvételek a Na-sók esetében mindig jeleztek egy csekély, de következetesen megfigyelhető maradó víztartalmat, a hozamokkal kapcsolatos tapasztalatunkat azzal magyaráztuk, hogy a K-sók hatékonyabban vízmentesíthetők. Az irodalmi adatok szintén arra engedtek következtetni, hogy vízmentes Na-sók előállítása nem problémamentes feladat.

Az utóbbi időben végzett vizsgálataink azonban azt mutatták, hogy a Klóramin-B, a Klóramin-T, valamint K-analógjaik egyszerű módon vízmentessé tehetők. A Nujolban és Fluorolube-ban felvett IR-spektrumok mindkét kation esetében a kristályvíz maradék nélküli eltávolításáról tanúskodtak, ha a szárított anyagokból inert atmoszférában készítettük el a vizsgálati mintákat. Megfigyeltük azonban, hogy míg a káliumsók a vízmentes állapotot levegőn tárolva is megőrzik, addig a Na-sók a környezetből viszonylag gyorsan vizet vesznek fel, és a súlygyarapodás mértéke mind a benzolszulfonsav-, mind a *p*-toluolszulfonsav-származék esetében 1,5 mol H₂O/mol *N*-klór-vegyület.

A vízvesztés és a vízfelvétel folyamatát IR-spektroszkópai és porröntgen felvételekkel, valamint jodometriás titrálással követtük. Az IR-spektrumokon megfigyeltük, hogy a víztartalom változásával a $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$, valamint a $\nu_{\text{as}}\text{SN}$ sávok pozíciói is jelentősen módosulnak. Ez arra utal, hogy a hidrogénhidak kialakulása a szulfonilcsoport részvételével valósul meg. A porröntgenfelvételek szerint a Klóramin-B esetében a vízleadás-vízfelvétel szerkezeti szempontból is reverzibilis, azaz a rehidratáció után ugyanaz a szórási kép figyelhető meg, mint a vízleadást megelőzően. A Klóramin-T azonban a 3 leadott vízmolekula helyett csak 1,5 molekulát vesz vissza, ami a korábbtól eltérő kristályos fázis kialakulását eredményezi. Egykristálydiffrakciós úton meghatároztuk a [*p*-*t*-BuC₆H₄SO₂NCl]K molekulaszervezetét, mely a hasonló ismert szerkezetektől eltérően 1 molekula kristályvizet tartalmaz. Vízmentes sókból azonban ezidáig nem sikerült egykristályt növeszteni.

A nátrium- és káliumsók eltérő rehidratációs hajlama feltehetően a nátriumion kisebb méretével magyarázható, mely jelentős szterikus gátlást idéz elő, ha a fém koordinációs szféráját csak a viszonylag nagy méretű *N*-klór-szulfonamido-csoportokkal kell kitölteni. Vizsgálataink eredményei elősegíthetik e régóta ismert vegyületek biztonságos kezelését minden olyan reakcióban, melyek vízmentes sók alkalmazását igénylik.

1. G. Besenyei, S. Németh, L. I. Simándi: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1147-1148.

2. G. Besenyei, S. Németh, L. I. Simándi: *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, 62, 321-326.

Új „klasszikus” és „nem-klasszikus” Ru(II)-hidridek képződése és katalitikus tulajdonságai vizes oldatokban

Papp Gábor¹, Horváth H. Henrietta², Joó Ferenc^{1,2}

Korábban megállapítottuk, hogy a fahéjaldehid hidrogénezésében vizes-szerves kétfázisú rendszerben [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] katalizátort használva a H_2 -nyomásnak jelentős szerepe van [1]. A nyomás növelése a fahéjaldehid hidrogénezésére hasonló hatást vált ki, mint a pH emelése. Savas oldatokban a fahéjaldehid hidrogénezésében a katalitikusan aktív komplex a már ismert $[\text{RuHCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex; a szelektivitás megváltozását közepes nyomáson (5-10 bar) egy új hidrid kialakulása okozza amelyet $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ -nek azonosítottunk, ami egy klasszikus dihidrid.

A katalitikusan aktív hidridek szerkezetének felderítése érdekében megvizsgáltuk a [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] (+mtppps) és a H_2 között lejátszódó reakciót különböző pH-kon és H_2 -nyomás mellett, beleértve az egyes hidridféleségekhez tartozó T_1 és T_2 relaxációs időket [2]. Az eredmények azt mutatják, hogy a következő komplexek képződnek:

a: savas oldatban, 1 bar H_2 -nyomás alatt: $[\text{RuHCl}(\text{mtppps})_3]$ és [$\{\text{RuHCl}(\text{mtppps})_2\}_2$]

b: savas oldatban, közepes H_2 -nyomás alatt: *transz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$

c: lúgos oldatban, 1 bar H_2 -nyomás alatt: *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$

d: lúgos oldatban, közepes H_2 -nyomás alatt: *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppps})_3]$

Valószínűleg szintén ezek a komplexek alakulnak ki szilárd hordozóra rögzített [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] katalizátorból nagyobb H_2 -nyomás alatt; ezek a rögzített katalizátorok kiválóan alkalmasak alkinek, például difenil-acetilén katalitikus hidrogénezésére is Thales H-Cube[®] készülékben [3].

Köszönjük az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok anyagi támogatását (OTKA T043365).

[1] G. Papp, J. Elek, L. Nádasdi, G. Laurenczy, F. Joó, *Adv. Synth. Catal.*, **345** (2003)172-174.

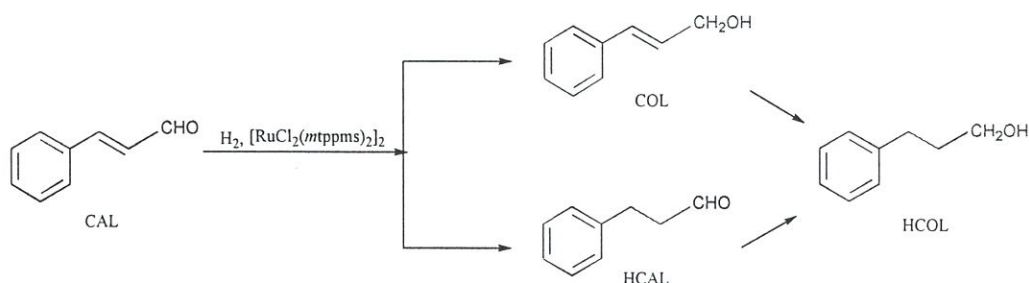
[2] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am Chem. Soc.* **110** (1988) 4126-4133.

[3] H. H. Horváth, G. Papp, Cs. Csajági, F. Joó, *Catal. Commun.*, közlésre beküldve.

NaI hatása a fahéjaldehid [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] katalizálta kétfázisú hidrogénezésében

Kathó Ágnes¹, Molnár Julianna¹, Papp Gábor², Joó Ferenc^{1,2}
¹Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Fizikai Kémiai Tanszék
²MTA-DE Homogén Katalízis Tanszéki Kutatócsoport

A vitaminokat valamint az illat- és ízanyagokat előállító ipari folyamatokban fontos lépés az intermediereként előállított α,β -telítetlen aldehidek allilalkoholokká való szelektív redukciója. Mind a heterogén, mind a homogén katalizált reakciók szelektivitásának vizsgálatára leggyakrabban a fahéjaldehidet választják modellként:



Korábban kimutattuk, hogy a fahéjaldehid hidrogénezhető [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] és *mtppps* vizes oldatának jelenlétében (*mtppps* = monoszulfonált-trifenilfoszfin). Atmoszférikus H_2 nyomáson szelektivitás nagymértékben függ a vizes fázis pH-jától: $\text{pH} < 4,5$ oldatokban a telített aldehid (HCAL) a fő termék, míg lúgos oldatban kizárólag fahéjalcohol (COL) képződik [1]. A nyomás növelésével savas oldatokban is az allilalkohol képződésének irányába lehet eltolni a reakciót [2]. Irodalmi utalást találtunk arra, hogy hasonló reakciókra a NaI is hatást gyakorol: a propionaldehid [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppts})_2\}_2$]-tal katalizált vizes közegű hidrogénezésének sebessége nő a só jelenlétében [3].

A címben jelzett folyamatot atmoszférikus H_2 nyomáson vizsgálva megállapítottuk, hogy a NaI gyakorlatilag nem befolyásolja a fahéjalcohol képződését, a $\text{C}=\text{C}$ kötés redukcióját azonban elősegíti. A hatás részben a telített aldehid hozamának növekedésében nyilvánul meg, részben pedig abban, hogy nemcsak a savas, de a semleges oldatokban is ez a vegyület a fő termék. Spektrofotometriás, pH-potenciometrius és NMR-mérésekkel arra is rámutattunk, hogy a $\text{pH} < 7$ oldatokban [$\text{RuHI}(\text{mtppps})_3$] képződik, amely aktívabb katalizátor a [$\text{RuHCl}(\text{mtppps})_3$]-nál.

A NaI savas oldatokban mutatkozó gyorsító hatása a H_2 nyomásának növelésével háttérbe szorul: már $p \sim 10$ bar nyomáson ugyanolyan minőségű és mennyiségű termékeket nyerhetünk akár jodidot, akár azonos mennyiségben kloridot tartalmaz az elegy ($\text{pH} = 4$). Meglepő azonban, hogy a NaI jelenlétében mért konverzió kisebb, mint amelyet atmoszférikus nyomáson kapunk. A különböző nyomásokon meghatározott termékeloszlás valamint az NMR mérésekkel azonosított hidridek alapján értelmeztük a jelenséget.

[1] F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: *Angew. Chem.* **1998**, 37, 969

[2] G. Papp, J. Elek, L. Nádasdi, G. Laurenczy, F. Joó: *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 172

[3] E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J-M Basset: *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 331

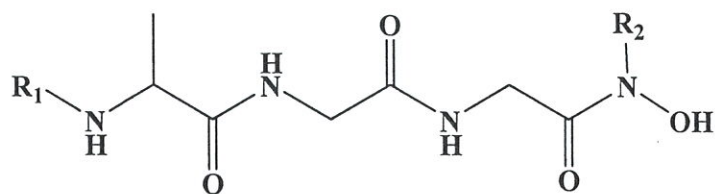
Köszönjük az OTKA támogatását (T 043 365).

Primer és szekunder tripeptid-hidroxámsavak fémion megkötése vizes oldatban

Buglyó Péter, Nagy Eszter Márta, Seprényi Ágnes, Farkas Etelka és Daniele Sanna
 Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
 Sassari Egyetem, Sassari, Olaszország
 e-mail: buglyo@delfin.unideb.hu

A peptidhidroxámsavak jelentős biológiai aktivitású vegyületek. Metalloenzim inhibíciós tulajdonságuk az enzim aktív centrumában található fémion és a hidroxamátcsoporthoz közti erős kölcsönhatáson alapul, míg a szubsztrátspecifikusságuk a peptidlánc változtatásával befolyásolható.

Az ezen a területen kezdett szisztematikus munka jelen fázisában – az egyszerű dipeptidhidroxámsavak vizsgálata után – négy, AlaGlyGly szekvenciájú tripeptid-hidroxámsavat állítottunk elő és Fe(III), Ni(II), Cu(II) illetve Zn(II) ionokkal való kölcsönhatásukat tanulmányoztuk pH-potenciometriás és spektrális (UV-látható, ESR) módszerekkel. Mivel bizonyos fémionokkal mind a peptidlánc, mind a hidroxámcsoporthoz közti nitrogénjei fontos szerepet játszhatnak a komplexképzésben, a vizsgálatokba a terminális aminocsoporton védett ($R_1 = Z$) illetve szekunder hidroxámsavakat ($R_2 = CH_3$) is bevontunk.



