



# **48. Komplexkémiái Kollokvium**

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

**2014. május 28-30., Siófok**

**Támogató:**



Bracco Imaging

(Bracco International Group)

<http://corporate.bracco.com/gb-en>

# **Részletes program**



12.00 – 14.00 Ebéd

**Elnök: Várnagy Katalin**

- 14.00 – 14.20 Árus Dávid, Roland Krämer, Helga Szelke (SzTE; Universität Heidelberg): **Torma E1 peroxidáz-tetrametil-benzidin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tesztreakció alkalmazása heparin meghatározására**
- 14.20 – 14.40 Benkő Zoltán, Dominikus Heift, Hansjörg Grützmacher (BME; ETH Zürich): **A E2 foszfaet inolát ion mint építőegység komplexekben**
- 14.40 – 15.00 Németh Eszter, Schilli Gabriella Krisztina, Milan Kozisek, Kyosuke Nagata, Gyurcsik Béla (SzTE; Gilead Sciences and IOCB Research Center; University of Tsukuba): **Az E3 NColE7 metallonukleáz átalakítása szabályozott mesterséges enzimmé**
- 15.00 – 15.20 Zóka István Győző, Czene Anikó, Jancsó Attila, Gyurcsik Béla (SzTE; SzTE-MTA): **E4 N-terminális végen rövidített colicin E7 mutáns kémiai reaktiválás**
- 15.20 – 15.40 Póta Kristóf, Garda Zoltán, Kálmán Ferenc Krisztián, Tircsó Gyula (DE): **A E5 [Mn(phdta)]<sup>2-</sup>-komplex egyensúlyi, relaxációs és kinetikai tulajdonságainak vizsgálata**
- 15.40 – 16.00 Nagy Viktória, Garda Zoltán, Mezei Roland, Carlos Platas-Iglesias, Tóth Imre, Tircsó Gyula (DE; Universidade da Coruña): **E6 Transz-DO2A származék ligandumok előállítása és Mn<sup>2+</sup>-komplexeik egyensúlyi és kinetikai jellemzése**

16.00 – 16.20 Kávészünet

**Elnök: Speier Gábor**

- 16.20 – 16.40 Molnár Enikő, Nathalie Camus, Véronique Patinec, Gabriele A. Rolla, Mauro Botta, Kálmán Ferenc Krisztián, Fodor Tamás, Raphaël Tripier, Carlos Platas-Iglesias, Tircsó Gyula (DE; Université de Bretagne Occidentale; Università del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”; Universidade da Coruña): **E7 Pikolinátcsoportot tartalmazó makrociklusos ligandumok Mn(II)-komplexei: egyensúly és kinetika**
- 16.40 – 17.00 Garda Zoltán, Ruscsák Erika, Aurora Rodríguez Rodríguez, Carlos Platas-Iglesias, Tóth Imre, Tircsó Gyula (DE; Universidade da Coruña): **E8 Oldalláncban pikolinátcsoportot tartalmazó makrociklusos ligandumok Gd<sup>3+</sup>-, Mn<sup>2+</sup>- és Cu<sup>2+</sup>-komplexeinek vizsgálata**
- 17.00 – 17.20 Vágner Adrienn, Bodnár Judit, Mauro Botta, Giovanni B. Giovenzana, Lorenzo Tei, Tóth Imre, Baranyai Zsolt (DE; Università degli Studi del Piemonte Orientale “A. Avogadro”): **E9 A Gd(OBETA)<sup>-</sup> és Gd(EGTA)<sup>-</sup> komplexek disszociációs reakciói fiziológiához közeli feltételek mellett**
- 17.20 – 17.40 Matyuska Ferenc, Dokonpil Vanessza, Gajda Tamás (SzTE): **E10 TREN-alapú tripodális ligandumok komplexképző sajátosságainak összehasonlítása**

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

## 48. Komplexkémiai Kollokvium

---

05.28. szerda

17.40 – 18.00 Szorcsik Attila, Matyuska Ferenc, Dancs Ágnes, Gajda Tamás (MTA-SzTE; SzTE):

**E11**

**TACH alapú tripodális polidentát ligandumok réz(II) és cink(II) komplexei**

18.00 – 18.30 Valicsek Zsolt, Horváth Ottó (PE): **Különböző típusú porfirin-komplexek**

**E12**

**képződése**

18.30 – 20.00 *Vacsora*

05.28. szerda

**Elnök: Nyulászi László**

20.00 – 20.20 Bajnóczi Éva, Peintler Gábor, Pálinkó István, Sipos Pál (SzTE): **A króm(III)-**

**E13**

**tetrahidroxo komplex instabilitása erősen lúgos közegben**

20.20 – 20.40 Farkas Edit, Tircsó Gyula, Kálmán Ferenc Krisztián, Tóth Imre (DE): **Al(III)-**

**E14**

**vegyeskomplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata**

20.40 – 21.00 Ősz Katalin, Lente Gábor, Fábíán István (DE): **Fotokémiai reakciók diódasoros**

**E15**

**spektrofotométerben - a látszat néha csal**

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

05.28. szerda

7.00 – 8.30 *Reggeli*

**Elnök: Joó Ferenc**

- 8.30 – 8.50 **E16** Bihari Zsolt, Nagy Zoltán, Buglyó Péter (DE): **Félszendvics szerkezetű  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kölcsönhatása több hisztidint tartalmazó oligopeptidekkel**
- 8.50 – 9.10 **E17** Laskay Krisztina, Jakusch Tamás (SzTE): **L-cisztein  $[(\eta^6\text{-p-cimol})\text{Ru(II)}]$  komplexeinek oldategyensúlyi folyamatai**
- 9.10 – 9.30 **E18** Dömötör Orsolya, Kiss Gabriella, Mészáros János Péter, Enyedy Éva Anna (SzTE):  **$\text{Rh(III)}(\eta^5\text{-Cp}^*)$  kétfogú N/O/S-donor ligandumokkal képzett komplexeinek oldategyensúlyi jellemzése és kölcsönhatásuk albuminnal**
- 9.30 – 9.50 **E19** Grenács Ágnes, Sóvágó Imre (DE): **Az amiloid- $\beta$  peptid N-terminális fragmenseinek és mutánsainak kölcsönhatása Cu(II)-, Ni(II)- és Zn(II)-ionokkal**
- 9.50 – 10.10 **E20** Csipak Brigitta, Agnieszka Belczyk, Masamitsu Asaka, Kyosuke Nagata, Gyurcsik Béla, Wojciech Bal (SzTE; Polish Academy of Sciences; University of Tsukuba; MTA-SzTE): **Cinkujj fehérjék reakciója  $\text{Ni}^{2+}$ -ionokkal – egy lehetőség mesterséges nukleázok kialakítására**
- 10.10 – 10.30 **E21** Farkas Gergely, Császár Zsófia, Bényei Attila, Lendvay György, Tóth Imre, Bakos József (PE; DE; MTA TTK): **Komplekképződés dinamikus kinetikai rezolválással: királis aminoalkil-foszfinok alkalmazása enantioszelektív reakciókban**

10.30 – 10.50 *Kávészünet*

**Elnök: Sóvágó Imre**

- 10.50 – 11.10 **E22** Szalontai Gábor, Párkányi László, Szabó Pál, Drahos László, Besenyei Gábor (PE; MTA TTK): **Difenil-foszfino oldalsoportot hordozó Ar-BIAN-ligandum előállítása és reakciói**
- 11.10 – 11.30 **E23** Szalontai Gábor, Jasmina Sabolović, Marijana Marković, Balogh Szabolcs (PE; Institute for Medical Research and Occupational Health): **Paramágneses bisz(valin)Cu(II) komplexek térszerkezeteinek jellemzése szilárd fázisú  $^2\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektroszkópiával**
- 11.30 – 11.50 **E24** Molnár Milán, Kaizer József, Lakk-Bogáth Dóra, Speier Gábor (PE): **Réz-aminosav komplexek előállítása és vizsgálata**
- 11.50 – 12.10 **E25** Krámos Balázs, Oláh Julianna (BME; MTA TTK): **Többállapotú reakciókészség a humán aromataz enzimben**
- 12.10 – 12.30 **E26** Czégéni Csilla Enikő, Kovács Henrietta, Joó Ferenc (MTA-DE; DE): **Hidrodehalogénezés anioncserélőre rögzített palládium katalizátorokkal**

12.30 – 14.00 *Ebéd*

05.29. csütörtök

05.29. csütörtök

05.29. csütörtök

05.29. csütörtök

05.29. csütörtök

05.29. csütörtök

05.29.

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

14.00 – 14.15 Speier Gábor, Szigyártó Imola Csilla: **In memoriam Simándi László**

14.15 – 14.55 **E27** Alessandro Maiocchi, Chiara Brioschi, Claudia Cabella, Luigi Miragoli, Simona Ghiani (Bracco Imaging spa): **CE-MRI beyond perfusion: on the route towards molecular imaging applications**

14.55 – 15.15 **E28** Zsolt Baranyai, Ernő Brücher, Alessandro Maiocchi, Fulvio Uggeri, Imre Tóth, Silvio Aime (DE; Bracco Imaging spa; University of Torino): **Chemical Research on Metal-Aminopolycarboxylate Complexes used in Theragnostics**

15.15 – 15.45 **E29** Attila Pallagi, Attila Gácsi, Éva Bajnóczi, Bence Kutus, Ágost Tasi, Gábor Peintler, Ottó Berkesi, István Pálínkó, Pál Sipos (SzTE): **Ca(II) complexation in hyperalkaline aqueous solutions – relevance in the Bayer process and in the safety of radioactive waste repositories**

15.45 – 16.45 **MTA-T** Buglyó Péter (DE): **Potenciálisan biológiailag aktív platinafém komplexek: szintézis, egyensúly, biotranszformáció** (tervezett MTA doktori anyag előzetes bemutatása – tézistervezet elektronikusan mellékelve)

16.45 – 17.10 *Kávészünet*

### Elnök: Kiss Tamás

17.10 – 17.50 **E30** Rockenbauer Antal (MTA-BME): **ESR komplexkémiai kutatások a KKKI-ban és utódszervezeteiben a 2014-es felszámolásig**

17.50 – 18.10 **E31** Bajnóczi Éva, Bálint Szabolcs, Berkesi Ottó, Körtvélyesi Tamás, Kuzman Ernő, Lengyel Attila, Pálínkó István, Peintler Gábor, Ingmar Persson, Sipos Pál (SzTE; MTA TTK; ELTE; Swedish University of Agricultural Sciences): **Sn(II) ionok speciációja erősen lúgos közegben**

18.10 – 18.30 **E32** Fodor Tamás, Garda Zoltán, Rozinka Felícia, Kálmán Ferenc Krisztián, Kovács Zoltán, Tircsó Gyula, Tóth Imre (DE; University of Texas Southwestern Medical Center): **Vegyeligandumú tallium(III)-komplexek egyensúlyi és kinetikai vizsgálata**

18.30 – 18.50 **E33** Gácsi Attila, Béltéki Rita, Cseh Attila, Pallagi Attila, Peintler Gábor, Pálínkó István, Sipos Pál (SzTE): **A NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> elegyekben képződő CaAl(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq) ionpár stabilitási állandója és az oldatokból kiváló szilárd fázisok jellemzése**

18.50 – 19.10 **E34** Udvardy Antal, Szarvas Tímea, Bényei Attila Csaba, Joó Ferenc, Kathó Ágnes (DE; MTA-DE): **Vízoldható foszfóniumsók és Ag(I)-ionok kölcsönhatása révén kialakuló önszerveződő rendszerek**

19.10 – *Vacsora*

7.00 – 8.30 *Reggeli*

**Elnök: Gajda Tamás**

- 8.30 – 8.50 Raics Mária, Kállay Csilla, Várnagy Katalin, Sóvágó Imre (DE; MTA-DE):  
**E35** **Aszparaginsavat és hisztidint egyaránt tartalmazó hexapeptidek átmenetifém-komplexei**
- 8.50 – 9.10 Kállay Csilla, Csire Gizella, Nagy Lajos, Várnagy Katalin, Sóvágó Imre (MTA-DE; DE): **Hisztidint és metionint tartalmazó peptidek kölcsönhatása réz(II)ionokkal**
- 9.10 – 9.30 Lihi Norbert, Várnagy Katalin (DE): **Potenciális vas-kelátorok oldategyensúlyi, szerkezeti és redoxi sajátságainak vizsgálata**
- 9.30 – 9.50 Csonka Róbert, Kaizer József, Lakk-Bogáth Dóra, Speier Gábor (PE): **Nem hem vastartalmú enzimmodellek előállítása és vizsgálata**
- 9.50 – 10.10 Lakk-Bogáth Dóra, Kaizer József, Speier Gábor (PE): **Nemhem-vastartalmú modellek előállítása és gyakorlati alkalmazásai: 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz (ACCO)**
- 10.10 – 10.30 Szávuly Miklós István, Nagy Emőke, Kaizer József, Speier Gábor (PE): **Nem-hem divasat tartalmazó funkcionális enzimmodellek**

10.30 – 10.50 *Kávészünet*

**Elnök: Tóth Imre**

- 10.50 – 11.10 Bolyog-Nagy Evelin, Udvardy Antal, Joó Ferenc, Kathó Ágnes (DE; MTA-DE):  
**E41** **Nitrilek szelektív hidratálása amidokká foszfaurotropint tartalmazó Ru(II)-komplexekkel vizes közegben**
- 11.10 – 11.30 Horváth Henrietta, Papp Gábor, Adrián Mena-Cruz, Laurenczy Gábor, Joó Ferenc (MTA-DE; DE; EPFL): **Katalitikus C-H aktiválás Ru(II)-foszfin komplexekkel**
- 11.30 – 11.50 Papp Gábor, Horváth Henrietta, Purgel Mihály, Joó Ferenc (MTA-DE; DE): **Szén-dioxid aktiválás**
- 11.50 – 12.10 Kutus Bence, Peintler Gábor, Pallagi Attila, Czeglédi Eszter, Pálinkó István, Sipos Pál (SzTE): **Kalcium-heptaglükonát komplexek jellemzése semleges és erősen lúgos kémhatású oldatokban**
- 12.10 – 12.30 Pallagi Attila, Peintler Gábor, Gácsi Attila, Kutus Bence, Pálinkó István, Sipos Pál  
**E45** (SzTE): **Az oldott Ca(OH)<sub>2</sub> jelentősége erősen lúgos oldatokban**
- 12.30 – 12.50 Tasi Ágost Gyula, Pallagi Attila, Peintler Gábor, Pálinkó István, Sipos Pál (SzTE):  
**E46** **Aluminát és glükonát közötti kondenzációs komplexképződési reakció Bayer-típusú oldatokban**

12.50 – *Ebéd*

05.30. péntek

05.30. péntek

05.30. péntek

05.30. péntek

05.30. péntek

05.30. péntek

05.30. péntek



# **Előadás-összefoglalók**



## Torma peroxidáz-tetrametil-benzidin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tesztreakció alkalmazása heparin meghatározására

*Árus Dávid<sup>a</sup>, Roland Krämer<sup>b</sup>, Helga Szelke<sup>b</sup>*

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

<sup>b</sup> Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut

e-mail: ardkaat@gmail.com

A heparin az egyik legfontosabb antikoaguláns gyógyszer, amelyből mintegy fél milliárd adagot alkalmaznak évente. A heparin egy lineáris, polidiszperz poliszacharid, amely döntően három szulfátcsoportot tartalmazó diszacharid alegységekből épül föl, és ezáltal nagy negatív töltéssűrűséggel rendelkezik. Nagy fontossággal bír azon heparinszint beállítása, amely elegendő a trombózis megelőzésére, ugyanakkor még nem áll fenn a vérzés veszélye. Manapság egyre nagyobb igény mutatkozik olyan kolorimetriás vagy fluorimetriás tesztreakciók iránt, amelyek segítségével lehetővé válik a heparin plazmában vagy szérumban való gyors meghatározása. A heidelbergi egyetemen a közelmúltban kifejlesztettek egy olyan sperminnel módosított perilén-származékot, amelynek fluoreszcenciája nagymértékben lecsökken a heparinnal való kölcsönhatás során [1].

Kísérleteink során a torma-peroxidáz enzim prosztetikus csoportját, a hemint reagáltattuk a fent említett perilén-származékkal. Ezután a képződött adduktot reagáltattuk heparinnal, amely kiszorítja a hemint, amely azután apo-torma-peroxidázzal reagálva, a heparin mennyiségével arányos mennyiségű torma-peroxidáz enzim képződik. Ezt követően, a képződött enzim mennyiségét egy kolorimetriás tesztreakció, a tetrametil-benzidin hidrogén-peroxiddal végbemenő oxidációjának sebességének mérésével határoztuk meg. Ezen rendszer segítségével a heparin kimutatási határa 10 nM körüli értékre csökkenthető le.

[1] Helga Szelke, Sarah Schübel, Job Harenberg, Roland Krämer, *Chemical Communications*, **2010**, 46, 1667-1669.

**Köszönetnyilvánítás:** Jelen munka TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program keretei között valósult meg. Köszönet illeti a DAAD-t (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) a kutatás támogatásáért.

