

# **49. Komplexkémiái Kollokvium**

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

**2015. május 26-28., Siófok**



# **Részletes program**



12.00 – 14.30 *Ebéd*

**Elnök: Ősz Katalin**

14.30 – 14.40 Megnyitó

14.40 – 15.00 Matyuska Ferenc, Traj Adrián, May Nóra Veronika, Gajda Tamás (SzTE): **Pirazol-szubsztituált TREN-származékok átmenetifém komplexei**  
**E1**

15.00 – 15.20 Dávid Ágnes, Kállay Csilla, Várnagy Katalin, Daniele Sanna, Hartman Éva, Sóvágó Imre (DE): **Amilinfragmensek fémkötőhelyének vizsgálata**  
**E2**

15.20 – 15.40 Farkas Edit, Garda Zoltán, Kálmán Ferenc Krisztián, Tóth Imre, Tircsó Gyula (DE): **Az EGTA-BBA ligandum néhány fémmel kialakuló komplexének koordinációs kémiai vizsgálata**  
**E3**

15.40 – 16.00 Szunyogh Dániel, Jancsó Attila, Gyurcsik Béla, Peter W. Thulstrup, Lars Hemmingsen (MTA-SzTE): **A CueR fehérje fémkötő helyét modellező peptidek kölcsönhatása egy-, és kétértékű átmeneti fémionokkal**  
**E4**

16.00 – 16.30 *Kávészünet*

**Elnök: Horváth Henrietta**

16.30 – 16.50 Pap József Sándor, Łukasz Szyrwił, Łukasz Szczukowski, Kerner Zsolt, Bartosz Setner, Zbigniew Szewczuk, Wiesław Malinka, Farkas Enikő, Horváth Róbert (MTA-EK): **Elágazó láncú peptidek rézkomplexei - elektrokémia és vízoxidáció**  
**E5**

16.50 – 17.10 Lakk-Bogáth Dóra, Harasztia Miklós, Kaizer József, Speier Gábor (PE): **Izoindolináto-vas(III) komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata aminosavak oxidációs reakcióiban**  
**E6**

17.10 – 17.30 Udvardy Antal, Manuel Serrano-Ruiz, Vincenzo Passarelli, Bolyog-Nagy Evelin, Joó Ferenc, Antonio Romerosa, Kathó Ágnes (DE): **A látható fény hatása a foszfaurotropint tartalmazó Ru-komplexek előállítására és reakcióira**  
**E7**

17.30 – 17.50 Bolyog-Nagy Evelin, Udvardy Antal, Kathó Ágnes (DE): **Nitrilek hidratálása Ru-, Rh-, Ir-foszfaurotropin komplexekkel**  
**E8**

17.50 – 18.10 Valicsek Zsolt, Kiss Melitta Patrícia, Muhammad Imran, Szentgyörgyi Csanád, Eller Gábor, Jurecska Tamás, Töröcsik Regina és Horváth Ottó (PE): **Vízoldható, lantanoida(III)-porfirin komplexek képződésének és fotoindukált tulajdonságainak érdekességei**  
**E9**

18.30 – *Vacsora*

05.26. kedd

05.26. kedd

05.26. kedd

05.26. kedd

05.26. kedd

05.26. kedd

05.26. kedd

05.27. szerda

7.00 – 9.00 *Reggeli*

9.00 – 10.00 Lente Gábor (DE): **TévHITEK mindenütt, avagy három tudományos könyv története**  
**E10**

10.00 – 10.30 *Kávészünet*

05.27. szerda

**Elnök: Szorcsik Attila**

10.30 – 10.50 Parajdi-Losonczy Péter László, Bényei Attila, Kováts Éva, Tímári István, Buglyó Péter  
**E11**  
(DE): **A  $[(\eta^6\text{-p-cimol})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kölcsönhatásának vizsgálata aminosavakkal**

10.50 – 11.10 Bihari Zsolt, Filipe Vultos, Joao D. G. Correia, Célia Fernandes, Lurdes Gano, Isabel Santos, Buglyó Péter (DE): **HAV szekvenciát tartalmazó, potenciálisan rákellenes  $\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-Tyr})$  peptid konjugátum szintézise, jellemzése és biológiai vizsgálata**  
**E12**

05.27. szerda

11.10 – 11.30 Kaizer József, Lakk-Bogáth Dóra, Speier Gábor (PE): **Ciklikus ketonok Baeyer-Villiger oxidációja**  
**E13**

11.30 – 11.50 Benkő Zoltán (BME): **A foszfaet inolát ion mint építőegység P-ligandumokban**  
**E14**

05.27. szerda

11.50 – 12.10 Horváth Henrietta, Papp Gábor, Szabolcsi Roland Zsolt, Kathó Ágnes, Joó Ferenc (MTA-DE): **Formiát bontás/Bikarbonát redukció: hidrogén fejlesztése és tárolása Ir(I)-NHC-foszfinkomplexekkel**  
**E15**

05.27. szerda

12.30 – 14.00 *Ebéd*

05.27. szerda

## Koordinációs Kémiai Munkabizottság ülése. Elnök: Farkas Etelka

- 14.00 – 15.00 **MTA1** Kathó Ágnes (DE): **Semleges és ionos tercier foszfinok vízdoldható Ru- és Rh-komplexei valamint katalitikus tulajdonságaik** (tervezett MTA doktori anyag előzetes bemutatása)
- 15.00 – 16.00 **MTA2** Gyurcsik Béla (SzTE): **Fehérjék és modelljeik fémkomplexei – mesterséges „bio”-molekulák** (tervezett MTA doktori anyag előzetes bemutatása)
- 16.00 – 16.20 *Kávészünet*
- 16.20 – 16.40 **E16** Fehér Csaba, Skodáné Földes Rita (PE): **2-Ureido-4-ferrocenil-pirimidin származékok előállítása és elektrokémiai vizsgálata**
- 16.40 – 17.00 **E17** Joó Ferenc, Czégéni Csilla Enikő, Voronova Krisztina, Bunda Szilvia, Homolya Levente, Erdei Anikó, Marozsán Natália (DE): **Új eredmények a vizes közegű fémorganikus katalízisben**
- 17.00 – 17.20 **E18** Könczöl László, Szieberth Dénes, Joachim W. Heinicke, Nyulászi László (BME):  **$\sigma^2$ -P atomot tartalmazó ligandumok. Egy új koordinációs mód**
- 17.20 – 17.40 **E19** Kégl Tamás (MTA-PTE): **Platinakatalizált hidroformilezés: múlt, jelen és jövő**
- 18.00 – 19.00 Eurobic konferenciával kapcsolatos megbeszélés
- 19.00 – *Vacsora*

05.27. szerda

05.27. szerda

05.27. szerda

05.27. szerda

05.27. szerda

05.27. szerda

7.00 – 9.00 *Reggeli*

**Elnök: Jakusch Tamás**

05.28. csütörtök  
9.00 – 9.20 Botár Richárd, Kálmán Ferenc Krisztián, Goran Angelovski, Tircsó Gyula (DE): **Egy E20 DOTA-származék ligandum fémkomplexeinek koordinációs kémiai vizsgálata**

05.28. csütörtök  
9.20 – 9.40 Csonka Róbert, Lakk-Bogáth Dóra, Kaizer József, Speier Gábor (PE): **E21 Enzimmodellézés vas(IV) komplexekkel**

05.28. csütörtök  
9.40 – 10.00 Dancs Ágnes, Borsos Péter, May Nóra Veronika, Gajda Tamás (SzTE): **E22 Hisztidint tartalmazó tripodális pszeuropeptidek fémkomplexei**

05.28. csütörtök  
10.00 – 10.20 Jancsó Attila, Bálint Sára, Szekeres Levente, Szokolai Hajnalka, Rózsahegyi Livia, Galbács Gábor, Kormányos Attila, Metzinger Anikó, Kálomista Ildikó (SzTE): **E23 Peptidek, mint potenciális receptor molekulák fémionok érzékelésére**

05.28. csütörtök  
10.20 – 10.40 Várnagy Katalin, Lihi Norbert, Grenács Ágnes, Szunyog Györgyi, Timári Sarolta, Turi Ildikó, Sóvágó Imre (DE): **E24 A cisztein tartalmú peptidek fémionmegkötő képességének szelektivitása**

10.40 – 11.10 *Kávészünet*

**Elnök: Pap József Sándor**

05.28. csütörtök  
11.10 – 11.30 Forgács Attila, Baranyai Zsolt, Lorenzo Tei, Tóth Imre, Mauro Botta (UPO): **E25 DO2A-bisamid ligandum (DO2AM) és a Mn(DO2AM) komplex egyensúlyi, kinetikai és relaxációs tulajdonságainak vizsgálata**

05.28. csütörtök  
11.30 – 11.50 Szávuly Miklós István, Kaizer József, Speier Gábor (PE): **E26 ( $\mu$ -oxo)( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermedier reaktivitása CH, OH aktiválással és oxigén transzferrel járó reakciókban**

05.28. csütörtök  
11.50 – 12.10 Nagy Emőke, Szávuly Miklós István, Kaizer József, Speier Gábor (PE): **E27 ( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermedier reaktivitása CH, OH aktiválással és oxigén transzferrel járó reakciókban**

05.28. csütörtök  
12.10 – 12.30 Papp Gábor, Horváth Henrietta, Kathó Ágnes, Joó Ferenc (MTA-DE): **E28 Átmenetifém komplexekkel katalizált para-hidrogénezési reakciók vizes közegben**

12.30 – *Ebéd*



# **Előadás-összefoglalók**



## Pirazol-szubsztituált TREN-származékok átmenetifém komplexei

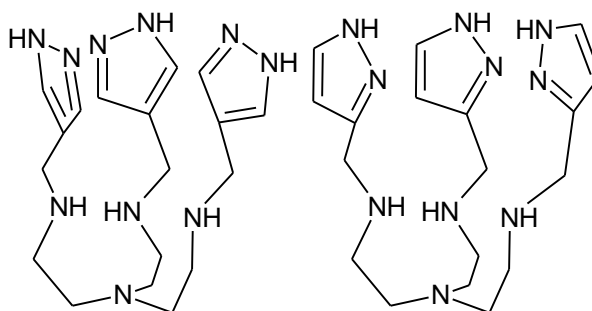
*Matyuska Ferenc<sup>a</sup>, Traj Adrián<sup>a</sup>, May Nóra Veronika<sup>b</sup>, Gajda Tamás<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> MTA TTK, Kémiai Krisztallográfiai Kutatócsoport

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

A metalloenzimek működésének megértése és hatásának utánzása felé igen fontos lépés, ha az enzim aktív centrumát kis molekulatömegű fémkomplexekkel modellezzük. Számos metalloenzimben a fémiont három vagy négy nitrogén donoratom koordinálja (általában imidazol oldalláncokon keresztül), míg a maradék egy-két kötőhelyen egy vízmolekula vagy a szubsztrát kötődik meg. Ezen aktív centrumok modellezésére a tripodális ligandumok jól használhatóak, mivel a ligandum szerkezetének köszönhetően preorganizált kötőhelyet biztosít a fémion számára. Az egyik leggyakrabban vizsgált tripodális ligandum a TREN (tris-2-aminoetilamin). Elképzelésünk szerint az N-szubsztituált TREN-származékok alkalmasak lehetnek arra, hogy további funkciókat, pl. újabb fémkötő-helyeket alakítsunk ki a molekulában. A fémionok kooperációja révén ezek a komplexek hatékonyabb enzimutánozó katalizátorok lehetnek. E célból metilpirazol egységgel szubsztituált TREN származékokat állítottunk elő, így további 6 donoratomot biztosítva a fémionok megkötéséhez (1. ábra). Korábban már beszámoltunk e ligandumok réz(II)- és cink(II) komplexeinek pH-potenciometria és UV-Vis spektrofotometriás vizsgálatáról. Előadásom témája ennek kiegészítése ESR és NMR vizsgálatokkal, a réz(II) komplexek pirokatechin oxidáz aktivitásának jellemzése, valamint a ligandumok kobalt(II)-, vas(II)- és mangán(II)-ionokkal alkotott komplexeinek oldategyensúlyi és szerkezeti sajátosságainak bemutatása.



