

58. Komplexxkémiai Kollokvium

Az MKE Komplexxkémiai Szakcsoportjának és
az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottságának
rendezvénye

2025. május 26 – 28., Balatonszárszó

MÁJUS 26., HÉTFŐ

**13.50 – 14.00 Gyurcsik Béla (az MKE Komplexkémiai Szakcsoportjának elnöke, SZTE):
Elnöki köszöntő, a Kollokvium megnyitása**

**KOLLÁR LÁSZLÓ PROFESSZOR, A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA RENDES TAGJA 70.
SZÜLETÉSNAPJA ALKALMÁBÓL RENDEZETT ELŐADÓÜLÉS**

14.00 – 15.30 Elnök: Lente Gábor (PTE)

14.00 – 14.10 Köszöntő

E01 14.10 – 14.30 Skodáné Földes Rita (PE): Homogénkatalitikus reakciók — egyszerű szubsztrátumoktól a szteroidokig

E02 14.30 – 14.50 Mika László Tamás (BME): Régi reakciók, új oldószerek

E03 14.50 – 15.10 Kégl Tamás (PTE): Fejezetek a katalitikus karbonilezés történetéből

E04 15.10 – 15.30 Takács Attila (PTE): Palládium-katalizált aminokarbonilezési reakció: egy hatékony módszer biológiai fontosságú amidok szelektív szintézisére

Szünet

MÁJUS 26., HÉTFŐ

Szünet**16.20 – 17.50 Elnök: Jakusch Tamás (SZTE)**

16.20 – 16.40 Udvardy Antal (DE): Ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerek előállítása kationos foszfa-urotropin származékkal **E05**

16.40 – 17.00 Czuna Alexandra (DE): NH_3BH_3 szerepe a vizes közegű homogén katalitikus hidrogéntárolásban **E06**

17.00 – 17.20 Kiss Eszter (DE): Önfertőtlenítő elektroszálhúzott polivinil-alkohol szövetek **E07**

Szünet**17.35 – 18.35 Elnök: Kutus Bence (SZTE)**

17.35 – 17.55 Török Patrik (PE): Szelektív metalloenzim-inspirált oxidációk **E06**

17.55 – 18.15 Török Dóra (DE): Szalán típusú vegyületek átmenetifémionokkal való kölcsönhatása **E09**

18.15 – 18.35 Kalmár József (DE): Funkcionalizált aerogélek Ag(I)-, Au(III)-, Pd(II) és Pt(IV)-vegyületek hatékony és szelektív megkötésére vizes oldatból **E10**

18.40 – 20.00 Vacsora

MÁJUS 27., KEDD

09.00 – 10.40 Elnök: Kalmár József (DE)

E11 09.00 – 09.20 Sipos Pál (SZTE): A vörösiszap (bauxit maradék) átalakítása termőföldre

E12 09.20 – 09.40 Samu-Zahorán Réka (SZTE): Szilikáttartalmú katoitok előállítása, jellemzése és semlegesítése

E13 09.40 – 10.00 Sajtos Gergő Zoltán (DE): Mn(II)-alapú MRI kontrasztanyag-jelöltek relaxivitásának finomhangolása makromolekuláris platformok segítségével

E14 10.00 – 10.20 Császár Zsófia (PE): Háromfogú PNN ligandumok Mn(I)-komplexeinek koordinációs kémiai és katalitikus vizsgálata

E15 10.20 – 10.40 Kis Máté Levente (SZTE): Versengés a monenzin kötőhelyeiért – újabb perspektívák

Szünet

11.10 – 12.50 Elnök: Lihi Norbert (DE)

E16 11.10 – 11.30 Kovács Nóra Ildikó (DE): Új, ambidentát piridinon-származékok szintézise és oldategyensúlyi vizsgálata fémorganikus $[(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ és $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kationokkal

E17 11.30 – 11.50 Gátszegi Gerda Tímea (SZTE): Vízben jól oldódó metilén-trimetil-ammónium-tioszemikarbazon réz(II)komplexek oldategyensúlyi vizsgálata és nanoformulálásuk

E18 11.50 – 12.10 Ahmed Jalil Al-Safi (DE): Novel, amino acid based hydroxy-pyridinone conjugates to obtain heterobimetallic complexes with anticancer potential

E19 12.10 – 12.30 Faareha Mazhar (DE): Investigation of tau(289-300) fragment as a metal-binding motif

E20 12.30 – 12.50 Gomaa E. Amer (DE): Coordination chemistry behaviour of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) with some native and phosphorylated tau protein peptides

12.50 – 14.00 Ebéd

MÁJUS 27., KEDD

FÉMKOMPLEXEK SZERKEZETI ÉS FUNKCIONÁLIS JELLEMZÉSE: EGYENSÚLY, KINETIKA ÉS ALKALMAZÁS
- A KOORDINÁCIÓS KÉMIAI MUNKABIZOTTSÁG ÜLÉSE

14.15 – 15.45 Elnök: Enyedy Éva Anna (SZTE) és Tircsó Gyula (DE)

14.15 – 14.25 Enyedy Éva Anna (a Koordinációs Kémiai Munkabizottság elnöke, SZTE):
Megnyitó

14.25 – 15.25 Jancsó Attila (SZTE): A tiol-fémion kölcsönhatás biokémiai folyamatokban:
cisztein tartalmú fehérjék és modellvegyületeik tiofil (fél)fémionokkal alkotott
komplexei - *MTA doktori értekezés anyagának előzetes bemutatója*

E21

15.25 – 15.45 Skodáné Földes Rita (PE): Ferrocéntartalmú heterociklusos vegyületek
szintézise és alkalmazása semleges molekulák és ionok elektrokémiai
detektálására

E22**Szünet**

16.15 – 17.40 Elnök: Enyedy Éva Anna (SZTE) és Tircsó Gyula (DE)

16.15 – 16.40 Enyedy Éva Anna (SZTE): Funkcionális fémkomplexek biospeciációja -
fókuszban a multidrog rezisztens rákos sejteken szelektíven ható vegyületek

E23

16.40 – 17.05 Abraham Estifanos Debretson (DE): Physico-chemical characterization of O-
pyclen based Gd(III) and Mn(II) complexes, bearing malonate pendants

E24

17.05 – 17.30 Bayar Dahman (DE): Equilibrium, formation and dissociation kinetic study of
Sc(OPC2A)⁺ and its mixed complexes

E25

17.30 – 17.40 Enyedy Éva Anna (SZTE) és Tircsó Gyula (DE): Elnöki és titkári zárszó

18.00 – 20.00 Vacsora

MÁJUS 28., SZERDA

09.00 – 10.40 Elnök: May Nóra Veronika (TTK)

- E26** 09.00 – 09.20 Dömötör Orsolya (SZTE): Multidrog rezisztens daganatokat célzó 8-hidroxi-kinolin-aminosav konjugátumok összehasonlító vizsgálata
- E27** 09.20 – 09.40 Kapus István (DE): Cu(II)-és Ga(III)-ionok komplexálására alkalmas ligandumok előállítása és koordinációs kémiai jellemzése diagnosztikai/teranosztikai alkalmazásokhoz
- E28** 09.40 – 10.00 Váradi Balázs (DE): Affitest alapú konjugátumok előállítása Tb(III)-izotópok diagnosztikai és terápiás alkalmazásaihoz
- E29** 10.00 – 10.20 Garda Zoltán (DE): Fluortartalmú vaskomplex mint lehetséges redox-érzékeny ¹⁹F MRI kontrasztanyag
- E30** 10.20 – 10.40 Fógel Benjámin (SZTE): Glutathion szerepe a cinkujj fehérjék védelmében Ag(I) ionokkal szemben

Szünet

11.10 – 12.50 Elnök: Dömötör Orsolya (SZTE)

- E31** 11.10 – 11.30 Bonczidai-Kelemen Dóra (DE): SOD aktivitás mérési módszerek NiSOD enzimmodellek esetén
- E32** 11.30 – 11.50 Vargáné Szalóki Dóra (DE): Antioxidáns benzo-kondenzált heterociklusok réz(II)-komplexei
- E33** 11.50 – 12.10 Vincze Bálint (PE): Aldehydegek Fe-katalizált H₂O₂-oxidációs reakciói
- E34** 12.10 – 12.30 Bukta Balázs József (DE): Au(III)-ionok megkötése vizes közegben rezorcinn-formaldehid-zselatin aerogélekkel
- E35** 12.30 – 12.50 Diószegi Róbert (DE): Antioxidáns tulajdonságú makrociklusos piridin származékok réz(II)-komplexei

12.50 – 12.55 Gyurcsik Béla (SZTE): Zárszó

12.55 – 14.00 Ebéd

Előadás-összefoglalók

Homogénkatalitikus reakciók — egyszerű szubsztrátumoktól a szteroidokig

Skodáné Földes Rita

Pannon Egyetem, Szerves Szintézis és Katalízis Kutatócsoport

e-mail: skodane.foldes.rita@mk.uni-pannon.hu

Közös kutatások Kollár László professzorral: áttekintés a veszprémi kezdetektől a későbbi együttműködésekig.

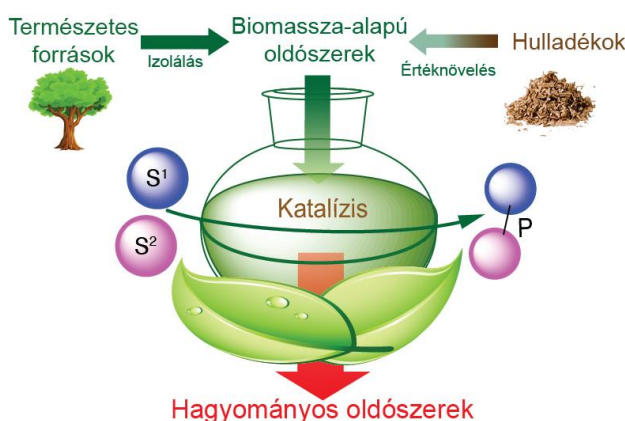
Régi reakciók, új oldószerek

Mika László Tamás

Budapesti műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki tanszék.

e-mail: laszlo.t.mika@edu.bme.hu

A mindennapi javainkat előállító vegyipar tevékenységének következtében évente mintegy 10–15 millió tonna oldószer kerül ki a környezetünkbe. Ennek jelentős hányada fosszilis eredetű, toxikus anyag, amelynek csökkentése nemcsak környezetvédelmi, hanem gazdasági kérdés is. A biomassza és a biomassza-alapú hulladékok átalakítást és értéknövelését célzó kutatások olyan alapmolekulák azonosításához vezettek, amelyek átvehetik a fosszilis eredetű anyagok vegyiparban betöltött szerepét.¹ Köztük több rendelkezik olyan előnyös fizikai–kémiai tulajdonságokkal, amelyek alapján olyan alternatív oldószerek lehetnek, melyek bevezetésével csökkenthető a nagymennyiségű segédanyagot alkalmazó finomkémiai- és gyógyszeripar környezetterhelése, valamint az egyes katalitikus eljárások biztonságosabban és környezetünkre kevésbé káros módon hajthatók végre.



Noha a legkézenfekvőbb megoldás a segédoldószer-mentes átalakítások megvalósítása,² a kémiai reakciók nagyrésze azonban igényel oldószert. A hagyományos fosszilis-eredetű oldószerek kiváltására a közelmúltban több ígéretes alternatív reakcióközeget olyan fontos ipari átalakításokba sikerült bevezetni, mint pl. hidroformilezési, karbonilezési³ és szelektív keresztkapcsolási reakciók. Az előadás az alternatív oldószerek vizsgálatának legújabb eredményeit és az oldószerválasztás legfrissebb kritériumait mutatja be sikeresen megvalósított katalitikus reakciókon keresztül.

Köszönetnyilvánítás: A szerző köszönettel tartozik az NKFIH FK 143197 számú projekt nyújtotta anyagi támogatásért.

¹ Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Németh, Á. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 505–613.

² Árvai, C.; Horváth, A. K.; Komka, K.; Mika, L. T. *Chem. Eng. J.* **2025**, *511*, 161550.

³ Árvai, C. & Mika, L. T. *Chin. J. Chem.* **2024**, *42*, 406–429.

Fejezetek a katalitikus karbonilezés történetéből

Kégl Tamás¹

¹ Pécsi Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék
e-mail: tkegl@gamma.ttk.pte.hu

Az előadás Kollár László akadémikus előtt tiszteleg; a vele közös, közel 35 éves munkám néhány eredményéből szemléz néhányat, a teljesség igénye nélkül. Ismertetésre kerülnek az ionos Pt-foszfin komplexek szerkezetének felderítésével kapcsolatos legkorábbi eredményeink, valamint néhány platina- és ródiumpatalizált hidroformilezésről szóló munkánk. Kiemelendő a platinakatalizált hidroformilezés mechanizmusának oldószerfüggése mely problémát csak a közelmúltban sikerült tisztáznunk. Az előadás másik fele a palládiumkatalizált keresztkapcsolási reakciókat célozza meg, továbbá az azokkal kapcsolatos koordinációs kémiai eredményeket. Röviden ismertetem a szubsztituált jódbenzolok terc-butil izocianid jelenlétében végbemenő reakcióját, melynek során amidinek és ketimin-amidinek keletkeznek. Ennél a reakciónál a legjobb tulajdonságokat felmutató katalizátort elektronszerkezeti megfontolások alapján terveztük meg. Végezetül a karbonilatív kapcsolási reakciókkal kapcsolatos néhány közös munkát mutatok be. A reakció mechanizmusának legnagyobb részét számításon úton feltérképeztük, azonban még mindig maradtak tisztázatlan részek, melyek röviden szintén ismertetésre kerülnek.

Palládium-katalizált aminokarbonilezési reakció: egy hatékony módszer biológiai fontosságú amidok szelektív szintézisére.

Sami Chniti¹, Nuray Uzunlu Ince¹, Pongrácz Péter¹, Kollár László^{1,2,3}, Takács Attila^{2,3}

¹ Pécsi Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

² Pécsi Tudományegyetem, Szenthágothai János Kutatóközpont

³ HUN-REN-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport

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

A palládium-katalizált aminokarbonilezés kitüntetett szerepe azzal magyarázható, hogy alkalmazása során olyan karbonsavamidok nagyhozamú, szelektív, egy lépéses szintézise is lehetővé válik, amelyek a „hagyományos” szintetikus kémia eszköztárának felhasználásával elérhetetlenek. A módszer jelentőségét növeli a reakciók során megjelenő melléktermékek minimális mennyisége, a nagy szelektivitás és az enyhe reakciókörülmények.