## A foszfaet inolát ion mint építőegység komplexekben

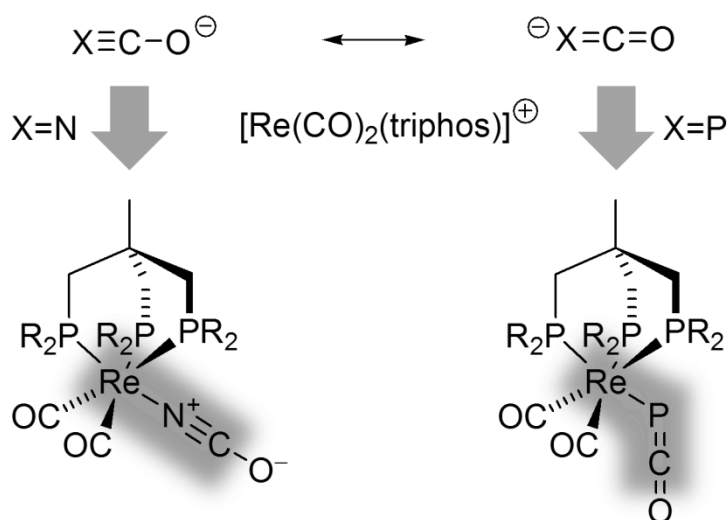
*Benkő Zoltán<sup>a,b</sup>, Dominikus Heift<sup>a</sup>, Hansjörg Grützmacher<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> ETH Zürich, Department of Chemistry and Applied Biosciences

<sup>b</sup> BME, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: zbenko@mail.bme.hu

A foszfaet inolát ( $\text{OCP}^-$ ) ion a cianát ( $\text{OCN}^-$ ) ion foszfor-analógja. Míg a cianát ion komplexei régóta ismertek, az  $\text{OCP}^-$  ion első átmenetifém komplexét csak nemrég sikerült előállítani. Az előadás a két ion koordinációs kémiai tulajdonságai mellett bemutatja az előállított komplexek szerkezetét és elektronszerkezetét. A foszfaet inolát ion emellett számos anionos ligandum kiindulási anyaga, melyek szintén bemutatásra kerülnek.



**Az NCoIE7 metallonukleáz átalakítása szabályozott mesterséges enzimmé**

*Németh Eszter<sup>a</sup>, Schilli Gabriella Krisztina<sup>a</sup>, Milan Kozisek<sup>b</sup>,*

*Kyosuke Nagata<sup>c</sup>, Gyurcsik Béla<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Gilead Sciences and IOCB Research Center

<sup>c</sup> Nagata Special Laboratory, Faculty of Medicine, University of Tsukuba

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

Az NCoIE7 egy bakteriális eredetű nonspecifikus metallonukleáz. A fehérje C-terminális végén lévő aktív központjában három hisztidin oldallánc koordinál egy cinkiont, torzult tetraédes geometriában. A negyedik koordinációs helyet a szabad fehérjében egy vízmolekula tölti be, illetve a szubsztrát megkötése után a DNS hasadó foszfodiésztercsoportja. Az ún. HNH-motívumban lévő  $\beta\beta\alpha$ -szerkezetű fémkötő hely gyakori a DNS-kötő fehérjék körében. Mutációanalízis alapján azonban az enzim N-terminális vége is szükséges az aktivitás kifejtéséhez. Előadásomban bemutatom, hogyan térképeztük fel számos N-terminális mutáció révén a szekvenciában távol, de térben közel található aminosavak kölcsönhatásait, a fehérjeszerkezet és fémkötés, valamint nukleáz aktivitás összefüggéseit. Az egyes mutánsok fémion-affinitását mikrokolorimetriás titrálások révén határoztuk meg. Az eredményeket oldatszerkezeti vizsgálatokkal összehasonlítva bebizonyítottuk, hogy a természetes fehérjében a fémkötőhely szerkezete preorganizált, és ennek fenntartásában az N-terminális láncnak is van szerepe.

Ezen információk alapján olyan mesterséges nukleázokat terveztünk, melyekben az NCoIE7 kiválasztott C-terminális és N-terminális részletei közé specifikus DNS szekvenciát felismerő cinkujj fehérjét építettünk be. A tervezés alapját képezte az a feltevés, hogy az új enzim csak akkor lesz működőképes ha a cinkujj fehérje a DNS molekulához kötődik. Ekkor kerülhet ugyanis az NCoIE7 két részlete olyan helyzetbe, hogy kialakíthassa a megfelelő konformációt a cinkion kötődéséhez és részt vehessen a hidrolitikus folyamatban. Kísérleteink eredményei arra utalnak, hogy sikerült a fentiek szerint működő specifikus nukleázt előállítanunk, mely alkalmas lehet szabályozott génmódosítások kivitelezésére.

**Köszönetnyilvánítás:** A projektet támogatták: OTKA-NKTH CK80850, MTA-JSPS (JSPS/127), TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 'Nemzeti Kiválóság Program'.

### N-terminális végen rövidített colicin E7 mutáns kémiai reaktiválása

*Zóka István Győző<sup>a</sup>, Czene Anikó<sup>b</sup>, Jancsó Attila<sup>a,b</sup>, Gyurcsik Béla<sup>a,b</sup>*

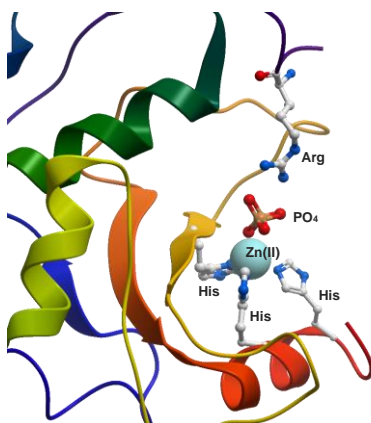
<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

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

e-mail: istvan.zoka@chem.u-szeged.hu

A colicin E7 egy metallonukleáz mely az *Escherichia coli* baktérium toxinja. Az enzim a HNH nukleázok szupercsaládjához tartozik. [1] [2] Korábbi vizsgálatok megmutatták, hogy a fehérje nukleáz doménjének (NCoIE7 - 1. ábra) katalitikus aktivitása az N-terminális pozitív töltésű aminosav oldalláncok nélkül jelentősen csökken vagy megszűnik, a hiányzó vagy módosított aminosavak számától függően. [2,3] A jelen tanulmány alapját a  $\Delta N4$ -NCoIE7 mutáns képezi, melyet a négy N-terminális aminosav eltávolításával kaptunk. Ugyan katalitikus aktivitása gyakorlatilag megszűnt, e fehérje reaktiválható kémiai úton, arginin, illetve a KRNK (hiányzó peptidrésztlet) hozzáadásával. Ezen aminosavak pozitív töltésű oldalláncai valószínűleg az aktív központban kialakuló  $Zn^{2+}$ -szubsztrátkomplexet stabilizálják, illetve a szubsztrát elektrosztatikus aktivációját végzik a hidrolitikus reakciót indító nukleofil támadáshoz.

1. ábra: NcoIE7 aktív központja



[1] Chak K-F, Kuo W-S, Lu F-M, James R (1991) *J Gen Microbiol* 137:91-100.

[2] Czene A, Németh E, Zóka IG, Jakab-Simon NI, Körtvélyesi T, Nagata K, Christensen HEM, Gyurcsik B (2013) *JBIC* 18:309-321.

[3] Li C-L, Hor L-I, Chang Z-F, Tsai L-C, Yang W-Z, Yuan HS (2003) *EMBO J* 22:4014-4025.

**Köszönetnyilvánítás:** A projektet támogatták: OTKA-NKTH CK80850, MTA-JSPS (JSPS/127), TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 'Nemzeti Kiválóság Program'.

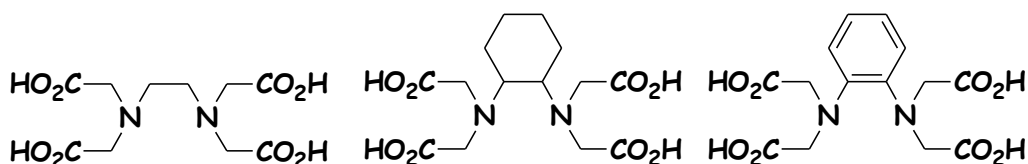
## A $[\text{Mn}(\text{phdta})]^{2-}$ -komplex egyensúlyi, relaxációs és kinetikai tulajdonságainak vizsgálata

*Póta Kristóf, Garda Zoltán, Kálmán Ferenc Krisztián, Tircsó Gyula*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: potakristof1992@gmail.com

A  $\text{Mn}^{2+}$ -alapú kontrasztanyagok fejlesztése az elmúlt néhány évben jelentősen megélénkült, ami a  $\text{Mn}^{2+}$ -ion biogén voltának tudható be. A  $\text{Mn}^{2+}$ -ion komplexálására alkalmas komplexképzők megtervezése/előállítása tekintetében a merev nyíltláncú és az előredezett makrociklusos ligandumok egyaránt érdekesek lehetnek. Az edta komplexképző etiléndiamin „gerincét” orto-feniléndimainnal helyettesítve egy, a cdta komplexképzőnél is merevebb ligandumot állítottunk elő irodalmi adatok alapján (1. ábra) és vizsgáltuk a  $[\text{Mn}(\text{phdta})]^{2-}$ -komplex egyensúlyi, kinetikai és relaxációs tulajdonságait. Az aromáscsoport elektronszívó hatásának eredményeként a phdta ligandum összbázicitása nagymértékben csökken, ami a vizsgált biogén fémionok komplexei stabilitásának csökkenését eredményezi, ugyanakkor a  $[\text{Mn}(\text{phdta})]^{2-}$ -komplex látszólagos stabilitása csak kis mértékben változik. A komplex relaxivitása is megegyezik a  $[\text{Mn}(\text{cdta})]^{2-}$ -kompleyre publikált értékkel ( $r_{1p} = 3,6 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ )[1], de a  $\text{Cu}^{2+}$  kicserélő fémionnal végzett kinetikai vizsgálatok alapján a komplex fiziológiás pH-n ( $\text{pH} = 7,4$ ) és  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 23,3 órás felezési idővel rendelkezik, ami közel a kétszerese a  $[\text{Mn}(\text{cdta})]^{2-}$ -komplex esetére megállapított értéknek. A termodinamikai, relaxációs és kinetikai paraméterek tekintetében a  $[\text{Mn}(\text{phdta})]^{2-}$ -komplex jelentős előrelépést jelent a klinikai gyakorlatban is alkalmazható  $\text{Mn}^{2+}$ -alapú MRI kontrasztanyagok felé, de a ligandumok szerkezetét illetően további fejlesztésekre van még szükség.



1. ábra. A  $\text{H}_4\text{edta}$ ,  $\text{H}_4\text{cdta}$  és  $\text{H}_4\text{phdta}$  ligandumok szerkezete.

[1] F. K. Kálmán, Gy. Tircsó, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51 (19), 10065.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 sz. ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Vizsgálatainkat az Országos Tudományos Kutatási Alprogramok (OTKA K-84291 és K-109029 sz. pályázatok), és a Magyar Tudományos Akadémia (Bolyai János Kutatói Ösztöndíj) is támogatta.

## *Transz*-DO2A származék ligandumok előállítása és Mn<sup>2+</sup>-komplexeik egyensúlyi és kinetikai jellemzése

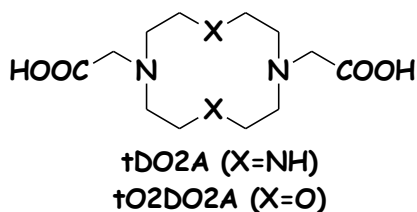
*Nagy Viktória<sup>a</sup>, Garda Zoltán<sup>a</sup>, Mezei Roland<sup>a</sup>, Carlos Platas-Iglesias<sup>b</sup>, Tóth Imre<sup>a</sup>,  
Tircsó Gyula<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Departamento de Química Fundamental, Faculdade de Ciências, Universidade da Coruña

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

Napjainkban több kutatócsoport is nagy erővel próbálkozik Mn<sup>2+</sup>-alapú kontrasztanyagok fejlesztésével, mivel a megfelelő ligandumjelölt megtervezése és előállítása bonyolultabb mint gondolnánk. A Mn<sup>2+</sup>-komplexekkel szemben támasztott követelmények sok esetben ugyanis ellentmondásosak (a ligandumok kis denticitása a koordinált vízmolekula ( $q > 0$ ) jelenléte végett, szemben a nagy termodinamikai és redoxi stabilitás, ill. inertség igényével). A Mn<sup>2+</sup>-ion komplexálására korábban már használtak DO2A-származékokat,<sup>[1]</sup> de megfelelő relaxációs hatás csak *cisz*-DO2A-származék esetében volt tapasztalható. A jelen kutatás során információt gyűjtöttünk arról, hogy a makrociklusban lévő donoratomok minősége (nitrogénatom vs. oxigénatom) milyen hatással van a Mn<sup>2+</sup>-komplex relaxációs tulajdonságaira, ill. inertségére. Az *t*O2DO2A komplexképző biogén és Mn<sup>2+</sup>-ionokkal képződő komplexeinek általunk mért stabilitása az irodalomban publikált adatokkal jó egyezést mutat, ha figyelembe vesszük a komplexképző bázicitásában tapasztalt különbségeket. A relaxometriás vizsgálatok eredményei alapján a [Mn(*t*O2DO2A)]-



**1. ábra.** A vizsgált komplexképzők szerkezeti képlete.

komplexben található koordinált vízmolekula ( $r_{1p}=2,86 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) és meglepetésünkre az inertsége sem romlott számottevően a megfelelő nitrogén tartalmú Mn<sup>2+</sup>-komplexeihez mérten.

[1] G. A. Rolla, C. Platas-Iglesias, M. Botta, L. Tei, L. Helm, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 3268.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 sz. ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Vizsgálatainkat az Országos Tudományos Kutatási Alprogramok (OTKA K-84291 és K-109029 sz. pályázatok), és a Magyar Tudományos Akadémia (Bolyai János Kutatói Ösztöndíj) is támogatta.

## Pikolinátcsoportot tartalmazó makrociklusos ligandumok Mn(II)- komplexei: egyensúly és kinetika

*Molnár Enikő<sup>a</sup>, Nathalie Camus<sup>b</sup>, Véronique Patinec<sup>b</sup>, Gabriele A. Rolla<sup>c</sup>, Mauro Botta<sup>c</sup>,  
Kálmán Ferenc Krisztián,<sup>a</sup> Fodor Tamás<sup>a</sup>, Raphaël Tripier<sup>b</sup>, Carlos Platas-Iglesias<sup>d</sup>,  
Tircsó Gyula<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Université de Bretagne Occidentale, UMR-CNRS 6521, UFR des Sciences et Techniques

<sup>c</sup> Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica, Università del Piemonte Orientale  
“Amedeo Avogadro”

<sup>d</sup> Departamento de Química Fundamental, Facultade de Ciencias, Universidade da Coruña  
e-mail: moln.eniko@gmail.com

Az elmúlt évek során a Mn(II)-ion makrociklusos ligandumokkal képződő komplexeinek kutatása jelentősen megélénkült, mivel az biogén Mn(II)-ion alkalmas lehet a toxikus Gd(III)-ion kiváltására a kontrasztanyag-kutatásban. Oldalláncban pikolinátcsoportot tartalmazó makrociklusos ligandumokkal kapcsolatban alig található információ az irodalomban, ezért munkánk során három ilyen 9-, 12- és 14 tagú makrociklusos ligandum (nompá, dompa és tempa) Mn(II)-komplexeinek oldategyensúlyi, relaxometriás, oldószercsere és disszociációs kinetikai vizsgálatát végeztük el. Az egyensúlyi méréseink alapján (stabilitási állandó, ill. a  $pMn$  értékek) a Mn(II)-ion komplexálására a dompa ligandum a legalkalmasabb. Ugyanakkor a relaxometriás méréseink azt mutatták, hogy csak a nompa  $Mn^{2+}$ -komplexe tartalmaz a fémionhoz koordinálódó vízmolekulát, amit a komplex röntgenszerkezete is alátámasztott. A  $[Mn(nompa)]^{+}$ - és  $[Mn(dompa)]^{+}$ -komplexek kinetikai inertségét a  $Cu^{2+}$ -ionnal lejátszódó cserereakciók tanulmányozásával vizsgáltuk. Mindkét komplexnél azt tapasztaltuk, hogy a disszociáció sebessége nem függ a kicserélő fémion koncentrációjától, hanem az csak spontán és savkatalizált úton játszódik le. A sebességi állandók alapján pH=7,4 és 10  $\mu M$ -os kicserélő fémion koncentráció segítségével számított felezési idők meglehetősen kis értéknek adódtak, ezért a komplexek *in vivo* alkalmazásra nem javasolhatók.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 sz. ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Vizsgálatainkat az Országos Tudományos Kutatási Alprogramok (OTKA K-84291 és K-109029 sz. pályázatok), és a Magyar Tudományos Akadémia (Bolyai János Kutatói Ösztöndíj) is támogatta.

