

# 46. Komplexkémiái Kollokvium

**Az MKE Komplexkémiái Szakcsoportjának és az MTA  
Koordinációs Kémiai Munkabizottságának rendezvénye**

**A Debreceni Egyetem Kutatóegyetemi Program Molekulatudományi Alprogramjának  
értékelő konferenciája**

**2012. május 21-23. Mátrafüred**



Nemzeti Fejlesztési Ügynökség  
www.ujszechenyiterv.gov.hu  
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

**A konferencia szervezését a TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 számú projekt támogatja.**

**A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.**

# **Részletes program**



**Elnök: Várnagy Katalin**

- 13.40 – 13.50 Bevezető
- 13.50 – 14.10 Matyuska Ferenc, Gajda Tamás (SzTE): **Polipiridil ligandumok átmenetifém-ionokkal alkotott komplexei** (Complexes of polipyridyl ligands with transition metal ions)
- 14.10 – 14.30 Madarász József, Jeges György, Szöllősy Áron, Kovács József, Bakos József (PE): **Koronaéter típusú ligandumok szintézise és ruténium komplexeik alkalmazása metatézis reakciókban** (Synthesis of new crown ether type ligands and the application of their ruthenium complexes in metathesis reactions)
- 14.30 – 14.50 Matuz Andrea, Kaizer József, Pap József Sándor, Speier Gábor (PE): **Flavonol- és kinolin-származékok vaskatalizált dioxigénezési reakciója**
- 14.50 – 15.10 Papné Góger Szabina, Kaizer József, Bogáth Dóra (PE): **Aminosavak oxidatív deaminálási és dekarboxilezési reakciói** (Oxidative deamination and decarboxylation of amino acids)
- 15.10 – 15.30 Lihi Norbert, Várnagy Katalin (DE): **Különböző [O,N]-donorcsoportokat tartalmazó ligandumok, mint potenciális vasmegkötők** (Ligands containing [O, N]-donor groups as potential iron chelators)

15.30 – 15.50 *Kávészünet*

**Koordinációs Kémiai Munkabizottság ülése. Elnök: Farkas Etelka**

- 15.50 – 16.05 Megnyitó, a Munkabizottság titkárának hivatalos megválasztása
- 16.05 – 16.30 Speier Gábor (PE): **COST Vademecuum**  
Bors István, Speier Gábor, Pap S. József, Kaizer József (PE): **A fémes enzimek kofaktortól a szerves kofaktorig** (From metallic cofactor to organic cofactor)
- 16.30 – 17.25 Várnagy Katalin (DE): **Több donorcsoportot tartalmazó aminosav- és peptid-származékok koordinációs viszonyai** (MTA doktori értekezésének előzetes bemutatása)
- 17.25 – 17.40 Kiss Tamás (SzTE): **Az MTA-SZTE Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport bemutatása**
- 17.40 – 18.20 Gajda Tamás, Dancs Ágnes, Árus Dávid (SzTE): **A humán ZnT3 cink-transzporter fehérje lehetséges fémkötő helyeinek összehasonlító vizsgálata** (On the possible metal binding sites of human ZnT3 zinc transporter protein)
- 18.30 – 20.00 *Vacsora*

05.21. hétfő (Monday)

05.21. hétfő (Monday)

05.21. hétfő (Monday)

05.21. hétfő (Monday)

05.21. hétfő (Monday)

05.21. hétfő

05.21. hétfő (Monday)

### TÁMOP. Elnök/Chair: Ferenc Joó

- 20.00 – 20.10 Opening remarks
- 20.10 – 20.25 Gábor Lente, Éva Dóka (DE): **Stochastic Kinetic Modeling of the Soai Reaction** (A Soai-reakció sztochasztikus kinetikai modellezése)
- 20.25 – 20.40 Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián (DE): **Laser Flash Photolysis Studies on the Reactions of the Sulfate Ion Radical** (A szulfátiongyök reakcióinak vizsgálata lézeres villanófény-fotolízis módszerrel)
- 20.40 – 20.55 Péter I. Koczka, Andrea Nagy, Attila Gáspár (DE): **Developing microfluidic chips for electrophoretic and chromatographic separations**
- 20.55 – 21.10 Attila Cs. Bényei (DE): **Polymorphism of pharmaceutically active compounds: structural studies** (Polimorfia és szerkezetkutatások: biológiailag aktív anyagok)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

### Elnök: Speier Gábor

- 9.00 – 9.20 Gyurcsik Béla, Czene Anikó, Németh Eszter, Tóth Eszter, Zóka István Győző (SzTE): **Aktiváló allosztérikus szabályozás kialakításának lehetősége egy Colicin E7 alapú mesterséges metallonukleázban** (The design of allosteric activation in a Colicin E7 based chimeric artificial metallonuclease)
- 9.20 – 9.40 Czene Anikó, Gyurcsik Béla, Christensen Hans E.M. (SzTE): **Colicin E7 metallonukleáz fehérje mutánsainak előállítása szerkezetmeghatározás céljából** (Purification of mutants of ColicinE7 metallonuclease with the aim of the structure determination)
- 9.40 – 10.00 Tóth Eszter, Czene Anikó, Harm Otten, Jens-Christian Navarro-Poulsen, Sine Larsen, Gyurcsik Béla (SzTE): **A  $\Delta N4$ -NCole7 metallonukleáz mutáns kristályszerkezete** (Crystal structure of  $\Delta N4$ -NCole7 metallonuclease)
- 10.00 – 10.20 Németh Eszter, Schilli Gabriella Krisztina, Gyurcsik Béla, Körtvélyesi Tamás (SzTE): **Pontmutációk tanulmányozása a colicin E7 fehérje nukleáz doménjében** (Study of point mutations in the nuclease domain of colicin E7)
- 10.20 – 10.40 Zóka István Győző, Kisházi E., Gyurcsik Béla (SzTE): **Az N-terminális aminosavak hatása a colicin E7 HNH-motívumának katalitikus aktivitására** (The effect of the N-terminal amino-acids on the catalytic activity of colicin E7 HNH motif)
- 10.40 – 11.00 *Kávészünet*

**Elnök: Gajda Tamás**

- 11.00 – 11.20 Balogh Szabolcs, Farkas Gergely, Szöllősy Áron, Bakos József (PE): **Foszfán-foszforamidit ligandumokkal képzett aszimmetrikus hidrogénező ródiium-komplexek vizsgálata és felhasználása zöld kémiai reakciókban** (Application and characterization of rhodium-complexes modified with phosphane-phosphoramidite ligands and their use in asymmetric hydrogenation under green conditions)
- 11.20 – 11.40 Farkas Gergely, Császár Zsófia, Balogh Szabolcs, Szöllősy Áron, Bakos József (PE): **Hibrid foszfortartalmú ligandumok katalitikus és koordinációs tulajdonságainak vizsgálata** (Hybrid phosphorous ligands: catalytic and coordination features)
- 11.40 – 12.00 Horváth Ottó, Valicsek Zsolt, Harrach Gergely, Günter Grampp, Kenneth Rasmussen, Kiss Melitta Patrícia, Fodor Melinda Anna (PE): **Vízoldható metalloporfirinek képződése és fotoindukált viselkedése** (Formation and photoinduced behaviour of water-soluble metalloporphyrins)
- 12.00 – 12.20 Turi Ildikó, Sóvágó Imre (DE): **A prion fehérje fémion-kötőhelyeit modellező peptidok átmenetifém komplexei** (Transition Metal Complexes of Model Peptides Related to the Metal Binding Site of Prion Protein)
- 12.20 – 12.40 Grenács Ágnes, Kaluha Anikó, Józszai Viktória, Kállay Csilla, Sóvágó Imre (DE): **Hisztidin kötőhelyeket tartalmazó peptidok fémion-szelektivitásának vizsgálata** (Metal ion selectivity of peptides containing histidyl residues)
- 12.40 – 13.00 Szabó Orsolya, Farkas Etelka (DE): **Néhány nyitott kérdés a Co(II)-hidroxamát oldatbeli kölcsönhatását illetően** (Some open questions about the interaction of Co(II)-hydroxamate in solution)

13.00 – 14.30 *Ebéd*

**TÁMOP. Elnök/Chair: Gábor Lente**

- 14.30 – 14.45 Imre Sóvágó, Katalin Várnagy, Csilla Kállay, Viktória Józszai, Ildikó Turi, Ágnes Grenács (DE): **Studies on the role of metal ions in neurodegeneration** (A fémionok szerepe a neurodegeneratív elváltozások kifejlődésében)
- 14.45 – 14.50 Etelka Farkas (DE): **Interaction between biologically active hydroxamate based compounds and metal ions**
- 14.50 – 15.15 Péter Buglyó, Linda Bíró, Etelka Farkas (DE): **Interaction between half-sandwich  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  cations and small biomolecules** (Félszendvics típusú  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kationok és kis biomolekulák közötti kölcsönhatás vizsgálata)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

15.15 – 15.30 Imre Tóth, Gyula Tircsó (DE): **Chemical research on metal complexes in medical imaging: some new results at the University of Debrecen** (Új debreceni eredmények orvosi diagnosztikai céllal fejlesztett fémkomplexek kémia vizsgálatában)

15.30 – 15.45 Zsolt Baranyai, Anett Takács, Balázs Podolyák, Mihály Purgel, Roberta Napolitano, Silvio Aime, Ernő Brücher and Imre Tóth (DE): **Equilibrium, kinetic, relaxation and structural properties of the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ln}^{3+}$ -complexes formed with the  $\text{H}_3\text{DO}_3\text{A}$ -sulfonamide ligand** (A  $\text{H}_3\text{DO}_3\text{A}$ -szulfonamid ligandum komplexképző sajátosságai, a  $\text{Ca}(\text{II})$ -,  $\text{Zn}(\text{II})$ -,  $\text{Cu}(\text{II})$ - és  $\text{Ln}(\text{DO}_3\text{A}$ -szulfonamid) komplexek kinetikai, relaxációs és szerkezeti viselkedése)

05.22. kedd (Tuesday)

15.45 – 16.00 Tamás Fodor, Carlos Platas-Iglesias, Mihály Purgel, László Zékány, Attila Bényei, Imre Tóth (DE): **TIDOTA: an extraordinarily stable complex** (TIDOTA: egy rendkívül stabilis komplex)

16.00 – 16.15 Ferenc K. Kálmán, Gyula Tircsó (DE): **Kinetic inertness of the  $\text{Mn}^{2+}$  complexes formed with some open-chain and AAZTA ligands** (Nyíltláncú és AAZTA ligandumokkal képződő  $\text{Mn}^{2+}$ -komplexek kinetikai inertségének vizsgálata)

05.22. kedd (Tuesday)

16.15 – 16.30 Gyula Tircsó, Federico A. Rojas-Quijano, Zsolt Baranyai, Ferenc K. Kálmán, Praveen K. Gulaka, Vikram D. Kodibagkar, Silvio Aime, Zoltán Kovács, A. Dean Sherry (DE): **Design, synthesis and characterization of a tissue hypoxia sensitive  $\text{Gd}^{3+}$ -based MRI contrast agent candidate** (Szöveti oxigénhiány követésére alkalmas  $\text{Gd}^{3+}$ -alapú MRI kontrasztanyag-jelölt tervezése, előállítása és kémiai jellemzése)

16.30 – 16.50 *Kávészünet*

**TÁMOP. Elnök/Chair: Imre Tóth**

05.22. kedd (Tuesday)

16.50 – 17.05 Éva Józsa, Ádám Péter Pap, Virág Kiss, Judit Michnyóczki, Katalin Ősz (DE): **Possibilities to utilize solar energy in homogeneous aqueous medium: the use of metal ions and/or quinones as photocatalysts** (A napenergia hasznosításának lehetőségei homogén vizes közegben: fémionok és/vagy kinonok, mint fotokatalizátorok)

17.05 – 17.20 Csilla Enikő Czégéni, Ferenc Joó (DE): **Hydration reactions catalyzed by water-soluble N-heterocyclic carbene complexes** (Vízoldható N-heterociklus karbén komplexek által katalizált hidratálási reakciók)

05.22. kedd (Tuesday)

17.20 – 17.35 Gábor Papp, Attila Baranyi, Gábor Laurenczy, Ferenc Joó (DE): **Fully reversible formate-bicarbonate catalytic hydrogen storage cycle** (Reverzibilis formiát-hidrogénkarbonát ciklus hidrogén tárolására)



- 17.35 – 17.50 Kristina Voronova, Ferenc Joó (DE): **Synthesis and catalytic activity of a water-soluble Pd-salen complex** (Vízoldható Pd-szalán komplex előállítása és katalitikus aktivitásának vizsgálata)
- 17.50 – 18.05 Mihály Purgel, Ferenc Joó (DE): **DFT study of the catalytic activity of sulfosalen and hydrosulfosalen complexes** (Szulfosalén és hidrogénezett szulfosalén komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata DFT módszerrel)
- 18.05 – 18.20 Henrietta Horváth, Dorina Szikszai, Anikó Erdei, Natália Marozsán, Ágnes Kathó, Ferenc Joó (DE): **Application of new iridium and ruthenium complexes in homogeneous catalytic reactions** (Új irídium és ruténium komplex katalizátorok alkalmazása homogén katalitikus reakciókban)
- 18.20 – 18.35 Antal Udvardy, Attila Bényei, Ágnes Kathó (DE): **cis-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>]: Only a Ru(II)-source for synthesis of water-soluble Ru-phosphane complexes? (cis-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>]: Csak egy Ru(II)-forrás vízoldható Ru-foszfánkomplexek előállításához?)**
- 18.35 – *Vacsora*

05.22. kedd (Tuesday)

05.22. kedd (Tuesday)

**Elnök: Sóvágó Imre**

- 9.00 – 9.20 Bíró Linda, Bihari Zsolt, Eugenio Garribba, Buglyó Péter (DE): **Félszendvics  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arén})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kationok hidrolitikus sajátságainak szabályozása** (Controlling the hydrolytic behavior of half-sandwich  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  cations)
- 9.20 – 9.40 Enyedy Éva A., Christian R. Kowol, Nagy Nóra V., Zsigó Éva, Jakusch Tamás, Vladimir B. Arion, Bernhard K. Keppler, Kiss Tamás (SzTE): **Az antitumor hatású Triapine és származékainak fémkomplexei** (Metal complexes of the antitumor drug Triapine and related thiosemicarbazones)
- 9.40 – 10.00 Dömötör Orsolya, Varga Erika, Christian G. Hartinger, Bernhard B. Keppler, Kiss Tamás, Enyedy Éva A. (SzTE): **Rákellenes gallium(III) komplexek oldategyensúlyi vizsgálata** (Solution studies on antitumor gallium(III) complexes)
- 10.00 – 10.20 Sija Éva, Jakusch Tamás, Christian G. Hartinger, Bernhard B. Keppler, Kiss Tamás, Enyedy Éva A. (SzTE): **Rákellenes hatású Ru( $\eta^6$ -p-cimol)-pir(idin)on típusú komplexek oldategyensúlyi vizsgálata** (Solution equilibria of Ru( $\eta^6$ -p-cymene) complexes with anticancer activity)

05.23. szerda (Wednesday)

05.23. szerda (Wednesday)

## 46. Komplexkémiai Kollokvium

---

05.23. szerda (Wednesday)	10.20 – 10.40	<u>Forgács Attila</u> , Giovanni B. Goivenzana, Mauro Botta, Brücher Ernő, Tóth Imre, Baranyai Zsolt (DE): <b>Geminális helyzetű metil csoport hatása a ritkaföldfém(III)-PDTA-komplexek stabilitására, kinetikai inertségére, relaxációs és szerkezeti sajátosságaira</b> (Influence of <i>gem</i> -Dimethyl Substitution on the Stability, Kinetics and Relaxometric Properties of PDTA Complexes)
		<b>TÁMOP. Elnök/Chair: Imre Sóvágó</b>
	10.40 – 10.55	<u>Vilmos Gáspár</u> , Gyula Rábai (DE): <b>Functional dynamics, oscillating reactions</b> (Funkcionális dinamika, oszcillációs reakciók)
	10.55 – 11.15	<i>Kávészünet</i>
05.23. szerda (Wednesday)		<b>Elnök: Kiss Tamás</b>
	11.15 – 11.35	<u>Garda Zoltán</u> , Kálmán Ferenc Krisztián, Timári Sarolta, Tóth Imre, Kovács Zoltán, Tirscó Gyula (DE): <b>Mn<sup>2+</sup>-komplexek kinetikai inertségének hangolása a ligandumok szerkezetének módosításával</b> (Applying ligand design to tune the kinetic inertness of the complexes of Mn <sup>II</sup> formed with macrocyclic ligands)
	11.35 – 11.55	<u>Kaizer József</u> , Pap József Sándor, Kripli Balázs, Bors István, Bogáth Dániel, Speier Gábor (PE): <b>Cu-, Mn-, Fe-, Co- és Ni-tartalmú SOD és kataláz enzimmodellek előállítása és vizsgálata</b>
05.23. szerda (Wednesday)	11.55 – 12.15	Váradí Tünde, <u>Pap József Sándor</u> , Kaizer József, Speier Gábor (PE): <b>Vastartalmú dioxygenáz utánzó komplexek előállítása és oxigénezési reakciójának vizsgálata</b> (Synthesis and Oxygenolysis of Dioxygenase Mimicking Iron Complexes)
	12.15 – 12.35	<u>Szunyogh Dániel</u> , Cserkó Anett, Gyurcsik Béla, Jancsó Attila (SzTE): <b>Toxikus fémionok eltávolítására felkészített baktériumok előállítása, valamint fémion toleranciájuk vizsgálata</b> (Preparation of bacteria to remove toxic metal ions – a metal ion tolerance study)
05.23. szerda (Wednesday)	13.00 –	<i>Ebéd</i>

# **Előadás-összefoglalók**

## **Abstracts**



: Lecture in English



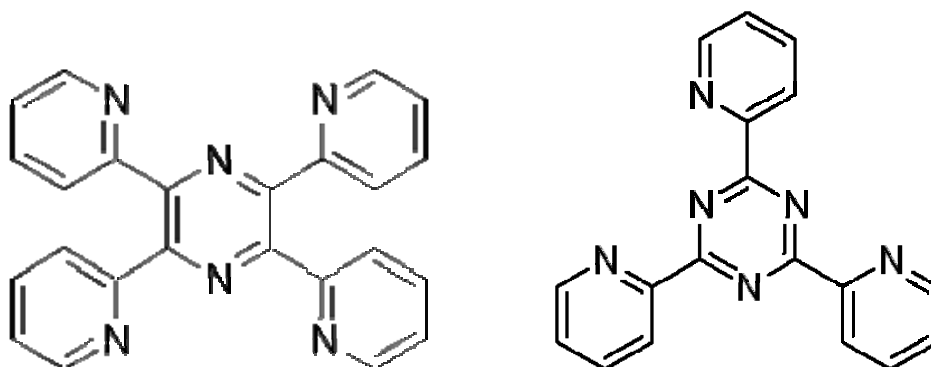
## Polipiridil ligandumok átmenetifémionokkal alkotott komplexei (Complexes of polipyridyl ligands with transition metal ions)

*Matyuska Ferenc, Gajda Tamás*

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

e-mail: matfer@chem.hu-szeged.hu

Nitrogéntartalmú poliheterociklikus ligandumok fémkomplexeinek a vizsgálatával már igen régóta foglalkoznak. Ezek közül a legismertebb a 2,6-bisz(2-piridil)piridin (terpiridin). A terpiridin származékának tekinthető az általunk vizsgált két ligandum is, a 2,3,5,6-tetrakis(2-piridil)pirazin (tppz) és a 2,4,6-trisz(2-piridil)triazin (tptz).



