



KOORDINÁCIÓS KÉMIAI KUTATÁSOK A KOORDINÁCIÓS KÉMIAI MUNKABIZOTTSÁGBAN ÉS MÉG AZON IS TÚL

Tisztelt Kolléga és Kolléganő!

A Magyar Tudományos Akadémia, Koordinációs Kémiai Munkabizottság 2022 évi második ülésére 2022. december 9.-én kerül sor „Koordinációs kémiai kutatások a Koordinációs Kémiai Munkabizottságban és még azon is túl” címmel, melyre tisztelettel meghívjuk Önt. Az ülés során egy kerekasztal beszélgetést is tervezünk „Hova tovább magyarországi Koordinációs Kémia?” címmel, melyben számítunk az aktív részvételére. Az ülés az Eötvös Lóránd Kutatási Hálózat (ELKH), Természettudományi Kutatóközpontban (1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2., ttk@ttk.hu, +36 1 382 6200, <http://www.ttk.hu/>) kerül megrendezésre az alábbi programponatok szerint:

11.00 Megnyitó

Enyedy Éva Anna a Koordinációs Kémiai Munkabizottság elnöke (Szegeди Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék).

11.10 **Kollár László^{a,b}** (a: Pécsi Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, b: Szentágotthai János Kutatóközpont, Zöldkémiai Kutatócsoport).

Homogén katalízis: az intellektuális érdekeségtől a szintézisek nélkülözhetetlen eszközig

11.45 **Oláh Julianna** (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék)

Számításos Kémiai kirándulások a (bio)szervetlen kémia területére

12.10 **Nagyházi Márton,^{a,b} Dr. Turczel Gábor,^a Farkas Vajk,^{a,b,c} Dr. Tuba Róbert^{a,c}** (a: Természettudományi Kutatóközpont, AKI, Zöldkémia Kutatócsoport, b: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Oláh György Doktori Iskola, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, c: Yale University, Center for Green Chemistry & Green Engineering)

Komplex- és makromolekuláris kémiai alapkutatások a fenntartható kémia szolgálatában

12.35 **Ebéd**

13.20 **Kerekasztal beszélgetés: Hova tovább magyarországi Koordinációs Kémia?**

Moderátorok: *Enyedy Éva Anna* és *Tircsó Gyula*

13.50 **Lakk-Bogáth Dóra, Török Patrik, Kaizer József** (Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Bioszerves és Biokoordinációs Kémia Kutatócsoport)

Nem-hem vastartalmú oxigenázok Janus-arcú modelljei

- 14.15 **Csupász Tibor, Kapus István, Nagy Antónia, Zsoldos Patrik, Szabó Attila, Tankóczy Ádám, Váradi Balázs, Madarasi Enikő, Kálmán Ferenc Krisztián, Tircsó Gyula és Tóth Imre** (Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék)
Fémkomplexek, mint potenciális diagnosztikai készítmények: előállítás és kémiai jellemzés
- 14.40 **Váradi Balázs^a, Sajtos Gergő^a, Vágner Adrienn^b, Nagy András^a, Lakatos Gergő^a, Csupász Tibor^a, Ngo Toan Minh^c, Nagy Tamás^c, Fairodzliana Zahari^a, Madarasi Enikő^a, Garda Zoltán^a, Kálmán Ferenc Krisztián^a, Tóth Imre^a, Garai Ildikó^c, Nagy Gábor^b, Tircsó Gyula^a** (a: Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék, b: ScanoMed Orvosi, Diagnosztikai, Kutató és Oktató Kft, c: Debreceni Egyetem, Általános Orvostudományi Kar, Orvosi Képző Intézet, Nukleáris Medicina Tanszék)
Merevvázú makrociklusok pikolinátszármazékai: a bifunkciós ligandumoktól az intelligens kontrasztanyagokig
- 15.05 Elnöki és titkári zárszó

Tisztelettel,

Dr. Enyedy Éva Anna, a Munkabizottság elnöke és *Dr. Tircsó Gyula*, a Munkabizottság titkára

Homogén katalízis: az intellektuális érdekességtől a szintézisek nélkülözhetetlen eszközéig

Kollár László^{a,b}

^a Pécsi Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék és Szentágotthai János Kutatóközpont, Zöldkémiai Kutatócsoport

^b ELKH-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport
e-mail: kollar@gamma.ttk.pte.hu

Az elmúlt évtizedek során a szintetikus kémia fejlődésére a legnagyobb hatást valószínűleg a homogén katalitikus reakciók felfedezése és gyors térnyerése gyakorolta, jelentősen bővítve a szintézisekkel foglalkozó kutatók eszköztárát. A legnagyobb elismerések sem maradtak el: négy kémiai Nobel-díjat (2001, 2005, 2010, 2022) e területek kutatóinak ítéltek oda.