**1. ábra:** trisz[N-(4-pirazolmetil)-2-aminoetil]amin és trisz[N-(5-pirazolmetil)-2-aminoetil]amin sematikus szerkezete

### Amilinfragmensek fémkötőhelyének vizsgálata

*Dávid Ágnes<sup>a</sup>, Kállay Csilla<sup>b</sup>, Várnagy Katalin<sup>a</sup>, Daniele Sanna<sup>c</sup>, Hartman Éva, Sóvágó Imre<sup>a</sup>*

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

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

<sup>c</sup> Istituto CNR di Chimica Biomolecolare, Sassari, Italy

email: david.agnes@science.unideb.hu

Munkám a 2. típusú cukorbetegségben szerepet játszó amilin hormon és különböző átmenetifémionok kölcsönhatásának vizsgálatához kötődik. Az amilin egy 37 aminosavból álló polipeptid, biológiai szerepe a vércukorszint szabályozásához köthető. A II. típusú cukorbetegség során a hasnyálmirigyben az amilin peptidláncának aggregációja következik be. Régóta tudják azonban, hogy ez alapvetően a fehérjemolekulák konformációváltásával van kapcsolatban, melyben egyes fémionoknak (Cu(II)-, Zn(II)- és Ni(II)-ion) is szerepe lehet. A patkány amilinje azonban nem mutat hajlamot ilyen plakkok képzésére. Szemben a humán amilin szekvenciájával a patkány amilinje nem tartalmazza az ismert horgonycsoportokat (pl. terminális aminocsoport, His), mégis azt találták, hogy képes megkötni a Cu(II)-iont. Így felvetődött a polipeptidben lévő, poláris oldalláncú aminosavak (Arg, Ser, Asn) lehetséges szerepe a fémmegkötésben.

Munkánk során patkány amilin és humán amilin védett[1], illetve szabad N-terminussal rendelkező fragmenseinek és mutánsaiknak szisztematikus vizsgálatával arra kerestük és keressük a választ, hogy melyik oldallánc és milyen mértékben játszik szerepet a Cu(II)- és Ni(II)-ionok megkötésében.

Eddigi eredményeink arra engednek következtetni, hogy az aszparagin oldallánc – mind terminális aminocsoport jelenlétében és védett peptidek esetében is – jelentősen módosítja a komplexképződési folyamatokat. Eredményeink azért is érdekesek, mert nem csak a Cu(II)-ion esetében sikerült kimutatni az aszparagin oldallánc amidcsoportjának részvételét a fémion(ok) megkötésében, hanem Ni(II)-ionnal szemben is irreguláris viselkedést tapasztaltunk.

[1] Cs. Kállay, Á. Dávid, S. Timári, E. M. Nagy, D. Sanna, E. Garribba, G. Micera, P. De Bona, G. Pappalardo, E. Rizzarelli, I. Sóvágó: Copper(II) complexes of rat amylin fragments, *Dalton Trans.* **2011**, 40 (38), 9711 – 9721.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka elkészítését a TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0001 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

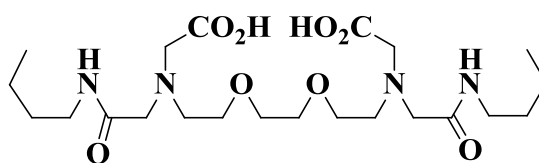
## Az EGTA-BBA ligandum néhány fémionnal kialakuló komplexének koordinációs kémiai vizsgálata

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

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: farkasedit1989@gmail.com

Az orvosdiagnosztika egyik leggyakrabban alkalmazott módszere a mágneses rezonanciás képalkotás (MRI), amely egy nagy felbontással, de kis érzékenységgel rendelkező technika. A kép kontrasztosságának növelésére Gd(III)-tartalmú kontrasztanyagokat alkalmaznak, amelyekkel nemcsak anatómiai elváltozások feltérképezésére van lehetőség, hanem újabban többek között endogén fémionok koncentrációjának meghatározása is lehetségessé vált. Az általunk vizsgált ligandum egy újonnan szintetizált EGTA analóg ligandum az EGTA-BBA. A ligandum egy modellvegyület, amely alkalmas EGTA alapú  $\text{Ca}^{2+}$ -szelektív MRI kontrasztanyagok előállítására, amivel reményeink szerint lehetséges a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok koncentrációjának *in vivo* viselkedésének vizsgálatára. Tanulmányoztuk a Mg(II)-, Ca(II)-, Cu(II)-, Zn(II)- és Gd(III)-ionokkal képződő komplexeinek egyensúlyi, kinetikai és relaxációs tulajdonságait. Az eredményeink alapján az EGTA-BBA ligandum 100%-ban képes megkötni a Ca(II)-ionokat fiziológiás pH-n, míg a Mg(II)-ionnal gyakorlatilag nem tapasztalható komplexképződés, azaz a komplexképző szerkezetének módosítása nem rontotta el a ligandum Ca(II)-ionnal szemben mutatott szelektivitását.



**1. ábra** EGTA-BBA ligandum

Kulcsszavak: MRI, Ca-szenzitív kontrasztanyag, relaxivitás, stabilitás, inertség

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás 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. Vizsgálatainkat az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K-84291 és K-109029 sz. pályázatok) szintén támogatta.

## A CueR fehérje fémkötő helyét modellező peptidok kölcsönhatása egy-, és kétértékű átmeneti fémionokkal

*Szunyogh Dániel<sup>a</sup>, Jancsó Attila<sup>b</sup>, Gyurcsik Béla<sup>b</sup>, Peter W. Thulstrup<sup>c</sup>, Lars Hemmingsen<sup>c</sup>*

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

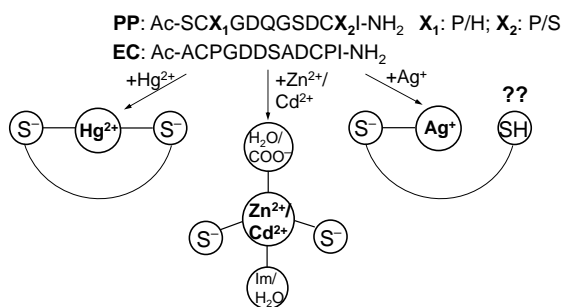
<sup>b</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Copenhagen

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

Az *E. coli* baktériumban megtalálható CueR fehérjéről bizonyították, hogy míg egyértékű fémionok ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ) jelenlétében pozitív transzkripció választ ad (a transzkripció aktiválása megtörténik), addig kétértékű fémionok (pl.:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) jelenlétére érzéketlen. A fémion szelektivitás megértése céljából csoportunk korábban előállította a *V. cholerae* és *E. coli* baktériumokban található CueR réz-szabályzó fehérje fémkötő helyét modellező dodekapeptideket (PP és EC), valamint előbbi különböző variánsait, majd tanulmányozta kölcsönhatásukat átmenetifém ionokkal (1. ábra).

Eredményeink azt mutatták, hogy a fiziológiai körülmények között uralkodó CdL és ZnL komplexekben a két tiolátcsoport mellett az Asp, ill. His aminosavak oldalláncai is részt vehetnek a fémionok koordinációjában, míg a  $\text{Hg}^{2+}$  ionok a teljes pH tartományban a két tiolátcsoport által kialakított (torzult) lineáris koordinációs geometriával kötődnek a ligandumokhoz. Míg a PP peptid módosításával beépített His-imidazol (Pro/His csere) hatása elsősorban a  $\text{Zn}^{2+}$ -ionnal alkotott komplex stabilitásában érzékelhető, addig a hisztidin koordináció a  $\text{Hg}^{2+}$ -ion esetében kizárható. Az  $\text{Ag}^+$ -peptid rendszerek vizsgálatának eredményei alapján arra következtetünk, hogy a két tiolátcsoport koordinációja csak semleges pH felett válik teljessé, pH  $\sim 7$  alatt jelentős mennyiségben lehetnek jelen olyan részecskék, melyben a peptid egyfogú ligandumként koordinálódik az  $\text{Ag}^+$ -ionhoz.



1. ábra Az előállított peptidok átmenetifém-komplexeinek lehetséges összetétele

Köszönetnyilvánítás: TÁMOP 4.2.2. B-15-0006

## Elágazó láncú peptidek rézkomplexei – elektrokémia és vízoxidáció

*Pap József Sándor<sup>a</sup>, Łukasz Szyrwiela<sup>b,c</sup>, Łukasz Szczukowski<sup>b</sup>, Kerner Zsolt<sup>a</sup>, Bartosz Setner<sup>d</sup>,*

*Zbigniew Szewczuk<sup>d</sup>, Wiesław Malinka<sup>b</sup>, Farkas Enikő<sup>e</sup>, Horváth Róbert<sup>e</sup>*

<sup>a</sup> MTA EK, EKBI, Felületkémiai és Katalízis Laboratórium, 1121 Budapest

<sup>b</sup> Dept. of Chemistry of Drugs, Wrocław Med. Univ., 50-552 Wrocław, Poland

<sup>c</sup> CNRS/UPPA, LCABIE, UMR5254, Hélioparc, 2, av. Pr. Angot, F-64053 Pau, France

<sup>d</sup> Faculty of Chemistry, Univ. of Wrocław, 50–383 Wrocław, Poland

<sup>e</sup> Nanobioszenzorika Lendület Kutatócsoport, MTA EK MFA, 1121 Budapest

e-mail: pap.jozsef@energia.mta.hu

A víz elemeire történő bontása egyike azon kiemelten fontos reakcióknak (lásd. H<sub>2</sub> gazdaság, PEM elektrolízis), ahol a proton-csatolt elektron transzfer (PCET) folyamatoknak meghatározó szerep jut. Átmenetifém (M) tartalmazó vízoxidációs katalizátorokkal a vízbontás oxidatív félreakciója (2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>) gyorsítható, ami a teljes bontás szempontjából előnyös. Elfogadott, hogy M hatására elérhetővé tehetők a vízzel szemben reaktív M=O, vagy M–O<sup>•</sup> közti termékek, mivel a hozzájuk vezető PCET lépések kedvezményezetté válnak.

Nemrég azonosítottak két, 2,2'-bipiridinnel (bpy), ill. triglicil-glicinnel [1] képzett Cu<sup>II</sup>-komplext, mint vízoxidációs elektrokatalizátort. A Cu<sup>II</sup>(bpy)(OH)<sub>2</sub> komplex 6,6'-dihidroxi-bpy ligandummal jelentősen nagyobb katalitikus aktivitást mutatott, amit a fenolos hidroxilcsoportok PCET-ben betöltött szerepével magyaráztak [2].