1. ábra: 2,3,5,6-tetrakis(2-piridil)pirazin és a 2,4,6-trisz(2-piridil)triazin szerkezete

E vegyületek egy-, két- és háromfogú ligandumként is viselkedhetnek, sőt kétmagvú komplexek kialakulására is lehetőség nyílhat. Bár az irodalomban e két ligandum több fémionnal alkotott komplexének röntgenszerkezetét is közölték már, oldategyensúlyi szempontból az ismeretek még a 3d fémionok esetén is rendkívül hiányos.

A munkánk célja az volt, hogy a ligandumok réz(II)-, cink(II)-, kobalt(II)-, nikkel(II)-, mangán(II)- illetve vas(II)-ionokkal alkotott komplexek oldategyensúlyi vizsgálatát elvégezzük. Másrészt kíváncsiak voltunk, hogy a komplexekben a fémionok körül kialakuló, várhatóan feszült, szerkezet hogyan befolyásolja azok oxidációs folyamatok katalizátoraként való alkalmazhatóságukat, ezért megvizsgáltuk milyen hatásfokkal képesek katalizálni fenti komplexek a ditercbutil-pirokatechin oxidációját.



Ez az előadás a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” című projekt keretében jött létre.

**Koronaéter típusú ligandumok szintézise és ruténium komplexeik  
alkalmazása metatézis reakciókban**

**(Synthesis of new crown ether type ligands and the application of their  
ruthenium complexes in metathesis reactions)**

*Madarász József<sup>a</sup>, Jeges György<sup>a</sup>, Szöllősy Áron<sup>b</sup>, Kovács József<sup>c</sup>, Bakos József<sup>e</sup>*

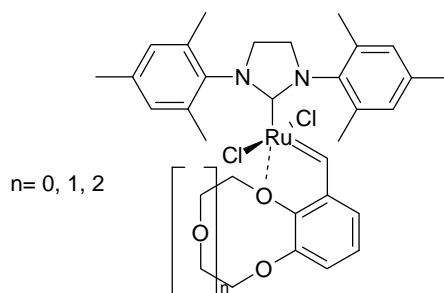
<sup>a</sup> Pannon Egyetem, Kémia Intézet, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

<sup>b</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Általános és Analitikai Kémia Tanszék

<sup>c</sup> Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet, Környezetmérnöki Intézeti Tanszék

e-mail: kiscsurix@gmail.com

Az olefinek metatézise jól alkalmazható módszer szén-szén kettős kötések szelektív kialakítására. Munkánk során 3'-vinilbenzo-koronaétereket állítottunk elő, melyek szerkezetét <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópia segítségével igazoltuk. A karbénképző ligandumok ruténium komplexeit dietil-diallil-malonát homogénkatalitikus gyűrűzárási reakciójában (RCM) vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az új ligandumokkal módosított katalizátorok aktivitása eléri, vagy jelentősen meghaladja a Grubbs-Hoveyda katalizátor aktivitását. A legnagyobb stabilitást a 3'-vinil-benzo-9C3 ligandummal módosított katalizátorrendszerrel értük el.



A komplexeket mezopórusos MCM-41 hordozón rögzítettük, majd az immobilizált katalizátorokat szakaszos és folyamatos rendszerben is vizsgáltuk. A rögzített katalizátor többször visszaforgatható az aktivitás csökkenése nélkül.

[1] J.Bakos, Gy. Jeges, L. Üрге, L., F. Darvas, T. Nagy, P1000664, 2010.

**Köszönetnyilvánítás:** Jelen publikáció a KMOP-1.4.4-09-2010-0145 azonosító számú projekt támogatásával valósult meg.

## Flavonol- és kinolin-származékok vaskatalizált dioxigénezési reakciója

*Matuz Andrea , Kaizer József, Pap József Sándor, Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: dyttike2@gmail.com

Az egymagvú  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O-bs})(\text{salen})$  ( $\text{salenH}_2 = 1,6\text{-bisz}(2\text{-hidroxifenil})\text{-}2,5\text{-diazahexa-}1,5\text{-dién}$ ;  $\text{O-bsH} = \text{O-benzoilszalicilsav}$ ) komplex előállítását szintetikus enzim-termék modellként történt, amelynek főbb jellemzőit spektroszkópiai módszerekkel (IR, UV-vis) és röntgendiffrakcióval írtuk le, összetételét elemvizsgálattal igazoltuk. A 3-hidroxi-flavon és a 3-hidroxi-4-oxokinolin származékok dioxigénezési reakciója a fent említett komplex felhasználásával történt, amelyet katalizátorként alkalmaztunk a heterociklikus gyűrűk oxidatív bomlási folyamatában. A reakciók termékeként a megfelelő *O-benzoilszalicilsav* és antranillsav származékot, valamint szénmonoxidot kaptunk. A részletes reakciókinetikai mérések eredményeként kapott mechanizmus alapján a vastartalmú flavonol és a kofaktorfüggő 3-hidroxi-4(1H)-kinolin 2,4-dioxigenáz enzim funkcionális modelljeihez jutottunk [1].

[1] J. S. Pap; A. Matuz; G. Baráth; B. Kripli; M. Giorgi; G. Speier; J. Kaizer, *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, *108*, 15.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönet az OTKA (K75783) támogatásáért.

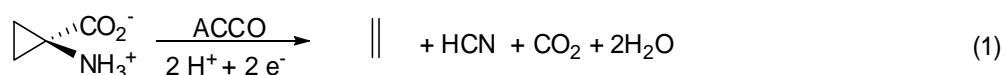
### Aminosavak oxidatív deaminálási és dekarboxilezési reakciói (Oxidative deamination and decarboxylation of amino acids)

*Papné Góger Szabina, Kaizer József, Bogáth Dóra*

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: goger\_szabina@yahoo.co.uk

Az 1-aminociklopropán-1-karbonsav-oxidáz (ACCO) egy aktív centrumában vasat tartalmazó metalloenzim [1], ami a növényekben előforduló etilén bioszintézisének utolsó lépését katalizálja [2] (1).



Funkcionális ACCO modellként választottuk és vizsgáltuk az ACC, valamint számos más ciklikus ill. aciklikus aminosav reakcióját  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Salen})\text{Cl}$  katalizátorok jelenlétében különféle oxidálószerekkel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , PhIO, MCPBA,  $\text{KHSO}_5$ ). Rendszerünk minden esetben aktívnak és szelektívnek bizonyult. Részletes reakciókinetikai méréseket végeztünk és vizsgáltuk a lehetséges intermediereket. Eredményeink a szennyvíztisztításban is hasznosíthatók lehetnek.

[1] Z. Zhang, J. S. Ren, I. J. Clifton, C. J. Schofield, *Chem. Biol.*, **2004**, *11*, 1383.

[2] P. John, *Physiol. Plant.*, **1997**, *100*, 583.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönet az OTKA (K75783) támogatásáért.



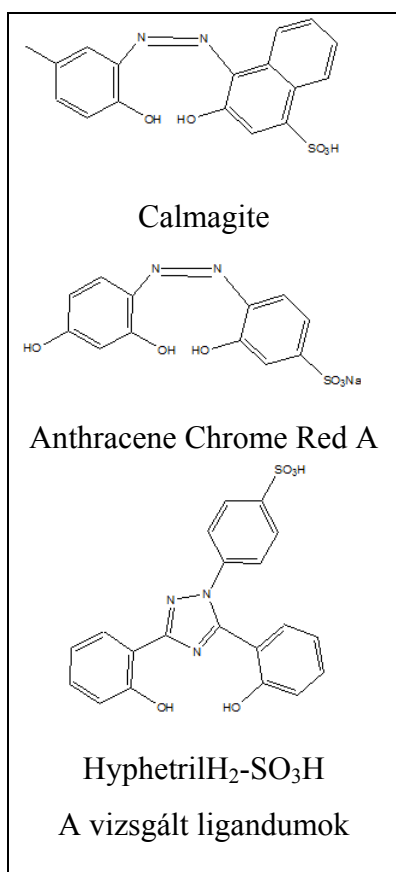
## Különböző [O,N]-donorcsoportokat tartalmazó ligandumok, mint potenciális vasmegkötők (Ligands containing [O, N]-donor groups as potential iron chelators)

*Lih Norbert, Várnagy Katalin*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: lihonor@hotmail.com

A vas koncentrációja az élő szervezetben közel állandónak tekinthető, hiánya és többlete különböző megbetegedéseket okoz. A vas felhalmozódása esetén a gyógykezelés



során a vasat a szervezetből el kell távolítani. Ennek legfontosabb módja a vérátömlesztés, továbbá a mikrobiális sziderofór deszferrioxamin alkalmazása. Ez azonban szájon át szedve aktivitását elveszti, csak intravénásan alkalmazható. Emiatt az elmúlt évtizedben megnövekedett az olyan vasmegkötő készítmények iránti érdeklődés, amelyek szájon át is szedhetőek.

Egy vegyület, a Hyphetрил (ICL670), a klinikai tesztelesek harmadik fázisáig jutva új, potenciális vasmegkötőként szerepelhet. A vegyület komplexképződését már tanulmányozták vas ionokkal, de a vizsgálatok java része spektrofotometriásan, nem vizes közegben zajlott [1]. Az oldategyensúlyi vizsgálatok, sav-bázis tulajdonságok jellemzése miatt kiegészítésre szorulnak.

Munkánk során a Hyphetрил ligandum és két hasonló szerkezetű vegyület vas(II)- és vas(III)ionokkal való

komplexképződését tanulmányoztuk pH-potenciometria és UV-látható spektroszkópia segítségével. A vizsgálatok azt tükrözik, hogy a vas(III)-komplexek stabilitása nagyobb, mint a vas(II)-komplexeké. A vas(III)-komplexeknél az [O,N,O] koordináció már a titrálás savas tartományában megjelenik, és dominál a teljes vizsgálható pH tartományban.

[1] S. Steinhäuser et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4177-4192

**Köszönetnyilvánítás:** Ez a munka az OTKA (K 72956) anyagi támogatásával készült.

**COST Vademecuum**

*Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Kémiai Intézet

e-mail: [speier@almos.uni-pannon.hu](mailto:speier@almos.uni-pannon.hu)

A rövid bemutató vázlatosan ismerteti az EU COST működését, felépítését és funkcióját. Különös hangsúlyt helyezve a COST-tal kapcsolatos információk hozzáférésére és a részvételi lehetőségekre, előnyökre.

## A fémes enzimektől a szerves kofaktorig

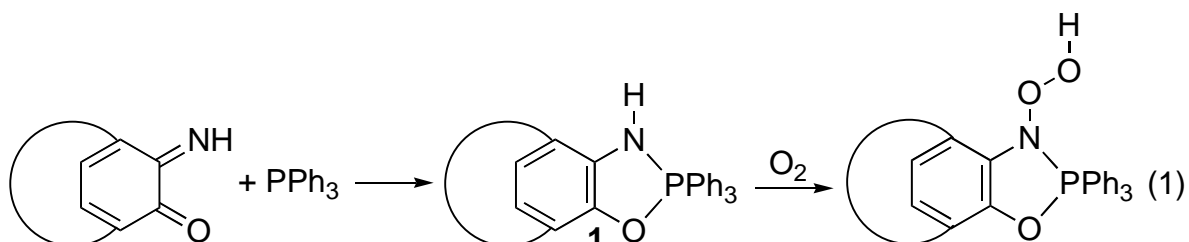
### (From metallic cofactor to organic cofactor)

Bors István, Speier Gábor, Pap S. József és Kaizer József

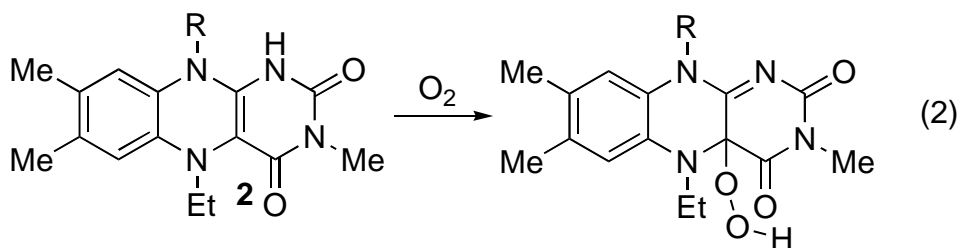
Pannon Egyetem, Kémiai Intézet, 8200 Veszprém

e-mail: speier@almos.uni-pannon.hu

Egy több mint 20 éve vizsgált oxidatív addíció helyett [4+1] electrociklusos reakcióban oxazafoszfolokat (1) kaptunk. Később véletlenül kiderült, hogy ezek a molekulák triplet dioxigénnel enyhe reakciókörülmények mellett reagálnak (1) [1]. Felmerült a kérdés, hogy



ezek a molekulák nem reagálnak-e hasonlóan mint a flavoenzimek (2) (2). Kiderült, hogy igen.



Ezt követően megvizsgáltuk, hogy oxazafoszfolok katalizálják-e szinglet szerves anyagok mint pl. foszfinok, tiolok, stb. oxigénezését illetve oxidációját. A jelen előadásban trifenilfoszfin oxazafoszfolok által katalizált oxigénezésének eredményeiről számolunk be.

[1] Speier, G.; Tyeklár, Z.; Fülöp, V.; Párkányi, L., *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1685-1688

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönet az OTKA No. K75783 projektnek az anyagi támogatásért.

**Több donorcsoportot tartalmazó aminosav- és peptidszármazékok  
koordinációs viszonyai  
(Coordination ability of amino acid and peptide derivatives containing  
various donor atoms)**

*Várnagy Katalin*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: varnagy.katalin@science.unideb.hu

A biológiai rendszerekben szerepet játszó fémionok nagyon gyakran a fehérjék, proteinek oldalláncbéli donorcsoportjaihoz kötődnek. Annak megértéséhez, hogy ezen molekulák különböző oldalláncbéli donorcsoportjai milyen hatással vannak a fémionok megkötésére és az adott biokémiai szerep betöltésére, meg kell ismerni a különböző oldalláncokat tartalmazó kisebb és ezt követően egyre nagyobb molekulák fémionokkal szembeni viselkedését, komplexképző tulajdonságait.

A leggyakoribb fémionkötőhely a hisztidin imidazolgyűrűje, emellett azonban gyakran szerepet játszik valamilyen oldalláncbéli karboxilátcsoport, kén donoratom, illetve egyéb heteroaromás gyűrű koordinációja is. Ennek megfelelően számos olyan aminosav- és peptidszármazék átmenetifém (elsősorban réz(II), nikkel(II), cink(II)) komplexének szerkezetét, stabilitását vizsgáltuk, mely több azonos vagy eltérő oldalláncbéli donorcsoportot tartalmaz.

Ezek közül különösen érdekesek azok a komplexek, amelyekben a fémion körüli koordinációs környezet valamilyen metalloenzim aktív centrumának fémionkötő helyéhez hasonló, vagyis modellje lehet az adott metalloenzimnek. Ilyen komplexeket elsősorban a különböző védett multhisztidin peptidek, illetve bisz(imidazolil)-csoportot tartalmazó származékok réz(II) komplexei esetén figyeltünk meg, amely komplexek a CuZn-szuperoxid-diszmutáz enzim szerkezeti modelljei lehetnek. Ennek eldöntésére a vizsgálatokat elektrokémiai és SOD-aktivitás vizsgálatokkal egészítettük k.

**Köszönetnyilvánítás:** Ez a munka az OTKA (K 72956) és a TÁMOP (4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007) anyagi támogatásával készült.

**A humán ZnT3 cink-transzporter fehérje lehetséges fémkötő helyeinek  
összehasonlító vizsgálata**  
(On the possible metal binding sites of human ZnT3 zinc transporter protein)

*Gajda Tamás,<sup>a</sup> Dancs Ágnes,<sup>a</sup> Árus Dávid<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

<sup>b</sup>MTA-SZTE, Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport, Szeged

e-mail: [gajda@chem.u-szeged.hu](mailto:gajda@chem.u-szeged.hu), [arus@chem.u-szeged.hu](mailto:arus@chem.u-szeged.hu)

A ZnT3 cink-transzporter fehérje az agyban található,  $Zn^{2+}$ -ionot tároló glutamáterg preszinaptikus vezikulumok membránjában foglal helyet. Az ezekből a szinaptikus térbe kiürülő cink(II)ionoknak szerepe lehet az Alzheimer-kórra jellemző  $\beta$ -amiloid plakkok képződésében [1]. A ZnT fehérjékre jellemző, hogy a IV. és V. transzmembrán szakaszt összekötő hurokrészük egy hisztidinben gazdag szekvenciát tartalmaz, amely a feltételezések szerint felelős a  $Zn^{2+}$  megkötéséért [2]. Azonban, a ZnT fehérjék számos egyéb jól megőrzött szekvenciát tartalmaznak, amelyek potenciálisan nagy stabilitással köthetnek meg fémionokat, így az emlősökben található ZnT3 citoplazmatikus C-terminális része egy HDXHX<sub>8</sub>H (MBS2) szekvenciát, a citoplazmatikus N-terminális rész a –HHCH– (MBS3) motívumot tartalmazza. A ZnT fehérjék működésének megértéséhez először a tényleges fémkötő helyeket kell tisztázni. Korábbi vizsgálataink szerint, az MBS2 típusú szekvenciák nem tekinthetőek erős cinkion kötő ligandumoknak. Vizsgálataink ezért a fehérje MBS3 (Ac-PFHHCHRD-NH<sub>2</sub>, P1) és MBS1 (Ac-RHQAGPPHSR-NH<sub>2</sub> (P2) és a hurok teljesebb reprezentálására alkalmas ciklusos peptid c(Ac-CKLHQAGPPHS-HGSRGAEYAPLEEGPEEK-NH<sub>2</sub>, P3) kötőhelyeinek  $Zn^{2+}$ -ionokkal, illetve a fémion-szelektivitás felderítésére  $Ni^{2+}$ - és  $Cu^{2+}$ -ionokkal történő kölcsönhatására irányultak. A ciszteint tartalmazó P1 szekvencia négy nagyságrenddel nagyobb affinitást mutat pH 7 körül a  $Zn^{2+}$ -ionokhoz, mint a P2 ligandum. Bár P3 cinkionkötő képessége P2-nél jóval nagyobb, még ez is számottevően alatta marad P1 esetében képződő  $\{3N_{im}, S^-\}$  koordinációjú ZnL részecske stabilitásának. Ezen felül, P1 fiziológias körülmények között, jelentős szelektivitást is mutat a Zn(II)/Ni(II) ionokkal szemben, míg P2 és P3 esetében számottevő fémion szelektivitást nem figyeltünk meg. Mindezek alapján valószínűsíthető, hogy a humán ZnT3 esetében az elsődleges fémkötőhely az N-terminális szekvenciához (MBS3) rendelhető.