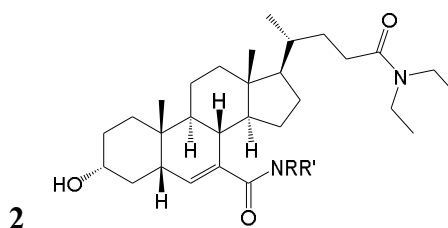
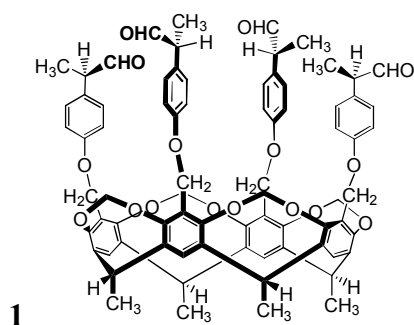
Előadásomban e reakciók szintetikus alkalmazását két területen mutatom be.

A) A szupramolekuláris kémia egyik ígéretes, új vegyületcsaládja, a 2-metilrezorcinnól felépíthető kavítandók szintézise területén a következő részterületekkel foglalkozom:

- többemeletes befogadó molekulák felépítése nagy hozamú hagyományos és homogén katalitikus reakciók kombinálásával,
- váratlan kemoszelektivitású palládium-katalizált aminokarbonilezési reakciók,
- tetrakis(2-arylpropanal)kavítandók (**1**) szelektív szintézise a felső peremen sztirol szerkezeti egységet tartalmazó kavítandók hidroformilezésével,
- a kavítand felső peremén királis szerkezeti elemeket tartalmazó kavítandók szintézise.

B) A szteroidok nehezen funkcionálizálható pozícióiban amid funkciós csoportok kiépítéséről két vegyület-család esetében számolok be:

- spirosztén-származékok 11-amidjainak szintézise 11-keonból kialakított 11-jód-9(11)-én funkciós csoporton keresztül,
- androsztén- és pregnén-származékok 7-amidjainak (**2**) szintézise.



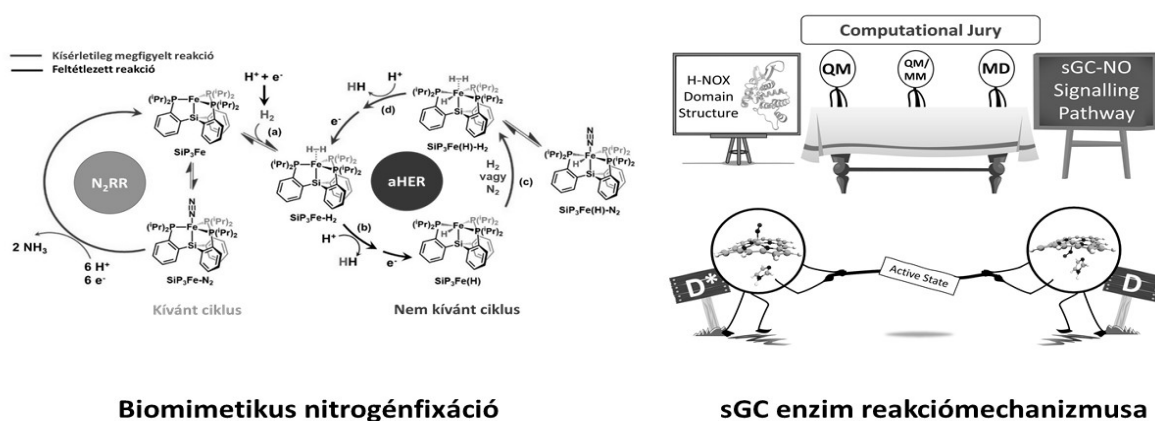
Számításos Kémiai kirándulások a (bio)szervetlen kémia területére

Oláh Julianna

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

e-mail: olah.julianna@vbk.bme.hu

A számításos kémia számos lehetőséget kínál átmenetifém-tartalmú rendszerek tulajdonságainak, reaktivitásának és spin-állapotainak vizsgálatára. Az előadásban három területen elért eredményeinkbe adunk betekintést. Jelentős kísérleti munka irányul arra, hogy légköri nitrogént hogyan alakíthatnánk környezetbarát módon ammóniává. Munkánkban egy ilyen biomimetikus katalizátor fő- és melléreakcióit és deaktiválódását vizsgáltuk [1]. Az sGC enzim az egyetlen NO megkötő fehérje a szervezetünkben, amely fontos jelátviteli molekula, s QM, QM/M számítások és MD szimulációk segítségével javaslatot tettünk az enzim aktivációjára [2]. Végül, érdekességként röviden megmutatjuk, hogy hogyan segíthetnek a kvantumkémiai számítások spinkeresztező vegyületek (SCO) tulajdonságainak értelmezésében.