Eredményeink szerint a hard sajátságú vas(III) erősen kötődik a ligandumok hidroxamát csoportjaihoz a savas pH-tartományban, 1:1 -1:3 összetételű, [O,O] kötésmódú komplexeket képezve. Nikkel(II) esetén a nem védett ligandumok ($R_1 = H$) planáris, nagy stabilitású $[NH_2, N^-, N^-, N^-]$ vagy $[NH_2, N^-, N^-, O^-]$ kötésmódú ($R_2 = CH_3$ esetén) komplexeket alakítanak ki részben lassú folyamatok során, míg a terminális aminocsoporton védett ($R_1 = Z$) hidroxámsavakkal csak gyenge kölcsönhatás detektálható. A réz(II) hasonlóan viselkedik, de itt valamennyi ligandummal kimutatható hidroxamát [O,O] koordinációjú részecskék képződése is a komplexképzés kezdetén. Zn(II)ionnal – hasonlóan a korábban vizsgált dipeptid ligandumokhoz – [O,O] és $[NH_2, CO]$ koordinációjú kötési izomerek detektálhatók és nem mutatható ki a peptidcsoport(ok) deprotonálódása és koordinálódása nagyobb pH-n.

Köszönetnyilvánítás. A munka az OTKA (T 046366) támogatásával készült. BP köszönetet mond az MTA-nak a Bolyai János Kutatási Ösztöndíjért.

Az imidazolcsoport szerepe a vas(III) – hidroxamát kölcsönhatásban

*Bátka Dávid, Csóka Hajnalka és Farkas Etelka
Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
email: efarkas@delfin.klte.hu*

A vas(III)ion hidroxámsavcsoport tartalmú vegyületekkel maximálisan három hidroxamát kelátgyűrűt tartalmazó komplexeket képez. Ezen öttagú kelát kiemelkedő stabilitása az irodalomból már régről ismert. Az aminosavak, mint természetes vegyületek, hidroxámsav származékai a figyelem előterében vannak, a vas(III)ionnal képzett komplexeikre vonatkozóan több esetben megállapították, hogy e vegyületek hidroxámsavszerűen koordinálódnak.

A vas(III) – Hisztidinhidroxámsav (Hisha) rendszer viselkedése azonban ettől eltérően alakul. A komplexképződés hasonlóan számos hidroxámsavhoz ugyan már erősen savas közegben mono és bisz hidroxamát komplex kialakulásával indul, de ezt követően meglepően a harmadik hidroxamát már nem kapcsolódik a központi fémionhoz, a maximális ligandumszám még nagy ligandumfeleslegnél is kettőnek adódik. Az a feltételezés, hogy a két Hisha tridentét módon a fémionhoz koordinálódva telíti a vas(III)ion koordinációs helyeit, nem látszik helytállónak, mivel gyengés savas pH felett a titrálási görbék egy extra proton leszorítását mutatják. E tartományban a felvett UV-látható spektrumok is jelentősen eltérnek a hidroxamát komplexekre jellemzőektől. A kérdés tisztázása érdekében egyrészt ezen rendszerre további vizsgálatok (ESI-MS, oldatfázisú mágneses szuszceptibilitás mérések) készültek, a hidroxámsavcsoporttól különböző távolságban található imidazolcsoport a vas(III) – hidroxamát kölcsönhatásban játszott szerepének tisztázása érdekében három új molekula előállítására és vas(III) komplexeinek vizsgálata készült el. Ezen eredmények kerülnek bemutatásra az előadás keretein belül.

A munka az OTKA T 049612 pályázat anyagi támogatásával készült.

A samárium(III)-etiléndiamin-N,N,N',N'-tetrametilén-foszfónát komplex egyensúlyi és kinetikai sajátságai.

*Kálmán Ferenc, Király Róbert, Brücher Ernő
Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

A etiléndiamin-N,N,N',N'-tetrametilén-foszfónát (edtmp⁸⁻) ¹⁵³Sm-mal képzett komplexe a klinikai gyakorlatban elterjedten használt radiofarmakon a csontrákos betegek fájdalomcsillapításában. A ¹⁵³Sm transzportjának valamint a tumorsejtek által történő felvétele mechanizmusának megértésében szerepet játszhat a Sm(edtmp) komplex egyensúlyi és kinetikai viselkedésének ismerete.

Az irodalomban fellelhető lantanoida(III)-edtmp komplexek stabilitási állandó értékei igen nagy szórást mutatnak ($\log K_{\text{Sm(edtmp)}} = 14,44$ [1], $\log K_{\text{Ho(edtmp)}} = 20,20$ [2]), ami annak tulajdonítható, hogy a Ln(III)-edtmp komplexek oldatbeli viselkedése, különös tekintettel a protonált komplexek kis oldékonyságára, megnehezíti a stabilitási állandók meghatározását. Ennek elkerülésére a stabilitási állandók meghatározására, olyan kompetíciós reakciót alkalmaztunk, amely lehetővé tette a stabilitási állandó nagyobb pH-értékeknél történő meghatározását, elkerülendő a csapadékkiválást. A stabilitási állandó meghatározását Sm³⁺ és Cu²⁺ ionok közötti kompetícióval valósítottuk meg, citrát jelenlétében, 9,8–10,2 pH tartományban (25°C, 0,15 M NaCl). Az egyensúly beállása után, a mintákban jelenlevő Cu(edtmp) és Cu(citrát) komplexeket spektrofotometriás módszerrel detektáltuk 250-340 nm hullámhossz tartományban, majd az előzőleg meghatározott moláris abszorbancia valamint a Cu(edtmp), Cu(citrát) és Sm(citrát) komplexek stabilitási állandóinak felhasználásával, a PSEQUAD program segítségével számítottuk ki a Sm(edtmp) komplex stabilitási állandóját, ami 20,71(0,08)-nak adódott.

A Sm(edtmp) komplex kinetikai stabilitása jóval kisebb, mint az analóg Sm(edta) komplexé. A Sm(edtmp) és Cu²⁺-ion között lejátszódó kicserélődési reakció sebességét stopped-flow spektrofotometriás módszerrel 310 nm-en, 7–9 pH tartományban, citrát főlősleg jelenlétében tanulmányoztuk (25°C, 0,15 M NaCl). Az így kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei függetlenek a kicserélő fémion koncentrációjától, míg a reakció sebessége növekszik a H⁺-ion koncentrációjának növelésével:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_1[\text{H}^+] + k_2[\text{H}^+]^2$$

ahol $k_0 = (7.1 \pm 0.5)10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = (2.4 \pm 0.2)10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k_2 = (2.1 \pm 0.3)10^{13} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. A komplex disszociációjának felezési ideje 5,1 s, pH = 7,4-nél. A rövid felezési idő lehetővé teszi a ¹⁵³Sm adszorbciónak a csontba, a komplex disszociációját követően.

[1] Jarvis N.V. et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995,1411

[2] Ernestová M. et al., Croat. Chem. Acta, 2004,77,633

Inzulinutánzó oxovanádium(IV)komplexek kölcsönhatása sejtalkotó bioligandumokkal

Dörnyei Ágnes¹, Susana Marcão², João Costa Pessoa², Kiss Tamás^{1,3}

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

² *Centro Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal*

³ *MTA Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport
e-mail: dornyei@chem.u-szeged.hu*

A vanádiumvegyületek inzulinutánzó hatásának felfedezése óta világszerte számos vanádium(III/IV/V) komplexet szintetizáltak és találtak hatásosnak. In vitro ezek a vegyületek többféle módon is bejuthatnak a sejtbe, akár passzív diffúzió révén is; míg szájon át szedve ligandumcsere, valamint redoxi reakciókban vesznek részt a szervezetben lévő sejten kívüli és sejtalkotó bioligandumokkal. Kutatócsoportunk korábban már tanulmányozta, hogy egyes potenciális inzulinutánzó oxovanádium(IV)komplexek milyen kölcsönhatásba lépnek a vérszérum kis és nagy molekulatömegű alkotóival. Míg a komplexek sejtalkotókkal, így a glutationnal (GSH), nukleotidokkal való kölcsönhatásának vizsgálata nyújthat további felvilágosítást arra, hogy mi játszódik le a sejtekben, ami a fiziológiás hatáshoz vezet. Sakurai és munkatársai szerint a sejtekben jelenlévő redukálószerrek hatására (GSH vagy Cys) a vanádium jellemző oxidációs állapota a sejtben a +4, ezért ezideig csak az oxovanádium(IV)-komplexekkel foglalkoztunk.

Annak érdekében, hogy tisztázzuk a potenciális inzulinutánzó oxovanádium(IV)-komplexek aktuális sejten belüli állapotát, az adenzin 5'-trifoszfát (ATP) és a glutation (GSH) hatását vizsgáltuk az oxovanádium(IV) maltollal, illetve dipikolinsavval képzett komplexeire. A terner rendszerek jellemzésére pH-potenciometriát, elektrongerjesztési-, ESR-, illetve CD-spektrometriás módszereket alkalmaztunk. A vizsgálatok alapján elmondhatjuk, hogy az ATP mint viszonylag erős oxovanádium(IV)-kötő biner, illetve terner komplexeket képez a fémmionnal, míg a GSH mint gyengébb oxovanádium(IV)-kötő feltehetőleg inkább a redoxi reakciók révén játszik fontos szerepet a vanádium biokémiájában. Ebben az irányban további vizsgálatokat tervezünk.

Köszönetnyilvánítás: A munka a COST/D21/009/01, illetve a Magyar-portugál Tét együttműködés keretein belül folyt. A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T049417 és OTKA NI61786) anyagi támogatásáért.

Inzulinutánczó cink(II) komplexek kölcsönhatása biomolekulákkal

Horváth László, Enyedy Éva Anna, Kiss Tamás
Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged,
6701, Dóm tér 7, Pf: 440; e-mail: horlas@chem.u-szeged.hu

A vanádium ionok és komplexeinek inzulinutánczó hatását széles körben tanulmányozták, amióta először bebizonyították, hogy ezek a vegyületek csökkentik a vércukorszintet [1,2]. Azonban egyfajta ellenérzés él a vanádium orvosi alkalmazásával szemben, ezért az érdeklődés olyan inzulin-mimetikus komplexek előállítására és vizsgálatára irányult, amelyek létfontosságú fémiont tartalmaznak, mint például a cink. Sakurai és munkatársai már leírták, hogy számos cink(ii)komplex jelentős inzulinutánczó hatást mutat 2-es típusú diabeteszes testállatokban [2].

Az inzulin-mimetikus komplex a vérszérumba kerülve, kölcsönhatásba lép a szérum alkotóival, ezért jelen munkánkban néhány hatásos ligandummal, (mint például a maltol, pikolinsav és a 1,2-dimetil-3-hidroxi-piridinon (DHP)) alkotott cink(II)komplexek oldategyensúlyi viszonyait tanulmányoztuk, olyan fontos kis molekulatömegű szérumalkotók jelenlétében, mint a citromsav, cisztein és a hisztidin. Modellszámítások alapján a vérszérumban a kis molekulatömegű szérumalkotók közül, a felsorolt bioligandumok kötődnek a legnagyobb valószínűséggel a cink(II)ionokhoz. Ezeken a vegyületeken kívül, a szérumfehérjék közé tartozó albumin, vagy az apotranszferrin is képes számottevő mennyiségben megkötni a cink(II)ionokat vagy annak komplexeit. Ultraszűrőssel próbáltuk megvizsgálni, hogy a cink(II)komplexek hogyan oszlanak meg a vérszérum kis és nagy molekulatömegű alkotói között, melynek eredménye is bemutatásra kerül.