[1] A.L. Friedlich, J. Neurosci., **2004**, 3453-3459.

[2] D.J Eide, *Biochim. Biophys. Acta*, **2006**, 1763, 711-722.



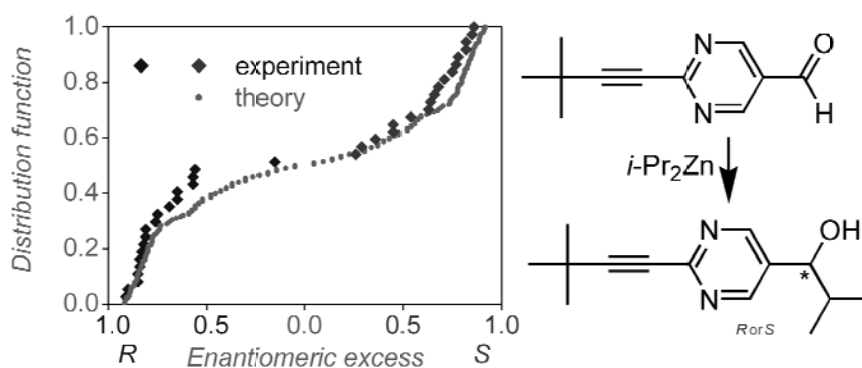
## Stochastic Kinetic Modeling of the Soai Reaction (A Soai-reakció sztochasztikus kinetikai modellezése)

*Gábor Lente, Éva Dóka*

University of Debrecen, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

e-mail: lenteg@science.unideb.hu

The Soai reaction, which involves carbon-carbon bond formation using an organozinc reagent, is the best known example of absolute asymmetric synthesis [1]. In this presentation, it will be demonstrated how the experimentally observed distribution of enantiomers in the Soai reaction can be interpreted based on a chemical mechanism using a newly developed stochastic kinetic method, accelerated Monte Carlo simulation combined with deterministic continuation and symmetrization. The method is in principle suitable for handling large mechanisms with realistic particle numbers and could be useful for any case where the kinetics of a process shows inherent random fluctuations. The mechanism shows how a slow initial reaction combined with efficient and highly enantioselective autocatalysis can give rise to chiral symmetry breaking under completely nonchiral external conditions [2].



[1] Soai, K.; Sato, I.; Shibata, T.; Komiya, S.; Hayashi, M.; Matsueda, Y.; Imamura, H.; Hayase, T.; Morioka, H.; Tabira, H.; Yamamoto, J.; Kowata, Y. *Tetrahedron: Asymm.* **2003**, *14*, 185-188.

[2] Dóka, É.; Lente, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17878-17881.

**Acknowledgement:** This work was supported by the TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 project, which is co-financed by the European Union and the European Social Fund.



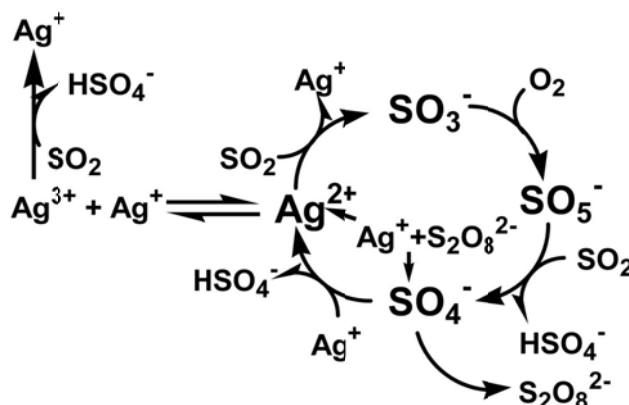
## Laser Flash Photolysis Studies on the Reactions of the Sulfate Ion Radical (A szulfátiongyök reakcióinak vizsgálata lézeres villanófény-fotolízis módszerrel)

*Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián*

University of Debrecen, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

e-mail: doka.eva@science.unideb.hu

Sulfate ion radical,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , is understood to play a major role in the autoxidation processes of sulfur(IV) [1] and is also produced in the reaction of peroxodisulfate ion with silver(I) ions, which opens a new catalytic pathway for in the reaction of sulfur(IV) with oxygen.



Extremely fast kinetic methods are needed to investigate the elementary steps of these mechanism individually because of the high reactivity and very short lifetime of the chain carriers. In this work, laser flash photolysis was used to generate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  by the photolysis of an aqueous solution of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [2]. The photolysis wavelength was 266 nm, the fourth harmonic of a Nd:YAG pulsed laser. In the absence of other reactants, the recombination of sulfate ion radical takes place. In the reaction between  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  and silver(I)-ion, the process takes place on the nanosecond timescale with a rate constant of  $(6.8 \pm 0.8) \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

[1] Kerezsi, I.; Lente, G.; Fábián, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4785-4793.

[2] McElroy, W. J.; Waygood, S. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 2557-2564.

**Acknowledgement:** This work was supported by the TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 project, which is co-financed by the European Union and the European Social Fund.



### Developing microfluidic chips for electrophoretic and chromatographic separations

*Péter I. Koczka, Andrea Nagy and Attila Gáspár*

University of Debrecen, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

e-mail: kope-tag@freemail.hu

Microfluidic chips have been developed using soft lithographic technique [1] and microfabrication procedures. In our research chromatographic (LC) and electrophoretic (CE) separation systems are integrated into the chips made from a flexible, transparent plastic, polydimethylsiloxane (PDMS).

Different chromatographic particles (C8, C18, silica aerogel) were packed into the microfluidic channels using a procedure does not require any special frit [2]. A chromatographic packing of only 1 mm length was suitable for the separation of 1 nL volume of a dye mixture within 8 s. Recently we are designing and testing multichannel chromatographic systems.

While electrokinetic injection of nanoliter scale volumes is commonly utilized in microchip capillary electrophoresis, mobility and matrix bias makes quantitation difficult. We described a new injection method based on Hagen–Poiseuille's law, which is similar to split-injection commonly applied in gas chromatography. The injection procedure makes it possible to inject a plug of sample of as little as 100–300  $\mu\text{m}$  in length ( $\sim 200$  pL volume) [3]. This injection technique was tested for zone electrophoresis in native and surface modified PDMS chips. Recently we developed a miniaturized capillary electrophoretic system combining the microfluidic chip (for sampling) and the conventional fused silica capillary (for efficient electrophoresis) for the separation of cephalosporin antibiotics.

[1] D.C. Duffy, J.C. McDonald, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4974.

[2] A.Gaspar, P.I.Koczka, H.Carmona, F.A.Gomez, *Microchem. J.*, **2011**, *99*, 180.

[3] A.Gaspar, A.Nagy, I.Lazar, *J. Chromatogr. A.*, **2011**, *1218*, 1011.

The authors gratefully acknowledge financial support obtained from the TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 project. The authors also would like to express their thank I. Lázár (UD) for providing us with silica aerogel and for his useful advice, and H.Carmona and F.A.Gomez (CSU Los Angeles) for their cooperation.





## Analysis of pharmaceuticals by capillary and microchip electrophoresis

*A.Gáspár, M.Andrási, P.I.Koczka, A.Nagy, O.Kovács, Á.Kecskeméti, B.Törzsök*

University of Debrecen, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

e-mail: gaspar@science.unideb.hu

Micellar electrokinetic capillary chromatography (MEKC) with photodiode-array detection was applied to determine temozolomide (anti-cancer drug) in human serum and brain tumor to monitor the drug in clinical samples in a therapeutic concentration level [1]. Due to the SDS content of the running buffer, the serum samples could be directly injected to analyze the drug without interference of high protein content. The MEKC was also applied to separate six Gd-based contrasting agents commonly used in MRI diagnostics [2]. We developed a miniaturized capillary electrophoresis (CE) system coupled to a surface plasmon resonance (SPR) sensor on a microfluidic platform fabricated from polydimethylsiloxane (PDMS) and studied the applicability for pharmaceutical analysis [3]. In this system a split-flow injection technique [4] was first utilized to manipulate sample into the microfluidic chip, followed by separation within the fused silica capillary. A similar miniaturized CE system but with UV detection was applied for the separation of cephalosporin antibiotics. Recently the SPR is utilized to study in real-time and label-free the reversible and irreversible adsorption of small molecules, pharmaceuticals, detergents and proteins on PDMS surfaces.

New microfluidic chips have been developed for chromatographic [5] and electrophoretic [3] separations. For the former, different chromatographic particles (C8, C18, silica aerogel) were packed into the microfluidic channels using a procedure does not require any special frit [5]. A chromatographic packing of only 1 mm length was suitable for the separation of 1 nL volume of a dye mixture within 8 s. Recently we are designing and testing multichannel chromatographic systems.

[1] M.Andrási, B.Törzsök, Á.Klekner, A.Gáspár, *J.Chromatogr.B*, **2011**, 879, 2229.

[2] M.Andrási, A.Gáspár, O.Kovács, Z.Baranyai, E.Brücher, *Electrophoresis*, **2011**, 32, 2223.

[3] A.Gáspár, F.A.Gomez, *Electrophoresis*, **2012** in print.

[4] A.Gáspár, P.I.Koczka, H.Carmona, F.A.Gomez, *Microchem. J.*, **2011**, 99, 180.

[5] A.Gáspár, A.Nagy, I.Lázár, *J. Chromatogr. A.*, **2011**, 1218, 1011.

The authors gratefully acknowledge the financial support obtained from the TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 project. The authors also would like to express their thank I. Lázár, Á.Klekner, Zs.Baranyai, E.Brücher (UD) and F.A.Gomez (CSU Los Angeles) for their cooperation.



### Polymorphism of pharmaceutically active compounds: structural studies (Polimorfia és szerkezetkutatások: biológiailag aktív anyagok)

*Attila Cs. Béneyi*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Debrecen, Institute of Chemistry, Department of Physical Chemistry  
e-mail: benyei.attila@science.unideb.hu

Single crystal X-ray diffraction is the final choice of structure identification method. Performing such studies and by determining over 70 organic and organometallic structures in 2010-2012 our research group had contributed to the success of several teams of the Institute of Chemistry. Moreover, structural analysis often opened new scope for the research.

Several half-sandwich Os(II) and Ru(II) hydroxamate complexes were prepared [1] and their structures were determined. The hydroxamate moiety makes them promising for biological effect while the half-sandwich portion indicate possible catalytic activity. The most interesting structure had an Os(II)-Os(VI) dimer.

Structure of polymorph phases of pharmaceutically active compounds were also investigated Co-crystals of Carbamazepine (CBZ), and urea turned to be surprising [2] as urea molecules occupied the channels of the CBZ lattice in disordered fashion and they could not disrupt the H-bond pattern of CBZ. The co-crystals were prepared by solvent-assisted grinding, single crystals could be also grown and XRPD measurements indicated that the powder compound had the same lattice as the single crystal. DSC methods were used to characterize the new phase and DFT calculations had shown the energetic of the co-crystal.

Transformation and structure of Topiramate polymorph phases were studied in a separate project.

[1] Attila J. Godó, Attila Cs. Béneyi, Brian Duff, Denise A. Egan and Péter Buglyó: Synthesis and X-ray diffraction structures of novel half-sandwich Os(II)-and Ru(II)-hydroxamate complexes, *RSC Advances*, **2012**, 2, 1486–1495

[2] Gabriella Farkas, Attila Béneyi, Tamás Körtvélyesi, Piroska Szabó-Révész and Zoltán Aigner: Design and structural analysis of carbamazepine-urea co-crystal, *in abstract of 18<sup>th</sup> International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC) 2011*, Eds. Somnath S. Kadam, Samir A. Kulkarni, Joop H. ter Horst, Delft, The Netherlands, p. 239-244.

**Acknowledgement:** The research was financed by the TAMOP 4.2.1 /B-09/1/KONV-2010-0007 project co-financed by the European Union and the European Social Fund.

**Aktiváló allosztérikus szabályozás kialakításának lehetősége egy Colicin E7  
alapú mesterséges metallonukleázban  
(The design of allosteric activation in a Colicin E7 based chimeric artificial  
metallonuclease)**

*Gyurcsik Béla<sup>a,b</sup>, Czene Anikó<sup>a</sup>, Németh Eszter<sup>a</sup>, Tóth Eszter<sup>a</sup>, Zóka István Győző<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> SzTE-MTA Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport

e-mail: gyurcsik@chem.u-szeged.hu

A mesterséges nukleázok felhasználási lehetőségei szerteágazóak. Egy, tetszőlegesen kiválasztott és megfelelő hosszúságú bázisszekvenciánál a DNS-t specifikusan kötő és hasító, szabályozott nukleáz monogénés betegségek esetében génterápiás célokra is alkalmas lehet. Számos kutatócsoportnak sikerült a homológ rekombinációt nukleáz által indukálva DNS-módosítást végrehajtania élő szervezetekben. E célra leggyakrabban cinkujj-nukleázokat alkalmaznak, melyekben egy jól definiált fehérjeváz meghatározott aminosavainak cseréje más és más DNS bázisszekvencia felismerését eredményezi, azaz célszekvenciájuk viszonylag könnyen tervezhető. [1] A jelenleg ismert cinkujj-nukleázok azonban citotoxikusak. Míg nemspecifikus nukleáz doménjük a természetes FokI endonukleázban szabályozottan működik, addig a cinkujjakhoz fűzve ez a szabályozás megszűnt: így nemspecifikus kötődés esetén is elhasíthatja a DNS-t. Csoportunk e mellékreakció kiküszöbölését tűzte ki célul a Colicin E7 nukleáz doménjének átalakításával.

E projekt keretén belül elsőként megkerestük egy Duchenne-páciens hibás génjében azt az egyedi DNS bázisszekvenciát, melyet egy mesterséges nukleázzal meg kell céloznunk. Ezután a cink-ujj fehérje megtervezése, előállítás és specifikusság-vizsgálata következett. Ezzel párhuzamosan kiterjedten tanulmányozzuk a Colicin E7 nukleáz doménjét. Tudjuk, hogy ennek a doménnek az N-, és C-terminális részei is szükségesek ahhoz, hogy enzimikus aktivitással rendelkezzen. Nem ismert azonban, hogy milyen kölcsönhatások révén jön létre ez az allosztérikus aktiváció. Ennek jobb megértéséhez járul hozzá a mutációs analízis.

[1] B. Gyurcsik, A. Czene, *Future Med. Chem.* **2011**, *3*, 1935.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA-NKTH CK80850, TÁMOP-4.2.1./B-09/1, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, HURO 0802/008 - SCRENGEN.

**Colicin E7 metallonukleáz fehérje mutánsainak előállítása  
szerkezetmeghatározás céljából  
(Purification of mutants of ColicinE7 metallonuclease with the aim of the  
structure determination)**

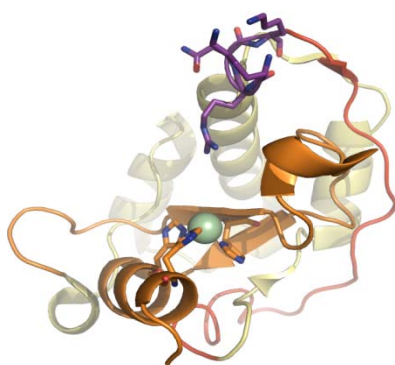
*Czene Anikó<sup>a</sup>, Gyurcsik Béla<sup>a</sup>, Christiensen Hans E.M.<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

<sup>b</sup> Technical University of Denmark, Department of Chemistry

e-mail: czenea@chem.u-szeged.hu

A Colicin E7 bakteriális toxin természetben előforduló nukleáz aktivitással rendelkező fehérje. C-terminális végén a konzervált HNH motívum fémion megkötésével stabilizálódik, azonban a hidrolitikus aktivitáshoz az N-terminális végen található aminosavak is elengedhetetlenek. Ez a szerkezetbeli sajátosság lehetőséget nyújt egy mesterséges, specifikus DNS szekvenciát felismerő metallonukleáz kifejlesztéséhez, amely pozitív allosztérikus kontroll alatt működik [1]. Az N-terminális végen megrövidített mutánsok előállítása, DNS-, illetve fémion-kötő tulajdonságainak, valamint szerkezetének vizsgálata információt nyújt az eltávolított részek szerepéről. Az előadásban a  $\Delta N4$ -NColE7 és  $\Delta N25$ -NColE7 mutánsok különböző módon történő előállításáról és tanulmányozásáról számolunk be.



[1] B. Gyurcsik, A. Czene, *Future Med. Chem.* **2011**, 3, 1935.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA-NKTH CK80850, TÁMOP-4.2.1./B-09/1, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, HURO 0802/008 - SCREENGEM.

