



KOORDINÁCIÓS KÉMIAI KUTATÁSOK EGYKOR ÉS MA

Tisztelt Kolléga és Kolléganő!

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság idei első ülésére 2021. május 26.-án kerül sor „Koordinációs Kémiai Kutatások Egykor és Ma” címmel, melyre tisztelettel meghívjuk Önt. Az ülést az 54. Komplexkémiai Kollokvium részeként rendezzük meg az alábbi programpontok szerint. A tudományos ülésre jelentkezni az alábbi linken lehet: <https://forms.gle/mQWwP7pvCDohkJ6NA>.

Kérjük Önt, hogy a részvételi szándékát legkésőbb 2021. május 24.-ig jelezze a megadott link segítségével, mert csak ebben az esetben tudjuk garantálni az eléréshez szükséges Webex-es link e-mailben történő megküldését.

14.00 Megnyitó

Kaizer József a Munkabizottság leköszönő elnöke (PE Szerves Kémia Intézeti Tanszék) és **Enyedy Éva Anna** a Munkabizottság újonnan megválasztott elnöke (SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék).

14.10 **Tatsiana V. Petrasheuskaya^a, Kiss Márton A.^b, Dömötör Orsolya^a, Spengler Gabriella^c, Debora Wernitznig^d, Bernhard K. Keppler^d, May Nóra V.^e, Frank Éva^b, Enyedy Éva A.^a (a: Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, MTA-SZTE Lendület Funkcionális Fémkomplexek Kutatócsoport; b: Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék; c: Szegedi Tudományegyetem, Orvosi Mikrobiológiai Intézet; d: Bécsi Egyetem, Szervetlen Kémiai Intézet, Ausztria; e: Természettudományi Kutatóközpont, Szerkezetkutató Központ, Budapest)**

Rákellenes tioszemikarbazon – ösztron hibridvegyületek és részkomplexeik

14.30 **Kiss Tamás, Jakusch Tamás** (Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék)

„Egyensúlytalanságok” az egyensúlyi kémiában

14.50 **Bányai István** (Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék)

Kinetika a koordinációs kémiában, az egyensúlytól nagyon távol és nagyon közel

15.15 **Jakab Tóth Éva** (Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, Orléans, France)

Metal complexes for amyloid detection

15.40 **Szilágyi Balázs, Váradi Balázs, Purgel Mihály, Tircsó Gyula** (Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék)

Több ligandumot egy csapásra: ligandumkönyvtárak előállítása diagnosztikai és terápiás fémionok komplexálása céljával

16.00 Elnöki zárszó

Tisztelettel,

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

Rákellenes tioszemikarbazon – ösztrom hibridvegyületek és rézkomplexeik

Tatsiana V. Petrasheuskaya^a, Kiss Márton A. ^b, Dömötör Orsolya^a, Spengler Gabriella^c,
Debora Wernitznig^d, Bernhard K. Keppler^d, May Nóra V.^e, Frank Éva^b, Enyedy Éva A.^a

^a Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, MTA-SZTE Lendület Funkcionális Fémkomplexek Kutatócsoport

^b Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék

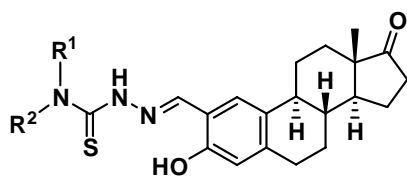
^c Szegedi Tudományegyetem, Orvosi Mikrobiológiai Intézet

^d Bécsi Egyetem, Szervetlen Kémiai Intézet, Ausztria

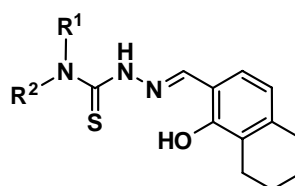
^e Természettudományi Kutatóközpont, Szerkezetkutató Központ, Budapest