Pd(OAc)₂ prekursor és PPh₃ vagy Xantphos ligandum alkalmazásával *in situ* olyan aktív katalizátorrendszer alakítható ki, mely felhasználásával az amid szerkezeti részlet heteroaromás vázon is könnyen kiépíthető. Megfelelő reakciókörülmények megválasztásával megvalósítottuk a kinolin-váz funkcionálizálását, utat nyitva így a kinolin-6-glioxilamid, illetve *N*-szubsztituált pirrolo[3,4-*b*]kinolin-1,3-dion vegyületcsaládok újszerű szintéziséhez. 3-Jód-kromon aminokarbonilezési körülmények között megvalósított reakcióiban nemcsak a várt karbonsavamidokat állítottuk elő, hanem egy eddig nem ismert, gyűrű-felnyílási, majd ezt követő gyűrűzárást eredményező intramolekuláris ariloxikarbonilezési folyamatot írtunk le 3-as helyzetben funkcionálizált kromán-2,4-dionok szintézisére primer aminok jelenlétében.

Nemcsak a szubsztrátumok, hanem az alkalmazott nukleofilek körének kiterjesztése is könnyen megvalósítható a reakciókban, melyre a katalitikus ciklus során kialakuló palládium(II)-acil intermedier, mint kiváló acilező ágens teremt lehetőséget. Így bonyolultabb szerkezetű *N*-nukleofilek (pl. D/L-homoszerin lakton), vagy biológiai fontosságú alapvázal rendelkező aminok (pl. nortropin, nortropinon) is alkalmazhatóak reakciópartnerként. Kutatásink során számos *N*-acil-homoszerin lakton, illetve *N*-acil-nortropán származék szelektív szintézisét valósítottuk meg, mely eredmények bemutatása szintén az előadás részét képezi.

Köszönetnyilvánítás: This research in Hungary was founded by the University of Pécs of project O20_2024_PTE_RK/24.

Ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerek előállítása kationos foszfa-urotropin származékkal

Bara Gabriella, Czégéni Csilla Enikő, Bunda Szilva, Udvardy Antal, Papp Gábor

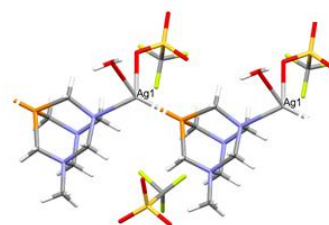
Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

e-mail: udvardya@unideb.hu

A koordinációs polimerek (CP) és a fémorganikus vázszerkezetek (MOF) napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak az anyagtudomány és a környezetvédelem területén is. Ezek az anyagok az átmenetifém-ionok és a többfunkciós szerves ligandumok révén háromdimenziós, jól definiált, gyakran üreges szerkezeteket alkotnak. Alkalmazhatjuk őket gázzállítóként vagy gázdetektorként, ígéretesek a célzott gyógyszeradagolásban, valamint a víztisztításban, felületfertőtlenítésben, antimikrobiális szerekként, de szelektív katalizátorai is lehetnek szerves átalakításoknak.¹

Ilyen többfunkciós ligandum lehet a vízdoldható 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (PTA) is. A PTA kisméretű alifás jellegű, bázisos foszfin, az urotropin (1,3,5,7-tetraazaadamantán) foszfor analógja, amely egy foszfor atom és a nitrogén atomok révén is kapcsolódhat az átmeneti fémekhez. Számos nemesfém-ionnal képzett komplexe hatékony katalizátora a vizes közegű hidrogénezésnek, a C-C kapcsolásoknak, a kismolekulák aktiválásának vagy a reverzibilis hidrogéntárolásnak.²

Az irodalomban több PTA tartalmú ezüst(I)-koordinációs polimert leírtak már, azonban a PTA-metil származéka esetében csak az $[Ag-(PTA-Me)(CF_3COO)_2]_n$ vegyület ismert³. Több ezüst(I)-PTA-Me tartalmú koordinációs polimert állítottunk elő $AgNO_3$ -tal vagy $AgCF_3SO_3$ -tal, illetve egyéb anionokkal. A koordinációs polimerek szerkezetét egykristály röntgendiffrakcióval meghatároztuk.



Az $[Ag_2-(PTA-Me)-(SO_3CF_3)_2]_n$ szerkezete

Köszönetnyilvánítás:

A kutatás az RRF-2.3.1-21-2022-00009 azonosítószámú, Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium megnevezésű projekt a Széchenyi Terv Plusz program keretében, az Európai Unió Helyreállítási és Ellenállóképességi Eszközének támogatásával valósult meg. Bara Gabriella köszöni a Debreceni Egyetem Tehetséggondozó Programjának (DETEP) támogatását.

¹ Yusuf V. F., Malek N. I., Kailasa S. K., *ACS Omega*, 2022, 7, 44507

² Udvardy A., Joó F., Kathó A., *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 438, 213871.

³ Zamisa S. J., Omondi B., *J. Coord. Chem.* 2016 69, 3043.

NH₃BH₃ szerepe a vizes közegű homogén katalitikus hidrogéntárolásban

Czuna Alexandra^{1,2}, Papp Gábor¹

¹ Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

² Debreceni Egyetem, Kémiai Tudományok Doktori Iskola

e-mail: czuna.alexandra@science.unideb.hu

A hidrogén, mint potenciális, alternatív energiavektor alkalmazhatóságának egyetlen korlátját jelenti a megfelelő módon történő tárolása, amelyre már számos módszert kidolgoztak a kutatók. A hidrogén tárolására a legkedvezőbb módszer, amikor kémiai kötésekben tároljuk, mivel az így kialakított rendszerek éveken át eltárolhatók és a szállíthatóságot is megkönnyítik.

Kutatócsoportunk aktív kutatásokat folytat a vizes közegű homogén katalitikus hidrogén tárolás területén különböző H₂-vektorok (HCOOH, NH₃BH₃) alkalmazásával. Korábbi kutatásaink során igazoltuk, hogy az általunk alkalmazott különböző átmenetifémek (Ir¹, Ru², Rh) foszfin komplexei kiválóan alkalmazhatóak a hangyasavban történő hidrogéntárolásra, de érdeklődésünket kiterjesztettük az ammónia-borán alkalmazhatóságának tanulmányozására.

Jelenlegi kutatásaink során az NH₃BH₃-ból történő hidrogén fejlesztést tanulmányoztuk átmenetifémek elsősorban Ir-, Ru-, Rh-, Pd-³, és Mn-komplexek alkalmazásával.

Kimutattuk, hogy a [RhCl(mtpms-Na)₃] (mtpms-Na= *meta*-monoszulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója) komplex aktívabbnak bizonyult a NH₃BH₃ dehidrogénezésében vizesközegben, mint a [{RuCl₂(mtpms-Na)₂]₂}, {[MnBr(CO)₅] + foszfinok} és a *cis,mer*-[IrH₂Cl(mtpms-Na)₃], amelyet legaktívabbnak találtuk a hangyasav bontásában. Vizsgáltuk továbbá a [Pd(QS)₂] (QS= nátrium-alizarinmonoszulfonát) által katalizált NH₃BH₃ bontást, de fémkiválást tapasztaltunk, ezért különböző foszfin ligandumokkal (PTA = 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán, mtpms-Na, mtppts-Na₃= *meta*-trisulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója) stabilizáltuk a katalizátor-rendszert. Legjobb eredményeket a [Pd(QS)₂] + mtppts-Na₃ „*in situ*” katalizátor vizes oldatával értünk el.

Összeségében az alkalmazott katalizátorok az NH₃BH₃ teljes mennyiségét elbontották viszonylag alacsony hőmérsékleten, amelyet ¹⁰B-NMR spektroszkópiával igazoltuk.

Köszönetnyilvánítás:

A kutatás az RRF-2.3.1-21-2022-00009 azonosítószámú, Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium megnevezésű projekt a Széchenyi Terv Plusz program keretében, az Európai Unió Helyreállítási és Ellenállóképességi Eszközének támogatásával valósult meg. A kutatás a “A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-KDP-2024 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Program – Kooperatív Doktori Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból Finanszírozott Szakmai Támogatásával Készült.”

¹ G. Papp, G. Ölveti, H. Horváth, Á. Kathó and F. Joó *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 14516-14519

² G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, and F. Joó *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10433-10435

³ A.V. Bulatov, E. N. Izakovich, L. N. Karklin', and M. L. Khidekel, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*, **1982**, *30* (9), 1667

Önfertőtlenítő elektroszálhúzott polivinil-alkohol szövetek

Kiss Eszter^{1,3}, Szabó Mária^{1,2,3}, Fábíán István^{1,2}

¹Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen, Egyetem tér 1., Magyarország, 4032

²HUN-REN-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport, Debreceni Egyetem, Debrecen, Egyetem tér 1., Magyarország, 4032

³Premed Pharma Kft., Budaörs, Magyarország, 2040

e-mail: kiss.eszter@science.unideb.hu

Jelen korunk egyik legnagyobb problémája az antimikrobiális rezisztencia kialakulása és növekedése. A kórokozók, például baktériumok vagy vírusok elpusztítása egyre jelentősebb kihívást jelent a gyógyászatban.^{1,2} A klór-dioxid (ClO₂) gáz halmazállapotú oxidálószer, jó vízoldható, fertőtlenítőszerként leginkább vízkezelésben és élelmiszeriparban használják. A klór-dioxid figyelemre méltó áthatoló képességgel rendelkezik, amely lehetővé teszi nehezen elérhető területek fertőtlenítését. Emellett a baktériumok és vírusok már olyan kis ClO₂-koncentrációra érzékenyek, amely az emberi vagy állati sejtekre még nem jelentenek káros hatást.³ *Electrospinning* módszerrel különböző kémiai összetételű polimer szálak állíthatók elő változatos formában. A biokompatibilis polimerek humán gyógyászati célú felhasználásának jelentős korlátja, hogy csak steril körülmények között alkalmazhatók. A hagyományos sterilizációs eljárások nem alkalmasak ezen anyagok fertőtlenítésére, mivel porózus szerkezetük belső felülete nem hozzáférhető, illetve ezek a folyamatok megváltoztathatják a polimerek fizikai-kémiai tulajdonságait.

Kutatómunkánk során olyan elektroszálhúzott szöveteket állítottunk elő, amik a ClO₂ prekursoraként kloritont tartalmaznak és ezek hosszú távú stabilitását vizsgáltuk, hogy fertőtlenítő tulajdonságai alapján potenciálisan alkalmas anyagot fejlesszünk ki sebkezelésre. A pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült felvételek azt mutatják, hogy egységes porózus szerkezetek alakulnak ki a szálhúzás során. Az előállított anyagok kloritium-tartalmát ionkromatográfiával, míg a bomlási reakció során képződő klór-dioxidot gázkromatográfiával határoztuk meg.

Köszönetnyilvánítás: Az anyagi forrásért köszönetet mondok az NKFIH OTKA K-139140 számú pályázatnak. A C1775385 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg. Köszönjük az anyagi támogatást a Premed Pharma Kft.-nek.

¹ Messler, S.; Klare, I.; Wappler, F.; Werner, G.; Ligges, U.; Sakka, S. G.; Mattner, F.; *JHI*, **2019**, 101(3), 264-271.

² McDonnell, G.; Russell, A.D. *Clin Microbiol Rev*, **1999**, 12(1), 147-79.

³ Noszticzius, Z., Wittmann, M., Kály-Kullai, K., Szegedi, J., *PLoS One*, **2013**, 8(11), e79157.

Szelektív metalloenzim-inspirált oxidációk

Török Patrik¹, Vincze Bálint¹, Dr. Kaizer József¹

¹ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Bioszerves és Biokoordinációs Kémia Kutatócsoport

e-mail: torok.patrik@phd.uni-pannon.hu, kaizer.jozsef@mk.uni-pannon.hu

Az aktív centrumukban átmentifémet tartalmazó metalloenzimek nagyrészt fordul elő a μ -peroxo-Fe^{III}-intermedierek, vagy a különböző Fe^{III}-adduktok. Ezen intermedierek a legtöbbször csak prekursorai az aktív oxidálószerként funkcionáló magas vegyértékű Fe^{IV}-oxo, Fe^V-oxo intermediereknek. Azonban egyre több olyan enzimet fedeznek fel, amelyekben az említett intermedierek maguk látják el az oxidálószer szerepét. Ilyen enzim például a cianobakteriális aldehid deformiláz oxigenáz enzim, amely a hosszúszenlácú zsíraldehidek deformilezését katalizálja. Ezen intermedierek reaktivitása azonban még kevésbé vizsgált. A reaktív részecskék aktivitását számos módon befolyásolhatjuk, például a szerkezetük módosításával, különböző elektronküldő vagy -szívó tulajdonságú koligandumok segítségével, vagy a központi fématomok oxidációs állapotának megváltoztatásával. Munkám során 5 különböző ligandum segítségével állítottam elő Fe(II) prekuzot komplexeket, amelyekből H₂O₂ segítségével *in situ* generáltam a μ -peroxo-Fe^{III}-intermediereket, valamint PhIO segítségével a Fe^{III}-jodozil adduktokat. Vizsgáltam a könnyen lecserélhető CH₃CN ligandum helyettesítését és annak reaktivásra gyakorolt hatását, különböző egyfogú

N-donoratommal rendelkező koligandumokkal. Az ekvatoriális ligandumok szerkezetre gyakorolt hatását a spektrális és redoxi sajátságok megváltozásán keresztül vizsgáltam. A szerkezet és a reaktivitás közötti kapcsolatot biotázó rendszerek kidolgozásával jellemeztem. A reakciókinetikai mérések eredményei alapján az alkalmazott koligandumok a központi fématom elektronellátottságán keresztül befolyásolják az intermedierek reaktivitását. A vizsgált rendszerekben sikerült a nukleofil karakterű μ -peroxo-Fe^{III}-intermediert elektrofil karakterűvé változtatni. Valamint sikerült bizonyítani, hogy a reakciókban a Fe^{III}-jodozil adduktok az aktív oxidálószer.