## A $\Delta$ N4-NColE7 metallonukleáz mutáns kristályszerkezete (Crystal structure of $\Delta$ N4-NColE7 metallonuclease)

*Tóth Eszter<sup>a</sup>, Czene Anikó<sup>a</sup>, Harm Otten<sup>b</sup>, Jens-Christian Navarro-Poulsen<sup>b</sup>, Sine Larsen<sup>b</sup>, Gyurcsik Béla<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> University of Copenhagen, Biophysical Chemistry Group, Department of Chemistry  
e-mail: gyurcsik@chem.u-szeged.hu

A Colicin E7 egy nonspecifikus endonukleáz fehérje, melyet az *E.coli* baktérium termel stressz hatására, hogy így pusztítson el más baktériumsejteket. A nukleáz az Im7 nevű fehérjével egyidejűleg fejeződik ki, mely azzal specifikus kölcsönhatást kialakítva megakadályozza, hogy DNS-hez vagy RNS-hez kötődjön. A megtámadott sejtbe receptorkötő és membrán-transzlokációs doménjének segítségével képes bejutni, majd nonspecifikus nukleáz doménje a sejtben levő DNS és RNS hidrolízise révén a sejt halálát idézi elő. Az enzim aktív központja annak C-terminálisán található HNH motívum. E 42 aminosavból és egy  $\beta\beta\alpha$ -cink(II) kötőhelyből álló motívum számos, a természetben fellelhető nukleázban előfordul [1].

Kutatócsoportunk korábban a Colicin E7 nukleáz doménjének több mutánsát is előállította, melyek biokémiai vizsgálatából megállapították, hogy az enzim aktivitáshoz szükséges az N-terminális aminosavak megléte is. E jelenség behatóbb tanulmányozása céljából a ColE7 nukleáz doménjének olyan mutánsát állítottuk elő, mely N-terminálisát négy aminosavval csonkoltuk, a fehérjét kristályosítottuk és meghatároztuk kristályszerkezetét. Ezen inaktív mutáns fehérje kristályszerkezete azt mutatja, hogy a fehérje aktivitása szempontjából meghatározó a C- és N-terminális aminosavak kölcsönhatása. Ez a jövőben lehetőséget biztosíthat egy specifikus, hatékony és biztonságos mesterséges nukleáz tervezésére.

[1] Yi-Sheng Cheng, Kuo-Chiang Hsia, Lyudmila G. Doudeva, Kin-Fu Chak, Hanna S. Yuan, *J. Mol. Biol.*, **2002**, 324, 227-236.

**Köszönetnyilvánítás:** Danish Ministry of Science, Innovation and Higher Education, OTKA-NKTH CK80850, TÁMOP-4.2.1/B-09/1, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, HURO 0802/008 - SCREENGEM.

### Pontmutációk tanulmányozása a colicin E7 fehérje nukleáz doménjében (Study of point mutations in the nuclease domain of colicin E7)

*Németh Eszter<sup>a</sup>, Schilli Gabriella Krisztina<sup>a</sup>, Gyurcsik Béla<sup>a</sup>, Körtvélyesi Tamás<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

e-mail: nemethe@chem.u-szeged.hu

Kutatócsoportunk célja egy mesterséges cinkujj-nukleáz tervezése, amelyhez a colicin E7 fehérje nukleáz doménjét szeretnénk felhasználni. Ennek az *E.coli* baktérium által termelt természetes fehérje toxinnak az a szerkezeti különlegessége, hogy a globuláris szerkezetben a fehérje C- és N-terminális végei közösen alakítják ki az aktív központot. Felmerült a kérdés, hogy mi tartja a hosszú flexibilis, pozitív töltésű N-terminális hurkot közel a fémcentrumhoz, amelyben  $Zn^{2+}$ -ion található.

Kutatásaink során ezt tanulmányoztuk mutációanalízissel elméleti kémiai és kísérleti módszereket egyaránt alkalmazva. A vizsgált mutánsokban egyrészt az N-terminális utolsó négy aminosavat változtattuk meg (KRNK helyett KGNK, KGNG, GGNG, GGNK), hogy kiderítsük, mi ezen töltések szerepe a nukleáz aktivitás kifejtésében, és hogy mennyire szigorúan rögzített a pozitív töltés helyzete a vad típusú N-ColE7-ben található arginin helyzetéhez képest. Másrészt ún. virtuális alanin szkennelést végeztünk az N-terminális hurkot alkotó 25 aminosavra vonatkozóan. Ezen oldalláncokat metilcsoportra cserélve elemeztük a számított termodinamikai paramétereket, és a legérdekesebbnek mutató mutánsokat elő is állítottuk, valamint vizsgáltuk baktériummérgező hatásukat.

A mutációk elméleti vizsgálata során molekuladinamikai szimulációkat (Gromacs 4.5.4, 25 ns) és szemiempirikus kvantumkémiai számításokat (Mopac, PM6-DH2) végeztünk. A mutáns fehérjék előállításához rekombináns DNS-technológiát alkalmaztunk: polimeráz láncreakcióval előállítottuk a fehérjék génjét, majd baktériumsejtekbe juttattuk őket. A működőképes fehérje nukleáz aktivitása révén sejtmérgező hatást fejt ki, amit spektroszkópiai módszerrel (OD-méterrel), ill. IPTG tartalmú táptalajon követtük. A fehérjék kifejeződését a sejtekben gélelektroforézissel ellenőriztük.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA-NKTH CK80850, TÁMOP-4.2.1./B-09/1, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, HURO 0802/008 – SCREENGEM, TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005.

**Az N-terminális aminosavak hatása a colicin E7 HNH-motívumának  
katalitikus aktivitására**  
**(The effect of the N-terminal amino-acids on the catalytic activity of colicin  
E7 HNH motif)**

*Zóka, I.G.; Kisházi, E.; Gyurcsik, B.*

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

E-mail: zoka@chem.u-szeged.hu

A mesterséges nukleázok módosított vagy újonnan megalkotott enzimek, melyek a DNS-t vagy az RNS-t hidrolitikusan hasítják. Az előnyük ezeknek az enzimeknek a natív megfelelőjükkel szemben, hogy stabilitásuk, specifikusságuk, kontroll mechanizmusuk a tervezés során a célnak megfelelően hangolható. A biotechnológiai és génterápiás alkalmazhatóság érdekében alapvetően fontos, hogy a DNS vagy RNS hasítás szabályozott és specifikus legyen [1].

A bakteriális toxinokkal kapcsolatos újabb eredmények alapján [2] arra a következtetésre jutottunk, hogy a colicin E7 metallonukleáz alkalmas lehet egy jól szabályozott mesterséges nukleáz kialakítására, mivel mind a C-, mind az N-terminális régió szükséges a katalitikus aktivitáshoz. Ahhoz, hogy létrehozzunk egy kimer mesterséges nukleázt, fel kell derítenünk, hogy a két régió között milyen kölcsönhatások vannak. Ebből a célból előállítottunk különféle, az N-terminális végen rövidített colicin E7 mutánsokat (NColE7  $\Delta$ N-45R,  $\Delta$ N-45G  $\Delta$ N-69) a rekombináns DNS technológia segítségével. A fehérjéket N-terminális glutation-S-transzferáz fúziós fehérjeként *E. Coli* baktériumokban túltermeltettük az egyszerűbb tisztíthatóság érdekében. Tanulmányoztuk az N-terminális részen található pozitív töltésű hurkot utánzó részek hatását az előbbi mutánsok katalitikus aktivitására. Kölcsönhatások vizsgálatára is törekedtünk főként agaróz gél elektroforézist, esetenként spektrofluorimetriát, CD-spektroszkópiát alkalmazva. Az előadásban a legújabb eredményeket ismertetjük.

[1] B. Gyurcsik, A. Czene, *Future Med. Chem.* **2011**, 3, 1935.

[2] Z. Shi, K-F. Chak, H. S. Yuan, *J. Biol. Chem.* **2005**, 280, 24663.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA-NKTH CK80850, TÁMOP-4.2.1./B-09/1, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, HURO 0802/008 - SCRENGEN.

### Foszfán-foszforamidit ligandumokkal képzett aszimmetrikus hidrogénező ródiumkomplexek vizsgálata és felhasználása zöld kémiai reakciókban (Application and characterization of rhodium-complexes modified with phosphane-phosphoramidite ligands and their use in asymmetric hydrogenation under green conditions)

*Balogh Szabolcs<sup>a</sup>, Farkas Gergely<sup>a</sup>, Szöllősy Áron<sup>b</sup>, Bakos József<sup>a</sup>*

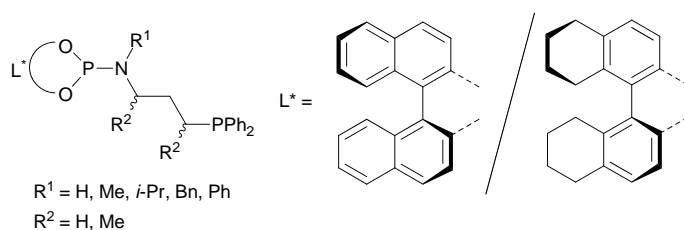
<sup>a</sup> Pannon Egyetem, Szerves Kémiai Intézeti Tanszék: 8200. Veszprém, Egyetem u. 10.

<sup>b</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék: 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3-9.

e-mail: sz.balogh@gmail.com

A folyamatosan növekvő ipari termelés egyre nagyobb környezetkárosító hatással jár, ezért a zöld kémia alapelveinek figyelembevétele egyre fontosabb szempont. Nagyszelektivitású katalizátorok alkalmazásával növelhető az atom- és energiahatékonyság.

Az előadás témája olyan foszfán-foszforamidit ligandumok és ródiumkomplexek előállítása és vizsgálata, melyek nagy szelektivitással alkalmazhatók aszimmetrikus katalitikus reakcióban biológiai szempontból fontos vegyületek előállítására. Eltérő szterikus és elektronikus tulajdonságú szubsztituenssel módosított ligandumok komplexképző sajátosságát elemeztük különböző spektroszkópai módszerekkel.



Az új komplexek kiemelkedő szelektivitást és aktivitást mutattak aszimmetrikus hidrogénezési reakcióban újfajta zöld, ciklikus karbonát oldószerekben is. A katalizátorokat többféle mezopórusos szerkezetű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozón rögzítettük, majd szakaszos heterogén reakcióban a katalizátor visszaforgatási lehetőségét, illetve H-Cube<sup>TM</sup> folyamatos átáramlásos reaktorban a katalizátorrendszer stabilitását vizsgáltuk.

**Köszönetnyilvánítás:** Jelen publikáció a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 és a KMOP-1.4.4-09-2010-0145 azonosító számú projektek támogatásával valósult meg.



**Hibrid foszfortartalmú ligandumok katalitikus és koordinációs tulajdonságainak vizsgálata**  
**(Hybrid phosphorous ligands: catalytic and coordination features)**

*Farkas Gergely,<sup>a</sup> Császár Zsófia,<sup>a</sup> Balogh Szabolcs,<sup>a</sup> Szöllősy Áron,<sup>b</sup> Bakos József<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

<sup>b</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: gerifarkas@gmail.com

A molekuláris kiralitás pontos szabályozása egyre fontosabb szerepet játszik a kémiában, az élő és anyagtudományban. Az aszimmetrikus 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. Az elmúlt években a királis foszfortartalmú katalizátor-módosító ligandumok újabb generációi jelentek meg, melyek aktivitása és szelektivitása bizonyos reakciókban felülmúlja a korábban alkalmazott  $C_2$ -szimmetriájú rendszerek katalitikus teljesítményét. Mindezek eredményeként számos kétfogú, P-P' típusú foszfortartalmú ligandumot állítottak elő, és alkalmaztak katalitikus szintézisekben [1].

Munkánk során 7, különböző alkánda-iv-vázás, axiális kiralitású binaftil-, vagy oktahidrobinaftil-egységet tartalmazó, hibrid foszfin-foszfit ligandumot (PO-P) [2] állítottunk elő, és vizsgáltuk katalitikus tulajdonságaikat Rh-katalizált aszimmetrikus hidrogénezési és Pd-katalizált enantioszelektív allil-helyzetű szubsztitúciós reakciókban. Tanulmányoztuk továbbá a ligandumok  $[Rh(COD)(PO-P)]BF_4$ ,  $[Rh(PO-P)_2]BF_4$ ,  $[Pd(PO-P)Cl_2]$  és diszeleno-származékait  $^{31}P\{^1H\}$  NMR spektroszkópia segítségével. Eredményeink alapján figyelemreméltó összefüggést állapítottunk meg a katalizátor-komplexek aktivitása, enantioszelektivitása és a ligandumok sztereo-elektronikus tulajdonsága között.

[1] H. Fernandez-Pérez, P. Etayo, A. Panossian, A. Vidal-Ferran, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2119-2176.

[2] G. Farkas, Sz. Balogh, Á. Szöllősy, L. Üрге, F. Darvas, J. Bakos, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 2104-2109.

**Köszönetnyilvánítás:** Jelen publikáció a KMOP-1.4.4 és a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 azonosító számú projektek támogatásával valósult meg.

**Vízoldható metalloporfirinek képződése és fotoindukált viselkedése**  
**Formation and photoinduced behaviour of water-soluble metalloporphyrins**

*Horváth Ottó<sup>a</sup>, Valicsek Zsolt<sup>a</sup>, Harrach Gergely<sup>a</sup>,*

*Günter Grampp<sup>b</sup>, Kenneth Rasmussen<sup>b</sup>, Kiss Melitta Patrícia<sup>a</sup>, Fodor Melinda Anna<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Pannon Egyetem, Kémia Intézet, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

<sup>b</sup> Technische Universität Graz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

e-mail: otto@mk.uni-pannon.hu

Különleges koordinációs, redoxi és fotofizikai tulajdonságaik következtében a metalloporfirinek kulcsszerepet játszanak számos természetes és mesterséges rendszerben. E komplexekben a központi fémion elhelyezkedése jelentősen függ annak méretétől, töltésétől és spinmultiplicitásától. A normál metalloporfirinekben a fémion a porfingyűrű koordinációs üregébe illeszkedik a ligandum síkjában, míg nagyobb ionsugár ( $r_M > 80-90$  pm) esetén e felett – ú.n. síkon kívüli (SAT vagy OOP) komplexet alkotva [1]. Utóbbi típusúak torzított szerkezete sajátos fotofizikai és fotokémiai viselkedést eredményez, pl. gerjesztésük látható fénnel hatékony töltésátviteli reakciókat vált ki [2, 3].

Az Au(III) és az Ag(II) komplexei jó például szolgálnak a normál és OOP metalloporfirinek összehasonlítására [4]. A lantanoida(III) ionok kontrakciójának köszönhetően jól szabályozható síkon kívüli elhelyezkedésük, s nagy koordinációs számuk (8) révén szendvics-szerkezetek kialakítására is hajlamosak. Ez a folyamat, csakúgy mint a létrejövő komplexek fotoaktivitása, jelentősen befolyásolható az axiális ligandum megválasztásával.

Normál metalloporfirinek (pl. Mn(III)-komplexek) fotokémiai redukcióval síkon kívülivé (pl. Mn(II)-porfirinek) alakíthatók hatékony katalitikus rendszereket megvalósítva [5].

A munkát az Osztrák-Magyar Akció Alapítvány (82öu5) és az OTKA (K101141) támogatta.

[1] Horváth, O.; Huszánk, R.; Valicsek, Z.; Lendvay, G. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1792.

[2] Valicsek, Z.; Lendvay, G.; Horváth, O. *J. Phys. Chem., B* **2008**, *112*, 14509.

[3] Valicsek, Z.; Horváth, O.; Patonay, K. *J. Photoch. Photobio., A*, **2011**, *226*, 23.

[4] Harrach, G.; Valicsek, Z.; Horváth, O. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 1756.

[5] Horváth, O.; Valicsek, Z.; Harrach, G.; Lendvay, G.; Fodor, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2012**  
(in press)

## Hisztidin kötőhelyeket tartalmazó peptidek fémion-szelektivitásának vizsgálata

### (Metal ion selectivity of peptides containing histidyl residues)

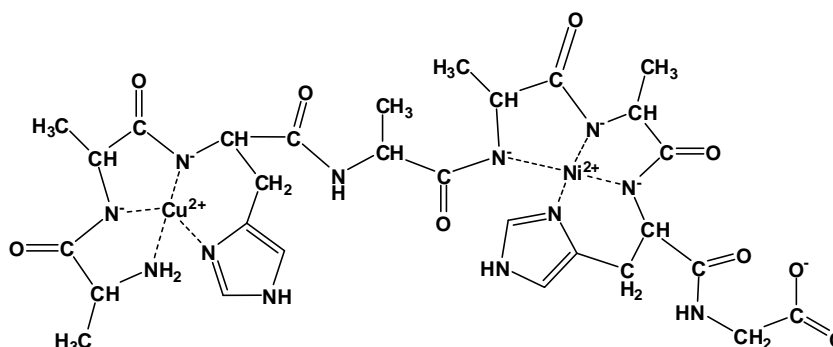
*Grenács Á.<sup>a</sup>, Kaluha A.<sup>a</sup>, Jószai V.<sup>a</sup>, Kállay Cs.<sup>a,b</sup>, Sóvágó I.<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

e-mail: grenacs.agnes@science.unideb.hu

A prion protein és az amyloid- $\beta$  peptid korábbi vizsgálatának eredményei alapján ezen molekulák nagy fémionszelektivitást mutatnak [1]. A prion protein szekvenciáját tekintve az octarepeat tartományon kívüli ún. külső hisztidinek a preferáltak - Ni(II) ionok számára a His96, Cu(II) ionok számára pedig a His111 - míg az amyloid fragmensek a Zn(II) ionokkal is képesek stabilis komplex kialakítására, a Cu(II) és Ni(II) komplexektől eltérő donoratomok részvételével. Ebből következően a koordinációban szerepet játszanak a fragmens egyéb aminosavai is, melynek alátámasztására a kötőhelyen kívül egyéb, a koordinációt befolyásoló donoratomokat nem tartalmazó modellvegyületekre van szükség. Ennek okán került sor a H<sub>2</sub>N-AHAAAHG és H<sub>2</sub>N-AAHAAAHG szekvenciájú peptidek szintézisére, melyek három koordinációs módra nyújtanak lehetőséget: (H<sub>2</sub>N,N<sup>-</sup>,N(Im)), (H<sub>2</sub>N,N<sup>-</sup>,N<sup>-</sup>,N(Im)) és (N<sup>-</sup>,N<sup>-</sup>,N<sup>-</sup>,N(Im)). A vizsgálatokat Cu(II), Ni(II) és Zn(II) ionokkal végeztük el potenciometria, UV-látható spektrofotometria valamint CD és NMR spektroszkópia segítségével. Eredményeink alapján az említett peptidek képesek kétmagvú komplexek kialakítására, így a vegyes fémkomplexekre irányuló kísérletek megalapozottnak bizonyultak.