[1] C. Orvig, K.H. Thompson, M. Bartell, J.H. McNeill, in: H. Sigel, A. Sigel (Eds.), *Metal ions in Biological Systems*, vol. 31, Marcel Dekker, New York, 1995, 575-594

[2] H. Sakurai, Y. Kojima, et al., *Coord. Chem. Rev.* 2002, 226, 187-198

Köszönetnyilvánítás: Munkánkat a Magyar Tudományos Kutatási Alap támogatta (OTKA T049417 és PD050011)

Structural, Spectral and Magnetic Properties of Carboxylatocopper(II) Complexes – Cooperative Effects

Milan Melnik

*Slovak Technical University, Faculty of Chemical and Food Technology, Bratislav,
Slovak Republic*

The chemistry of copper compounds has been extensively investigated and the relationship between structure and reactivity, ranging from industrial catalysis to biomedical activity, is of major importance. Carboxylatocopper(II) complexes are also interesting from both chemical and biological point of view. Different coordination of the carboxyl group to the central atom has led to complexes with distinct crystal structures: mono-, di-, oligo- and polymeric. There are over 300 dimeric carboxylatocopper(II) complexes [1] in which two Cu(II) atoms are bridged by four RCOO⁻ anions in syn-syn arrangement. The apical position is occupied by O, N or P donor atom ligand and completed a square-pyramidal geometry about each Cu(II) atom. There is usually a center of symmetry within a dimeric unit.

While the Cu-O (basal) bond distances vary in the range of 1.943 – 1.987Å (average 1.965Å) and 1.955 – 1.985Å (average 1.970Å) for the CuO₄O' and CuO₄N chromophores, respectively. The Cu – L (apical), Cu – Cu and out of O₄ plane distances, show wide ranges. There are strong correlations between the Cu – Cu distance and out of plane deviation, the Cu(II) atoms to be pushed out from the basal O₄ plane upon elongation of the Cu – Cu distances. The correlation are 0.887 and 0.977 for the CuO₄O' and CuO₄N types, respectively.

There is also strong correlation of 0.929 between the average angle Cu – O – C for the CuO₄O' type dimers. Surprise, the correlation is not so good for the CuO₄N type dimers. The structural parameter showing the greatest coefficient of variation in the apical deviation angle for both types of chromophores. This indicates that the data depart significantly from a normal distribution. Because also the range values are wide, this may indicate a weakness in the chemical bonding in the apical direction. When the former opens the latter closes. The sum for the bond lengths in a coordination polyhedron is almost constant for each chromophore type, 10.01Å for CuO₄O' and 10.06Å for CuO₄N. This illustrates nicely the plasticity effect in Cu(II) compounds.

There are cooperative effects between the structural parameters, spectral and magnetic data as well as bio-activities of dimeric carboxylatocopper(II) complexes and will be discuss

1. M. Melnik, M. Kabešová, M. Koman, L. Macášková, J. Garaj, C.E. Holloway and A. Valent, *J. Coord. Chem.*, 45 (1998) 147; M. Melnik, *Coord Chem. Rev.*, 36 (1981) 1.

Fémion-kötő peptidek tervezése, előállítása és vizsgálata - a Bíborsav foszfatáz enzim aktív centrumának modellezése

Jakab Ida Noémi¹, Gyurcsik Béla², Gajda Tamás², Raskó Tamás³ és Kiss Antal³
¹SzTE-MTA Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport, Szeged, ²SzTE-Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged, ³MTA-SZBK Biokémiai Intézet, Szeged

Az SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén folyó bioszervetlen kémiai kutatások egyik meghatározó területe a természetes foszfoészteráz enzimek funkcionális (és részben szerkezeti) modellezésére alkalmas komplexek előállítása. Ezen belül is különös figyelmet szánunk a nukleáz aktivitással bíró mesterséges enzimek kifejlesztésére.

Eddigi munkánk során, molekuladinamikai számításokon alapulva, megterveztünk néhány, kb. 20 aminosavból álló oligopeptidet a bíborsav foszfatáz enzimek aktív centrumának jól megőrzött fémion-kötőhelyeit figyelembe véve. Ez alapján a peptidek Fe^{3+} és M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) fémionok megkötésére lehetnek alkalmasak. Első lépésként a YKDPPTDHLQDVLDPHN peptidet (L2), állítottuk elő biológiai úton: előbb előállítottuk a DNS kódot, majd ez alapján egy baktérium termelte a peptidet. A tisztítás megkönnyítése érdekében fúziós fehérjeként a peptidünk N-terminális részére egy *Glutathion S-Transzferáz* (GST) fehérjemolekula került. A fémionokkal való kölcsönhatása révén azonban ez a fehérje zavarta a tiszta peptid fémkötő tulajdonságainak és katalitikus aktivitásainak vizsgálatát, ezért a következő lépésben szilárd fázisú peptid szintézis segítségével, *Fmoc* stratégiát használva is előállítottuk és tisztítottuk az L2 peptidet. Ezt követően tanulmányoztuk a ligandum és fémkomplexeinek oldatkémiai sajátosságait pH metria, spektrofotometria és UV-CD spektroszkópia segítségével. A fémkomplexek hidrolitikus aktivitását pUC18 kettősszálú plazmid DNS ill. egyesszálú DNS szubsztrát hasítási kísérletei során vizsgáltuk.

Mivel az enzimek aktív centrumát utánzó - többnyire kis molekulatömegű komplexek- nem mutatnak szubsztrát-specifikusságot és szelektivitást, ezért megpróbáltunk olyan fémiont kötő makromolekulákat megtervezni és előállítani, amelyek szekvencia specifikusan képesek megkötni, ill. hidrolitikus folyamatokban elhasítani a nukleinsavakat. E célból az L2 peptidmolekulát egy DNS-kötő fehérjéhez kapcsoltuk a rekombináns DNS technológiát alkalmazva.

CD spektroszkópiából nyerhető információ a réz(II)ion koordinációs módjairól és a hisztidinek közötti eloszlására a humán prion protein egy háromhisztidines szegmensében

*Ősz Katalin, Nagy Zoltán, Józsi Viktória, Sóvágó Imre
Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf.: 21.
e-mail: oszk@delfin.unideb.hu*

A prion betegségek – a Creutzfeldt-Jakob szindróma, valamint a kergemarhakór (BSE) megjelenése óta – a figyelem középpontjában vannak: ezen betegségek gyakorisága ugyan viszonylag kicsi, a betegség terjedésének különös módja azonban ezen fehérjék fémmegkötő tulajdonságának a vizsgálatát különösen fontossá teszi.

A humán prion protein (HuPrP) egy 250 aminosavból felépülő fehérje. A HuPrP 84-115 szekvencia részben tartalmazza mind a toxikus polipeptid-részt (HuPrP 106-126), amely a protein aggregálódásáért felelős, mind az „octarepeat” szakaszt (HuPrP 60-91), amely az egyik fontos rézmegkötő része a peptidnek. A peptid ezen szakasza (proteáz rezisztens mag: HuPrP 91-230) rendezetlen szerkezetű, és proteázokkal nem lebontható.

Az általunk vizsgált peptidszekvenciák a következők: HuPrP 91-115, HuPrP 84-114, valamint ez utóbbi, három hisztidines szegmensnek három olyan mutánsa, melyekben egy-egy hisztidint alaninra cseréltünk. A három hisztidin komplexképződési tulajdonságai nagyon hasonlóak valamennyi esetben 1N-, 3N- és 4N koordinációs mód tud kialakulni a pH növelésével. Leginkább az „octarepeat” tartományban lévő hisztidin (His85) különbözik a másik kettőtől, ez előbbi esetében ugyanis réz(II) hatására az amidnitrogének deprotonálódása nem a szokásos, N-terminális, hanem C-terminális irányban indul a hisztidint megelőző prolin miatt. Azonban a három hisztidin körüli, különböző nemkoordinálódó oldalláncokkal jellemezhető aminosav-sorrend miatt CD spektroszkópia igen érzékenynek bizonyult még a két azonos koordinációjú hisztidin, a His96 és a His111 komplexképződésének a megkülönböztetésére is. A méréseink azt mutatták, hogy a His96 és His111 rézmegkötő képessége nagyobb mint a His85-é, azonban az előbbi kettő egymáshoz viszonyított fémmegkötő képessége viszonylag nagy mértékben függ a pH-tól is. Ugyanakkor a koordinációs módok közötti átmenetet jellemző pK értékek nem változnak jelentősen azzal, hogy a hisztidinek nem kis tetra- vagy nonapeptidekben, hanem egy több mint 30 aminosavból álló fehérjében vannak.

Köszönetnyilvánítás: Ezen munka az OTKA D048488 és T048352 anyagi támogatásával készült.

Az amiloid- β peptidfragmenseinek és vízoldható PEG-származékainak réz(II) és cink(II) komplexei

Nagy Zoltán¹, Ősz Katalin¹, Sóvágó Imre¹, Chiara Damante², Giuseppe Pappalardo³
és Enrico Rizzarelli^{2,3}

a) *Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
e-mail: nagyz@delfin.unideb.hu*

b, *Universiti of Catania, Catania, Szicília, Olaszország,*

c, *CNR Institute of Biostructure and Bioimaging, Catania, Szicília, Olaszország*

Az Alzheimer betegségben szenvedő egyének esetén az agyszövetben megjelenő szenilis amiloid plakkok fő tömegben egy 39-43 aminosavból álló fehérje aggregátum (amiloid- β fehérje). Valószínűsíthető, hogy az amiloid plakkok képződése felgyorsul néhány fémion – elsősorban réz(II) és cink(II) – nyomnyi mennyiségének jelenlétében. Ennek részletesebb feltérképezéséhez indokoltá válik a peptid komplexképző sajátosságának vizsgálata Cu(II) és Zn(II) ionokkal. A koordinációs mód felderítését azonban nagy mértékben gátolja a keletkező komplexek rendkívül rossz vízoldhatósága. Ennek elkerülése végett az irodalomból már ismert polietilén-glikol származékot állítottuk elő az amiloid- β peptidfragmense (A β 1-16) esetén, majd pH-potenciometriás és különböző spektroszkópiás technikák segítségével vizsgáltuk a protonálódási és komplexképződési egyensúlyokat. A kapott eredmények pontosabb kiértékeléséhez rövidebb peptidszakaszokat és azok származékait is bevontuk a vizsgálatokba.

Az eredmények azt mutatják, hogy a hosszabb és a rövidebb fragmensek is nagy affinitást mutat mindkét fémion felé, fémion felesleg esetén többmagvú komplexek képződése is kimutatható. A megkötött fémionok száma megegyezik a peptidláncban lévő hisztidil oldalláncok számával. A hosszab (A β 1-16PEG) peptidlánc esetén a komplexképződés az N-terminuson kezdődik, a pH emelésével pedig makrokelát struktúra alakul ki. A fiziológiás és a fölötti pH-tartományban megtörténik az amidnitrogének deprotonálódása és koordinációja, a keletkező komplexekben a különálló hisztidil oldalláncok egymástól független horgonycsoportként viselkednek. Réz(II) és cink(II) ionok együttes jelenléte esetén vegyes fémkomplexek képződése is kimutatható.

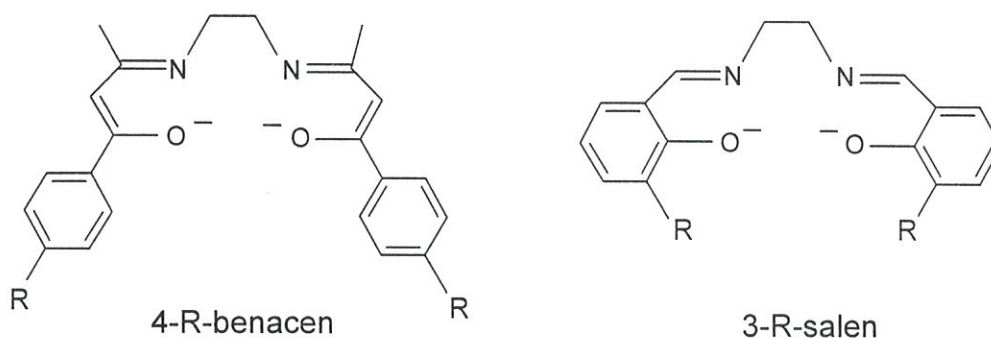
Köszönetnyilvánítás: A szerzők köszönetet mondanak az OTKA T048352 és az MTA-CNR kétoldalú együttműködés anyagi támogatásáért.