Köszönetnyilvánítás: Az Innovációs és Technológiai Minisztérium OTKA K142212, és Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjainak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Szalán típusú vegyületek átmenetifémionokkal való kölcsönhatása

Török Dóra Viktória¹, Kállay Csilla¹, Bunda Szilvia², Lihi Norbert¹, May Nóra Veronika³, Papp Gábor²

¹ Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

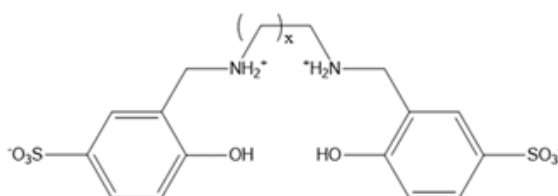
² Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

³ HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

e-mail: torokdoraviktoria@gmail.com

Az N₂O₂-típusú ligandumok meghatározó szerepet töltenek be a modern koordinációs kémia fejlődésében, az új típusú fémkomplex-katalizátorok fejlesztésében, valamint a gyógyszerkémia területén is jelentős figyelmet élveznek. Származékaikat egyre gyakrabban alkalmazzák a gyógyszerkutatásban, mivel számos tanulmány igazolta daganatellenes és citotoxikus hatásukat, így potenciálisan alkalmazhatóak in vitro és in vivo vizsgálatokhoz is.

Kutatásunk során új, vízdékony, szalán-típusú N₂O₂-donor ligandumokat (szulfosalánokat) szintetizáltunk, és ezek koordinációs viselkedését vizsgáltuk réz(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-ionok jelenlétében^{1,2}. Ezen kívül tanulmányoztuk a ligandumok védőhatását a peptidek fémionok által katalizált oxidációjával szemben. Külön figyelmet fordítottunk a ligandumok szerkezetének és a létrejövő fémkomplexek stabilitásának vizsgálatára, különösen arra, hogy a donoratomok közötti híd hosszának növelése miként befolyásolja a fémionmegkötő-képességet, illetve a peptidek oxidációjával szembeni védőhatását. A vizsgálatokhoz pH-potenciometriát, UV-Vis spektrofotometriát, ESR-spektroszkópiát és HPLC-technikát alkalmaztunk.



ábra: A vizsgált vegyületek szerkezete. x = 1: EtHSS, x = 2: PrHSS, x = 3: BuHSS, x = 4: PentHSS, x = 5: HexHSS

Köszönetnyilvánítás:

A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-1 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

A „Megújuló Energiák Nemzeti Laboratóriuma” című, RRF-2.3.1-21-2022-00009 számú projekt a Széchenyi Terv Plusz program keretében, az Európai Unió Helyreállítási és Ellenállóképességi Eszközének támogatásával valósult meg.

¹ Sz. Bunda, N. V. May, D. Bonczidai-Kelemen, A. Udvardy, H. Y. Vincent Ching, K. Nys, M. Samanipour, S. Van Doorslaer, F. Joó, N. Lihi, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 11259–11272.

² N. Lihi, Sz. Bunda, A. Udvardy, F. Joó, *J. Inorg. Biochem.* 2020, 203, 1-7.

Antioxidáns tulajdonságú makrociklusos piridin származékok réz(II)-komplexei

Diószegi Róbert^{1,2}, May Nóra Veronika³, Fábrián István^{1,2}, Lihi Norbert^{1,2}

¹ Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, Debrecen

² HUN-REN-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport, Debrecen

³ Természettudományi Kutatóközpont, Magyar Kutatási Hálózat (HUN-REN), Budapest
e-mail: dioszegi.robort@science.unideb.hu

A molekuláris oxigén metabolizmusa során keletkező szuperoxid-anion oxigénre és hidrogén-peroxidra történő lebontásáért a szuperoxid-dizmutáz (SOD) enzim felelős.¹ Az enzim hiánya, ezáltal a szuperoxid anion megnövekedett koncentrációja oxidatív stresszt idézhet elő, amely hozzájárulhat a DNS károsodásához, a sejthalálhoz, illetve a daganatos sejtek kialakulásához.² Munkánk során olyan új makrociklusos SOD mimetikumokat állítottunk elő, amelynél az előzőekben vizsgált piridin alapvázú, kettő hisztidin aminosavat tartalmazó (PydiHis) vegyületet zártuk gyűrűbe piridin-2,6-dimetilén (PydiHisPy), valamint bután-1,4-diil (PydiHisBut) csoportokkal. Ezen ligandumok réz(II)ionokkal való komplexképződését vizsgáltuk pH-potenciometriás és spektroszkópai (UV-Vis, MS, CD és ESR) módszerekkel. A Cu(II)-PydiHis, Cu(II)-PydiHisPy és Cu(II)-PydiHisBut rendszerek fémionra számolt látszólagos stabilitási állandók alapján a makrociklusos komplexek kisebb stabilitással rendelkeznek a nyíltláncú komplexhez képest fiziológiás pH-n. A réz(II)-komplexek SOD aktivitásait a xantin/xantin-oxidáz/NBT, illetve szekvenciális stopped-flow módszerekkel vizsgáltuk. Habár a makrociklusos rendszerek stabilitása fiziológiás pH-n kisebb az előzőleg vizsgált Cu(II)-PydiHis rendszerhez képest, mégis egy nagyságrenddel nagyobb SOD aktivitással rendelkeznek.

Köszönetnyilvánítás: A szerzők köszönetet mondanak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (OTKA-K-139140). A munka a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíjának, a Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-3-II kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból, továbbá a DE Tudományos Kutatási Alap (DETKA) Áthidaló Alap Pályázatából finanszírozott szakmai támogatásával készült.

¹ J. N. Moloney, T. G. Cotter, *Semin. Cell Biol.*, **2018**, 80, 50-64.

² Y. Sheng, I. A. Abreu, D. E. Cabelli, M. J. Maroney, A.-F. Miller, M. Teixeira, J. S. Valentine, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 3854-3918.

A vörösiszap (bauxit maradék) átalakítása termőfölddé

*Kutus Bence, Szabados Márton, Papp Judit, Samu-Zahorán Réka, Kása Eszter, Szabó Yvette,
Halasi Ilona, Kovács Izabella, Sipos Pál*

Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék, Anyag- és Oldatszerkezeti
Kutatócsoport

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

Magyarországon a „vörösiszap” szóról sokaknak a devecseri és kolontári 2010-es katasztrófa jut először az eszébe. A tragédiát követően, érthető módon, a legkevésbé azon gondolkodnánk el, hogy a vörösiszapot, az alumíniumgyártás melléktermékét esetleg fel is lehetne használni valamire. Pedig hasznosítására számos kísérlet történt már, inkább kevesebb, mint több sikerrel. Ezért mára hatalmas méretekben halmozódott fel a Földön, becslések szerint 4 milliárd tonna a teljes mennyiség - ebből pl. több mint 600 Kheopsz piramist lehetne építeni. Az SZTE TTIK Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoportja a Dubaiban működő El Taweelah alumínium gyártól azt a felkérést kapta, hogy kísérletezzen ki egy olyan módszert, amivel a gyárban képződő évi mintegy 3 millió tonna (!) maró hatású, erősen lúgos, közel szárazra szűrt vörösiszapot (pontosabb nevén bauxit maradékot) hatékonyan és tartósan semlegesíteni lehet, amit ezt követően megfelelő adalékolással termőfölddé tudnának alakítani. Hatalmas értéke lenne ennek a túlnyomó részben sivataggal borított Dubaiban, ahová a legnagyobb mennyiségben tengeri úton importált termék éppen a termőföld! A kutatások nemzetközi együttműködésen (Emirates Global Alumínium, Dubai – University of Queensland, Ausztrália – SZTE, Magyarország) alapulnak. Az előadásban szeretném bemutatni, hogy hogyan járult hozzá kutatócsoportunk a vörösiszap alapú „turba” (arabul تَرْبَة, vagyis „termőföld”) előállításához, amelyet ma már félüzemi körülmények között termelnek a dubai gyárban.

Köszönetnyilvánítás: Köszönjük az Emirates Global Aluminium vállalatnak, hogy a kutatást támogatja.

Szilikáttartalmú katoitok előállítása, jellemzése és semlegesítése

Samu-Zahorán Réka¹, Sipos Pál¹, Kutus Bence¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

e-mail: zahoran.reka@szte.hu

A vörösiszap kiömlése hatalmas károkat okozott 2010-ben Magyarországon,¹ további felhasználási célokra való alkalmazása a mai napig megoldatlan probléma. Ráadásul a világ különböző alumínium-gyártó vállalatai 1 tonna timföld előállítása során átlagosan másfél tonna, a vörösiszapot is magába foglaló, erősen lúgos (pH~11.3) bauxit maradékot termelnek.² Az Emirates Global Aluminium (EGA) célkitűzése, hogy ezt a veszélyes ipari mellékterméket átalakítsák a növények számára is megfelelő termőtalajjá. Ehhez első lépésként a pH csökkentése szükséges, amihez elengedhetetlen a vörösiszapban lévő, lúgosságot okozó szilárd fázisok semlegesítési reakcióinak ismerete.

E célból kutatócsoportunkban a 2–20 %-ban jelenlévő katoit komponensek semlegesítését vizsgálta. Ez a hidrogrosszulár sorozat $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ nagy hidroxidion-tartalmú ($x > 1,5$) tagjait és a szilikátcsoportot nem tartalmazó trikálcium-aluminát-hexahidrátot (TCA, $x = 3$) jelenti. Öt különböző összetételű anyagot szintetizáltunk és a $(\text{SiO}_4) \leftrightarrow (\text{OH})_4$ csere hatását a szilárd fázis szerkezetére XRD, TG-MS, FT-IR és szilárd NMR módszerekkel vizsgáltuk. A szilikáttartalom beépülésével párhuzamosan hidroxí-szodalit ($\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4) \cdot 2\text{NaOH} \cdot 2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$) képződött melléktermékként. A sósavas semlegesítést potenciometriás titrálással, valamint „batch” módszerrel (ami az egyes savmennyiségekhez tartozó, egyedi minták összeállítását jelenti) tanulmányoztuk az 1–12 pH-tartományban. Megfigyeltük, hogy a beépült szilikátcsoport mennyiségének növelésével egyre kisebb hozzáadott savmennyiségekkel érhető el a semleges pH, ami a melléktermékként jelenlévő, a katoitoknál kevesebb savat fogyasztó hidroxí-szodalit növekvő mennyiségének tulajdonítható. A folyamat megértéséhez a „batch” mérésekhez tartozó szuszpenzió oldatfázisait ICP-MS-sel, a szilárd fázisokat XRD, FT-IR, Raman-spektroszkópiával vizsgáltuk. A semlegesítés során kalcit és alumínium-hidroxid is képződését is megfigyeltük, ugyanakkor a TCA semlegesítése során átmeneti fázisként megjelenő, kloridionokat tartalmazó réteges kettős hidroxid képződése nem következett be, sósav helyett feleslegben hozzáadott NaCl esetén sem.

Köszönetnyilvánítás: A kutatás pénzügyi támogatásáért köszönetet mondunk az Emirates Global Aluminium vállalatnak.

¹ https://hu.wikipedia.org/wiki/Ajkai_v%C3%B6r%C3%B6siszap-katasztr%C3%B3fa

² <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11000430>

Mn(II)-alapú MRI kontrasztanyag-jelöltek relaxivitásának finomhangolása makromolekuláris platformok segítségével

Sajtos Gergő Zoltán^{1,3}, Gogolák Réka Anna¹, Novák Levente¹, Bányai István¹, Váradi Balázs¹,
Nagy Tibor², Tircsó Gyula¹

¹ Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

² Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék

³ Debreceni Egyetem, Kémia Tudományok Doktori Iskola

e-mail: sajtos.gergo@science.unideb.hu

Az MRI kontrasztanyagok relaxivitásának növelése lehetőséget biztosít arra, hogy a szervezet (vese, máj, stb.) terhelését minimalizáljuk a vizsgálat során, hiszen így a beadott kontrasztanyag mennyisége csökkenthető. Ennek egy lehetséges módja, hogy a komplexeket bifunkciós ligandumok (BFL) segítségével makromolekulákhoz kapcsoljuk, ami a relaxitás növekedését eredményezi.

A PAMAM dendrimerek monodiszperz, jól karakterizálható, és széles mérettartományt, ill. végcsoport-típust kínáló származékok, melyek Gd(III)-alapú kontrasztanyag irányába történő fejlesztéséről már található információ az irodalomban¹. A Mn(II)-alapú származékokkal azonban kisebb toxicitás és eltérő relaxációs profil (pl. vízcseresebesség, T_1/T_2 arány) érhető el.

A Mn(II)-ion komplexálására BFL-ként való alkalmazáshoz a korábban kutatócsoportunk által kipróbált és publikált² 3,9-PC2ABn^{COOH} ill. 3,9-PC2ABn^{NO2} kelátorokat választottuk és részletesen megvizsgáltuk utóbbinak a fizikokémiai tulajdonságait (ligandum bázicitása, és Mn(II)-komplex stabilitása, inertsége, és relaxivitása). Az acetátcsoportokon *terc*-butil-észterként védett 3,9-PC2ABn^{COOH} származékot HBTU kapcsolószerrel, HOBt aktív észteren keresztül kapcsoltuk a PAMAM G5 dendrimer amino végcsoportjaihoz DMSO oldószerben. A kapcsolt termékről TFA oldószerben eltávolítottuk a védőcsoportokat, majd a kapott konjugátumból [Mn(NTA)]⁻ feleslegével végzett transzkelációs reakció segítségével készítettük el a Mn(II)-komplexet. A termékeket RP-HPLC-s, ill. ultraszűrési módszerrel tisztítottuk, és MALDI-TOF MS, ¹H és ¹³C NMR, SEC, és ICP-OES technikákkal jellemeztük. Jelenleg a makromolekuláris komplex relaxivitásának a meghatározása folyik, és tervezünk a dendrimer Mn(II)-komplexéről NMRD adatokat is gyűjteni, valamint vizsgálni a Zn(II)-ionnal 6,0-s pH-n, 37 °C-on lejátszódó cserereakció (transzmetalláció) sebességét.

Köszönetnyilvánítás: A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-3-I-DE-431 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A kutatást a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-134694 sz. pályázata is támogatta.

¹ L. H. Bryant, A. Frank és mtsai., *J. Magn. Reson. Imaging* **1999**, *9*, 348–352.

² Váradi B., Tircsó Gy. és mtsai., *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4734–4745.