Biomimetikus nitrogénfixáció

sGC enzim reakciómechanizmusa

[1] Z Benedek, M Papp, J Oláh, T Szilvási, *ACS Catal*, **2020**, *10*, 12555

[2] AM Rozza, M Papp, NR McFarlane, JN Harvey, J Oláh, *Chem. Eur. J*, **2022**, *28*, e202200930

[3] S Xue, L Wang, AD Naik, J Oláh, K Robeyns, A Rotaru, Y Guo, Y Garcia, *Inorg. Chem. Front*, **2021**, *8*, 3532

Köszönetnyilvánítás: Köszönöm a KU Leuven – Budapest University of Technology and Economics közös kutatási támogatás (CELSA/19/017) és az NKFIH 2018-1.2.1-NKP-2018-00005 számú projektjének anyagi támogatását, a Tempus közalapítvány Stipendium Hungaricum Doktori Ösztöndíjait és a KIFÜ NIIF szuperszámítógépeinek használatát.

Komplex- és makromolekuláris kémiai alap kutatások a fenntartható kémia szolgálatában

Nagyházi Márton,^{a,b} Turczel Gábor,^a Farkas Vajk,^{a,b,c} Tuba Róbert^{a,c}

^a Természettudományi Kutatóközpont, AKI, Zöldkémia Kutatócsoport

^b Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Oláh György Doktori Iskola, Szerves Kémia és Technológia Tanszék

^c Yale University, Center for Green Chemistry & Green Engineering

e-mail: nagyhazi.marton@ttk.hu, tuba.robort@ttk.hu

Előadásunkban bemutatkozunk a Zöldkémia Kutatócsoport, és pár példán keresztül ad képet mindazokról az alaptudományos jelentőségű kutatásokról, melyek közvetlenül szolgálhatják zöldkémiai szempontból érdekes kémiai átalakítások újszerű megvalósítását. Fő érdeklődési területünk a nukleofil karbénligandumok 5- és 6-tagú, gyűrűs és kettős gyűrűs (alkil)(amino)karbének fejlesztése, mely kiemelkedően hatékony és sokoldalúan hasznosítható átmenetifém-katalizátorok szintézisét teszi lehetővé. Ezen karbének számos fémkomplexét állítottuk elő és jellemeztük. Katalitikus vizsgálataink közül a legfontosabb az olefinek metatézise. Ezzel a reakcióval sikerrel valósítottuk meg természetes eredetű, illetve nem lebomló polimerekből nyert olefinek értéknövelő átalakítását a vegyipar számára hasznos molekulákká – mindezt akár ppm-nyi katalizátormennyiség alkalmazásával [1]. A reakció lehetőséget teremt olefinek hatékony polimerizációjára is, így biodegradábilis polimerek előállítására, valamint gyógyszeripari és gumiipari alkalmazási példákat is mutatunk [2]. Ezen kívül megemlíjtük karbénkomplexeink egyéb felhasználásait, mely magában foglal energiatárolással kapcsolatos [3] és finomkémiai jelentőségű témákat is. A prezentáció utolsó részében jövőbeli terveinket és az ezek alapjául szolgáló koncepciókat mutatjuk be.

[1] Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.; Tuba, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e2022044.

[2] K-Y. Yoon, J. Noh, Q. Gan, J. P. Edwards, R. Tuba, T-L. Choi, R. Grubbs; *Nature Chemistry*, **2022**, *14*, 1242-1248.

[3] Nagyházi, M.; Turczel, G.; Anastas, P. T.; Tuba, R., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16097–16103

Köszönetnyilvánítás: Kiemelt köszönet illeti partner kutatócsoportjainkban dolgozó kollégáinkat, hallgatóinkat, valamint pénzügyi támogatóinkat (Fulbright- és Humboldt-ösztöndíjak, Enopack, Szolvegy).