Photoredox reactivity of ferric complexes with Schiff base ligands

Jozef Šima

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
(E-mail:jozef.sima@stuba.sk)

Iron(III) complexes $[\text{Fe}(4\text{-R-benacen})\text{X}]^q$ and $[\text{Fe}(5\text{-R-salen})\text{X}]^q$ containing a redox innocent tetradentate open-chain 4-R-benacen (*N,N'*-ethylenebis(benzoylacetoneiminato)) or 5-R-salen (*N,N'*-ethylenebis(5-R-salicylaldiminato)) N_2O_2 -ligand:



and a couple of monodentate 2 CH_3OH ($q = 1$); $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}^-$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NCS}^-$, or $\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_3^-$, ($q = 0$); or bidentate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($q = -1$) ligands are redox stable in the dark. Under the impact of ultraviolet radiation populating $\text{IL}(\pi \rightarrow \pi^*)$ and/or visible light populating MLCT excited sextet states, the complexes undergo photochemical reactions yielding Fe(II) and formaldehyde CH_2O as final products. As intermediates, the radicals $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (in all the cases); $\text{CO}_2^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OCH}_3$ (oxalato complexes) and solvated electrons (iodo complexes) were identified by EPR spin trapping technique using 2,3,5,6-tetramethylnitrosobenzene (ND) or 5,5-dimethyl-1-pyrrolidine-*N*-oxide (DMPO). The Schiff base N_2O_2 -ligands influence the photoreactivity of monodentate/bidentate ligands remaining, however, chemically unchanged. The efficiency of the photoredox processes, expressed by the integral quantum yield of Fe(II) formation, $\Phi_{\text{Fe(II)}}$ is strongly wavelength and monodentate/bidentate ligand dependent.

Proposed mechanisms of deactivation of excited complexes consist of both photophysical (intersystem crossing and internal conversion) and photochemical redox processes.

Metalloenzim modellezés mangán(II) komplexszel

Szigyártó Imola Csilla és Simándi László
MTA Kémiai Kutatóközpont, Felületkémiai és Katalízis Intézet
Budapest, 1525 Pf. 17

Előállítottuk a H_2L ligandum ($H_2L = R[N=C(CH_3)C(CH_3)=NOH]_2$, ahol $R = CH_2CH_2NHCH_2CH_2$), $[Mn_2(HL)_2][B(C_6H_5)_4]_2$ összetételű mangán(II) dimer komplexét, amely a pirokatechin oxidáz és a fenoxazinon szintetáz enzimek funkcionális modellje.

Részletesen vizsgáltuk a 3,5-diterc-butyl-pirokatechin és 2-amino-fenol szubsztrátumok oxidációjának sztöchiometriáját, köztitermékeit, kinetikáját és mechanizmusát. Mindkét reakcióban trietil-amint (TEA) alkalmaztunk bázisként. Bázis nélkül metanolban a $[Mn(HL)(MeOH)]^+$ monomer nem fejt ki katalitikus hatást. A reagáló elegyhez adva azonban a komplex jelentősen meggyorsítja az oxidációt. Ennek oka, hogy a TEA-katalizált reakció köztiterméke hidroperoxo-ligandumként koordinálódik a mangánkomplexhez és ezáltal új reakcióutat nyit meg az oxidáció számára.

Köszönetnyilvánítás: OTKA T034282 és K60241

Mangántartalmú kataláz enzimmodellek előállításának vizsgálata

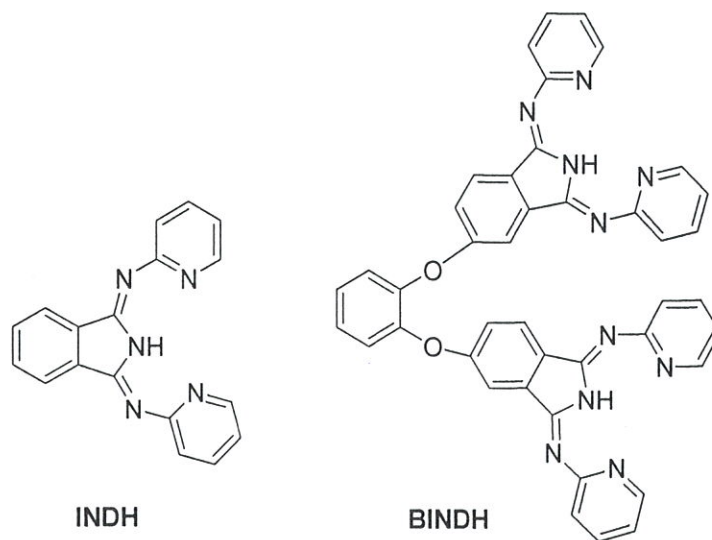
Baráth Gábor^a, Speier Gábor^a és Kaizer József^b

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

^bMTA Petrolkémiai kutatócsoport, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

Az élő szervezetekben felhalmozódó hidrogén-peroxid bomlási folyamatai a sejtfalra nézve káros, reaktív oxigén származékokhoz (szuperoxid, hidroxilgyök...) vezethetnek. Ennek kiküszöbölésére az élő szervezetekben ún. kataláz enzimek képződtek, amelyek a hidrogén-peroxid vízzé és dioxigénné történő reakcióját katalizálják. A fenti enzimek a vas-, illetve mangántartalmú metalloenzimek csoportjába sorolhatók. A *Thermus thermophilus* [1] és *Lactobacillus plantarum* [2] baktériumokból izolált enzimek röntgenszerkezete alapján megállapítást nyert, hogy az aktív centrum két egymástól 3,13 Å távolságra lévő mangániont tartalmaz, melyek karboxiláthídon keresztül kapcsolódnak.

Az aktívcentrumban lévő fém(ek) szerepének tisztázása céljából az 1. ábrán feltüntetett ligandumok felhasználásával egy- és kétmagvú mangánkomplexeket állítottunk elő majd vizsgáltuk kataláz aktivitásukat. A kapott eredményekről az előadásom során részletesen beszámolok



- [1] Beyer, W. F., Jr.; Fridovich, I. *Biochemistry* **1985**, *24*, 6460.
 [2] Barynin, V. V.; Hempstead, P. D.; Vagin, A. A.; Antonyuk, S. V.; Melik-Adamyanyan, W. R.; Lamzin, V. S.; Harrison, P. M.; Artyukov, P. J. *J. Inorg. Biochem.*, **1997**, *67*, 196.

Dinukleotid mono- és trifoszfátok kölcsönhatása fémkomplexekkel

Szilágyi István^a, Qi Wang^b, Harri Lönnberg^b, Satu Mikkola^b, Labádi Imre^c, Kiss Tamás^{a,c}

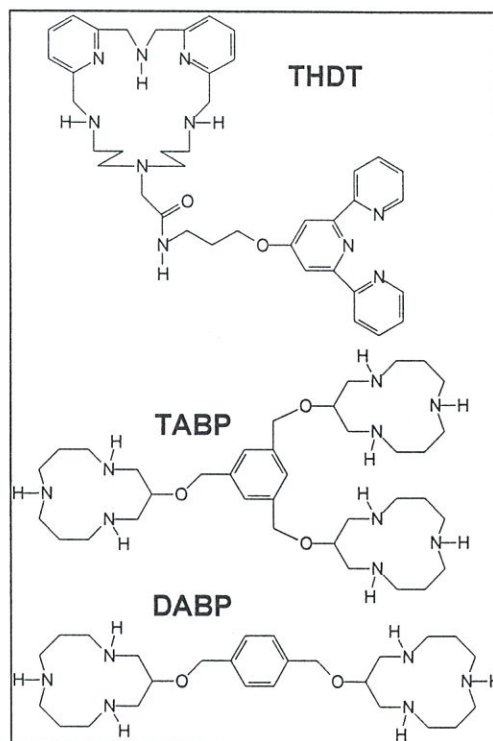
^a MTA Bioszerveetlen Kémiai Kutatócsoport, 6720 Szeged Dóm tér. 7.

^b University of Turku, Department of Chemistry, FIN-20014, Turku, Finland

^c Szegedi Tudományegyetem, Szerveetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged Dóm tér 7.

Az élő szervezetekben jelenlévő metalloenzimek között találunk olyan tulajdonságúakat is, amelyek foszfátészter kötés hasítására képesek. Az ilyen típusú metallofoszfoészteráz enzimek közé tartozik például az alkalikus foszfatáz, illetve a borsav foszfatáz enzimek is, amelyek monofoszfát kötések hidrolízisét katalizálják a biológiai rendszerekben.¹ Az utóbbi évtizedekben nagyszámú publikáció született a természetes metallofoszfoészteráz enzimeket funkcionálisan modellező fémkomplexek előállításáról, illetve szerkezetvizsgálatáról. A korábbi évek kutatásai során számos kis molekulatömegű fémkomplexről bizonyosodott be, hogy képes foszfoészter kötések hidrolízisének katalizálására.

Munkánk során vizsgáltuk nitrogéntartalmú makrociklusos gyűrűket tartalmazó ligandumok réz(II)-, illetve cink(II)komplexeinek hidrolitikus aktivitását. A mérések során szubsztrátumként adenin, guanin, uracil és citozin bázisokat tartalmazó dinukleotid mono- és trifoszfátokat alkalmaztunk, a kiindulási anyagokat és a keletkező termékeket pedig HPLC technikával azonosítottuk. A DABP és TABP ligandumok cink(II)komplexeinek vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a TABP-cink (1:3) rendszer esetében rendelkezésre álló extra makrociklusos kar jelentősen megnöveli a modellvegyület hidrolitikus aktivitását a DABP-cink (1:2) rendszerhez képest. A THDT réz(II)komplexei esetében 2:1 fém:ligandum aránynál tapasztaltunk jelentős aktivitásnövekedést a diguanozin-trifoszfát szubsztrátum hidrolízise során, ami a szerves bázis és a terpiridil csoport közötti kölcsönhatásra utal.



¹ D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **96** (1996) 2435-2458.

Új generációs ciklodextrinek komplexképzése

Barczáné Buvári Ágnes és Barcza Lajos
ELTE TTK Kémiai Intézet

Az újabb ciklodextrin-származékok előállítása és vizsgálata folyamatos, részben elválasztástechnikai, részben gyógyászati felhasználásuk érdekében. Az utóbbi időkben sikerült előállítani olyan származékokat, melyek a primer alkoholos oldalon egyetlen kvaterner ammónium-csoportot tartalmaznak (egy *i*-propanol lánc végén). Ezeknek a töltéssel rendelkező gazdamolekuláknak (főleg a γ -ciklodextrin származéknak) meglepő biológiai hatásai vannak, ami nyilvánvalóan kapcsolatos zárványkomplex-képző tulajdonságaikkal. Felmerülhet azonban, hogy a szubsztituens esetleges sztérikus gátló hatása miatt kevésbé stabilis komplexeket képez csupán. Az irodalomban egyetlen stabilitási állandó sem található.

Korábbi vizsgálatainkban kiemelt szerep jutott a kiugró stabilitású fenolftalein zárványkomplexeknek, melyeknek mérés technikailag is igen előnyös tulajdonságuk, hogy pH 10 felett is színtelenek. Azt tapasztaltuk, hogy mind a γ -, mind a β -ciklodextrin kvaterner ammónium-származéka ugyancsak színtelen és igen stabilis komplexet képez fenolftaleinnel, tehát a szubsztitúció nem hogy gátolná, hanem az előnyös elektrosztatikus kölcsönhatás révén elősegíti a többpontos kapcsolódást. Hasonló jelenséget észleltünk tetrabrom-fenolftaleinnel is.