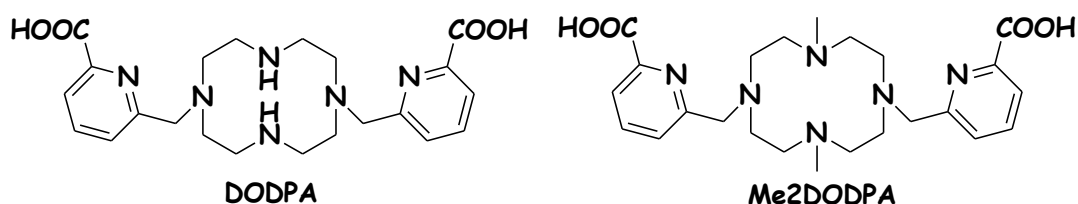
**Oldalláncban pikolinátcsoportot tartalmazó makrociklusos ligandumok  
Gd<sup>3+</sup>-, Mn<sup>2+</sup>- és Cu<sup>2+</sup>-komplexeinek vizsgálata**

*Garda Zoltán<sup>a</sup>, Ruscsák Erika<sup>a</sup>, Aurora Rodríguez Rodríguez<sup>b</sup>, Carlos Platas-Iglesias<sup>b</sup>,  
Tóth Imre<sup>a</sup>, Tircsó Gyula<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Departamento de Química Fundamental, Faculdade de Ciências, Universidade da Coruña  
e-mail: garda.zoltan@science.unideb.hu

A mágneses rezonanciás képalkotás (MRI) köztudottan jó felbontással rendelkezik, de a módszer érzékenysége elmarad a többi diagnosztikai módszer érzékenységétől (pl. PET, optikai képalkotás, stb.). A probléma megoldása a módszerek kombinálásával orvosolható lehet, ami új komplexképzők előállítását és vizsgálatát igényli. Ilyen tekintetben a makrociklusba (pl. piklén) vagy az oldalláncba (pl. pikolinátcsoport) „illesztett” piridincsoportot tartalmazó komplexképzők különösen érdekesek. Vizsgálataink célja két, az alábbi ábrán szereplő makrociklusos ligandum Gd<sup>3+</sup>-, Mn<sup>2+</sup>- és Cu<sup>2+</sup>-ionokkal képződő komplexeinek (potenciálisan MRI, ill. PET diagnosztikumok) egyensúlyi és kinetikai jellemzése volt. A Gd<sup>3+</sup>-komplexek stabilitási állandóinak meghatározása ( $\log K[\text{Gd}(\text{dodpa})]^+ = 16,97$  és  $\log K[\text{Gd}(\text{Me2dodpa})]^+ = 17,59$ ) bonyolult feladatnak bizonyul, mivel a komplexek képződése még 5,45-ös pH-n is rendkívül lassú folyamat. A Gd<sup>3+</sup>-komplexek savkatalizált disszociációjára jellemző sebességi állandók a [Gd(do3a)]- és a [Gd(dota)]-kélátok megfelelő állandói közé esnek, tehát kellően inertek. A [Gd(Me2dodpa)]<sup>+</sup>-komplex esetében a komplexképző metilcsoportjai jelenlétének eredményeként a komplex kinetikai inertsége javult a megfelelő dodpa komplexéhez képest.



**1. ábra.** A DODPA és az Me2DODPA ligandumok szerkezeti képletei.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 sz. ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Vizsgálatainkat az Országos Tudományos Kutatási Alprogramok (OTKA K-84291 és K-109029 sz. pályázatok), és a Magyar Tudományos Akadémia (Bolyai János Kutatói Ösztöndíj) is támogatta.

## A Gd(OBETA)<sup>-</sup> és Gd(EGTA)<sup>-</sup> komplexek disszociációs reakciói fiziológiához közeli feltételek mellett

*Vágner Adrienn<sup>a</sup>, Bodnár Judit<sup>a</sup>, Mauro Botta<sup>b</sup>, Giovanni B. Giovenzana<sup>c</sup>, Lorenzo Tei<sup>b</sup>,  
Tóth Imre,<sup>a</sup> Baranyai Zsolt<sup>a</sup>*

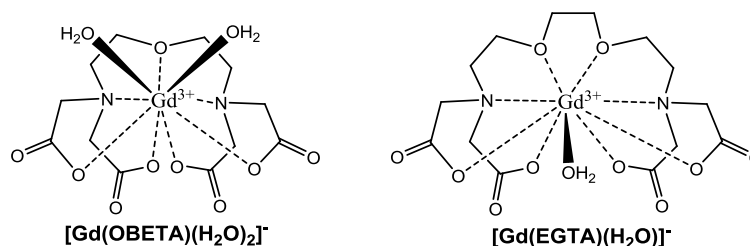
<sup>a</sup> Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, Debrecen, Egyetem tér 1

<sup>b</sup> Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica (DiSIT), Università degli Studi del Piemonte Orientale “A. Avogadro” Viale T. Michel 11, Alessandria, I-15121, Italy

<sup>c</sup> Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università degli Studi del Piemonte Orientale “A. Avogadro” Largo Donegani 2/3, Novara, I-28100, Italy

e-mail: adrienn.vagner90@gmail.com

A klinikai vizsgálatokban alkalmazott Gd<sup>3+</sup>-alapú MRI kontrasztanyagokban (GdCA) általában a ligandumok 8 donoratómmal koordinálnak Gd<sup>3+</sup>-ionhoz, egy szabad koordinációs helyet pedig egy vízmolekula tölti ki. A GdCA relaxivitása általában  $r_{1\rho} = 4 - 5 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ami lényegesen kisebb, mint az elméletileg elérhető  $\sim 100 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$  relaxivitás érték. Az MRI kontrasztanyagok hatékonyságának növelése érdekében célszerű lehet olyan Gd<sup>3+</sup>-komplexeket előállítani, amelyek két belső szférás vízmolekulát tartalmaznak. A Gd(OBETA) komplexben két vízmolekula koordinálódik a Gd<sup>3+</sup>-ionhoz és lényegesen jobb egyensúlyi, kinetikai és relaxációs sajátosságokkal rendelkezik, mint az analóg Gd(EGTA). [1]



**1. ábra** A  $[\text{Gd}(\text{OBETA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  és  $[\text{Gd}(\text{EGTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  komplexek szerkezeti képlete

Munkánk során a Gd(OBETA) és az analóg Gd(EGTA) komplexek fémioncsere reakcióit tanulmányoztuk endogén (citrát, foszfát és karbonát) ionok jelenlétében UV-spektrofotometriásan fiziológiához közeli feltételek mellett. A Gd(OBETA) és Gd(EGTA) fémioncsere reakciói a komplexek endogén ligandumok által katalizált disszociációjával játszódik le vegyes ligandumú komplexek képződésén keresztül.

[1] Baranyai, Z.; Botta, M.; Fekete, M.; Giovenzana, G. B.; Negri, R.; Tei, L.; Plasas-Iglesias, C.

*Chemistry – A European Journal*, **2012**, *18*, 7680.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönettel tartozunk TÁMOP-4,2,2,A-11/1/KONV-2012-0043 pályázat anyagi támogatásáért.

## TREN-alapú tripodális ligandumok komplexképző sajátságainak összehasonlítása

*Matyuska Ferenc, Dokonpil Vanessza, Gajda Tamás*

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

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

Az enzimek működésének megértése és hatásának utánzása felé igen fontos lépés, ha az enzim aktív centrumát kis molekulatömegű fémkomplexekkel modellezzük. A tripodális ligandumok alkalmasnak tűnnek az ilyen biomimetikus modell vizsgálatokhoz, hiszen megfelelő szubsztituensek esetén ezek viszonylag merev, preorganizált (így a metalloenzimek aktív centrumára jellemző) szerkezete a nagy fémion affinitás mellett egy második fémkötőhely kialakítását is lehetővé teszik. Munkánk során a TREN (tris(2-aminoetilamin) N-szubsztituált származékait vizsgáltuk. Korábban már előállítottunk két, a piridin gyűrűt eltérő pozícióban tartalmazó ligandumot (tris[N-(2-piridilmetil)-2-aminoetil]amin és tris[N-(3-piridilmetil)-2-aminoetil]amin). Jelen munkánkban két eltérő helyzetű pirazolgyűrűt tartalmazó ligandum ( $L^1$  = tris[N-(1H-pirazolil-4-metil)-2-aminoetil]amin,  $L^2$  = tris[N-(1H-pirazolil-5-metil)-2-aminoetil]amin) réz(II) és cink(II) komplexeit vizsgáltuk.

$L^1$  ligandum esetén csak MLH, ML és  $MLH_{-1}$  komplexek képződnek ( $\log K(ML) = 15.8$  (10.6),  $pK(ML) = 8,6$  (9.6) Cu (és Zn) esetén), többmagvú komplexek kialakulását nem tapasztaltuk. A komplexek stabilitása és a Cu(II) tartalmú részecskék jellegzetes látható spektruma 4N-es, trigonális bipiramisos szerkezetre utal, így a pirazol nitrogének nem vesznek részt a koordinációban.

Az  $L^2$  ligandum 1/1 fém/ligandum aránynál képződő ML komplexei jóval nagyobb stabilitásúak ( $\log K(ML) = 19.7$  (13.2) Cu (és Zn)), mint az előző ligandum esetén. A nagyobb stabilitás, de hasonló látható spektrum a  $CuL^2$  komplex 5N-es, trigonális bipiramisos szerkezetére utal. A réz(II)/ $L^2 = 3/2$  rendszerben pH 4-5 felett három magvú  $Cu_3H_x(L^2)_2$  összetételű komplexek ( $x = 2 - 5$ ) képződnek – valószínűleg a semleges pirazol gyűrű fémion-indukálta deprotonálódása révén – melyek jelentős pirokatechin oxidáz aktivitást mutatnak. Az előadásban eredményeinket néhány további N,N',N''-szubsztituált TREN származék komplexeinek sajátságaival is összehasonlítjuk.

**Köszönetnyilvánítás:** A munkát az OTKA támogatta (K101541).

**TACH alapú tripodális polidentát ligandumok réz(II) és cink(II) komplexei**

*Szorcsik Attila<sup>a</sup>, Matyuska Ferenc<sup>b</sup>, Dancs Ágnes<sup>b</sup>, Gajda Tamás<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, MTA-SZTE Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport

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

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

A tripodális ligandumok kedvelt kiinduló vegyületei a biomimetikus modell vizsgálatoknak, hiszen ezek viszonylag merev, preorganizált (így a metalloenzimek aktív centrumára jellemző) fémkötőhelye(i) a nagy fémion affinitás mellett allosztérikus funkciók (pl. a szubsztrát vagy egy második fémion megkötése) kialakítását is lehetővé teszik.

Jelen munkánkban két **tach** (cisz.cisz-1,3,5-triamino-ciklohexán) alapú tripodális polidentát ligandum réz(II)- és cink(II)komplexeinek vizsgálati eredményeiről számolunk be.

Az **L<sup>1</sup>** (trisz[N-(3-piridilmetil)-amin]ciklohexán) ligandum 3N kötőhelye több - az enzimutató funkció szempontjából fontos - szabad koordinációs helyet is biztosít a fémion számára, ugyanakkor a piridin gyűrűk alkotta 'zseb' hidrofób/H-hidas kölcsönhatások révén elősegítheti a szubsztrát megkötését is. Réz(II) és cink(II) jelenlétében semleges pH-tartományban kialakul a 3 szekunder amino nitrogén révén az **ML<sup>1</sup>** komplex. Magasabb pH-tartományban hidroxó komplexek képződnek, amelyek foszfodiészter hidrolitikus aktivitást mutatnak.

Az **L<sup>2</sup>** (trisz[N-(1H-pirazolil-5-metil)-amin]ciklohexán) 6N-es fémkötőhelye teljesen körbeöleli a fémiont, viszont a további pirazolát nitrogének egy alloszterikus fémkötőhelyet alakítanak ki. A réz(II) és cink(II) nagy stabilitású ML komplexeket alakítanak ki pH 7 körül. A réz(II) rendszerben a magasabb pH-tartományban egy három magvú  $\text{Cu}_3\text{H}_4(\text{paztach})_2$  komplex képződik, amely még 1:1 mól aránynál is az egyetlen domináns részecske pH 10 körül, ami a részecske rendkívül nagy stabilitását jelzi. A  $\text{Cu}_3\text{H}_4(\text{L}^2)_2(\text{ClO}_4)_2$  röntgenkristallográfias szerkezetvizsgálata azt mutatta, hogy a két külső rezet 5 nitrogén veszi körül négyzetes piramisos geometriai környezetet kialakítva, ugyanakkor a középső rézhez a 4 deprotonált pirazol nitrogén kötődik tetraédes környezetben. A tetraédes telítetlen koordinációs környezetű réz(II) reaktivitásának köszönhetően a  $\text{Cu}_3\text{H}_3(\text{L}^2)_2$  komplex jelentős pirokatechin oxidáz aktivitással rendelkezik. Említésre méltó, hogy a maximális katalitikus aktivitást meglepően alacsony pH-tartományban (~ 6) találtuk.

**Köszönetnyilvánítás:** A munkát az OTKA támogatta (K101541).

### Különböző típusú porfirin-komplexek képződése

*Valicsek Zsolt és Horváth Ottó*

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Kémia Intézet, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: valicsek@vegic.uni-pannon.hu

A biokémia egyik legjelentősebb vegyületcsaládját képező porfirinek síkszerkezettel és gyűrűben konjugált elektronrendszerrel rendelkeznek, aminek köszönhetően nagyon hajlamosak a  $\pi$ - $\pi$ , stacking(halmazódás)-jellegű kölcsönhatásokon keresztül megvalósuló aggregációkra. Ezeknek alapvetően két változata ismert: a fej-fej (H-) és a fej-farok (J-) típusú oligomerizáció, amit a koordinációs üreg (fej) és a perifériás szubsztituensek (farok) egymáshoz viszonyított helyzete határoz meg. A két molekuláris rész ellentétes töltésű ionizálása a fej-farok kapcsolat kialakulásának kedvez, mint pl. a koordinációs üreg protonálódása vagy fémeződése, valamint a perifériának anionos csoportokkal történő helyettesítése. A fej-fej kapcsolat legfőképpen a koordinációs üreg síkja felett (out-of-plane vagy sitting-atop) kötődő fémionon keresztül jöhet létre, mely így képes egy másik makrociklus koordinációs üregéhez is koordinálódni – ezáltal szendvics-típusú szerkezetet hozva létre [1]. Ha azonban a fémion nem csak a pirrol-nitrogénekhez képes kötődni, hanem a perifériás szubsztituensekhez is, pl. ha annak anionos csoportjai oxigén-donoratomokat tartalmaznak (melyek tipikusan karboxilátok vagy szulfonátok), és a Pearson-féle keménysége alapján a fémionnak nagyobb az affinitása ez utóbbiakhoz, akkor farok-farok vagy akár szokatlan (merőleges) irányultságú fej-farok kapcsolat is megvalósulhat [2].

A különböző típusú oligomerizációknak eltérőek a spektroszkópiai következményei – már a leggyakrabban alkalmazott UV-látható spektroszkópiában is – köszönhetően annak, hogy a makrociklusok delokalizált elektronrendszerei egymásra különböző erősséggel hatnak. Ezen kölcsönhatásoknak további következménye a megnövekedett (főként fotoindukált) redoxi aktivitás, amit akár a mesterséges fotoszintézisre alkalmas rendszerekben is lehet kamatoztatni [3].

[1] Zs. Valicsek, Gy. Lendvay, O. Horváth, *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 14509-14524.

[2] Zs. Valicsek, G. Eller, O. Horváth, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13120–13131.

[3] Zs. Valicsek, O. Horváth, *Microchem. J.* **2013**, *107*, 47–62.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és az OTKA NN107310 projekt támogatta.

## A króm(III)-tetrahidroxo komplex instabilitása erősen lúgos közegben

*Bajnóczi Éva<sup>a,b</sup>, Peintler Gábor<sup>b,c</sup>, Pálinkó István<sup>b,d</sup>, Sipos Pál<sup>a,b</sup>*

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

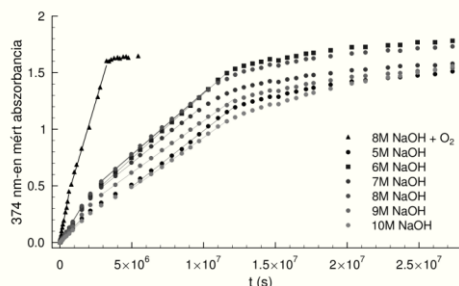
<sup>b</sup> Szegedi Tudományegyetem, Anyag és Oldateszerkezeti Kutatócsoport

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

<sup>d</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

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

Lúgos közegben az irodalom alapján a króm hármas oxidációs állapotú formája stabil. Egy nemrég közölt észlelés [1] azonban Cr(III) 6 M NaOH-os vizes oldatában azt találta, hogy a Cr(III) még szigorúan oxigénmentes körülmények között is Cr(VI)-á oxidálódik. Az észlelés megerősítése után célunk az oxidáció minél pontosabb kinetikai leírása volt. Vizsgálataink alapján az oxidáció sztöchiometrikusan végbemegy, azonban nagyon lassan.  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  M Cr(III)-oldat egy év alatt alakul át teljesen (ld. ábra). A reakciót UV-látható spektrofotométerrel követtük a Cr(VI)-ra jellemző 374 nm-es hullámhosszon.



Értékeléseink alapján a reakció három tartományra osztható, egy meredekebb szakasz után a reakció formálisan nulladrendűvé válik, majd elsőrendbe simul. A kezdeti reakciósebesség függetlenné válik a kiindulási Cr(III) koncentrációtól  $10^{-3}$  M felett. A Cr(III) egyelektronos lépésekben oxidálódik, a köztes oxidációs állapotú formák nem halmozódnak fel. Oxigén hatására a reakció közel négyszer gyorsabban megy végbe, valószínűleg a lúgos közegben nanoszekundumok alatt képződő szuperoxid gyökkanionnak köszönhetően.

[1] B. Zydorczak, P. May, D. Meyrick, D. Bátka, G. Hefter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*, 16537-16543.

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetüket fejezik ki a kutatást támogató Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K83889, NK106234).