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

A tioszemikarbazonok rákellenes tulajdonsága régóta ismert, három képviselőjük (kódnév: 3-AP, DpC, COTI-2) már klinikai vizsgálatba jutott. Biológiai hatásuk endogén fémionokkal, elsősorban vassal és rézzel való komplexképződésükhöz kötődik. A tioszemikarbazonok kiemelkedő stabilitású komplexeket képeznek a réz(II)ionokkal [1], és a komplexek citotoxicitása gyakran nagyobb a ligandumhoz képest. Különböző farmakofór egységek kombinálásával biológiailag még hatékonyabb vegyületeket kaphatunk. Jelen munkában három tioszemikarbazon – ösztrom hibridvegyület (*estrone-TSC*, *Me-estrone-TSC*, *Me₂-estrone-TSC*) rézkomplexének előállítását, oldatkémiai, redoxi és biológiai (antitumor és antibakteriális) tulajdonságainak jellemzését mutatjuk be. Vizsgálatainkba vízben jobb oldhatóságú analóg biciklusos (*thn*) vegyületeket is bevontunk szerkezeti modellként.



estrone-TSC (R¹ = H, R² = H)
Me-estrone-TSC (R¹ = H, R² = Me)
Me₂-estrone-TSC (R¹ = R² = Me)



thn-TSC (R¹ = H, R² = H)
Me-thn-TSC (R¹ = H, R² = Me)
Me₂-thn-TSC (R¹ = R² = Me)

[1] É.A. Enyedy, N.V. May, V.F.S. Pape, P. Heffeter, G. Szakács, B.K. Keppler, C.R. Kowol, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 16887.

Köszönetnyilvánítás: OTKA FK 124240, GINOP-2.3.2-15-2016-00038.

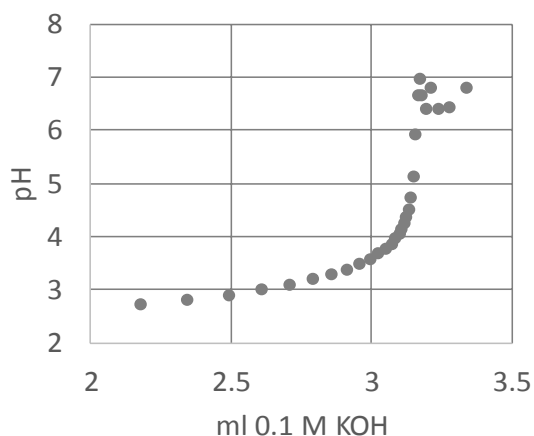
„Egyensúlytalanságok” az egyensúlyi kémiában

Kiss Tamás, Jakusch Tamás

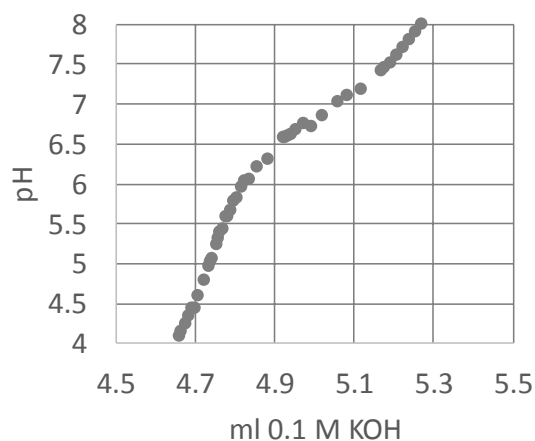
Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai kémiai Tanszék

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

Az egyensúlyi, alapvetően pH-potenciometriás titrálások „rémei” a lassú, néhány percen belül le nem játszódó komplexképző folyamatok, illetve az olyan nemkívánt mellékreakciók, mint például csapadékképződés, redoxi reakció vagy a ligandum hidrolízise. Ezek kiküszöbölésére/leírására mutatnék be sikeres (és kevésbé sikeres) példákat vanadium(IV/V)¹⁻³, alumínium(III)⁴, ruténium(III)⁵ illetve réz(I) fémionokkal történt mérésekkel kapcsolatban.



Cu(I)OH csapadék glicin jelenlétében



Cu(I)-cisztein komplex csapadék oldódása

Röviden áttekintném a lúgmérőoldatok karbonáttartalmának meghatározásával kapcsolatos tapasztalatokat, illetve a titrálás vezérlésének problematikáját is.

[1] Crans, DC; Yang, LQ; Jakusch, T; Kiss, T, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4409.

[2] Kiss, T; Jakusch, T ; Pessoa, JC; Tomaz, I, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 123.

[3] Jakusch, T; Kiss, T, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 351, 118.

[4] Lakatos, A ; Bányai, I ; Bertani, R ; Decock, P ; Kiss, T, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 461.