A peptidek moduláris felépítése további lehetőségeket teremt a katalitikus tulajdonságok befolyásolására. Épp ezért elágazó láncú, L-2,3-diamino-propionsav (dap) kapcsoló egységet tartalmazó peptidek 1:1 sztöchiometriájú Cu<sup>II</sup>-komplexeit [3] elektrokémiai szempontból jellemeztünk. Megállapítottuk, hogy PCET folyamatban Cu<sup>III</sup>-komplekszé alakíthatók és részt vesznek vízoxidációban [4]. A két ligandumot – H-Gly-Dap(H-Gly)-His-NH<sub>2</sub> (**2GH**) és H-Gly-Dap(H-Gly)-Gly-NH<sub>2</sub> (**3G**) – a **2GH** C-terminális hisztidin egysége különbözteti meg egymástól, amely a Cu<sup>II</sup> központi fémhez ekvatoriális pozícióban koordinál. Eredményeink alapján a hisztidin jelenléte egyrészt csökkenti a Cu<sup>III</sup>H<sub>2</sub>L forma pK<sub>a</sub> értékét (9.36 vs. 9.98) másrészt növeli a vízoxidációban mérhető TOF értéket (53 vs. 24 s<sup>-1</sup>). OWLS (Optical Waveguide Lengthmode Spectroscopy) [5] módszerrel kimutattuk, hogy a Cu-**3G** komplex polielektrolittal, indium-ón-oxiddal (ITO) módosított optikai csipre rétegezhető. Eredményeink kombinálásával katalitikusan aktív, módosított elektródfelületek kialakítására törekszünk.

**Köszönetnyilvánítás:** Munkánkat az MTA Bolyai Bolyai János Kutatói Ösztöndíjjal (Pap J. S.) és “Lendület” pályázattal (Horváth R.), a Polish Foundation of Science pedig a POMOST program (POMOST/2012-5/9) keretében támogatta.

[1] M.-T. Zhang, Z. Chen, P. Kang, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2048-51.

[2] T. Zhang, C. Wang, S. Liu, J.-L. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 273-81.

[3] Ł. Szyrwiela, Ł. Szczukowski, J. S. Pap, B. Setner, Z. Szewczuk, W. Malinka, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 7951-9.

[4] J. S. Pap, Ł. Szyrwiela, Z. Kerner, D. Srankó, B. Setner, Z. Szewczuk, W. Malinka, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 6322-4.

[5] N. Kovács, D. Patkó, N. Orgován, S. Kurunczi, J. J. Ramsden, F. Vonderviszt, R. Horvath, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, 5382-7.

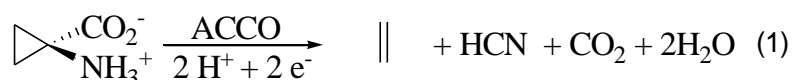
## Izoindolináto-vas(III) komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata aminosavak oxidációs reakcióiban

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

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

e-mail: bogath.dora@gmail.com

A vastartalmú ACC-oxidáz enzim az 1-aminociklopropán-1-karbonsav oxidációs reakcióját katalizálja a növényekben (1), mely reakció terméke az etilén. Az etilén egy növényi hormon, amely szabályozza a növekedést, serkenti vagy gátolja a virágzást, serkenti a csírázást, az öregedést, a gyümölcsérelést 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 [1-5]. Az izoindolin-vázás ligandumok felépítésüknek köszönhetően alkalmasak olyan vas-komplexek előállítására, melyek megfelelő modellvegyületei lehetnek az ACCO enzimnek.



Vizsgálataink során nyolc izoindolináto-vas(III) komplex katalitikus aktivitását tanulmányoztuk, külön hangsúlyt fektetve egy egy- és egy kétmagvú komplex hatékonyságának összehasonlítására. A reakciókinetikai mérések során 2-amino-izovajsavat (AIBH) használtunk szubsztrátumként, majd egyéb gyűrűs aminosav származékokra is kiterjesztettük a vizsgálatainkat. A reakciók időbeli lefutását gázkromatográfias mérésekkel követtük.

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

**Köszönetnyilvánítás:** az OTKA K108489 biztosította a kutatás pénzügyi fedezetét.



## A látható fény hatása a foszfa-urotropint tartalmazó Ru-komplexek előállítására és reakcióira

*Udvardy Antal<sup>b</sup>, Manuel Serrano-Ruiz<sup>c</sup>, Vincenzo Passarelli<sup>b</sup>, Bolyog-Nagy Evelin<sup>a</sup>,  
Joó Ferenc<sup>a,b</sup>, Antonio Romerosa<sup>c</sup>, Kathó Ágnes<sup>a</sup>*

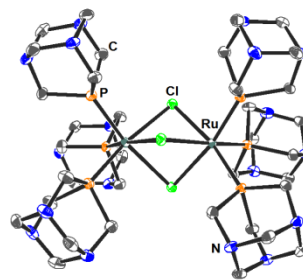
<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

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

<sup>c</sup> Área de Química Inorgánica-CIESOL, Facultad de Ciencias, Universidad de Almería

e-mail: udvardya@unideb.hu

Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) első vízoldható komplexéről, a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-ről<sup>[1]</sup> csak néhány éve ismert, hogy vizes oldatában megvilágítás hatására *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>] keletkezik<sup>[2]</sup>. A *transz*-vegyülethez juthatunk pl. [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és pta közötti ligandumcserével, de kimutattuk, hogy a sztöchiometrikusnál kevesebb pta-t ( $n_{\text{pta}}/n_{\text{Ru}}=3$ ) használva *mer-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] képződik. Felismertük, hogy ez a komplex is fotoaktív, és látható fénnel való besugárzásakor  $[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$  keletkezik. Meghatároztuk a vegyület szilárd fázisú szerkezetét is, és azt is megállapítottuk, hogy [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>4</sub>] és 3 ekvivalens pta vagy [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]<sup>[3]</sup> és 1 ekvivalens pta összetételű vizes oldatok megvilágosításakor is kialakul.



$[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$

Megállapítottuk továbbá, hogy a) a *mer-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] sósavas oldatában Cl koordinálódása mellett a ligandumok is protonálódnak b) a képződő *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(Hpta)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> vizes oldatban fény hatására izomerizálódik. Mind a *mer*-, mind a *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(Hpta)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> komplexeknek meghatároztuk a szilárd fázisú szerkezetét.

Az új komplexeket a benzaldehid és a fahéjaldehid Na-formiátról történő hidrogénátviteli reakcióiban használtuk katalizátorként, és aktivitásukat összehasonlítottuk a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] ugyanezen folyamatokban mért hatékonyságával<sup>[1]</sup>.

[1] D. J. Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J.H. Reibenspies, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1990

[2] R. Girotti, A. Romerosa, S. Mañas, M. Serrano-Ruiz, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3692

[3] A. Udvardy, A. C. Bényei, Á. Kathó *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 116

**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 valósult meg. Köszönjük az OTKA (K 101372) és a Debreceni Egyetem Belső Kutatási Pályázatának támogatását.

### Nitrilek hidratálása Ru-, Rh-, Ir-foszfaurotropin komplexekkel

*Bolyog-Nagy Evelin<sup>a</sup>, Udvardy Antal<sup>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. A nitrilek hidratálásával, erős sav vagy lúg jelenlétében állíthatók elő, és e módszer mind a melléktermékek képződése, mind a környezet terhelése miatt hátrányosabb, mint az átmenetifémekkel katalizált, atomhatékony vízáddíció.

Ismert, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  (pta = 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán) katalizálja a benzonitril vizes-szerves kétfázisú hidratálását<sup>[1]</sup>. Korábbi vizsgálataink során már kimutattuk, hogy pta-t és  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  vagy  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]_2$  komplexeket ( $n_{\text{pta}}/n_{\text{Ru}}=3$ ) alkalmazva aktívabb katalizátorokat kapunk, és a hatékonyságuk tovább növelhető azzal, ha a pta helyett annak N-benzil származékát, a (pta-Bn)Cl-t használjuk.

Megvizsgáltuk, hogy a benzonitril hidratálásában

a) más fémiont tartalmazó komplexek pl.  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{pta})_3]\text{Cl}$ <sup>[3]</sup> (cod = 1,5-ciklooktadién) vagy az „in situ” előállított  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2 + 6 \text{ pta}$  ( $n_{\text{pta}}/n_{\text{Rh}}=3$ ) komplexek is hatásosak-e?

b) az  $n_{\text{pta}}/n_{\text{Ru}}=3$  aránnyal jellemezhető,  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  valamint a kétmagvú  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{pta})_6]\text{Cl}$  komplexek aktívabbak-e a  $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -nél? Javul-e ezeknek a katalizátoroknak a hatékonysága (pta-Bn)Cl vagy az azzal analóg, de benzil helyett, 4-*t*butil-, 4-metil-, 4-kloro-, 4-nitrobenzil csoportokat tartalmazó vegyületek jelenlétében?

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

[2] E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3615

[3] D. A. Krogstad, A. J. DeBoer, W. J. Ortmeier, J. W. Rudolf and J. A. Halfen, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1141

#### Köszönetnyilvánítás:

A munka TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0001 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valamint az OTKA (K 101372) támogatásával valósult meg.

## Vízoldható, lantanoida(III)-porfirin komplexek képződésének és fotoindukált tulajdonságainak érdekességei

*Valicsek Zsolt, Kiss Melitta Patrícia, Muhammad Imran, Szentgyörgyi Csanád, Eller Gábor,  
Jurecska Tamás, Törőcsik Regina, Horváth Ottó*

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

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

A biokémia egyik legjelentősebb vegyületcsaládját képező porfirinek komplexei közül megkülönböztetett figyelmet szentelnek az úgynevezett síkon-kívüli szerkezettel rendelkezőknek, melyek kialakulásáért a fémion mérete és koordinációs hajlama is felelős. Kutatócsoportunkban a témakör mintapéldáinak számító lantanoida(III)ionok vízoldható, anionos porfirin-komplexeinek képződését egyensúlyi és kinetikai oldalról tanulmányozzuk együtt a spektrofotometriai, fotofizikai és elsődleges fotokémiai tulajdonságaikkal. Ezen nagyméretű fémionok porfirinbe épülése lassú, összetett folyamat, melyben ligandum- és fémion-kontroll egyszerre érvényesül. A hőmérséklet változtatásával befolyásolható, hogy a Pearson-féle értelemben kemény fémion a ligandum üregébe, vagyis a lágyabb pirrol-nitrogénekhez koordinálódjon vagy a vízoldhatóságot biztosító oldalláncokhoz, vagyis a mi esetünkben a szulfonátófenil-csoportok keményebb oxigénjeihez. Ez utóbbi a farok-farok típusú biszporfirin-komplexek képződését eredményezi [1].

A lantanoida-kontrakciónak megfelelően a fémionok méretének csökkenésével együtt a koordinációs üreg síkjához viszonyított távolságuk is csökken, ezáltal a komplexek stabilitási állandóit és a fénykissugárzási hatékonyságukat növekvőnek, míg a fotokémiai aktivitásukat kissé csökkenőnek találtuk a korai lantanoidák körében (La-Gd). Az elsődleges fotokémiai vizsgálataink során a besugárzások energiájától függően kétféle termék képződését tapasztaltuk: nagyobb energiájú fotogerjesztések során egy gyökös jellegű köztitermék, míg kisebb energiájú fény hatására egy újfajta, stabil fototermék keletkezett [2].