### Al(III)-vegyeskomplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata

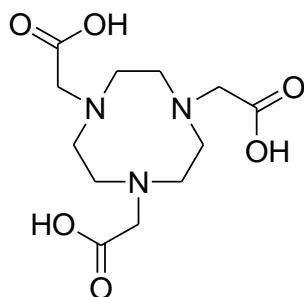
*Farkas Edit, Tircsó Gyula, Kálmán Ferenc Krisztián, Tóth Imre*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: farkasedit1989@gmail.com

Az MRI (Magnetic Resonance Imaging), az ultrahang, a SPECT (Single Photon Emission Computer Tomography) és a PET (Positron Emission Tomography) a modern képalkotó diagnosztika leggyakrabban alkalmazott eszközei. A PET módszer alapja, hogy  $\beta^+$  (pozitron) sugárzó izotóp segítségével, az annihilációs reakcióban képződött fotonokat detektálják, és így hoznak létre 3D-s képet. A lehetséges  $\beta^+$  sugárzó izotópok közül kiemelkedően fontos a  $^{18}\text{F}$ . A legtöbb  $^{18}\text{F}$ -PET vizsgálatot FDG-vel (fluor-dezoxi-glükózzal) végzik. A  $^{18}\text{F}$ -izotópot kovalens kötással,  $\text{S}_{\text{N}}2$  szubsztitúciós reakcióval kötik a cukorszármazékhoz. A  $^{18}\text{F}$ FDG tumorok kimutatására kiváló, de nem szelektív és esetenként a gyulladáshoz is kötődik.[1] Nemrégiben publikáltak egy új stratégiát a  $^{18}\text{F}$  izotóp megkötésére, ami az Al(III)-ion makrociklusos ligandummal alkotott komplexe és a fluoridion között lejátszódó ternerkomplex képződésén alapul (tehát a kovalens kötés helyett koordinatív kötésre alapoz). A vegyeskomplexnek tekinthető adduktum egyensúlyi és kinetikai sajátságai ugyanakkor nem ismertek.[2]

Részletesen tanulmányoztuk az [Al(NOTA)]-komplex egyensúlyi és kinetikai viselkedését. Meghatároztuk a törzskomplex stabilitási és protonálódási állandóját, valamint tanulmányoztuk a vegyesligandumú [Al(NOTA)OH]-komplex képződését. Vizsgáltuk a komplex disszociációjának sebességét savas és lúgos pH-tartományban, valamint  $\text{F}^-$ -szelektív elektród segítségével a vegyesligandumú fluoridokomplex kialakulásának lehetőségét.



1. ábra. A NOTA ligandum

[1] Szilvási István: *Nukleáris medicina*, 2010, 64. old., Medicina Könyvkiadó Zrt., Budapest

[2] W. J. McBride, R. M. Sharkey, H. Karacay, C. A. Souza, E. A. Rossi, P. Laverman, C. H. Chang, O. C. Boerman, D. M. Goldenberg: *Journal of Nuclear Medicine*, 2009, 979-986.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043, az OTKA K-84291 és az OTKA K-109029 projektek anyagi támogatásával valósult meg.

## Fotokémiai reakciók diódasoros spektrofotométerben - a látszat néha csal

*Ősz Katalin<sup>a</sup>, Lente Gábor<sup>b</sup>, Fábián István<sup>b</sup>*

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

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

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

Az előadásban néhány olyan példát mutatunk be, ahol fotokémiai reakciók iniciálása történt meg a diódasoros spektrofotométerben, illetve ahol ki is használtuk a spektrofotométer ezen tulajdonságát a fotoreakció részletes kinetikai tanulmányozására [1-3]. A fotoreakciók közül részletesebben szerepelnek a következők:

- a klorátion és a jód közötti reakció [4-5],
- a cérium(III)ion által katalizált fotokémiai vízbontást,
- a halogenidionok fotokémiai reakcióit [6],
- szubsztituált 1,4-benzokinonok és hidroxikinonok fotokémiai bomlását cérium(III) jelenlétében és távollétében,
- klórfenolok fotokémiai reakcióit.

Az előadásban néhány olyan egyszerű kísérleti módszert is bemutatunk, amely alapján el lehet dönteni, hogy a spektrofotométer valóban csak fotométerként, vagy fotoreaktorként is szerepel az adott reakció vizsgálata során.

[1] G. Lente, J. H. Espenson, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **2004**, *163*, 249.

[2] I. Fábián, G. Lente, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1957.

[3] T. Lehóczki, É. Józsa, K. Ősz, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **2013**, *251*, 63.

[4] A. P. Oliveira, R.B. Faria, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 18022.

[5] M. Galajda, G. Lente, I. Fábián, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7738.

[6] J. Kalmár, É. Dóka, G. Lente, I. Fábián, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 4862.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. A kutatás egy részét az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA) támogatta az NK 105156 nyilvántartási számú pályázat keretein belül.

### Félszendvics szerkezetű $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kölcsönhatása több hisztidint tartalmazó oligopeptidekkel

*Bihari Zsolt<sup>a</sup>, Nagy Zoltán<sup>b</sup> és Buglyó Péter<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen

<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, 4032 Debrecen

e-mail: bihari.zsolt@science.unideb.com

Az elmúlt két évtizedben számos ruténium(II) és ruténium(III) komplex tumorellenes aktivitását igazolták, köztük igen nagy jelentőségűek a félszendvics típusú ruténium(II) vegyületek. A vérszérumban nagyszámú fémion megkötésére alkalmas molekula van. [1-5] Ezek közül a legjelentősebbek az olyan fehérjemolekulák, amelyek felületi hisztidin aminosav molekularészletük imidazol csoportjával képesek a ruténium(II) kation megkötésére fiziológiai körülmények között. Ilyen lehet a humán szérum albumin (HSA), a fehérje transzferrin (Tf) és az immunoglobulin (Ig) is. Ennek megfelelően a kutatómunkánk során a hexahapto kötésmódú 1-metil-4-izopropil-benzol (*p*-cimol) aromás ligandumot tartalmazó félszendvics, fémorganikus ruténium(II) kation hisztidintartalmú oligopeptidekkel - Ac-HAHH-NH<sub>2</sub> és Ac-HAHAH-NH<sub>2</sub> - oldatfázisban történő komplexképződését vizsgáltuk. Eképpen modellezni tudjuk a biológiai rendszerekben előforduló, fentiekben említett kis és nagy biomolekulák oldalláncában található imidazol gyűrű nitrogénjének a fémionhoz való koordinálódását. A pH-potenciometriás, NMR, ESI-TOF-MS és UV-Vis módszerrel történt oldategyensúlyi vizsgálatok eredményeit mutatom be az előadásban.

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

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

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

[4] L. Bíró, D. Hüse, A. C. Bényei, P. Buglyó, *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 116, 116-125.

[5] L. Bíró, A. Godó, Zs. Bihari, E. Garribba, P. Buglyó, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3090-3100.

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetet mondanak az EU COST Action CM1105 résztvevőinek a hasznos szakmai konzultációkért. A kutatómunkát a Richter Gedeon Talentum Alapítvány, illetve az ENVIKUT nevű (TÁMOP-4.2.2/A-11/1/KONV-2012-0043 azonosító számú) projekt támogatta az EU és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával.

**L-cisztein  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru(II)}]$  komplexeinek oldategyensúlyi folyamatai**

*Laskay Krisztina, Jakusch Tamás*

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: krisztina.laskay@gmail.com

A potenciálisan rákellenes hatású [1], általában két- esetleg háromfogú ligandumot is tartalmazó  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru(II)}]$  komplex a szervezetbe kerülve kölcsönhatásba kerül a testfolyadékok komponenseivel [2]. Az L-cisztein a vérérszám kis molekulatömegű alkotórésze, mely koordinációjával hatással lehet a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru(II)}]$  szérumbeli speciációjára.

Fő célunk az L-cisztein és a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru(II)}]$  között fiziológiás pH-tartományban létrejövő komplexek összetételének, szerkezetének, esetleges protonálódási folyamatainak, illetve stabilitásának vizsgálata. A rendszer bonyolultsága miatt, valamint megbízhatóbb eredmények érdekében jellemeztük a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru(II)}]$  és a védett amino-csoportot tartalmazó *N*-acetyl-L-cisztein, valamint a védett karboxil-csoporttal rendelkező L-cisztein-metilészter közötti kölcsönhatást is.

A komplexek képződése mindhárom esetben gyakorlatilag kvantitatív, így csak bizonyos egyensúlyok jellemzése lehetséges, a komplexek stabilitási állandóit nem tudtuk meghatározni. Fiziológiás pH-értéken L-ciszteinfélesleg esetében  $(\text{RuC})_2(\text{cys})_3\text{H}_x$  és  $(\text{RuC})(\text{cys})_2\text{H}_x$  komplexek dominálnak. Az *N*-acetyl-ciszteinre jellemző koordinációjú komplexek nem találhatók meg az L-cisztein és metil-észtere esetében sem. Utóbbi két vegyület komplexei esetében azonban elég jelentős az átfedés, így L-cisztein esetében a (S,N), esetleg a (S,N,O) típusú koordináció jellemző, a (S,O) nem.

[1] A. Bergamo, G. Sava, *Dalton T*, **2011**, *40*, 7817-7823.

[2] W. Kandioller, C. G. Hartinger, A. A. Nazarov, C. Bartel, M. Skocic, M. A. Jakupc, V. B. Arion, B. K. Keppler, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4249–4251.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott.

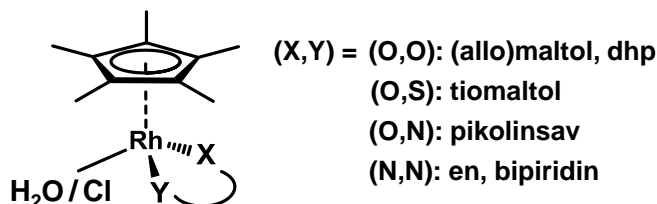
### Rh(III)( $\eta^5$ -Cp<sup>\*</sup>) kétfogú N/O/S-donor ligandumokkal képzett komplexeinek oldategyensúlyi jellemzése és kölcsönhatásuk albuminnal

*Dömötör Orsolya, Kiss Gabriella, Mészáros János Péter, Enyedy Éva Anna*

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

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

Az utóbbi években a rákellenes fémkomplexek iránti érdeklődés egyértelmű eltolódást mutat a platina komplexektől különböző hatásmechanizmusú vegyületek felé. A legelőrehaladottabb, már klinikai tesztelés alatt álló komplexek a Ru(III) központi fémiont tartalmazó NAMI-A és KP1339. Ugyanakkor valószínűsíthető, hogy az aktivitásért a redukált forma felelős, ezért intenzív kutatások folynak félszendvics típusú Ru(II)-arén komplexekkel is. Az Os(II)-, Rh(III)- és Ir(III)-komplexek izoelektronos szerkezetűek a Ru(II)-komplexekkel. Az ilyen komplexek iránti érdeklődés eddigi hiánya főként inertségüknek tudható be. Egy  $\eta^6$ -arén vagy  $\eta^5$ -arenil csoport bevezetésével viszont nagyságrendekkel növelhető a komplexek ligandumcsere sebessége [1].



Munkánk során Rh(III)( $\eta^5$ -Cp<sup>\*</sup>) (Cp<sup>\*</sup> = pentametil-ciklopentadién) kétfogú ligandumokkal alkotott komplexeinek (lásd ábra) oldategyensúlyi viselkedését vizsgáltuk pH-potenciometria, UV-látható spektrofotometria és <sup>1</sup>H NMR spektroszkópia segítségével. A fémionhoz képes koordinálódni a kloridion is, ezért kísérleteinket kloridos és kloridmentes közegben is elvégeztük. Vizsgáltuk továbbá a stabilitásuk alapján kiválasztott Rh(III)( $\eta^5$ -Cp<sup>\*</sup>) komplexek humán szérum albuminnal való kölcsönhatását fiziológiás pH-n ultraszűrés, kapilláris elektroforézis, NMR és fluorimetriás módszerekkel, ill. az albuminon való kötődés alaposabb feltárásához N- és S-donor modellvegyületekkel való kísérleteket is végeztünk.

[1] Y. Geldmacher, M. Oleszak, W.S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 393 84–102.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA 103905; a kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

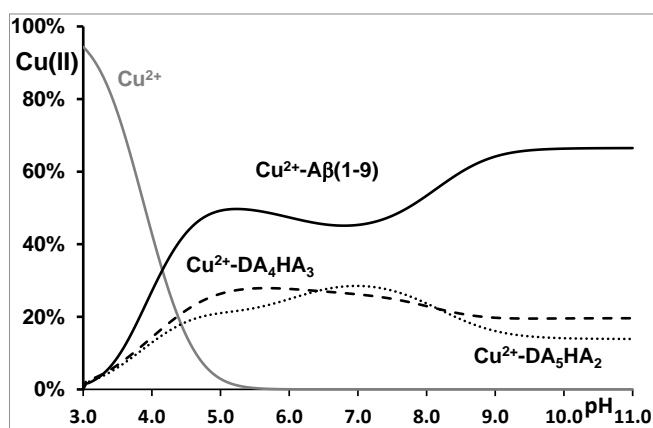
## Az amiloid- $\beta$ peptid N-terminális fragmenseinek és mutánsainak kölsönhatása Cu(II)-, Ni(II)- és Zn(II)-ionokkal

*Grenács Ágnes, Sóvágó Imre*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

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

Az amyloid  $\beta$  40-43 peptid – mely az Alzheimer-kór kialakulásában játszik szerepet – N-terminális régiója hisztidinben és számos poláris oldalláncban gazdag, ebből fakad a kiemelkedő fémionkötő képesség. Korábban már leírták az ennek megfelelő fragmens, az A $\beta$ (1-16)PEG hexadekapeptiddel képződő réz(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-komplexeit [1], de fémkötőhelyek pontos meghatározására még nem került sor. Munkánk során megtörtént az A $\beta$ (1-9) fragmens és két mutánsának ill. az A $\beta$ (8-16) fragmens három mutánsának előállítás a következő szekvenciákkal: NH<sub>2</sub>-DAEFRHDSG-NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>-DAAAAHAAA-NH<sub>2</sub> és NH<sub>2</sub>-DAAAAHAA-NH<sub>2</sub> a A $\beta$ (1-9) fragmensre valamint Ac-SGAEGHHQK-NH<sub>2</sub>, Ac-SGAEGHAQK-NH<sub>2</sub> és Ac-SGAEGAHQK-NH<sub>2</sub> az A $\beta$ (8-16) esetén. Az egyes ligandumok fémkomplexeit pH-potenciometriás, UV-látható spektrofotometriás, CD-, NMR-, ESR- és ESI-MS spektroszkópiás technikákkal vizsgáltuk, melyek eredményeként az N-terminális régió Cu(II) és Ni(II)-ion megkötésében való elsődleges szerepe vonható le. Ezen felül megállapítható, hogy az A $\beta$ (1-9) szekvenciája ideális a Cu(II)-ionokkal való komplexképzésre, melyet az alábbi ábra szemléltet, melyen a fémionok eloszlása látható a vizsgált nonapeptid és két mutánsa között. A kiemelkedő stabilitás oka a szekvenciában fellelhető Asp, Glu, Ser és Arg poláris oldalláncok jelenléte és gyenge kölsönhatása.



[1] Arena G, Pappalardo G, Sóvágó I, Rizzarelli E, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 3-12.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

**Cinkujj fehérjék reakciója Ni<sup>2+</sup>-ionokkal – egy lehetőség mesterséges nukleázok kialakítására**

*Csipak Brigitta<sup>a</sup>, Agnieszka Belczyk<sup>b</sup>, Masamitsu Asaka<sup>c</sup>, Kyosuke Nagata<sup>c</sup>, Gyurcsik Béla<sup>a,d</sup>,  
Wojciech Bal<sup>b</sup>*

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

<sup>b</sup> Institute of Biochemistry and Biophysics, Polish Academy of Sciences, Pawinskiego 5a, 02-106 Warsaw, Poland.

<sup>c</sup> Nagata Special Laboratory, Faculty of Medicine, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8575, Japan

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

e-mail: csipak.brigi@gmail.com

A cinkujj fehérjedoméneket először az ún. transzkripció faktorokban mutatták ki, melyek a gének aktivációját vagy inaktivációját szabályozzák. Erre az teremt lehetőséget, hogy a cinkujj fehérjék erős, bázisszekvencia-specifikus kölcsönhatásokat tudnak kialakítani a DNS-sel. A cinkujj fehérjék funkcionális térbeli szerkezete a Zn<sup>2+</sup>-ionok koordinációja révén alakul ki. A fémionok az ujj-motívumokban leggyakrabban két imidazol-nitrogén és két tiolát-kén donoratomon keresztül kötődnek a fehérjéhez [1].

Ismert, hogy a Ni<sup>2+</sup>-ionok specifikusan képesek az –X(S/T)YH– típusú aminosav-szekvenciákat tartalmazó rövid peptidekben az X–(S/T) kötés hidrolízisét elősegíteni [2]. A fenti reakció eredményeként egy síknégyzetes nikkell(II)komplex (ún ATCUN motívum [3]) alakul ki, mely a DNS roncsolására lehet képes. A cinkujj fehérjékben előforduló, vagy azokba célzottan beépített aminosav-célszekvenciák, és e fehérjék specifikus DNS-szekvencia felismerése révén *in situ* mesterséges nukleáz hozható létre. Kutatómunkám során cinkujj fehérjék ilyen jellegű átalakításával és vizsgálatával foglalkoztam.

[1] D. Jantz, BT. Amann, GJ Gatto Jr, MJ. Berg, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 789-799.

[2] E. Kurowska. J. Sasin-Kurowska, A. Bonna, M. Grynberg, J. Poznanski, L. Knizewski, K. Ginalska, W. Bal, *Metallomics*, **2011**, *3*, 1227-1231.