A γ -ciklodextrinnel kapcsolatban a szulfoftaleinek közül korábban a brómkrezolzöld (tetrabrom-krezol-szulfoftalein) volt elsősorban a kutatók látóterében (α - és β -ciklodextrinnek gyakorlatilag nincsen komplexképzés). Azt tapasztaltuk, hogy mindhárom kvaterner ammónium-származékkal mérhető stabilitású komplex képződik. Legmelegebb tapasztalatunk azonban a brómfenolkékhez (tetrabrom-fenol-szulfoftalein, a tetrabrom-fenolftalein szulfoftalein párja) kapcsolódik, mely γ -ciklodextrinnel mind a tetrabrom-fenolftalein, mind a brómkrezolzöld komplexénél három nagyságrenddel kisebb stabilitású komplexet képez, ezzel szemben a kvaterner ammónium-származékkal jellegzetes spektrummal rendelkező, igen stabilis zárványkomplex keletkezik.

A Cu,Zn-szuperoxid-diszmutáz enzim aktív centrumát modellező pentapeptidek réz(II)komplexeinek oldategyensúlyi vizsgálata

Kállay Csilla, Várnagy Katalin és Sóvágó Imre

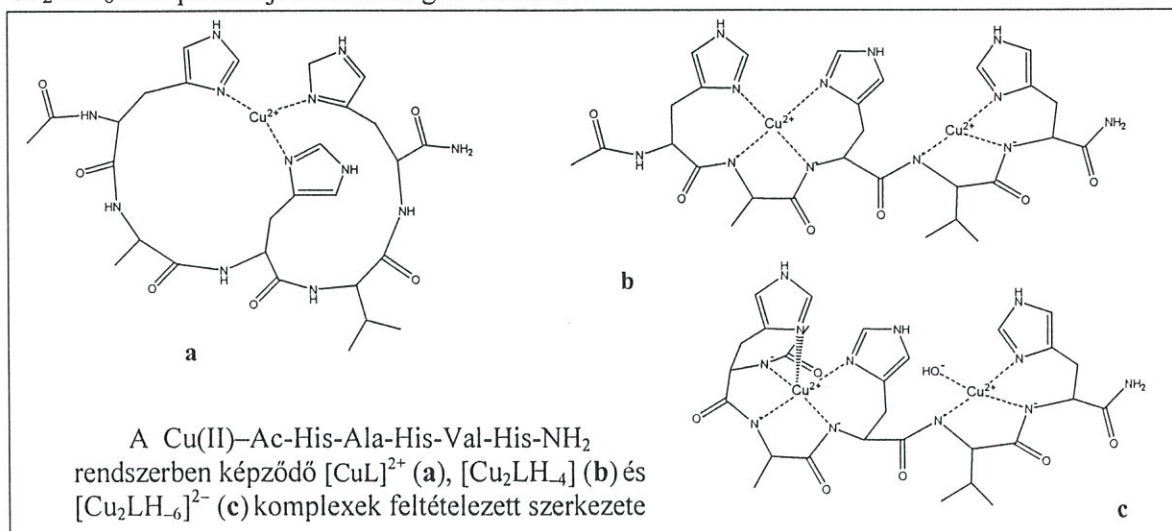
Debreceni Egyetem Természettudományi Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A Cu,Zn-SOD-ban a réz(II)ion négy hisztidinnitrogénhez, a cink(II)ion három hisztidinnitrogénhez és egy aszparaginsav karboxilátcsoportjához koordinálódik. A Cu,Zn-SOD enzim fémkötőhelyeinek modellezésére az Ac-His-Ala-His-Val-His-NH₂, Ac-His-Val-His-Ala-His-NH₂, Ac-His-Gly-His-Val-His-NH₂, Ac-His-Val-His-Gly-His-NH₂, Ac-His-Pro-His-Ala-His-NH₂, Ac-His-Ala-His-Pro-His-NH₂, Ac-His-Val-Gly-Asp-His-NH₂ és az Ac-His-His-Val-Gly-Asp-NH₂ ligandumokat állítottuk elő és ezek réz(II)ionnal való komplexképzését tanulmányoztuk.

Ezek a ligandumok igen hatékony fémmegkötők. Savas pH-tartományban valamennyi ligandumnál megjelenik a CuL makrokelát, amelyben 2-3 hisztidinnitrogén, esetleg az aszparaginsav karboxilátcsoportja koordinálódik. A komplex képződése a korábbi modellekhez képest a nagyobb pH-tartományok felé tolódik el.

pH 7 felett minden rendszerben lejátszódik az amidnitrogén deprotonálódása, ami a ligandumok többségénél izomer szerkezetű CuLH₂ és CuLH₃ összetételű komplexek képződéséhez vezet, ugyanakkor a prolintartalmú peptideknél és az Ac-His-Val-Gly-Asp-His-NH₂ csak egyféle komplekszerkezet valósulhat meg.

Az Ac-His-Ala-His-Val-His-NH₂ és az Ac-His-Val-His-Ala-His-NH₂ peptidek két ekvivalens réz(II)ion megkötésére is képesek, amikor is Cu₂LH₂, Cu₂LH₄, Cu₂LH₅ és Cu₂LH₆ komplexek jelennek meg az oldatban.



Köszönjük az OTKA támogatását (T 048352).

Az Ac-His-Lys-His-Lys-His-NH₂ peptid réz(II) és cink(II) komplexeinek egyensúlyi és oldatszerkezeti vizsgálata

Paksi Z.,^a Jancsó A.,^a Árus D.,^a Nagy N.V.,^b Rockenbauer A.^b és Gajda T.^a

a) SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék; b) MTA Kémiai Kutatóközpont

Az elmúlt években nagyszámú fehérje/enzim esetén azonosítottak olyan viszonylag rövid, rögzített szerkezettel nem rendelkező, hisztidinben gazdag alegységeket, melyek fémkötő sajátsága meghatározza/kiegészíti a fehérje/enzim biológiai funkcióját. A –HXHYH– szekvencia (ahol X,Y = különböző aminosavak) megtalálható a ZIP fehérjék családjába tartozó cink-transzporterek membránon kívüli fémkötő helyeként, feltételezett cinkkötő hely a piruvát karboxilázokban, és amiloid prekursor protein egyik nagy affinitású rézkötő helye. A jelen munka célja fenti szekvencia felhasználásával egy olyan peptid előállítás és vizsgálata volt, amely elektrosztatikus kölcsönhatások révén képes a negatív töltésű DNS/RNS molekulákon való megkötődésre. E célból előállítottuk az Ac-HKHKH-NH₂ (HKHKH) peptidet, majd vizsgáltuk réz(II) és cink(II) komplexeinek egyensúlyi sajátságait és oldatszerkezetét, valamint azok DNS-kötő képességét. A pozitív töltéssel rendelkező két lizin beépítése egyúttal megnövelte a cink komplexek oldhatóságát, így már 1/1 fém/ligandum arány mellett is a teljes pH-tartományban vízoldható komplexek képződését tapasztaltuk. A későbbiekben vizsgálni fogjuk e komplexek képesek-e hidrolitikus ill. redoxi folyamatok katalízisére.

A potenciometriás mérések alapján a réz(II)-HKHKH rendszerben különböző protonáltsági állapotú egy- és kétmagvú komplexek jelenléte mutatható ki. Az UV/VIS, CD és ESR mérések alapján a komplexek többségénél javaslatot tettünk a koordinálódó donoratomok minőségére. Az ekvimoláris cink(II)-HKHKH oldatokban csak pH 10.4 felett tapasztaltunk csapadékképződést. NMR vizsgálataink alapján valószínűsíthető, hogy vegyes hidroxo-komplexek keletkeznek, ami a hidrolitikus hatás szempontjából biztató lehet. A semleges pH-tartományban a peptid csak kis mértékben, viszont a réz(II) és cink(II) komplexek igen erősen képesek a DNS-hez kötődni, ami arra utal, hogy folyamatban meghatározó a fémion koordinációja.

Köszönetnyilvánítás: Ezen munka az EU FP6 Marie Curie ERG „MERG-6-CT-2005-014846” ösztöndíj és az OTKA K63606 anyagi támogatásával készült.

Egy elágazó láncú hisztidin-tartalmú ligandum előállítás, proton, cink(II) és réz(II) komplexeinek vizsgálata

*Kolozsi András, Gyurcsik Béla, Gajda Tamás
SzTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

A természetes enzimek szerkezeti és funkcionális modellezése céljából egy olyan elágazó láncú peptidszerű ligandumot terveztünk és állítottunk elő, mely alkalmas lehet a fémionok stabilisan megkötésére fiziológias pH-n. A ligandum az N-terminális végén négy hisztamin-típusú kötőhely kialakításával megakadályozza a peptid-nitrogének deprotonálódását és koordinációban való részvételét. Emiatt, mint szerkezeti modell jól tükrözi az enzimek pusztán aminosav oldalláncokon keresztüli fémion megkötését, de e tulajdonság a katalitikus hatás szempontjából is előnyös.

Az eddigiekben a HNOC-Lys(Lys)₂(His)₄ ligandum (3L4H) oldategyensúlyi ill. oldatszerkezeti viszonyait tanulmányoztuk a protonálódási állandók, és a képződő komplexek stabilitásának, valamint szerkezetének felderítése céljából. A felhasznált módszerek a pH metria, spektrofotometria, CD és NMR spektroszkópia voltak. Amint azt a pK_s értékek viszonyának statisztikushoz közeli eloszlása, valamint a részletes ¹H-NMR vizsgálatok is tanúsítják, vizes oldatokban a ligandum rendezetlen szerkezetet vesz fel, vagyis nincsenek észlelhető intramolekuláris kölcsönhatások. A fémionok hatására azonban az egymástól távol lévő kötőhelyek is meglehetősen könnyen koordinálódnak, amit a fémkomplexek stabilitási állandóinak viszonya is mutat. Cinkionok jelenlétében az NMR spektroszkópiai eredmények arra utalnak, hogy a 2:1 fémion:ligandum arány mellett kialakult komplexben a kötőhelyek közötti fémion-csere lelassul. A molekuladinamikai számítások azt mutatják, hogy nagy valószínűséggel létezik a ligandumnak olyan meghatározott két-két ága mely két, jól definiált fémion-kötőhelyeket alakít ki, míg az ágak másféle csoportosítása kevésbé stabilis komplexeket eredményezne.

A réz(II) komplexek képződése révén a ligandum deprotonálódási folyamatai mintegy két nagyságrenddel nagyobb hidrogénion-koncentráció mellett játszódnak le, mint a cink(II) ionok jelenlétében. A cink(II)komplexek kisebb stabilitása abban is nyilvánul meg, hogy pH ~ 7 fölött valószínűleg hidroxidcsapadék képződik a rendszerben. A képződő komplexek katalitikus aktivitását is tanulmányoztuk hidrolitikus és oxidatív folyamatokban.

Ru(bpy)₂(CN)₂ komplex spektroszkópiai tulajdonságainak, és azok oldószerfüggésének vizsgálata TDDFT/CPCM módszerrel

Fodor Lajos^a, Lendvay György^{a,b} és Horváth Attila^a

^a *Pannon Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék*

^b *KKK, SzKI, Elméleti Kémia Osztály*

Sűrűségfunktional elmélet (DFT) segítségével B3LYP/LANL2DZ számításokkal meghatároztuk a Ru(bpy)₂(CN)₂ komplex (bpy = 2,2'-bipiridil) szingulett alapállapotának és legalacsonyabb triplett MLCT gerjesztett állapotának egyensúlyi geometriáját gázfázisban. Az így kapott geometriával 11-féle oldószerben és gázfázisban TDDFT/CPCM (időfüggő sűrűségfunktional elmélet és polarizálható kontinuum modell) módszerrel szingulett gerjesztett állapotok energiáit számoltuk, amelyekből ~300-800 nm között becsültük az elnyelési színeképeket. A várakozásnak megfelelően két intenzív sávot kaptunk, amelyekhez a Ru(II) → bpy(π*) MLCT átmenetek tartoznak. A számolt energiakülönbségek az oldószer polaritásával növekednek – összhangban a kísérleti adatokkal –, de a növekedés mértéke kisebb a vártnál. Megállapítható, hogy a fenti eljárás alkalmas elnyelési színeképek maximum-helyének becslésére. Mivel a CPCM módszer az oldószer fő tömegének fizikai tulajdonságait veszi figyelembe, és nem számol speciális oldószer-oldott anyag kölcsönhatással, ezért további korrekció szükséges.