[1] G. Di Natale, K. Ósz, Z. Nagy, I. Sóvágó, D. Sanna, G. Pappalardo, E. Rizzarelli, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4239-4250.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatások anyagi támogatásáért az OTKA-NKTH 77586 és

TAMOP4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 és 4.2.2.B-10/1-2010-0024 kutatási pályázatoknak tartozunk köszönettel.

**A prion fehérje fémion-kötőhelyeit modellező peptidok átmenetifém  
komplexei  
(Transition Metal Complexes of Model Peptides Related to the Metal  
Binding Site of Prion Protein)**

*Turi Ildikó<sup>a</sup> és Sóvágó Imre<sup>a</sup>*

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

e-mail: turi.ildiko@science.unideb.hu

A prion fehérje konformáció változásait tartják felelősnek bizonyos neurodegeneratív rendellenességek kialakulásáért (pl. kergemarhakór, Creutzfeldt-Jakob kór). Számos tanulmány alátámasztotta, hogy a hisztidin tartalmú prion fragmensek és mutáns változataik annyi réz(II)iont képesek megkötni, ahány hisztidin található a szekvenciájában. Azonban a nikkell(II)ionokhoz csak az oktarepeat tartományon kívüli hisztidinek koordinálódnak. Réz(II)ionok számára főként a His111, míg nikkell(II)ionok számára a His96 a preferált kötőhely. [1-3]

Az adott szekvenciák szerepének megértése érdekében a következő tetra- illetve oktapeptideket szintetizáltuk: NH<sub>2</sub>-GTHS-NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>-MKHM-NH<sub>2</sub>, Ac-GTHS-NH<sub>2</sub>, Ac-MKHM-NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>-GTHSMKHM-NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>-MKHMGTHS-NH<sub>2</sub>, Ac-GTHSMKHM-NH<sub>2</sub> és Ac-MKHMGTHS-NH<sub>2</sub>. Ezek a peptidok a PrP(94-97) és PrP(109-112) prion fragmensek legegyszerűbb modelljeinek tekinthetők. Az előállított peptidok esetén vizsgáltuk réz(II)- és nikkell(II)törzskomplexeiket, majd oktapeptidek esetén a réz(II)-nikkell(II) vegyes komplexeiket is. A komplexképződési folyamatokat potenciometriás, UV-látható és CD spektroszkópiás módszerekkel tanulmányoztuk.

**Hivatkozás:**

[1] K. Ősz, Z. Nagy, G. Pappalardo, G. Di Natale, D. Sanna, G. Micera, E. Rizzarelli and I. Sóvágó, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7129-7143.

[2] G. Di Natale, K. Ősz, Z. Nagy, I. Sóvágó, D. Sanna, G. Pappalardo, E. Rizzarelli, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4239-4250.

[3] I. Turi, Cs. Kállay, D. Szikszai, D. Pappalardo, G. Di Natale, P. De Bona, E. Rizzarelli, I. Sóvágó, *J. Inorg. Biochem.*, **2010**, *104*, 885-891.

**Köszönetnyilvánítás:**

Ez a munka az OTKA-NKTH 77586 valamint a TAMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 és 4.2.2.B-10/1-2010-0024 anyagi támogatásával készült.

**Néhány nyitott kérdés a Co(II)-hidroxamát oldatbeli kölcsönhatását illetően  
(Some open questions about the interaction of Co(II)-hydroxamate in  
solution)**

*Szabó Orsolya, Farkas Etelka*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: szabo.orsolya@science.unideb.hu

A hidroxámsavak köztudottan a metallohidrolázok inhibitorai, mely inhibíciós reakcióban a fémion-hidroxamát kölcsönhatásnak kulcsszerepe van. Ezen enzimek aktív centruma sok esetben 3d átmeneti fémionokat (pl. Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II)) tartalmaz. Az inhibíciós mechanizmus megértéséhez ezen fémionok és a hidroxámsavak közötti kölcsönhatás minél teljesebb feltárása szükséges. Mivel az irodalomban kevés oldategyensúlyi adatot találtunk a Co(II)-hidroxamát kölcsönhatását illetően, kutatásaink ebben az irányban folytak. Az eddigi eredményeink a közelmúltban egy közleményben összefoglalásra kerültek [1]. A közölt eredmények után néhány fontos kérdés nyitva maradt, melyek megválaszolására az azóta végzett kísérletek alapján teszünk kísérletet.

Az egyik nyitott kérdés a maximálisan koordinálódó hidroxamát kelátok számát illeti. A monohidroxámsavak (Acetohidroxámsav, N-MeAcetohidroxámsav, Benzohidroxámsav), esetében bizonyítottuk a három hidroxamát koordinálódását, a vizsgált két trihidroxamát alapú természetes sziderofór (desferrioxamin B és desferrikoprogén) tekintetében szintén, meglepő módon a dihidroxámsavaknál (2,5-DIHA, 2,5-*H,H*-DIHA, 3,4-DIHA, 3,3-DIHA, 2,4-DIHA, 2,3-DIHA, 2,2-DIHA) csak két hidroxamát kelát koordinálódását tudtuk alátámasztani.

A másik kérdéskör a Co-komplexek redox stabilitására, és a képződő Co(III)-komplexek extra nagy stabilitásának magyarázatára vonatkozik.

Az előadásban a fent említett problémák kifejtését tervezzük.

[1] E.Farkas, O.Szabó, *Inorganica Chimica Acta*, In press.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka az OTKA-NKTH CK77586 és a TAMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 anyagi támogatásával folyik.



### Studies on the role of metal ions in neurodegeneration

#### (A fémionok szerepe a neurodegeneratív elváltozások kifejlődésében)

*Sóvágó Imre, Várnagy Katalin, Kállay Csilla, Józai Viktória, Turi Ildikó, Grenács Ágnes*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

sovago@science.unideb.hu

Development of neurodegenerative disorders is linked to the abnormal conformational changes of natural proteins. These proteins are generally rich in histidyl residues and can form stable complexes with a series of metal ions. Various peptide fragments of prion protein, amyloid- $\beta$  and amylin polipeptides have been synthesized and their copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes were studied by the combined application of potentiometric and spectroscopic (UV-vis, CD, ESR, NMR and ESI-MS) techniques [1-8]. The results revealed a high selectivity in the metal binding affinity of the different peptides. Fragments of prion protein can form stable complexes with copper(II) and nickel(II) ions, while amyloid- $\beta$  has high affinity towards zinc(II) ions, too. The preferred sites of coordination were also metal ion dependent: His111 for copper(II) and His96 for nickel(II) in the case of prion fragments and terminal amino group for copper(II) and nickel(II) and H13-H14 for zinc(II) in the case of amyloid fragments. Polynuclear and mixed metal complexes were also formed and the factors influencing selectivity were studied via the synthesis and complexation with small model peptides.

#### References

- [1] C. Kállay, I. Turi, S. Timári, Z. Nagy, D. Sanna, G. Pappalardo, P. De Bona, E. Rizzarelli and I. Sóvágó, *Monatshefte für Chemie*, **2011**, *142*, 411-419.
- [2] C.A. Damante, K. Ösz, Z. Nagy, G. Grasso, G. Pappalardo, E. Rizzarelli and I. Sóvágó, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5342-5350.
- [3] V. Józai and I. Sóvágó, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 2114-2120
- [4] C. Kállay, Á. Dávid, S. Timári, E.M. Nagy, D. Sanna, E. Garibba, G. Micera, P. De Bona, G. Pappalardo, E. Rizzarelli, I. Sóvágó, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9711-9721.
- [5] G. Arena, G. Pappalardo, I. Sóvágó, E. Rizzarelli, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 3-12.
- [6] V. Józai, I. Turi, C. Kállay, G. Pappalardo, G. Di Natale, E. Rizzarelli, I. Sóvágó, *J. Inorg. Biochem.*, (in press)
- [7] I. Sóvágó, C. Kállay, K. Várnagy, *Coord. Chem. Rev.*, (in press)
- [8] G. Arena, D. La Mendola, G. Pappalardo, I. Sóvágó, E. Rizzarelli, *Coord. Chem. Rev.*, (in press)

#### Acknowledgements:

The authors thank OTKA-NKTH 77586 and TAMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007, 4.2.2.B-10/1-2010-0024 (Hungary) for financial support.



## Interaction between half-sandwich $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ cations and small biomolecules

(Félszendvics típusú  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arén})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kationok és kis biomolekulák közötti kölcsönhatás vizsgálata)

*Péter Buglyó, Linda Bíró, Etelka Farkas*

University of Debrecen, Faculty of Science and Technology, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

e-mail: buglyo@science.unideb.hu

In the Bioinorganic Chemistry Research Group at the University of Debrecen we have been studying the interaction between  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (M = Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III)) type cations and various biomolecules in solution and in the solid state partly supported by a TAMOP grant.

Our research interest focuses on the following topics:

- Design, synthesis, characterization and biological test of novel  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}]$ -hydroxamate complexes with potential dual anticancer activity [1,2]
- Hydrolysis and chloride ion binding strengths of  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  cations in aqueous solution [1,3]
- Effect of the type of the metal ion and that of the hexahapto bonded arene ligand on the hydrolytic behaviour of  $[(\eta^6\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  cations [4]
- Interaction of  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  cations with low molecular weight serum components [5,6]

This contribution will focus on some of our newest results obtained by the combined use of pH-potentiometric, spectroscopic, ESI-TOF-MS and X-ray diffraction techniques.

[1] P. Buglyó, E. Farkas, *Dalton Trans.*, **2009**, 8063-8070.

[2] A. J. Godó, A. Cs. Bényei, B. Duff, D. A. Egan, P. Buglyó, *RSC Advances*, **2012**, 2, 1486–1495.

[3] L. Bíró, E. Farkas, P. Buglyó, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 285-291.

[4] L. Bíró, Zs. Bihari, E. Garribba, P. Buglyó, manuscript in preparation

[5] L. Bíró, E. Farkas, P. Buglyó, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10272-10278.

[6] L. Bíró, D. Hüse, A. Cs. Bényei, P. Buglyó, *J. Inorg. Biochem.*, under revision

**Acknowledgement:** We thank members of the EU COST Action D39 for motivating discussions. This work was also supported by the Hungarian Scientific Research Fund (OTKA K76142) and TAMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 project co-financed by the European Union and the European Social Fund.



### Chemical research on metal complexes in medical imaging: some new results at the University of Debrecen

#### (Új debreceni eredmények orvosi diagnosztikai céllal fejlesztett fémkomplexek kémia vizsgálatában)

*Imre Tóth and Gyula Tircsó*

University of Debrecen, Faculty of Science and Technology, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Egyetem tér 1, Debrecen, Hungary, H-4032  
e-mail: imre.toth@science.unideb.hu

The close cooperation of the two working groups at our department, i.e. the “Rare Earths Metal” and the “Bimodal Imaging Agents” teams of “Molecular Science Research” Group of TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007, is based on obvious facts and goals: 1. we have common laboratories and basic equipments; 2. our staffs are overlapping; 3. optimal use of the financial support and synergistic effect might be expected.

Our experimental work is directed to synthesize and characterize new metal binding ligands and their metal complexes potentially applicable in medical imaging. Although these compounds consist of several different modalities based on very different physics for generating the image (i.e. **paramagnetic** Gd(III) for **MRI**, **fluorescence** lanthanide, Ln(III) for **optical**, and **radioactive**  $\gamma$ -emitting  $^{111}\text{In}$  or  $\beta^+$ -emitting  $^{68}\text{Ga}$  for **SPECT** or **PET**, respectively), there are many similarities in chemistry behind: metal ions are bound by organic ligands, the ligands are often bifunctional having a chelator and a biological vector for selective targeting connected through a spacer, see Fig. 1.

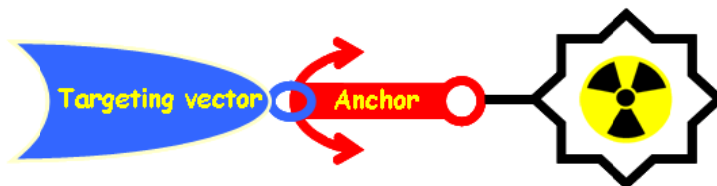


Fig. 1. Schematic representation of a targeted metal-based radiopharmaceutical agent.

During the last two years we have published 8 papers, 2 book chapters and 3 more manuscripts were submitted and are under review now. Selected highlights of the results will be presented in 6 lectures (Z. Baranyai, T. Fodor, F. K. Kálmán, G. Tircsó in English and A. Forgács, Z. Garda in Hungarian).

**Acknowledgements:** The authors thank the TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 (I.T. and G.T.), OTKA (K-84291 (G.T.) and PD-83253 (F.K.K.)) and the János Bolyai Research Scholarship of the Hungarian Academy of Sciences (G.T.) for financial support of this work.





**Equilibrium, kinetic, relaxation and structural properties of the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ln}^{3+}$ -complexes formed with the  $\text{H}_3\text{DO}_3\text{A}$ -sulfonamide ligand (A  $\text{H}_3\text{DO}_3\text{A}$ -szulfonamid ligandum komplexképző sajátosságai, a  $\text{Ca(II)}$ -,  $\text{Zn(II)}$ -,  $\text{Cu(II)}$ - és  $\text{Ln(DO}_3\text{A-szulfonamid)}$  komplexek kinetikai, relaxációs és szerkezeti viselkedése)**

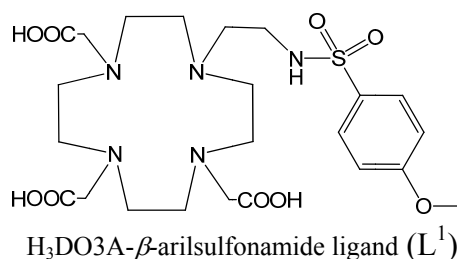
*Zsolt Baranyai,<sup>a</sup> Anett Takács,<sup>a</sup> Balázs Podolyák,<sup>a</sup> Mihály Purgel,<sup>a</sup> Roberta Napolitano,<sup>b</sup> Silvio Aime,<sup>c</sup> Ernő Brücher<sup>a</sup> and Imre Tóth<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen, H-4010, Debrecen, Egyetem tér 1, Hungary

<sup>b</sup> Bracco Imaging S.p.A., Via Folli 50, I-20135 Milano, Italy

<sup>c</sup> Department of Chemistry IFM & Molecular Imaging Center, University of Torino, Via. P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

e-mail: zsolt.baranyai@science.unideb.hu



We present our new results on the thermodynamic, kinetic, relaxation and structural properties of the  $\text{Gd(L}^1\text{)}$  complex and on the role of the sulfonamide group on the complexation. The protonation constants of the  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand, the stability and protonation constants of the  $\text{Ca(II)}$ -,  $\text{Zn(II)}$ -,  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Ln(III)}$ -complexes of  $\text{L}^1$  were determined by pH-potentiometry, UV-spectrophotometry and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy ( $\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  and  $\text{Lu}^{3+}$ ). The rate of the decomplexation of  $\text{GdHL}^1$  complex was studied by following its transmetallation reaction with  $\text{Cu}^{2+}$  in the absence and presence of  $\beta$ -cyclodextrin. The formation kinetics of the  $\text{CeHL}^1$  and  $\text{EuHL}^1$  complexes were studied by UV-spectrophotometry in the pH range 4 – 6. The structural properties of the  $\text{LnHL}^1$  and  $\text{LnL}^1$  complexes were investigated by  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy. The solid state structure of the  $\text{CuHL}^1$  complex was determined by X-ray diffraction studies.

**Acknowledgement:** The authors thank the Hungarian Scientific Research Found (OTKA K69098), the EC FP6 European Imaging Laboratories, and TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 and TÁMOP 4.2.2./B-10/1-2010-0024 project implemented through the New Hungary Development Plan, co-financed by the European Social Fund and the European Regional Development Fund for financial support of this work.



### **TIDOTA: an extraordinarily stable complex** **(TIDOTA: egy rendkívül stabilis komplex)**

*Tamás Fodor<sup>a</sup>, Carlos Platas-Iglesias<sup>b</sup>, Mihály Purgel<sup>a</sup>, László Zékány<sup>a</sup>, Attila Bényei<sup>a</sup> and Imre Tóth<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Department of Chemistry, University of Debrecen, Hungary

<sup>b</sup> Departamento de Química Fundamental, Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña, Spain

e-mail: napalmdude678@hotmail.com

The stability constant of the complex  $\text{Tl}(\text{DOTA})^-$  was measured using  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  and  $\text{CN}^-$  ligand competition by means of UV-VIS spectrophotometry and  $^{205}\text{Tl}$ -NMR. Due to its high stability, displacement of DOTA was only accomplished using a large excess of halide ions and strongly acidic conditions. Formation and dissociation reactions were found to be quite slow in strongly acidic solutions reaching equilibrium in 6-7 days. Bromide ions were capable of displacing DOTA, an approximate stability constant of  $\lg K \sim 60$  was determined using UV-VIS spectral data. Unfortunately, this extreme stability value could not be confirmed by measurements using iodide ions, due to redox reaction and precipitation.

Mixed-ligand complexes with  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$  ions could not be detected in  $\text{Tl}(\text{DOTA})^-$ -halide systems. Cyanide ions were unable to substitute DOTA,  $\text{Tl}(\text{DOTA})(\text{CN})^{2-}$  mixed-ligand complex was detected in basic solutions. The stability constant of  $\text{Tl}(\text{DOTA})(\text{CN})^{2-}$  was found to be  $K \sim 8$ , 8 orders of magnitude lower than that of the analogous  $\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$  ( $K = 10^{8.7}$ ). The formation of  $\text{Tl}(\text{DOTA})^-$  in  $\text{Tl}(\text{III}) - \text{DOTA} - \text{X}^-$  systems (where  $\text{X} = \text{CN}, \text{Br}$  or  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) at  $\text{pH} > 5$  was relatively quick, reaching equilibrium in minutes. Solid  $\text{NaTl}(\text{DOTA})$  was prepared with acceptable yields and a  $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Tl}(\text{DOTA})$  single crystal was grown for XRD structure-analysis. The compound was present only in its twisted square antiprismatic (TSAP  $\Delta(\delta\delta\delta\delta)$ ) isomer. The compound's metal-oxygen and metal-nitrogen bonds were found to be 10-20 pm shorter than other metal-DOTA complexes with the central ion being closer to the ligand's nitrogen-plane. DFT calculations were carried out to study the mechanism of isomerisation. The activation parameters of the compound's ring-inversion were determined using  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\Delta H = 65.5 (\pm 1.8)$  kJ/mol;  $\Delta S = 23 (\pm 5.9)$  J/molK.