[3] C. Harford, B. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *30*, 123-133.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatást támogatta: OTKA-NKTH CK80850, TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 'Nemzeti Kiválóság Program', JSPS.

## Komplexbiztosítás dinamikai kinetikai rezolválással: királis aminoalkil-foszfinok alkalmazása enantioszelektív reakciókban

*Farkas Gergely<sup>a</sup>, Császár Zsófia<sup>a</sup>, Bényei Attila<sup>b</sup>, Lendvay György<sup>c</sup>, Tóth Imre<sup>a</sup>,  
Bakos József<sup>a,\*</sup>*

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

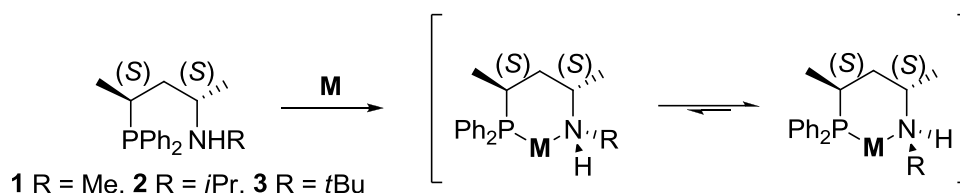
<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

<sup>c</sup> MTA TTK, Anyag- és Környezatkémiai Intézet

\*e-mail: bakos@almos.vein.hu

Az átmenetifém-katalizált aszimmetrikus reakciók egyik előnye, hogy a királis információt kis mennyiségű katalizátor képes átadni nagy mennyiségű terméknek. A királis indukció hatékonyságát jelentős mértékben befolyásolja az alkalmazott királis ligandum szerkezete. Ha a kelátképző ligandum valamely donoratoma a koordináció során aszimmetriacentrummá válik, akkor várhatóan nő a kiralitástranszfer mértéke a katalitikus reakcióban.

Munkánk során (*S,S*)-pentán-2,4-diil vázzal rendelkező aminoalkil-foszfin ligandumokat (**1-3**) állítottunk elő ciklikus szulfát-észterek gyűrűnyitási reakciójával. A ligandumok koordinációs kémiai tulajdonságait platina-, palládium- és ródium-komplexeik felhasználásával tanulmányoztuk NMR-spektroszkópia, röntgen-diffrakció és DFT számítások segítségével. A kelátképző sajátosságú ligandumok koordinációja révén a nitrogénatom sztereogén centrummá válik, mely diasztereomerek képződését eredményezheti. A **2** és **3** vegyület koordinációja dinamikai kinetikai rezolválással, teljes sztereoselektivitással ment végbe. A módszer új utat nyithat a nagy hatékonyságú katalitikus rendszerek gyors fejlesztésének.



A ligandumokat palládium-katalizált aszimmetrikus allil-helyzetű szubsztitúciós reakciókban vizsgáltuk C-C és C-N kötések kialakítására. Az új ligandumok segítségével igen jó aktivitást és enantioszelektivitást (94% *ee*) értünk el.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

## Difenil-foszfino oldalesoportot hordozó Ar-BIAN-ligandum előállítására és reakciói

Szalontai Gábor<sup>a</sup>, Párkányi László<sup>b</sup>, Szabó Pál<sup>b</sup>, Drahos László<sup>b</sup> és Besenyei Gábor<sup>b</sup>

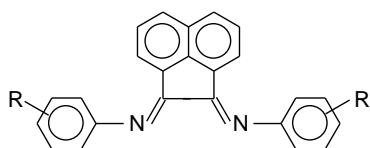
<sup>a</sup> Pannon Egyetem, NMR Laboratórium, Veszprém

<sup>b</sup> MTA Természettudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet, Budapest

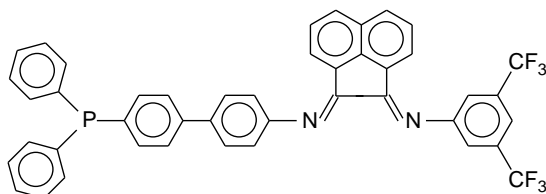
e-mail: besenyei@chemres.hu

Bisz(arilimino)-acenaftének, Ar-BIAN (1. ábra), előállítására, koordinációs kémiai és katalitikus sajátságai tanulmányozása több évtizede foglalkoztatja a kutatókat [1]. Vizsgálataink során korábban előállítottunk egy olyan Ar-BIAN ligandumot, mely szterikus kölcsönhatások által irányított önszerveződési reakciókat mutatott [2]. E munka folytatásaként egy új, difenil-foszfino oldalesoportot hordozó Ar-BIAN vegyületet készítettünk, PN<sub>2</sub>, (2. ábra), és vizsgáltuk a [Pd(P-P)]<sup>2+</sup> komplex kationokkal, valamint Au<sup>+</sup>- és Ag<sup>+</sup>-ionokkal adott reakcióit (P-P = Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>, n = 1, dpmm, 2, dppe vagy 3, dppp).

Megállapítottuk, hogy 1:1 mólarány esetén a [Pd(dppp)]<sup>2+</sup> és [Pd(dppe)]<sup>2+</sup> kationok csak a PN<sub>2</sub> ligandum imino nitrogénatomjaihoz koordinálnak, míg a P-P = dpmm esetben a koordináció mind a keláthelyzetű nitrogéneken, mind a terminális foszfor donoratomon bekövetkezik. A jelenséget a három difoszfín jelentősen eltérő térigényével értelmeztük. [Pd(dppe)]<sup>2+</sup> és [Pd(dpmm)]<sup>2+</sup> kationok egyidejű jelenlétekor az előbbieket szelektíven a nitrogén donoratomokhoz, az utóbbiak a terminális helyzetű foszfincsoportokhoz kötődnek. Au<sup>+</sup>-ionnal olyan [Au(PN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> komplex képződik, melyben az arany koordinációs helyeit a foszfor donoratomok foglalják el. Ez utóbbi viselkedés a Pearson-féle hard-soft sajátság irányító hatását mutatja.



1. ábra



2. ábra

[1] L. Li, P.S. Lopes, C. A. Figueira, C.S.B. Gomes, M.T. Duarte, V. Rosa, C. Flíedel, T. Avilés and P.T. Gomes: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1404-1417 és hivatkozásai.

[2] E. Holló-Sitkei, G. Szalontai, I. Lois, Á. Gömörly, F. Pollreisz, L. Párkányi, H. Jude, G. Besenyei: *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10620 – 10633.

## Paramágneses bisz(valin)Cu(II) komplexek térszerkezeteinek jellemzése szilárd fázisú $^2\text{H}$ és $^{13}\text{C}$ MAS NMR spektroszkópiával.

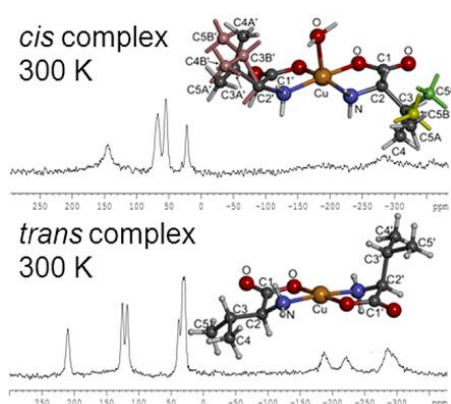
*Szalontai Gábor<sup>a</sup>, Jasmina Sabolović<sup>b</sup>, Marijana Marković<sup>b</sup>, Balogh Szabolcs<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Pannon Egyetem, Kémiai Intézet, NMR laboratórium

<sup>b</sup> Institute for Medical Research and Occupational Health

e-mail: Szalontai.Gabor@solidnmr.hu

Paramágneses anyagok folyadék fázisú NMR spektrumai gyakran alacsony felbontásúak és nehezen értelmezhetők. Az előadásban arra mutatunk példákat, hogy szilárd fázisú minták esetén az ún. nagyon-gyors MAS eljárás [1] segítségével viszonylag rövid idő alatt jó felbontású  $^{13}\text{C}$  és  $^2\text{H}$  spektrumok készíthetők. Az eljárás sajátosságait bisz(valin)Cu(II) komplexek [2] térszerkezeti és geometriai izomerjeinek vizsgálatain keresztül szemléltetjük.



Az egykristály szerkezet mind a transz, mind a cisz izomer esetében az izopropil csoportok axiális – ekvatoriális (ae) térhelyzetét mutatta L-valinból kiinduló termékek esetében. A cisz izomerben azonban - az oldalláncokra korlátozottan - konformációs rendezetlenség lépett fel. A felvett  $^{13}\text{C}$  és  $^2\text{H}$  MAS spektrumok nemcsak a térszerkezeti izomerek azonosítást teszik lehetővé, hanem a kristályrácsbeli molekuláris mozgások jellemzését is. A különböző mértékben deuterált komplexek (L-valin- $d_2$ , L-valin- $d_4$ , L-valin- $d_6$  és D,L-valin- $d_2$ )  $^2\text{H}$  MAS spektrumai rendkívül informatívnak bizonyultak. A jelek hozzárendelésében elméleti (DFT/B3LYP) számítások nyújtottak hasznos segítséget.

[1] N.P. Wrickramashinghe, M.A. Shaibet, C.H. Jones, L.B. Casablanca, A.C. de Dios, J.S. Harwood and Y. Ishii, *J. Phys. Chem.* 2008, 128, 052210.

[2] M. Marković, N. Judaš, J. Sabolović, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 3632–3644.

**Köszönetnyilvánítás:** TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és Croatian Ministry of Science, Education and Sports (Project Grant 022-0222148-2822).

### Réz-aminosav komplexek előállítása és vizsgálata

*Molnár Milán, Kaizer József, Lakk-Bogáth Dóra, Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Kémia Intézet, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: milner.kbsc@gmail.com

Az ACC-oxidáz (1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz) vastartalmú enzim, amely a gyűrűs aminosav lebontásán keresztül etilént eredményez. Az etilén növényi hormonként többek között a gyümölcsök érési folyamatát befolyásolja, valamint az öregedési folyamatokban is fontos szerepet játszik. Az ACC-oxidáz enzim működésének megértése, reakciómechanizmusának feltérképezése igen fontos feladat [1,2].

Az enzimátikus reakciókon túl az aminosavak oxidációja az élő szervezetben egyrészt fémkatalizált oxidációs folyamatokon (MCO), másrészt reaktív oxigén részecskék (ROS) részvételén keresztül történik. Az aminosavak ROS indukált oxidációs reakcióinak mechanizmusa ismert, azonban sokkal kevesebbet tudunk a MCO folyamatokról. A MCO folyamatok reaktív intermedierek keletkezését eredményezhetik (pl.: a hidroxil-gyök), melyek káros elváltozásokat idézhetnek elő az élő szervezetekben (pl.: Alzheimer-kór kialakulása), tehát a fenti reakciók mechanizmusának megértése gyógyászati célokat is szolgálhat [3].

Ezen kutatásoknak az ivóvíz tisztításában is nagy hasznát vehetik az aminosav-mentesítés során, mivel az aminosavakból az alkalmazott tisztítási módszerek hatásának eredményeként az élő szervezetekre káros vegyületek keletkezhetnek.

Réz-aminosav komplexeket állítottunk elő, melyeket azonosítottunk spektrofotometriai módszerekkel (infravörös spektroszkópia IR, UV-VIS spektrofotometria), szerkezetüket feltérképeztük (röntgendiffrakció), valamint elvégeztük a komplexek oxidációs reakcióinak vizsgálatát az aminosav bomlási mechanizmusának megismerése céljából.

- [1] S. Góger, D. Bogáth, G. Baráth, A.J. Simaan, G. Speier, J. Kaizer, *J. Inorg. Biochem.* **2013**, 123, 46.
- [2] S. Góger, J. S. Pap, D. Bogáth, A. J. Simaan, G. Speier, M. Giorgi, J. Kaizer, *Polyhedron* **2014**, 73, 37.
- [3] F. E. Ali, K. J. Barnham, C. J. Barrow, F. Separovic, *Letters in Peptide Science* **2003**, 10, 405.

**Köszönetnyilvánítás:** az OTKA K108489, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071, a TÁMOP 4.2.2/B-10/1-2010-0025 biztosította a kutatás pénzügyi fedezetét.

## Többállapotú reakciókészség a humán aromataz enzimen

*Krámos Balázs<sup>a,b</sup>, Oláh Julianna<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> BME, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>b</sup> MTA, Természettudományi Kutatóközpont

e-mail: kramosbalazs@ch.bme.hu

A P450 enzimek gyakorlatilag minden élő szervezet működésében fontos szerepet játszanak. Az emberi testben például a különböző testidegen anyagok (xenobiotikumok) metabolizmusában vesznek részt, és nem utolsósorban az ösztrogénszintézis utolsó lépését is egy ilyen enzim, a humán aromataz végzi. A P450-ek többségében ugyanaz a katalitikus ciklus valósul meg, az enzim aktív centrumában található hem-komplex ugyanazokon az állapotokon keresztülhaladva katalizálja a szubsztrát termékké alakulását. Ezek többnyire kísérletesen nehezen vizsgálható, rövid élettartamú, reaktív állapotok, melyek közül az esetek többségében az úgynevezett „Compound I” reagál közvetlenül a szubsztráttal, de aldehid funkciót tartalmazó ligandumok esetében gyakran egy másik, az úgynevezett ferroszuperokomplex az effektív ágens. A többállapotú reakciókészség szűkebb értelemben arra vonatkozik, hogy ez a bizonyos „Compound I” dublett és kvartett állapotai közel azonos energiájúak, ezért e kétféle multiplicitás mellett, többféle gyökös illetve kationos konfigurációjú köztitermékek képződése közben képes katalizálni a központban kötött kémiai komponensek konverzióját. A különböző kvartett és dublett multiplicitású útvonalak számos esetben más-más termékeket eredményezhetnek, és leginkább az enzim valamint a szubsztrát szerkezete és kölcsönhatásai döntenek el a létrejövő termékek arányát. Tágabb értelemben a többi reaktív állapottal való reakció lehetséges termékeit is érthetjük. QM/MM számításaink során arra a kérdésre kerestük a választ, hogy mivel magyarázható a humán aromataz enzim nagyfokú szelektivitása, az, hogy más P450 enzimektől eltérően mindeddig nem sikerült melléktermékek képződését bizonyítani [1].

[1] Sivaramakrishnan, S.; Ouellet, H.; Matsumura, H.; Guan, S.; Moënne-Looccoz, P.; Burlingame, A. L.; Ortiz de Montellano, P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 6673–6684.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönjük az anyagi támogatást a következő pályázatoknak: Új Széchenyi Terv (TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0009); OTKA No. 108721; Marie Curie ERG Fellowship (Project "Oestrometab").

### Hidrodehalogénezés anioncserélőre rögzített palládium katalizátorokkal

*Czégény Csilla Enikő<sup>a</sup>, Kovács Henrietta<sup>b</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

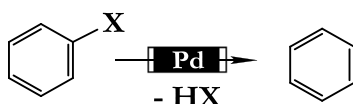
<sup>a</sup> MTA DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

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

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

Az ipari folyamatok melléktermékeként gyakran keletkeznek halogéntartalmú szerves vegyületek, amelyek károsíthatják a környezetet, emiatt fontos szerepet kap ezen vegyületek ártalmatlanítása, kevésbé káros formává történő átalakítása. A palládium katalizált dehalogénezési reakciókkal már számos kutatócsoport foglalkozott [1], azonban folyamatos áramlású reaktorban végzett dehalogénezési reakcióról kevés irodalmi adat áll rendelkezésre. *Semprini* és munkatársai triklóretilén hidrodehalogénezését valósították meg folyamatos áramlású reaktorban biokatalizátor segítségével [2].

Öt különböző, bázikus anioncserélőre rögzített palládium katalizátort állítottunk elő és felhasználtuk klórbenzol, mint aromás modell vegyület hidrodehalogénezési reakciójában ún. kád (batch) reaktorban és a Thales Nanotechnology Zrt. által kifejlesztett H-Cube folyamatos áramlású mikroreaktorban.



Mind az öt heterogén anioncserélő gyantára rögzített palládium katalizátor aktívnak bizonyult a klórbenzol hidrodehalogénezésében. A gyanta tulajdonságai jelentősen befolyásolják a katalizátor aktivitását. Nagyobb fokú átalakulás magas hőmérsékleten és kis áramlási sebesség alkalmazásakor érhető el.

[1] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4009-4092.

[2] M. F. Azizian, I. P.G. Marshall, S. Behrens, A. M. Spormann, L. Semprini, *J. Cont. Hydrology*, **2010**, *113*, 77-92.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás az OTKA K 101372 támogatásával és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## CE-MRI beyond perfusion: on the route towards molecular imaging applications

*Alessandro Maiocchi, Chiara Brioschi, Claudia Cabella, Luigi Miragoli, Simona Ghiani*

Bracco Imaging spa, Via Ribes 5, Colletterto Giacosa (TO), I-10010, Italy

e-mail: alessandro.maiocchi@bracco.com

Magnetic Resonance Imaging (MRI) is one of the most important non-invasive imaging modalities in clinical diagnostics and preclinical research. The success of MRI is due to the ability to image tissues with high resolution in three dimensions, routinely down to 1 mm at clinical field strengths. These attributes make MRI highly suited to molecular imaging applications, namely the imaging of events at the cellular and subcellular level. However, the detection of events at this level often requires nanomolar sensitivity, thus precluding the use of conventional gadolinium chelates as molecular MR imaging agents, as they display only micromolar sensitivity. In order to overcome this limitation several research groups designed new gadolinium-based nano-sized systems endowed with both enhanced and efficient routes of accumulation of the imaging probes at the sites of interest. The most common procedure adopted to increase the sensitivity of MRI molecular imaging protocols was a huge payload of image contrasting units for each nanoparticle. Several nanoparticle platforms were proposed differing in their main constituents which were both organic or inorganic in nature.<sup>1</sup> The routes of accumulation of this nano-sized contrast agents in the target tissues were modulated modifying their size and also decorating their surface with suitable ligands with high affinity for specific epitopes or receptors. There are many successful examples of gadolinium-based nano-sized systems in the literature with applications mainly in the cardiovascular and cancer imaging. Nevertheless the preferential accumulation of these nanoparticles in the mononuclear phagocyte system after an intravenous administration, strongly reduces the chance of their translation to the clinical practice. In this survey we will critically discuss the limitations on the practical use of these systems together with several suitable strategies to reduce the risk of adverse events in future patients.