[1] M.P. Kiss, M. Imran, Cs. Szentgyörgyi, Zs. Valicsek, O. Horváth, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 48, 22-25.

[2] M. Imran, Cs. Szentgyörgyi, G. Eller, Zs. Valicsek, O. Horváth, O.; *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 52, 60-63.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka megvalósítását az OTKA NN107310, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és az OMAA 86öu3 és 90öu2 projektek támogatták.

## **Tévhittek mindenütt, avagy három tudományos könyv története**

*Lente Gábor*

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: lented@science.unideb.hu

Az előadó három olyan angol nyelvű könyvnek is társszerzője, amely a 2014-es és 2015-ös Komplexkémiai Kollokviumok között eltelt időszakban jelent meg a Springer kiadónál. [1-3] Az előadás ezen művek születésének és kiadásának körülményeiről, illetve a könyvek bemutatásáról szól.

Az első mű a sztochasztikus kinetika matematikai alapjaiba vezeti be az olvasót, majd elsősorban az enzimkinetika és rendszerbiológia területéről ismertet alkalmazási példákat. [1] A második könyv a magyarul 2011-ben megjelent, *Száz kémiai mítosz* című könyv kissé átdolgozott fordítása. [2] A harmadik mű a hagyományos reakciókinetikába vezeti be tömören az olvasót a szerző saját ízlésvilágának megfelelően. [3]

A három könyvben különböző intenzitással újra és újra megjelenő motívum a tévhittek megjelenése és ezek cáfolatára tett kísérlet. Ez nemcsak a nem szakértő társadalomban a kémiához kapcsolódó tudományosan megalapozatlan nézetekre korlátozódik, hanem magában foglalja a reakciókinetikában gyakran használt, de valójában többé vagy kevésbé téves nézeteket, eljárásokat, gondolatmeneteket, illetve logikai csapdákat is, amelynek a harmadik könyv egy külön fejezetet is szentel. [3] Az előadó azt is ismertetni fogja, hogyan ismerte fel a XXI. századi tudományos könyvírásra és -kiadásra, valamint a könyvekről szóló ismertetőik megjelenésére vonatkozó saját korábbi tévedéseit.

[1] P. Érdi, G. Lente, *Stochastic Chemical Kinetics. Theory and (Mostly) Systems Biological Applications* **2014**, Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London.

[2] L. Kovács, D. Csupor, G. Lente, *100 Chemical Myths. Misconceptions, Misunderstandings, Explanations.* **2014**, Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London.

[3] G. Lente, *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology The Dynamics of Complex Reaction Networks.* **2015**, Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London.

## A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kölcsönhatásának vizsgálata aminohidroxámsavakkal

*Parajdi-Losonczy Péter László<sup>a</sup>, Bényei Attila<sup>b</sup>, Kováts Éva<sup>c</sup>, Timári István<sup>a</sup>, Buglyó Péter<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

<sup>c</sup> MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtest-fizikai és Optikai Intézet, 1121 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 29-33.

e-mail: parajdip@science.unideb.hu

A félszendvics szerkezetű Ru(II) komplexeket potenciálisan rákellenes szerekként tartják számon, emellett ismert egyes hidroxámsavak daganatellenes hatása is. Kutatócsoportunkban egy molekulában kombináltuk őket, de az eddig előállított ruténium-hidroxamát komplexek nem mutattak biológiai aktivitást [1-2], amit a stabil, de kinetikailag labilis hidroxamát kelátok kialakulásával értelmeztünk.

A munka folytatásában az inertebb Ru-N kötést létrehozni képes aminocsoportot is tartalmazó aminohidroxámsavak közül az  $\alpha$ - és  $\beta$ -alaninhidroxámsav illetve a  $\gamma$ -amino-vajsav-hidroxámsav  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  ionnal való kölcsönhatását vizsgáltuk oldat- és szilárd fázisban egyaránt.

Amíg az  $\alpha$ - és  $\beta$ -Alaha esetén lassú komplexképződési folyamatokat tapasztaltunk, a GABAHA-val gyors egyensúlybeállítás volt detektálható. Mindhárom aminohidroxámsav széles pH-tartományban köti a Ru(II) iont, és hatékonyan képesek visszaszorítani a fémion hidrolízisét. Mindegyik rendszerben kialakulnak hidroxamát-kelátot tartalmazó egymagvú komplexek, valamint (O,O) és (N,N) kelátot egyaránt tartalmazó  $M_2A$  típusú komplexek is, amelyekben a ligandumok hídligandumként kötnek össze két fémiont. Ez utóbbi kötésmódú komplexet az  $\alpha$ -Alaha esetében sikerült szilárd formában is előállítani, és a szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel igazolni. Nemzetközi együttműködés keretében ezen komplex biológiai tesztjére is sor került, de az anyag az A2780 ráksejtvonalon lényegében nem mutatott biológiai aktivitást.

### Hivatkozások:

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

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

### Köszönetnyilvánítás:

Köszönettel tartozunk az OTKA (K112317) által nyújtott anyagi támogatásért. Az előadás elkészítését a TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0001 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

### HAV szekvenciát tartalmazó, potenciálisan rákellenes Ru( $\eta^5$ -Cp)( $\eta^6$ -Tyr) peptid konjugátum szintézise, jellemzése és biológiai vizsgálata

*Bihari Zsolt<sup>a</sup>, Filipe Vultos<sup>b</sup>, João D. G. Correia<sup>b</sup>, Célia Fernandes<sup>b</sup>, Lurdes Gano<sup>b</sup>, Isabel Santos<sup>b</sup>, Buglyó Péter<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup>Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C<sup>2</sup>TN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal  
e-mail: bihari.zsolt@science.unideb.hu

A HAV szekvenciát tartalmazó szintetikus cadherin peptidok fontos szerepet játszanak egyes terápiás szerek rákos sejtekig való eljuttatásában. A debreceni kutatócsoport félszendvics szerkezetű ruténium vegyületekkel kapcsolatos [1] valamint a lisszaboni kutatócsoport radiojelzett konjugátumok terén szerzett eredményeire [2] támaszkodva kétfémes, HAV szekvenciát tartalmazó peptid-konjugátum komplexet állítottunk elő. Ez a vegyület olyan peptidet tartalmaz, amely teljes szendvics formában komplexben köti a potenciálisan rákellenes hatású ruténium(II)iont, illetve tartalmaz egy olyan kelátképző molekularészletet, melyhez radioaktív <sup>67</sup>Ga fémiont kapcsolva lehetővé válik a vegyület szervezetben történő eloszlásának követése. A peptid szintézisét a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken található peptidszintetizáló készülékkel végeztük. A ruténiumtartalmú prekuzort látható-fény besugárzással kapcsoltuk a peptid tirozin oldalláncához [3]. A radioaktív fémion megkötésére is alkalmas peptid-konjugátum kialakítását [2] és a biológiai kísérleteket a lisszaboni kutatócsoporttal együttműködve végeztük el. A molekula jellemzésére pH-potenciometria, NMR, ESI-TOF-MS és HPLC módszereket alkalmaztunk. Az előadás a kutatómunka eredményeit fogja bemutatni.

[1] P. Buglyó, E. Farkas, *Dalton Trans.*, **2009**, 8063-8070; L. Bíró, E. Farkas, P. Buglyó, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 285-291; L. Bíró, A. J. Godó, Zs. Bihari, E. Garribba, P. Buglyó, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3090-3100

[2] J. D. G. Correia, A. Paulo, P. D. Raposinho, I. Santos, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6144–6167.

[3] D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, P. V. Petrovskii, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, A. S. Kononikhin, E. N. Nikolaev, A. R. Kudinov, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8466-8470.

**Köszönetnyilvánítás:** A munkát az EU COST CM1105 Short-Term Scientific Mission program, az OTKA (K112317), valamint a Richter Gedeon Talentum Alapítvány támogatta. Az munka elkészítését a TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0001 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## Ciklikus ketonok Baeyer-Villiger oxidációja

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

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

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

A széleskörű alkalmazásoknak köszönhetően a szerves kémia egyik legfontosabb reakciója a ketonok Baeyer-Villiger oxidációja laktonokká vagy észterekké, pl.: gyógyszerek, herbicidek, polimerek előállítása [1]. Az  $\epsilon$ -kapolakton egyik legfőbb ipari előállítása a ciklohexanon oxidációja *m*-klór-perbenzoesavval [2].

Az elmúlt négy évtizedben számos ligandum rendszer átmenetifém-komplexéről számoltak be, amelyek aktív katalizátornak bizonyultak katalitikus oxigén transzfer reakciókban [3,4] és a katalitikus ciklusok gyakran vas(IV)-oxo intermedier képződésével [5,6] jártak.

Ciklohexanon-származékok (2-metil-ciklohexanon, 3-metil-ciklohexanon, 4-metil-ciklohexanon) Baeyer-Villiger oxidációjára egy új katalitikus rendszert vizsgáltunk, amelyben katalizátorként egy nem-hem Fe(II) komplexet ( $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}4\text{Py})](\text{ClO}_4)_2$  (*N,N*-bisz(2-piridilmetil)-*N*-di(2-piridil)metil-amin) [7]), oxidálószerként dioxigént és oxigén-akceptorként aldehideket (izobutiraldehid, benzaldehid, 4-metil-benzaldehid, 4-klór-benzaldehid) használtunk. A kísérleti eredményekből látható a magas vegyértékű vas-oxo intermedier ( $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ) kialakulása és szerepe az oxidációs reakcióban. A reakciók nyomonkövetése és a termékek azonosítása UV/Vis spektroszkópiás és gázkromatográfiás módszerekkel történt.

[1] H. A. Wittcoff, B. G. Reubeu, J. S. Plotkin (Eds.), *Industrial Organic Chemicals*, John Wiley, NJ, **2004**, 292.

[2] S. C. Lemoult, P. F. Richardson, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1995**, *1*, 89.

[3] J. T. Groves, W. J. Kruper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 7613.

[4] B. Meunier, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1411.

[5] L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 493.

[6] A. R. McDonald, L. Que, Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 414.

[7] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam and L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 472.