Háromfogú PNN ligandumok Mn(I)-komplexeinek koordinációs kémiai és katalitikus vizsgálata

Császár Zsófia¹, Nagy Márta¹, Kovács Margit², Bényei Attila³, Bakos József¹, Farkas Gergely¹

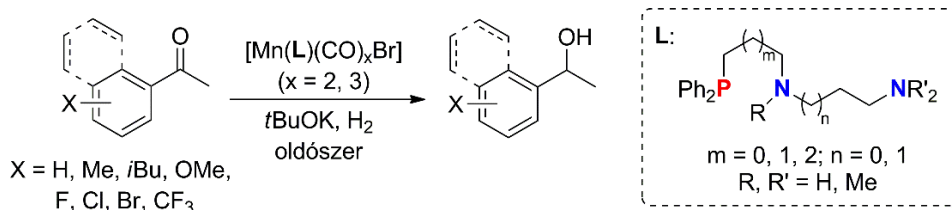
¹ Pannon Egyetem, Szerves Kémiai Szintézis és Katalízis Kutatócsoport

² Pannon Egyetem, NMR laboratórium

³ Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

e-mail: csaszar.zsofia@mk.uni-pannon.hu

Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kapnak az olyan szerves kémiai szintézisek, melyek környezettudatos módon, a fenntartható és zöld kémia alapelveit szem előtt tartva valósíthatók meg. Ennek köszönhetően olyan nagy hatékonyságú katalitikus rendszerek fejlesztése került előtérbe, melyek kidolgozása könnyen hozzáférhető, alacsony toxicitású vegyületekből és költséghatékony módon hajtható végre. E követelményeknek eleget tesznek a földkéregben nagy mennyiségben megtalálható, olcsó nem-nemesfémek (pl. mangán), melyeket egyszerűen előállítható, háromfogú ligandumokkal (pl. foszfin-diamin) kombinálva környezettudatos megoldást kaphatunk nagy hozzáadott értékű vegyületek katalitikus szintézisére.¹²



Munkánk során eltérő lánchosszúságú foszfin-diamin (PNN) típusú katalizátor-módosító ligandumokat állítottunk elő egy egyszerű, kétlépéses szintetikus eljárás segítségével. Az új vegyületek koordinációs tulajdonságait Mn(I)-komplexeiken keresztül tanulmányoztuk NMR és IR spektroszkópia, röntgenkristallográfia, illetve kvantumkémiai számítások segítségével. A fémkomplexeiket aromás ketonok hidrogénezési reakciójában alkalmaztuk, mely folyamatokban a katalizátorok rendkívül aktívnak bizonyultak.

Köszönetnyilvánítás: A kutatás a Kulturális és Innovációs Minisztérium 2024-2.1.1-EKÖP kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával, illetve a TKP2021-NKTA-21 számú, valamint az RRF-2.3.1-21-2022-00009 azonosító számú, Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium megnevezésű projekt támogatásával valósult meg.

¹ Schlichter, P.; Werlé, C. *Synthesis* **2022**, 54, 517.

² Zubar, V.; Lichtenberger, N.; Schelwies, M.; Oeser, T.; Hashmi, A. S. K.; Schaub, T. *ChemCatChem*, **2022**, 14, e202101443

Versengés a monenzin kötőhelyeiért – újabb perspektívák

Kis Máté Levente¹, Ivayla Pantcheva², Gyurcsik Béla¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

² Sofia University, St. Kliment Ohridski, Department of Analytical Chemistry

e-mail: kis.mate.levente@chem.u-szeged.hu

A monenzin A ionofór egy természetes poliéter típusú antibiotikum, melynek kvázi gyűrűs szerkezetét a molekula két végén elhelyezkedő alkoholos hidroxil, és karboxil(át) funkciók csoportok között kialakuló hidrogénkötés stabilizálja. A molekula a külső felülete az ott elhelyezkedő alkilcsoportoknak köszönhetően lipofil, míg a belső ürege az oxigén donoratomoknak köszönhetően hidrofil jellegű, és ott kötött vízmolekula található. Az egyértékű kationok ezt a vízmolekulát helyettesítve a monenzin A belső üregében jutnak át a sejtmembránon, felborítva a baktériumsejtek fémionháztartását, ami sejthalált idéz elő.

A monenzin A szénláncát 26 szénatom alkotja, melyből 17 királis. Emiatt a cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia különösen alkalmas a komplexképződés tanulmányozására. Amíg az egyszerűen pozitív töltésű ionokkal alkotott komplexek kristályszerkezete hasonló, addig a metanolban mért UVCD spektrumok alakja és intenzitása jelentős eltéréseket mutatott¹. Az elméleti számítások ezt a fémionok elektronjainak részvételével magyarázták a kiralitást hordozó elektronátmenetekben. A kristályszerkezetekben megfigyelhető, hogy az üregben kötött víz vagy egyértékű fémion többszörös kölcsönhatást alakít ki a Monenzin A ligandummal. Ezért joggal feltételezhető, hogy az így kötött ionok, molekulák maguk is királissá válnak. Emiatt különösen izgalmas tanulmányozni, hogy mi történik akkor, ha egy lényegesen más típusú molekula kötődhet az üregbe.

A ligandum kétszeresen pozitív töltésű fémionokkal ML és ML₂ komplexeket alkotott, úgy, hogy a fémionok a ligandum terminális donorcsoportjaihoz, valamint az üregben található vízmolekulákhoz kötődtek^{2,3}. A Cu(II) komplexek látható fény hullámhossz tartományában mért CD spektrumainak mátrix rang analízise alapján a rendszer jellemzéséhez szükséges komplexek minimális száma háromnak adódott. Ugyanakkor ammónia jelenlétében a képződő királis Cu(II)-komplexek száma a legegyszerűbb rendszerben is legalább négynek bizonyult – ami egyértelműen mutatja, hogy az ammónia nem vonja el a Cu(II)-t a Monenzin A közeléből. Kísérleteinkkel arra próbáltunk meg választ kapni, hogy vajon az ammónia milyen módon befolyásolja a komplexképződést?

Köszönetnyilvánítás: Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap (No.: 150330).

¹Nedzhib A., Kessler J., Bouř P., Gyurcsik B., Pantcheva I., *Chirality*, **2016**, *28*, 420-428.

²I. Pantcheva, A. Nedzhib, L. Antonov, B. Gyurcsik, P. Dorkov, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, **505**, 119481.

³M.L. Kis, B. Hajdu, P. Dorkov, I. Pantcheva, B. Gyurcsik, *Inorganics*, 2023, **11**, 334.

Új, ambidentát piridinon-származékok szintézise és oldategyensúlyi vizsgálata fémorganikus $[(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ és $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kationokkal

Kovács Nóra Ildikó, Katona Csaba, Virágos Tibor, Szalai Mátyás, Fejes Krisztián, Juhos Réka, Kacsir István, Farkas Etelka, Buglyó Péter

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: nora.kovacs@science.unideb.hu

A daganatos szövetek rosszul fejlett érhalózata alacsonyabb oxigénkoncentrációt eredményez az egészséges sejtekhez képest, ami ígéretes célpontot kínál a nagyobb szelektivitású kemoterápiás készítmények számára. A kialakuló hipoxiás környezet elősegítheti a megfelelő redoxpotenciállal rendelkező inert Co(III)-komplexek szelektív redukcióját, ami a bioaktív molekularész felszabadulásához vezet. Amennyiben a komplexálandó ligandum ambidentát tulajdonságokkal rendelkezik, alkalmas lehet egy második, bizonyítottan rákellenes hatású fémion megkötésére is¹.

A Co(III)-komplexek megfelelő redoxpotenciálja 4N+2O donoratom-készletet tartalmazó ligandumok jelenlétében érhető el. Korábbi kutatások kimutatták, hogy a komplexek redox- és komplexképzési tulajdonságai finomhangolhatók a 4N donoratomot tartalmazó ligandum aromás vagy alifás jellege, valamint a 2O donoratomot tartalmazó ligandum funkcionalitásának megváltoztatásával^{2,3,4}.

Munkánk során új, ambidentát hidroxipiridinon-konjugátumok szintézisét és azok fémionmegkötésének részletesebb vizsgálatát tűztük ki célul. A szintézis során módosítottuk az ambidentát ligandumok N,N-kelát kialakítására képes végét. Így piridint, pirrolt, imidazolt vagy kinolin heteroaromás gyűrűt tartalmazó ligandumokat állítottunk elő és vizsgáltuk az N-donoratom pozíciójának hatását a komplexképződésre (5- vagy 6-tagú kelát gyűrű kialakulására)⁵.

Továbbá módosításokat végeztünk a hidroxipiridinon és a heteroaromás gyűrű közötti alifás lánc hosszán is, és vizsgáltuk, hogy ez hogyan befolyásolja az $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}]^{2+}$ vagy $[(\eta^6\text{-p-cim})\text{Ru}]^{2+}$ ionokkal való kölcsönhatásukat.

Köszönetnyilvánítás: A munka az OTKA (K146656) anyagi támogatásával készült.

¹ M.D. Hall, T.W. Failes, N. Yamamoto, T.W. Hambley, *Dalton Trans.*, **2007**, 3983-3990.

² T.W. Failes, T.W. Hambley, *Dalton Trans.*, **2006**, 1895.

³ B.J. Kim, T.W. Hambley, N.S. Bryce, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2135.

⁴ P. Buglyó, I. Kacsir, M. Kozsup, I. Nagy, S. Nagy, A.C. Bényei, É. Kovács, E. Farkas, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 472, 234.

⁵ S. Nagy, A. Ozsváth, A.C. Bényei, E. Farkas, P. Buglyó, *Molecules*, **2021**, 26, 3586.

Vízben jól oldódó metilén-trimetil-ammónium-tioszemikarbazon réz(II)komplexek oldategyensúlyi vizsgálata és nanoformulálásuk

Gátszegi Gerda T.¹, Miljan N. M. Milunovic², Dömötör Orsolya¹, May Nóra V.³, Nové Márta⁴, Spengler Gabriella⁴, Csapó Edit,^{5,6} Vladimir B. Arion², Enyedy Éva A.¹

¹ SZTE, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

² University of Vienna, Institute of Inorganic Chemistry

³ HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont, Szerkezetkutató Központ

⁴ SZTE, SZAOK, Orvosi Mikrobiológiai Intézet

⁵ SZTE, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

⁶ MTA-SZTE Lendület Nemesfém Nanoszerkezetek Kutatócsoport

e-mail: gatszegi.gerda@gmail.com

A tioszemikarbazonok (TSK-ok) és fémkomplexeik fontos vegyületcsoportot jelentenek rákellenes, antibakteriális és vírusellenes aktivitásuk miatt¹. A TSK-ok vízben való oldhatósága gyakran erősen korlátozott, ami akadályozza az *in vivo* tesztelésüket, így a tovább fejlesztésük egyik célja a vízben való oldhatóságuk növelése. Ugyanakkor a hatékonyabb célba juttatáshoz szükség lehet különféle hordozórendszerek alkalmazására. A hordozórendszerek egy csoportját a kolloid mérettartományú részecskék képzik, melyek közül igen elterjedtek a különböző fehérjékkel stabilizált arany nanoklaszterek (Au NCs)².

Előadásomban négy metilén-trimetil-ammóniumcsoportot tartalmazó α -N-piridil-tioszemikarbazon és azok fémkomplexeinek jellemzését mutatom be, melyek közül három esetben a piridin-nitrogénhez képest szomszédos, míg egy esetben a távoli pozícióban található ezen funkciócsoport, amely növeli a vízben való oldhatóságukat és lehetővé teszi a szerves kation transzporterekkel való kölcsönhatásukat is. Vizsgáltuk a ligandumok és fémkomplexeik oldategyensúlyi- és redoxi tulajdonságait. Ezt követően az *in vitro* citotoxikus hatás alapján kiválasztottuk a két legaktívabb réz(II)komplexet és vizsgáltuk azok kölcsönhatását humán szérum albuminnal (HSA) stabilizált Au NCs-vel. Az eredményeink rávilágítottak arra, hogy a réz(II)komplexek stabilitása jelentősen befolyásolja az Au NCs-vel történő hatóanyag-hordozás megvalósíthatóságát.

Köszönetnyilvánítás: NKFIH: TKP-2021-EGA-32

¹ M.S. More, P.G. Joshi, Y.K. Mishra, P.K. Khanna, Mater. Today Chem. **2019**, 14, 100195.

² D.S. Franciscato, T.A. Matias, J. Shinohara, J.M. Gonçalves, N.P. Coelho, C.S. Fernandes, E.A. Basso, H.S. Nakatani, K. Araki, H.E. Toma, V.R. de Souza, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **2018**, 204, 174–179.

Novel, amino acid based hydroxy-pyridinone conjugates to obtain heterobimetallic complexes with anticancer potential

Ahmed Jalil Al-Safi, István Kacsir, Nóra Ildikó Kovács, Péter Buglyó

Department of Inorganic & Analytical Chemistry, University of Debrecen, Egyetem tér 1, 4032, Debrecen, Hungary

e-mail: ahmed.jalil@science.unideb.hu

Hypoxia has features that play important role in tumors cells. Due to this feature, the hypoxia-activated prodrugs are compounds designed to selectively target tumor cells. These compounds can be releasing cytotoxic agents by reduction of cobalt(III) complexes to Co(II) oxidation state in low-oxygen environments. Therefore, these complexes can be designed to form labile Co(II) species, resulting in hypoxia-selective anticancer activity¹. Platinum (Pt) anticancer drugs have been used to treat various cancers. However, they have a poor selectivity and high toxicity towards normal cells and may cause chemoresistance. Therefore, the researchers have been searching for novel metallo-anticancers with Pt group metals.

During our work recently we synthesized novel, ambidentate ligands using different protected amino acids such as Me-Cys-Fmoc-OH, Met-Fmoc-OH, Bn-Cys-Fmoc-OH and Fmoc-His(Trityl)-OH) and a hydroxy-pyridinone unit via connecting them with a chain of different length. While the amino acid part can provide with an (N,S) or (N,N) chelate for the platinum group metal, the pyridinone entity is expected to bind the Co(III) ion. The synthesized ligands were characterized using a variety of analytical techniques, including pH-metry, NMR, and MS². We have also carried out potentiometric titrations with organorhodium and –ruthenium ions to explore the metal binding capabilities of the ligands and the donor atom preference of the metal ions³. These results can provide useful information for the planned synthesis of the heterobimetallic complexes in the solid state. This contribution will summarize our recent results in this field.