Mind TDDFT, mind pedig ΔSCF módszerrel meghatároztuk a legkisebb energiájú triplett MLCT gerjesztett állapot és a szingulett alapállapot közötti energiakülönbségeket. Mindkét eredmény jó korrelációt mutat az oldószer akceptorszámával. Hangsúlyozni kell, hogy a TDDFT módszerrel kapott energiák mintegy 2000 cm⁻¹-gyel nagyobbak, mint a mért kisugárzási színeképek maximuma alapján számolt energiák, ugyanakkor a ΔSCF módszer gyakorlatilag mérési hibán belüli (100-300 cm⁻¹) eltérést eredményez.

(Ketokarboxiláto-) és (karboxiláto)réz(II) komplexek előállítása és kataláz aktivitásának vizsgálata

Csonka Róbert^a, Speier Gábor^a és Kaizer József^b

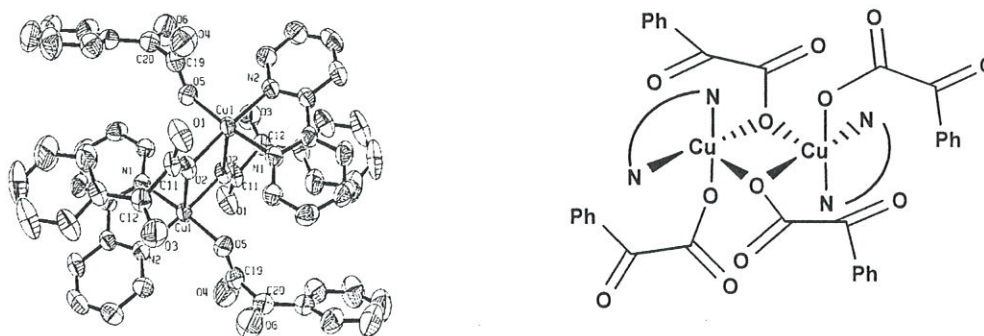
^aPannon Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

^bMTA Petrolkémiai kutatócsoport, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

Az élő szervezetekben kialakuló oxidatív stresszt az ún. prooxidáns-antioxidáns egyensúlyban beálló rendellenesség idézi elő. A fentieket a különféle biokémiai folyamatok melléktermékeként képződő szuperoxidok és hidroxilgyökök okozzák, amelyek lipid, protein és DNS sérülést válthatnak ki. Az enzimatis antioxiánsook, mint például a szuperoxid dizmutázok (SOD) képesek a szuperoxidot hidrogén-peroxiddá alakítani, ami kataláz, illetve peroxidáz enzimek segítségével vízre és dioxigénre bomlik.

A kataláz enzimek a vas-, illetve mangántartalmú metalloenzimek közé sorolhatók. Az irodalomban ezidáig számos mangán-[1], és vastartalmú modellrendszer található, rézkomplexe katalázaktivitásáról azonban csak kevés példa áll rendelkezésünkre [2].

Vizsgálataink során megállapítást nyert, hogy a ketokarboxilát és karboxilát ligandummal rendelkező $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{phga})_4]$ és $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{ba})_4]$ (ba = benzoésav) összetételű komplexe kataláz aktivitást mutatnak, a katalizált reakciók azonban lényegesen eltérő mechanizmus szerint játszódhatnak le.



1. ábra: $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{phga})_4]$ (bpy = 2,2'-bipiridin, phga = fenilglioxilsav)

A két rendszerben fellelhető különbségeket részletes reakciókinetikai mérések alapján állapítottuk meg, melyekről az előadásom során részletesen beszámolunk [3].

- [1] Naruta, Y.; Maruyama, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3595.
 [2] Gao, J.; Reibenspies, J.; Martell, E. A.; Yizhen, S.; Chen, D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 1095.
 [3] Kaizer, J.; Csonka, R.; Speier, G.; Giorgi, M.; Réglie, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *236*, 12.

Flavonol oxidatív dimerizációja Ce(IV) komplex segítségével

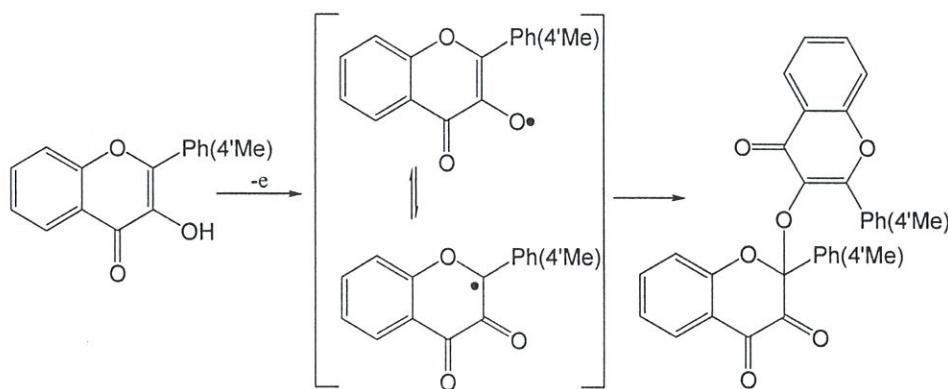
Ganszky Ildikó^a, Speier Gábor^a és Kaizer József^b

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

^bMTA Petrolkémiai kutatócsoport, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

A természetben előforduló flavonolok oxidatív gyűrűbontási reakcióját a réz-, illetve vastartalmú 2,4-dioxigenáz (kvercetináz) enzimek végzik [1]. Mivel a szubsztrátum dioxigénnel való reakciója spin tiltott, a flavonolátion és a dioxigén reakciója a vegyértékizomerizáción keresztül levezethető flavonoxil-gyök képződésével értelmezhető. Ezen intramolekulás elektrontranszfer eredményeként keletkező gyökök egymással tautomer viszonyban állnak. Mivel a modellreakciókban feltételezett gyökök léteire eddig csak indirekt bizonyítékok állnak rendelkezésünkre, a gyökök generálására és jellemzése céljából vizsgálni kezdtük a flavonol egyelektronos oxidációját cérium(IV)sók (CAN) jelenlétében.

Kísérleteink során azt találtuk, hogy a flavonol egyelektronos oxidációja aprotónos közegben, inert atmoszférában flavonol-dehidro-dimerhez vezet (1. ábra), melynek szerkezetét röntgendiffrakcióval is meghatároztuk. A kapott szerkezet a fent említett tautomer gyökpár kialakulásával értelmezhető, amit ESR spektroszkópiával igazoltunk is.



1. ábra

[1] Oka, T.; Simpson, F. J.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1971**. 43, 1. Hund, H-K.; Breuer, J.; Lingerns, F.; Hüttermann, J.; Kappl, R.; Fetzner, S.: *Eur. J. Biochem.* **1999**. 263, 871.

Etilén- és propiléndiamin-tetrametilfoszfonsavak néhány lantanoida fémkomplexének előállítás, termikus és IR-spektroszkópiai vizsgálata

Princz Katalin¹ és Labádi Imre²

¹ *Román Tudományos Akadémia, Kémiai Intézet, Temesvár*
² *SzTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

Potenciálisan orvosdiagnosztikai szerként használható anyagok kifejlesztése érdekében előállítottuk az etiléndiamin-tetrametilfoszfonsavat (EDTMP) és a propándiamin-tetrametilfoszfonsavat (PDTMP) ill. ezeknek néhány lantanoida (Ln) fémionnal (Ln=La, Gd, Sm, Eu) alkotott komplexét. A ligandumokat (H₈L) a megfelelő diaminból foszfonsav és formaldehid közreműködésével, az ismert Mannich-reakcióval állítottuk elő. A fémkomplexek előállítását különböző módszerekkel végeztük: változtatva a ligandum : fémion arányt ill. az oldat pH-ját. Ily módon LnH₅L xH₂O, Ln₄(H₄L)₃ yH₂O ill. LnNa₅L zH₂O összetételű komplexeket állítottunk elő. Az x, y és a z értékei erősen függenek a komplexek tárolási feltételeitől.

Felvettük a fenti komplexek IR spektrumait (közép IR) és derivatográffal vizsgáltuk a termikus viselkedésüket [1,2].

A termikus bomlási görbékből megállapítottuk, hogy a disszociálatlan foszfonsav csoportot tartalmazó komplexekben kétféleképpen kötött víz molekulák vannak jelen. A TG görbék alapján bomlás sémákat javasoltunk. A végtermékek azonosítását az IR spektrumok alapján végeztük, s összehasonlításként felvettük egy sor szervetlen foszfát IR spektrumát is. Ezek alapján P₂O₅, ortofoszfátok, különböző lineáris és ciklikus polifoszfátokat azonosítottunk a bomlástermékek között.

- [1] E. Princz, I. Szilagyi, K. Mogyorosi and I. Labadi J. of Thermal Analysis and Calorimetry 69 (2002) 427-439
 [2] E. Princz, K. Mogyorosi and I. Labadi J. of Thermal Analysis and Calorimetry 77 (2004) 767-776

Létezik-e ötös illetve hatos fém-fém kötés?

Emri József, Lente Gábor

*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
e-mail: jemri@tigris.klte.hu*

A négyszeres fém-fém kötés létezését először 1964-ben, a $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -anion esetében valószínűsítették. Azóta számos többszörös fém-fém kötésű molekulát állítottak elő, ezek közül az igen rövid (183–185 pm) Cr–Cr kötéstávolságú, Cr_2Ar_4 -típusú (Ar: téréngényű aromás csoport) molekulákról lehet kijelenteni, hogy valóban négyes fém-fém kötetést tartalmaznak. Újabban előállították a $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ összetételű $[\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3-2,6(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Pr}^i_2)_2]$ Cr(I)-vegyületet,¹ melyben az ötszörös Cr–Cr-kötés megjelenését tételezték fel.

Az ötös és a hatos fém-fém kötés létezésének elméleti tisztázása után szükségessé vált, hogy a kérdést kísérleti adatokon alapuló, megbízható kötésrendszámításokkal is igazoljuk. Erre a célra sikeresen tudtuk alkalmazni az általunk bevezetett, elektronekvivalens kötés-rendet adó kötéshossz–kötésrend összefüggést.²

A gőzfázisú M_2 -dimerek³ esetén a kísérleti kötéshosszból (d) számolt kötésrendek (k) azt igazolták, hogy a kvantumkémiai számításokkal megegyezően, a 3d átmenetifémeknél nemcsak a kettes és a hármas, hanem a négyes, ötös és a hatos fém-fém kötés is megvalósulhat. Így a Ti_2 -nél részleges négyes kötés ($d = 194,2$ pm, $k = 3,80$) a V_2 -nél tiszta ötös kötés ($d = 177$ pm, $k = 5,00$), a Cr_2 esetén még a tiszta hatos kötés ($d = 167,9$ pm, $k = 6,04$) megjelenése is megfigyelhető, míg az alattuk lévő 4d átmenetifémeknél (Zr, Nb és Mo) csak részleges négyes ($k = 3,62$), részleges ötös ($k = 4,10$) és részleges hatos ($k = 5,35$) kötés képződése igazolható.