[1] W. J. M. Mulder, G. J. Strijkers G. A.F. van Tilborg, A. W. Griffioen, K. Nicolay, *NMR Biomed.* **2006**, *19*, 142

**Chemical Research on Metal-Aminopolycarboxylate Complexes used in  
Theragnostics**

*Zsolt Baranyai<sup>a</sup>, Ernő Brücher<sup>a</sup>, Alessandro Maiocchi<sup>b</sup>, Fulvio Uggeri<sup>b</sup>,  
Imre Tóth<sup>a</sup>, Silvio Aime<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> Analab Ltd. at the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen,  
Debrecen, Egyetem tér 1, H-4032, Hungary

<sup>b</sup> Bracco Imaging spa, Via Ribes 5, Collettero Giacosa (TO), I-10010, Italy

<sup>c</sup> Department of Molecular Biotechnology and Health Sciences, Molecular Imaging Center,  
University of Torino, Via Nizza 52, 10126, Torino, Italy

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

In recent years, there is a growing interest in the equilibrium and kinetic behaviours of the diagnostically and therapeutically important metal complexes of the amino-polycarboxylate ligands in order to minimize the risk for the release of the toxic metal ions and ligands in biofluids. The collaboration between the Bracco Imaging SpA Pharmaceutical Company and Analab Ltd. (working as a spin off company at the Department of Inorganic and Analytical Chemistry) has been established 7 years ago aiming to the physico-chemical properties of the metal complexes near to physiological conditions. In the frame of the collaboration the equilibrium behaviour of the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Ln}^{3+}$ -complexes and the dissociation kinetics of the  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$ -complexes formed with the well known DOTA and DTPA like ligands as well as the newly discovered AAZTA ligand and its derivatives were examined in the presence of endogenous ions. By taking into account the known equilibrium constants of the metal ion - ligand systems present in human plasma, a simplified plasma model was created to predict the fate of the  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  complexes at physiological conditions. The kinetic properties of these complexes were studied by following the transmetallation or ligand exchange reactions by considering the known equilibrium data. Nowadays, the physico-chemical properties of the metal-complexes are investigated in human plasma in order to obtain experimental data near to *in vivo* condition. As a result of our fruitful collaboration, we could make an important step forward to understand the onset of a newly discovered disease, the Nephrogenic Systemic Fibrosis (NSF), which is linked to the *in vivo* dissociation of  $\text{Gd}^{3+}$ -based MRI contrast agents and the deposition of the  $\text{Gd}^{3+}$  in tissues of patients with renal impairment. In the frame of the collaboration, 5 publications and a patent were presented with a wide range of interest.

**Acknowledgment:** This research was supported by the European Union and the State of Hungary, co-financed by the European Social Fund in the framework of TÁMOP 4.2.4. A/2-11-1-2012-0001 ‘National Excellence Program’ (grant no.: A2-MZPD-12-0038)

## Ca(II) complexation in hyperalkaline aqueous solutions – relevance in the Bayer process and in the safety of radioactive waste repositories

Attila Pallagi<sup>a,d</sup>, Attila Gácsi<sup>a,d</sup>, Éva Bajnóczy<sup>a,d</sup>, Bence Kutus<sup>a,d</sup>, Ágost Tasi<sup>a,d</sup>,  
Gábor Peintler<sup>b,d</sup>, Ottó Berkesi<sup>b,d</sup>, István Pálinkó<sup>c,d</sup>, Pál Sipos<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

<sup>b</sup> University of Szeged, Department of Physical Chemistry and Materials Science

<sup>c</sup> University of Szeged, Department of Organic Chemistry

<sup>d</sup> University of Szeged, Materials and Solution Structure Research Group

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

In the Bayer's alumina production, during the causticization process (exchange of  $\text{CO}_3^{2-}$  to  $\text{OH}^-$ ),  $\text{CaO(s)}$  is added to the (hyper)alkaline process liquor. Certain organic ligands (*e.g.*, gluconate,  $\text{Gluc}^-$ ) are capable of inhibiting the formation of tricalcium aluminate and shift the equilibria towards the precipitation of  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , which is the desirable product of causticization. Clearly, the process is associated with a solution species or with an (unstable) solid product, or both. In order to understand the underlying chemical principles, the hyperalkaline chemistry of aqueous solutions containing  $\text{Gluc}^-$  (as well as various organic ligands structurally related to  $\text{Gluc}^-$ ) and  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Al(OH)}_4^-$  have been systematically studied. At high pH,  $\text{Ca}^{2+}$  was found to form highly stable, charge-neutral, bi- and trinuclear complexes with  $\text{Gluc}^-$ , the structure and formation constant of which have been determined with a range of experimental means. Similar complexes were identified in solutions containing gulonate and heptagluconate.  $\text{Gluc}^-$  was found to form a condensation type complex with  $\text{Al(OH)}_4^-$  in a largely pH-independent process. The formation of heteropolynuclear (ternary) complexes comprising of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_4^-$  and (one or more)  $\text{Gluc}^-$  is also possible in these systems. Such ternary complexes were found to be present in hyperalkaline solutions (cementitious pore waters) containing  $\text{Ca}^{2+}$ , radionuclides (such as Th(IV), Pu(IV) and Np(IV), *etc.*) and  $\text{Gluc}^-$  or isosaccharinate (latter is the primary degradation product of cellulose). These findings are of relevance not only in the understanding of the role of  $\text{Ca}^{2+}$  and various organics in the Bayer process, but also in modeling the immobilization and migration of radionuclides in radioactive waste repositories.

**Acknowledgements.** This research was financed by the OTKA 83889 and OTKA NK106234 grants. The financial help is highly appreciated.

**ESR komplexkémiai kutatások a KKKI-ban és utódszervezeteiben  
a 2014-es felszámolásig**

*Rockenbauer Antal*

Department of Physics, Budapest University of Technology and Economics and  
MTA-BME, Condensed Matter Research Group, Budafoki ut 8, 1111 Budapest,

Az MTA KKKI-ban, majd utódszervezetében az MTA Természettudományi Központban folytatott 50 éves EPR kutatásokról adok egy összefoglaló beszámolót, amit csoportunk a komplexkémia területén végzett. Ennek során kitérek az intézeten belüli, valamint a különböző magyar és külföldi egyetemekkel folytatott tudományos együttműködések keretében elért legfontosabb eredményekre. Végül köszönetet mondok mindazoknak a kollégáknak Budapesten, Szegeden, Veszprémben és Debrecenben, akikkel való közös munka lehetővé tette az eredmények elérését.

## Sn(II) ionok speciációja erősen lúgos közegben

*Bajnóczi Éva<sup>a,g</sup>, Bálint Szabolcs<sup>b</sup>, Berkesi Ottó<sup>c</sup>, Körtvélyesi Tamás<sup>c</sup>, Kuzman Ernő<sup>d</sup>,  
Lengyel Attila<sup>d</sup>, Pálinkó István<sup>e,g</sup>, Peintler Gábor<sup>c,g</sup>, Ingmar Persson<sup>f</sup>, Sipos Pál<sup>a,g</sup>*

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

<sup>b</sup> MTA Természettudományi Kutatóközpont, Molekuláris Farmakológiai Intézet

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

<sup>d</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

<sup>e</sup> Eötvös Loránd Tudományegyetem, Magkémia Laboratórium

<sup>f</sup> Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Chemistry and Biotechnology

<sup>g</sup> Szegedi Tudományegyetem, Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

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

Az ón(II) ionok hidrolízise során lépcsőzetes hidroxó-komplex képződés utolsó ismert tagja az  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$  [1]. Munkánk során az 1-12 M NaOH, valamint az 0,05-0,20 M Sn(II) koncentráció tartományban végeztünk vizsgálatokat. XAFS mérések alapján megállapítottuk, hogy ebben a tartományba egyféle részecske mutatható ki, amely egyetlen, szokatlanul rövid Sn–O kötéstávolsággal és kicsiny Debye-Waller faktoriall jellemezhető. Potenciometriás mérésekből megállapítottuk, hogy az ~1,6 M szabad hidroxid koncentráció mellett a képződő részecskében az Sn:OH<sup>-</sup> arány 1:3, összhangban az irodalmi, kevésbé lúgos oldatokra vonatkozó adatokkal. Ezen összetétel mellett a lehetséges komplexek az  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$  ill. az ebből vízvesztéssel képződő  $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ . Raman és <sup>119</sup>Sn Mössbauer spektroszkópiás mérések szintén megerősítették, hogy egyféle domináns részecske található az oldatokban. A Mössbauer spektrumok egy kis mértékben aszimmetrikus dublettel írhatóak le, az aszimmetria mértéke hőmérsékletfüggő, ami a Goldanskij-Karjagin effektussal magyarázható. A kísérletileg mért és a kvantumkémiai számításokkal kapott Raman spektrumok paraméterei az  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$  részecske esetében mutatnak egyezést. A domináns részecske tehát az általunk alkalmazott hiperalkalikus körülmények között is az  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ .

[1] Gamsjäger, H.; Gajda, T.; Sangster, J.; Saxena, S. K.; Voigt, W.; *Chemical Thermodynamics*; Perrone, J.; OECD Publishing: **2012**; Volume 12, Chapter 7

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetüket fejezik ki a kutatást támogató Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K83889, NK106234).

### Vegyesligandumú tallium(III)-komplexek egyensúlyi és kinetikai vizsgálata

*Fodor Tamás<sup>a</sup>, Garda Zoltán<sup>a</sup>, Rozinka Felicia<sup>a</sup>, Kálmán Ferenc Krisztián<sup>a</sup>, Kovács Zoltán<sup>b</sup>,*

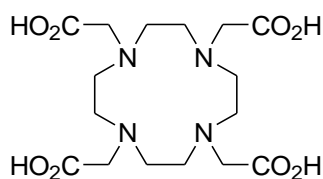
*Tircsó Gyula<sup>a</sup> és Tóth Imre<sup>a</sup>*

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

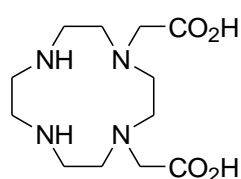
<sup>b</sup> Advanced Imaging Center, University of Texas Southwestern Medical Center

e-mail: fodor.tamas@science.unideb.hu

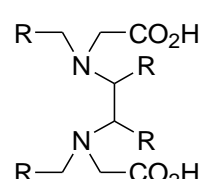
Vegyesligandumú komplexek képzésére képes fémkelátok szelektív PET-izotóphordozókként szolgálhatnak.[1] Modell-rendszereinkben a Tl(III) soft fémcentrum, a Tl(edta)<sup>-</sup>-hoz hasonlóan I<sup>-</sup>-iont köthet meg.[2] UV-látható spektrofotometria alkalmazásával Br<sup>-</sup> ligandumkompetícióval és <sup>205</sup>Tl-NMR segítségével határoztuk meg a Tl(DOTA)<sup>-</sup>-komplex extrém nagy stabilitási állandóját (lgK ~ 56), és követtük a komplex disszociációjának kinetikáját. A komplex protonkatalizált útvonalon disszociál, de a bomlás sebessége a savkoncentráció mellett a bromidion koncentrációjától is függ. Vegyeskomplex-képződés csak kisebb denticitású ligandumok – a *cisz*DO2A és a szabadalmi okok miatt csak „L<sub>c</sub>”-ként jelölt nyíltláncú EDTA-analóg – Tl(III)-komplexeivel volt kimutatható, ezek stabilitási állandóit (lgK 4,1 és 5,8) jodidion-szelektív elektróddal, potenciometriás titrálással határoztuk meg. A mért értékek alapján a vegyeskomplexek további vizsgálatra érdemesek.



DOTA



*cisz*DO2A



L<sub>c</sub>

[1] W. J. McBride, R. M. Sharkey, H. Karacay, C. A. D'Souza, E. A. Rossi, P. Laverman, C. H. Chang, O. C. Boerman, D. M. Goldenberg: *Journal of Nuclear Medicine*. **2009**, 979-986.

[2] I. Tóth, E. Brücher, L. Zékány, V. Veksin: *Polyhedron Vol 8*, **1989**, 16, 2057-2064.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás az Országos Tudományos Kutatási Alprogramok (OTKA K-84291 és K-109029), a COST TD1004 “Theranostics Imaging and Therapy: An Action to Develop Novel Nanosized Systems for Imaging-Guided Drug Delivery”, a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 sz. ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## A NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> elegyekben képződő CaAl(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq) ionpár stabilitási állandója és az oldatokból kiváló szilárd fázisok jellemzése

*Gácsai Attila<sup>a,d</sup>, Bélteki Rita<sup>a</sup>, Cseh Attila<sup>a</sup>, Pallagi Attila<sup>a,d</sup>, Peintler Gábor<sup>b,d</sup>,  
Pálinkó István<sup>c,d</sup>, Sipos Pál<sup>a,d</sup>*

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

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

<sup>c</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

<sup>d</sup> Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

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

A Bayer féle timföldgyártás során az alumínát oldatokból Ca<sup>2+</sup> ionok hatására különböző szilárd anyagok, pl. Ca<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, különböző réteges kettős hidroxidok (LDH), stb., válhatnak ki. Szerepük a technológiai folyamatban, kölcsönhatásaik a Bayer-oldatokkal valamint egymásba való átalakulásaik már az eljárás bevezetése óta foglalkoztatja a kutatókat (ld. [1] és az ott lévő hivatkozások). A NaOH/NaAl(OH)<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> rendszerből a különböző oldatösszetételeknél kiváló szilárd fázisokat XRD vizsgálatokkal azonosítottuk. Megállapítottuk, hogy a rendszerben  $0.01 \leq [\text{OH}^-] \leq 1 \text{ M}$  és  $25^\circ\text{C} \leq T \leq 75^\circ\text{C}$  körülmények között megfelelően kis [Al(III)]<sub>T</sub> koncentrációknál található olyan oldatösszetételek, amelyeknél az oldatból kizárólag Ca(OH)<sub>2</sub>(s) válik ki. Ennek és a Ca(OH)<sub>2</sub>(s) oldhatóságának ismeretében [2] megkíséreltük a Ca<sup>2+</sup> és Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ionokból vélhetően kialakuló CaAl(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup> ionpár képződési állandójának meghatározását. Mivel a növekvő [OH<sup>-</sup>]-val az oldott kalcium mennyisége jelentősen csökken, és az oldott alumínium mennyisége csak korlátozottan növelhető, méréseinkből csupán felső korlátot tudtunk a feltételezett ionpár képződési állandójára megadni. Méréseinkből az köztitermékként képződő LDH-k oldhatóságára vonatkozó adatokat is nyertünk.

[1] S. P. Rosenberg, D. J. Wilson, C. A. Heath, *Light Metals* **2001**, 19-25

[2] A. Pallagi, Á. Tasi, A. Gácsai, M. Csáti, I. Pálinkó, G. Peintler, P. Sipos, *Central European Journal of Chemistry*, **2012**, *10*, 332-337

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetüket fejezik ki a kutatást támogató Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K83889, NK106234).

### Vízoldható foszfóniumsók és Ag(I)-ionok kölcsönhatása révén kialakuló önszerveződő rendszerek

*Udvardy Antal<sup>a</sup>, Szarvas Tímea<sup>a</sup>, Bényei Attila Csaba<sup>a</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>, Kathó Ágnes<sup>a</sup>*

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

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

e-mail: udvardya@unideb.hu

Napjainkban igen intenzíven kutatják a fémionok és szerves molekulák által alkotott koordinációs polimereket (metal-organic framework: MOF). N-, O- és P-donoratomokat tartalmazó szerves vegyületeket egyaránt használnak, és azokat gyakran Ag<sup>+</sup>-ionnal kapcsolnak össze. E célra alkalmas lehet az urotropin P-analagonja, az 1,3,5-triaza-7-foszfáadamantán (pta) is. Sokáig elterjedt volt az irodalomban, hogy a pta foszfóniumsóit csak kerülő úton lehet előállítani, de vizsgálataink feltárták, hogy vizes oldatokban készségesen reagál a foszfin az aktivált olefinekkel. A telítetlen dikarbonsavakkal (maleinsav, fumársav, itakonsav, glutakonsav, citrakonsav, mezakonsav) képzett foszfóniumsókat különféle módszerekkel jellemeztük, és molekulaszervezetüket is meghatároztuk egykristály röntgendiffrakciós módszerrel.

Bár a származékok előállításakor a P-donor atomot „elvesztettük”, a pta N-atomjai mellett a dikarbonsavból származó O-donoratomok is lehetőséget adnak fémionhoz való koordinációra: a glutakonsavból képzett foszfóniumsót AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-tal reagáltattuk, és a képződő koordinációs polimernek meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakcióval.