Acknowledgements: This research was supported by the National Research, Development and Innovation Office of Hungary (OTKA-146656).

¹ A. K. Renfrew, E. S. O'Neill, T. W. Hambley, *E. J. New., Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 375, 221.

² T. B. Tran, E. Sipos, A. C. Bényei, S. Nagy, I. Lekli, P. Buglyó, *Molecules*, **2024**, 29, 5967.

³ A. Ozsvath, R. Diószegi, A. C. Bényei, P. Buglyó, *Dalton, Trans.*, **2020**, 49, 9254.

Investigation of tau(289-300) fragment as a metal-binding motif

Faareha Mazhar, Noémi Piskolti, Katalin Várnagy

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen

email: faareha.mazhar@science.unideb.hu

Taupathies including Alzheimer's disease (AD) are a group of neurodegenerative disorders and its development is associated with the accumulation of extracellular amyloid- β plaques and hyperphosphorylated tau protein leading to the formation of intracellular neurofibrillary tangles¹. The metal dyshomeostasis results in an increase in concentration of zinc, iron and copper in neuron leading to conformational changes and aggregation of tau protein². Tau binds metal ions mostly through 2 cysteine or 12 histidine residues present in its sequence, which are the most common metal binding sites³.

For further elucidation of these binding sites we investigated the tau fragment with Cys 291 and His 299 (tau 289-300; Ac-SKCGSKDNIKHN-NH₂) in the sequence. In addition to this, tau fragments containing only Cys 291 (tau 288-293; Ac-QSKCGS-NH₂ and tau 289-292; Ac-SKCG-NH₂) and only His 299 (tau 292-301, Ac-GSKDNIKHVP-NH₂ and its asparagine mutant at position 300) were synthesized and their coordination and electrochemical properties were studied.

The pH potentiometric titrations of Ni(II) complexes of these ligands showed that on increase in pH, for Cys containing fragments (tau(289-292) and tau(288-293)), [NiLH₂] complexes form as a major species where the Ni²⁺ ion is coordinatively saturated at all four sites by thiol group and 3 deprotonated amide N as [N⁻,N⁻,N⁻,S⁻]. The study of Ni²⁺ and Cu²⁺ complexes of His containing ligands (tau(292-301)) depicted a four-coordinated complex as major species, in which metal ions are coordinated by the histidine imidazole N and 3 amide N. The data also inferred mutation of an uncoordinated amino acid, Val to Asn has no significant effect on binding mode of metal ions to tau fragment. These results were supported by the UV-vis and circular dichroism spectroscopic studies. The UV-vis and CD curves of Ni(II) complexes showed a clear shoulder peak characteristic of Ni-S binding in fragments containing Cys, which was not observed in only His, concluding that if Cys is present in sequence, it takes part in coordination with Ni(II). Their stability constants showed that peptide containing both His and Cys are more stable than peptides with only His, indicating that Cys is a preferred binding site for Ni(II).

Acknowledgement: The research was supported by the University of Debrecen Program for Scientific Publication and the University of Debrecen Scientific Research Bridging Fund (DETKA).

¹ Kastal, Z.; Balabán, A.; Vida, S.; Kállay, C.; Nagy, L.; Várnagy, K.; Sóvágó, I. *Molecules*, **2024**, *29*, 2171.

² Iqbal, K.; Liu, F.; Gong, C. X. *Nature reviews neurology*, **2016**, *12*, 15-27.

³ Busche, M. A.; Hyman, B. T. *Nature neuroscience*, **2020**, *23*, 1183-1193.

Coordination Chemistry Behaviour of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) with Some Native and Phosphorylated Tau Protein Peptides

Gomaa E. Amer^{1, 2}, Katalin Várnagy¹

¹ Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen, Egyetem tér 1, H-4032, Debrecen, Hungary

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Damanhour University, Damanhour 22511, Egypt

email: gomaa.kotb@science.unideb.hu

Taupathies are a major form of neurodegenerative disorders, of which Alzheimer's disease is the best known and most common. It has a big association with the accumulation of hyperphosphorylated tau protein in the form of neurofibrillary tangles¹. Tau protein plays an important role in the stabilization of microtubules of the nervous cell. The interaction between the metal ion and protein fragments may also play an important role in the accumulation process, but the exact mechanism of these accumulation processes still not satisfactorily clear².

The specific phosphorylation of Serine262 and Serine356 in tau protein by MARK kinase enzymes have been described to decrease the microtubule binding affinity of tau protein for microtubules. The phosphorylation of this protein is associated with the destabilization of the tau microtubule complex and the assembly of tau protein into toxic aggregates and metal ions have a significant impact on this process³.

In our work, we synthesized tau(262-270): Ac-STENLKHQP-NH₂ peptide by solid phase peptide synthesizer, we studied the coordination chemistry behaviour of this peptide with three metal ions [Cu(II), Ni(II) and Zn(II)] and also the loner peptide sequence tau(258-270) Ac-SKIGSTENLKHQP-NH₂. In order to clearly see the impact of phosphorylation of serine on the complex formation process, we also studied the coordination chemistry behaviour of its serine phosphorylated versions with the same metal ions. The complex formation process of all peptides were thoroughly described. In case of all these peptides, histidyl residues are anchoring groups which are responsible for coordinating to the metal ion and further amide nitrogen atoms are also bond in the basic solution.

In this presentation will be shown how the phosphorylation of serine in different positions affects the stability and coordination of metal complexes of peptides.

Acknowledgement: The research was supported by the University of Debrecen Program for Scientific Publication and the University of Debrecen Scientific Research Bridging Fund (DETKA). The PhD student Gomaa E. Amer is funded by the Stipendium Hungaricum Scholarship under the joint executive program between Egypt and Hungary.

¹ Kyriakou, D.; Bletsas, E.; Moussis, V.; Deligiannakis, Y.; Malandrinos G. *Dalton Transactions* **2023**, 52(1), 58-69.

² Lukács, M.; Szunyog, G.; Grenács, A.; Lihi, N.; Kállay, C.; Di Natale, G.; Várnagy, K. *ChemPlusChem* **2019**, 84(11), 1697-1708.

³ Biernat, J.; Gustke, N.; Drewes, G.; Mandelkow, E. M.; Mandelkow, E. *Neuron* **1993**, 11(1), 153-163.

A tiol-fémion kölcsönhatás biokémiai folyamatokban: cisztein tartalmú fehérjék és modellvegyületeik tiofil (fél)fémionokkal alkotott komplexei

Jancsó Attila

Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

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

Az élő szervezetek életfolyamataiban esszenciális jelentőségű fémion homeosztázis magába foglal minden olyan folyamatot, mely biztosítja, hogy a megfelelő fémionok megfelelő időben, megfelelő koncentrációban legyenek a megfelelő helyen. Ezekben a szabályzó, transzfer (uptake, efflux vagy sejten belüli), transzport, raktározó vagy transzformációs (pl. redox állapot megváltozása, metiláció) folyamatokban a fémionok – a sejtek kismolekulái mellett – a legtöbb esetben fehérjékhez, azok alkalmas donorcsoportjai által kialakított kötőhelyekhez kapcsolódnak. Ugyanez elmondható a biokémiai funkcióik betöltésével kapcsolatban is, melyekben a fehérjékkel történő kölcsönhatásuk ugyancsak alapvető szerepet játszik, legalábbis a funkciók döntő többségében. Noha a periódusos rendszer fémes vagy félfémes elemei, illetve azok vizes oldatbeli formái kis hányadának van ismert biológiai szerepe, nagyszámú további félfém és fémion toxikus hatása ismert, mely tervezett módon akár gyógyászati/terápiás céllal is felhasználható. A toxicitás és/vagy a terápiás folyamat mechanizmusában szintén meghatározó ezen fél(fémionok) fehérjék általi koordinációja. Az ismert biológiai hatással bíró fémionok mérete, töltése (felületi töltéssűrűsége), továbbá vizes oldatbeli stabilis formáik között jelentősek az eltérések, így az egyes fémionok által preferált ligandumok (donorcsoportok) és koordinációs környezet (koordinációs szám, geometria és kötőhelyüreg mérete) is nagyon különbözőek lehetnek. Az ún. 'soft' (lágy) és 'borderline' (átmeneti) kategóriába eső (fél)fémionok koordinációs környezetének kialakításában jellemző a cisztein aminosav oldallánci tiol(át)csoportjának részvétele. Sőt, nagyszámú olyan metalloprotein, ill. fehérje-fémionkötőhely ismert, melyekben kizárólag cisztein egységek oldallánci koordinálják a megkötődő fémionokat (pl. metallothioneinek, Fe^{II}/Fe^{III}-rubredoxin, Cu^I-dajkafehérje (Atx1) illetve Cu^I-transzportfehérje (ATP7B), 4-Cys cinkujj motívumok (pl. Acetyl-CoA Carboxylase) stb.). A fehérjék működése szempontjából alapvető jelentősége van a kötőhely fémionaffinitásának, a kialakuló koordinációs környezet geometriájának, a kötőhely flexibilitásának, továbbá a fémionkötőhely koordinációs dinamikai viszonyainak. Ezek mind hozzájárulnak ahhoz, hogy a fehérjefunkció a megfelelő fémionnal megvalósulhasson, és megfelelő szelektivitása legyen az adott fémionra.

A több ciszteint tartalmazó fémionkötőhelyek és különböző esszenciális vagy toxikus fémionok kölcsönhatásának vizsgálata 2009-ben került kutatásaim fókuszába, s a témában azóta született eredményeimből összeállítandó doktori dolgozatom tervezett téziseit mutatom be előadásomban.

Ferrocéntartalmú heterociklusos vegyületek szintézise és alkalmazása semleges molekulák és ionok elektrokémiai detektálására

Váradai Márk¹, Keszei Soma József,² Gazsi Mátyás József,¹ Skodáné Földes Rita¹

¹ Pannon Egyetem, szerves Kémiai szintézis és Katalízis Kutatócsoport

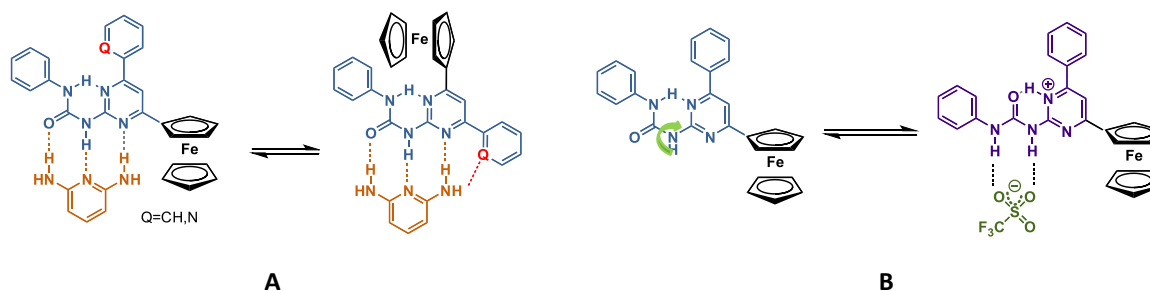
² HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

e-mail: skodane.foldes.rita@mk.uni-pannon.hu

A ferrocént stabilitása és jól karakterizálható egy elektronos oxidációja alkalmassá teszi arra, hogy elektrokémiai szenzorok építőelemeként szolgáljon. A ferrocénszármazékok redox sajátosságait nem csak a ciklopentadién gyűrűkhöz kovalens kötással kapcsolódó szubsztituensek, hanem az utóbbiakkal másodlagos kötések kialakító vendég molekulák/ionok is erősen befolyásolják. A gazda-vendég kapcsolat létrejöttét így a ferrocén molekularészlet képes közvetíteni egy elektródhoz, amely mérhető elektrokémiai választ ad.

Az elmúlt években többféle módszert is kidolgoztunk ferrocéntartalmú ureido- és aminopirimidin-származékok előállítására és vizsgáltuk a termékek komplexképző sajátosságait. A hidrogénkötések kialakítására alkalmas, akceptor-donor-akceptor (ADA) csoportokkal rendelkező ureidopirimidin egység DAD mintázatú vendégmolekulákat képes megkötni,¹ a karbamid molekularészlet pedig erős savak anionjainak detektálását teszi lehetővé.² Legutóbbi eredményeink szerint 2-aminopirimidin molekularészletet tartalmazó terpiridin analogonok kiváló komplexképzőnek bizonyultak különböző fémionok esetében.

A gazdamolekulák és komplexeik pontos szerkezetét NMR vizsgálatokkal derítettük fel, az eredményeket kvantumkémiai számításokkal is alátámasztottuk. A komplexképzést UV-Vis spektroszkópiai és elektrokémiai mérésekkel (CV, LSV) követtük nyomon.



Komplexképzés 2,6-diaminopridinnel (A) és trifluormetánszulfonsavval (B)

Köszönetnyilvánítás: Köszönjük az NKFIH támogatását (ADVANCED 149644).

¹ Keszei S. J., Balogh Sz., Fehér Cs., Nagy L., Tumanov N., Wouters J., Lendvay Gy., Skoda-Földes R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4095.

² Váradai M., Keszei S.J., Gömörly Á., Kovács M., Kégl T., Fodor L., Skoda-Földes R., *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 13552.

Funkcionális fémkomplexek biospeciációja - fókuszban a multidrog rezisztens rákos sejteken szelektíven ható vegyületek

Enyedy Éva A.¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

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

Az új kemoterápiás gyógyszerhatóanyagok kifejlesztésének célja a mellékhatások mérséklése, valamint hatékonyság megőrzése a multidrog rezisztencia (MDR) kialakulása esetén is. Az MTA-SZTE Lendület Funkcionális Fémkomplexek Kutatócsoport a támogatási időszak alatt (2019-24) rákellenes vegyületek és fémkomplexeik fejlesztésével foglalkozott, különös tekintettel oldategyensúlyi folyamataikra, farmakokinetikai viselkedésükben és a hatásmechanizmusukban szerepet játszó fizikai-kémiai tulajdonságaikra. A célunk szerkezet-tulajdonság-hatás összefüggések feltárása volt. Sikeresen fejlesztettünk félszendvics organoródiom-, organoruténium- és rézkomplexet, melyek közül kiemelkednek a vízben jól oldódó 8-hidroxi-kinolin-alapú Mannich bázisok és a humán rákos 3D szferoidokon is hatásos szalicilaldehid-tioszemikarbazon-ösztron hibridek komplexei. Többek között rámutattunk arra, hogy a tioszemikarbazonok különböző típusú metilezése jelentős mértékben befolyásolja a rézkomplexeik stabilitását és redoxi tulajdonságait, és ezáltal a hatásmechanizmusukat. Oldategyensúlyi adataink számos esetben hozzájárultak a biológiai hatás, ill. a rezisztencia mechanizmusának feltérképezéséhez mind a választott 8-hidroxi-kinolin-, mind a tioszemikarbazon vegyületcsaládok esetén. Összefüggést találtunk a vizsgált 8-hidroxi-kinolinok proton disszociációs állandói és a multidrog rezisztens sejteken mért citotoxicitásuk között. Ezek az eredmények megalapozták a kutatómunka folytatását, a 8-hidroxi-kinolinok szerkezetének és fizikai-kémiai tulajdonságainak finomhangolása irányába, amelyhez Szakács Gergellyel (Medical University of Vienna, Institute of Cancer Research) közösen nemzetközi együttműködési pályázatot is elnyertünk (ANN 149481).