Acknowledgements: The authors thank TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 for financial support of this work.



**Kinetic inertness of the  $Mn^{2+}$  complexes formed  
with some open-chain and AAZTA ligands  
(Nyíltláncú és AAZTA ligandumokkal képződő  $Mn^{2+}$ -komplexek kinetikai  
inertségének vizsgálata)**

*Ferenc K. Kálmán and Gyula Tircsó*

University of Debrecen, Faculty of Science of Technology, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Egyetem tér 1, Debrecen, Hungary, H-4032  
e-mail: kalman.ferenc@science.unideb.hu

The recent discovery and association of the disease called Nephrogenic Systemic Fibrosis (NSF) with gadolinium deposition (originated from the use of  $Gd^{3+}$  based contrast agents (CA)) in patients with severe renal failure has pointed out that safer contrast agents needed to be developed. On the route to obtain harmless CA's, one possibility is to change the paramagnetic metal center for the one that is better tolerated in the living systems such as  $Mn^{2+}$  or  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . The endogenous  $Mn^{2+}$  is a good candidate to replace the  $Gd^{3+}$  ion because the biological systems have developed effective routes to control its homeostasis and it also has the right relaxation parameters (water exchange rate, electronic relaxation time, etc.). The design of chelators for  $Mn^{2+}$  simultaneously satisfying thermodynamically stable and kinetically inert complexes with acceptable relaxation properties remains a coordination chemistry challenge. However, the coordination chemical aspects of the  $Mn^{2+}$  complexes, in particular the kinetic inertness of the complexes of polydentate open-chain and macrocyclic ligands remained relatively unexplored.

The lack of systematic investigations carried out on the  $Mn^{2+}$  complexes of open-chain ligands made the base of the current study. For this reason, the thermodynamic stability and the kinetic inertness of some  $Mn^{2+}$  complexes formed with open-chain (CDTA, EDTA, TMDTA, BIMP DTPA and EGTA) and AAZTA ligands have been investigated. The relaxivity values of the  $Mn^{2+}$  complexes were also determined at 20 MHz magnetic field strength and a simple model calculation was carried out for the  $[Mn(CDTA)]^{2-}$  complex to approximate the rate and the extent of its dissociation in plasma.

**Acknowledgements:** The authors thank the OTKA (PD-83253 and K-84291), the TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 and the János Bolyai Research Scholarship of the Hungarian Academy of Sciences for financial support of this work.



**Design, synthesis and characterization of a  
tissue hypoxia sensitive Gd<sup>3+</sup>-based MRI contrast agent candidate  
(Szöveti oxigénhiány követésére alkalmas Gd<sup>3+</sup>-alapú MRI kontrasztanyag-  
jelölt tervezése, előállítás és kémiai jellemzése)**

*Gyula Tircsó<sup>a</sup>, Federico A. Rojas-Quijano<sup>b</sup>, Zolt Baranyai<sup>a</sup>, Ferenc K. Kálmán<sup>a</sup>, Praveen K. Gulaka<sup>c</sup>, Vikram D. Kodibagkar<sup>c</sup>, Silvio Aime<sup>d</sup>, Zoltán Kovács<sup>b</sup>, A. Dean Sherry<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Debrecen, Egyetem tér 1, Debrecen, Hungary, H-4032

<sup>b</sup>Advanced Imaging Research Center; <sup>c</sup> Department of Radiology, University of Texas Southwestern Medical Center, 5323 Harry Hines Boulevard, Dallas, Texas 75390, USA

<sup>d</sup>Department of Chemistry IFM & Molecular Imaging Center, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

e-mail: gyula.tircso@science.unideb.hu

An imaging method that can delineate hypoxic versus normoxic tissue could have an immediate impact on therapy choices in pathologic conditions such as cancer, ischemic heart disease or stroke. In this work, the gadolinium complex of DO3AM<sup>NIM</sup> ligand having a 2-nitroimidazole moiety attached to one carboxyl group via an amide linkage was prepared, characterized and tested as a hypoxia-sensitive MRI agent. A control complex, Gd(DO3AM<sup>Bu</sup>), was also studied in order to test whether the nitroimidazole side-chain in DO3AM<sup>NIM</sup> alters any chemical property of the complex. The stabilities of these complexes were lower than that of Gd(DOTA)<sup>-</sup> as expected for the less basic mono-amide derivatives while the relaxation parameters (relaxivity ( $r_{1p}$ ), bound water residence lifetime ( $\tau_M$ ) and rotational correlation time ( $\tau_R$ )) for the nitroimidazole derivative closely parallel those of Gd(DO3AM<sup>Bu</sup>) and other complexes of similar molecular size. MR imaging experiments using 9L rat glioma cells maintained under nitrogen (hypoxic) vs. oxygen (normoxic) atmosphere showed that both agents enter the cancer cells but only the Gd(DO3AM<sup>NIM</sup>) is trapped in cells maintained under N<sub>2</sub> as evidenced by ~2-fold decrease in  $T_1$  measured for hypoxic cells exposed to this agent. These results suggest that the Gd(DO3AM<sup>NIM</sup>) may serve as a molecular reporter for discriminating hypoxic versus normoxic tissues by MRI.

**Acknowledgements:** The authors thank the TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007, the OTKA (K-84291 and PD-83253) and the János Bolyai Research Scholarship of the Hungarian Academy of Sciences for financial support of this work.



**Possibilities to utilize solar energy in homogeneous aqueous medium: the use of metal ions and/or quinones as photocatalysts**  
**(A napenergia hasznosításának lehetőségei homogén vizes közegben: fémionok és/vagy kinonok, mint fotokatalizátorok)**

*Éva Józsa<sup>a</sup>, Ádám Péter Pap<sup>a</sup>, Virág Kiss<sup>a</sup>, Judit Michnyóczy<sup>a</sup>, Katalin Ósz<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> University of Debrecen, Department of Physical Chemistry

e-mail: jozsaeva86@gmail.com

One way to utilize solar energy uses photochemical reactions oxidizing water, then the reduced reaction partner can be used directly or indirectly to produce energy.

One of the possibilities is to use unsubstituted and/or substituted 1,4-benzoquinones as photosensitive compounds. When exposed to light, there are two major reaction types occurring in their solutions. The first is formally a disproportionation reaction together with water addition, which gives hydroquinone and hydroxyquinone, the latest being a highly absorbing species in the Vis wavelength range making the resulting solutions colored. The second pathway is a redox reaction with water (where water acts as a reducing agent) giving oxygen gas and hydroquinone. For the detailed mechanistic studies, UV-Vis diode array spectrophotometer and a specially designed pH-stat pH-potentiometric system in combination with a high intensity UV lamp emitting at 365 nm was used.

Photochemical water splitting catalyzed by cerium(III) ions is also a possibility to utilize solar energy in homogeneous medium. In this process, the net reaction is the photochemical decomposition of water into oxygen and hydrogen gases. The energy necessary for the reaction is provided by the light and the catalyst of the process is the cerium(III) salt in aqueous medium. The first part of the catalytic cycle, *i.e.* oxidation of water by cerium(IV) can be catalyzed by light, or various heterogeneous catalysts (*e.g.* ruthenium dioxide). The other half reaction, namely the formation of hydrogen gas, requires light or another energy source to take place. Photochemical reactions of aqueous acidic Ce(IV) solutions at different pH values containing different ligands were investigated using a diode array single beam spectrophotometer. The dependence of the initial reaction rate on the sample volume, illumination time, Ce(IV) and Ce(III) concentrations, pH and temperature was investigated.

**Acknowledgements:** This work was supported by TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007.



## Hydration reactions catalyzed by water-soluble N-heterocyclic carbene complexes (Vízoldható N-heterociklus karbén komplexek által katalizált hidratálási reakciók)

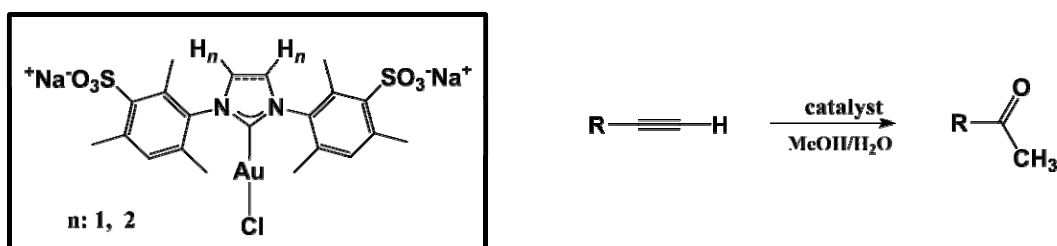
*Csilla Enikő Czégéni<sup>a</sup>, Ferenc Joó<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup>MTA-DE Research Group on Homogeneous Catalysis and Reaction Mechanisms

<sup>b</sup>Department of Physical Chemistry, University of Debrecen

e-mail: nagy.csilla@science.unideb.hu

N-Heterocyclic carbene (NHC) complexes of transition metals play an increasingly important role in homogeneous catalysis. Hydration of alkynes and nitriles is an important transformation both from academic and industrial points of view. Here, we show the synthesis, characterization and catalytic studies of a new class of water-soluble, sulfonated NHC ligands and their gold(I)-complexes. *Plenio* and co-workers synthesized water-soluble NHC precursors, formed *in situ* the respective Pd-complexes and applied in Sonogashira coupling reactions [1]. Au(I)-phosphine complexes (with TPPMS, TPPDS, TPPTS) were successfully employed in catalytic hydration of alkynes in aqueous medium [2]. Recently we reported the application of water-soluble Au(I)-NHC in homogeneous catalysis [3][4]. The Au(I)-NHC complexes were prepared by carbene transfer from the zwitterionic [Ag(sIMes)<sub>2</sub>] and [Ag(sSIMes)<sub>2</sub>] to [AuCl(tht)] (tht=tetrahydrothiophene). In methanol-water mixtures or in neat water the new gold(I)-NHC complexes showed high catalytic activity in Markovnikov type hydration of terminal alkynes.



[1] S. Roy, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, 352, 1014 – 1022.

[2] S. Sanz, J. A. Lathe, F. Mohr, M. Laguna, *Organometallics*, **2007**, 26, 952-957.

[3] A. Almassy, C. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics*, **2010**, 29, 2484–2490

[4] C. E. Czégéni, G. Papp, A. Kathó, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 340 1–8

**Acknowledgement:** This research was supported by the EU and co-financed by the European Social Fund through the Social Renewal Operational Programme under the projects TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007. Financial support of the National Research Fund of Hungary (OTKA K 101372) is also appreciated.



## Fully reversible formate-bicarbonate catalytic hydrogen storage cycle (Reverzibilis formiát-hidrogénkarbonát ciklus hidrogén tárolására)

*Papp Gábor<sup>a</sup>, Baranyi Attila<sup>b</sup>, Laurenczy Gábor<sup>c</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

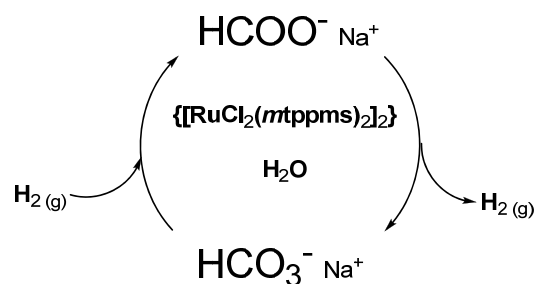
<sup>a</sup> MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék

<sup>c</sup> Institut des sciences et ingénierie chimiques, EPFL, Lausanne, Switzerland

e-mail: papp.gabor@science.unideb.hu

Storage and distribution of H<sub>2</sub> are the fundamental questions for the future „hydrogen economy”[1]. Our results proved the feasibility of catalytic hydrogen storage cycles via



reversible transformation of formate and bicarbonate in aqueous solution [2]. We have established that in such solutions a new hydride species namely trans-[RuH<sub>2</sub>(HCOO)(mtpms)<sub>3</sub>] was formed. The kinetics of HCOONa decomposition have been studied in detail and the

pseudo first order rate constant and the activation energy of this reaction were determined from the temperature dependence of the reaction rate. In this study we have examined and improved the reaction conditions: the effect of cations was characterized by the activation energy of the catalytic decomposition for a series of formate salts (K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, etc.).

In conclusion, this H<sub>2</sub> uptake and release cycles were analyzed and developed. These results contribute to the construction of improved hydrogen storage systems based on the interconversion of formate and bicarbonate.

[1] A. Boddien et. al. *Science* **2011**, 333, 1733-1736.

[2] G. Papp et. al. *17th Int. Symp. Homogeneous Catalysis (ISHC-17)*, Poznan, Poland, **2010**. 07. 4-9. P-178, Book of Abstracts, p. 256; G. Papp et. al. *11th Int. Conf. on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU XI)*, Dijon, France, **2011**. 06. 27-30. P-060, Book of Abstracts, p. 154.; G. Papp et. al. *Angew. Chem.* **2011**, 50, 10433-10435;

**Acknowledgment:** This research was supported by the EU and co-financed by the European Social Fund through the Social Renewal Operational Programme under the projects TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007. Financial support of the National Research Fund of Hungary (OTKA K 101372) is also appreciated.



**Synthesis and catalytic activity of a water-soluble Pd-salan complex  
(Vízoldható Pd-szalan komplex előállítás és katalitikus aktivitásának vizsgálata)**

*Voronova Kristina, Joó Ferenc*

University of Debrecen, Department of Physical Chemistry and MTA-DE Research Group on Homogeneous Catalysis and Reaction Mechanisms

e-mail: kristina.voronova@mail.com

The salen-type complexes are an important class in the homogeneous and heterogeneous catalysis, known since 1933 [1]. Till 1998 more than 2500 have been synthesized and studied [2]. The big disadvantage of the Schiff-base ligands and their complexes is the hydrolysis of the C=N bond in even slightly acidic solution [3]. The reduction of the salen results in an amine-type compound which has higher stability.

In our work we developed a new and simple method for the preparation of the reduced salen ligand, i.e. salan. It has been characterized by NMR, UV, IR and mass spectroscopy, pH-potentiometry, elemental analysis and single crystal X-ray crystallography.

The water-soluble Pd-salan (Fig.1) has been also synthesized and characterized. We examined the catalytic activity of this compound in several hydrogenation reactions. It was found that Pd-salan is a highly active catalyst for the hydrogenation and redox isomerization of allylic alcohols. The complex found stable in a wide pH-range, under hydrogen pressure and at high temperature.

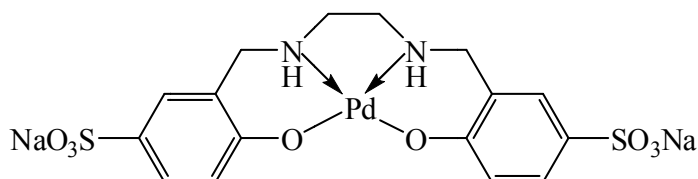


Fig. 1: Pd-salan

[1] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Liebigs Ann.*, **1933**, 503, 84.

[2] C.T. Dalton, K.M. Ryan, V.M. Wall, C. Bousquet, D.G. Gilheany, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 75–91.

[3] I. Correia, J. Costa Pessoa, L. F. Veiros, T. Jackusch, A. Dornyei, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2301-2317.

**Acknowledgement:** This research was supported by the EU and co-financed by the European Social Fund through the Social Renewal Operational Programme under the projects TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007. Financial support of the National Research Fund of Hungary (OTKA K 101372) is also appreciated.





**DFT study of the catalytic activity of  
sulfosalen and hydrosulfosalen complexes (Szulfoszalén és hidrogénezett  
szulfoszalén komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata DFT  
módszerrel)**

*Dr. Purgel Mihály<sup>a,b</sup>, Prof. Dr. Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup>Debreceni Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék

<sup>b</sup>MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

e-mail: purgel.mihaly@science.unideb.hu

Catalytic activities of complexes with sulfosalen (SS) and sulfosalan (HSS: hydrosulfosalen) ligands were investigated in different reactions. The catalytic active hydride complex could form via two processes in the case of Pd<sup>II</sup>SS and Ni<sup>II</sup>HSS complexes. One of them is a direct formation where the substitution of the H<sub>2</sub> molecule and the phenolate group occur including the heterolytic dissociation of the hydrogen. This is a one step process what leads to a protonated phenolate group and a hydride ligand. There is also a multistep process where the solvent (water) molecule plays an important role. The sp characters of the imine and the amine groups determine the difference of the flexibility of the ligands and that of the activation of the hydrogen molecule. H<sub>2</sub> could coordinate to the Rh<sup>III</sup>SS in axial position so the hydride formation does not need the dissociation of the phenolate group. Calculations for the hydrodehalogenation reactions were done with these three complexes involving carbon tetrachloride and tetrachloroethylene as substrates [1]. The results show that the Ni<sup>II</sup>HSS is the most useful for these reactions. We have also studied the hydrogenation of the allylic alcohols in the Pd<sup>II</sup>HSS – hex-1-en-3-ol system. There are four different equilibria among hexenol, hexanol, hexenon and hexanon. We have found that the proton from the phenolate group and the hydride from the metal are transferred in a concerted process to the substrate in every case.

[1] Purgel M., Joó F., EMT konferencia, Kolozsvár, 2011, nov. 3-6.

**Acknowledgement:** This research was supported by the EU and co-financed by the European Social Fund through the Social Renewal Operational Programme under the projects TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007. Financial support of the National Research Fund of Hungary (OTKA K 101372) is also appreciated.



### Application of new iridium and ruthenium complexes in homogeneous catalytic reactions

#### (Új irídium és ruténium komplex katalizátorok alkalmazása homogén katalitikus reakciókban)

*Horváth Henrietta<sup>a</sup>, Szikszai Dorina<sup>b</sup>, Erdei Anikó<sup>b</sup>, Marozsán Natália<sup>b</sup>, Kathó Ágnes,<sup>b</sup> Joó  
Ferenc<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék

e-mail: henrietta.horváth@science.unideb.hu

A series of iridium(I) complexes containing a water-soluble phosphine (*mtppts*: *m*-trisulfonated triphenylphosphine, *mtpds*: *m*-disulfonated triphenylphosphine, *mtpms*: *m*-diphenylphosphinobenzenesulfonic acid, or *pta*: 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) and the N-heterocyclic ligand: *bmim* (1-butyl-3-methylimidazol-2-ylidene) was prepared. These [Ir(*bmim*)(*cod*)(P)]X (*cod* = 1,5-cyclooctadiene, X = Cl, BF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) complexes showed good catalytic activities in hydrogenation of alkynes and ketones as well as in redox isomerization of allylic alcohols both in organic solvents and in aqueous-organic biphasic systems. In some of these reactions the catalytic activities were compared to that of [IrCl(*bmim*)(*cod*)] and [Ir(H<sub>2</sub>O)(*bmim*)(*cod*)]X.