**Köszönetnyilvánítás:** az OTKA K108489 biztosította a kutatás pénzügyi fedezetét.

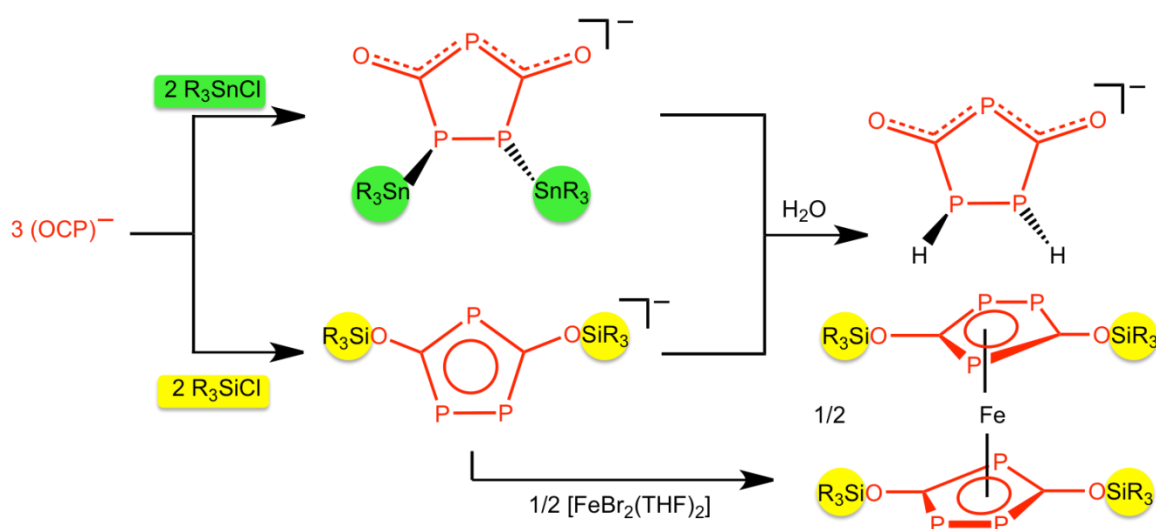
## A foszfaetiolát ion mint építőegység P-ligandumokban

*Benkő Zoltán*

BME, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

e-mail: zbenko@mail.bme.hu

A foszfaetiolát ( $\text{OCP}^-$ ) 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. A foszfaetiolát ion emellett számos anionos ligandum kiindulási anyaga, melyek szintén bemutatásra kerülnek.

**Irodalom:**

- [1] (a) D. Heift, Z. Benkő and H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 831. (b) A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10064.
- [2] (a) S. Alidori, D. Heift, G. Santiso-Quinones, Z. Benkő, H. Grützmacher, M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin and M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 14805. (b) D. Heift, Z. Benkő and H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5920.
- [3] D. Heift, Z. Benkő and H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 6757.



## Formiát bontás/Bikarbonát redukció: hidrogén fejlesztése és tárolása Ir(I)-NHC-foszfinkomplexekkel

*Horváth Henrietta<sup>a</sup>, Papp Gábor<sup>a</sup>, Szabolcsi Roland Zsolt<sup>b</sup>, Kathó Ágnes<sup>b</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

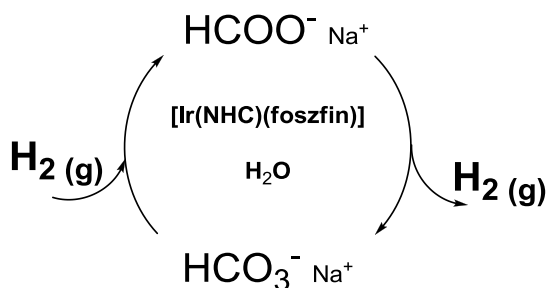
<sup>a</sup> MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.;

<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 10.

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

A társadalom egyre növekvő energiaigénye miatt az újrafelhasználható energiaforrások problémakörének egyik fontos megoldandó kérdése a hidrogén termelése és tárolása.

Új, vízoldható Ir(I)-NHC-foszfin komplexeket[1] teszteltünk formiát bontásában és bikarbonát redukciójában[2], mely ennek a problémakörnek egy lehetséges megoldását nyújthatja (NHC = *N*-heterociklusos karbén, foszfin = mono- és triszulfonált trifenilfoszfin). Ezek a katalizátorok tízszer nagyobb katalitikus aktivitást mutattak a hidrogéntároló ciklusban, mint azonos körülmények között a Ru-analógok. Miután a formiát bontásban meghatároztuk az optimális Ir:NHC:foszfin arányt, a legaktívabb rendszerrel vizsgáltuk a teljes hidrogéntároló ciklust; a folyamatokat nagynyomású NMR-spektroszkópiával követtük. Kísérletet tettünk a katalitikusan aktív hidrid részecske szerkezetének felderítésére is.



Hidrogén tárolása formiát/bikarbonát ciklusban vizes közegben

[1] H. Horváth, Á. Kathó, A. Udvardy, G. Papp, D. Szikszai, F. Joó, *Organometallics*, 2014, 33, 6330-6340.

[2] H. Horváth, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó: Formiátbontás/ $\text{HCO}_3^-$  redukció mint hidrogén fejlesztés és tárolás Ir-NHC-foszfinkomplexekkel. (*Formate decomposition/ $\text{HCO}_3^-$  reduction as chemical hydrogen generation and storage by Ir-NHC-phosphine complexes*). Hungarian Patent Application, P1300539 (18.09.2013.)

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás az OTKA (K 101372) és a Debreceni Egyetem belső kutatási pályázatának támogatásával valósult meg (P. G.).

## 2-Ureido-4-ferrocenil-pirimidin származékok előállítása és elektrokémiai vizsgálata

*Fehér Csaba, Skodáné Földes Rita*

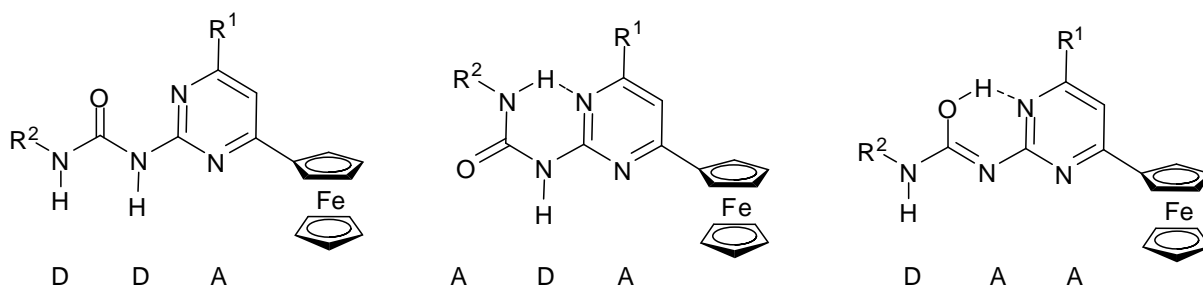
Pannon Egyetem, Kémia Intézet, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

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

Pirimidinnel helyettesített karbamidszármazékokat gyakran alkalmaznak olyan önszerveződő rendszerekben, ahol a komponenseket hidrogénkötések tartják össze [1]. Így lehetőség van új tulajdonságú polimerek előállítására, vagy katalizátorok rögzítésére. Különböző karbamidok fémionok vagy semleges molekulák detektálásra alkalmas szenzorként is alkalmazhatók. A ferrocénnel jelzett molekulák lehetőséget teremtenek arra, hogy a gazda- és vendég molekulák kapcsolódását elektrokémiai úton kövessük.

Munkánk során különböző ferrocénnel jelzett 2-ureido-pirimidin származékokat állítottunk elő háromlépéses szintézissel. A jódferrocén karbonilatív Sonogashira kapcsolásával nyert ketonokat guanidinnel 2-amino-pirimidinné alakítottuk, melyekből izocianátok jelenlétében jutottunk a kívánt vegyületekhez.

A termékeknek elvben többféle tautomer szerkezete létezhet, melyek más és más hidrogénkötés- mintázattal rendelkeznek. Szerkezetük igazolása a spektroszkópai módszerek mellett különböző vendégmolekulák jelenlétében mutatott elektrokémiai viselkedésük alapján történt.



[1] F.H. Beijer , R. P. Sijbesma , H. Kooijman , A. L. Spek , E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6761.

## Új eredmények a vizes közegű fémorganikus katalízisben

*Joó Ferenc<sup>a,b</sup>, Czégéni Csilla Enikő<sup>a,b</sup>, Voronova Krisztina<sup>a,c</sup>, Bunda Szilvia<sup>a</sup>,*

*Homolya Levente<sup>a</sup>, Erdei Anikó<sup>a</sup>, Marozsán Natália<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 10.

<sup>b</sup> MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, CA 95211, USA

e-mail: joo.ferenc@science.unideb.hu

A víz alkalmazása szerves oldószerek helyett mára széles körben elfogadottá vált a szintetikus kémiában elsősorban környezetvédelmi okok miatt. Ugyanakkor ilyen módon sok esetben lehetővé válik a termékek viszonylag egyszerű izolálása. A vizes oldatokban és vizes/szerves kétfázisú rendszerekben sajátos fizikai és kémiai kölcsönhatások is fülléphetnek, melyek gyorsabb és/vagy szelektívebb reakciókhoz vezetnek. A vizes közegű fémorganikus katalízis egyik fő kutatási vonala továbbra is az új ligandumok és fémkomplexek szintézise és jellemzése valamint ezek alkalmazása katalitikus szintézisekben.

Az előadásban példákat mutatunk be vízzoldható N-heterociklikus karbén prekursorok és NHC-ligandumú fémkomplexek szintézisére valamint ezek alkalmazására katalitikus hidratálási, izomerizációs és racemizációs folyamatokban. Tárgyaljuk vízzoldható szalán (hidrogénezett szalén) típusú ligandumok előállítását és Pd(II)-komplexeik alkalmazását C-C kapcsolási reakciók katalizátoraiként.

[1] K. Voronova, M. Purgel, A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, F. Joó, *Organometallics* **2013**, *32*, 4391-4401.

[2] K. Voronova, L. Homolya, A. Udvardy, A. C. Bényei, F. Joó, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2230-2239.

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

[4] C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *Journal of Mol. Catal. A: Chemical* **2011**, *340*, 1-8.

[5] H. Horváth, Á. Kathó, A. Udvardy, G. Papp, D. Szikszai, F. Joó, *Organometallics* **2014**, *33*, 6330-6340.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatást az OTKA támogatta (K 101372). E.A., J.F. és M.N. részvételét a 49. Komplexkémiái Kollokviumon a TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0001 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## $\sigma^2$ -P atomot tartalmazó ligandumok. Egy új koordinációs mód.

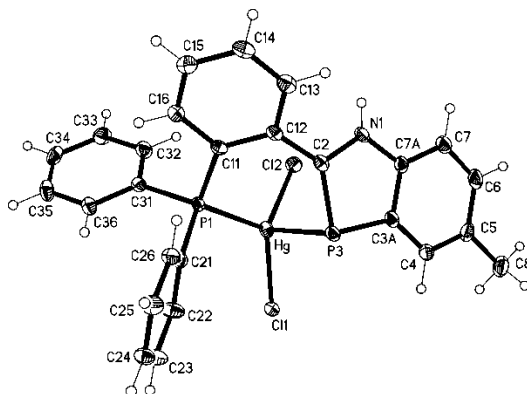
Könczöl László<sup>a</sup>, Szieberth Dénes<sup>a</sup>, Joachim W. Heinicke<sup>b</sup>, Nyulászi László<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

<sup>b</sup> University of Greifswald, Institut für Biochemie (Anorganische Chemie)

e-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

A  $\sigma^3$ -foszfort (foszfin) tartalmazó ligandumokat elterjedten használják a koordinációs kémiában, késői átmeneti fémek homogén katalízises reakcióiban. E ligandumok koordinációja a magános pár segítségével történik. A  $\sigma^2$ -foszfort (azaz  $-P=C<$  kötést) tartalmazó vegyületek koordinációs kémiáját tanulmányozva a gyűrű síkjában helyet foglaló magános párral történő koordinációt tapasztalták. Noha a  $\sigma^2$ -foszfort tartalmazó vegyületek közül az 1,3-azafoszfol mintegy 25 éve ismert, ennek koordinációs készségét eddig nem tanulmányozták. A jelen előadásban bemutatjuk, hogy az  $\pi$ -elektronban gazdag gyűrűrendszer a réz és a cinkcsoport elemei esetén nem a magános párral, hanem a gyűrű  $\pi$ -rendszerével képez komplexet, mint az ábrán egy Hg komplex esetén látható [1]. Hasonló koordinációs



1,3-azafoszfol-származék HgCl<sub>2</sub> komplexének szerkezete.

mód jellemzi ezen ligandum több réz és ezüst komplexét is [2], ahol a többmagvú rézkomplexek esetén kuprofil kölcsönhatás is kialakul. Az előadásban e viselkedés elektronszerkezeti okait elemezzük.