Előadásomban szeretném megmutatni a Lendület pályázat legfontosabbnak ítélt eredményeit, és a multidrog rezisztens rákos sejteken szelektíven ható kétfogú ligandumokkal és organoródiom-komplexeikkel kapcsolatosan eddigi tapasztalatainkat.

Köszönetnyilvánítás: Lendület program (LP2019-6/2019) és ANN 149481 (2025-29, NKFIH). Köszönet illeti a kutatócsoport korábbi és jelenlegi tagjait és az együttműködő partnereinket.

Physico-chemical characterization of O-pyclen based Gd(III) and Mn(II) complexes, bearing malonate pendants:

Abraham Estifanos Debretsion,^{1,2} Szilvia Bunda,^{1} Norbert Lihi,^{3*} Agnès Pallier,⁴ Éva Tóth⁴ and Ferenc Krisztián Kálmán^{1*}*

¹⁾ Department of Physical Chemistry, University of Debrecen, H-4032 Debrecen, Egyetem tér 1., Hungary. ²⁾ Doctoral School of Chemistry, University of Debrecen, Egyetem tér 1, H-4010 Debrecen, Hungary (Stipendium Hungaricum Program). ³⁾ HUN-REN–UD Mechanisms of Complex Homogeneous and Heterogeneous Chemical Reactions Research Group, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen, H-4032 Debrecen, Egyetem tér 1, Hungary. ⁴⁾ Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, Université d'Orléans, rue Charles Sadron, 45071 Orléans, Cedex 2, France.

email: debretsion.abraham@science.unideb.hu

For the last three decades, intensive research has been conducted to synthesize rigidified ligands for Gd(III) complexation to produce MRI contrast agent candidates with high thermodynamic stability and inertness. In this work, we report the macrocyclic ligand H₄OPDMA, whose Gd(III) complex has high thermodynamic stability and inertness as well as exhibits a relaxation enhancement effect similar to that of the frequently used MRI contrast agents [Gd(DTPA)]²⁻ and [Gd(DOTA)]⁻ complexes. Our results show that the conditional stability of the [Gd(OPDMA)]⁻ (pGd = 14.8) calculated under physiological conditions, is comparable to that of [Gd(DTPA)]²⁻ (pGd = 15.6) and higher than those were reported for [Gd(AAZTA)]⁻ and [Gd(PCTA)] chelates (pGdAAZTA = 13.4 and pGdPCTA = 13.1). The [Gd(OPDMA)]⁻ complex is exceptionally inert, with a dissociation half-life of 3.2 years at 37 °C and pH = 7.4. The complex, which contain one water molecule (q = 1) bears a high water exchange rate (k_{ex298} = 73(12) × 10⁶ s⁻¹). The fast exchange rate is attributed to the high steric compression around the water binding site. DFT calculations also revealed that the Gd(III) ion is coordinated in this complex, while one carboxylate group remains uncoordinated. The mono-malonate derivative of the o-pyclen ligand, designed as [Mn(OPMMA)], was synthesized following promising results with the analogous Gd complex, [Gd(OPDMA)]⁻. However, the stability of [Mn(OPMMA)] is significantly lower, with its logK_{MnL} value being 3 and 7 orders of magnitude less than those of [Mn(OPC2A)] and [Mn(3,9-PC2A)], respectively, and its pMn value also over two orders of magnitude lower. Inertness studies using Cu²⁺ as a scavenger showed that [Mn(OPMMA)] dissociates too quickly, prompting the use of the stopped-flow method; results confirmed that its kinetic stability is much lower than the reference complexes. Despite this, [Mn(OPMMA)] shows slightly higher relaxivity, attributed to its asymmetric and more open structure.

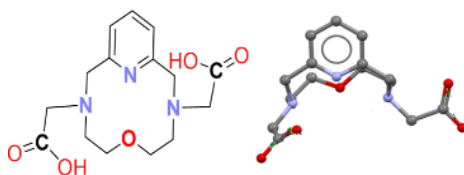
Equilibrium, formation and dissociation kinetic study of Sc(OPC2A)⁺ and its mixed complexes

B. Dahman,¹ L. Risolo,² D. Szücs,¹ G. Tircsó,¹ I. Bányai,¹ M. Botta² and I. Tóth¹

¹ Department of Physical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Debrecen, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1. Hungary.

² Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, Viale T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy
email: bayar.wahab@science.unideb.hu

Macrocyclic ligands are widely used in biomedical fields, owing to their high thermodynamic stability and kinetic inertness.¹ In this study we investigate the Sc(III)-(OPC2A)-F system. The performance of the six-dentate O-containing pyclene derivative is very good in terms of most important criteria for potential human applications, including both ⁴⁴Sc or ¹⁸F PET imaging and ⁴⁴Sc/⁴⁷Sc as theranostic pair. Multinuclear NMR (¹H, ¹³C, ¹⁹F, and ⁴⁵Sc), pH-potentiometry, UV-Vis and ESI-MS were used for chemical characterization, followed by a radiolabeling study.



The Sc(OPC2A)⁺ complex is suitable stable ($\log K_{\text{Sc(OPC2A)}} = 16.72(8)$), the formation reaction is slow in very acidic medium passing through an “out-of-cage” intermediate, but suitable fast in neutral solution. The complex is outstanding inert in acidic conditions: the decomplexation follows a $k_{\text{obs}} = k_1 [\text{H}^+] + k_2 [\text{H}^+]^2$ rate law, half time in 1 M HCl is 0.37 h and unmeasurable long at neutral pH. The parent complex acts as fluoride carrier, the Sc(OPC2A)F mixed complex is remarkably stable, $\log K_{\text{Sc(OPC2A)F}} = 4.54(4)$ and moderately inert against F⁻ exchange with $k_{\text{d}}^{298} = 16.5 \text{ s}^{-1}$; activation parameters are: $\Delta H^\ddagger = 78 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 42 \pm 4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger^{298} = 66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The [⁴⁴Sc]ScOPC2A forms at 95 °C within 10 minutes but requires purification. The complex remains stable in rat blood serum for at least 4 hours and exhibits high resistance against transmetalation and transchelation processes. These findings support our conclusion: OPC2A is an excellent ligand platform for Sc(III) complexation, and it is strongly recommended for further in vivo studies.

Acknowledgements: The project was granted by the Hungarian National Research Development and Innovation Office (NKFIH K-134694) and supported by Program for Scientific Publication of University of Debrecen. B.D. is grateful for STIPENDIUM HUNGARICUM SCHOLARSHIP and for a visiting grant of Università del Piemonte Orientale (Alessandria).

¹ T. Csupász, D. Szücs, et al. *Molecules* **2022**, 27(2), 371.

Multidrog rezisztens daganatokat célzó 8-hidroxi-kinolin-aminosav konjugátumok összehasonlító vizsgálata

Dömötör Orsolya¹, Pivarcsik Tamás¹, Özvegy-Laczka Csilla², Hetényi Anasztázia³, Martinek Tamás³,
Szatmári István⁴, Szakács Gergely⁵, Borics Attila⁶, Enyedy Éva Anna²

¹ Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

² Természettudományi Kutatóközpont, Molekuláris Élettudományi Intézet

³ Szegedi Tudományegyetem, Orvosi Vegytani Intézet

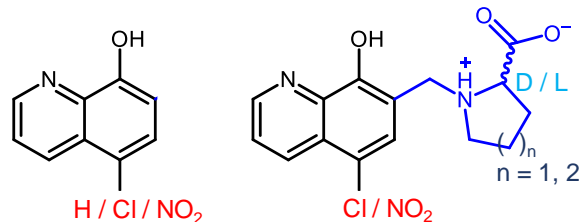
⁴ Szegedi Tudományegyetem, Gyógyszerkémiai Intézet

⁵ Medical University of Vienna, Center for Cancer Research

⁶ Szegedi Biológiai Kutatóközpont, Biomolekuláris Szerkezet és Farmakológia Laboratórium

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

Jelentős igény mutatkozik a multidrog-rezisztens (MDR) daganatok ellen hatékony szerek kifejlesztésére. Az elmúlt években több olyan 8-hidroxi-kinolin (HQ) Mannich-bázis vegyületet fejlesztettünk ki, amelyek toxicitása bizonyos MDR rákos sejteken nem csökken, hanem fokozódik. Ezen HQ vegyületek MDR szelektivitása és sejten belüli vaskomplex képzésük között egyértelmű kapcsolatot mutattunk ki korábban.^{1,2} Jelen munkánkban átfogó adatokkal szolgálunk a D/L-5-klór- vagy 5-nitro-szubsztituált 7-((homo)prolin-1-il-metil)kinolin-8-ol vegyületek citotoxicitásáról MDR és érzékeny (szülői) méhsarkóma rákos sejteken. Emellett vizsgáljuk oldatkémiai tulajdonságaikat, a humán szérum albuminhoz való kötődésüket és a sejtes transzportfolyamatokat befolyásoló szerves aniontranszporterekre (OATP1B1 és OATP2B1) gyakorolt gátló hatásukat. Az összehasonlításhoz a nem MDR szelektív HQ-t és 5-klór ill. 5-nitro származékait is bevontuk. A HSA-kötődést ultraszűrés valamint UV-látható-, fluoreszcencia-, cirkuláris dichroizmus- és saturation transfer difference (STD) NMR spektroszkópiák segítségével jellemeztük. Az OATP1B1 és OATP2B1 transzporterek gátlását *in vitro* módszerrel és molekuláris dokkolást alkalmazva is vizsgáltuk.



Köszönetnyilvánítás: NKFIH ANN 149481, K 138518, K 143124, TKP-EGA-32, FWF 10.55776/PIN1280424

¹ Cserepes M. et al. *Cancer Res.*, **2020**, 80, 663–674.

² Pape V.F.S. et al. *Cancers*, **2021**, 13, 154.

Cu(II)-és Ga(III)-ionok komplexálására alkalmas ligandumok előállítása és koordinációs kémiai jellemzése diagnosztikai/teranosztikai alkalmazásokhoz

Kapus István^{1,2}, Fodor Máttyás^{1,3}, Brezovcsik Károly³, Szikra Péter Dezső⁴, Szűcs Dániel⁴, Fekete Anikó⁴, Trencsényi György⁴, Szűcs Zoltán⁴, Tircsó Gyula²

¹ Debreceni Egyetem, Kémiai Tudományok Doktori Iskola, Debrecen

² Debreceni Egyetem, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék, Debrecen

³ ATOMKI, Radiokémiai Laboratórium, HUN-REN Nukleáris Kutatóintézet, Debrecen

⁴ Debreceni Egyetem, ÁOK, Orvosi Képző Intézet, Nukleáris Medicina Tanszék, Debrecen

e-mail: kapus.istvan@science.unideb.hu

Az elmúlt 20 év során a molekuláris képalkotás értékes technikának bizonyult számos területen, de különösen a rákkutatás tekintetében. Az olyan nukleáris technikák, mint a pozitronemissziós tomográfia (PET) kiemelkedő szerepet játszik ebben, hiszen a technika rendkívül nagy érzékenységének köszönhetően szinte korlátlan mélységben hatol be a biológiai szövetekbe, így kvantitatív adatokat szolgáltatnak a radioaktívan jelölt gyógyszerek farmakokinetikai tulajdonságairól.^{1,2} A PET diagnosztika során többnyire a ¹⁸F, ⁶⁴Cu⁽¹⁾, ⁶⁸Ga⁽²⁾, ⁸⁹Zr és ¹²⁴I pozitront kibocsátó radioizotópokat alkalmazzák. A réznek számos izotópja létezik, amelyek közül a ⁶⁰Cu, ⁶¹Cu, ⁶²Cu és ⁶⁴Cu izotópokat egyre nagyobb érdeklődés övezi diagnosztikai alkalmazásokra, míg ⁶⁴Cu és ⁶⁷Cu izotópokat terápiás megközelítésekre használják manapság. Kutatómunkám során megállapítást nyert, hogy a 6-PCOX vegyület termodinamikailag kiemelkedő stabilitású komplexet képez Cu(II)-fémionokkal (log $K=28,87$, ami olyan nagy, hogy a CuL 3M sósavas oldatban már kvantitatíve képződik). A nagy stabilitást kihasználva vizsgáltuk ezen, valamint a kutatómunkám során előállított szerkezetileg hasonló 3-PCOX, 3-OPCOX, 3-BCOX ligandumok ⁶¹Cu radioizotóppal való jelölését, optimaltunk a jelölés hozamára hatással lévő paramétereket és vizsgáltuk a Cu(II)-radiokelátok inertségét is. A 6-PCOX ligandum szerkezetét egy bifunkciós származék szerkezetébe is beépítettük. Ezen túl, az irodalomban ismert, a Ga(III)-ion 8-hidroxikinolinnal alkotott trisz komplexsze, amely luminoeszccens is, így a megfelelő galliumizotópok keverékét alkalmazva az optikai, illetve a PET bimodális képalkotás lehetősége is a látótérbe került. Ezért indokoltnak láttuk a 3-PCOX, a 6-PCOX, a 3-OPCOX és a 3-BCOX ligandumok Ga(III)-ionnal, valamint a ⁶⁸Ga izotóppal való kölcsönhatását is megvizsgálni. Az előadás ezen eredményeket fogja bemutatni.

Köszönetnyilvánítás: A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-0 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A kutatást a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-134694 sz. pályázata is támogatta.