[5] Tamás, Jakusch ; Tamás, Kiss, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2013**, 639, 1640.

Kinetika a koordinációs kémiában, az egyensúlytól nagyon távol és nagyon közel

Bányai István

Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék
e-mail: banyai.istvan@science.unideb.hu

A koordinációs kémia talán legnagyobb hozadéka a kémia tudományában az oldategyensúlyi rendszerek nagyon gondos leírása, és ami ezzel együttjárt az egyensúlyi szemlélet kialakítása. Az, hogy az egyensúly beáll-e az nem kérdés, a kérdés az, hogy mikor, és hogyan. Erről a fémkomplexek szubsztitúciós reakcióinak „hagyományos” kinetikai vizsgálata a legfontosabb források, hiszen a komplexképződés is valójában egy ligandum szubsztitúciós folyamat. Az ábrán egy $\text{Ln}(\text{edta})^-$ és a $\text{H}_x\text{dtpa}^{5-x}$ ligandumcsere reakciójának vázlatja és primer adatai láthatók a *múlt század nyolcvanas éveiből*. [1]

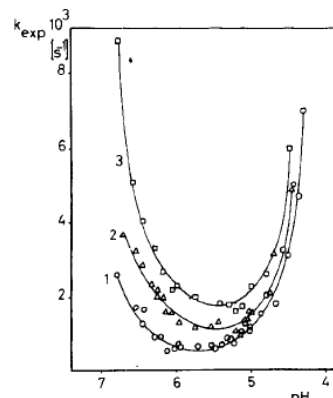
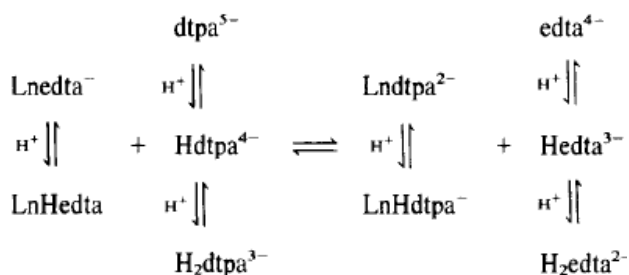


Fig. 1. Dependence of k_{exp} on pH at dtpa concentrations of (1) 9×10^{-4} M, (2) 2.3×10^{-3} M, (3) 4.4×10^{-3} M; $[\text{Tbedta}]_r = 3 \times 10^{-4}$ M.

A mágneses magrezonancia (NMR) relaxációs folyamatainak sebessége, sok esetben megegyezik a komplexegyensúlyok dinamikájával, így a módszer az egyensúlyi dinamika egyik meghatározó eszköze ezek vizsgálatában. [2] A módszer a komplex egyensúlyok lassú beállása esetén részletes információt ad a folyamatok lefolyásáról. [3] Az előadó valamikor tevékeny közreműködője volt mind a Munkabizottságnak, mind a Kollokviumnak. A visszatérés oka tisztelgés három, *tanárom, kollégám és barátom* előtt és a köszönet.

[1] E. Brücher, I. Bányai *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 749-756.

[2] I. Bányai, J. Glaser, I. Tóth *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 7, 1709-1717

[3] A. Lakatos, I. Bányai, P. Decock, T. Kiss *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 7, 461-469

Köszönetnyilvánítás: NKFIH, K 131989 pályázatnak az anyagi forrásokért.

Metal complexes for amyloid detection

Jakab Toth Eva

Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, Orléans, France

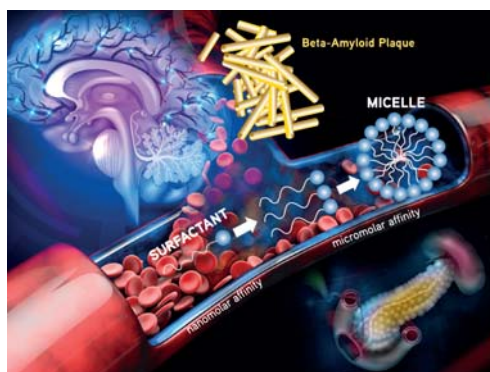
e-mail: eva.jakabtoth@cnrs-orleans.fr

Metal complexes specifically recognizing amyloid peptides can be useful for diagnostic or therapeutic purposes in amyloid-related pathologies. For instance, complexes of lanthanides are potential MRI or nuclear imaging agents to visualize amyloid plaques. The interaction of metal complexes can also modify amyloid formation, oxidative stress, and toxicity, enabling to derive therapeutic strategies.