[1] M. Ghalib, L. Könczöl, L. Nyulászi, P. G. Jones, G. Palm, J. W. Heinicke *Dalton Transactions* **2014**, 43, 51-54.

[2] M. Ghalib, L. Könczöl, L. Nyulászi, G. J. Palm, C. Schulzke, J. W. Heinicke *Dalton Transactions* **2015**, 44, 1769-1774; M. Ghalib, P. G. Jones, C. Schulzke, D. Sziebert, L. Nyulászi, J. W. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2117-2127.

## Platinakatalizált hidroformilezés: múlt, jelen és jövő

*Kégl Tamás*

MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport, Pécsi Tudományegyetem, Szervetlen Kémia Tanszék

e-mail: tkegl@gamma.ttk.pte.hu

Idén negyven éve annak, hogy a platinakatalizált hidroformilezésről szóló első folyóiratcikk napvilágot látott [1]. Az előadás első része röviden összefoglalja a négy évtized néhány, a témával kapcsolatos lényegesebb eredményét.

A kezdeti feltételezések szerint a reakció mechanizmusa kovalens intermediereken keresztül megy végbe [2]. Azonban bizonyos esetekben, különösen a kelátképző foszfinokat tartalmazó rendszereknél az ionos mechanizmus sem zárható ki [3,4]. DFT számítások segítségével megállapítottuk, hogy mind a foszfin elektronikus hatásának, mind az alkalmazott oldószernek alapvető befolyása van arra nézve, hogy melyik mechanizmus kerül előtérbe. Az előadás második részében a Pt/Sn rendszerekből CO jelenlétében történő ionpár képződése, valamint az ionos és kovalens katalizátorok reaktivitásának összehasonlítása kerül bemutatásra.

Az előadás harmadik része a platina koordinációs övezetében található ligandumok elektronikus hatásaival foglalkozik. A jövőre vonatkozó elképzelések arra irányulnak, hogy foszfinok, valamint az alkalmazott kokatalizátor kiválasztása és finomhangolása milyen módon képes befolyásolni a katalitikus rendszer aktivitását és szelektivitását.

[1] Hsu, C. Y.; Orchin, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3553.

[2] Schwager, I.; Knifton, J. F., *J. Catal.*, **1976**, *45*, 256.

[3] Tóth, I.; Kégl, T.; Elsevier, C. J.; Kollár, L., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5708.

[4] Casey, C. P.; Martins, S. C.; Fagan, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5585.

**Köszönetnyilvánítás:** Köszönettel tartozom a Magyar Tudományos Akadémiának (Bolyai János Kutatói Ösztöndíj) anyagi támogatásáért.

## **Egy DOTA-származék ligandum fémkomplexeinek koordinációs kémiai vizsgálata**

*Botár Richárd<sup>a</sup>, Kálmán Ferenc Krisztián<sup>a</sup>, Goran Angelovski<sup>b</sup>, Tircsó Gyula<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Max Plank Institute for Biological Cybernetic

e-mail: botar666@gmail.com

Az orvosi diagnosztika egyik leghatékonyabb eszköze a mágneses rezonanciás képalkotás, azaz az MRI, ahol az emberi testről készített MRI képek kontrasztosítására úgynevezett kontrasztnövelő anyagokat alkalmaznak. A gyakorlatban alkalmazott kontrasztanyagok a  $Gd^{3+}$ -ion különböző, nagy kinetikai inertséggel rendelkező komplexei. A paramágneses  $Gd^{3+}$ -ion szabad formában toxikus, ezért van szükség kelátkomplexeiben történő alkalmazására. Manapság az MRI technikát nemcsak anatómiai elváltozások feltérképezésére, de biológiai folyamatok vizsgálatára is használják oly módon, hogy követik valamely biológiailag releváns, az adott folyamatban résztvevő, például egy biogén fémion koncentrációját. Az általunk vizsgált ligandum  $Gd^{3+}$ -megkötésére alkalmas, valamint modell vegyülete egy a  $Ca^{2+}$ -ionok koncentrációjának mérésére használható úgynevezett „smart” kontrasztanyagnak, amellyel idegi folyamatok vizsgálata lehetséges. Meghatároztuk a ligandum protonálódási állandóit és részletesen tanulmányoztuk néhány fémionnal ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ) kialakuló komplexének egyensúlyi viszonyait pH-potenciometriás módszerrel. Vizsgáltuk a  $Gd^{3+}$ -komplex kinetikai inertségét spektrofotometriásan  $Cu^{2+}$  kicserélő fémion segítségével, valamint meghatároztuk a komplex relaxivitásának változását a pH-függvényében.

**Kulcsszavak:** MRI, Ca-szenzitív kontrasztanyag, relaxitás, stabilitás, inertség

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás 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. Vizsgálatainkat az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K-84291 és K-109029 sz. pályázatok) szintén támogatta.

## Enzimmodellelés vas(IV) komplexekkel

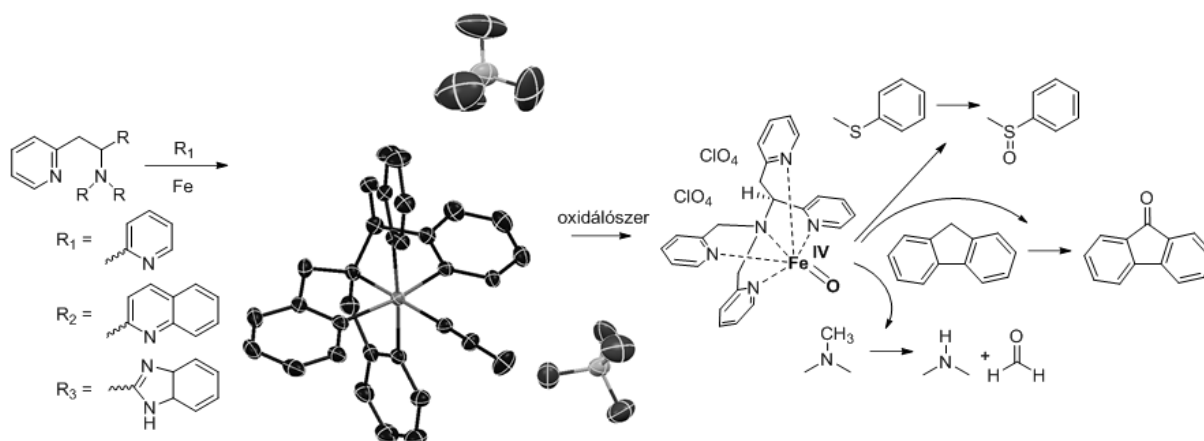
*Csonka Róbert, Lakk-Bogáth Dóra, Kaizer József, Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék

E-mail: rsonka@almos.uni-pannon.hu

Az oxidoreduktázok csoportjába tartozó metalloenzimek számos fontos biokémiai folyamatot katalizálnak az aktív centrumukban található átmenetifémek segítségével. Manapság különös figyelmet fordítanak a fémek magas oxidációs fokú átmeneti állapotain keresztül lejátszódó reakciók kutatására. A nem-hem típusú központtal rendelkező enzimek egy és kétmagvú vasat tartalmazó változatai is léteznek. Az utóbbiak közül legismertebb az MMO (metán-monooxygenáz). Az előbbieket kémiaileg érdekesebbek a kutatók számára, ugyanis oxidatív katalitikus átalakulások széles skáláját segítik, mint például NDO (naftalin dioxigenáz), vagy HppD (4-hidroxifenil-piruvát dioxigenáz) [1].

A vas magas oxidációs fokú állapotainak vizsgálata kulcsfontosságú az enzimátikus folyamatok megértéséhez. Több, mint egy évtizede ismeretes, hogy megfelelő N-donor ligandumokkal kialakított környezetben a Fe(IV) szobahőmérsékleten is stabilis komplexeket alkot. Csoportunk célja új, 4-5 fogú ligandumok előállítása, melyekkel Fe(IV)-oxo intermedierek előállítása lehetséges, valamint azok katalitikus oxidációs folyamatokban betöltött szerepe vizsgálható.



[1] P. C. A. Bruijninx, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 2716.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA K108489

### Hisztidint tartalmazó tripodális pszeudopeptidek fémkomplexei

Dancs Ágnes<sup>a</sup>, Borsos Péter<sup>a</sup>, May Nóra Veronika<sup>b</sup>, Gajda Tamás<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> MTA TTK, Kémiai Krisztallográfiai Kutatócsoport

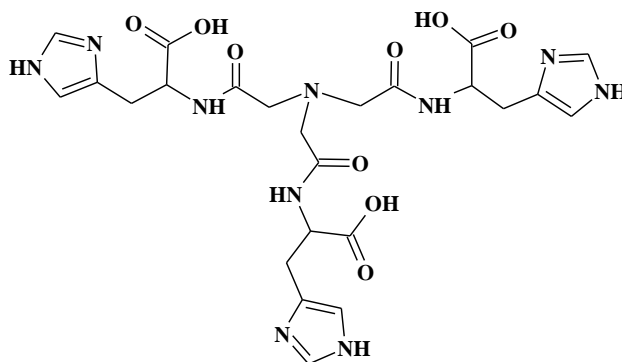
e-mail: gajda@chem.u-szeged.hu

A metalloenzimek funkcionális modelljei egyrészt a natív enzimek működésére vonatkozóan szolgáltathatnak értékes információkat, másrészt a gyakorlat számára is hasznos katalizátorok kifejlesztését tehetik lehetővé. A megfelelően funkcionizált tripodális ligandumok alkalmasak lehetnek erre a célra, hiszen a koordinált fémion számára a metalloenzimek aktív centrumához hasonló preorganizált kötőhelyet képesek biztosítani. Korábban már számos metallopeptidet vizsgáltunk hasonló célból, így kézenfekvőnek tűnt a kedvező tulajdonságok keresztezése, azaz a tripodális pszeudopeptidek fémkomplexeinek vizsgálata. Korábban már beszámoltunk egy ilyen ligandum, a His<sub>3</sub>TREN réz(II) és cink(II) komplexeinek sajátosságáról. Jelen előadás témája a C-terminális hisztidineket tartalmazó a *tris*-(L-hisztidil)-2,2',2''-

nitriлотriacetamid, NTAHis<sub>3</sub> (1. ábra) réz(II) komplexeinek vizsgálata. Egyensúlyi méréseink szerint a réz(II)-NTAHis<sub>3</sub> rendszerben 1:1, illetve 2:1 fém-ligandum arányú komplexek képződnek. észere tudtunk következtetni.