¹ Csupász, T. et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9(6), 1217–1223.

² Wang, X. et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, 58(4), 2275–2285.

Affitest alapú konjugátumok előállítás Tb(III)-izotópok diagnosztikai és terápiás alkalmazásaihoz

Váradi Balázs^{1,2,3}, Fodor Mátyás,^{2,3} Brezovcsik Károly,³ Szűcs Zoltán,³ Tircsó Gyula¹

¹ Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

² Debreceni Egyetem, Kémia Tudományok Doktori Iskola

³ HUN-REN Atommagkutató Intézet

e-mail: varadi.balazs@science.unideb.hu

A terbiium különösen ígéretes elem a nukleáris medicina számára, mivel többféle radioizotópja is rendelkezésre áll, amelyek alkalmazhatóak alfa-sugárzású (¹⁴⁹Tb), béta-sugárzású (¹⁶¹Tb), Auger-elektron terápiára (¹⁶¹Tb), valamint SPECT (¹⁵⁵Tb) és PET (¹⁵²Tb) képalkotásra.¹ Emellett a stabil ¹⁵⁹Tb izotóp fluoreszcens tulajdonságainak köszönhetően a megfelelő antennával rendelkező komplexek az optikai képalkotásban hasznosulhatnak.² Bár a nukleáris medicina területén számos jóváhagyott radiofarmakon létezik, mint például a Lutathera, ezek többsége nem biztosít valódi „taranosztikus” megoldást, vagyis nem használható ugyanazon elem különböző izotópjával mind diagnosztikai, mind terápiás célokra.³ Ezen a területen a terbiium izotópok alkalmazása áttörést hozhat. A ¹⁶¹Tb izotópot már klinikai fázisú vizsgálatokban is tesztelik célzott daganatterápia céljából.⁴ Az affitesteket (affibody) használó molekuláris képalkotás egy új fejlesztés, amely az emlőrák HER2-státuszának kimutatásában és előrejelzésében lehet használható.⁵

Munkánk során több potenciális piklén acetát és pikolinát oldalláncokat tartalmazó ligandumot szintetizáltunk és vizsgáltuk jelölési képességüket stabil és radioaktív Tb(III)-ionokkal, HPLC módszerrel. Az eredmények alapján meghatároztuk az ideális pH- és hőmérséklet-tartományokat a jelöléshez, és értékeltük a kelátorok teljesítményét különböző koncentrációk mellett. Az eredmények alapján kiválasztottuk a legígéretesebb ligandumot, amelyet bifunkciós ligandummá alakítva biovektor molekulához (anti-HER2 affitest) kapcsoltunk és célzott diagnosztikai eljárásokban tervezünk kipróbálni.

Köszönetnyilvánítás: A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-4 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A kutatást a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-134694 sz. pályázata, illetve TKP2021-NKTA-42 sz. projektje is támogatták.



¹ Müller, C. *et al. Journal of Nuclear Medicine* **2012**, *53*, 1951.

² Bui, A. T. *et al. Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 7693-7696.

³ Hofving, T. *et al. Endocrine-Related Cancer* **2019**, *26*, 437-449.

⁴ Trejtnar, F. *et al. Nuclear Medicine and Biology* **2025**, *144-145*, 108998.

⁵ McGale, J. *et al. Journal of Clinical Medicine* **2023**, *12*, 4882.

Fluortartalmú vaskomplex mint lehetséges redox-érzékeny ^{19}F MRI kontrasztanyag

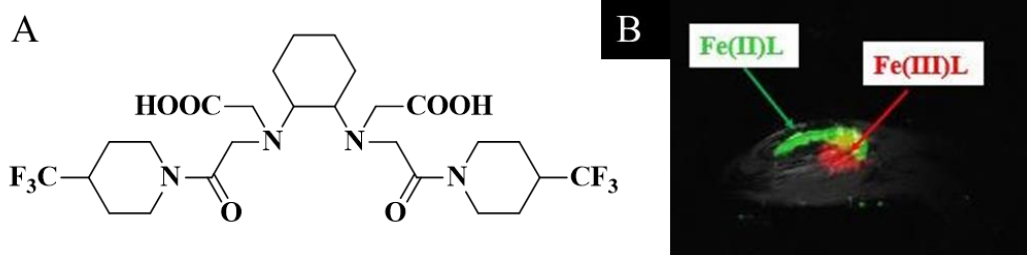
Garda Zoltán^{1,2}, Szeremeta Frédéric,² Tóth Csilla Noémi,² Bunda Szilvia,¹ Pifferi Carlo,² Clémençon Rudy,² Mème Sandra,² Tircsó Gyula¹ és Tóth Éva²

¹Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4032, Debrecen, Egyetem tér 1., Magyarország

² Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS UPR 4301, Rue Charles Sadron, 45071 Orléans, France

e-mail: garda.zoltan@science.unideb.hu

A szövetek redox állapotának vizsgálata fontos lehet különböző kórképek feltárásához és megértéséhez. Azok a redox-érzékeny MRI kontrasztanyagok, amelyek képesek jól elkülöníthető és számszerűsíthető jelet előidézni mind redukált, mind oxidált formájukban, megnövekedett detektálási megbízhatóságot biztosíthatnak. A kis fluorozott, redox-aktív FeL1-komplex az ilyen típusú diagnosztikai ágensek prototípusának tekinthető. Az L1 ligandum (1. Ábra A) stabil és inert komplexeket képez mind a Fe^{2+} , mind a Fe^{3+} ionokkal, és a $\text{Fe}^{3+}\text{L1}/\text{Fe}^{2+}\text{L1}$ redox pár redoxpotenciálja (+240 mV vs. NHE) megfelelő a biológiai redoxérzékeléshez. Az $\text{Fe}^{2+}\text{L1}$ pillanatszerűen oxidálódik H_2O_2 jelenlétében, továbbá az $\text{Fe}^{3+}\text{L1}$ -komplexet cisztein, glutation és aszkorbát is képes redukálni. Az $\text{Fe}^{2+}\text{L1}$ és $\text{Fe}^{3+}\text{L1}$ ^1H relaxitási értékei nagyon eltérőek ($0,1 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $2,83 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$, 60 MHz, 298 K), valamint a ^{19}F relaxációs időkből is nagy eltérés tapasztalható ($T_1= 71\text{-}130 \text{ ms}$; $T_2= 60\text{-}117 \text{ ms}$ és $T_1= 2,43 \text{ ms}$; $T_2= 1,81 \text{ ms}$, 400 MHz, 298 K), összhangban a két oxidációs állapot eltérő paramágneses tulajdonságaival. A relaxációs sebességhez igazított specifikus MRI impulzusszekvenciák alkalmazásakor (RARE $\text{Fe}^{2+}\text{L1}$ esetén és UTE $\text{Fe}^{3+}\text{L1}$ esetén, megfelelő képalkotási paraméterekkel kombinálva) mindkét redox forma jó érzékenységgel és a komplex koncentrációjával lineárisan változó jel/zaj viszonytal detektálható a ^{19}F MR fantomképeken. Intramuszkuláris injekció beadását követően, az $\text{Fe}^{2+}\text{L1}$ - és $\text{Fe}^{3+}\text{L1}$ -komplexek könnyen és egyértelműen megkülönböztethetőek ^{19}F MR képalkotás során élő egerekben (1. Ábra B).



1. Ábra: A: L1 ligandum szerkezeti képlete; B: ^1H and ^{19}F MR képek (átfedésben) in vivo intramuszkuláris injekciót követően (a nyílak az injekciós pontokat jelölik).

Köszönetnyilvánítás: A vizsgálatainkat a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) PD-138064 és K-134694 sz. pályázataival, valamint a Debreceni Egyetem Publikációs Tudománytámogatási Programja finanszírozta. A kutatást támogatta az Európai Unió Horizont 2021 kutatási és innovációs programja a Marie Skłodowska-Curie 101065389 számú támogatási megállapodás keretében.

Glutation szerepe a cinkujj fehérjék védelmében Ag(I) ionokkal szemben

Fógel Benjám¹, Hajdu Bálint¹, Hunyadi-Gulyás Éva², Gyurcsik Béla¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

² Proteomika Laboratórium, Szegedi Biológiai Kutatóközpont

e-mail: fogelbeni@gmail.com

A cinkujj fehérjék (ZFP) számos élőlényben megtalálhatók. Más fehérjékkel, kis molekulákkal, RNS-sel és DNS-sel kölcsönhatásba lépve a ZFP-k részt vesznek a DNS-átírás, a transzláció, hibajavítás, anyagcsere, ingerképződés, sejtosztódás és sejthalál folyamataiban. A ZFP-k cinkujj (ZF) motívumai felelősek a molekuláris felismerésért, míg a fehérje többi része leggyakrabban a biológiai funkcióért¹. A ZF motívum szerkezetét a Zn(II) tetraédes koordinációja és egy hidrofób mag kialakulása stabilizálja. A Cys2His2 típusú fehérjék alkotják a ZFP-k legnépesebb családját.

Egy ZFP akkor ismerheti fel specifikusan a DNS molekulában a célszekvenciáját, ha Zn(II) koordinálódik a fehérjéhez, és stabilizálja annak másodlagos szerkezetét. Ezért az idegen fémionokkal potenciálisan kialakuló versengés megváltoztathatja a ZFP-k DNS-kötő sajátosságát, és így eredeti funkciójukat. A mérgező lág Lewis sav karakterű fémionok, például a Ag(I) vagy Hg(II), különösen veszélyesek lehetnek nagy affinitásuk miatt a lág Lewis-bázisokhoz, mint amilyenek a cisztein tiolat donorcsoportok^{2,3}. Ez ugyanakkor azt is jelenti, hogy a sejtekben jelenlévő egyéb ciszetintartalmú peptidok vagy fehérjék megakadályozhatják ezen fémionok kötődését a ZF motívumokhoz kompetíció révén.

Kutatómunkánk során megvizsgáltuk, hogy glutation (L- γ -glutamil-ciszteinilglicin) jelenlétében az Ag(I) és Hg(II) ionok milyen kölcsönhatásba lépnek egy három ZF motívumból álló cinkujj fehérjével (1MEY#) DNS jelenlétében, és ez hogyan befolyásolja az 1MEY# DNS felismerését. A gél elektroforetikus sáveltolódás és a tömegspektrometriás vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy amíg a mérgező fémionok koordinációja a fehérjeszerkezet összeomlásához és a DNS kötés megszűnéséhez vezet, addig a glutation a sejtbeli koncentrációtartomány alsó határán is képes volt részben megvédeni a fehérje – DNS komplex integritását függetlenül a reakcióelegy összeállításának sorrendjétől. A kísérletek alátámasztották feltételezésünket az 1MEY# fehérje Ag(I)-kötésének kooperatív jellegéről is.

Köszönetnyilvánítás: Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap (No.: 150330), MTA – JSPS (NKM2024-15/2024).

¹ Mackay J.P., Crossley M., *Trends Biochem. Sci.*, **1998**, *23*, 1–4.

² Hajdu B., Hunyadi-Gulyás É., Gyurcsik B., *Inorganics*, **2023**, *11*, 64.

³ Kluska K., Veronesi G., Deniaud A., Hajdu B., Gyurcsik B., Bal W., Krężel A., *Angew. Chem.*, **2022**, *134*, e202116621.

SOD aktivitás mérési módszerek NiSOD enzimmodellek esetén

Bonczidai-Kelemen Dóra^{1,2}, May Nóra Veronika³, Fábíán István^{1,2}, Lihi Norbert^{1,2}

¹ Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

² HUN-REN-DE Összetett Homogén- és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport, Debrecen

³ HUN-REN TTK Szerkezetkutató Központ, Budapest

e-mail: kelemen.dora@science.unideb.hu

A szervezetben nagy mennyiségben keletkező szuperoxid gyökiont számos betegség kialakulásával hozták összefüggésbe.¹ Ezen részecske koncentrációjának mérséklését a szuperoxid-dizmutáz (SOD) enzimek végzik, melyek közül a legkésőbb izolált a nikkel-tartalmú SOD enzim. Eddigi munkánk során a NiSOD enzim számos modellvegyületét vizsgáltuk.^{2,3} A széles körben elterjedt SOD-aktivitás mérési módszer a xantin/xantin-oxidáz/NBT rendszer segítségével határozza meg az adott vegyületre az IC_{50} értéket és az ebből számítható katalízisre jellemző sebességi állandót. Ezen módszer alkalmazása azonban a xantin-oxidáz változó aktivitása miatt nehézségekbe ütközhet, valamint csak az NBT diformazánná történő átalakulásának sebességét detektálhatjuk, így ez egy közvetett módszer a szuperoxid gyökion koncentrációjának mérésére.

Kutatócsoportunkban az elmúlt években egy új, szekvenciális stopped-flow technikán alapuló módszert fejlesztettünk a SOD-aktivitás mérésre. A vizsgálat során közvetlenül a szuperoxid gyökion koncentrációjának változását követhetjük 260 nm-en, ezen a hullámhosszon az általunk vizsgált nikkel(II)-komplexeknek, illetve a reakcióban keletkező termékeknek is van fényelnyelése. A kinetikai görbék illesztéséből további információkat is nyerhetünk a dizmutálási reakció mechanizmusáról, ami az irodalomban elfogadott SOD-aktivitás mérési módszer esetében nem lehetséges.

Az előadás során az általunk eddig vizsgált NiSOD enzimmodellek SOD-aktivitását mutatom be és hasonlítom össze a két különböző módszer alkalmazásával, kitérve az egyes módszerek előnyeire és hátrányaira.

Köszönetnyilvánítás: A szerzők köszönetet mondanak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (OTKA-K-139140). A munka a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíjának, továbbá a DE Tudományos Kutatási Alap (DETKA) Áthidaló Alap Pályázatából finanszírozott szakmai támogatásával készült. A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-3-II-DE-219 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alaphól finanszírozott szakmai támogatásával készült.

¹ Pizzino, G., Irrera, N., Cucinotta, M., Pallio, G., Mannio, F., Arcoraci, V., Squadrito, F., Altavilla, D., Bitto, A., *Oxid Med Cell Longev*, **2017**: p. 8416763.