#### **Köszönetnyilvánítás:**

Udvardy Antal publikációt megalapozó kutatása a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A munka TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valamint az OTKA (K 101372) támogatásával valósult meg.

## Aszparaginsavat és hisztidint egyaránt tartalmazó hexapeptidek átmenetifém-komplexei

*Raics Mária<sup>a</sup>, Kállay Csilla<sup>b</sup>, Várnagy Katalin<sup>a</sup> és Sóvágó Imre<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: raicsmaria@gmail.com

A metalloproteinekben a fémionok megkötését általában a peptidlánc oldalláncbéli donorcsoportjai – leggyakrabban a hisztidin, az aszparaginsav, a glutaminsav vagy a cisztein – biztosítják. Emellett a fémion az amidcsoport nitrogénjéhez is koordinálódhat. A kötőhelyek kedvezményezettsége az egyes fémionokat tekintve eltérő lehet. Azonosításuk nem egyszerű feladat; célszerű ezért a makromolekulát kisebb tagszámú fragmenseire bontva vizsgálni.

A Debreceni Egyetem Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoportjában több évtizede foglalkoznak ilyen irányú kutatásokkal, melyek az utóbbi időben az Alzheimer-kór és a prionbetegség köré csoportosulnak. Az eredmények azt mutatják, hogy a fémionok elsősorban a hisztidin és az aszparaginsav oldalláncain keresztül kötődnek az amyloid- $\beta$  és a humán prion protein fehérjékhez.

Hogy e két donorcsoport tulajdonságait egymással jobban összehasonlíthassuk – tovább egyszerűsítve az eddigi modellvegyületeket, – hexapeptidek részeként kezeljük őket. Munkánk során 6. helyen hisztidint és 2. vagy 3. helyen aszparaginsavat tartalmazó hexapeptidek réz(II)-, nikkel(II)- és cink(II)ionokkal való komplexképzését vizsgáltuk. A tanulmányozott szekvenciák:  $\text{NH}_2\text{-Ala-Ala-Asp-Ala-Ala-His-NH}_2$  és  $\text{NH}_2\text{-Ala-Asp-Ala-Ala-Ala-His-NH}_2$ . Mindkét előállított peptid két egymástól elkülönülő fémion-kötőhelyet tartalmaz, így kétmagvú komplexek és vegyes fémkomplexek kialakulására is lehetőség van. Fémion jelenlétében mindkét vegyületben megvalósulhat a kötődés az aminocsoport és az imidazolcsoport felől is, és ezt kiegészíthetik a deprotonálódott amidnitrogének és a karboxilátcsoport donortomjai. Az eltérő affinitású átmenetifém-ionok (Cu(II), Ni(II), Zn(II)) és az említett hexapeptidek közötti kölcsönhatást pH-potenciometriás, UV-Vis, CD- és ESR-spektroszkópiás módszerekkel vizsgáltuk.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatócsoport többi tagját és infrastruktúráját az ENVIKUT (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043) projekt támogatta.

### Hisztidint és metionint tartalmazó peptidek kölcsönhatása réz(II)ionokkal

*Kállay Csilla<sup>a</sup>, Csire Gizella<sup>b</sup>, Nagy Lajos<sup>c</sup>, Várnagy Katalin<sup>b</sup> és Sóvágó Imre<sup>b</sup>*

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

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

<sup>c</sup> Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék

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

Ma már általánosan elfogadott, hogy egyes fémionok fontos szerepet játszanak a neurodegeneratív elváltozások kifejlődésében és ezen betegségek lefolyásában is. Az idegrendszeri betegségek kialakulása alapvetően a fehérjemolekulák konformációváltásával, és az azt követő aggregációjával van összefüggésben. A képződő plakkokban bizonyos átmenetifémionok nagy mennyiségben vannak jelen. Ugyanakkor a legújabb tanulmányok azt mutatják, hogy az oxidatív stressz és a reaktív oxigént tartalmazó részecskék képződése is hozzájárul a neurodegeneratív betegségek kialakulásához.

A fémionok és a peptidek közötti kölcsönhatásnak két területen lehet jelentősége. (i) A fémionok peptidekhez való koordinációjának vizsgálata kutatócsoportunkban már több évtizedes múltra tekint vissza. (ii) Ugyanakkor a peptidek fémion-katalizált oxidációjának vizsgálata csak három évvel ezelőtt kezdődött el. A fehérjék fémion-katalizált oxidációja oldallánc-specifikus folyamat, amelyben a peptid fémkötőhelye oxidálódik.

Munkánk során két decapeptid (Ac-SKPKTNAKHA-NH<sub>2</sub> és Ac-SKPKTNAKHM-NH<sub>2</sub>) réz(II)ionokkal való kölcsönhatását tanulmányoztuk. Az első peptid a koordináció és oxidáció szempontjából is kulcsfontosságú hisztidint tartalmaz, míg a másik peptidben olyan metionin van jelen, amelynek a koordináció szempontjából nincs jelentősége.

Előadásomban összehasonlítom a két peptid réz(II)ionokkal való komplexképzését és az oxidációs vizsgálatok során felmerült problémákra térek ki. Vizsgálataink során pH-potenciometriát, UV-Vis spektrofotometriát és CD spektroszkópiát alkalmaztunk. A peptideket Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rendszerrel oxidáltuk, a keletkező termékeket HPLC-ESI-MS módszerrel azonosítottuk.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatócsoport többi tagját és infrastruktúráját az ENVIKUT (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043), a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 és az OTKA 105156 projektek támogatták.



### Nem hem vastartalmú enzimmodellek előállítása és vizsgálata

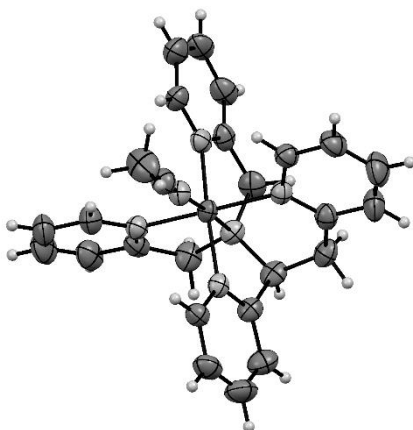
Csonka Róbert, Kaizer József, Lakk-Bogáth Dóra, Speier Gábor

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

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

Az élő szervezetek oxidációs és lebontó folyamatai az MMO (metán-monooxygenáz) és RNR (ribonukleotid-reduktáz) enzimekben különösen kontrollált módon játszódnak le. Kiemelkedő szubsztrát specifikusságuk mellett további különlegességüket adja a C-H kötések aktiválására mutató hajlam és egyedi dioxigén transzfert végző képességük. Kissé eltérő módon, de hasonló „eszközökkel” az 1-aminociklopropán karbonsav oxidáz (ACCO) mind iparilag, mind biológiailag fontos etilén szintézisét végzi. Az enzimek aktív centrumaiban lejátszódó biokatalitikus folyamatok során magas oxidációs fokú intermedierek (vas<sup>III</sup>-peroxo, vagy vas<sup>IV</sup>-oxo) kialakulását feltételezik [1,2]. A reakciók mechanizmusának pontosabb megismerése napjainkban is kihívás a kutatók számára.

Az említett enzimekben a biokémiai folyamatokért felelős központokat egy-, és kétmagvú vasat tartalmazó rendszerek alkotják. Az biokatalizátorokról általánosságban elmondható, hogy a jól ismert kémiai szerepükön kívül többnyire sztereoselektív folyamatokat inicializálnak. Mindezek ismeretében csoportunk olyan ligandumok, és azokból felépített komplexek szintézisét tűzte ki célul, amelyek megfelelő működési és szerkezeti modelljei lehetnek az említett enzimeknek.



[1] C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 280.

[2] M. A. S. Perez, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, *6*, 2770.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA K108489, TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025

## Nemhem-vastartalmú modellek előállítására és gyakorlati alkalmazásai: 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidáz (ACCO)

*Lakk-Bogáth Dóra, Kaizer József, Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Kémia Intézet, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: bogath.dora@gmail.com

Az etilén egy növényi hormon, amely szabályozza a növekedést, serkenti vagy gátolja a virágzást, serkenti a csírázást, az öregedést, a gyümölcséretést és stresszhormon is egyben. Az etilént a gyümölcsstermesztésben és a kertészetben használják fel, mert időzíthető vele bizonyos növények virágzása és a zölden leszedett gyümölcsök utóérését is elősegíti. A növényekben az etilén bioszintézisének utolsó lépése az 1-aminociklopropán-1-karbonsav (ACCH) átalakítása, melyet az ACC-Oxidáz enzim katalizál (1) [1-5].



Munkánk céljából tüztük ki hem és nemhem Fe-tartalmú rendszerek vizsgálatát és összehasonlítását, nagy hatékonyságú és szelektivitású katalitikus rendszerek kidolgozását, valamint az aminosavak oxidációs mechanizmusára nézve minél több információ megszerzését.

Vizsgálatainkat 1-aminociklopropán-1-karbonsavval (ACCH) – amely alternatív szubsztrátumként szolgál a fenti enzimreakció modellezésére – végeztük el. Katalizátorként hem és nemhem-vastartalmú komplexeket, oxidálószerként pedig hidrogén-peroxidot használtunk. A reakciók nyomonkövetése és a termékek azonosítása gázkromatográfiás módszerrel történt.

- [1] D. O. Adam, S. F. Yang, *PNAS*, **76**, 170 (1979).
- [2] J. G. Dong, J. C. Fernandez-Maculet, S. F. Yang, *PNAS*, **89**, 9789 (1992).
- [3] G. D. Peiser, T. T. Wang, N. E. Hoffman, S. F. Yang, H.W. Liu, C. T. Walsh, *PNAS*, **81**, 3059 (1984).
- [4] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.*, **104**, 939 (2004).
- [5] S. Góger, D. Bogáth, G. Baráth, A.J. Simaan, G. Speier, J. Kaizer, *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *123*, 46.

**Köszönetnyilvánítás:** az OTKA K108489, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071, a TÁMOP 4.2.2/B-10/1-2010-0025 biztosította a kutatás pénzügyi fedezetét.

## Nem-hem divasat tartalmazó funkcionális enzimmodellek

*Szavuly Miklós István, Nagy Emőke, Kaizer József, Speier Gábor*

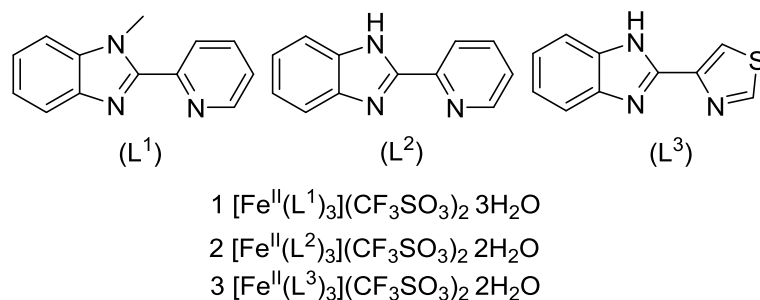
Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék, Veszprém

e-mail: miklos\_szavuly@yahoo.com

Az enzimátikus folyamatok vizsgálata enzimmodellekkel egy új lehetőség a tudomány számára. A funkcionális és szerkezeti modellek célja a biokémiai folyamatok, jobb megértése. Ez a terület a bioszervetlen kémia, amely nagyon fontos szerepet tölt be az orvostudomány fejlesztésében.

Kutatásainkban metán monooxygenáz (sMMO) és ribonukleotid reduktáz (RNR) enzimekre dolgoztunk ki modelleket. Ezek a funkcionális és szerkezeti modellek az enzimek hatásmechanizmusának megismerésére, feltérképezésére irányulnak. A fent említett enzimek aktív centrumukban két vasat tartalmaznak ezért modellként kétmagvú vaskomplexeket állítottunk elő.

A komplexeket különböző nem szimmetrikus kétfogú N-tartalmú ligandumok és Fe(II) sók reakciójával képeztük, majd spektroszkópai módszerekkel vizsgáltuk (Ábra1.) [1]. Funkcionális modellként vizsgáltuk a reaktivitásukat fenolok oxidációs reakcióiban.



Ábra1.

[1] J. S. Pap, A. Draksharapu, M. Giorgi, -W. R. Browne, J. Kaizer, G. Speier, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 326-1329.

Köszönettel tartozom az OTKA K108489, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071, a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025/

## Nitrilek szelektív hidratálása amidokká foszfaurotropint tartalmazó Ru(II)-komplexekkel vizes közegben

*Bolyog-Nagy Evelin<sup>a</sup>, Udvardy Antal<sup>a</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>, Kathó Ágnes<sup>a</sup>*

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

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

e-mail: nagyevelin88@gmail.com

Az amidok nemcsak sokoldalú építőkövei a szerves kémiának, de széles körű az ipari és farmakológiai alkalmazásuk is. Nitrilekből történő hagyományos előállításuk erős sav vagy lúg használatát igényli, és ezek semlegesítésekor nagy mennyiségű só is képződik melléktermékként. Ezzel szemben az átmenetifémekkel katalizált hidratálás atomhatékony módszer, és az enyhe körülmények miatt az erős savra, lúgra érzékeny szubsztrátumok esetében is alkalmazható.

Ismert, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  (pta = 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán) és a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$  (pta-Bn = N-benzilezett pta) katalizálják a benzonitril vizes-szerves kétfázisú hidratálását [1-2]. Kimutattuk, hogy  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$  {L = pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>} komplexek ugyancsak alkalmasak e folyamat elősegítésére.

Vizsgálataink arra is rámutattak, hogy szükségtelen időt és munkát áldozni a komplexek előállítására és tisztítására, mert megfelelő Ru(II)-forrás és a (pta-Bn)Cl  $[\text{Ru}]:[\text{P}]=1:3$  arányú vizes oldata aktívabb a nitrilek hidratálásában, mint a felsorolt komplexek bármelyike. Ru(II)-forrásként a könnyen előállítható  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t illetve a kereskedelmi forgalomban is kapható  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]_2$ -t alkalmaztuk.

Ezekben az „in situ” rendszerekben a benzonitrilből képződő benzamid jelentős része szilárd formában kiválik, a visszamaradt vizes oldat pedig több cikluson keresztül megőrzi az aktivitását. A benzonitril mellett további 15 nitril hidratálását vizsgáltuk, és a képződő amidok közül többet is nagy tisztaságban és jó kitermeléssel izoláltunk.

[1] W.-C.Lee, B. J. Frost, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 62

[2] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6601

### Köszönetnyilvánítás:

A munka TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valamint az OTKA (K 101372) támogatásával valósult meg.

## Katalitikus C-H aktiválás Ru(II)-foszfin komplexekkel

*Horváth Henrietta<sup>a</sup>, Papp Gábor<sup>a</sup>, Adrián Mena-Cruz<sup>b</sup>, Laurenczy Gábor<sup>c</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

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

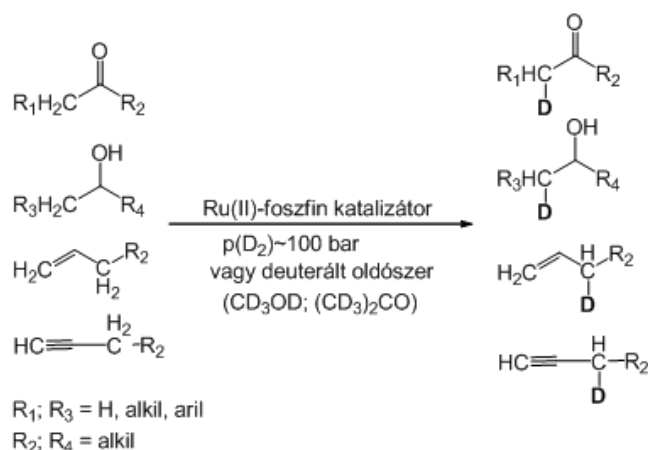
<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék

<sup>c</sup> Institut des sciences et ingénierie chimiques, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, EPFL

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

A H-D csere reakció, mely alapvető kutatási téma a C-H aktiválással kapcsolatban, hatékony eljárás a deutériummal jelzett vegyületek előállítására. Ezek a reakciók gyakran erélyes körülmények alkalmazását igénylik.

Munkánk során  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$  és különböző difoszfinok (dppm, dppe, dppp, dppb) „in situ” reakciójában olyan új Ru(II)-foszfin komplexeket állítottunk elő, melyek katalizálják alkoholok, karbonsavak, aldehidek, ketonok, alkének, alkinek, észterek funkciós csoportjaihoz képest  $-\alpha-$  helyzetben lévő  $-\text{CH}_2-$  csoportjainak H/D cseréjét. Deutérium forrásként deuterált oldószert vagy  $\text{D}_2$  gázt használtunk és a cserefolyamatot NMR spektroszkópiával követtük.[1]



[1] Horváth Henrietta, Papp Gábor, Laurenczy Gábor, Joó Ferenc

*Eljárás vegyületek C-H kötésének aktiválására és az azt szolgáló reakciórendszer*

*Patent ID: WO2014006433A2, 2012*

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás az OTKA (K 101372) támogatásával és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## Szén-dioxid aktiválás

*Papp Gábor<sup>a</sup>, Horváth Henrietta<sup>a</sup>, Purgel Mihály<sup>a</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

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

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

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

A légkör szén-dioxid koncentrációjának csökkentése (a növekedés lassítása, megállítása) a legnagyobb környezetvédelmi kihívások közé tartozik. A kémiai hasznosítás, azaz a szén-dioxid szénforrásként való alkalmazása, értékes anyagokká történő átalakítása hozzájárulhat e törekvések megvalósításához. Ezekben a kutatásokban kulcskérdés a szén-dioxid aktiválása.