A domináns koordinációs mód a {N<sub>terc</sub>,N<sup>-</sup>,N<sub>im</sub>}, mely analóg a C-

terminális hisztidint tartalmazó Gly-His peptid CuH<sub>1</sub>L komplexének szerkezetével. A ligandum két szabad 'lába' további fémion megkötésére alkalmas, így a fémion feleslegénél már pH 4 felett uralkodóvá válnak a kétmagvú komplexek, a lúgos pH tartományban az amidnitrogének fémion indukált protonvesztése és koordinációja következik be, amit a CD spektrumokon bekövetkező markáns változások is igazolják. A Cu<sub>2</sub>H<sub>3</sub>L komplex képződése pH 8 körül indul meg, s igen tekintélyes pirokatechin oxidáz aktivitást mutat.



1. ábra Az NTAHis<sub>3</sub> sematikus szerkezete

**Köszönetnyilvánítás:** A munkát az OTKA támogatta (K 101541).



## Peptidek, mint potenciális receptor molekulák fémionok érzékelésére

*Jancsó Attila<sup>a</sup>, Bálint Sára<sup>a</sup>, Szekeres Levente<sup>a</sup>, Szokolai Hajnalka<sup>a</sup>, Rózsahegyi Livia<sup>a</sup>,*

*Galbács Gábor<sup>a</sup>, Kormányos Attila<sup>b</sup>, Metzinger Anikó<sup>a</sup>, Kálomista Ildikó<sup>a</sup>*

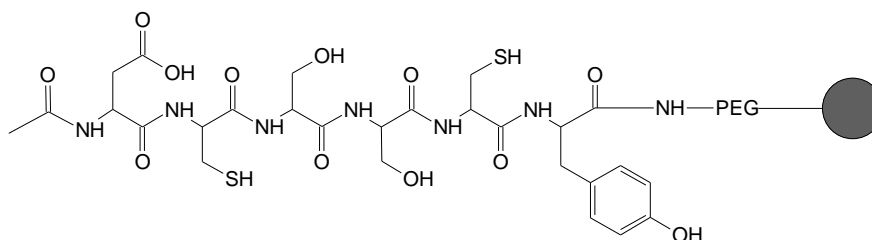
<sup>a</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

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

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

A természetes vagy mesterséges forrásokból a környezetünkbe jutó toxikus nehézfémionok komoly kockázatot jelentenek, hiszen a táplálékláncba jutva különböző szervezettségi szintű élőlényekben is kifejthetik káros hatásukat. A környezeti/analitikai kémiai kutatások aktuális témája olyan módszerek kidolgozása/fejlesztése, melyek az említett szennyezők érzékeny és gyors, de lehetőség szerint egyszerű (akár helyszíni) kimutatását teszik lehetővé, alternatívát nyújtva a robusztus, nagyműszeres technikákkal szemben. Kutatásaink olyan, a toxikus fémionokat hatékonyan kötő oligopeptidek kifejlesztését és vizsgálatát célozzák, melyek potenciálisan fémion-receptorként működhetnek optokémiai szenzorokban.

Az eddig tanulmányozott ligandumok szekvenciáit különböző metalloproteinek (dajka-, szállító- és fémszabályzó fehérjék) fémkötő helyei inspirálták, és az oligopeptidekbe a fémion-megkötődés optikai érzékelését lehetővé tevő fluorofor csoportokat építettünk be. Az egyik vegyületet C- és N-terminális végén is egy-egy fluorofor egységgel láttuk el (Trp és danzilcsoport), melytől azt vártuk, hogy a fémionok koordinációja révén bekövetkező szerkezetváltozás FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer) létrejöttét eredményezi. Egyes ligandumokat szilárd hordozókon (gyanta, üveg, kvarc) is előállítottunk. Az előadásban az előállított peptidek toxikus fémionokkal ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) való kölcsönhatásával, valamint az immobilizált rendszerek fémion-kötő képességével kapcsolatos eddigi eredményeinket mutatjuk be, kitérve a felmerülő problémákra, tévutakra és az újabb terveinkre is.



Egy gyanta hordozón immobilizált hexapeptid (Ac-Asp-Cys-Ser-Ser-Cys-Tyr-) sematikus szerkezete

**Köszönetnyilvánítás:** TÁMOP 4.2.2. B-15-0006

### A ciszteín tartalmú peptidok fémionmegkötő képességének szelektivitása

Várnagy Katalin, Lihi Norbert, Grenács Ágnes, Szunyog Györgyi, Timári Sarolta, Turi Ildikó,

Sóvágó Imre

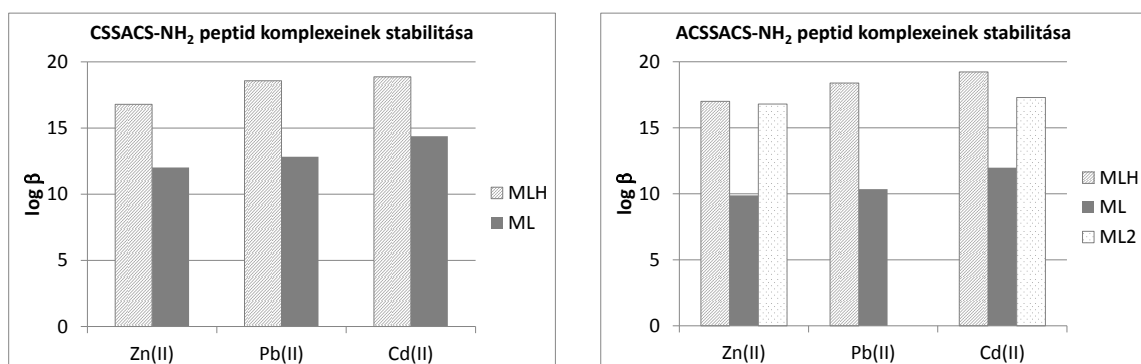
Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

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

A kadmium(II) és ólom(II) ionok lágy jellegüknek köszönhetően a legstabilabb koordinatív kötést a kén-donoratomot tartalmazó molekulákkal alakítják ki. Így toxikus fémionként bekerülve a szervezetbe elsősorban a fehérjék ciszteín tiolátcsoportjaihoz képesek kötődni, és a létfontosságú fémionok helyére belépve pedig meggátolhatják azok működését. [1,2] A fémionok megkötésére és eltávolítására alkalmas molekulák így lehetnek olyan peptidok, amelyek szekvenciájukban több ciszteint tartalmaznak, és szelektíven képesek kötni a kadmium(II) és/vagy ólom(II)iont. Ennek vizsgálatára két ciszteín aminosavakat tartalmazó peptidet szintetizáltunk: CSSACS-NH<sub>2</sub>, ACSSACS-NH<sub>2</sub>. A peptidok komplexképző sajátosságait vizsgáltuk kadmium(II)- és ólom(II)ionok, valamint összehasonlításként cink(II)ionok jelenlétében, oldategyensúlyi, UV és NMR spektroszkópiás módszerekkel.

Az eredmények azt mutatták, hogy a kadmium(II)- és ólom(II)ionok is stabilis komplexeket képeznek a két ciszteint tartalmazó peptidokkal, a terminális amino- és az oldalláncbéli tiolátcsoportok koordinációján keresztül.

Az eredmények azt tükrözik, hogy ezeknek a peptidoknak nagyobb az affinitása a kadmium(II) és ólom(II)ionokhoz, mint a cink(II)ionokhoz, így ezekből a ligandumokból kiindulva a két toxikus fémion megkötésére szelektív peptidok tervezhetők és szintetizálhatók.



[1] I. Sóvágó, K. Várnagy, Cadmium(II) Complexes of Amino Acids and Peptides: *Metal Ions in Life Sciences*, ed. A. Sigel, H. Sigel and R. K. O. Sigel, Wiley, Springer, 2013, vol. 11. p. 275.

[2] E. Farkas, B. Bóka, A.J. Godó, I. Sóvágó, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 423, 242.

**Köszönetnyilvánítás:** A munka elkészítését a TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0001 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

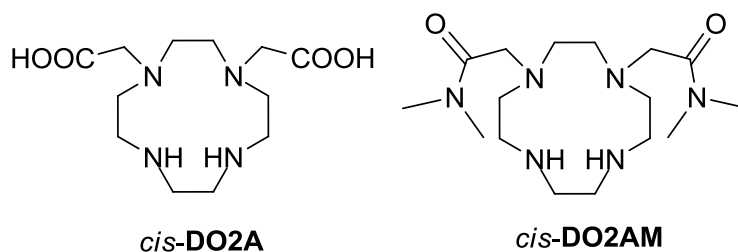
## A DO2A-biszamid ligandum (DO2AM) és a Mn(DO2AM) komplex egyensúlyi, kinetikai és relaxációs tulajdonságainak vizsgálata

*Forgács Attila<sup>a</sup>, Baranyai Zsolt<sup>b</sup>, Lorenzo Tei<sup>a</sup>, Tóth Imre<sup>b</sup>, Mauro Botta<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica, Università del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”, Viale T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy

<sup>b</sup>Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.  
e-mail: attila.forgacs8@gmail.com

Korunk egyik leghatékonyabb orvosdiagnosztikai képalkotó módszere a Mágneses Rezonanciás Képalkotás, amelyben  $Gd^{3+}$ -alapú komplexeket alkalmaznak a kép élességének fokozására. Néhány évvel ezelőtt egy új betegséget a Nefrogén Szisztémás Fibrózis (NSF) diagnosztizáltak olyan súlyos vesebetegeknél, akiket  $Gd^{3+}$ -alapú MRI kontrasztanyagokkal kezeltek. Az NSF kialakulása a  $Gd(III)$ -komplexek *in vivo* disszociációjához és a szabad  $Gd^{3+}$  toxikus hatásaihoz köthető.<sup>[1]</sup> Az NSF kialakulásának elkerülése érdekében intenzív kutatások folynak olyan  $Mn^{2+}$  alapú MRI kontrasztanyagok fejlesztésére, amelyek hasonló, vagy akár jobb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a klinikai gyakorlatban alkalmazott  $Gd(III)$ -komplexek.<sup>[2]</sup> A  $Mn^{2+}$ -ion endogén, így a szervezet rendelkezik *in vivo* koncentrációjának szabályozásához szükséges metabolizmusokkal. Mivel  $Mn^{2+}$ -ion nagy mennyiségben Parkinson kórhoz hasonló neurodegeneratív megbetegedést okozhat (Manganizmus),<sup>[3]</sup> nagy termodinamikai stabilitással és kinetikai inertséggel rendelkező  $Mn(II)$ -komplexek *in vivo* alkalmazása lehetséges. Munkánk során előállítuk a *cis*-DO2A ligandum biszamid származékát (1. ábra) és részletesen tanulmányoztuk az egyensúlyi és a  $Mn(II)$ -komplex kinetikai és relaxációs, valamint  $Zn(II)$ -komplex szerkezeti sajátosságait pH-potenciometriás, UV-VIS spektrofotometriás és NMR spektroszkópiás módszerekkel. A kapott eredményeket összehasonlítottuk az analóg *cis*-DO2A ligandum és az  $Mn(cis\text{-DO2A})$  komplex tulajdonságaival.