Nem-hem vastartalmú oxigenázok Janus-arcú modelljei

Lakk-Bogáth Dóra, Török Patrik, Kaizer József

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Bioszerves és

Biokoordinációs Kémia Kutatócsoport

e-mail: torok.patrik@phd.uni-pannon.hu

Az oxigenáz enzimek azon oxidoreduktáz enzimek közé sorolhatóak, amelyek ambifil (Janus-arcú) sajátsággal rendelkeznek. Mint tudjuk a természetben megtalálható molekuláris oxigén alapállapotban rendkívül stabil, azonban az említett enzimek képesek aktiválni azt, reaktív oxo illetve peroxo intermedierek kialakításán keresztül, amelyek elektrofil és nukleofil karakterrel is részt vehetnek a katalizált reakciókban [1].

Munkánk célja a fenti enzimek szerkezeti és funkcionális modellezése vas(II)-prekursor komplexek szintézisével és reaktivitásuk vizsgálatával. A modellek előállításánál során különböző kétfogú polipiridil és háromfogú izoindolin típusú ligandumokat használtunk fel. A ligandumok szubsztituenseinek változtatásával lehetőségünk nyílt az előállított komplexek reaktivitásának és szelektivitásának finomhangolására. Az előállított vegyületekből ezután különböző oxidálószerrel segítségével *in situ* generáltuk a reaktív intermediereket, és vizsgáltuk reaktivitásukat elektrofil és nukleofil reakciókban. Legújabb eredményeink alapján azt feltételezzük, hogy a különböző oxidálószerrel hatására más-más részecskék alakulnak ki, amelyek reaktivitása is eltérő. A kidolgozott funkcionális és szerkezeti modellek segítségével szeretnénk bemutatni az ambifil Janus-arcú vas(IV) és divas(III) intermedierek tulajdonságait, amelyek a modellezett enzimek oxidatív reaktivitásáért felelősek [2-3]. Szeretnénk feltérképezni a vizsgált reakciók mechanizmusát.

[1] Kripli, B., Csendes, F. V., Török, P., Speier, G., & Kaizer, J., *Chemistry–A European Journal*, **2019** 25(63), 14290-14294.

[2] Török, P., Unjaroen, D., Csendes, F. V., Giorgi, M., Browne, W. R., & Kaizer, J., *Dalton Transactions*, **2021** 50(21), 7181-7185.

[3] Oloo, W. N., Szávuly, M., Kaizer, J., & Que Jr, L., *Inorganic chemistry*, **2021** 61(1), 37-41.

Köszönetnyilvánítás: Köszönjük a támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (OTKA K142212). A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Fémkomplexek, mint potenciális diagnosztikai készítmények:

előállítás és kémiai jellemzés

*Csupász Tibor, Kapus István, Nagy Antónia, Zsoldos Patrik, Szabó Attila, Tankóczy Ádám,
Váradi Balázs, Madarasi Enikő, Kálmán Ferenc Krisztián, Tircsó Gyula és Tóth Imre*

Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék

e-mail: csupasz.tibor@science.unideb.hu

Fémiont tartalmazó készítmények a nem-invazív diagnosztikai módszerek eszközeivé váltak.[1] A képalkotás történhet különböző energiájú sugárzásokkal (pl. ultrahang, rádiófrekvenciás-, Röntgen-sugárzás) vagy olyan anyagoknak a szervezetbe juttatásával, amelyek szelektív eloszlását követően radioaktív sugárzást (pl. gamma-sugárzást vagy pozitront) vagy optikai jelet (pl. fluoreszcenciát) bocsátanak ki. Az első csoportba tartozó eljárások nem feltétlenül kívánják meg diagnosztikai készítmények alkalmazását, de a gyakorlatban gyakran alkalmaznak fémkomplexeket mint kontrasztanyagokat (KA) a képminőségének javítására.

A mágneses rezonanciás képalkotásban (MRI-ben) Gd(III)-komplexeket alkalmaznak KA-ként, azonban az elmúlt években tapasztalt problémák, mellékhatások miatt néhány készítmény alkalmazását (főként nyíltláncú komplexekét) az Európai Gyógyszerügynökség betiltotta vagy korlátozta.[2] Kutatócsoportunk évek óta foglalkozik olyan Mn(II)-komplexek előállításával és vizsgálatával, melyek paramétereik alapján a Gd(III)-alapú KA-ok alternatívái lehetnek. Az oxotriaza-biciklopentadeka-trién (O-piklén) ligandumcsalád több tagja is alkalmas a Mn(II)-ionok komplexálására, hiszen a komplexeik inertek és a relaxivitásuk is jó.[3] Előadásom első felében az acetát- és amid típusú oldallánccal rendelkező makrociklusos ligandumok előállítását és fémionokkal alkotott komplexeinek jellemzését mutatom be.