A kötésrendszámítások szerint a szilárd állapotú, M_2Ar_2 , M_2Ar_4 és M_2X_n -típusú kris-tályos dimerekben a korábbi vélekedésekkel ellentétben csak egyes Cr_2Ar_4 típusú, nagy tér-kitöltésű, aromás csoportot tartalmazó dimerek esetén képződik tiszta Cr–Cr négyes kötés. Más M_2Ar_4 típusú króm- és molibdénkomplexeznél legfeljebb részleges négyes fém-fém kötés kialakulásával lehet számolni. A Cr_2Ar_2 típusú, $[\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3-2,6(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Pr}^i_2)_2]$ Cr(I)-dimer vegyület esetén is csak a Cr–Cr négyes kötés tud kialakulni, véleményünk szerint a molekulában az ötös kötés feltételezése nem indokolt.

A W(II)-, Tc(II)-, Tc(III)-, Re(II)- és a Re(III)-dimerek esetén még részleges négyes fém-fém kötés sem jelenik meg, a kötésrendszámítás alapján legfeljebb a hármas kötés vagy a részleges hármas kötés képződése igazolható.

1. T. Nguyen et. al., *Science* **310**, 796 (2005).

2. J. Emri, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **620**, 283 (2003).

3. J. R. Lombardi, B. Davis, *Chem. Rev.* **102**, 2431 (2002).

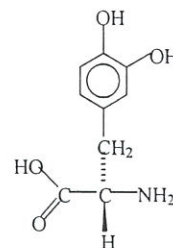
A réz(II)-L-DOPA egyensúlyi rendszer ESR-spektroszkópai vizsgálata

Plánkáné Szabó Terézia^a, Nagy Nóra^b, Rockenbauer Antal^b, Szatmári Hajnalka^a

^aSzegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Szeged

^bMTA Kémiai Kutatóközpont, Budapest

A katecholaminok és származékaik fontos szerepet játszanak nagyszámú neurológiai és biokémiai folyamatban, oxidatív transzformációjukat számos réz(II)-tartalmú enzim katalizálja. Ilyen származék az L-DOPA (β -(3,4-dihidroxi-fenil)-L- α -alanin) is, amelyet a Parkinson-kór kezelésére használnak.



A réz(II)-L-DOPA egyensúlyi rendszert vizsgáltuk szobahőmérsékleten a kétdimenziós ESR-spektroszkópai értékelő módszerrel¹. A nagyobb mennyiségben képződő komplexek esetében a 77 K-en felvett anizotróp spektrumokat is felhasználtuk a koordinációs módok jellemzéséhez.

A pH-potenciometriás adatok alapján a Cu^{2+} , $[\text{CuLH}_2]^+$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2-}$, $[\text{CuL}_2\text{H}_4]$, $[\text{CuL}_2\text{H}_3]^-$, $[\text{CuL}_2\text{H}_2]^{2-}$, $[\text{CuL}_2\text{H}]^{3-}$ és $[\text{CuL}_2]^{4-}$ molekulákból megalkotott irodalmi egyensúlyi modellt² a $[\text{CuLH}]$ és $[\text{CuL}_2\text{H}_1]^{5-}$ paramágneses komplexekkel egészítettük ki, és a paramágneses $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2-}$ dimer mellett - amelyben ciklikus szerkezetet és torzult geometriát igazoltunk - kimutattunk egy diamágneses oligomert is.

Izomeregyensúlyokat mutattunk ki a $[\text{CuL}_2\text{H}_4]$, $[\text{CuL}_2\text{H}_2]^{2-}$, $[\text{CuL}_2\text{H}]^{3-}$ és $[\text{CuL}_2]^{4-}$ komplexeknél. Ez a bisz(aminokarboxilát)-koordinációjú $[\text{CuL}_2\text{H}_4]$ molekulafajta esetében geometriai (cisz-transz) izoméria. Alacsony hőmérséklet a kevésbé szimmetrikus cisz-izomer képződésének kedvez, amelyben valószínűsíthető kis rombos torzulás. A másik három esetben koordinációs izoméria alakul ki: a nagyobb mennyiségben képződő bisz(katecholát)-kötésmód mellett kisebb, mintegy 20 %-os arányban vegyes, aminokarboxilát-katecholát koordináció is jelen van. A bisz(katecholát)-koordináció a réz(II)-ion körül torzult geometriát eredményez. Az alacsony hőmérséklet előmozdítja e komplexek protonvesztését, a szintén torzult geometriájú $[\text{CuL}_2\text{H}_1]^{5-}$ komplex képződését

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

² A. Gergely and T. Kiss, *Inorg. Chim. Acta*, **16**, 51 (1976).

Koordinációs módok és konformációs egyensúlyok kétdimenziós esr spektroszkópiai vizsgálata aliciklusos β -aminosav származékok réz(II) komplexeinél

Nagy Nóra Veronika, Fülöp Ferenc, Tóth Gábor**, Plánkáné Szabó Terézia***,
Rockenbauer Antal, Korecz László*

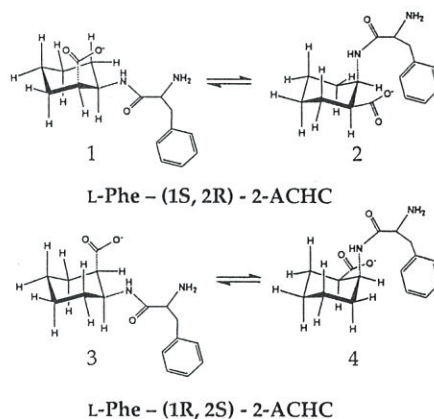
**Szegedi Tudományegyetem, Gyógyszerkémiai Intézet, **Szegedi Tudományegyetem,
Orvosi Vegytani Intézet. ***Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémia Tanszék*

Az aliciklusos β -aminosavak iránti érdeklődés jelentősen megnőtt az utóbbi időben a vegyületek természetes előfordulása és biológiai aktivitásuk miatt. A β -aminosavak felhasználhatók fehérjék építőköveiként is; ha egy α -aminosavat egy β -aminosavval helyettesítünk a fehérje molekulában, a biológiai aktivitás módosulhat ugyan, de megnő a molekula stabilitása, mivel a β -aminosav nem érzékeny az enzimatis bontásra.

A vegyületek biológiai aktivitását azonban komplexképző sajátásaik is befolyásolhatják. Ezért célul tűztük ki néhány aliciklusos- β -aminosav-származék - réz(II) oldategyensúlyi rendszereinek szisztematikus ESR-spektroszkópiai vizsgálatát. Ismeretes, hogy a ciklohexán és ciklopentán gyűrűn különböző szubsztituenseket tartalmazó vegyületekben konformációs izomériára van lehetőség, azonban eddig nem volt példa ezek réz(II) komplexeinél vizsgálatára, vagy az ilyen konformer komplexek megkülönböztetésére. Az eredmények alapvető fontosságúak lehetnek az olyan biológiailag aktív molekulák, gyógyszer vegyületek tervezéséhez, valamint hatás-mechanizmusaik tanulmányozásához, ahol hasonló konformációs izomériára van lehetőség.

Eddig az L-Phe – cisz- illetve transz-2-amino-ciklohexán-karbonsav (ACHC) – réz(II) rendszerek vizsgálatát végeztük el. Mindkét ligandum előállításakor diasztereomer vegyülepárok keletkeznek, melyeket HPLC technikával sikerült elválasztani. ESR spektrumsorozatokat vettünk fel a tiszta diasztereomereket és keveréket tartalmazó rendszerekben is, majd a kétdimenziós ESR-spektroszkópiai értékelő módszerrel meghatároztuk a vizes oldataikban kialakuló mikrospéciációt az egyes specieszek koordinációs módjait, valamint a konformációs egyensúlyok változását a hőmérséklet függvényében. A vizsgálati módszer lényege, hogy a jelintenzitást egyidejűleg két fizikai változó, a mágneses tér és a koncentráció / hőmérséklet függvényében értékeljük. A jelintenzitás térfüggését a jelen lévő molekulafajták mágneses paraméterei, míg koncentráció / hőmérséklet függését a rendszerben kialakuló komplexek képződési / termodinamikai állandói határozzák meg.

Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a konformerek komplexei megkülönböztethetőek, mivel ESR-paraméterei kis mértékben eltérnek, azonban a diasztereomerek megkülönböztetésére nincs lehetőség. Ez azzal magyarázható, hogy az 1-3 és 2-4 diasztereomer párok esetén a donorcsoportok tükrözsimmetrikus elrendeződése a réz(II) körül nem okoz eltérést az ESR-paraméterekben, míg a donorcsoportok ekvatoriális-axiális elhelyezkedése a két konformer komplexében érzékelhető paraméterváltozást okoz.



As(III) megkötésére alkalmas ligandumok

Gyurcsik Béla¹, Kolozsi András¹, Erik Larsen²

¹SzTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged; ²The Royal Veterinary and Agricultural University, Koppenhága, Dánia

A magyarországi természetes vizek arzénszennyezettsége sok esetben meghaladja az EU által meghatározott határértéket, de az arzén eltávolítása világszerte problémát jelent. A gondot főként a semleges közegben H_3AsO_3 formájában előforduló As(III) jelenti, mivel ioncserével nem távolítható el, és mérgező hatása lényegesen nagyobb, mint az As(V) vegyületeké. Ugyanakkor az arzénnek, mint ultramikro nyomelemnek az élő szervezetekben antitumor hatását is kimutatták.

A bórsav reakcióinak analógiájára először néhány, több hidroxilcsoportot tartalmazó ligandummal való kölcsönhatást vizsgáltunk, ám ezen folyamatok olyan kismértékben játszódnak le, hogy kísérleteink sikertelenek maradtak. Ugyanakkor a tiolcsoportokat is tartalmazó ditio-eritritol (DTE), ill. ditio-treitol (DTT) ligandumok arzénessav jelenlétében történő pH-metriás titrálása során a komponensek pH ~ 9 körül lejátszódó deprotonálódási folyamatainak látszólag magasabb pH irányába történő eltolódását tapasztaltuk. Mint azt az UV és NMR spektroszkópiás vizsgálatok mutatták, ez az észlelés összetett folyamatok eredménye. Ezek során előbb vízkilépés következtében kondenzációs termékek képződnek pH ~ 6 körül, ami a deprotonálódó csoportok megszűnéséhez vezet. Ugyanakkor, a fenti molekulák felbomlása proton felszabadulással, ill. hidroxidion fogyással jár. Valószínűleg ezzel magyarázható a lúgfogyás megjelenése pH ~ 10 felett. Ez a komplexek szétesésére, vagy kötéstrendeződésre utal.

Az NMR vizsgálatok azt mutatták, hogy a ligandumfelesleget tartalmazó rendszerben az As(III)-hoz egy ligandum erősen kötődik, két tiolcsoportján és egy hidroxilcsoportján keresztül. Ugyanakkor a fémion körül egy második ligandum is található, mely a nagyobb arzénkoncentrációk ($> 0,005 \text{ M}$) mellett kiváló csapadékban is sztöchiometrikus mennyiségben van jelen. E ligandumnak az NMR jelei sokkal kisebb eltolódást mutatnak a szabad ligandum jeleihez képest, ami a fémmel való gyengébb kölcsönhatásra utal. Az arzén(III) mennyiségének növelésével ez a ligandum is erősen kötötté válik.

A fentiek miatt az As(III) megkötődésének részletes vizsgálata úgy technológiai, mint biológiai szempontból értékes eredményekkel szolgálhat.