1. ábra A *cis*-DO2A és a *cis*-DO2AM szerkezeti képletei

<sup>[1]</sup> J. M. Idee, M. Port, I Raynal, M. Schaefer, S. Le Greneur, C. Corot, *Fund. Clin. Pharmacol.* **2006**, 20, 563–576.

<sup>[2]</sup> B. Drahos, I. Lukes, É. Tóth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1975.

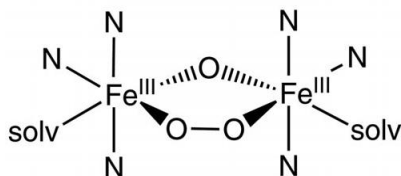
<sup>[3]</sup> M. G. Cersosimo, W. C. Koller, *Neuro Toxicol.*, **2006**, 27, 340-346.

**( $\mu$ -oxo)( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermedier reaktivitása CH, OH  
aktiválással és oxigén transzferrel járó reakciókban**

*Szavuly Miklós István, Kaizer József, Speier Gábor*

Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék, Veszprém  
e-mail: miklos\_szavuly@yahoo.com

A  $\text{Fe}^{\text{II}}[(\text{indH})(\text{MeCN})_3](\text{ClO}_4)_2$  komplexet 1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolin (indH) és  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  ekvimoláris reakciójával állítottuk elő, majd szerkezetét vizsgáltuk különböző spektroszkópiás és röntgen diffrakciós módszerekkel. A komplex hidrogén peroxiddal reagálva stabilis ( $\mu$ -oxo)( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermediert képez [1]. Hasonló szerkezetű két vasat tartalmazó intermedierek alakulnak ki a  $\text{O}_2$  aktiválása során az sMMO és az RNR metalloenzimek aktív centrumában is, így ezen komplexek szerkezeti modellként alkalmazhatóak a fent említett enzimekben.



( $\mu$ -oxo)( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermedier

Az intermedierek reaktivitását fenolok, szulfidok, alkoholok és különböző szénhidrogének oxidációs reakcióiban vizsgáltuk. Ezen rendszerek az RNR és sMMO enzimek funkcionális modelljeként írhatók le. Ezeknek a funkcionális és egyben szerkezeti modelleknek a célja az enzimek hatásmechanizmusának megismerése és feltérképezése.

[1] J. S. Pap, M. A. Cranswick, É. Balogh-Hergovich, G. Baráth, M. Giorgi, G. T. Rohde, J. Kaizer, G. Speier, L. Que Jr., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 22-23, 3858-3866.

**Köszönetnyilvánítás:** OTKA K108489.

**( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermediér reaktivitása CH, OH aktiválással és oxigén  
transzferrel járó reakciókban**

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

Pannon Egyetem, Szerves Kémiai Intézeti Tanszék, Veszprém

e-mail: nagyemoke2002@gmail.com

A bioszervetlen kémiai fontos területe a kémiának és a biológiának is, céljai közé tartozik olyan rendszerek/enzimmodellek kidolgozása, melyeknek katalitikus aktivitása és szelektivitása megegyezik az eredeti enzimmel.

Vizsgálataink során sMMO és RNR enzimekre dolgoztunk ki modelleket. A prekursor komplexeket nitrogén tartalmú heterociklusos ligandumok és Fe(II) sók reakciójával állítottuk elő [1].

A  $[\text{Fe}(\text{PBI})_3(\text{OTF})_2\text{H}_2\text{O}]$  komplexből hidrogén-peroxiddal in situ generáltuk a ( $\mu$ -1,2-peroxo)divas(III) intermediert és vizsgáltuk a reaktivitását fenolok, alkoholok és szulfidok oxidációs reakcióiban. Ezen reakciók tanulmányozása hozzájárul az sMMO és RNR enzimek hatásmechanizmusának megértéséhez.

[1] J. S. Pap, A. Draksharapu, M. Giorgi, W. R. Browne, J. Kaizer, G. Speier, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1326-1329.

Köszönetnyilvánítás: OTKA K108489

## Átmenetifém komplexekkel katalizált *para*-hidrogénezési reakciók vizes közegben

*Papp Gábor<sup>a</sup>, Horváth Henrietta<sup>a</sup>, Kathó Ágnes<sup>b</sup>, Joó Ferenc<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

<sup>b</sup> Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 10

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

A **Para-Hidrogén Indukált Polarizáció (PHIP)** alkalmazását katalitikus folyamatokban Bowers és Weitekamp írták le elsőként 1986-ban.[1,2] A *para*-hidrogén beépülésével a szubsztrátum molekulába skaláris csatoláson keresztül a polarizáció átterjed a megfelelő C-atomra – így annak intenzitása  $10^4$ - $10^5$ -szeresére nő a  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumban. Ezzel egyrészt lehetőség nyílik arra, hogy a nagyon kis koncentrációban (akár pikomol) megjelenő átmeneti állapotok/köztitermékek szerkezetét vizsgáljuk, a katalitikus folyamatok mechanizmusát tanulmányozzuk. Másrészt pedig a képződő, mágnesesen jelzett termékmolekulák alkalmassá válnak modern orvosdiagnosztikai (MRI) célokra.[3]

Korábbi kutatásaink során számos, telítetlen vegyületek hidrogénezésében aktív vízoldható Ru-, Rh-, Ir-komplexet vizsgáltunk, alkalmaztunk vizes- illetve vizes-szerves kétfázisú katalitikus folyamatokban. Ezekben a reakciókban hidrogén forrásként leggyakrabban molekuláris hidrogént használtunk. Amikor *para*- $\text{H}_2$ -nel végezzük a hidrogénezési reakciókat a termékek mágnesesen polarizálttá válnak, ennek megfelelően a  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumok megváltoznak, a polarizált jelek intenzitása sokszorosára nő.

[1] C.R. Bowers, D.P. Weitekamp *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2645-2648.

[2] C.R. Bowers, D.P. Weitekamp *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541-5542.

[3] E. Terreno, D. Delli Castelli, A. Viale, S. Aime *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3019-3042.

**Köszönetnyilvánítás:** A kutatás az OTKA (K 101372) és a Debreceni Egyetem belső kutatási pályázatának támogatásával valósult meg. P.G. köszönetét fejezi ki a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj Kuratóriumának a 2012/2015 időszakban megítélt támogatásért.

# **Konferencia résztvevői**





név	intézmény	e-mail	előadás
Arianna Maria Giani	Dipartimento di Scienza del Farmaco, Università del Piemonte Orientale „Amadeo Avogadro”	arianna.giani@pharm.unipmn.it	
Barczáné Buvári Ágnes	Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet	albuvari@chem.elte.hu	
Bányai István	Debreceni Egyetem, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék	banyai.istvan@science.unideb.hu	
Benkő Zoltán	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	zbenko@mail.bme.hu	<u>E14</u>
Bihari Zsolt	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	bihari.zsolt@science.unideb.hu	<u>E12</u>
Bolyog-Nagy Evelin	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	nagyevelin88@gmail.com	E7, <u>E8</u>
Botár Richárd	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	botar666@gmail.com	<u>E20</u>
Buglyó Péter	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	buglyo@science.unideb.hu	E11, E12
Csonka Róbert	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	rcsonka@almos.uni-pannon.hu	<u>E21</u>
Dávid Ágnes	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	david.agnes@science.unideb.hu	<u>E2</u>
Enyedy Éva Anna	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	enyedy@chem.u-szeged.hu	
Erdei Anikó	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	erdeianiko89@gmail.com	E17
Farkas Edit	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	farkasedit1989@gmail.com	<u>E3</u>
Farkas Etelka	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	efarkas@science.unideb.hu	
Fábián István	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	fabian.istvan@exchange.unideb.hu	
Forgács Attila	Dipartimento di Scienza del Farmaco, Università del Piemonte Orientale „Amadeo Avogadro”	attila.forgacs8@gmail.com	<u>E25</u>

## 49. Komplexkémiai Kollokvium

név	intézmény	e-mail	előadás
Gajda Tamás	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	gajda@chem.u-szeged.hu	E1, <u>E22</u>
Grenács Ágnes	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	grenacs.agnes@science.unideb.hu	E24
Gyurcsik Béla	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	gyurcsik@chem.u-szeged.hu	<u>MTA2</u> , E4
Horváth Henrietta	MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport	henrietta.horvath@science.unideb.hu	<u>E15</u> , E28
Jakusch Tamás	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	jakusch@chem.u-szeged.hu	
Jancsó Attila	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	jancso@chem.u-szeged.hu	E4, <u>E23</u>
Joó Ferenc	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	joo.ferenc@science.unideb.hu	E7, <u>E17</u> , E28
Kaizer József	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	kaizer@almos.vein.hu	E6, <u>E13</u> , E21, E26, E27
Kathó Ágnes	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	katho.agnes@science.unideb.hu	<u>MTA1</u> , E7, E8, <u>E15</u>
Kégl Tamás	MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport, Pécsi Tudományegyetem, Szervetlen Kémia Tanszék	tkegl@gamma.ttk.pte.hu	<u>E19</u>
Kiss Tamás	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	tkiss@chem.u-szeged.hu	
Kollár László	Pécsi Tudományegyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék	kollar@ttk.pte.hu	
Lakk-Bogáth Dóra	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	bogath.dora@gmail.com	<u>E6</u> , E13, E21
Lente Gábor	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	lenteg@science.unideb.hu	<u>E10</u>
Marozsán Natália	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	natalia.marozsan@gmail.com	E17
Matyuska Ferenc	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	matfer@chem.u-szeged.hu	<u>E1</u>
Mesterházy Edit	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	medit90@chem.u-szeged.hu	

név	intézmény	e-mail	előadás
Nagy Emőke	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	nagy_emoke2002@yahoo.com	<u>E27</u>
Nyulászi László	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	nyulaszi@mail.bme.hu	<u>E18</u>
Ősz Katalin	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	osz.katalin@science.unideb.hu	
Pap József Sándor	MTA Energiatudományi Kutatóközpont	pap.jozsef@energia.mta.hu	<u>E5</u>
Papp Gábor	MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport	papp.gabor@science.unideb.hu	E15, <u>E28</u>
Parajdi-Losonczi Péter László	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	parajdip@gmail.com	<u>E11</u>
Skodáné Földes Rita	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	skodane@almos.uni-pannon.hu	<u>E16</u>
Sóvágó Imre	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	sovago@science.unideb.hu	E2, E24
Speier Gábor	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	speier@almos.vein.hu	E6, E13, E21, E26, E27
Szávuly Miklós István	Pannon Egyetem, Szerves Kémia Intézeti Tanszék	miklos_szavuly@yahoo.com	<u>E26</u> , E27
Szekeres Levente István	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	slevente@chem.u-szeged.hu	E23
Szorcsik Attila	MTA-SZTE Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport	szorcsik@chem.u-szeged.hu	
Szunyogh Dániel Mihály	Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	szunyogh@chem.u-szeged.hu	<u>E4</u>
Tóth Imre	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	imre.toth@science.unideb.hu	E3, E25
Udvardy Antal	Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék	udvardya@yahoo.com	<u>E7</u> , E8
Valicsek Zsolt	Pannon Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék	valicsek@vegic.uni-pannon.hu	<u>E9</u>
Várnagy Katalin	Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék	varnagy.katalin@science.unideb.hu	E2, <u>E24</u>