² D. Kelemen, N. V. May, M. András, A. Gáspár, I. Fábíán, N. Lihi, *Chem-Eur J.*, **2020**, 26, 16767-16773

³ Bonczidai-Kelemen D., G. Sciortino, May N. V., E. Garribba, Fábíán I., Lihi N. *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9, 310-322

Antioxidáns benzo-kondenzált heterociklusok réz(II)-komplexei

Vargáné Szalóki Dóra¹, Bonczidai-Kelemen Dóra², Szabó Mira², Csekk Tifani², May Nóra Veronika³,
Fábián István^{1,2}, Lihi Norbert^{1,2}

¹ HUN-REN-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa
Kutatócsoport, Debrecen

²Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem, Debrecen

³Természettudományi Kutatóközpont, Magyar Kutatási Hálózat (HUN-REN), Budapest
e-mail: szalko.dora@science.unideb.hu

A szuperoxid-dizmutáz enzimek (SOD) képesek katalizálni a szuperoxid anion bomlását, amelyek a reaktív oxigénfajták (ROS) egyike. ¹ Az SOD enzim hiánya és ennek következtében a megnövekedett ROS koncentráció oxidatív stresszt okoz. A megnövekedett oxidatív stressz szerepet játszik számos kóros állapotban, beleértve a rákot, a neurodegeneratív betegségeket, a szív- és érrendszeri betegségeket, a cukorbetegséget és a különböző gyulladásos folyamatokat. ² Így a ROS szintjének szabályozására képes új rendszerek előállítását és vizsgálatát tűztük ki célul.

Új, SOD-utánzó fémkomplexek fejlesztése érdekében a hisztidint különböző biológiailag aktív vegyületekkel (1,10-fenantrolin-2-karbonsav, kromon-3-karbonsav és kumarin-3-karbonsav) konjugáltuk. Ezeket a ligandumokat és réz(II) komplexeiket egyensúlyi, spektroszkópiai és kinetikai módszerekkel tanulmányoztuk.

Az eredmények azt mutatják, hogy ezek a ligandumok hatékony fémkötő helyek a réz(II) számára. Fiziológiás pH-n a réz(II)ion koordinációjában a karboxamid nitrogén, egy karboxilát csoport, a hisztidin, valamint a fenantrolin váz nitrogénatomjai vagy az O-heterociklusos rész oxigén donoratomjai vesznek részt. A kromon-3-karbonsav és kumarin-3-karbonsav konjugátumai esetében ez a folyamat dimer képződésével is társul.

A komplexek kiváló SOD aktivitást mutatnak, amit stopped-flow mérésekkel és a xantin/xantin-oxidáz/NBT vizsgálatokkal támasztottunk alá.

Köszönetnyilvánítás: A szerzők köszönetet mondanak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (OTKA-K-139140). A munka a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíjának, továbbá a DE Tudományos Kutatási Alap (DETKA) Áthidaló Alap Pályázatából finanszírozott szakmai támogatásával készült.

¹ Sheng, Y.; Abreu, I. A.; Cabelli, D. E.; Maroney, M. J.; Miller, A.-F.; Teixeira, M.; Valetine, J. S; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3854–3918.

² Preiser, J.-C.; *Jpen J. Parenter. Enteral. Nutr.*, **2012**, *36.2*, 147-154.

Aldehidek Fe-katalizált H₂O₂-oxidációs reakciói

Vincze Bálint¹, Török Patrik¹, Dr. Kaizer József¹

¹ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Bioszerves és Biokoordinációs Kémia Kutatócsoport

e-mail: torok.patrik@phd.uni-pannon.hu, kaizer.jozsef@mk.uni-pannon.hu

Az enzimek a természetben biokatalizátorokként funkcionálnak, a biokémiai folyamatokat szelektíven és hatékonyan viszik véghez. Nagy előrelépést eredményezne a világunk fejlődésében az olyan enzim alapú katalizátorok előállítása, amelyeket számos ipari vagy gyógyszerkémiai folyamatban fel tudnánk használni. Az enzimek vizsgálata azonban nehéz feladat, izolálásuk és kezelésük körülményes. Erre a problémára egy megoldás a szintetikus enzim modellek előállítása és vizsgálata. Kutatásom során nem-hem oxidoreduktázok vizsgálatával foglalkozom, amelyek dioxigént használnak fel arra, hogy a szubsztrátmolekulákat oxidálják. A cianobaktériumok által is használt aldehyd-deformilező-oxigenáz enzim (cADO) az aldehidek alkánokká történő átalakítását végzi. Az irodalom alapján azt feltételezik, hogy az enzimreakció főlépése reaktív divas(III)- μ -peroxo intermedieren keresztül játszódik le, ennek érdekében kutatócsoportban egy hasonló intermediert próbáltunk generálni. A munkám során szintetikus enzim modellként egy vas(II)-központi atommal rendelkező prekursor komplexet használtam, a $[\text{Fe}(\text{II})(2'-(2\text{-piridil})\text{benzimidazol})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -t, amelyben a központi fémiont három kétfogú nitrogén donoratómmal rendelkező ligandum vesz körül. Oxidálószer (H₂O₂) hatására egy divas(III)- μ -peroxo intermedier keletkezik. A kialakuló részecske katalitikus és kinetikai tulajdonságait különböző aldehidek oxidációs reakcióiban vizsgáltam. Általam használt szubsztrátmolekulák a 2-fenil-propionaldehyd és a fenil-acetaldehyd volt. Kutatómunkám során GC-MS, Ciklikus-voltammetriai és UV-Vis spektroszkópiai mérésekkel tanulmányoztam az intermedier reaktivitását és katalitikus tulajdonságait, ennek nyomán bizonyítani tudtam, hogy az általam vizsgált rendszerben is a reaktivitásért a kialakuló intermedier felelős. Továbbá tanulmányoztam eltérő tulajdonságú, szerkezetű koligandumok hatását az oxidációs folyamatokra, annak érdekében, hogy a reaktivitást finom hangolhassam. Ezen eredmények is alátámasztják a divas(III)- μ -peroxo intermedier nukleofil karakterét.

Köszönetnyilvánítás: Az Innovációs és Technológiai Minisztérium OTKA K142212, és Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjainak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Au(III)-ionok megkötése vizes közegben rezorcin-formaldehid-zselatin aerogélekkel

Bukta Balázs József, Kalmár József, Herman Petra

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, HUN-REN-DE Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport
e-mail: balazsbukta02@gmail.com

Kutatómunkám során zselatintartalmú rezorcin-formaldehid aerogéleket fejlesztettünk, amelyek kiemelkedő szelektivitással és nagy szorpciós kapacitással képesek Au(III)-ionokat kötni vizes oldatban erősen savas közegben. A szerves kompozit aerogélek szerkezeti felépítését, morfológiáját és szorpciós tulajdonságait részletesen vizsgálatuk. Infravörös spektroszkópia (FT-IR) segítségével azonosítottuk a rezorcin-formaldehid alapvázra és a zselatinra jellemző szerkezeti elemeket, amelyek a szintézis sikerességét igazolják.

Ezek a szerves alapvázú, zselatin-tartalmú aerogélek kiváló szelektivitást mutatnak Au(III)-vegyületek megkötésére 11 másik fémion jelenlétében is, pH=2,0-n. A Langmuir-modell¹ segítségével becsült szorpciós kapacitás a legjobban teljesítő aerogél esetében $S = 672$ mg/g-nak adódott. Igazoltuk, hogy a 2 körüli pH a leginkább optimális az Au(III) megkötésére, és a hőmérséklet növelésével számottevően nő az egyensúlyban megkötött Au(III) mennyisége. FT-IR és XPS méréseket végeztünk a kötési mechanizmus vizsgálatára.² A spektrumokban történő változások alapján arra következtetünk, hogy az Au(III) nem redukálódott elemi arannyá a szerves aerogél felületén, továbbá a zselatin aminosav oldalláncainak amid kötése, és az RF-váz fenolos –OH csoportjai együttesen játszanak szerepet az Au(III) megkötésében, valószínűleg különböző koordinációs kötések kialakulása révén. Spektrofotometriás mérésekkel bizonyítottuk, hogy a rezorcin-formaldehid alapú aerogélekből készített szuszpenzióknak kifejezett fluoreszcenciája van. Igazoltuk, hogy az Au(III)-ionok megkötését követően a kibocsátott fluoreszcencia intenzitása egyre csökken, ami egyenesen arányos a megkötött Au(III) mennyiségével. A kapott izoterma, kinetikai és spektrofluorimetriás méréseink együttes eredményei alapján több különböző koordinatív kötőhely együttes megléte feltételezhető. Gyakorlati szempontból is jelentős, hogy a megkötött aranyvegyületek nagyrésze visszanyerhető tömény tiourea-oldattal történő mosással.

Összességében, az általunk készített zselatin tartalmú rezorcin-formaldehid aerogélek kiválóan alkalmasak Au(III)-ionok szelektív és nagy kapacitású megkötésére vizes oldatokból, lehetőséget teremtve egy értékes fém visszanyerésére és a termelésbe történő visszaforgatására.

¹ Herman, P. et al. *J. Mol. Liq.* 2023, 387, 122598.

² Herman, P. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2023, 613, 156026.

A kollokvium résztvevői

Név	Intézmény	E-mail cím
Ahmed Jalil Al-Safi	DE	ahmed.jalil@science.unideb.hu
Bara Gabriella	DE	bara.gabi4@gmail.com
Barczáné Buvári Ágnes	ELTE	bbuvaria@gmail.com
Bayar Dahman	DE	bayar.wahab@science.unideb.hu
Bonczidai-Kelemen Dóra	DE	kelemen.dora@science.unideb.hu
Borsi-Gombos Réka	DE	gombos.reka@science.unideb.hu
Buglyó Péter	DE	buglyo@science.unideb.hu
Bukta Balázs József	DE	balazsbukta02@gmail.com
Bunda Szilvia	DE	bunda.szilvia@science.unideb.hu
Czuna Alexandra	DE	czuna.alexandra@science.unideb.hu
Császár Zsófia	PE	csaszar.zsofia@mk.uni-pannon.hu
Csire Gizella	EKKE	csire.gizella@uni-eszterhazy.hu
Debretson Abraham Estifanos	DE	debretson.abraham@science.unideb.hu
Diószegi Róbert	DE	dioszegi.robert@science.unideb.hu
Dömötör Orsolya	SZTE	domotor.o@chem.u-szeged.hu
Elek János	HyRev	elek@hydrorev.tech
Enyedy Éva Anna	SZTE	enyedy@chem.u-szeged.hu
Faareha Mazhar	DE	faareha.mazhar@science.unideb.hu
Fábián István	DE	ifabian@science.unideb.hu
Farkas Etelka	DE	efarkas@science.unideb.hu
Fógel Benjámin	SZTE	fogelbeni@gmail.com
Garda Zoltán	DE	garda.zoltan@science.unideb.hu
Gátszegi Gerda Tímea	SZTE	gatszegi.gerda@gmail.com
Gomaa Elsayed Amer Kotb	DE	gomaa.kotb@science.unideb.hu
Gyurcsik Béla	SZTE	gyurcsik@chem.u-szeged.hu
Horváth Zoltán	DE	horvath.zoltan@science.unideb.hu
Jakusch Tamás	SZTE	jakusch@chem.u-szeged.hu
Jancsó Attila	SZTE	jancso@chem.u-szeged.hu
Joó Ferenc	DE	joo.ferenc@science.unideb.hu
Kállay Csilla	DE	kallay.csilla@science.unideb.hu
Kálmán Ferenc Krisztián	DE	kalman.ferenc@science.unideb.hu
Kalmár József	DE	kalmar.jozsef@science.unideb.hu
Kapus István	DE	kapus.istvan@science.unideb.hu
Kathó Ágnes	DE	katho.agnes@science.unideb.hu
Kégl Tamás	PTE	tkegl@gamma.ttk.pte.hu
Kis Máté Levente	SZTE	kis.mate.levente@chem.u-szeged.hu
Kiss Eszter	DE	kiss.eszter@science.unideb.hu
Kiss Tamás	SZTE	tkiss@chem.u-szeged.hu

Kovács Hilda	SZTE	kovacs.hilda@chem.u-szeged.hu
Kovács Nóra Ildikó	DE	nora.kovacs@science.unideb.hu
Kutus Bence	SZTE	kutusb@chem.u-szeged.hu
Lente Gábor	PTE	lente@gamma.ttk.pte.hu
Lihi Norbert	DE	lihi.norbert@science.unideb.hu
May Nóra Veronika	TTK	may.nora@ttk.hu
Mika László Tamás	BME	laszlo.t.mika@edu.bme.hu
Molnár Dávid	DE	david19950126@gmail.com
Papp Gábor	DE	papp.gabor@science.unideb.hu
Pivarcsik Tamás	SZTE	pivarcsik.tamas@chem.u-szeged.hu
Sajtos Gergő Zoltán	DE	sajtos.gergo@science.unideb.hu
Samu-Zahorán Réka	SZTE	rekazahoran@gmail.com
Sándor Balázs	DE	sandor.balazs@science.unideb.hu
Simon Fruzsina	DE	simon.fruzsina@science.unideb.hu
Sipos Pál	SZTE	sipos@chem.u-szeged.hu
Skodáné Földes Rita	PE	skodane@almos.uni-pannon.hu
Sóvágó Imre	DE	sovago@science.unideb.hu
Takács Attila	PTE	takacsattila@gamma.ttk.pte.hu
Tircsó Gyula	DE	gyula.tircso@science.unideb.hu
Tóth Imre	DE	imre.toth@science.unideb.hu
Török Dóra Viktória	DE	torokdoraviktoria@gmail.com
Török Patrik	PE	patriktrk6@gmail.com
Udvardy Antal	DE	udvardya@unideb.hu
Várad Balázs	DE	varadi.balazs@science.unideb.hu
Vargáné Dr. Szalóki Dóra	DE	szalko.dora@science.unideb.hu
Várnagy Katalin	DE	varnagy.katalin@science.unideb.hu
Vincze Bálint	PE	valentine.Vincze@gmail.com
Vincze Zalán Attila	DE	zalan.vincze@science.unideb.hu

BME	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (Budapest)
DE	Debreceni Egyetem (Debrecen)
HyRev	Hydrogen Revolution Hungary Kft.
EKKE	Eszterházy Károly Katolikus Egyetem (Eger)
ELTE	Eötvös Lóránd Tudományegyetem (Budapest)
PE	Pannon Egyetem (Veszprém)
PTE	Pécsi Tudományegyetem
SZTE	Szegedi Tudományegyetem (Szeged)