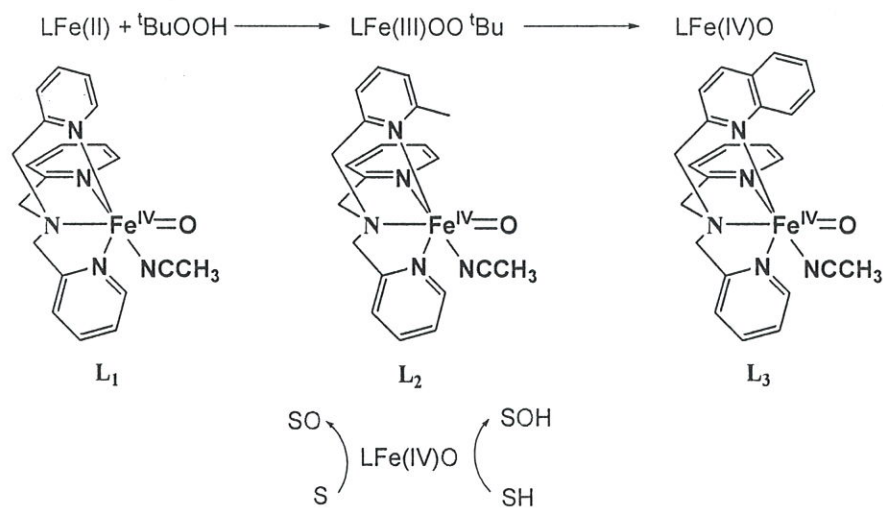
Fe(IV)O komplexek reaktivitása a szubsztituensek függvényében

Kaizer József^a, Lawrence Que, Jr.^b

^aMTA-PE, Petrolkémiai Tanszéki Kutatócsoport, 8201 Veszprém Wartha V. u. 1.

^bUniversity of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455

Az elmúlt években végzett kutatásaink eredményeként megmutattuk, hogy az *in situ* körülmények között generált LFe(III)OO^tBu (L = trisz(2-piridilmetil)-amin, TPA) összetételű intermedierek O-O kötésének homolízise acetonitrilben 80-100%-os konverzió érték mellett kis spinszámú LFe(IV)O komplexet eredményez (1. ábra). Megállapítást nyert továbbá, hogy a fenti folyamatok Lewis bázisok (piridin, piridin-N-oxid) hatására 1-2 nagyságrenddel gyorsabban játszódnak le [1]. Az eddig ismert Fe(IV)O komplexek reaktivitását tekintve elmondható, hogy alkalmazásukkal mind oxigéntranszferrel, mind C-H-aktíválással járó folyamatok megvalósíthatók [2].



1. ábra

Az előadásunk során részletesen ismertetni fogjuk a szubsztituensek hatását a Fe(IV)O komplexek képződésére, illetve reaktivitására [3].

- [1] Kaizer, J.; Costas, M.; Que, L., Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3671.
 [2] Kaizer, J.; Klinker, E. J.; Oh, N. J.; Rohde, J.-U.; Song, W. J.; Stubna, A.; Kim, J.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., Jr. *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2004**, *126*, 472.
 [3] Paiene, T. K.; Costas, M.; Kaizer, J.; Que, L., Jr. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2006**, *11*, 272.

Új Ru(II)- és Rh(I)-kARBÉN komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása allil-alkoholok redox izomerizációjában és hidrogénátviteli reakciókban

Fekete Marianna^a, Joó Ferenc^{a,b}

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

^b MTA-DE Homogén Katalízis Tanszéki Kutatócsoport, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 7

Az aldehidek illetve a ketonok teljes atomhasznosítású előállítása az allil-alkoholok redox izomerizációja karbonil vegyületekké. Ezeket a reakciókat számos átmenetifém-komplex katalizálja. Ezek közül a ruténium- és ródiium-foszfin komplexeknek kiemelkedő jelentőségük van, reaktivitásuknak és a szelektivitásuknak köszönhetően. Átmenetifém-karbén komplexek katalitikus aktivitását ugyanezen reakciókban csak kevéssé vizsgálták. [1,2]

Víz-szerves kétfázisú rendszerben végeztük az allil-alkoholok izomerizálását vízdékony [RuCl₂(p-cimol)BMIM] N-heterociklikus karbén komplexszel. A reakció iniciálásához hidrogén szükséges így az izomerizáció mellett hidrogénezés is történik. A kezdeti sebesség (TOF) 65 mol termék/mol katalizátor · óra, 80°C-on semleges oldatban. A reakciót erősen befolyásolja a vizes oldat pH-ja. NaCl hozzáadásával megnő az összkonverzió és nő az izomerizáció mértéke a hidrogénezés kárára. A vizes fázisban oldott katalizátor legalább négyszer ismételtelen felhasználható az aktivitás lényeges csökkenése nélkül. [3]

Előállítottunk három új ródiium-karbén komplexet is, [RhL(BMIM)(1,5-COD)] (*L*= Cl, PTA=1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán, *mtppts*=trisz(3-szulfófenil)-foszfin *Na* sója). Katalitikus aktivitásukat izomerizációs és hidrogénátviteli reakciókban vizsgáltuk. A PTA ligandumot tartalmazó Rh-karbén komplex kiválóan katalizálja az allil-alkoholok izomerizációját, itt a reakció iniciálásához nincs szükség hidrogénre. Ugyanakkor a klorid ill. *mtppts* ligandumú ródiium-komplexek a hidrogénátviteli reakciókban mutattak jó katalitikus aktivitást.

Köszönjük az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok anyagi támogatását (OTKA T043365).

[1] R. Uma, C. Crévisy, R. Grée, *Chem. Rev.* 103 (2003) 27.

[2] P. Csabai, F. Joó, *Organometallics*, 23 (2004) 5640.

[3] M. Fekete, F. Joó, *Catal. Commun.* (2006) *in press*.

A HCFC-22 átalakítása ródiumkomplexek jelenlétében

Simon Ottó Balázs (VE)

Sisak Attila (MTA-VE Petrolkémiai Kutatócsoport)

A klór-difluor-metánt (HCFC-22) elsősorban hajtógázként, kisebb mértékben hűtőfolyadékként használták. Később egyes CFC-k helyettesítő vegyülete lett, mivel ózonkárosító hatása kisebb azokénál. A Montreali Egyezmény azonban e gáz alkalmazását is korlátozta. A CFC-k és HCFC-k deklórozására főleg heterogén katalitikus módszerek ismeretesek, amelyeket különféle hordozóra felvitt átmenetifémek /Rh, Ru, Pd, Pt/ jelenlétében valósítottak meg. Homogén katalitikus klórmentesítésükről eddig kevesen számoltak be.

CHClF₂-t [RhCl₃(py)₃]/py katalizátorrendszer, valamint erősen bázikus amin (B) és /vagy F⁻ ion adalékok jelenlétében 150 °C-on és 10 Mpa nyomáson hidrogénezve a várt CH₂F₂ helyett főtermékként CHF₃ és CH₄ képződött. Vizsgáltuk a gázhalmazállapotú termékek szelektivitásának változását az idő függvényében különféle Rh-, H₂- és báziskoncentrációknál. Az aminok rendűségét és bázicitását is változtattuk. Megállapítottuk, hogy a CHClF₂, a CH₄ és a CHF₃ relatív koncentrációjának időbeli változása autokatalitikus karaktert mutat. F⁻ ion adagolásával a kezdeti sebesség nőtt és az autokatalitikus karakter eltűnt. A CHF₃ részaránya nőtt a F⁻ adagolásával és a tercier amin bázicitásának növelésével, ugyanakkor a Rh- és H₂-koncentráció növelése a CH₄ részarányának kedvezett. A folyadékállapotú melléktermékek vizsgálata azt mutatta, hogy a piridin hidrogénezésével képződött piperidin, illetve az adalékolt primer és szekunder aminok különböző hosszúságú szénlánccal alkileződtek.

Az erősen bázikus adalékok kedvező hatásának magyarázatát abban látjuk, hogy a tercier amin jelenlétében a reakcióelegyben a HF melléktermék jobban disszociál, mint piridin esetében. Így feltehetően a CHClF₂ + F⁻ → CHF₃ + Cl⁻ reakcióban képződik az egyik főtermék. Az alkilezett amin melléktermékek fellépése *karbén* intermediert valószínűsít. Ismert, hogy a CHClF₂ magas hőmérsékleten CF₂-t ad, ez erős bázisok és Rh-komplex jelenlétében sokkal enyhébb körülményeink között is lejátszódhat. CF₂ Rh-komplexéből (pl. [Rh(CF₂)(py)_nB_m]⁻, **1**) úgy a CH₄, mint a fenti melléktermékek keletkezése levezethető. A továbbiakban **1**, vagy rokon intermedierek létezéséről kívánunk spektroszkópai bizonyítékot szerezni.

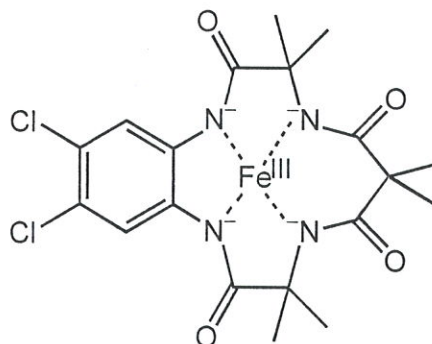
A kutatómunkát az OTKA támogatta (T 037817).

Fe^{III}(TAML) komplex reakciója hidrogén-peroxiddal

Lente Gábor, Deák Szabina és Fábrián István

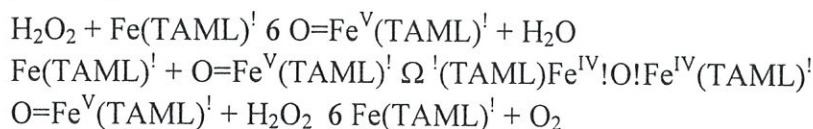
*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
e-mail: lenteg@delfin.unideb.hu*

A Fe^{III}(TAML) (szerkezeti ábrán látható) komplex a környezetbarát, hidrogén-peroxidon oxidációs eljárásokhoz kifejlesztett katalizátorcsalád rendkívül hatékony előadásban a Fe^{III}(TAML) komplex hidrogén-peroxid közötti reakció és mechanizmusáról számolunk be spektrofotometriával és oxigén-mért adatok alapján.



képlete az alapuló TAML[®] tagja.¹ Az és a kinetikájáról UV-látható elektróddal

Az eredményeink értelmezésére javasolt mechanizmusban a Fe^{III}(TAML) komplex közvetlen reakciója H₂O₂-dal egy katalitikusan aktív vas(V)-oxo komplexet képez, amely egy újabb Fe^{III}(TAML)-lel való megfordítható reakcióban katalitikusan nem aktív, oxohidas vas(IV) dimer komplexet eredményez, vagy egy H₂O₂-ot oxidál O₂ fejlődése közben:



A mechanizmusban szereplő ^I(TAML)Fe^{IV}O!^I(TAML)Fe^{IV}(TAML) összetételű komplexet szerves oldószerben korábban izolálták,² azonosítása a spektrális tulajdonságok összehasonlítása révén lehetséges. A felírt, mindössze három reakcióból álló séma igen összetett kinetikai jelenségekhez vezet, amelyek csak implicit függvényillesztéssel és a kinetikai differenciálegyenletek numerikus megoldásával értékelhetők ki kvantitáiban.

Vizsgáltuk a Fe^{III}(TAML) komplex katalitikus hatását klórfenolok H₂O₂-dal történő teljes kémiai lebontására. Ezt a folyamatot korábban más vaskomplexekkel tanulmányoztunk,³ a Fe^{III}(TAML) minden korábbi katalizátornál jóval hatékonyabb. A katalitikus folyamatban felhalmozódó köztiterméket nem sikerült kimutatnunk.

Munkánkat az OTKA támogatta az F049498 nyilvántartási számú pályázat keretében. Köszönjük Terrence J. Collins (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA) professzornak, hogy a Fe^{III}(TAML) komplexet rendelkezésünkre bocsátotta.

1. S. Sen Gupta et al. *Science* **2002**, 296, 326.
2. A. Ghosh et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2505.
3. G. Lente, J. H. Espenson *Green Chem.* **2005**, 7, 28.