A fémion-hordozó szerves ligandumok egy érdekes és ígéretes alternatíváját jelenthetik a polioxopalladátok (POP). Az U. Kortz (Bréma, Németország) csoportjával kollaborációban született, új In(III)- és Bi(III)-POP komplexek NMR-es vizsgálataiban kapott, érdekes kémiai és szerkezeti eredményeket is bemutatom.[4,5]

[1] E. Boros, et. al.; *Chem.*, **2020**, *6(1)*, 41–60; [2] <https://www.ema.europa.eu>

[3] T. Csupász, et. al.; *Molecules*, **2022**, *27(371)*, 1–29; [4] T. Ma, et. al.; *Inorg. Chem.*, **2019**, *58 (23)*, 15864–15871; [5] P. Manna, et. al.; *Inorg. Chem.*, **2020**, *59 (23)*, 16769–16782.

Köszönetnyilvánítás: Köszönjük az NKFI K-128201 és a K-134694 projektek anyagi támogatását.

Merevvázú makrociklusok pikolinátszármazékai: a bifunkciós ligandumoktól az intelligens kontrasztanyagokig

Váradi Balázs^{a,b,c}, Sajtos Gergő^a, Vágner Adrienn^d, Nagy András^a, Lakatos Gergő^a, Csupász Tibor^a, Ngo Toan Min^e, Nagy Tamás^e, Fairodzliana Zahari^a, Madarasi Enikő^a, Garda Zoltán^a, Kálmán Ferenc Krisztián^a, Garai Ildikő^e, Tóth Imre^a, Nagy Gábor^d, Tircsó Gyula^a

Debreceni Egyetem, ^aTermészettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék;

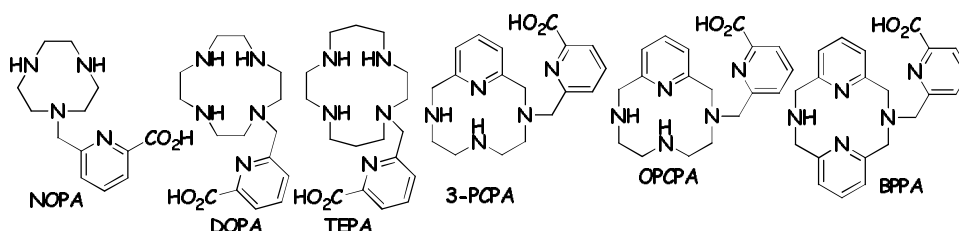
^bKémia Tudományok Doktori Iskola; ^cÁltalános Orvostudományi Kar, Orvosi Képző Intézet, Nukleáris Medicina Tanszék

^eAtommagkutató Intézet, 4026 Debrecen, Bem tér 18/c, Magyarország

^dScanoMed Orvosi, Diagnosztikai, Kutató és Oktató Kft

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

A piridin-2-karboxilát (pikolinát) oldallánc egy kedvelt fémkötő egységként gyakran megjelenik a makrociklusos ligandumokban.^[1] A triazaciklononán, ciklén valamint ciklám egy pikolináts csoportot tartalmazó származékait (NOPA, DOPA, TEPA) korábban már előállítottuk, de a Mn(II)-ionnal képződő komplexek fizikokémiai paraméterei nem voltak biztatóak.^[2] A merevvázú piklén, O-piklén és biszpiklén származékok esetében (3- és 6-PCPA, OPCPA és BPPA) azonban sikerült több paramétert (stabilitás, látszólagos stabilitás, inertség, relaxációs hatás stb.) jelentősen javítani. Így az utóbbi időben elkezdtük ezen kelátorok szerkezeti egységeit bifunkciós ligandumok, valamint intelligens kontrasztanyag-jelöltek szerkezetébe konvertálni. Az előadás során néhány példán keresztül fogom bemutatni a legfrissebb eredményeinket.



[1] R. Tripier, Gy.Tircsó, C. Platas-Iglesias, C. Harriswangler, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **2022**, *61*, 129-220.

[2] E. Molnár, N. Camus, V. Patinec, G. A. Rolla, M. Botta, Gy. Tircsó, F. K. Kálmán, T. Fodor, R. Tripier, C. Platas-Iglesias, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53(10)*, 5136-5149.

Köszönetnyilvánítás: A szerzők hálásak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által nyújtott anyagi támogatásáért (NKFIH K-120201 és 134694 számú projektek) és az Innovációs és Technológia Minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának (KDP-2020). A kutatás a Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült (ÚNKP-22-2-I-DE-195). Az ismertetett tudományos eredmények a Richter Gedeon Nyrt. által létrehozott Richter Gedeon Talentum Alapítvány támogatásával, „Richter Talentum PhD. ösztöndíj” keretében készültek.