A CO<sub>2</sub> kémiai átalakítását metanollá, hangyasavvá és egyéb kismolekulákká heterogén- és homogénkatalitikus hidrogénezéssel igen széles körben tanulmányozzák. Saját kutatásainkban elsősorban a szén-dioxid vizes oldatának és a hidrogénkarbonátoknak a redukciójával foglalkozunk. Olyan platinafém alapú vízdoldható katalizátorokat állítottunk elő, melyek a hidrogénkarbonátokat formiátokká redukálják vizes oldatban<sup>[1,2]</sup>. További érdekes eredményünk, hogy megfelelő katalizátort használva a formiát oldatokból ismét molekuláris hidrogént és hidrogénkarbonátot nyerhetünk<sup>[3]</sup>. A reverzibilis hidrogénkarbonát hidrogénezés – formiát bontás folyamat a molekuláris hidrogén biztonságos tárolását oldja meg, aminek fontos szerepe van a megújuló energiaforrások kutatásában, többek között a hidrogént használó tüzelőanyag cellák alkalmazásában.

[1] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurency, F. Joó *Appl. Catal. A*. **2003**, 255, 59

[2] I. Józai, F. Joó *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 224, 87

[3] G. Papp, J. Csorba, G. Laurency, F. Joó *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás az OTKA (K 101372) támogatásával és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Továbbá köszönetemet fejezem ki a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj Kuratóriumának a 2012/2015 időszakban megítélt támogatásért.

## Kalcium-heptaglukonát komplexek jellemzése semleges és erősen lúgos kémhatású oldatokban

*Kutus Bence<sup>a,b</sup>, Peintler Gábor<sup>b,c</sup>, Pallagi Attila<sup>a,b</sup>, Czeglédi Eszter<sup>a,b</sup>, Pálinkó István<sup>b,c</sup>,  
Sipos Pál<sup>a,b</sup>*

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

<sup>b</sup> Szegedi Tudományegyetem, Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

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

<sup>d</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

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

Munkánk során a széleskörű ipari felhasználással rendelkező és környezetvédelmi szempontból is jelentős D-glukonáthoz ( $\text{Gluc}^-$ ) szerkezetileg nagyon hasonló D-heptaglukonát ( $\text{Hpgl}^-$ )  $\text{Ca}^{2+}$ -komplexeinek egyensúlyait és szerkezetét határoztuk meg.

Semleges kémhatású oldatokban, különböző ionerősségeken végrehajtott potenciometriás titrálások (Ca-ISE) meggyőzően jelzik a  $\text{CaHpgl}^+$  részecske képződését, amelynek stabilitási állandója ( $\lg \beta_{110} = 1,20 \pm 0,09$ ) hasonló a  $\text{CaGluc}^+$ -ra kapott értékhez [1].

Erősen lúgos oldatokban a ligandum valamelyik OH-csoportja deprotonálódik, a folyamatra kapott savi állandó  $\lg K_s = -13,41 \pm 0,01$ . A  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok jelenlétében a  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektróddal mért cellapotenciál jelentős mértékben nő a kalciummentes oldatokéhoz képest, ami komplexképződésre utal. A felállított modell alapján két további, nagy stabilitású, töltés nélküli komplex képződik: az egymagvú  $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ , és  $\text{pH} > 12$  oldatokban a hárommagvú  $\text{Ca}_3\text{Hpgl}_2(\text{OH})_4$  [2]. A komplexképződést jelentős részecskeszám- és vezetéscsökkenés kíséri. A ligandum  $^1\text{H}$  NMR-spektruma  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok hatására megváltozik; a koordinációban elsősorban a 2-es szénatomhoz tartozó OH-csoport vesz részt.

[1] Pallagi A., Sebők P., Forgó P., Jakusch T., Pálinkó I., Sipos P., *Carbohydrate Research*, **2010**, 345, 1856–1864.

[2] Pallagi A., Csendes Z., Kutus B., Czeglédi E., Peintler G., Forgó P., Pálinkó I., Sipos P., *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 8460–8467.

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetüket fejezik ki a kutatást támogató Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K83889, NK106234).

## Az oldott $\text{Ca(OH)}_2$ jelentősége erősen lúgos oldatokban

Pallagi Attila<sup>a,d</sup>, Peintler Gábor<sup>b,d</sup>, Gácsai Attila<sup>a,d</sup>, Kutus Bence<sup>a,d</sup>, Pálinkó István<sup>c,d</sup>,  
Sipos Pál<sup>a,d</sup>

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

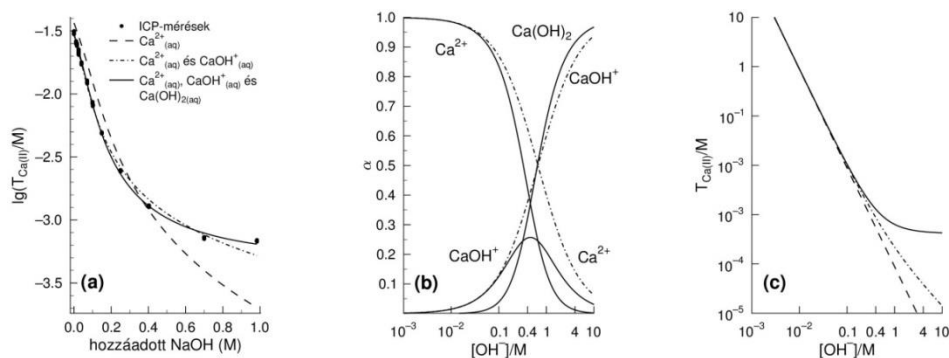
<sup>b</sup> Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

<sup>c</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

<sup>d</sup> Szegedi Tudományegyetem, Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

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

Közel száz éve ismert, hogy a  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ -dal telített vizes oldatokban a  $\text{CaOH}^+$  számottevő mennyiségben képződik, azonban az oldott  $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$ -val kapcsolatban még a legújabb közlemények sem értenek egyet. A  $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$  szerepének tisztázásához  $\text{CaO}$ -dal telített lúgoldatokat vizsgáltunk a 0–1 M (ICP), majd a 0–4 M NaOH (csapadékos titrálás, Ca-ISE) tartományokban, 5–75 °C között. Az ICP méréseket és értékelésüket mutatja az ábra 25 °C-on. Az (a) rész illusztrálja, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$  és  $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$  csak együttesen képes a kísérleti adatokat leírni,  $L=8,8 \cdot 10^{-5}$  oldhatósági szorzattal, valamint  $\beta_1(\text{CaOH}^+)=1,5$  és  $\beta_2(\text{Ca(OH)}_2)=4,8$  stabilitási szorzatokkal. Ezeket az eredményeket Ca-ISE mérésekkel és csapadékos titrálásokkal is megerősítettük.



Az ábra (b) része mutatja, hogy  $[\text{OH}^-] > 0.2$  M oldatokban a  $\text{Ca(OH)}_2$  nem hanyagolható el, a (c) része pedig azt, hogy a lúgkoncentráció növelésével nem lehet az oldott  $\text{Ca(II)}$  koncentrációját  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  M alá csökkenteni.

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetüket fejezik ki a kutatást támogató Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K83889, NK106234). A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.

## Aluminát és glükonát közötti kondenzációs komplexképződési reakció Bayer-típusú oldatokban

*Tasi Ágost Gyula<sup>a,d</sup>, Pallagi Attila<sup>a,d</sup>, Peintler Gábor<sup>b,d</sup>, Pálinkó István<sup>c,d</sup>, Sipos Pál<sup>a,d</sup>*

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

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

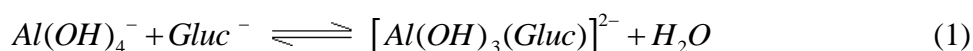
<sup>c</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

<sup>d</sup> Szegedi Tudományegyetem, Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

e-mail: tasiagostgyula@gmail.com

A D-glükonát ion (a továbbiakban:  $\text{Gluc}^-$ ) a gibbszit ( $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ ) jól ismert kristályosodási mérge. Irodalmi adatok alapján a timföldgyártásra jellemző koncentrációjú lúgos oldatokban az  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  és a  $\text{Gluc}^-$  között komplexképződési reakció nem játszódik le. Jelen munkánkban az Al(III) és  $\text{Gluc}^-$  kölcsönhatását vizsgáltuk extrém lúgos körülmények között.

Az oldatbeli részecskék közötti koordinációs kémiai kölcsönhatást multinukleáris ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) NMR-spektroszkópia, fagyáspontcsökkenés mérést és Raman spektroszkópia alkalmazásával bizonyítottuk. Potenciometriás vizsgálataink, az irodalommal összhangban nem utaltak a két részecske közötti komplexképződésre  $\text{pH} \geq 12$  oldatokban. Ezért feltételeztük, hogy, a részecskeszám változása alapján bizonyíthatóan lejátszódó reakció pH-független, vagyis az alábbi (kondenzációs) reakció játszódhat le az oldatban:



Felvettük különböző konstans  $[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$  koncentrációjú oldatsorozatok  $^1\text{H}$  NMR spektrumait az  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$  növelése és állandó  $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$  mellett. A kiértékelések alapjaiul a komplexhez rendelhető  $^1\text{H}$  NMR jelek integrált intenzitás értékei szolgáltak. A modellfüggvények illesztése 1:1 arányú komplex képződésének feltételezésével volt a leginkább elfogadható, a látszólagos stabilitási állandóra pedig, függetlenül a lúg koncentrációtól,  $\log k_{1,1} = 2,5 \pm 0,4$  értéket kaptunk. Ezt az értéket polarimetriás módszerrel erősítettük meg.

A rendszer  $^1\text{H}$  NMR jeleinek hőmérsékletfüggése alapján javaslatot tettünk a pseudo-tetraédes geometriájú „AlGluc” komplex lehetséges szerkezetére vonatkozóan is.

**Köszönetnyilvánítás:** A szerzők köszönetüket fejezik ki a kutatást támogató Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K83889, NK106234)

# **Konferencia résztvevői**



név	intézmény	e-mail	előadás
Adrián Mena-Cruz	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	amcruz@ull.es	E42
Alessandro Maiocchi	Bracco Imaging spa, Colleretto Giacosa (TO), Italy	alessandro.maiocchi@bracco.com	<u>E27</u> , E28
Árus Dávid	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	ardkaat@gmail.com	<u>E1</u>
Bagi Nárcisz Mária	Pannon Egyetem	bagicili@gmail.com	
Bajnóczi Éva Gabriella	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	bajnoczi.eva@chem.u-szeged.hu	<u>E13</u> , E29, <u>E31</u>
Baranyai Zsolt	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	zsolt.baranyai@sceince.unideb.hu	E9, <u>E28</u>
Benkő Zoltán	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	zbenko@mail.bme.hu	<u>E2</u>
Besenyei Gábor	MTA Természettudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet	besenyei@chemres.hu	<u>E22</u>
Bihari Zsolt	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	bihari.zsolt@science.unideb.hu	<u>E16</u>
Bíró Linda	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	linda.biro@science.unideb.hu	
Bolyog-Nagy Evelin	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	nagyevelin88@gmail.com	<u>E41</u>
Brücher Ernő	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	ebrucher@science.unideb.hu	E28
Buglyó Péter	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	buglyo@science.unideb.hu	<u>MTA-I</u> , E16
Buvári Ágnes	Eötvös Loránd Tudományegyetem, Analitikai Kémiai Tanszék	buvari@chem.elte.hu	
Czégéni Csilla Enikő	MTA DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport	nagy.csilla@science.unideb.hu	<u>E26</u>
Czene Anikó	MTA-SZTE Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport	czenea@chem.u-szeged.hu	E4

## 48. Komplexkémiai Kollokvium

név	intézmény	e-mail	előadás
Csipak Brigitta	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	csipak.brigi@gmail.com	<u>E20</u>
Csire Gizella	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	csiregizus@gmail.com	E36
Csonka Róbert	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	csoti@yahoo.com	E38
Dancs Ágnes	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	dancsa@chem.u-szeged.hu	E11
Dávid Ágnes	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	david.agnes@science.unideb.hu	
Dömötör Orsolya	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	domotor.o@chem.u-szeged.hu	<u>E18</u>
Enyedy Éva Anna	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	enyedy@chem.u-szeged.hu	E18
Farkas Edit	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	farkasedit1989@gmail.com	<u>E14</u>
Farkas Etelka	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	efarkas@science.unideb.hu	
Farkas Gergely	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	gerifarkas@gmail.com	<u>E21</u>
Fodor Tamás	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	fodor.tamas@science.unideb.hu	E7, <u>E32</u>
Gácsi Attila	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	gacsia@chem.u-szeged.hu	E29, <u>E33</u> , E45
Gajda Tamás	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	tamas.gajda@gmail.com	E10, E11
Garda Zoltán	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	garda.zoltan@science.unideb.hu	E5, E6, <u>E8</u> , E32
Grenács Ágnes	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	grenacs.agnes@science.unideb.hu	<u>E19</u>
Horváth Henrietta	MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport	henrietta.horvath@science.unideb.hu	<u>E42</u> , E43
Jakusch Tamás	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	jakusch@chem.u-szeged.hu	E17

név	intézmény	e-mail	előadás
Jancsó Attila	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	jancso@chem.u-szeged.hu	E4
Joó Ferenc	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	joo.ferenc@science.unideb.hu	E26, E34, E41–E43
Kaizer József	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	kaizer@almos.vein.hu	E24, <u>E38</u> , E39, E40
Kállay Csilla	MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport	kallay.csilla@science.unideb.hu	E35, <u>E36</u>
Kathó Ágnes	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	katho.agnes@science.unideb.hu	E34, E41
Kiss Tamás	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	tkiss@chem.u-szeged.hu	
Krámos Balázs	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	kramosbalazs@gmail.com	<u>E25</u>
Kutus Bence	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	darthkutus@gmail.com	E29, <u>E44</u> , E45
Lakk-Bogáth Dóra	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	bogath.dora@gmail.com	E24, E38, <u>E39</u>
Laskay Krisztina	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	krisztina.laskay@gmail.com	<u>E17</u>
Lente Gábor	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	lente@science.unideb.hu	E15
Lih Norbert	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	lihinor@gmail.com	E37
Matyuska Ferenc	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	matfer@chem.u-szeged.hu	<u>E10</u> , E11
May Nóra	MTA Természettudományi Kutatóközpont	may.nora@ttk.mta.hu	
May Zoltán	MTA Természettudományi Kutatóközpont	may.zoltan@ttk.mta.hu	
Molnár Enikő	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	moln.eniko@gmail.com	<u>E7</u>

## 48. Komplexkémiai Kollokvium

név	intézmény	e-mail	előadás
Molnár Milán	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	milner.kbsc@gmail.com	<u>E24</u>
Nagy Emőke	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	nagy_emoke2002@yahoo.com	E40
Nagy Viktória	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	nagy.viktoria@science.unideb.hu	<u>E6</u>
Németh Eszter	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	nemethe@chem.u-szeged.hu	<u>E3</u>
Nyulászi László	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	nyulaszi@mail.bme.hu	
Ősz Katalin	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	osz.katalin@science.unideb.hu	<u>E15</u>
Papp Gábor Csaba	MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport	papp.gabor@science.unideb.hu	E42, <u>E43</u>
Peintler Gábor	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	peintler@chem.u-Szeged.hu	E13, E29, E31, E33, E44, <u>E45</u> , E46
Póta Kristóf	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	potakristof1992@gmail.com	<u>E5</u>
Raics Mária	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	raicsm@unideb.hu	<u>E35</u>
Rockenbauer Antal	MTA Természettudományi Kutatóközpont	rocky@chemres.hu	<u>E30</u>
Sija Éva	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	sija.eva@chem.u-szeged.hu	
Sipos Pál	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	sipos@chem.u-szeged.hu	E13, <u>E29</u> , E31, E33, E44–E46
Sóvágó Imre	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	sovago@science.unideb.hu	E19, E35, E36
Speier Gábor	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	speier@almos.vein.hu	E24, E38–E40

név	intézmény	e-mail	előadás
Szalontai Gábor	Pannon Egyetem, NMR Laboratórium	Szalontai.Gabor@solidnmr.hu	E22, <u>E23</u>
Szavuly Miklós István	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	miklos_szavuly@yahoo.com	<u>E40</u>
Szigyártó Imola Csilla	MTA Természettudományi Kutatóközpont, AKI Biológiai Nanokémia Kutatócsoport	szigyarto.imola.csilla@ttk.mta.hu	
Szorcsik Attila	MTA-SZTE Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport	szorcsik@chem.u-szeged.hu	<u>E11</u>
Tasi Ágost Gyula	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	tasiagostgyula@gmail.com	<u>E46</u>
Timári Sarolta	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	timari.sarolta@science.unideb.hu	
Tircsó Gyula	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	gyula.tircso@science.unideb.hu	E5–E8, E14, E32
Tóth Imre	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	imre.toth@science.unideb.hu	E6, E8, E9, E14, E21, E28, E32
Udvardy Antal	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	udvardya@yahoo.com	<u>E34</u> , E41
Vágner Adrienn	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	adrienn.vagner90@gmail.com	<u>E9</u>
Valicsek Zsolt	Pannon Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék	valicsek@vegic.uni-pannon.hu	<u>E12</u>
Várnagy Katalin	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	varnagy.katalin@science.unideb.hu	E35–E37
Zóka István Győző	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	istvan.zoka@chem.u-szeged.hu	<u>E4</u>