Most amyloid-binding metal chelates are amphiphilic, composed of a hydrophilic metal-coordinating unit and a hydrophobic amyloid-targeting moiety. Depending on the concentration and the medium, they form micelle-like aggregates, in which the peptide-recognition moiety can be more or less shielded, thereby impacting peptide interaction. Despite the abundant literature on amyloid-binding metal chelates, this aspect has not been so far addressed. We have shown that micellar aggregation of amphiphilic Gd³⁺ complexes drastically influences their binding affinity to β amyloid or amylin, implicated in Alzheimer's disease and in diabetes, respectively [1].

Today, increasing evidence suggests an interplay between Alzheimer's disease and diabetes, where cross-seeding between β amyloid or amylin seems to be a key step. In this context, selective detection of β amyloid or amylin can be particularly interesting. Some preliminary efforts in this direction will be presented.

[1]. S. Majdoub, Z. Garda, A. C. Oliveira, I. Relich, A. Pallier, S. Lacerda, C. Hureau, C.F.G.C.



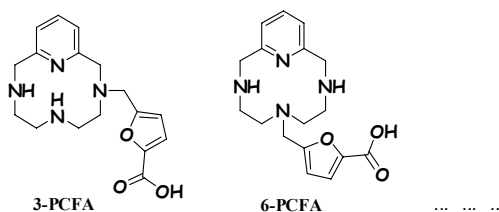
Geraldes, J.-F. Morfin and É. Tóth, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 2009 – 2020.

Több ligandumot egy csapásra: ligandumkönyvtárak előállítása diagnosztikai és terápiás fémionok komplexálása céljával

Szilágyi Balázs^a, Váradi Balázs^a, Purgel Mihály^a, Tircsó Gyula^a

^a Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék
e-mail: gyula.tircso@science.unideb.hu

Ritka(föld)fém Kutatócsoport a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék egyik legidősebb és a Fizikai Kémiai Tanszék legfiatalabb kutatócsoportja. A kutatócsoport kutatási profilját az alkalmazott koordinációs kémia „alakította” több évtizeden keresztül Dr. Brücher Ernő, később Dr. Tóth Imre professzorok vezetésével. A Mágneses Rezonanciás Képzésképzés (MRI) kontrasztanyagainak az 1980-as évek derekán történt bevezetését követően a ritkaföldfém(III)-komplexek vizsgálata központi/meghatározó szerephez jutott. A részletes egyensúlyi, kinetikai (oldószercsere, képződés és disszociáció), majd szerkezeti vizsgálatokat követően immáron a ligandumok tervezését és előállítását is házon belül végezzük. A laboratóriumunkban, ill. a tanszéken/intézetben elérhető analitikai és elválasztástechnikai infrastruktúra elérhető közelségbe hozza a ligandumkönyvtárak szimultán előállítását, a vegyületek elválasztását, és a komplexeik részletes (alkalmazás-centrikus) jellemzését, amely segítségével úgy tűnik sikerül „közelebb hozni” az átmenetifém-, a ritkaföldfém(III)ionok, stb. koordinációs kémiáját. Az előadásom során piridin-2-karboxilát- (pikolinát-, PA) és furán-5-karboxilát-csoportokat (furinát-, FA) tartalmazó ligandumok (pl. 3-PCFA, 6-PCFA stb. kelátorok, 1. ábra) előállításán keresztül tervezem bemutatni, a szokványos megközelítés (egy adott ligandum előállítására „megkomponált” szintézis séma), ill. a szimultán szintézisek előnyeit, hátrányait, ill. határait.



1. ábra. A 3-PCFA és a 6-PCFA komplexképzők szerkezeti képlete.

Köszönetnyilvánítás: Az előadásommal **Dr. Brücher Ernő** és **Dr. Tóth Imre** kutatók előtt tisztelgek, akinek ezúton is szeretnék köszönetet mondani a több, mint két évtizede tartó barátságukért, a sok-sok hasznos tanácsaikért, útmutatásaikért, a kellemes/baráti légkör és nem utolsósorban az anyagi háttér megteremtésért. A vizsgálatainkat a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-120224 és 134694 sz. pályázatai támogatták.