[Ir(*bmim*)(*cod*)(PPh<sub>3</sub>)]Cl was also used as catalyst for the racemisation of chiral alcohols (in toluene). While in the latter reaction [ $\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\}_2$ ] proved catalytically inactive, its substitution product with PPh<sub>3</sub> showed considerable activity. The isomerization activity increased dramatically in the series [ $\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\}_2$ ] < [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)(PPh<sub>3</sub>)] < [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)(*bmim*)] < [RuCl(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)(PPh<sub>3</sub>)(*bmim*)]Cl.

**Acknowledgement:** This research was supported by the EU and co-financed by the European Social Fund through the Social Renewal Operational Programme under the projects TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007. Financial support from the National Research Fund of Hungary (OTKA K 101372) is also appreciated.



**cis-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>]: Only a Ru(II)-source  
for synthesis of water-soluble Ru-phosphane complexes?  
(cis-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>]: Csak egy Ru(II)-forrás vízoldható  
Ru-foszfánkomplexek előállításához?)**

*Antal Udvardy, Attila Bényei, Ágnes Kathó*

University of Debrecen, Department of Physical Chemistry

e-mail: udvardya@yahoo.com

[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>] is an easily prepared compound, well soluble in water[1], therefore it is an ideal starting material for synthesis of water-soluble complexes. Recently we have found that new air-stable Ru(II)-phosphane complexes can be formed in high purity by the reaction of cis-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>] with 2 equivalents of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (pta) [2] and its N-methyl and N-benzyl derivatives (pta-Me and pta-Bn, respectively). The molecular structures of cis-cis-trans-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>], cis-cis-trans-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>(pta-H)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (obtained in acidic solutions) and that of cis-cis-trans-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>(pta-Me)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were determined by single crystal X-ray diffraction. These compounds are the first crystallographically characterized complexes with RuCl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> coordination containing *monodentate* ligands. Both in water and in chloroform at pta:Ru ≤ 2 the product is [RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>], but at higher excess of phosphane further substitution takes place yielding *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] in CHCl<sub>3</sub>, and *trans*-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> in water (only the *cis*-isomer has been hitherto known): neither mono- nor trisphosphane complexes were formed. It was also shown, that cis-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>] acts as an excellent catalyst for aqueous-organic biphasic isomerization of allylic alcohols in the presence of a hydrogen source (H<sub>2</sub> or Na-formate). Under the same conditions, in the reactions catalyzed by cis-cis-trans-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (L = pta, pta-Me; pta-Bn) the formation of considerable amounts of saturated alcohol can be observed, too.

[1] E. Alessio, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4203; [2] A. Udvardy, A. Bényei, Á. Kathó, 17<sup>th</sup> Int. Symp. Homogeneous Catalysis, Poznan, Lengyelo., (2010) P-115, Book of Abstracts, p. 191

This research was supported by the EU and co-financed by the European Social Fund through the Social Renewal Operational Programme under the projects TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007. Financial support of the National Research Fund of Hungary (OTKA K 101372) is also appreciated. A. Udvardy is grateful for the predoctoral employment grant TÁMOP-4.2.2/B-10/1/KONV-2010-0024.

Félszendvics  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arén})M(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kationok hidrolitikus sajátságainak szabályozása

(Controlling the hydrolytic behavior of half-sandwich

$[(\eta^6/\eta^5\text{-arene})M(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  cations)

*Bíró Linda<sup>a</sup>, Bihari Zsolt<sup>a</sup>, Eugenio Garribba<sup>b</sup>, Buglyó Péter<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Università di Sassari, Dipartimento di Chimica e Farmacia, and Centro Interdisciplinare per lo Sviluppo della Ricerca Biotechologica e per lo Studio della Biodiversità della Sardegna  
e-mail: linda.biro@science.unideb.hu

Az elmúlt két évtizedben számos ruténium(II) és ruténium(III) komplex tumorellenes aktivitását igazolták, köztük igen nagy jelentőségűek a félszendvics típusú ruténium(II) vegyületek.[1] A szervezetbe kerülve ezen komplexek disszociálhatnak, így biológiai hatásuk értelmezéséhez nélkülözhetetlen oldatbeli viselkedésük feltérképezése.

A  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arén})M(\text{XY})Z]$  típusú anyagok – ahol XY kelátképző, míg Z egyfogú ligandum - disszociációja során képződő  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arén})M(\text{XY})(\text{H}_2\text{O})]^+$  vagy  $[(\eta^6/\eta^5\text{-arén})M(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kationok termodinamikai és kinetikai sajátságai, s ezáltal antitumor aktivitásuk szabályozható a zongoraszék geometriájú félszendvicset alkotó egységek megfelelő módosításával. Munkánk során részletesen tanulmányoztuk a különböző hexa/pentahapto kötésmódú aromás szénhidrogének elektroneloszlásának és szterikus tulajdonságainak, valamint a központi fémion minőségének hidrolízisre gyakorolt hatását.[2,3]

Az előadás keretében az  $[M(\eta^6\text{-arén})]^{2+}$  (M = Ru, Os) és az  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-arén})]^{2+}$  kationok pH-potenciometriás, <sup>1</sup>H-NMR, ESI-TOF-MS és DFT módszerrel való vizsgálatának eredményeit mutatjuk be.

[1] P. C. A. Bruijninx and P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.*, **2009**, 61, 1–62.

[2] P. Buglyó and E. Farkas, *Dalton Trans.*, **2009**, 8063-8070.

[3] L. Bíró, E. Farkas, P. Buglyó, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 285-291.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka az OTKA (K76142) és a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 anyagi támogatásával készült. A szerzők köszönetet mondanak a COST D39 résztvevőinek a hasznos szakmai konzultációkért.

**Az antitumor hatású Triapine és származékainak fémkomplexei  
(Metal complexes of the antitumor drug Triapine and related  
thiosemicarbazones)**

*Éva A. Enyedy,<sup>a</sup> Christian R. Kowol,<sup>b</sup> Nóra V. Nagy,<sup>c</sup> Éva Zsigó,<sup>a</sup> Tamás Jakusch,<sup>a</sup> Vladimír  
B. Arion,<sup>b</sup> Bernhard K. Keppler,<sup>b</sup> Tamás Kiss<sup>a,d</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék, Szeged

<sup>b</sup> Bécsi Egyetem, Szervetlen Kémiai Intézet, Bécs, Ausztria

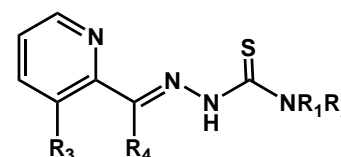
<sup>c</sup> Molekuláris Farmakológiai Intézet, Természettudományi Kutatóközpont, MTA, Budapest

<sup>d</sup> MTA-SZTE Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport, Szeged

e-mail: enyedy@chem.u-szeged.hu

A Triapine az  $\alpha$ -N-heterociklusos tioszemikarbazonok egyik legjelentősebb képviselője, számos tumorsejten mutat jelentős citotoxicitást és jelenleg klinikai fázis I, ill. II vizsgálatokba jutott [1]. A hatásmechanizmusa a vastartalmú ribonukleotid reduktáz, a *de novo* DNS szintézis kulcsenzimének inhibícióján alapszik [2].

A tioszemikarbazonokban a donoratombok típusa és elrendeződése miatt nemcsak a vasionok, hanem egyéb



fémionoknak is erős komplexképző ligandumai ezek a vegyületek. Számos fémkomplex szerkezete és biológiai aktivitása ismert már [3], viszont az irodalomban alig találunk az oldatbeli viselkedésükre vonatkozó információkat. Bizonyítottan vagy potenciálisan aktív tioszemikarbazon – Fe(II/III), Ga(III), V(IV/V), Cu(II), Zn(II) fémkomplexek oldatspeciációját vizsgáltuk/vizsgáljuk különböző módszerek kombinációjával (pH-potenciometria, UV-látható spektrofotometria, CD, fluorimetria, <sup>1</sup>H NMR, ESR, ESI-MS, ciklikus voltammetria). A komplexek sztöichiometriájának, stabilitásának ismerete alapvető fontosságú főképp a biológiailag releváns körülmények között vizes oldatokban, ahhoz hogy bármilyen szerkezet – stabilitás – biológiai hatás összefüggést keressünk.

[1] Nutting, C.M et al., *Annals Oncol.*, **2009**, 20(7), 1275-1279.

[2] J. Shao, et al., *Mol. Cancer Ther.*, **2006**, 5(3), 586-592.

[3] C. R. Kowol, et al., *J. Med. Chem.*, **2009**, 52(16), 5032-5043.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA K77833, K72781, Magyar-Osztrák Akció Alapítvány (84öu1),

TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005, Bolyai J. Ösztöndíj

## Rákellenes gallium(III) komplexek oldategyensúlyi vizsgálata (Solution studies on antitumor gallium(III) complexes)

*Dömötör Orsolya<sup>a</sup>, Varga Erika<sup>a</sup>, Christian G. Hartinger<sup>b</sup>, Bernhard B. Keppler<sup>c</sup>, Kiss Tamás<sup>a,d</sup>, Enyedy Éva A.<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Szegei Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

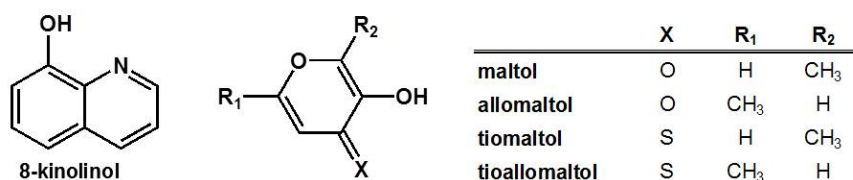
<sup>b</sup> School of Chemical Sciences, The University of Auckland

<sup>c</sup> Institute of Inorganic Chemistry, University of Vienna

<sup>d</sup> Magyar Tudományos Akadémia Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport

e-mail: domotor.o@chem.u-szeged.hu

A gallium(III) komplexek rákterápiában való alkalmazása viszonylag új keletű. A gallium-nitrát rendelkezik rákellenes hatással, de a só farmakokinetikája kedvezőtlen; gyors infúzióban adva vesekárosító volt, lassú infúzióban látóideg károkat okozott [1]. A legoptimálisabb a tartósan alacsony Ga(III) koncentráció fenntartása lenne a vérben, ezt pedig alkalmas komplexekkel lehet biztosítani. Ennek megfelelően számos komplexet szintetizáltak és teszteltek *in vitro* és *in vivo*. A Ga(III)-maltolát és a Ga(III)-oxinát (KP46) komplexek a legígéretesebb rákellenes Ga(III) vegyületek, jelenleg klinikai tesztelés alatt állnak [2,3].



Munkánk céljaként hat ligandum (oxin, 5-szulfoxin, maltol, allomaltol, tiomaltol, tioallomaltol) Ga(III) komplexeinek oldategyensúlyi jellemzését tűztük ki. Vizsgálatainkhoz pH-potenciometriát, UV-Vis fotometriát, <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiát és spektrofluorimetriát alkalmaztunk.

[1] P. Collery, B.K. Keppler, C. Madoulet, B. Desoize, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2002**, 42 283-296.

[2] M.A. Jakupec, B.K. Keppler, *Curr. Top. Med. Chem.* **2004**, 4(15), 1575-1583.

[3] M.A. Jakupec, M. Galanski, V.B. Arion, C.G. Hartinger, B.K. Keppler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 183-194.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA K77833, Bolyai J. Ösztöndíj (Enyedy É.A.). "A TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, "Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegei Tudományegyetemen" című projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósul meg, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012.

**Rákellenes hatású Ru( $\eta^6$ -*p*-cimol)-pir(idin)on típusú komplexek  
oldategyensúlyi vizsgálata  
(Solution equilibria of Ru( $\eta^6$ -*p*-cymene) complexes with anticancer activity)**

*Sija Éva<sup>ad</sup>, Jakusch Tamás<sup>a</sup>, Christian G. Hartinger<sup>b</sup>, Bernhard B. Keppler<sup>c</sup>, Kiss Tamás<sup>ad</sup>,  
Enyedy Éva A.<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> School of Chemical Sciences, The University of Auckland

<sup>c</sup> Institute of Inorganic Chemistry, University of Vienna

<sup>d</sup> Magyar Tudományos Akadémia Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport

e-mail: sija.eva@chem.u-szeged.hu

Az elmúlt évtizedekben a daganatos betegségek gyógyítására irányuló kutatásokban egyre nagyobb figyelmet kapnak az átmeneti fémek komplexei. Napjainkban számos kutatás irányul olyan fémkomplexek kifejlesztésére, melyek citotoxikus hatása specifikus a rákos sejtekre. Ígéretes kutatások folynak fémorganikus ruténium(III/II) vegyületekkel is, melyek közül több vegyületnek klinikai tesztelése folyik. Munkánk során a  $[\text{Ru}(\text{II})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  komplex különböző (O,O), (O,N) és (O,S) pir(idin)on típusú ligandumokkal való kölcsönhatást vizsgáltuk oldategyensúlyi módszerekkel. Ezek a fémkomplexek, főképp a kéndonoratom-tartalmúak, igen hatásosnak bizonyultak egyes rákos sejtvonalakon. [1,2] A vizes oldatban képződő komplexek összetételét és stabilitási állandóit, elsősorban pH-potenciometriás módszerrel határoztuk meg, amit <sup>1</sup>H-NMR és UV-látható spektrofotometriás mérésekkel is alátámasztottunk. A meghatározott stabilitási állandók alapján az (O,S) > > (O,N) > (O,O) stabilitási trendet állapítottuk meg, ami megfelel a komplexek rákos sejtvonalakon tapasztalt biológiai aktivitási sorrendjével.

[1] W. Kandioller, et al., *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 12283.

[2] M. Hanif, et. al., *Inorg. Chem.* 2010, 29, 7953.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA K77833, Bolyai J. Ösztöndíj (Enyedy É.A., Jakusch T.). "A TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, "Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen" című projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósul meg. Magyar-Osztrák Akció Alapítvány (84öu1).

**Geminális helyzetű metil csoport hatása a ritkaföldfém(III)-PDTA-komplexek stabilitására, kinetikai inertségére, relaxációs és szerkezeti sajátosságaira.**

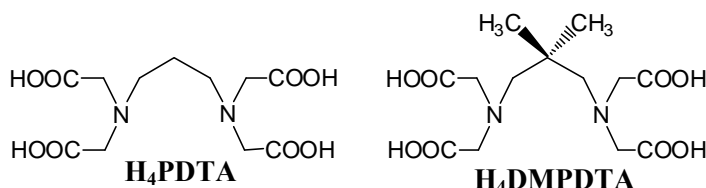
**(Influence of *gem*-Dimethyl Substitution on the Stability, Kinetics and Relaxometric Properties of PDTA Complexes)**

*Forgács Attila,<sup>a</sup> Giovanni B. Goivenzana,<sup>b</sup> Mauro Botta,<sup>b</sup> Brücher Ernő,<sup>a</sup> Tóth Imre<sup>a</sup> és Baranyai Zsolt<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4032, Debrecen, Egyetem tér1.

<sup>b</sup> Dipartimento di Scienze Chimiche, Alimentari, Farmaceutiche e Farmacologiche (DiSCAFF), Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", Via Bovio 6, I-28100 Novara, Italy  
e-mail: cap08@freemail.hu

Munkám során a DMPDTA ligandum protonálódási és komplexképző, a Gd(DMPDTA)<sup>-</sup> és Gd(PDTA)<sup>-</sup> komplexek relaxációs és kinetikai, illetve a Ln(DMPDTA)<sup>-</sup> és Ln(PDTA)<sup>-</sup> komplexek szerkezeti sajátosságait vizsgáltam pH-potenciometriás, spektrofotometriás és <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiás módszerekkel.



A DMPDTA ligandum az alkáliföldfém- és átmeneti fém-ionokkal azonos, illetve kicsit kisebb, míg az lantanida(III)-ionokkal lényegesen kisebb stabilitású komplexeket képez, mint a PDTA ligandum.

A Gd<sup>3+</sup> - DMPDTA és Gd<sup>3+</sup> - PDTA rendszerek relaxivitásának pH- és hőmérséklet függése alapján megállapítható, hogy mindkét rendszer esetében azonos pH-tartományban következik be a Gd(III)-komplexek képződése és a Gd<sup>3+</sup>-ion hidrolízise. A relaxometriás vizsgálatok alapján Gd(DMPDTA)<sup>-</sup> és Gd(PDTA)<sup>-</sup> komplexekben a Gd<sup>3+</sup>-ionhoz két vízmolekula koordinálódik közvetlenül, amelyek gyors csere folyamatokban vesznek részt az oldószer vízmolekulákkal.

A Gd(DMPDTA)<sup>-</sup> és Gd(PDTA)<sup>-</sup> komplexek fémioncsere reakciói azonos reakció utakon, a komplexek disszociációján keresztül játszódnak le, de a Gd(DMPDTA)<sup>-</sup> esetében lényegesen lassabban. A Gd(DMPDTA)<sup>-</sup> és Gd(PDTA)<sup>-</sup> komplex spontán disszociációjához rendelhető sebességi állandók alapján a Gd(DMPDTA)<sup>-</sup> komplex belső átrendeződése lényegesen lassabb, amit a Ln(DMPDTA)<sup>-</sup> és Ln(PDTA)<sup>-</sup> komplexek <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiás vizsgálatai igazoltak.





## Functional dynamics, oscillating reactions (Funkcionális dinamika, oszcillációs reakciók)

*Vilmos Gáspár and Gyula Rábai*

Department of Physical Chemistry, University of Debrecen, Debrecen, Hungary

e-mail: gaspar.vilmos@science.unideb.hu

“Functional dynamics” refers to the Research Networking Programme FUNCDYN supported by the European Science Foundation. Our research group participated in this programme with the support of the TÁMOP project. The main intention of the programme has been to develop new tools and methods for modelling dynamical phenomena in biological systems. Studies of chemical systems that are dynamically similar to living systems have been equally within the scope of FUNCDYN. Within this framework our group has carried out research in the following areas:

1. Experimental and numerical studies on the dynamics of electrochemical oscillators:
  - a) new dynamical behaviour: birhythmicity has been found in electrochemical oscillators under the influence of delayed-feedback,
  - b) systematic theoretical and experimental studies to develop a new general formula for the dependence of period (frequency) of electrochemical oscillators on the rotation rate of a rotating disk electrode.
2. Modelling and experimental investigation on the dynamics of self-replicating and other patterns appearing in reaction-diffusion systems. We have built one-side-fed unstirred spatial gel reactors (OSFR) and studied the dynamics of pattern formation in the ferrocyanide-iodate-sulfite (FIS) system.
3. Monitoring the dosing of ribavirin for patients infected with hepatitis C, especially those with chronic renal disease.
4. Systematic design, experimental study and numerical modelling of an oscillating chemical system ( $\text{CaSO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCO}_3^-$ ) that shows periodic changes in pH in a closed reactor.

### **Acknowledgement:**

This work is supported by the TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 project. The project is co-financed by the European Union and the European Social Fund.

**Mn<sup>2+</sup>-komplexek kinetikai inertségének hangolása a ligandumok  
szerkezetének módosításával**

**(Applying ligand design to tune the kinetic inertness of the complexes of  
Mn<sup>II</sup> formed with macrocyclic ligands)**

*Garda Zoltán<sup>a</sup>, Kálmán Ferenc Krisztián<sup>a</sup>, Timári Sarolta<sup>a</sup>, Tóth Imre<sup>a</sup>, Kovács Zoltán<sup>b</sup> és  
Tircsó Gyula<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Szervetlen és Analitikai  
Kémiai Tanszék, Debrecen H-4032, Egyetem tér 1, Magyarország.

<sup>b</sup> Advanced Imaging Research Center, University of Texas Southwestern Medical Center,  
5323 Harry Hines Blvd, Dallas, TX 75390, USA

E-mail: garda2@citromail.hu

Az MRI kontrasztanyagok vizsgálata az elmúlt 20 évben néhány esettől eltekintve egyet jelentett a paramágneses Gd<sup>3+</sup>-komplexek előállításával és vizsgálatával. Az utóbbi években azonban egy a vesebetegeknél sorozatosan előforduló megbetegedés, a Nefrogén Szisztémás Fibrózis (NSF), komolyan beárnyékolta a Gd<sup>3+</sup>-alapú kontrasztanyagok alkalmazását. Az NSF kialakulásának elkerülésére alapvetően két módon lehetséges: 1. növelnünk kell a Gd<sup>3+</sup>-komplexek kinetikai inertségét vagy 2. endogén paramágneses fémion alkalmazását (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, stb.) helyezzük előtérbe. Emiatt a Mn<sup>2+</sup> makrociklusos ligandumokkal képződő komplexeinek egyensúlyi és kinetikai vizsgálata újabb lendületet vett.

Ebben a munkában vizsgáltuk néhány makrociklusos komplexképző (DO2A, PCTA és származékai) Mn<sup>2+</sup>-ionnal kialakuló komplexének egyensúlyi, kinetikai, relaxációs és redox tulajdonságát, különös tekintettel arra, hogy miként befolyásolja a ligandum-váz merevsége, ill. a donorcsoportok száma a komplex kinetikai inertségét. Megállapítottuk, hogy a ligandum szerkezetének merevítése jelentősen csökkenti a komplexek disszociációjának sebességét. Ugyanakkor bebizonyosodott, hogy a gyakorlati alkalmazáshoz megfelelő paraméterek optimalizálása, összehangolása nem egyszerű feladat. A nagy kinetikai inertséggel rendelkező komplexek általában rossz relaxációs paraméterekkel bírnak, ami nem előnyös a vegyületek *in vivo* alkalmazásának tekintetében.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönjük az OTKA (PD-83253 és K-84291), a TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 és a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatói Ösztöndíjának anyagi támogatását.

## **Cu-, Mn-, Fe-, Co- és Ni-tartalmú SOD és kataláz enzimmodellek előállítása és vizsgálata**

*Kaizer József, Pap József Sándor, Kripli Balázs, Bors István, Bogáth Dániel és Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: kaizer@almos.vein.hu

Az élő szervezetekben az oxidációs- és oxigénezési reakciók többnyire egyensúlyi rendszerekkel írhatóak le. Káros külső tényezők hatására azonban az egyensúlyi állapot felborulhat, amely a sejtfalra nézve káros, ún. „reaktív oxigén részecskék” (ROS: HO $\cdot$ , RO $\cdot$ , ROO $\cdot$ , O $_2^{\cdot-}$ ) megjelenésével járhat. A rendellenességek elkerülése céljából az élő szervezetek kataláz (Kat) és Szuperoxid diszmutáz (SOD) enzimeket használnak fel, amelyekre jellemző, hogy aktív centrumukban kofaktorként átmeneti fémion(oka)t (pl. Cu, Fe, Mn, Ni) tartalmaznak.

A fenti enzimek szintetikus modelljeinek előállításához az irodalomból ismert N $_3$ - (*N*-propanoát-*N,N*-bisz(2-piridilmetil)amint) és N $_3$ O-donoratomokat (*N*-metilpropanoát-*N,N*-bisz(2-piridilmetil)amint) tartalmazó vegyületeket választottuk, amely ligandumok szerkezetükből adódóan igen változatos geometriák kialakulását tették lehetővé. Segítségükkel Cu-, Fe-, Mn-, Co- és Ni-tartalmú komplexeket állítottunk elő, melyek szerkezetét spektroszkópiai módszerekkel és röntgendiffrakcióval írtuk le. A kidolgozott SOD- és kataláz tartalmú rendszerek lehetővé tették mind a fémek, mind a ligandumok lehetséges szerepének kiderítését a vizsgált biotánzó reakciók során.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönet az OTKA (K75783) támogatásáért.

**Vastartalmú dioxigenáz utánzó komplexek előállítása és oxigénezési  
reakciójának vizsgálata**  
**(Synthesis and Oxygenolysis of Dioxygenase Mimicking Iron Complexes)**

Váradi Tünde;<sup>a</sup> Pap József Sándor;<sup>a</sup> Kaizer József;<sup>a</sup> Speier Gábor<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék, 8201 Veszprém, Wartha V. u. 1.

e-mail: jpap@almos.vein.hu

A dioxigenáz enzimek molekuláris oxigén beépülését katalizálják valamilyen szerves szubsztrátumba. Jelentőségük kiemelkedő az aromás vegyületek anyagcseréjében, lebontásában és vízoldható alifás vegyületekké való átalakításában. Ennek az összetett folyamatnak kulcslépése a pirokatechinek (1,2-dihidroxi-benzol származékok) vastartalmú pirokatechin dioxigenázok (PDO) által katalizált gyűrűbontása. Az enzimben található fém oxidációs állapota meghatározza e reakció regioszelektivitását: Fe<sup>II</sup> esetén a szubsztrátum extradiol (1,2-diol melletti C-C kötésének), Fe<sup>III</sup> esetén pedig intradiol (1,2-diol közötti C-C kötésének) gyűrűhasítására kerül sor.

Munkánk során olyan vastartalmú PDO-utánzó komplexeket állítottunk elő és vizsgáltunk, melyek elsősorban funkciójukat tekintve jól modellezik az intradiol PDO enzim aktív centrumát. A ligandumok kiválasztásánál szem előtt tartottuk, hogy az egyes származékok komplexképző sajátsága hasonló legyen, de emellett a komplexben kötött vascentrum redox tulajdonságát lehetőleg megváltoztassák. A modellvegyületek előállításához ezért háromfogú, izoindolin-alapvázú ligandumokat használtunk fel, melyek merev, planáris szerkezetűek. A komplexek elektrokémiai sajátságainak meghatározására ciklikus voltammetriát alkalmaztunk. A dioxigénnel való reakciójuk során keletkező termékeket gázkromatográfiás és tömegspektrometriás módszerrel azonosítottuk. Részletes reakciókinetikai vizsgálataink alapján javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára. Elmondható, hogy a ligandumok a fémre gyakorolt elektronikus hatásukkal befolyásolták a reakció sebességét, ugyanakkor a termékösszetételben csak csekély változás volt tapasztalható.

**Köszönetnyilvánítás:** Munkánk anyagi háttérét az OTKA PD75360 és K75783 számú pályázatai biztosították.

**Toxikus fémionok eltávolítására felkészített baktériumok előállítása,  
valamint fémion toleranciájuk vizsgálata  
(Preparation of bacteria to remove toxic metal ions – a metal ion tolerance  
study)**

*Szunyogh Dániel, Cserkó Anett, Gyurcsik Béla, Jancsó Attila*

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: szunyogh@chem.u-szeged.hu

A toxikus fémionok szennyezett közegekből genetikailag módosított baktériumok segítségével történő eltávolítását célzó kutatásaink legfrissebb eredményeiről számolunk be előadásunkban. A baktériumok hatékony fémion abszorpcióját úgy kívántuk elősegíteni, hogy egy fémszabályzó fehérje fémionkötő szakaszát és annak variánsait juttatjuk be és termeltetjük a baktériumokban. Ennek előkészítéseként részletesen megvizsgáltuk a CueR fémszabályzó fehérje fémionkötő helye [1] által inspirált két oligopeptid szekvencia higany(II) és kadmium(II) [2] megkötő képességét és a fémionok kötőmódját. A szekvenciák potenciális alkalmasságáról meggyőződve léphettünk tovább a fragmensek baktériumainkba történő beépítéséhez.

Az SCPGDQGSDCSI aminosav szekvenciájú, két ciszteint tartalmazó dodekapeptid genetikai kódját polimeráz láncreakcióval előállítottuk, majd hordozó DNS-ek segítségével baktériumokba juttattuk. Ellenőriztük, hogy a sejtek túltermelik a kívánt fehérjét, miáltal képesek lehetnek nagymennyiségű fémion megkötésére. A fémkötő szekvenciát kifejező baktériumok tápoldatban csak igen nagy higany(II)ion koncentráció jelenlétében pusztultak. Speciális tápaltajokat készítve a baktériumok higany(II)ionokkal történő szennyezésre adott válaszreakcióiban szignifikáns különbséget tapasztaltunk a fémionkötő szekvenciát nem tartalmazó rendszerekhez képest, ami ígéretes eredmény a továbbiakban tervezett kvantitatív fémion-akkumulációs kísérletek elvégzéséhez.

[1] A. Changela, K. Chen, Y. Xue, J. Holschen, C. E. Outten, T. V. O'Halloran, A. Mondragón, *Science*, **2003**, *301*, 1383-1387.

[2] A. Jancsó, D. Szunyogh, F. H. Larsen, P. W. Thulstrup, N. J. Christensen, B. Gyurcsik L. Hemmingsen, *Metallomics*, **2011**, *3 (12)*, 1331-1339.

**Köszönetnyilvánítás:** HURO/1001/232/2.2.2 – METCAP, TÁMOP-4.2.1/B-09/1, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (Jancsó Attila).



# **Konferencia résztvevői**





<b>név</b>	<b>intézmény</b>	<b>e-mail</b>
Árus Dávid	Szegedi Tudományegyetem	ardkaat@gmail.com
Bakos József	Pannon Egyetem	bakos@almos.vein.hu
Bakos Józsefné	Pannon Egyetem	bakosne.szalaii@gmail.com
Balogh Szabolcs	Pannon Egyetem	sz.balogh@gmail.com
Baranyai Zsolt	Debreceni Egyetem	mczsozso@yahoo.co.uk
Bényei Attila	Debreceni Egyetem	benyei.attila@science.unideb.hu
Biri Bernadett	Debreceni Egyetem	biri.bernadett@freemail.hu
Bíró Linda	Debreceni Egyetem	linda.biro@science.unideb.hu
Biruš, Mladen	University of Zagreb	birus@pharma.hr
Bogdándi Virág	Debreceni Egyetem	b.vir.333@gmail.com
Buglyó Péter	Debreceni Egyetem	buglyo@science.unideb.hu
Czégéni Csilla Enikő	MTA-DE, Homogén Katalízis és Reakciómechanizmus Kutatócsoport	nagy.csilla@science.unideb.hu
Czene Anikó	Szegedi Tudományegyetem	czenea@chem.u-szeged.hu
Dávid Ágnes	Debreceni Egyetem	davidagnes15@hotmail.com
Dóka Éva	Debreceni Egyetem	eve0509@gmail.com
Dömötör Orsolya	Szegedi Tudományegyetem	domotor.o@chem.u-szeged.hu
Enyedy Éva Anna	Szegedi Tudományegyetem	enyedy@chem.u-szeged.hu
Erdei Anikó	Debreceni Egyetem	erdeianiko89@gmail.com
Fábián István	Debreceni Egyetem	ifabian@science.unideb.hu
Farkas Etelka	Debreceni Egyetem	efarkas@science.unideb.hu
Farkas Gergely	Pannon Egyetem	gerifarkas@gmail.com
Fodor Tamás	Debreceni Egyetem	napalmdude678@hotmail.com
Forgács Attila	Debreceni Egyetem	cap08@freemail.hu
Gajda Tamás	Szegedi Tudományegyetem	tamas.gajda@chem.u-szeged.hu
Garda Zoltán	Debreceni Egyetem	garda2@citromail.hu
Gáspár Vilmos	Debreceni Egyetem	gaspar.vilmos@science.unideb.hu
Godó Attila	Debreceni Egyetem	godoatis@gmail.com
Gombár Melinda	Debreceni Egyetem	melinda.gombar@gmail.com
Grenács Ágnes	Debreceni Egyetem	grenacs.agnes@science.unideb.hu
Győrváriné Horváth Henrietta	MTA-DE, Homogén Katalízis és Reakciómechanizmus Kutatócsoport	henrietta.horvath@science.unideb.hu
Gyurcsik Béla	Szegedi Tudományegyetem	gyurcsik@chem.u-szeged.hu
Horváth Ottó	Pannon Egyetem	otto@mk.uni-pannon.hu

## 46. Komplexkémiai Kollokvium

név	intézmény	e-mail
Horváthné Csajbók Éva	Debreceni Egyetem	csajbok.eva@science.unideb.hu
Jakusch Tamás	Szegedi Tudományegyetem	jakusch@chem.u-szeged.hu
Jancsó Attila	Szegedi Tudományegyetem	jancso@chem.u-szeged.hu
Joó Ferenc	Debreceni Egyetem	joo.ferenc@science.unideb.hu
Józsa Éva	Debreceni Egyetem	jozsaeva86@gmail.com
Kaizer József	Pannon Egyetem	kaizer@almos.vein.hu
Kálmán Ferenc Krisztián	Debreceni Egyetem	kalman.ferenc@science.unideb.hu
Kalmár József	Debreceni Egyetem	jozsef_kalmar2@yahoo.com
Kathó Ágnes	Debreceni Egyetem	katho.agnes@science.unideb.hu
Kiss Tamás	Szegedi Tudományegyetem	tkiss@chem.u-szeged.hu
Koczka Péter István	Debreceni Egyetem	kope-tag@freemail.hu
Lente Gábor	Debreceni Egyetem	lente@science.unideb.hu
Lih Norbert	Debreceni Egyetem	lihinor@hotmail.com
Lippert, Bernhard	Technical University Dortmund	bernhard.lippert@uni-dortmund.de
Madarász József	Pannon Egyetem	madarasz_j@yahoo.com
Marozsán Natália	Debreceni Egyetem	natalia.marozsan@gmail.com
Matuz Andrea	Pannon Egyetem	dyttike2@gmail.com
Matyuska Ferenc	Szegedi Tudományegyetem	matfer@chem.u-szeged.hu
Nagy Nóra	MTA TTK, Molekuláris Farmakológiai Intézet	nagy.nora@ttk.mta.hu
Nagy Viktória	Debreceni Egyetem	nagywiki@gmail.com
Németh Eszter	Szegedi Tudományegyetem	nemethe@chem.u-szeged.hu
Ósz Katalin	Debreceni Egyetem	osz.katalin@science.unideb.hu
Pap József Sándor	Pannon Egyetem	jpap@almos.vein.hu
Papné Góger Szabina	Pannon Egyetem	goger_szabina@yahoo.co.uk
Papp Gábor	MTA-DE, Homogén Katalízis és Reakciómechanizmus Kutatócsoport	papp.gabor@science.unideb.hu
Peruzzini, Maurizio	ICCOM-CNR, Firenze	maurizio.peruzzini@iccom.cnr.it
Purgel Mihály	MTA-DE, Homogén Katalízis és Reakciómechanizmus Kutatócsoport	purgel.mihaly@science.unideb.hu
Rábai Gyula	Debreceni Egyetem	rabai.gyula@science.unideb.hu
Sija Éva	Szegedi Tudományegyetem	sija.eva@chem.u-szeged.hu

<b>név</b>	<b>intézmény</b>	<b>e-mail</b>
Sóvágó Imre	Debreceni Egyetem	sovago@science.unideb.hu
Speier Gábor	Pannon Egyetem	speier@almos.uni-pannon.hu
Szabó Orsolya	Debreceni Egyetem	szabo.orsolya@science.unideb.hu
Szatmári Imre	Debreceni Egyetem	jimbo85@freemail.hu
Szigyártó Imola	MTA TTK, Molekuláris Farmakológiai Intézet	szigyarto.imola.csilla@ttk.mta.hu
Szikszai Dorina	Debreceni Egyetem	szikszai.dorina@science.unideb.hu
Szunyogh Dániel Mihály	Szegedi Tudományegyetem	szunyogh@chem.u-szeged.hu
Timári Sarolta	Debreceni Egyetem	timari.sarolta@science.unideb.hu
Tircsó Gyula	Debreceni Egyetem	gyula.tircso@science.unideb.hu
Tóth Eszter	Szegedi Tudományegyetem	toth.eszter.10@stud.u-szeged.hu
Tóth Imre	Debreceni Egyetem	imre.toth@science.unideb.hu
Turi Ildikó	Debreceni Egyetem	turi.ildiko@science.unideb.hu
Udvardy Anta	Debreceni Egyetem	udvardya@yahoo.com
Várnagy Katalin	Debreceni Egyetem	varnagy.katalin@science.unideb.hu
Voronova Kristina	Debreceni Egyetem	kristina.voronova@gmail.com
Zóka István Győző	Szegedi Tudományegyetem	istvan.zoka@chem.u-szeged.hu
Zsigó Éva	Szegedi Tudományegyetem	zs.eva@hotmail.com